



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2010년10월26일  
(11) 등록번호 10-0989756  
(24) 등록일자 2010년10월18일

(51) Int. Cl.  
C10G 2/00 (2006.01) C10G 65/12 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2008-7014142  
(22) 출원일자(국제출원일자) 2005년12월14일  
심사청구일자 2008년06월12일  
(85) 번역문제출일자 2008년06월12일  
(65) 공개번호 10-2008-0096499  
(43) 공개일자 2008년10월30일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/022975  
(87) 국제공개번호 WO 2007/069317  
국제공개일자 2007년06월21일  
(56) 선행기술조사문헌  
JP11349496 A\*  
US06068760 A1\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
신닛페쯔 엔지니어링 가부시끼가이샤  
일본 도쿄도 시나가와구 오사키 1-5-1 오사키 센터 빌딩  
도꾸리쯔 교세이 호진 세끼유 덴넨 가스·긴조꾸 고부쯔 시켄 기꼬  
일본 212-8554 가나가와켄 가와사끼시 사이와이꾸 오미야쥬 1310반  
(뒷면에 계속)  
(72) 발명자  
오오니시 야스히로  
일본 1008071 도쿄도 지요다꾸 오오테마찌 2-6-3 신닛뽀세이페쯔가부시끼가이샤 내  
후지모토 겐이찌로오  
일본 2938511 지바켄 훗쯔시 신토미 20-1 신닛뽀세이페쯔가부시끼가이샤 기쥬쯔 가이하쯔 혼부 내  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
성재동, 장수길

전체 청구항 수 : 총 9 항

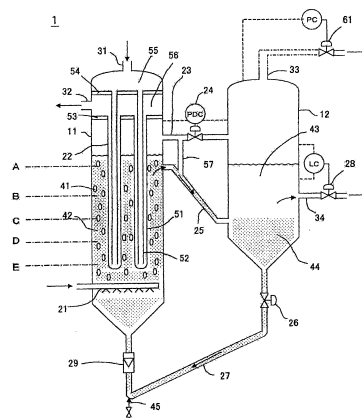
심사관 : 김재중

**(54) 기포탑형 피셔·트롭쉬 합성 슬러리상 반응 방법 및 장치**

**(57) 요약**

피셔·트롭쉬(FT) 합성 반응 시스템에 있어서, 반응기의 저부로부터 연속적으로 공급하는 합성 가스와 현탁된 촉매 입자가 접촉하여 액체 탄화수소, 기체 탄화수소 및 물을 생성하는 기포탑형 슬러리상 FT 합성 반응 프로세스와, 분리 용기에서 촉매 입자와 액체 생성물을 분리하는 프로세스와, 생성된 기체 생성물을 상기 분리 용기로 이송하여 그 정상부로부터 도출하는 프로세스와, 상기 분리 용기 중간부로부터 액체 생성물을 도출하는 프로세스와, 상기 분리 용기 저부로부터 촉매 입자가 농축된 슬러리를 도출하여 상기 반응기 저부에 순환하는 프로세스를, 상기 반응기 저부로부터 도입되어 슬러리상 반응기 내를 상승하는 합성 가스의 구동력에 의해 가동하는 것을 특징으로 한다.

**대표도 - 도1**



(73) 특허권자

**코쿠사이 세키유 카이하츠 테이세키 가부시기가이샤**

일본국 도쿄도 미나토쿠 아카사카 5초메 3반 1고

**코스모세키유 가부시기가이샤**

일본 도쿄도 미나토쿠 시바우라 1초메 1반 1고

**세끼유 시겐 카이하츠 가부시기가이샤**

일본 100-0005 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 7방 12고

(72) 발명자

**이하라 마사루**

일본 2610025 지바켄 지바시 미하마꾸 하마다 1-2-2

**스에히로 요시후미**

일본 2610025 지바켄 지바시 미하마꾸 하마다 1-2-2

**모리따 야스마사**

일본 1440055 도쿄도 오오따꾸 나카로꾸고 1-6-23-407

**이나바 기요시**

일본 2720035 지바켄 이찌카와시 신텐 4-8-19-305

**시미즈 도시오**

일본 3400112 사이따마켄 사타시 곤겐도 1134-2

**이와모토 오사무**

일본 3400112 사이따마켄 사타시 곤겐도 1134-2

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

수소와 일산화탄소로 이루어지는 합성 기스와 촉매 입자가 접촉하여 액체 탄화수소를 제조하는 피셔·트롭쉬 합성 반응 방법에 있어서,

- (1) 반응기의 저부로부터 연속적으로 공급되는 합성 기스와 현탁된 촉매 입자가 접촉하여 액체 탄화수소, 기체 탄화수소 및 물을 생성하는 기포탑형 슬러리상 피셔·트롭쉬 합성 반응 프로세스와,
- (2) 상기 피셔·트롭쉬 합성 반응 프로세스에서 생성된 액체 생성물과 촉매 입자가 현탁된 슬러리를, 상기 반응기로부터의 하강 경사 이송관에 의해 분리 용기의 하부로 이동하여, 촉매 입자와 액체 생성물을 분리하는 프로세스와,
- (3) 상기 피셔·트롭쉬 합성 반응 프로세스에서 생성된 기체 생성물을, 상기 하강 경사 이송관보다 상부에 설치한 연결관에 의해 상기 분리 용기의 상부로 이송하여 그 정상부로부터 도출하는 프로세스와,
- (4) 상기 분리 용기로부터 액체 생성물을 도출하는 프로세스와,
- (5) 상기 분리 용기의 저부로부터 촉매 입자가 농축된 슬러리를 도출하여 상기 반응기의 저부로 순환시키는 프로세스를, 순환을 위한 외부 동력을 이용하는 일 없이, 상기 반응기 저부로부터 도입되어 슬러리상 반응기 내를 상승하는 합성 기스의 구동력(에어 리프트)에 의해 가동하게 하고, 또한 분리를 위한 외부 동력을 이용하는 일 없이, 생성된 액체 탄화수소 생성물과 기체 탄화수소 생성물 및 물을 분리하여 도출하는 기포탑형 슬러리상 반응 방법이며,

상기 분리 용기와 반응기 사이의 슬러리 순환 경로에 설치된 촉매 농축 슬러리의 도출량 조절 밸브, 분리 용기로부터의 액체 반응 생성물의 도출량 조절 밸브 및 분리 용기와 반응기의 상부 기상 공간부의 차압 조절 밸브에 의해, 상기 분리 용기 내의 액체 상승 속도가 입자 직경 20  $\mu\text{m}$ 인 촉매 입자의 침강 속도의 0.4배 이하로 하는 기포탑형 슬러리상 반응 방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 반응기의 상부로부터 수직으로 설치되어, 냉각 매체 도입 내관과 열교환 외관으로 이루어지는 복수의 냉각관에 의해 상기 반응기 내의 온도를 제어하여, 상기 반응기 내의 반경 방향의 균등 열제거를 가능하게 하는 프로세스를 갖는 기포탑형 슬러리상 반응 방법.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 피셔·트롭쉬 합성 반응 프로세스에 있어서, 반응기의 압력이 1 내지 4 MPaG, 반응기 내의 가스 공탑 속도가 0.05 내지 0.2 m/초인 기포탑형 슬러리상 반응 방법.

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

제2항에 있어서, 상기 복수의 냉각관에 의해 상기 반응기 내의 온도를 제어하는 프로세스에 있어서, 냉각관 내관으로 물을 도입하여 반응기 내의 온도를 210 내지 280  $^{\circ}\text{C}$ 로 조절하는 동시에, 냉각관 외관 출구로부터 온도 200 내지 270  $^{\circ}\text{C}$ , 압력 2 내지 6 MPaG인 스팀을 얻는 기포탑형 슬러리상 반응 방법.

