



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2007-0103014  
 (43) 공개일자 2007년10월22일

- |   |   |
|---|---|
| <p>(51) Int. Cl.<br/>                 B01J 8/22 (2006.01) C10G 2/00 (2006.01)<br/>                 B01J 8/00 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2007-7017603<br/>                 (22) 출원일자 2007년07월30일<br/>                 심사청구일자 없음<br/>                 번역문제출일자 2007년07월30일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2005/057197<br/>                 국제출원일자 2005년12월28일</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2006/070005<br/>                 국제공개일자 2006년07월06일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>                 04107080.6 2004년12월31일<br/>                 유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인<br/>                 쉘 인터내셔널 리써취 마트샤피지 비.브이.<br/>                 네덜란드왕국 엔엘-2596 에이치알 더 헤이그 카렐 반 바일란드틀란 30</p> <p>(72) 발명자<br/>                 슈라우벤 프란시스쿠스 요하네스 마리아<br/>                 네덜란드 엔엘-1031 씨엠 암스테르담 바두이스베 크 3</p> <p>(74) 대리인<br/>                 특허법인코리아나</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 12 항

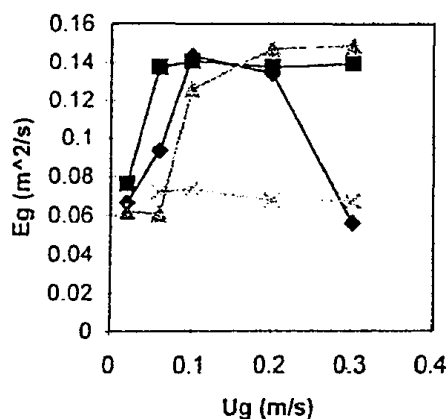
**(54) 고체/액체/기체 반응용 반응기**

**(57) 요약**

(a) 슬러리 영역 및 프리보드 영역을 구비하며, 상기 슬러리 영역은 0.5 m 이상, 바람직하게는 1 m 초과, 더 바람직하게는 2 m 초과, 및 5 m 이상, 바람직하게는 10 m 이상의 높이를 갖는 반응 용기; (b) 반응 용기의 밑면에 또는 밑면 가까이 있는 가스 유입 수단; (c) 반응 용기의 상면에 또는 상면 가까이 있는 가스 출구; (d) 슬러리 영역 내에 있는 약 1 cm ~ 약 20 cm 의 직경, 및 약 1000 cm<sup>2</sup> ~ 약 4000 cm<sup>2</sup> 의 총 페리미터를 갖는 복수의 수직관, 및 선택적으로는 (e) 액체 유출 수단을 포함하는 3 상 슬러리 시스템에서 화학 반응을 실행하기 위한 반응기. 이 크기의 반응 용기에 충분한 수직관을 제공하면, 액체를 통해 바람직한 가스 유동 스트림이 일어나는 경향 및 슬러리에서 굴림 운동이 형성되는 경향이 억제될 뿐만 아니라, 반응 용기에서 가스 상 및 특히 액체 상의 대규모 역혼합이 감소되며 가능하게는 방지된다는 것을 알아내었다.

대표도 - 도3

가스 상의 분산 계수



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

- (a) 슬러리 영역 및 프리보드 영역을 구비하며, 상기 슬러리 영역은 0.5 m 이상, 바람직하게는 1 m 초과, 더 바람직하게는 2 m 초과, 및 5 m 이상, 바람직하게는 10 m 이상의 높이를 갖는 반응 용기,
- (b) 반응 용기의 밑면에 또는 밑면 가까이에 있는 가스 유입 수단,
- (c) 반응 용기의 상면에 또는 상면 가까이에 있는 가스 출구,
- (d) 슬러리 영역 내에 있는 약 1 cm ~ 20 cm 의 직경, 및 약 1000 cm/m<sup>2</sup> ~ 4000 cm/m<sup>2</sup> 의 총 페리미터를 갖는 복수의 수직관, 및 선택적으로는
- (e) 액체 유출 수단을 포함하는 3 상 슬러리 시스템에서 화학 반응을 실행하기 위한 반응기.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 각 수직관의 직경은 약 1 ~ 10 cm, 바람직하게는 약 2 ~ 5 cm 인 3 상 슬러리 시스템에서 화학 반응을 실행하기 위한 반응기.

### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 수직관의 총 페리미터는 1300 ~ 3600 cm/m<sup>2</sup>, 바람직하게는 약 1600 ~ 3200 cm/m<sup>2</sup> 인 3 상 슬러리 시스템에서 화학 반응을 실행하기 위한 반응기.

### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 가스 유입 수단은 반응 용기에 하나 이상의 가스 도입 포트를 포함하며, 바람직하게는 반응 용기에 제곱 미터당 하나 이상, 바람직하게는 4/m<sup>2</sup> 의 가스 도입 포트가 있는 3 상 슬러리 시스템에서 화학 반응을 실행하기 위한 반응기.

### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 가스 유입 수단은, 반응 용기의 밑단을 가로질러 전체적 또는 실질적으로 균일하게 가스가 도입되게 하며, 더 바람직하게는 가능한 반응 용기의 밑면에 인접하게 가스가 도입되게 하는 3 상 슬러리 시스템에서 화학 반응을 실행하기 위한 반응기.

### 청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 수직관은 열 전달 작용을 제공하고, 바람직하게는 열 전달 작용은 냉각 작용이며, 더 바람직하게는 열 전달 작용을 제공하는 수직관 또는 각각의 수직관은 그 안에서 열 전달 매체를 안내하는 3 상 슬러리 시스템에서 화학 반응을 실행하기 위한 반응기.

