(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0104736
(43) 공개일자 2022년07월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 12/00 (2006.01) *B01J 8/02* (2006.01)
C01B 32/40 (2017.01) *C10K 3/02* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 12/007 (2013.01)
B01J 8/0214 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7018777
(22) 출원일자(국제) 2020년12월03일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2022년06월02일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2020/084408
(87) 국제공개번호 WO 2021/110806
국제공개일자 2021년06월10일
(30) 우선권주장
19213432.8 2019년12월04일
유럽특허청(EPO)(EP)
20201817.2 2020년10월14일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
토프쉐 에이/에스
덴마크 디케이-2800 콩겐스 렁비 할도르 토프쉐 알레 1
(72) 발명자
모르텐센 피터 묄가르트
덴마크 4000 로스킬데 토프텐겐 27
아스베르그-페테르센 킴
덴마크 3450 알레뢰드 베이가르드스파르켄 15
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인와이에스장

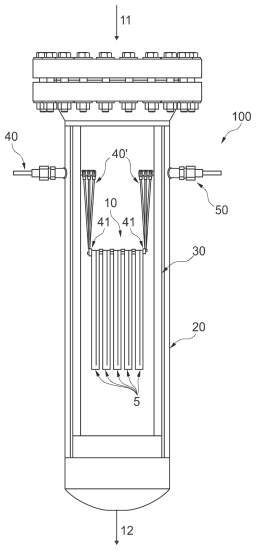
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **전기 가열 일산화탄소 반응기**

(57) 요 약

CO_2 및 H_2를 포함하는 공급원료의 CO를 포함하는 제1 생성물 가스로의 역 수성 가스 이동 반응을 수행하기 위한 반응기 시스템 및 과정이 제공되며, 이때 메탄화 반응이 역 수성 가스 이동 반응과 병행하여 일어나고, 흡열 역 수성 가스 이동 반응을 위한 열은 저항 가열에 의해 제공된다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
B01J 8/0285 (2013.01)
C01B 32/40 (2017.08)
C10K 3/026 (2013.01)
B01J 2208/00398 (2013.01)
B01J 2208/00415 (2013.01)
B01J 2208/00495 (2013.01)
B01J 2219/2434 (2013.01)
B01J 2219/2438 (2013.01)
(72) 발명자
헐트키스트 마이클
덴마크 2880 박스바에르트 랜더슬레브베이 47
클라인 로버트
덴마크 4000 로스킬데 베드스트루프베이 34
라르센 카스페르 에밀
덴마크 3050 홈레백 라베스코브 알레 108

명 세 서

청구범위

청구항 1

CO_2 및 H_2를 포함하는 공급원료로부터 CO를 포함하는 제1 생성물 가스를 생성하기 위해 역 수성 가스 이동 반응을 수행하기 위한 반응기 시스템으로서, 상기 반응기 시스템은:

- CO_2 및 H_2를 포함하는 공급원료의 공급;

- 전기 전도성 물질 및 역 수성 가스 반응과 메탄화 반응에 모두 촉매작용할 수 있는 촉매 활성 물질의 거시적 구조를 포함하는 구조화된 촉매;

- 역 수성 가스 반응과 메탄화 반응이 모두 일어나는 온도 및 압력하에 작동되도록 배열된 구조화된 촉매;

- 상기 구조화된 촉매를 수용하는 압력 쉘로서, 상기 압력 쉘은 상기 공급원료의 유입을 위한 유입구 및 생성물 가스의 유출을 위한 유출구를 포함하고, 상기 유입구는 상기 공급원료 가스가 상기 구조화된 촉매의 제1 단부에서 상기 구조화된 촉매로 들어가고 상기 생성물 가스가 상기 구조화된 촉매의 제2 단부로부터 상기 구조화된 촉매를 빠져나가도록 배치된, 압력 쉘;

- 상기 구조화된 촉매와 상기 압력 쉘 사이의 단열층;