**청구항 7**

반응기의 저부에 설치한 가스 분산기로부터 연속적으로 공급되는 합성 기스와 현탁된 촉매 입자를 접촉시켜 액체 탄화수소, 기체 탄화수소 및 물을 생성시키는 기포탑형 슬러리상 피셔·트롭쉬 합성 반응기를 구비하여 이루어지는 피셔·트롭쉬 합성 반응에 있어서, 순환을 위한 외부 동력을 이용하는 일 없이, 상기 반응기의 저부로부터

터 도입되어 슬러리상 반응기 내를 상승하는 합성 가스의 구동력(에어 리프트)에 의해 가동하게 하고, 또한 분리를 위한 외부 동력을 이용하는 일 없이, 생성된 액체 탄화수소 생성물과 기체 탄화수소 생성물을 분리하여 도출하는 순환 분리 기구를 구비하여 이루어지는 피셔·트롭쉬 합성 반응 장치이며,

상기 순환 분리 기구가, (1) 상기 반응기와, (2) 상기 반응기에서 생성된 액체 생성물과 촉매 입자가 현탁된 슬러리를, 상기 반응기와 분리 용기의 하부와의 사이에 연결된 하강 경사 이송관에 의해 이동하여, 촉매 입자와 액체 생성물을 분리하는 분리 용기와, (3) 상기 반응기에서 생성된 기체 생성물을, 상기 하강 경사 이송관보다 상부에 설치한 연결관에 의해 상기 분리 용기의 상부로 이송하여 그 정상부로부터 도출하는 기체 생성물 도출부와, (4) 상기 분리 용기로부터 액체 생성물을 도출하는 액체 생성물 도출부와, (5) 상기 분리 용기의 저부로부터 촉매 입자가 농축된 슬러리를 도출하여 상기 반응기의 저부로 순환시키는 순환 경로부를 갖고,

상기 순환 경로부에 설치된 촉매 농축 슬러리의 도출량 조절 밸브, 상기 분리 용기의 액체 생성물 도출부에 설치된 액체 반응 생성물의 도출량 조절 밸브 및 상기 분리 용기와 반응기의 상부 기상 공간부 사이의 연결관에 설치된 차압 조절 밸브에 의해 상기 분리 용기 내의 액체 상승 속도가 입자 직경 20 μm인 촉매 입자의 침강 속도의 0.4배 이하의 범위로 조절되는 피셔·트롭쉬 합성 반응 장치.

**청구항 8**

삭제

**청구항 9**

제7항에 있어서, 상기 순환 분리 기구에 있어서, 반응기 내의 반응 압력이 1 내지 4 MPaG, 가스 공압 속도가 0.05 내지 0.2 m/초의 범위로 조절되는 피셔·트롭쉬 합성 반응 장치.

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

삭제

**청구항 12**

제7항 또는 제9항에 있어서, 상기 반응기 내의 온도를 제어하여 상기 반응기 내의 반경 방향 및 수직축 방향의 균등 열제거를 가능하게 하는 열제거 기구를 구비하여 이루어지는 피셔·트롭쉬 합성 반응 장치.

**청구항 13**

제12항에 있어서, 상기 열제거 기구가 상기 반응기의 상부로부터 수직으로 설치되어 이루어지는, 냉각 매체 도입 내관과 열교환 외관으로 이루어지는 복수의 냉각관을 갖고, 반응기의 상부의 상기 내관 입구로부터 물을 도입하여 상기 내관을 통과하고, 상기 외관을 반대 방향으로 흐르게 하여 반응기의 상부의 상기 외관 출구로부터 유출시킴으로써, 반응기 내의 반응 온도를 210 내지 280 °C로 조절하는 동시에, 상기 외관 출구로부터 온도 200 내지 270 °C, 압력 2 내지 6 MPaG인 스팀을 얻도록 조절되는 피셔·트롭쉬 합성 반응 장치.

**청구항 14**

제12항에 있어서, 상기 열제거 기구에 의한 반응기 내의 온도의 제어가, 상기 반응기 내의 반응 온도의 변동 폭을 ±2 °C의 범위에서 이루어지는 피셔·트롭쉬 합성 반응 장치.

**명세서**

**기술분야**

본 발명은 수소와 일산화탄소로 이루어지는 합성 가스로부터, 현탁된 피셔·트롭쉬 합성 촉매의 존재 하에 있어서, 액체 탄화수소 생성물로 변환하는 기포탑형 슬러리상 반응 시스템 및 장치에 관한 것이다.

**배경기술**

[0001]

- [0002] 피셔·트롭쉬 합성 반응은 수소와 일산화탄소로 이루어지는 합성 가스를 고체 촉매의 존재 하에서 반응시켜 분자량 분포가 비교적 넓은 파라핀과 올레핀의 탄화수소의 혼합물을 부여하는 것이다. 특히, 액체 탄화수소는 깨끗한 자동차 연료로서 주목받고 있다.
- [0003] 피셔·트롭쉬 합성 반응은 매우 발열적인 것을 특징으로 하고 있다. 예를 들어, 포화탄화수소를 합성하는 하기 일반식 1에 있어서, 일산화탄소 1 kg몰당의 발열량이 약 40 Mcal에 달한다.
- [0004] [식1]
- [0005]  $nCO + 2nH_2 \rightarrow -(CH_2)_n - + nH_2O$
- [0006] 따라서, 반응기로부터 반응열을 효율적으로 제거하는 것이 피셔·트롭쉬 합성법에 의한 액체 탄화수소를 합성하는 프로세스의 주된 과제의 하나이다.
- [0007] 반응열을 제거하면서 합성 가스로부터 액체 탄화수소를 공업적으로 합성하는 피셔·트롭쉬 합성 반응기의 타입으로서, 고정상 열교환형 다관식 반응기, 고정 유동상 반응기 및 슬러리상 반응기가 제창되어 있다. 여기서, 슬러리상 반응 시스템은 액체 매체와 촉매 입자의 현탁물에 합성 가스를 도입하는 고체, 액체, 기체의 3상이 공존하는 유동 반응 시스템으로, 온도 제어의 균일성에 있어서 다른 고정상 시스템에 비교하여 현저하게 유리하다.
- [0008] 슬러리상 피셔·트롭쉬 합성 반응 시스템에서는 기포탑형 반응기를 이용하는 것이 제창되어, 반응기의 저부로부터 상승하는 합성 가스의 에너지에 의해 촉매 입자는 슬러리로서 현탁 상태가 유지된다(예를 들어, 특허문헌 1 내지 3 참조).
- [0009] 고체, 액체, 기체의 3상이 공존하는 기포탑형 슬러리상 반응 시스템의 주된 과제의 하나는, 3상 슬러리로부터 액체 탄화수소 생성물을 효율적으로 분리 도출하는 것으로, 반응기 본체에 있어서의 여과 분리(예를 들어, 특허문헌 3, 4 참조), 반응기 본체와는 도관으로 연결한 별도의 용기에 있어서의 여과 분리(예를 들어, 특허문헌 5 참조) 혹은 하이드로 사이클론 분리(예를 들어, 특허문헌 6 참조)가 제창되어 있다.
- [0010] 특허문헌 1 : 유럽 특허 제0,450,860호 명세서
- [0011] 특허문헌 2 : 미국 특허 제6,348,510호 명세서
- [0012] 특허문헌 3 : 미국 특허 제6,462,098호 명세서
- [0013] 특허문헌 4 : 미국 특허 제5,844,006호 명세서
- [0014] 특허문헌 5 : 미국 특허 제5,770,629호 명세서
- [0015] 특허문헌 6 : 미국 특허 제6,121,333호 명세서