### 청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 3 상 슬러리 시스템은 3 상 슬러리 기포탑인 3 상 슬러리 시스템에서 화학 반응을 실행하기 위한 반응기.

### 청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 수직관은 하나 이상의 모듈에 배치되고, 각 모듈은 약 20 ~ 4000 개의 튜브, 바람직하게는 약 100 ~ 400 개의 튜브를 포함하는 3 상 슬러리 시스템에서 화학 반응을 실행하기 위한 반응기.

### 청구항 9

바람직하게는 반응기에 합성가스를 충전시키는 탄화수소의 합성을 위한 공정으로서, 반응기에 반응물을 충전시키는 단계; 및 반응기의 내용물을 냉각시키고 반응기로부터 생성물을 제거하는 단계를 포함하고, 반응기는 제 1

항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 규정된 바와 같은 발열 반응을 실행하기 위한 공정.

**청구항 10**

제 9 항에 있어서, 표면 가스 속도는 0.5 ~ 50 cm/sec, 바람직하게는 5 ~ 40 cm/sec, 더 바람직하게는 20 ~ 30 cm/sec 이고, 특히 반응기의 슬러리 영역에 있는 슬러리의 농도는 15 % 이상, 바람직하게는 20 ~ 40 % 인 발열 반응을 실행하기 위한 공정.

**청구항 11**

선택적으로는 직접 생성물의 수소화, 수소가성질체화, 및/또는 수소화분해 이후에 획득되는, 제 9 항 또는 제 10 항의 공정에 따라 획득되는 생성물.

**청구항 12**

반응기가 제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따라 사용되며, 높은 온도 및 압력에서 철 또는 코발트 촉매, 바람직하게는 코발트 촉매에 의한 일산화탄소와 수소의 반응으로 탄화수소를 준비하는 공정.

**명세서**

**기술분야**

<1> 본 발명은 3 상 슬러리 시스템에서 화학 반응을 실행하기 위한 반응기, 구체적으로는 피셔 트롭쉬 (Fischer Tropsch) 반응에 적합한 반응기에 관한 것이다.

**배경기술**

<2> 피셔-트롭쉬 공정은 탄화수소계 원료를 액체 및/또는 고체 탄화수소로 변환하는데 이용될 수 있다. 원료 (예컨대, 천연 가스, 부수 가스 석탄층 메탄, 잔유 (원유) 분, 바이오매스 (biomass) 및/또는 석탄) 는 제 1 단계에서 수소와 일산화탄소의 혼합물 (이 혼합물을 주로 합성가스라 함) 로 변환된다. 그 다음, 제 2 단계에서 합성 가스는 높은 온도 및 압력에서, 적합한 촉매에 의해, 메탄 내지 200 개의 탄소 원자, 또는 특정한 환경 하에서는 그 이상을 포함하는 고분자량의 분자가 분포하는 파라핀 화합물로 변환된다.

<3> 피셔-트롭쉬 반응을 실행하기 위해 수많은 형태의 반응기 시스템이 개발되었다. 예컨대, 피셔-트롭쉬 반응기 시스템은 고정층 반응기, 특히 다관식 고정층 반응기, 비말동반형 유동층 반응기 및 고정형 유동층 반응기 등의 유동층 반응기, 및 3 상 슬러리 기포탑 및 에블레이트층 (ebullated bed) 반응기 등의 슬러리층 반응기를 포함한다.

<4> 상업용 3 상 슬러리 반응기의 전형적인 형태는 긴 반응기 셸 (shell) 이다. 더 큰 산출량을 제공하기 위해 반응기 직경을 증가시키는 것은 현탁액의 균일한 가스 분포 달성을 훨씬 더 어렵게 만든다. 어떤 반응에서, 반응물의 생성물로의 변환율 및 생성물의 명세사항은 혼합물 성분의 정확한 유체정역학적 평형 달성에 크게 좌우된다. 반응기가 클수록, 혼합 특성은 더 중요해진다. 저항이 낮고 가스 유출이 원활한 지점에서는, 반응기를 통과하는 가스가 액체를 더 빠르게 통과할 것이다. 따라서, 유체정역학적 평형이 교란되고, 가스의 잔류 시간은 일정하지 않게 된다. 이는 액체의 굴림 운동, 및 소용돌이 및 역혼합의 발생을 초래한다.

<5> 전체적으로 역혼합된 반응기에서는, 반응물 및 생성물 및 촉매의 조성이 반응기 내의 모든 지점에서 동일해진다. 그러나, 가스 상, 특히 액체 상의 역혼합은 반응의 운동 구동력의 감소를 초래하기 때문에, 전체적으로 역혼합된 시스템은 낮은 반응기의 부피당 생산성이 비교적 낮아진다. 반응물을 좀더 평류 (plug flow) 로 제어하면 주어진 반응기 부피에 대해 생산성이 증가한다.

<6> 반응기 크기 및 부피를 확대시킬 때 고려될 다른 요소는, 가스가 액체 중심으로 이동하는 경향 및 액체가 벽을 따라 이동하는 경향이며, 이는 다시 균일한 혼합을 감소시키고 소용돌이의 발생을 초래한다.

<7> 제어불가능한 액체의 굴림 이동은, 상면 및 밑면에서 개방되고 별집모양 단면을 갖는 수직 축의 설치에 의해 회피될 수 있다. 수직 축은 현탁액이 자유롭게 통과할 수 있게 가스 분배기 위의 충분한 높이에 위치될 수 있고, 반응기 상부의 공동 가스실로 개방된다. 가스는 각 축으로 개별적으로 도입되거나 중심에 장착된 가스 분사장치에 의해 반응기의 원추형 바닥으로 도입된다. GE 958020 은 별집 삼입물을 개시하며, 미국특허 제 5,384,336 호 및 제 5,520,890 호는 큰 한정 채널을 구비하는 다관식 반응기를 개시한다.