- 상기 구조화된 촉매 및 상기 압력 쉘의 외부에 위치된 전기 전원에 전기적으로 연결된 적어도 2개의 전도체로서, 상기 전기 전원은 상기 거시적 구조를 통해서 전기 전류를 통과시킴으로써 상기 구조화된 촉매의 적어도 일부를 적어도 500℃의 온도로 가열할 수 있는 치수를 가지고, 상기 적어도 2개의 전도체는 상기 구조화된 촉매의 상기 제2 단부보다 상기 구조화된 촉매의 상기 제1 단부에 더 가까운 구조화된 촉매 상의 위치에서 구조화된 촉매에 연결되며, 구조화된 촉매는 전기 전류가 하나의 전도체에서 실질적으로 구조화된 촉매의 제2 단부로 흐르고 상기 적어도 2개의 전도체의 제2 단부로 되돌아가도록 전기 전류를 보내도록 구성된, 전도체;

- CO를 포함하는 제1 생성물 가스를 위한 유출구

를 포함하는 반응기 시스템.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 거시적 구조는 세라믹 코팅을 담지하는 것을 특징으로 하는 반응기 시스템.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 세라믹 코팅은 적어도 부분적으로 촉매 활성 물질을 담지하는 것을 특징으로 하는 반응기 시스템.

청구항 4

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서, 세라믹 코팅은 구조화된 촉매의 가장 하류 부분에서, 예컨대 제1 단부에서 제2 단부까지 구조화된 촉매의 길이를 따른 연장부의 10-100%, 바람직하게 30-100%, 및 더 바람직하게 50-100% 범위에서 촉매 활성 물질을 담지하는 것을 특징으로 하는 반응기 시스템.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 구조화된 촉매는 상기 구조화된 촉매의 제1 단부에 가장 가까이 배치된 제1 반응 구역, 및 상기 구조화된 촉매의 제2 단부에 가장 가까이 배치된 제2 반응 구역을 포함하며, 제1 반응 구역은 전체적으로 발열 반응을 가지고, 제2 반응 구역은 전체적으로 흡열 반응을 가지는 것을 특징으로 하는 반응기 시스템.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 제1 반응 구역은 제1 단부에서 제2 단부까지 구조화된 촉매 길이의 5% 내지 60%인 연장부를

갖는 것을 특징으로 하는 반응기 시스템.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 메탄의 농도는 공급원료 및 제1 생성물 가스에서보다 구조화된 촉매의 적어도 일부 내의 부분적으로 촉매작용된 공급원료에서 더 높은 것을 특징으로 하는 반응기 시스템.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 구조화된 촉매의 온도는 구조화된 촉매의 제1 단부에서 제2 단부까지 계속 증가하는 것을 특징으로 하는 반응기 시스템.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전기 전원은 상기 구조화된 촉매의 적어도 일부를 적어도 500℃, 바람직하게 적어도 600℃, 바람직하게 적어도 700℃, 바람직하게 적어도 800℃, 바람직하게 적어도 900℃, 바람직하게 적어도 1000℃, 및 가장 바람직하게 적어도 1100℃의 온도로 가열할 수 있는 치수인 것을 특징으로 하는 반응기 시스템.

청구항 10

전기 전도성 물질 및 촉매 활성 물질의 거시적 구조를 포함하는 구조화된 촉매를 수용하는 압력 쉘을 포함하는 반응기 시스템에서 CO_2 및 H_2를 포함하는 공급원료를 CO를 포함하는 제1 생성물 가스로 전환하기 위한 방법으로서; 상기 반응기 시스템에는 상기 구조화된 촉매와 상기 압력 쉘 사이에 단열이 제공되고, 상기 방법은:

- 가압된 공급원료를 제공하는 단계,

- 상기 가압된 공급원료를 상기 원료 가스가 상기 구조화된 촉매의 제1 단부에서 상기 구조화된 촉매로 들어가도록 배치된 유입구를 통해서 상기 압력 쉘에 공급하고; 공급원료가 구조화된 촉매에서 암모니아 크래킹 반응을 거치도록 허용하고 생성물 가스를 상기 압력 쉘로부터 내보내는 단계로서, 상기 생성물 가스는 상기 구조화된 촉매의 제2 단부로부터 상기 구조화된 촉매를 빠져나가는 단계;

- 역 수성 가스 이동 반응과 메탄화 반응에 모두 촉매작용할 수 있는 촉매 활성 물질을 사용하는 단계;

- 역 수성 가스 이동 반응과 메탄화 반응이 모두 일어나는 온도 및 압력하에 구조화된 촉매 상에서 공급원료가 역 수성 가스 이동 반응을 거치도록 하는 단계;

- 상기 압력 쉘로부터 생성물 가스를 내보내는 단계로서, 상기 생성물 가스는 상기 구조화된 촉매의 제2 단부로부터 상기 구조화된 촉매를 빠져나가는 단계;