**발명의 상세한 설명**

- [0016] 그러나, 상기 특허문헌 3, 4와 같은 반응기 본체에 있어서의 여과 분리의 경우, 슬러리로부터 촉매와 액체 탄화수소 생성물을 분리하기 위한 여과 수단으로서 필터가 이용되고 있으므로, 상기 필터에서의 촉매 입자의 눈 막힘이 발생하는 것은 회피할 수 없다. 그래서, 다수의 필터 분리 도출 경로를 마련하여, 이들을 교대로 바꾸어 분리 도출을 행하면서 눈 막힘이 된 필터 분리 도출 경로로부터 유체를 역류시켜 눈 막힘이 된 촉매 입자를 제거하고 있다. 그로 인해, 어떻게 해도 분리 도출에 관한 조작 시스템 및 장치 기구가 복잡하게 될 수밖에 없었다. 또한, 눈 막힘을 반복하는 동안에 촉매 입자의 분화가 발생하여, 성능 열화를 초래하는 동시에 안정적인 운전이 곤란해질 가능성이 있었다. 또한, 반응열을 효율적으로 제거하는데 적합한 슬러리상 반응기에 있어서, 또한 온도의 균일성을 도모하기 위해, 코일 냉각관과 하강관의 조합이 개시되어 있고, 그것에 의해 반응기 내의 수직축 방향의 균등 열제거가 도모되어 있어, 장치 구성을 한층 복잡하게 하고 있다.
- [0017] 또한, 상기 특허문헌 5와 같은 별도의 용기에 있어서의 여과 분리의 경우라도, 슬러리로부터 촉매와 액체 탄화수소 생성물을 분리하기 위한 여과 수단으로서 필터가 이용되고 있다. 그로 인해, 필터에서의 촉매 입자에 의한 눈 막힘에 수반하여 일어날 수 있는 문제도 그대로였다. 또한, 반응열을 효율적으로 제거하는데 적합한 슬러리상 반응기이지만, 그 냉각 기구에 대해서는 개시되어 있지 않다.
- [0018] 또한, 상기 특허문헌 6과 같이, 하이드로 사이클론 분리의 경우, 슬러리로부터 촉매와 액체 탄화수소 생성물을 분리 도출할 때에 펌프 등의 외부 동력을 이용하고 있으므로, 촉매 입자에 큰 부하가 가해져 촉매 입자가 분화

되어 성능 열화를 초래하여 FT 합성유의 생산 효율이 저하된다는 문제가 있었다. 또한, 외부 동력에 필요로 하는 운전 비용이 커서 비용 저감이 곤란하다는 문제도 있었다. 또한, 특허문헌 6에서도 반응열을 효율적으로 제거하는데 적합한 슬러리상 반응기이지만, 그 냉각 기구에 대해서는 개시되어 있지 않다.

- [0019] 이상, 설명한 바와 같이, 기포탑형 슬러리상 반응 시스템에 있어서, 기액고(氣液固) 3상으로 이루어지는 슬러리로부터 촉매와 액체 탄화수소 생성물을 분리 도출하는 조작 시스템은 복잡해, 보다 심플한 조작 시스템으로의 개선이 기대되고 있다. 또한, 수직축 방향 및 반경 방향으로 균일한 온도 분포로 유지한 상태에서 피셔·트롭쉬 합성 반응에 의해 액체 탄화수소를 합성시키는 것은 매우 중요해, 보다 균일한 온도 분포로 유지한 상태에서의 합성 반응이 기대되고 있다.
- [0020] 그래서, 본 발명은 이와 같은 과제를 해결하기 위해, 피셔·트롭쉬 합성 반응에 의해 액체 탄화수소를 합성시켜, 기액고 3상으로 이루어지는 슬러리로부터 촉매와 액체 탄화수소 생성물을 분리 도출하는 조작 시스템이 심플하고, 또한 촉매 입자의 분화 등에 의한 열화를 억제할 수 있는 기포탑형 슬러리상 반응 시스템 및 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0021] 본 발명은 또한, 상기 목적과는 별도로, 혹은 상기 목적에 추가하여, 수직축 방향 및 반경 방향으로 균일한 온도 분포로 유지한 상태에서 피셔·트롭쉬 합성 반응에 의해 액체 탄화수소를 합성시킬 수 있는 기포탑형 슬러리상 반응 시스템 및 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0022] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해, 기포탑형 슬러리상 반응기(피셔·트롭쉬 합성 반응기)와 분리 용기 사이의 슬러리 외부 순환 방법과, 기포탑형 슬러리상 반응기의 냉각 방법을 예의 검토하여, 본 발명의 기포탑형 슬러리상 반응 시스템을 얻는 것에 이르렀다.
- [0023] 즉, 본 발명의 제1 형태(Aspect)는, (1) 수소와 일산화탄소로 이루어지는 합성 가스와 촉매 입자가 접촉하여 액체 탄화수소를 제조하는 피셔·트롭쉬 합성 반응 방법에 있어서, (i) 반응기의 저부로부터 연속적으로 공급되는 합성 가스와 액체 성분 중에 현탁된 촉매 입자가 접촉하여 액체 탄화수소, 기체 탄화수소 및 물을 생성하는 기포탑형 슬러리상 피셔·트롭쉬 합성 반응 프로세스와, (ii) 상기 피셔·트롭쉬 합성 반응 프로세스에서 생성된 액체 생성물과 촉매 입자가 현탁된 슬러리를, 상기 반응기와 분리 용기의 하부와의 사이에 설치한 하강 경사 이송관에 의해 분리 용기의 하부로 이동하여, 촉매 입자와 액체 생성물을 분리하는 프로세스와, (iii) 상기 피셔·트롭쉬 합성 반응 프로세스에서 생성된 기체 생성물을, 상기 하강 경사 이송관의 상부에 설치한 연결관에 의해 상기 분리 용기의 상부로 이송하여 그 정상부로부터 도출하는 프로세스와, (iv) 상기 분리 용기로부터 촉매 입자의 대부분이 분리된 액체 생성물을 도출하는 프로세스와, (V) 상기 분리 용기의 저부로부터 촉매 입자가 농축된 슬러리를 도출하여 상기 반응기의 저부로 순환시키는 프로세스를, 순환을 위한 외부 동력을 이용하는 일 없이, 상기 반응기 저부로부터 도입되어 슬러리상 반응기 내를 상승하는 합성 가스의 구동력(에어 리프트)에 의해 가동하게 하고, 또한 분리를 위한 외부 동력을 이용하는 일 없이, 생성된 액체 탄화수소 생성물과 기체 탄화수소 생성물 및 물을 분리하여 도출하는 기포탑형 슬러리상 반응 방법이다.
- [0024] 또한, 본 발명의 제2 형태는, (2) 기포탑형 슬러리상 반응기의 상부로부터 수직으로 설치되어, 냉각 매체 도입 내관과 열교환 외관으로 이루어지는 복수의 베이어닛형 냉각관에 의해 상기 반응기 내의 온도를 제어하여, 상기 반응기 내의 반경 방향의 균등 열제거를 가능하게 하는 프로세스를 갖는 상기 제1 형태에 관한 기포탑형 슬러리상 반응 방법이다.
- [0025] 본 발명의 기포탑형 슬러리상 반응 방법에 있어서, 반응기의 압력이 1 내지 4 MPaG, 가스 공압 속도가 0.05 내지 0.2 m/초이다. 상기 반응기로부터 분리 용기의 하부로 도입된 촉매 입자 중, 입자 직경이 20  $\mu\text{m}$  이상인 촉매 입자의 99 % 이상이 상기 반응기로 순환되게 된다.
- [0026] 기포탑형 슬러리상 반응기와 하강 경사 이송관에 의해 연결되어 상기 반응기로 촉매 농축 슬러리를 순환하는 슬러리 도출관(슬러리 순환 경로)을 갖는 본 발명의 분리 용기에 있어서, 상기 분리 용기와 반응기 사이의 슬러리 도출관(슬러리 순환 경로)에 설치된 촉매 농축 슬러리의 도출량 조절 밸브, 분리 용기로부터의 액체 반응 생성물 도출관에 설치된, 촉매 입자의 대부분이 분리된 액체 반응 생성물의 도출량 조절 밸브 및 분리 용기와 반응기의 상부 기상 공간 사이의 연결관에 설치된 차압 조절 밸브에 의해, 상기 분리 용기 내의 액체 상승 속도가 20  $\mu\text{m}$  촉매 입자의 침강 속도의 0.4배 이하로 조절된다.
- [0027] 복수의 베이어닛형 냉각관에 의해 상기 반응기 내의 온도를 제어하는 본 발명의 반응관 냉각 프로세스에 있어서, 내관에 물(예를 들어, 보일러 용수)을 도입하여 반응기 내의 온도를 210 내지 280  $^{\circ}\text{C}$ 로 조절하는 동시에, 냉각관 외관 출구로부터 온도 200 내지 270  $^{\circ}\text{C}$ , 압력 2 내지 6 MPaG인 스팀을 얻는다.