<8> US 2,853,369 에는, 벌집형 구조물에 의해 비교적 작은 슬러리 영역으로 나뉘는 슬러리 반응기가 기재되어 있다. 두 번째 단락, 서른 번째 줄에는, 슬러리 반응기의 직경을 20 cm 보다 크게 증가시키면 슬러리의 수직 회전이 초래되며 변환이 저하된다고 기재되어 있다. 이런 이유로, 큰 슬러리 영역이 작은 구획으로 나뉜다. 네 번째 단락, 다섯 번째 줄에는, 이 구획들이 20 cm 미만의 개별적인 층에 대응하는 상태를 초래한다고 기재되어 있다. 큰 반응기에 대해서, 이는 크고 무거운 내부 구조물을 의미한다.

**발명의 상세한 설명**

- <9> 본 발명의 목적은 향상된 반응기를 제공하는 것이다.
- <10> 따라서, 본 발명은 3 상 슬러리 시스템에서 화학 반응을 실행하기 위한 반응기를 제공하며, 상기 반응기는,
- <11> (a) 슬러리 영역 및 프리보드 (freeboard) 영역을 구비하며, 상기 슬러리 영역은 0.5 m 이상, 적합하게는 0.75 m 이상, 바람직하게는 1 m 초과, 더 바람직하게는 2 m 초과, 및 5 m 이상, 바람직하게는 10 m 이상의 높이를 갖는 반응 용기,
- <12> (b) 반응 용기의 밑면에 또는 밑면 가까이에 있는 가스 유입 수단,
- <13> (c) 반응 용기의 상면에 또는 상면 가까이에 있는 가스 출구,
- <14> (d) 슬러리 영역 내에 있는 약 1 ~ 20 cm 의 직경, 및 약 1000 ~ 4000 cm<sup>2</sup> 의 총 페리미터 (perimeter) 를 갖는 복수의 수직관, 및 선택적으로는
- <15> (e) 액체 유출 수단을 포함한다.
- <16> 0.5 m 이상의 직경 및 5 m 이상의 높이를 가지며, 반응기 또는 슬러리 영역을 슬러리 영역 높이의 50 % 를 초과하는, 예컨대 그 높이의 80 % 를 초과하는 둘 이상의 개별적인 별개의 구획으로 나누기 위한 어떤 구조물이 배치되지 않는 슬러리 영역 또는 반응 용기에, 충분한 수직관을 제공하면, 액체를 통해 바람직한 가스 유동 스트림이 일어나는 경향 및 슬러리에서 굴림 운동이 형성되는 경향이 억제될 뿐만 아니라, 반응 용기에서 가스 상 및 특히 액체 상의 대규모 역혼합이 감소되며 가능하게는 방지된다는 것을 알아내었다. "수직" 이라는 말은 "반응기의 중심 축선에 평행함" 에 대응한다.
- <17> 각 수직관의 직경은 바람직하게는 약 1 ~ 10 cm, 더 바람직하게는 약 2 ~ 5 cm 이다.
- <18> 수직관의 총 페리미터는 바람직하게는 1300 ~ 3600 cm<sup>2</sup>, 더 바람직하게는 약 1600 ~ 3200 cm<sup>2</sup> 이다.
- <19> 안내관의 존재로 인해, 가스 상 분산이 상당히 감소한다. 이는 교반 반응기의 펄류 반응기로의 변환에 대응한다. 반응 차수가 0 을 초과하는 반응, 예컨대 피셔-트롭쉬 반응에 대해, 이는 반응기 생산성을 증가시킨다. 일반적으로, 본 발명의 슬러리 영역에 대한 가스 상 펙렛 값 (Peclet value) (Pe = Ug H/D) 은 0.2 이상이며, 바람직하게는 0.5 이상, 더 바람직하게는 1.0 이상, 및 가장 바람직하게는 2.0 이상일 것이다. 나아가, 가스 상 분산 계수 (m<sup>2</sup>/s) 는 적합하게는 1 미만, 바람직하게는 0.5 미만, 더 바람직하게는 0.1 ~ 0.3 이다.
- <20> 본 발명의 일 실시예에서, 가스 유입 수단은 반응 용기의 하나 이상의 가스 도입 포트를 포함한다. 가스 도입 포트(들)는 반응 용기의 1 을 초과하는 레벨에 있을 수 있다.
- <21> 바람직하게는, 가스 유입 수단은 반응 용기의 밑단을 가로질러 전체적 또는 실질적으로 균일하게 가스가 도입되게 하며 더 바람직하게는 가능한 반응 용기의 밑면에 인접하게 가스가 도입되게 한다. 이는 바람직한 가스 유동 스트림의 억제, 슬러리의 굴림, 및 가스 상과 액체 상의 역혼합 방지에 도움이 된다.
- <22> 일반적으로, 관은 반응기 직경에 대해 규칙적이고 균일하게, 예컨대 규칙적인 삼각형, 규칙적인 정사각형, 규칙적인 벌집 등으로 배치될 것이다. 관은 반응기 밑면 위 0.5 m 또는 1 m 의 거리로 반응기에 위치될 것이다. 관은 적합하게는 확대된 슬러리 층의 상면까지, 바람직하게는 슬러리 층의 상면 아래 0.5 m 또는 1 m 까지 존재할 것이다. 그러나, 더 긴 관이 사용될 수 있다.
- <23> 가스 유입 수단은 스파저 시스템 (sparger system) 을 포함할 수 있다. 스파저 시스템은 발열 반응을 실행하기 위한 반응기에서 일반적으로 유용하다. 스파저는 적합하게는 슬러리 영역에서 반응기의 하단부에 위치된다. 슬러리 영역은 적어도 슬러리 액체를 포함한다. 슬러리 영역 위에는 슬러리와 유출 가스 스트림

의 분리를 양호하게 하기 위해 특별히 사용되는 프리보드 영역이 있다. 가스 출구는 적합하게는 프리보드 영역의 높거나 가장 높은 레벨에 있다.