- 상기 구조화된 촉매에 상기 압력 쉘의 외부에 위치된 전기 전원을 연결하는 전기 전도체를 통해 전력을 공급하고, 상기 거시적 구조를 통해서 전기 전류가 흐르도록 허용하고, 이로써 구조화된 촉매의 적어도 일부를 적어도 500℃의 온도로 가열하는 단계로서, 상기 적어도 2개의 전도체는 상기 구조화된 촉매의 상기 제2 단부보다 상기 구조화된 촉매의 상기 제1 단부에 더 가까운 구조화된 촉매 상의 위치에서 구조화된 촉매에 연결되고, 구조화된 촉매는 전기 전류가 하나의 전도체에서 실질적으로 구조화된 촉매의 제2 단부로 흐르고 상기 적어도 2개의 전도체 중 제2 전도체로 되돌아가도록 전기 전류를 보내도록 구성되며, 이로써 구조화된 촉매의 적어도 일부를 상기 공급원료가 구조화된 촉매 상에서 역 수성 가스 이동 반응을 거치기에 충분한 온도로 가열하는 단계;

- 반응기 시스템으로부터 CO를 포함하는 제1 생성물 가스를 내보내는 단계

를 포함하는 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 구조화된 촉매는 상기 구조화된 촉매의 제1 단부에 가장 가까이 배치된 제1 반응 구역, 및 상기 구조화된 촉매의 제2 단부에 가장 가까이 배치된 제2 반응 구역을 포함하며, 제1 반응 구역은 전체적으로 발열 반응을 가지고, 제2 반응 구역은 전체적으로 흡열 반응을 가지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 제1 반응 구역은 제1 단부에서 제2 단부까지 구조화된 촉매 길이의 5% 내지 60%인 연장부를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제 10 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서, 메탄의 농도는 공급원료 및 제1 생성물 가스에서보다 구조화된 촉매의 적어도 일부 내의 부분적으로 촉매작용된 공급원료에서 더 높은 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제 10 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서, 온도는 구조화된 촉매의 제1 단부에서 제2 단부까지 계속 증가하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제 10 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전기 전원은 상기 구조화된 촉매의 적어도 일부를 적어도 500℃, 바람직하게 적어도 600℃, 바람직하게 적어도 700℃, 바람직하게 적어도 800℃, 바람직하게 적어도 900℃, 바람직하게 적어도 1000℃, 및 가장 바람직하게 적어도 1100℃의 온도로 가열할 수 있는 치수인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

제 10 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서, 구조화된 촉매의 압력은 2 내지 30 bar, 바람직하게 4 내지 25 bar, 더 바람직하게 6 내지 20 bar, 더 바람직하게 7 내지 15 bar, 및 가장 바람직하게 8 내지 12 bar인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

제 10 항 내지 제 16 항에 있어서, 상기 방법은 합성가스를 포함하는 제1 생성물 가스를 개질 유닛에 공급하고 그것을 개질된 합성가스 스트림과 하나 이상의 오프-가스 스트림으로 분리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 18

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 따른 반응기 시스템에서 CO_2를 포함하는 공급원료의 역 수성 가스 이동 반응을 제1 정류-상태 반응 조건(A)으로부터 제2 정류-상태 반응 조건(B)으로 또는 반대로 빠르게 전환하기 위한 방법으로서, 상기 방법은:

상기 제1 정류-상태 반응 조건(A)에서:

- 제1 총 유량으로 반응기 시스템에 상기 공급원료를 공급하는 단계, 및

- 상기 구조화된 촉매에 상기 압력 쉘의 외부에 위치된 전기 전원을 연결하는 전기 전도체를 통해 제1 전력을 공급하고, 이로써 제1 전기 전류가 상기 전기 전도성 물질을 통해서 흐르도록 허용하며,

이로써 구조화된 촉매의 적어도 일부를 상기 공급원료가 상기 제1 정류-상태 반응 조건(A)하에 상기 구조화된 촉매에서 제1 생성물 가스로 전환되는 제1 온도로 가열하고; 상기 제1 생성물 가스는 반응기 시스템으로부터 유출되는 단계;

및 상기 제2 정류-상태 반응 조건(B)에서:

- 제2 총 유량으로 반응기 시스템에 상기 공급원료를 공급하는 단계,

- 상기 구조화된 촉매에 상기 압력 쉘의 외부에 위치된 전기 전원을 연결하는 전기 전도체를 통해 제2 전력을 공급하고, 이로써 제2 전기 전류가 상기 전기 전도성 물질을 통해서 흐르도록 허용하며,

이로써 구조화된 촉매의 적어도 일부를 상기 공급원료가 상기 제2 정류-상태 반응 조건(B)하에 상기 구조화된 촉매에서 제2 생성물 가스로 전환되는 제2 온도로 가열하고; 상기 제2 생성물 가스는 반응기 시스템으로부터 유출되는 단계

를 포함하며;

여기서 상기 제2 전기 전력은 상기 제1 전기 전력보다 높고; 및/또는 상기 제2 총 유량은 상기 제1 총 유량보다 높은, 방법.

청구항 19

제 18 항에 있어서, 상기 제1 반응 조건 A 대 상기 제2 반응 조건 B에서 총 가스 원료 유량의 비(A:B)는 적어도 1:10인 것을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 역 수성 가스 이동 반응 조건하에서 촉매의 존재하에 CO_2 및 H_2를 포함하는 공급원료로부터 가스를 생성하기 위한 반응기 시스템 및 과정에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 합성가스 제조는 전형적으로 가스 생성을 촉진하는데 필요한 에너지 집약적인 반응으로 인해 대규모 화학 플랜트에서 수행된다. 이것은 소규모 제조를 어렵게 만든다. 합성가스의 독성(특히 일산화탄소 함량으로 인한)은 추가로 합성가스의 저장을 어렵게 만들고 상당한 위험을 부과한다.

[0003] 합성가스 제조를 위한 쉽게 저장가능한 반응물을 사용하여 최소한의 작업자 투입이 필요한 비교적 간단한 제조 설정을 사용하는 소형 플랜트에서 맞춤형(on-demand) 합성가스 제조에 대한 필요가 있다.

[0004] 흡열 촉매 반응을 수행하기 위한 시스템 및 방법은 함께 계류중인 특허출원 PCT/EP2019/062424에 설명된다.

[0005] 또한, 현재 대기 중으로의 이산화탄소 배출을 줄이기 위한 목적으로 역 수성 가스 이동 반응과 같이 이산화탄소를 포집하여 활용할 수 있는 공정에 대한 관심이 높다. 따라서, 현재 역 수성 가스 이동 반응을 수행하기 위한 개선된 반응기 및 방법에 대한 상당한 요구가 있다. 생성된 합성가스는, 예를 들어 Ficsher-Tropsch 합성을 통해 메탄올 및 합성 연료를 포함하는 다양한 용도에 활용될 수 있다.

발명의 내용

[0006] 제1 양태에서, 본 발명은 CO_2 및 H_2를 포함하는 공급원료로부터 CO를 포함하는 제1 생성물 가스를 생성하기 위해 역 수성 가스 이동 반응을 수행하기 위한 반응기 시스템을 제공하며, 상기 반응기 시스템은:

[0007] - CO_2 및 H_2를 포함하는 공급원료의 공급;

[0008] - 전기 전도성 물질 및 역 수성 가스 이동 반응과 메탄화 반응에 모두 촉매작용할 수 있는 촉매 활성 물질의 거시적 구조를 포함하는 구조화된 촉매;

[0009] - 역 수성 가스 반응과 메탄화 반응이 모두 일어나는 온도 및 압력하에 작동되도록 배열된 구조화된 촉매;

[0010] - 상기 구조화된 촉매를 수용하는 압력 쉘로서, 상기 압력 쉘은 상기 공급원료의 유입을 위한 유입구 및 생성물 가스의 유출을 위한 유출구를 포함하고, 상기 유입구는 상기 공급원료 가스가 상기 구조화된 촉매의 제1 단부에서 상기 구조화된 촉매로 들어가고 상기 생성물 가스가 상기 구조화된 촉매의 제2 단부로부터 상기 구조화된 촉매를 빠져나가도록 배치된, 압력 쉘;

[0011] - 상기 구조화된 촉매와 상기 압력 쉘 사이의 단열층;