- [0028] 본 발명의 제3 형태는, (3) 반응기의 저부에 설치한 가스 분산기로부터 연속적으로 공급되는 합성 가스와 현탁된 촉매 입자를 접촉시켜 액체 탄화수소, 기체 탄화수소 및 물을 생성시키는 기포탑형 슬러리상 피셔·트롭쉬 합성 반응기를 구비하여 이루어지는 피셔·트롭쉬 합성 반응 장치에 있어서, 순환을 위한 외부 동력을 이용하는 일 없이, 상기 반응기의 저부로부터 도입되어 슬러리상 반응기 내를 상승하는 합성 가스의 구동력(에어 리프트)에 의해 가동하게 하고, 또한 분리를 위한 외부 동력을 이용하는 일 없이, 생성된 액체 탄화수소 생성물과 기체 탄화수소 생성물을 분리하여 도출하는 순환 분리 기구를 구비하여 이루어지는 피셔·트롭쉬 합성 반응 장치이다.
- [0029] 상기 순환 분리 기구로서는, (i) 상기 반응기와, (ii) 상기 반응기에서 생성된 액체 생성물과 촉매 입자가 현탁된 슬러리를, 상기 반응기와 분리 용기의 하부와의 사이에 연결된 하강 경사 이송관에 의해 이동하여, 촉매 입자와 액체 생성물을 분리하는 분리 용기와, (iii) 상기 반응기에서 생성된 기체 생성물을, 상기 하강 경사 이송관보다 상부에 설치한 연결관에 의해 상기 분리 용기의 상부로 이송하여 그 정상부로부터 도출하는 기체 생성물 도출부와, (iv) 상기 분리 용기로부터 액체 생성물을 도출하는 액체 생성물 도출부와, (v) 상기 분리 용기의 저부로부터 촉매 입자가 농축된 슬러리를 도출하여 상기 반응기의 저부로 순환시키는 순환 경로부를 갖는다. 상기 순환 분리 기구에 있어서는, 반응기 내의 반응 압력을 1 내지 4 MPaG, 가스 공압 속도를 0.05 내지 0.2 m/초의 범위로 조절할 수 있다. 또한, 상기 순환 분리 기구에 있어서는, 상기 분리 용기의 하부로 도입된 입자 직경 20  $\mu\text{m}$  이상인 촉매 입자의 99 % 이상을 상기 반응기로 순환시킬 수 있다. 또한, 상기 순환 분리 기구에 있어서는, 상기 순환 경로부에 설치된 촉매 농축 슬러리의 도출량 조절 밸브, 상기 분리 용기의 액체 생성물 도출부에 설치된 액체 반응 생성물의 도출량 조절 밸브 및 상기 분리 용기와 반응기의 상절 기상 공간절 사이의 연결관에 설치된 차압 조절 밸브에 의해 상기 분리 용기 내의 액체 상승 속도를 입자 직경 20  $\mu\text{m}$ 인 촉매 입자의 침강 속도의 0.4배 이하의 범위로 조절할 수 있다.
- [0030] 또한, 본 발명의 제4 형태는, (4) 상기 반응기 내의 온도를 제어하여 상기 반응기 내의 반경 방향 및 수직축 방향의 균등 열제거를 가능하게 하는 열제거 기구를 구비하여 이루어지는 상기 제3 형태에 관한 피셔·트롭쉬 합성 반응 장치이다.
- [0031] 상기 열제거 기구로서는, 상기 반응기의 상부로부터 수직으로 설치되어 이루어지는 냉각 매체 도입 내관과 열교환 외관으로 이루어지는 복수의 냉각관을 갖고, 반응기의 상부의 상기 내관 입구로부터 물을 도입하여 상기 내관을 통과하고, 상기 외관을 반대 방향으로 흐르게 하여 반응기 상부의 상기 외관 출구로부터 유출시킴으로써, 반응기 내의 반응 온도를 210 내지 280  $^{\circ}\text{C}$ 로 조절할 수 있는 동시에, 상기 외관 출구로부터 온도 200 내지 270  $^{\circ}\text{C}$ , 압력 2 내지 6 MPaG인 스팀을 얻도록 조절할 수 있다. 또한, 상기 열제거 기구에 있어서는, 반응기 내의 온도의 제어, 상기 반응기 내의 반응 온도의 변동 폭을  $\pm 2$   $^{\circ}\text{C}$ 의 범위에서 조정할 수 있다.
- [0032] 본 발명의 기포탑형 슬러리상 반응 시스템 및 장치에 따르면, 순환을 위한 외부 동력을 이용하는 일 없이, 상기 반응기 저부로부터 도입되어 슬러리상 반응기 내를 상승하는 합성 가스의 구동력(에어 리프트)에 의해 가동하게 하고, 또한 분리를 위한 외부 동력을 이용하는 일 없이, 생성된 액체 탄화수소 생성물과 기체 탄화수소 생성물을 분리하여 도출할 수 있으므로, 촉매 입자의 분화(물리적 파괴)가 일어나기 어려워, 성능 열화를 억제할 수 있다. 또한, 분화가 일어나기 어렵기 때문에, 강도를 증시한 특정한 촉매만으로 제약되는 일이 없어, 이용 가능한 피셔·트롭쉬 합성 촉매 중에서 고성능이고 저렴한 것을 임의로 선택 사용할 수 있다. 또한, 순환 상태의 파악이 가능하고, 또한 내부 구조가 심플한 것 외에, 이상 발생 등에 신속하게 대응할 수 있다. 또한, 트러블시의 유지 보수가 용이하다. 또한, 필터나 외부 동력을 이용하지 않아도 좋고, 장치 구성 및 조작 시스템을 심플하게 할 수 있어, 운전 비용을 저감시킬 수도 있다.
- [0033] 본 발명의 기포탑형 슬러리상 반응 시스템 및 장치에 따르면, 냉각 매체 도입 내관과 열교환 외관으로 이루어지는 복수의 냉각관에 의해 상기 반응기 내의 온도를 제어하여, 상기 반응기 내의 수직축 방향 외에, 또한 반경 방향의 균등 열제거도 가능하게 하는 프로세스를 가지므로, 반응기 내를 균등 열제거할 수 있다. 그 결과, 반응기 내의 반응 온도의 변동 폭을  $\pm 2$   $^{\circ}\text{C}$ 의 범위로 조절하는 것도 가능하다(실시예의 표1 참조).
- [0034] 그 결과, 피셔·트롭쉬 합성 반응에 의해 액체 탄화수소를 합성시켜 기액고 3상으로 이루어지는 슬러리로부터 촉매와 액체 탄화수소 생성물을 분리 도출하는 조작 시스템이 심플한 기포탑형 슬러리상 반응 장치를 제공할 수 있다. 또한, 촉매 입자와 액체 탄화수소 생성물의 밀도차를 이용하여, 촉매 입자의 중력 분리(침강 분리)를 행함으로써, 기포탑형 슬러리상 반응기의 상부로부터 분리 용기의 하부로 도입된 촉매 입자 중, 입자 직경이 20  $\mu\text{m}$  이상인 촉매 입자의 99 % 이상을 상기 반응기로 순환시킬 수 있다. 따라서, 촉매 입자 전량을 입자 직경이 20  $\mu\text{m}$  이상인 것을 이용함으로써, 촉매 입자의 침강 분리(중력 분리)만으로 액체 탄화수소 생성물을 간단하게