- <24> 전형적으로는, 스파저 출구는 반응기 바닥에 가능한 가깝게, 전형적으로는 20 cm 미만의 거리에, 더 바람직하게는 10 cm 미만의 거리에 배치된다.
- <25> 특정 실시예에서, 스파저 출구는 가스를 스파저에 공급하는 분배관의 단부 옆에 있는 스파저의 단부에 위치된다.
- <26> 전형적으로는, 가스 출구는 반응기의 바닥을 가로질러 가스를 배출하도록 적용된다.
- <27> 스파저 출구에서 배출되는 가스를 이용하여 반응기의 바닥을 스위핑 (sweeping) 하는 단계는 반응기의 밑면에서의 혼합을 향상시키는 주 반응기 내에서의 촉매 분배 향상의 이점을 가지는데, 이는 어떤 냉각 시스템으로의 열 전달에 유익하고 국부적인 과열점을 회피하게 한다. 또한, 바닥으로부터 촉매 입자를 분산시켜, 촉매의 국부적인 축적 및 이로 인해 촉매 축적 영역에 발생할 수 있는 국부적인 과열점을 회피하게 한다.
- <28> 본 발명은 수개의 슬러리 영역이 하나의 동일한 반응기에 존재하는 상황, 예컨대 US 5,520,890 에 기재되어 있는 상황을 포함하기도 한다. 이 참조문서에는, 예컨대 12 개 (도면 참조) 의 슬러리 반응기 영역을 포함하는 큰 반응기 셀이 기재되어 있다. 이 각각의 슬러리 반응기 영역은 독립항에 기재되어 있는 별개의 슬러리 영역으로 고려될 것이다. 이 상황에서, 모든 슬러리 영역을 위한 공통의 프리보드 영역은 독립항에서 의도하는 바와 같은 프리보드 영역이다. 본 발명은 또한 매우 큰 반응기가 스크린에 의해 큰 구획들로 나뉘는 상황을 포함한다. 이 경우, 각 구획은 독립항에 기재되어 있는 바와 같은 슬러리 영역으로 고려될 것이다. 이 상황에서, 각 슬러리 영역의 바닥에 또는 바닥 가까이에는 가스 유입 수단이 있을 것이다. 따라서, 본 발명은 또한 반응기가 둘 이상의 슬러리 영역을 포함하는 상황을 포함한다. 일반적으로 청구항에 기재되어 있는 바와 같은 크기의 개별적인 슬러리 영역만이 복수의 수직 안내관을 포함하는 것으로 되어 있다. 슬러리 영역을 더 작은 구획으로 더 나누는 것은 어떤 플레이트, 스크린, 차폐물, 패널 등을 포함하지 않는다.
- <29> 더 큰 영역을 더 작은 구획으로 나누기 위해 어떤 수단이 존재하는 경우, 이 더 작은 구획은 청구항 1 에 언급되어 있는 바와 같은 슬러리 영역이다. 이 (또는 각각의) 슬러리 영역은 비교적 작은 하나 이상의 내장품, 예컨대 부가적인 가스 유입 측정 장치, 액체 필터 등을 포함할 수 있다. 그러나, 이 내장품은 슬러리 영역을 어떤 작은 구획으로 나누지 않는다.
- <30> 특히, 발열 반응 실행용으로 적용되며, 발열 반응의 결과로 발생하는 열을 제어하기 위한 냉각 수단을 갖는 반응기에서, 반응기의 바닥으로부터 촉매를 스위핑하는 단계는 스파저 출구 위의 슬러리 영역의 촉매를 순환시키며, 이 슬러리 영역에서는 보통 냉각제 순환 튜브가 이 반응기를 점유하고 있어, 대부분의 발열 반응은 냉각제 순환 튜브가 조밀하게 있는 반응기 영역에서 발생하게 된다. 이는 반응의 제어를 용이하게 하며, 냉각 수단에 의해 제어되지 않는 영역의 과열점에 대한 부담을 감소시킨다.
- <31> 전형적으로, 스파저 시스템의 가스 출구는 반응기의 하부 내면에 평행하거나 이 내면을 향하도록 배치된다. 각 스파저 장치는 스파저 헤드로부터 외측을 향하는 다수의 출구 (예컨대, 6 ~ 12) 를 전형적으로 구비하며, 이 출구는, 출구를 떠난 가스 제트가 반응기의 주변 영역을 균일하게 스위핑하도록 스파저 헤드의 외주 주위에서 서로 등거리로 전형적으로 배치된다. 어떤 실시예에서는 출구로부터의 가스 제트가 바닥면을 바로 향하는 것이 가능하다.
- <32> 스파저 헤드는 규칙적인 패턴으로 반응기의 바닥에 서로 전형적으로 이격되어 있다. 스파저 헤드의 패턴 및 조밀도, 및 스파저 헤드를 떠나는 가스 제트의 속도는, 가스 제트가 헤드 주위의 슬러리에 반경방향으로 충분히 침투하여 반응기 단면 범위에 충분히 도달하도록, 그러나 또한 가스 분사 속도가 제한되어 촉매 마멸을 회피하도록 전형적으로 선택된다.
- <33> 본 발명의 다른 실시예에서, 하나 이상, 바람직하게는 모든 수직관은 반응 용기로의 또는 반응 용기 밖으로의 열 전달 작용을 제공하기도 한다. 이를 위해, 수직관은 전달 매체를 포함할 수 있다. 발열 화학 반응에 대해서, 열 전달 작용은 일반적으로 냉각 작용이고, 그러므로 전형적인 열 전달 매체는 물, 증기, 이들의 혼합물, 또는 오일을 포함한다. 발열 반응에 대해서, 열 전달 매체는 물, 증기, 오일 또는 이들의 혼합물, 또는 오일을 포함하는 가열 매체이다.
- <34> 수직관이 그 안에서 매체를 이송시키도록 의도되는 경우, 수직관의 일 단부 또는 양 단부, 및 선택적으로는 반응 용기 내부나 외부에 매니폴드 영역 또는 챔버가 포함될 수 있다. 일 실시예에서, 반응 용기는 밑면 및/

또는 상면 플레이트, 시트, 또는 '헤드', 즉 관의 모든 입구 또는 출구 또는 관의 양 단부에 일반적인 공동 영역을 구성하는 구멍난 플레이트를 포함한다.