[0012] - 상기 구조화된 촉매 및 상기 압력 쉘의 외부에 위치된 전기 전원에 전기적으로 연결된 적어도 2개의 전도체로서, 상기 전기 전원은 상기 거시적 구조를 통해서 전기 전류를 통과시킴으로써 상기 구조화된 촉매의 적어도 일부를 적어도 500℃의 온도로 가열할 수 있는 치수를 가지고, 상기 적어도 2개의 전도체는 상기 구조화된 촉매의 상기 제2 단부보다 상기 구조화된 촉매의 상기 제1 단부에 더 가까운 구조화된 촉매 상의 위치에서 구조화된 촉매에 연결되며, 구조화된 촉매는 전기 전류가 하나의 전도체에서 실질적으로 구조화된 촉매의 제2 단부로 흐르고 상기 적어도 2개의 전도체의 제2 단부로 되돌아가도록 전기 전류를 보내도록 구성된, 전도체;

[0013] - CO를 포함하는 제1 생성물 가스를 위한 유출구

[0014] 를 포함한다.

[0015] 추가의 양태에서, 전기 전도성 물질 및 촉매 활성 물질의 거시적 구조를 포함하는 구조화된 촉매를 수용하는 압력 쉘을 포함하는 반응기 시스템에서 CO_2 및 H_2를 포함하는 공급원료를 CO를 포함하는 제1 생성물 가스로 전환하기 위한 과정이 제공되며; 상기 반응기 시스템에는 상기 구조화된 촉매와 상기 압력 쉘 사이에 단열이 제공되고, 상기 과정은:

[0016] - 가압된 공급원료를 제공하는 단계,

[0017] - 상기 가압된 공급원료를 상기 원료 가스가 상기 구조화된 촉매의 제1 단부에서 상기 구조화된 촉매로 들어가도록 배치된 유입구를 통해서 상기 압력 쉘에 공급하고; 공급원료가 구조화된 촉매에서 암모니아 크래킹 반응을 거치도록 허용하고 생성물 가스를 상기 압력 쉘로부터 내보내는 단계로서, 상기 생성물 가스는 상기 구조화된 촉매의 제2 단부로부터 상기 구조화된 촉매를 빠져나가는 단계;

[0018] - 역 수성 가스 이동 반응과 메탄화 반응에 모두 촉매작용할 수 있는 촉매 활성 물질을 사용하는 단계;

[0019] - 역 수성 가스 이동 반응과 메탄화 반응이 모두 일어나는 온도 및 압력하에 구조화된 촉매 상에서 공급원료가 역 수성 가스 이동 반응을 거치도록 하는 단계;

[0020] - 상기 압력 쉘로부터 생성물 가스를 내보내는 단계로서, 상기 생성물 가스는 상기 구조화된 촉매의 제2 단부로부터 상기 구조화된 촉매를 빠져나가는 단계;

[0021] - 상기 구조화된 촉매에 상기 압력 쉘의 외부에 위치된 전기 전원을 연결하는 전기 전도체를 통해 전력을 공급하고, 상기 거시적 구조를 통해서 전기 전류가 흐르도록 허용하고, 이로써 구조화된 촉매의 적어도 일부를 적어도 500℃의 온도로 가열하는 단계로서, 상기 적어도 2개의 전도체는 상기 구조화된 촉매의 상기 제2 단부보다 상기 구조화된 촉매의 상기 제1 단부에 더 가까운 구조화된 촉매 상의 위치에서 구조화된 촉매에 연결되고, 구조화된 촉매는 전기 전류가 하나의 전도체에서 실질적으로 구조화된 촉매의 제2 단부로 흐르고 상기 적어도 2개의 전도체 중 제2 전도체로 되돌아가도록 전기 전류를 보내도록 구성되며, 이로써 구조화된 촉매의 적어도 일부를 상기 공급원료가 구조화된 촉매 상에서 역 수성 가스 이동 반응을 거치기에 충분한 온도로 가열하는 단계;

[0022] - 반응기 시스템으로부터 CO를 포함하는 제1 생성물 가스를 내보내는 단계

[0023] 를 포함한다.