분리 도출할 수 있다. 또한, 트러블 시의 유지 보수가 용이하다. 또한, 순환 상태의 파악이 용이한 것 등의 이점을 갖는다.

**실시예**

- [0066] 본 발명의 기포탐형 슬러리상 반응 시스템을, 도1을 기초로 하여 상세하게 설명한다. 도1은 본 발명에 이용하는 기포탐형 피셔·트롭쉬(이하, FT) 합성 슬러리상 반응 장치의 일례를 나타내는 개략 구성도이다.
- [0067] 도1의 FT 합성 슬러리상 반응 장치(1)에 있어서, FT 합성에 적합한 수소/일산화탄소 물비를 갖는 합성 가스가, 기포탐형 슬러리상 FT 합성 반응기(11)의 저부에 설치된 가스 분산기(21)로부터 연속적으로 공급되어, 기포로 되어 반응기(11)의 내부로 분산된다.
- [0068] 여기서, FT 합성에 적합한 합성 가스의 수소/일산화탄소 물비는 1.9 내지 2.1인 것이 바람직하다. 수소/일산화탄소 물비가 상기 범위 내이면, 대략 전량이 상기 일반식 1의 FT 합성 반응에 제공되어, 목적으로 하는 액체 탄화수소 생성물(FT 합성유)로의 변환 효율(FT 합성유의 생산 효율)을 높일 수 있다. 또한, 합성 가스의 조성으로서, 수소 및 일산화탄소 가스 외에, 실시예의 표1에 나타낸 바와 같이 메탄 가스 등의 탄화수소 가스나 질소가 함유되어 있어도 좋다. 또한, 합성 가스의 원료나 제조 조건에 따라서는 이산화탄소가 포함되어 있는 경우도 있어, 운전 조건 등에 따라서는 필요에 따라서 제거해도 좋다.
- [0069] 또한, 장치를 운전하기 위해 필요한 합성 가스의 유량은, 순환을 위한 외부 동력을 이용하는 일 없이, 상기 반응기 저부로부터 도입되어 슬러리상 반응기 내를 상승하는 합성 가스의 구동력(에어 리프트)에 의해 가동시킬 수 있는 유량이면 좋고, 특별히 제한되는 것은 아니다. 단, 후술하는 가스 공압 속도 조건 등을 만족시켜, 반응기의 크기나 내부의 형상 등에 따라서 반응기 내를 합성 가스가 상승하는 동안, 촉매 입자와의 접촉에 의한 반응 효율이 우수하도록 적절하게 결정하는 것이 바람직하다. 또한, 가스 분산기로부터 공급되는 혼합 가스의 기포 사이즈도 동일한 이유로부터 원하는 합성 가스 구동력(에어 리프트)을 얻을 수 있으면 좋고, 특별히 제한되는 것은 아니나, 후술하는 가스 공압 속도 조건 등을 만족시키도록 적절하게 결정되는 것이 바람직하다.
- [0070] 또한, 가스 분산기(21)로서는, 반응기 단면에 대해 균등하게 공급 가능한 형상이면, 종래 공지 것을 적절하게 이용할 수 있는 등, 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [0071] 다음에, 분산된 합성 가스는 반응기(11)의 내부를 상승하면서 매체액 중에 현탁된 촉매 입자와 접촉하여, 액체 탄화수소를 포함하는 반응 생성물을 생성시킨다.
- [0072] 반응기(11)의 내부에서는 합성 가스, 기체 반응 생성물 및 미반응 가스로부터 임의의 기포(41), 촉매 및 액체 반응 생성물로부터 임의의 슬러리(42)가 현탁 상태로 유동하고 있다. 반응기의 운전 조건은 압력 1 내지 4 MPa G, 온도 210 내지 280 ℃, 가스 공압 속도 0.05 내지 0.20 m/초 정도이다.
- [0073] 상기 가스 공압 속도 조건에 있어서의 기포(41)의 교반적 거동에 수반하여, 슬러리(42)는 반응기의 수직축 및 반경 방향으로 양호하게 혼합된다. 본 운전 조건에 의해, 앞서 서술한 FT 합성 반응의 일반식 1에 있어서, 최대 90 %의 CO 전환율을 가능하게 한다.
- [0074] 여기서, 초기에 넣어지는 매체유에는 액체 탄화수소 생성물(FT 합성유)을 이용하는 것이 바람직하다. 단, 액체 탄화수소 생성물과 함께 도출된 후, 상기 액체 탄화수소 생성물의 사용 용도, 또한 FT 합성 반응에 영향을 미치지 않는 범위 내이면, 특별히 제한되는 것은 아니고, 촉매 입자를 현탁시켜 슬러리를 형성할 수 있는 것이면 좋다. 이 초기에 넣어진 매체유는 연속 조업하는 과정에서 차례로 생성되는 액체 탄화수소 생성물(FT 합성유)로 치환된다.
- [0075] 상기 촉매에 대해서는, 입자 형상이고, 매체액 중에 현탁하여 슬러리를 형성하는 것이 가능한 것이면, 종래 공지 피셔·트롭쉬 합성 촉매를 적절하게 이용할 수 있다. 상세하게는 후술한다.
- [0076] 상기 반응기의 운전 조건 중, 반응 압력이 1 MPaG 미만인 경우에는 촉매 활성이 불충분할 가능성이 있고, 4 MPaG를 초과하는 경우에는 반응기의 비용 상승 요인이 될 가능성이 있다. 반응 온도가 210 ℃ 미만인 경우에는 촉매 활성이 불충분할 가능성이 있고, 280 ℃를 초과하는 경우에는 사용하는 촉매에도 의하지만, FT 합성 반응에 적당하지 않은 조건이 되는 경우가 많다. 가스 공압 속도가 0.05 m/초 미만인 경우에는 기포에 의한 교반적 거동이 일어나기 어려워져, 슬러리의 혼합 상태가 불충분해질 가능성이 있고, 0.20 m/초를 초과하는 경우에는 반응기 내부의 가스 용적이 커져 반응기의 비용 상승의 요인이 될 가능성이 있다. 또한, 상기 운전 조건 하에 있어서의 슬러리 중의 촉매(고체 성분)의 농도는 상기 가스 공압 속도를 만족시킬 수 있으면, 특별히 제한되는 것



은 아니고, 통상 10 내지 40 질량%, 바람직하게는 20 내지 30 질량%의 범위이다. 슬러리 중의 촉매 농도가 10 질량% 미만인 경우에는 생산량에 대해 반응기가 불필요하게 커질 가능성이 있다. 40 질량%를 초과하는 경우에는 합성 가스에 의해 충분한 교반(분산) 혼합이 이루어지기 어려워져, FT 합성 반응이 충분히 일어나기 어려워질 우려가 있다. 상기 반응기의 운전 조건은 후술하는 바와 같은 반응기에 설치한 냉각판이나 각종 조절 밸브, 혹은 합성 가스 유량이나 촉매 농도 등에 의해 조절할 수 있다.