- <35> 바람직하게는, 반응기는 반응 용기의 밑단에 도입되는 가스 상에 의해 제공되는 에너지에 의해 액체 상의 현탁액에 고체 입자가 부유되고 있는 3 상 슬러리 기포탑이다. 바람직하게는, 반응기는 밀면 및 상면 돔 (dome) 이 반구 또는 납작한 반구 형상인 원통형 용기의 형상을 갖는다. 일반적으로, 원통의 중심 축선은 수직이다.
- <36> 3 상 슬러리 기포탑 반응기는 일반적으로 열 전달 특성과 관련하여 고정층 형태에 의한 이점을 제공한다. 이러한 반응기들은 전형적으로 연속적인 액체 매트릭스에서 상향 유동 가스에 의해 부유되는 작은 촉매 입자를 포함한다. 다관식 반응기의 경우, 내장된 튜브의 수는 일반적으로 기계적인 변수에 의해 제한된다. 연속적인 액체 매트릭스의 운동으로 충분한 열 전달이 가능하여 높은 상업적 생산성을 달성할 수 있게 한다. 촉매 입자는 연속적인 액체 상 내에서 이동하고, 촉매 입자로부터 발생된 열이 냉각면으로 효율적으로 전달되게 하며, 반응기에는 액체가 많이 들어있어, 열폭주를 초래할 수 있는 급격한 온도 증가를 방지하는데 도움이 되는 큰 열 관성을 제공한다.
- <37> 수직관은,
- <38> 냉각제 공급 튜브;
- <39> 분배 챔버;
- <40> 다수의 순환 튜브; 및
- <41> 수집 챔버를 포함하는 하나 이상의 (선택적으로는 제거가능한) 냉각 모듈 형태로 배치될 수 있다.
- <42> 냉각제 공급 튜브는, 그 제 1 단부에 냉각 모듈에 냉각제를 충전하기 위한 입구를 구비할 수 있고, 그 제 2 단부에서 상기 분배 챔버와 연통한다. 각 순환 튜브는 제 1 단부를 통해 분배 챔버와 연통할 수 있고, 제 2 단부를 통해 수집 챔버와 연통할 수 있다.
- <43> 수집 챔버는 냉각제를 배출하기 위한 출구를 구비할 수 있다.
- <44> 이러한 냉각 시스템의 모듈 성질은, 개별적인 냉각 모듈이 예컨대, 교체, 유지보수, 또는 수리 목적으로 반응기 셸로부터 제거될 수 있는 이점을 가진다. 게다가, 반응기 셸 및 냉각 모듈은 개별적으로 제조 및 운반될 수 있다.
- <45> 냉각 모듈의 순환 튜브의 수 및 크기는 특정 환경의 냉각 요건 및 제조의 물리적인 제약에 의해서만 제한된다. 전형적으로는, 냉각 모듈은 약 10 ~ 4000 개의 순환 튜브, 바람직하게는 약 100 ~ 400 개의 순환 튜브를 포함할 수 있다. 반응기의 부피 및 용량에 따라, 각 냉각 튜브의 길이는 약 4 ~ 40 m 일 수 있다. 바람직하게는, 냉각 튜브의 길이는 약 10 ~ 25 m 이다. 냉각 튜브는, 반응기의 작동 조건하에서 강도 및 물리적인 보전을 유지하면서, 바람직하게는 효율적인 열 전달을 용이하게 하고 냉각 모듈의 전체적인 중량을 최소화하도록 가능한 얇다. 반응기 내의 반응 부피를 최대화하기 위해서, 각 순환 튜브의 직경은, 예컨대 약 1 ~ 10 cm, 바람직하게는 약 2 ~ 약 5 cm 로 가능한 작아야한다.
- <46> 수직관 및/또는 어떤 냉각 모듈의 형상, 크기, 및 구성 및 반응기 내에서의 그들의 배치는 반응기의 용량, 작동 조건, 및 냉각 요건 등의 요소에 의해 주로 결정될 것이다. 냉각 모듈은 냉각 모듈을 반응기 내에 효율적으로 팩킹 (packing) 하기 위해 제공되는 어떤 단면을 구비할 수 있는데, 예컨대 냉각 모듈은 정사각형, 직사각형, 또는 육각형 단면일 수 있다. 정사각형 단면을 갖는 냉각 모듈의 형태는 모듈을 반응기에 팩킹하는 것과 관련하여 그리고 반응기 부피 전체에 균일한 냉각을 제공한다는 점에서 바람직하다. 냉각 모듈의 단면 면적은 사용되는 냉각 튜브의 수와 구성 및 필요한 냉각 용량에 따라 전형적으로 약 0.20 ~ 2.00 m<sup>2</sup> 일 수 있다.
- <47> 바람직하게는, 수직관은 반응 용기의 수직 축선에 전체적으로 또는 실질적으로 평행하다.
- <48> 또한, 열 전달, 특히 발열 반응에서의 냉각을 위해 수직관을 사용함으로써, 관은, 큰 반응 용기에의 열 전달 관의 최적 배치와 반응 용기의 구획화 사이에 최선의 조화를 제공하며, 이에 따라 반응물의 최적의 균질한 혼합을 제공한다.
- <49> 관은 어떤 적합한 크기, 형상, 및 구성일 수 있다. 이는 원형, 정사각형, 또는 다른 다각형 단면 형상을 갖

는 것을 포함한다. 단면 및 형상은 규칙적이지 않을 수 있고, 그들에 형성된 하나 이상의 핀 등을 포함할 수 있다.

- <50> 수직관은 부분적, 실질적, 또는 전체적으로 중공이며 및/또는 열 전달을 할 수도 있다.
- <51> 관은 반응 용기 내의 주 화학 반응 영역 내에서 분리되어 있어, 최대 표면적을 제공하는 것이 일반적으로 바람직하며, 둘 이상의 관은 부분적, 실질적, 또는 전체적으로 수직 방향으로 결합될 수 있다. 관의 어떤 결합이 열 전달 등에 이용될 수 있는 그 전체 표면적 및 페리미터를 감소시킬 수 있지만, 이러한 배치는 관의 효과를 향상시켜 역혼합 등을 감소시킬 수 있다.
- <52> 특정 실시예로 제한되는 것을 의도하지 않으며, 이제 본 발명을 첨부 도면을 참조하여 더 상세하게 설명한다.

**실시예**

- <55> 전형적으로는, 반응기는, 예컨대 피셔 트롭쉬 타입 반응 등의 3 상 슬러리 반응을 실행하는데 사용될 수 있다. 가스 반응물 유입 수단은 반응기 쉘의 기부에 위치된 하나 이상의 스파저를 포함할 수 있고, 액체 생성물 유출 수단은 하나 이상의 필터를 포함할 수 있다. 당업자는 공지 3 상 슬러리 반응기에 사용되는 적합한 스파저 및 필터 시스템을 잘 알고 있을 것이다.
- <56> 촉매 입자의 평균 입도는 특히 슬러리 영역의 형태에 따라 넓은 한계 사이에서 변할 수 있다. 전형적으로는, 평균 입도는 1  $\mu\text{m}$  ~ 2 mm, 바람직하게는 1  $\mu\text{m}$  ~ 1 mm, 그러나 바람직하게는 100  $\mu\text{m}$  미만의 범위에 분포할 수 있다.
- <57> 평균 입도가 100  $\mu\text{m}$  보다 크고, 입자가 기계적인 장치에 의해 현탁액에 남겨있지 않으면, 슬러리 영역 체제를 보통 에블라이트층 체제라고 한다. 바람직하게는, 에블라이트층 체제의 입도는 600  $\mu\text{m}$  미만, 더 바람직하게는 100 ~ 400  $\mu\text{m}$  이다. 일반적으로, 입자의 입도가 클 수록, 입자가 슬러리 영역에서 프리보드 영역으로 이동할 가망성은 더 작아지는 것이 바람직할 것이다. 따라서, 에블라이트층 체제가 사용되면, 주로 미세한 촉매 입자가 프리보드 영역으로 이동할 것이다.
- <58> 평균 입도가 100  $\mu\text{m}$  이하이고, 입자가 기계적인 장치에 의해 현탁액에 남아있지 않으면, 슬러리 영역 체제를 보통 슬러리 상 체제라고 한다. 바람직하게는, 슬러리 상 체제의 평균 입도는 5  $\mu\text{m}$  를 초과하고, 더 바람직하게는 10 ~ 75  $\mu\text{m}$  이다.
- <59> 입자가 기계적인 장치에 의해 관 아래 영역에서 현탁액에 남아있으면, 슬러리 영역 체제를 보통 교반 탱크 체제라고 한다. 이는 덜 바람직한 상황이다. 대체로 상기 범위 내의 평균 입도가 적용될 수 있는 것이 바람직할 것이다. 바람직하게는, 평균 입도는 1 ~ 200  $\mu\text{m}$  가 된다.
- <60> 슬러리에 존재하는 촉매 입자의 농도는 5 ~ 45 vol%, 바람직하게는 10 ~ 35 vol% 일 수 있다. 예컨대, 유럽 특허출원공보 제 0 450 859 호에 개시되어 있는 바와 같이, 슬러리에 다른 입자를 부가적으로 첨가하는 것이 바람직할 수 있다. 슬러리의 고체 입자의 총 농도는 전형적으로 50 vol%, 바람직하게는 45 vol% 를 초과하지 않지만, 15 vol% 보다는 크고, 바람직하게는 20 ~ 40 vol% 이다.
- <61> 발열 반응은 고체 촉매의 존재하에 실행되며 3 상 슬러리 반응기에서 실행될 수 있는 반응이다. 전형적으로는, 발열 반응의 반응물 중 하나 이상은 가스이다. 발열 반응의 예는 수소화 반응, 수소포름일첨가, 알카놀 합성 (alkanol synthesis), 일산화탄소를 이용하는 방향족 우레탄의 준비, 쾨벨-앵겔하트 합성 (Koelbel-Engelhardt synthesis), 폴리올레핀 합성, 및 피셔-트롭쉬 합성을 포함한다. 본 발명의 바람직한 실시예에 따라, 발열 반응은 피셔-트롭쉬 합성 반응이다.
- <62> 피셔-트롭쉬 합성은, 당업자들에게 잘 공지되어 있으며, 반응 조건에서 혼합물을 피셔-트롭쉬 촉매와 접촉시킴으로써 수소와 일산화탄소의 가스 혼합물로부터 탄화수소를 합성하는 것을 포함한다. 적합한 슬러리 액체는 당업자들에게 공지되어 있다. 전형적으로는, 슬러리 액체 중 적어도 일부는 발열 반응의 반응 생성물이다. 바람직하게는, 슬러리 액체는 실질적으로 완전한 반응 생성물(들) 이다.
- <63> 피셔-트롭쉬 합성의 생성물의 예 (저온 Co 계 시스템에 대해서) 는 메탄 내지 중 파라핀 왁스일 수 있다. 바람직하게는, Co 계 촉매의 경우, 메탄의 생성은 최소화되고, 생성된 탄화수소의 상당 부분은 5 개 이상의 탄소 원자로 된 탄소 사슬 길이를 갖는다. 바람직하게는, C<sub>5</sub>+ 탄화수소의 양은 총 생성물 중 60 wt% 이상, 더 바람직하게는 70 wt% 이상, 훨씬 더 바람직하게는 80 wt% 이상, 가장 바람직하게는 85 wt% 이상이다.