[0077] 다음에, FT 합성 반응에 의해 생성된 액체 탄화수소와 촉매 입자가 현탁된 슬러리(42)는 반응기 상부에 설치된 하강 경사 이송관(25)을 경유하여 분리 용기(12)(의 하부)에 공급된다. 하강 경사 이송관(25)의 경사 각도는 30 내지 45°가 바람직하고, 슬러리 이송 속도는 0.4 내지 1.6 m/초 정도인 것이 바람직하다.

[0078] 또한, 슬러리 이송 속도가 0.4 m/초 미만인 경우에는 촉매 입자의 일부가 관 바닥에 퇴적되어 슬러리 순환이 불안정해질 가능성이 있어, 반응기 내부의 슬러리의 혼합이 불충분해질 가능성이 있다.

[0079] 도1에서는 분리 용기(12)를 1기 설치한 실시 형태를 나타내고 있으나, 이것으로 제한되는 것은 아니고, 복수기를 형성해도 좋다. 단, 장치 및 조작 시스템의 간소화의 관점으로부터는 1기로 하는 것이 좋다. 마찬가지로, 반응기와 분리 용기 사이에 하강 경사 이송관을 1개 설치한 실시 형태를 나타내고 있으나, 이것으로 제한되는 것은 아니고, 복수개를 형성해도 좋다. 단, 장치 및 조작 시스템의 간소화의 관점으로부터는 1개로 충분하다.

[0080] 다음에, 분리 용기(12)의 하부로 공급된 슬러리는 분리 용기(12) 내에서 촉매 입자와 액체 생성물의 밀도차에 의해 촉매 입자의 대부분 또는 전량이 분리된 액체 생성물(43)과 촉매 입자 농축 슬러리(44)로 중력 분리된다. 액체 생성물(43)은 분리 용기(12)의 액면을 액면 조절 밸브(28)에 의해 조절하면서 분리 용기(12)의 중간부(장치의 안정 가동 중의 액면 변동 영역보다도 하측)에 설치된 도출관(34)(액체 생성물 도출부)으로부터 액체 탄화수소의 분리 정제 설비 등의 별도의 프로세스로 송출된다. 중력 분리된 촉매 입자 농축 슬러리(44)는 슬러리 순환 경로(27)와 유량 조절 밸브(26)를 경유하여 반응기(11)의 저부에 순환되어 FT 합성 반응 촉매로서 재사용된다. 이러한 슬러리 순환 속도는 0.4 내지 1.6 m/초 정도인 것이 바람직하다.

[0081] 반응기(11)의 상부 기상 공간과 분리 용기(12)의 상부 기상 공간은 수평 연결관(23)으로 연결하고, 또한 하강 경사 이송관(25)과는 연락 세로관(57)으로 연결되어, 반응기(11)의 상부 기상 공간과 분리 용기(12)의 상부 기상 공간의 압력차는 차압 조절 밸브(24)로 조절된다. 반응기(11), 분리 용기(12) 및 하강 경사 이송관(25)으로 분리된 기체 생성물과 미반응 합성 가스의 기체 성분은 분리 용기(12)의 정상에 설치된 도출구(33)로부터 시스템 밖으로 송출되고, 그 유량은 기체 성분 유출 조절 밸브(61)에 의해 조절된다. 또한, 상기 연결관은 반응기에서 생성된 기체 생성물이, 반응기와 분리 용기의 기상부 사이에 연결된 배관을 통해 분리 용기로 이송되는 것 이면 된다. 따라서, 상기 연결관은 도1에 도시하는 반응기(11)와 분리 용기(12) 사이에 수평으로 연결된 배관 [수평 연결관(23)] 외에, 경사져 연결되어 있어도 되는 등, 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0082] 본 발명의 기포탐형 슬러리상 반응 시스템이 특징으로 하는 촉매 입자와 액체 탄화수소 생성물의 분리 방법은 분리 용기(12) 내의 중력 분리에 있어서, 촉매 입자의 대부분 내지 전량이 분리된 액체 생성물(43)의 용기 내 상승 속도를 입자 직경 20 μm인 촉매 입자에 있어서의 종말 침강 속도의 0.4배 이하로 조절하는 것으로, 그 결과, 입자 직경 20 μm 이상인 촉매 입자의 분리 효율 99 % 이상을 실현하는 것이다. 이에 의해, 여과 필터나 동력을 통하지 않으므로, 촉매의 분화(물리적 파괴)가 일어나기 어려워 촉매의 안정(장기 수명화)으로 연결된다. 그로 인해, 성능 열화의 억제 및 비용 저감도 실현할 수 있을 가능성이 있다.

[0083] 이상의 점으로부터, 본 발명에서는 등급 분류 등에 의해 입자 직경 20 μm 이상의 촉매 입자를 사용하는 것이 바람직하다고 할 수 있다. 즉, 촉매 입자로서 입자 직경 20 μm 미만인 것이 많이 포함되어 있는 경우에는, 액체 생성물의 용기 내 상승 속도를 상기와 같이 조절해도, 입자 직경이 작은 촉매 입자를 중력 분리하는 것이 곤란하기 때문이다. 이에 의해, 촉매 입자가 중력 분리(침강 분리)된 액체 생성물을 도출할 수 있다. 단, 연속 작업 중에는 극미량이지만 촉매 입자가 분화되는 것 등으로 인하여 액체 생성물의 도출액 중에 혼입되는 일이 일어날 수 있으므로, 액체 생성물의 도출구에 필터를 보조적으로 설치하고 있어도 좋다.

[0084] 상기 액체 생성물(43)의 용기 내 상승 속도는 조절 밸브(24, 26 및 28), 실질적으로는 저차압 가동 불 밸브인 슬러리 순환 유량 조절 밸브(26)와 액체 생성물 도출 조절 밸브(28)의 조작에 의해 조절되고, 분리 용기(12) 내에서의 생성유(액체 탄화수소 생성물)의 상승 속도는 입자 직경 20 μm인 촉매 입자에 있어서의 종말 침강 속도의 0.4배 이하로 유지되게 된다. 또한, 분리 용기(12) 내에서의 생성유(액체 탄화수소 생성물)의 상승 속도는 도출관(34)으로부터 도출되는 생성유의 유량으로부터 알 수 있다. 여기서, 분리 용기(12) 내에서의 생성유(액체 탄화수소 생성물)의 상승 속도가 입자 직경 20 μm인 촉매 입자에 있어서의 종말 침강 속도의 0.4배 초과인

경우에는 입자 직경 20  $\mu\text{m}$  이상인 촉매 입자 분리 효율 99 % 이상이 실현 곤란해진다. 즉, 촉매 입자와 액체 탄화수소 생성물을 종래 기술과 같은 여과 분리가 아닌 중력 분리를 이용하여 행하는 것이 곤란해질 우려가 있다.