- <64> 피셔-트롭쉬 촉매는 종래 기술에 공지되어 있으며, 전형적으로는 VIII 족 금속 원소, 바람직하게는 코발트, 철, 및/또는 루테튬, 더 바람직하게는 코발트를 포함한다. 전형적으로는, 다공성 촉매 요소 및 각 다공성 촉매 요소는 다공성 무기 내화 산화물, 바람직하게는 알루미늄, 실리카, 티타니아, 지르코니아, 또는 이들의 혼합물 등의 캐리어 물질을 포함한다.
- <65> 촉매 활성 물질은 하나 이상의 금속 촉진제 (promotor) 또는 공촉매와 함께 존재할 수 있다. 촉진제는 관계 있는 특정 촉진제에 따라 금속 또는 금속 산화물로서 존재할 수 있다. 적합한 촉진제는 주기율표의 IIA, III B, IVB, VB, VIB 및/또는 VIIB 족 금속의 산화물, 란타늄족원소의 산화물, 및/또는 악티나이드 (actinide) 를 포함한다. 바람직하게는, 촉매는 주기율표의 IVB, VB 및/또는 VIIB 족 원소 중 하나 이상, 특히 티타늄, 지르코늄, 망간 및/또는 바나듐을 포함한다. 선택적으로 또는 금속 산화물 촉진제에 추가하여, 촉매는 주기율표의 VIIB 및/또는 VIII 족으로부터 선택된 금속 촉진제를 포함할 수 있다. 바람직한 금속 촉진제는 레늄, 백금, 및 팔라듐을 포함한다.
- <66> 가장 적합한 촉매 물질은 촉진제로서 코발트 및 지르코늄을 포함한다. 다른 가장 적합한 촉매는 촉진제로서 코발트 및 망간 및/또는 바나듐을 포함한다.
- <67> 촉진제 (존재할 경우) 는 전형적으로 캐리어 물질 100 중량부 당 0.1 ~ 60 중량부, 및 바람직하게는 캐리어 물질 100 중량부 당 0.5 ~ 40 중량부의 양으로 존재한다. 그러나, 촉진제의 최적량은 촉진제로서 작용하는 각 원소에 따라 변할 수 있는 것이 바람직할 것이다. 촉매가 촉매 활성 금속으로서의 코발트 및 촉진제로서의 망간 및/또는 바나듐을 포함할 경우, 코발트:(망간 + 바나듐) 의 원자 비는 바람직하게는 12:1 이상이다.
- <68> 리셔-트롭쉬 합성은 바람직하게는 125 ~ 350 °C, 더 바람직하게는 175 ~ 275 °C, 가장 바람직하게는 200 ~ 260 °C 의 온도에서 실행된다. 압력은 바람직하게는 5 ~ 150 bar abs., 더 바람직하게는 5 ~ 80 bar abs. 이다.
- <69> 수소 및 일산화탄소 (합성 가스) 는 전형적으로 0.4 ~ 2.5 의 물 비로 슬러리 반응기에 공급된다. 바람직하게는, 일산화탄소에 대한 수소의 물 비는 1.0 ~ 2.5 이다.
- <70> 가스의 시간당 공간 속도는 넓은 범위에서 변할 수 있고 전형적으로는 500 ~ 20,000 NI/1/h, 바람직하게는 700 ~ 10,000 NI/1/h (다공성 촉매 원소 및 그 사이의 공간에 대해) 이다.
- <71> 합성 가스의 표면 가스 속도는 촉매 구성물의 단면 (즉, 반응기의 단면에서, 냉각 튜브 및 어떤 다른 내부 요소에 의해 점유되는 단면을 뺀 단면) 에 대해 바람직하게는 0.5 ~ 50 cm/sec, 더 바람직하게는 5 ~ 35 cm/sec 이다.
- <72> 전형적으로는, 액체 생성물을 포함하는 표면 액체 속도는 0.001 ~ 4.00 cm/sec 로 유지된다. 바람직한 범위는 바람직한 작동 모드에 따라 달라지는 것이 바람직할 것이다.
- <73> 바람직한 일 실시예에 따라, 표면 액체 속도는 0.005 ~ 1.0 cm/sec 으로 유지된다.
- <74> 예 1
- <75> 방사능 가스 자취 실험으로 3 상 버블 슬러리 반응기에서 촉방향 가스 분산 계수를 결정하였다. 실험은 슬러리가 대략 5 m ~ 대략 5.5 m 의 높이로 작용하는 1.8 m 의 내부 직경 및 대략 6.5 m 의 총 높이를 갖는 반응기에서 실행하였다. 이 기둥에서, 반응기 영역은 유효 구획 직경이 대략 90 cm 가 되도록 중심으로부터 삼대각선 격벽에 의해 3 개의 구획으로 나뉘어졌다. 각 구획 내에는 90 개의 튜브 다발이 있었으며, 각 튜브의 외경은 60.33 mm 였다. 시스템은 물/질소/촉매 (기공 부피 0.324 l/kg, 입자 밀도 1350 kg/m<sup>3</sup>, 크기 40 μm) 를 사용하였다. 고체의 유지 vol.% 는 L+S 에 기초하였다. 방사능 트레이서 Ar41 이 스파저에 분사되었고, Na-섬광 검출기는 높이: H=1.6 m, H=3.0 m, 및 H=4.4 m 에서 기둥 벽을 따라 위치되었다.
- <76> 측정은 0 %, 10 %, 20 %, 및 30 % 의 상이한 슬러리 농도에서 이루어졌다.
- <77> 가스 상 분사 계수를 계산하기 위해서, 상이한 상관관계들을 본 기술에 사용한다. '가스-액체 고체 유동화 공학' p.271 (부터워드 출판, 오하이오 주립 대학교의 판 리앙-신 저, 1989) 을 참조한다. 이것은 4 명의 상이한 연구자, 구체적으로는 타웰 및 액커만 (Towell & Ackermann) 및 필드 및 데이빗슨 (Field & Davidson) 으로부터의 상관관계식을 준다. 그들의 상관관계식을 이용하여, 도 1 및 도 2 는, 관련 부분에서의 표면 질소 속도 (Ug m/s) 에 기초하여, 상이한 슬러리 농도에서의 예상 촉방향 가스 상 분산 계수에 대한 계산값을 제공한다. 필드 및 데이빗슨 상관관계에는, 측정된 가스 홀드-업 데이트 (gas-hold up date) 가 사용되었다.

<78> 그러나, 도 3 은 측정된 실제의 가스 상 분산 계수를 제공한다. 이것은 계산된 추정치와 상당히 상이하다. 표면 질소 속도가 증가함에 따라, 계산된 축방향 가스 분산 계수 값은 1, 2, 3, 또는 4 m<sup>2</sup>/s 이상까지도 증가하는 것과 달리, 도 3 에서는 본 발명에 의해 달성되는 가스 상 분산 계수는 모든 슬러리 농도에 대해 0.16 m<sup>2</sup>/s 를 초과하지 않는다. 측정값은 종래 기술에 공지되어 있는 상관관계 계산을 이용하여 예측된 값보다 분명히 훨씬 더 낮다. 이러한 이점은 가스 버블을 위한 "안내 수단" 의 역할을 하는 튜브가 반응기에 존재하기 때문이다. 훨씬 더 낮은 가스 분산 계수는 더 큰 팩릿 수를 초래하는데, 이는 반응기의 체제가 3 상 슬러리 기동에 필요한 편류 반응기로 매우 많이 치우쳐있음을 의미한다. 또한, EP 450-860 B2 를 참조하라. 반응물을 더 많으면 반응기에서의 생산성이 증가한다.

<79> 도 1 및 도 2 는 공지의 상관관계식에 기초하여 계산된 가스 상 분산 계수 그래프이고, 도 3 은 예 1 에 기재된 반응기에 기초한 가스 상 분산 계수 측정치이다.

**도면의 간단한 설명**

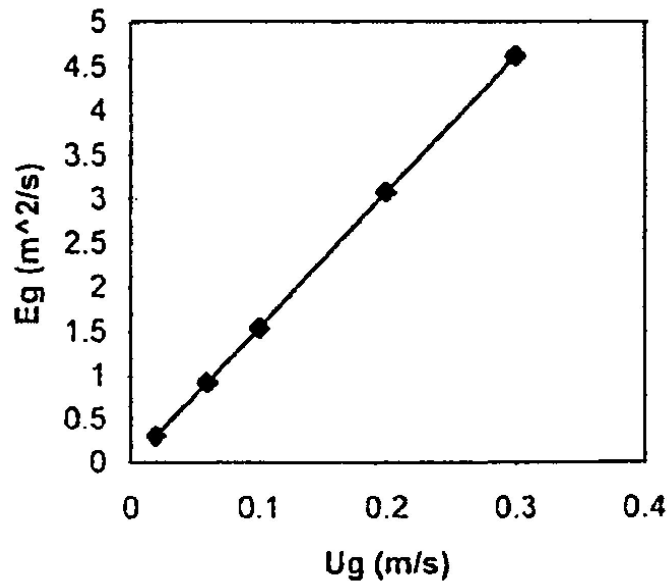
<53> 도 1 및 도 2 는 공지의 상관관계식에 기초하여 계산된 가스 상 분산 계수 그래프이다.

<54> 도 3 은 예 1 에 기재된 반응기에 기초한 가스 상 분산 계수 측정치이다.

**도면**

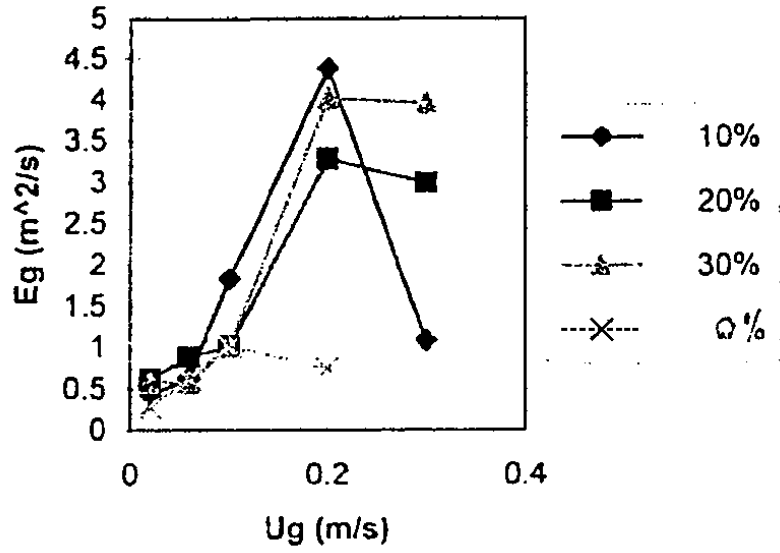
**도면1**

**타월 및 엑커만 (1972)**



도면2

필드 및 데이빗슨  
(1980)



도면3

가스 상의 분산 계수