[0085] 상술한 바와 같이, 본 발명의 특징은 반응기(11)의 저부로부터 공급된 합성 가스의 기포가 슬러리 층을 상승할 때에 발생하는 구동력(에어 리프트) 및 반응기(11)와 분리 용기(12)의 각각의 내부에 체재하는 유체의 밀도차에 의해, 촉매 입자와 액체 생성물이 현탁된 슬러리는 펌프 등의 외부 동력을 이용하는 일 없이 반응기(11)와 분리 용기(12)를 자연 순환하는 것이다. 이러한 슬러리의 순환 속도는 슬러리 순환 경로(27)의 수직 부분에 설치된 저차압 가동 볼 밸브(26) 및 유량계(29)에 의해 0.4 내지 1.6 m/초 정도로 조절된다. 또한, 자연 순환에 의한 슬러리 순환 운전은 행함으로써, 촉매 입자를 마모·파쇄시키지 않고, 장기간의 안정 운전을 가능하게 하는 기포탑형 슬러리상 반응 시스템을 제공하는 것이다. 또한, 본 발명의 기포탑형 슬러리상 반응 시스템은 외부 동력을 이용하는 일 없이 액체 탄화수소 생성물을 촉매 입자로부터 분리 도출하는 것으로, 저운전 비용의 기포탑형 슬러리상 반응 시스템을 제공하는 것이기도 하다.

[0086] 본 발명의 기포탑형 슬러리상 반응 시스템에 있어서의 유량 조절 방법을 더욱 상세하게 서술한다.

[0087] 이미 서술한 바와 같이, 슬러리 순환 유량은 순환 경로(27)의 수직부에 설치한 슬러리 순환 유량 조절 밸브(26)에 의해 슬러리 순환 속도를 0.4 내지 1.6 m/초 정도가 되도록 제어한다.

[0088] 이러한 슬러리 순환을 더욱 원활하게 하기 위해, 에어레이션용 가스 공급 노즐(45)을 순환 경로(27)에 설치하는 것이 바람직하다. 에어레이션용 가스에는 촉매 활성을 없애는 것이 아니라면,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ , 합성 가스 등을 이용하는 것이 가능하다. 공급 노즐(45)은 필요에 따라서 순환 경로(27)의 복수 개소에 설치하는 것이 바람직하다. 본 에어레이션용 가스는 슬러리 순환 구동력을 증대시키기 위해 정상적 혹은 간헐적으로 주입되어, 특히 관성 저항이 큰 슬러리 순환 개시 시에 중용된다.

[0089] 반응기(11) 및 분리 용기(12) 사이의 수평 연결관(23)에는 양 탭 사이의 차압을 제어하는 차압 조절 밸브(24)가 설치된다. 차압 조절 밸브(24)에는 저차압 가동 볼 밸브를 이용한다. 유량 조절 밸브(24)에 의해, 반응기(11)와 분리 용기(12) 각각에 있어서의 액면의 표고차를 적절하게 유지하여 안정된 슬러리의 자연 순환 운전을 실현시킨다. 또한, 수평 연결관(23) 및 하강 경사 이송관(25)은 연락 세로관(57)에 의해 접속한다. 본 세로관(57)은 반응기(11)측의 슬러리 액면의 과도한 상승에 의해, 수평 연결관(23)으로부터 분리 용기(12)로 슬러리가 오버플로되는 것을 방지하고, 또한 하강 경사 이송관(25)으로 혼입된 기포를 기액 분리하는 효과를 갖고, 이에 의해 분리 용기(12)에 있어서의 촉매 입자, 액체 생성물 및 기체 성분의 중력 분리를 촉진한다.

[0090] 본 발명의 기포탑형 슬러리상 반응 시스템에 있어서 이용되는 FT 합성 촉매는 입자 형상이고 매체유 중에 현탁되어 슬러리를 형성 가능한 것으로, 예를 들어 코발트 혹은 루테튬계의 촉매가 바람직하게 사용된다. 상기 FT 합성 촉매의 입자 직경은 20  $\mu\text{m}$  이상, 바람직하게는 평균 입자 직경이 50 내지 150  $\mu\text{m}$ 의 범위이다.

[0091] 본 발명의 기포탑형 FT 합성 슬러리상 반응 시스템에 있어서, FT 합성 반응에 수반하는 큰 발열량을 제거하기 위해, 전열관(22)을 반응기(11)의 내부에 삽입하고 있다. 전열관에 의한 냉각 방법으로서, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 도1에서는 온도 분포 제어가 우수한 베이어닛형 냉각관으로 하고 있다. 도1에 나타내는 실시 형태에서는 반응기 내의 온도를 제어하고, 또한 상기 반응기 내의 반경 방향 및 수직축 방향의 균등 열제거를 가능하게 하기 위해, 냉각 매체 도입 내관과 열교환 외관으로 이루어지는 복수의 베이어닛형 냉각관을 반응기의 상부로부터 수직으로 설치하고 있다. 그 구조는, 외관(51) 및 내관(52)으로 이루어져, 각각의 튜브 시트(53, 54) 상에 적당한 피치(바람직하게는 삼각 피치)로 배치되어, 보일러 용수 입구(31) 및 보일러 용수와 스팀의 출구(32)를 갖는다. 튜브 내부에는 보일러 용수 입구로부터 냉각수가 내관 헤더(55)를 경유하여 각 튜브의 내관(52)에 공급되고, 외관(51)을 통과할 때에 FT 합성 반응의 발열량에 의해 보일러 용수의 일부로부터 스팀이 발생하여, 스팀과 물의 혼상 유체는 외관 헤더(56)를 경유하여 출구(32)로부터 송출되고, 발생한 스팀은 플랜트 스팀으로서 회수된다. 운전 조건은 압력 2.0 내지 6.0 MPaG, 온도 200 내지 270  $^{\circ}\text{C}$ 로 되고, FT 합성 반응에 의한 발열량을 제거함으로써 보일러 용수로부터 발생하는 스팀의 비율은 5 내지 10 wt%가 적합하다. 본 베이어닛형 냉각관은 FT 합성 반응에 수반하는 큰 발열량(약 40 Mcal/kgmol-CO)을 효율적으로 제거하여, 반응기 내 온도 분포의 균일 제어를 가능하게 하여 안정 운전을 실현시킨다. 또한, 구조적 특징으로서 튜브 하방에 자유도가 있으므로 운전 시에 있어서의 냉각관의 열신장 문제를 고려할 필요가 없다. 보일러 용수로부터 발생하는 스팀의 비율을 5 내지 10 wt%로 하는 운전에 의해 수직관 2상류가 되는 외관 내부에서의 유동 양식을 고리형상·분무류로 점차로 근접시킴으로써 냉각관의 진동을 방지하여 안정 운전을 가능하게 한다.

- [0092] 여기서, 냉각 장치부의 운전 조건은 냉각관 내관에 물(예를 들어, 보일러 용수)을 도입하여 냉각관 외관 출구로부터 압력 2.0 내지 6.0 MPaG, 온도 200 내지 270 °C의 스팀을 얻을 수 있도록 하는 것이 바람직하다. 더불어 반응기 내의 온도를 210 내지 280 °C로 조절하는 것이 바람직하다. 특히, 상기한 베이어닛형 냉각관을 이용한 경우, 이것에 의한 반응기 내의 온도의 제어는 상기 반응기 내의 반응 온도의 변동 폭을  $\pm 5$  °C, 바람직하게는  $\pm 2$  °C의 범위에서 안정적으로 행할 수 있다(후술하는 실시예의 표1 참조).
- [0093] 또한, 본 발명의 기포탑형 슬러리상 반응 시스템에 있어서 이용되는 반응기와 분리 용기의 위치 관계에 대해서는, 양 용기의 크기가 상이한 것 등으로부터 일의적으로 규정하는 것은 곤란하나, 도1에 도시한 바와 같이 반응기(11)와 분리 용기(12)의 기상부가 연결관(23)과 같은 배관으로 연결되어 있고, 슬러리가 이송관(25)에 의해 분리 용기(12)의 하부로 이동하는 것 등과 같이 본원 발명의 작용 효과를 손상시키지 않는 범위 내이면, 슬러리 순환이 가능한 위치 관계이면 좋고, 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [0094] (실시예)
- [0095] 이하, 본 발명의 실시예를 설명한다.
- [0096] [제1 실시예]
- [0097] 반응 장치로서는, 도1에 도시하는 것을 이용하였다.
- [0098] 합성 가스의 공급량을 250 Nm<sup>3</sup>/시(100 % 로드)로 하고, 반응 압력을 2200 kPaG, 반응 온도를 240 °C( $\pm 2$  °C)로 제어하여 FT 합성 반응에 의한 액체 탄화수소를 제조하였다. 결과를 표1에 나타낸다. 반응기 내의 반응 온도를 상기 온도 범위로 조절하는 동시에, 복수의 베이어닛형 냉각관의 내관에 보일러 용수를 도입하여, 냉각관 외관 출구로부터 온도 231 °C, 압력 2735 kPaG의 스팀을 얻을 수 있도록 조절하였다. 또한, 본 운전 조건에 의해 FT 합성 반응에 있어서의 CO 전환율은 62 %였다.
- [0099] 가스 공탑 속도 0.15 m/초가 되는 조건에 있어서, 반응기 내부의 온도 분포는 반응기의 수직축 방향으로 온도차가 2 °C 이하로 되는 균일한 온도 분포를 나타내고 있고, FT 합성 반응에 의한 발열이 베이어닛형 냉각관에 의해 효율적으로 제거되어 있는 것이 확인되었다. 제1 실시예의 조건에 의해 FT 합성유(액체 탄화수소)를 5.0 Barrel/일 제조하였다.
- [0100] [제2 실시예]
- [0101] 제1 실시예와 동일한 반응 장치를 이용하여 합성 가스의 공급량을 100 Nm<sup>3</sup>/시(40 %로드)로 하고, 반응 압력을 2200 kPaG, 반응 온도를 230 °C로 제어하여 FT 합성 반응에 의한 액체 탄화수소를 제조하였다. 결과를 표1에 나타낸다. 반응기 내의 반응 온도를 상기 온도 범위로 조절하는 동시에, 복수의 베이어닛형 냉각관의 내관에 보일러 용수를 도입하여, 냉각관 외관 출구로부터 온도 226 °C, 압력 2450 kPaG인 스팀을 얻을 수 있도록 조절하였다. 또한, 본 운전 조건에 의해 FT 합성 반응에 있어서의 CO 전환율은 89 %였다.
- [0102] 가스 공탑 속도 0.06 m/초가 되는 조건에 있어서, 반응기 내부의 온도 분포는 반응기의 수직축 방향으로 1 °C 이하로 되는 균일한 온도 분포를 나타내고 있고, FT 합성 반응에 의한 발열이 베이어닛형 냉각관에 의해 효율적으로 제거되어 있는 것이 확인되었다. 제2 실시예의 조건에 의해 FT 합성유(액체 탄화수소)를 2.6 Barrel/일 제조하였다.

[0103] [표1]

실시예		1	2
합성가스	조성 [몰 %]		
	H <sub>2</sub>	60.34	61.53
	CO	29.41	30.09
	CH <sub>4</sub>	8.70	5.79
	CO <sub>2</sub>	0.00	0.00
	유량 [Nm <sup>3</sup> /시]	250	100
반응기	압력 [kPaG]	2200	2200
	온도 [°C]		
	상부 (EL=11950mm)	238	238
	중상부 (EL=8100mm)	240	238
	중간부 (EL=5400mm)	240	240
	중하부 (EL=2700mm)	240	240
	하부 (EL=0mm)	240	229
	가스공급속도 [m/초]	0.15	0.06
분리용기	액면 [%]	50	72
	액면 상승 속도 m/초	3.7×10 <sup>-5</sup>	1.9×10 <sup>-5</sup>
	20Lm 입자종말침강속도 m/초	1.0×10 <sup>-3</sup>	1.0×10 <sup>-3</sup>
반응기/분리 용기 사이	가스 장치압 [kPa]	4.8	1.3
	슬러리-순환유량 [m/초]	0.75	0.78
FT 합성유생산량	[Barrel/일]	5.0	2.6

[0104]

[0105]

또한, 표1 중 반응기의 온도는 반응기 내의 각처에 설치된 온도 센서의 값을 나타내는 것이다. 단, 상부, 중상부, 중간부, 중하부의 란에 나타내는 2개의 값은 반응기의 동일 평면 내에 설치한 복수(2개)의 온도 센서의 값을 나타낸 것이다. 온도 센서의 수직축 방향의 설치 위치(상부 A, 중상부 B, 중간부 C, 중하부 D, 하부 E ; EL = 0 mm)를 도1에 나타낸다. 또한, 냉각관은 삼각 피치로 7개를 배치하였다.

**산업상 이용 가능성**

[0106]

피셔·트롭쉬 합성 반응에 의해 액체 탄화수소를 합성시키는 기포탑형 슬러리상 반응 시스템 및 장치에 적용할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0035]

도1은 본 발명에 이용하는 기포탑형 피셔·트롭쉬 합성 슬러리상 반응 장치의 일례를 나타내는 개략 구성도이다.

[0036]

[부호의 설명]

[0037]

1 : FT 합성 반응 장치

[0038]

11 : 기포탑형 슬러리상 FT 합성 반응기

[0039]

12 : 분리 용기

[0040]

21 : 가스 분산기

- [0041] 22 : 전열관
- [0042] 23 : 수평 연결관
- [0043] 24 : 차압 조절 밸브
- [0044] 25 : 하강 경사 이송관
- [0045] 26 : 슬러리 순환 유량 조절 밸브(저차압 가동 볼 밸브)
- [0046] 27 : 슬러리 순환 경로
- [0047] 28 : 액면 조절 밸브
- [0048] 29 : 유량계
- [0049] 31 : 보일러 용수 입구
- [0050] 32 : 보일러 용수와 스팀 출구
- [0051] 33 : 기체 성분 도출구
- [0052] 34 : 액체 탄화수소 도출관
- [0053] 41 : 기포
- [0054] 42 : 슬러리
- [0055] 43 : 액체 생성물
- [0056] 44 : 촉매 입자 농축 슬러리
- [0057] 45 : 에어레이션용 가스 공급 노즐
- [0058] 51 : 외관
- [0059] 52 : 내관
- [0060] 53 : 튜브 시트
- [0061] 54 : 튜브 시트
- [0062] 55 : 내관 헤더
- [0063] 56 : 외관 헤더
- [0064] 57 : 연락 세로관
- [0065] 61 : 기체 성분 유출 조절 밸브

도면

도면1