[0024] 추가의 양태에서, 본원에 제시된 반응기 시스템에서 CO_2 및 H_2를 포함하는 공급원료의 역 수성 가스 이동 반응을 제1 정류-상태 반응 조건(A)으로부터 제2 정류-상태 반응 조건(B)으로 또는 반대로 빠르게 전환하기 위한 방법이 제공되며, 상기 방법은:

[0025] 상기 제1 정류-상태 반응 조건(A)에서:

[0026] - 제1 총 유량으로 반응기 시스템에 상기 공급원료를 공급하는 단계, 및

[0027] - 상기 구조화된 촉매에 상기 압력 쉘의 외부에 위치된 전기 전원을 연결하는 전기 전도체를 통해 제1 전력을 공급하고, 이로써 제1 전기 전류가 상기 전기 전도성 물질을 통해서 흐르도록 허용하며,

[0028] 이로써 구조화된 촉매의 적어도 일부를 상기 공급원료가 상기 제1 정류-상태 반응 조건(A)하에 상기 구조화된 촉매에서 제1 생성물 가스로 전환되는 제1 온도로 가열하고; 상기 제1 생성물 가스는 반응기 시스템으로부터 유출되는 단계;

[0029] 및 상기 제2 정류-상태 반응 조건(B)에서:

[0030] - 제2 총 유량으로 반응기 시스템에 상기 공급원료를 공급하는 단계,

[0031] - 상기 구조화된 촉매에 상기 압력 쉘의 외부에 위치된 전기 전원을 연결하는 전기 전도체를 통해 제2 전력을 공급하고, 이로써 제2 전기 전류가 상기 전기 전도성 물질을 통해서 흐르도록 허용하며,

[0032] 이로써 구조화된 촉매의 적어도 일부를 상기 공급원료가 상기 제2 정류-상태 반응 조건(B)하에 상기 구조화된 촉매에서 제2 생성물 가스로 전환되는 제2 온도로 가열하고; 상기 제2 생성물 가스는 반응기 시스템으로부터 유출되는 단계

[0033] 를 포함하며;

[0034] 여기서 상기 제2 전기 전력은 상기 제1 전기 전력보다 높고; 및/또는 상기 제2 총 유량은 상기 제1 총 유량보다 높다.

[0035] 본 발명의 추가의 양태들이 하기 상세한 설명, 실시예 및 첨부된 청구항들에 제시된다.

도면의 간단한 설명

[0036] 도 1a는 거시적 구조의 어레이를 포함하는 구조화된 촉매를 가진 본 발명 반응기 시스템의 한 구체예의 단면을 도시한다.

도 1b는 압력 쉘 및 단열층의 일부가 제거된 도 1a의 반응기 시스템을 도시한다.

도 2는 반응기 시스템의 일부의 확대도이다.

도 3a 및 3b는 구조화된 촉매를 포함하는 본 발명 반응기 시스템의 한 구체예의 모식적 단면을 도시한다.

도 4 및 5는 각각 위와 옆에서 본 거시적 구조의 어레이를 가진 구조화된 촉매의 한 구체예를 도시한다.

도 6은 본 발명의 구조화된 촉매의 한 구체예를 도시한다.

도 7 및 8은 전도체를 가진 구조화된 촉매의 구체예들을 도시한다.

도 9는 33.3% CO_2 및 66.67% H_2의 공급원료를 사용했을 때 29 barg에서 온도의 함수로서 CO_2 및 H_2의 역 수성 가스 이동 및 메탄화 반응에 따른 평형 조성을 도시한다.

도 10은 반응기 시스템 및 공급원료 제조를 포함하는 공정의 실시형태를 도시한다.

도 11은 공급원료 제조, 반응기 시스템, 플래시 분리 및 CO_2 제거를 포함하는 개질 유닛, 및 오프-가스 스트림의 재순환을 포함하는 공정의 실시형태를 도시한다.

도 12는 공급원료 제조, 반응기 시스템, 플래시 분리 및 막을 포함하는 개질 유닛, 및 오프-가스 스트림의 재순환을 포함하는 공정의 실시형태를 도시한다.

도 13은 공급원료 제조, 반응기 시스템, 플래시 분리, CO_2 제거 및 냉각 상자를 포함하는 개질 유닛, 및 오프-가스 스트림의 재순환을 포함하는 공정의 실시형태를 도시한다.

도 14는 본 발명에 따른 반응기 시스템의 실시형태를 사용한 시험으로부터의 실험 데이터를 도시한다.

도 15는 본 발명에 따른 반응기 시스템의 실시형태를 시뮬레이션한 시뮬레이션 데이터를 도시한다.

도 16a는 본 발명에 따른 반응기 시스템의 실시형태를 시뮬레이션한 시뮬레이션 데이터를 도시한다.

도 16b는 본 발명에 따른 반응기 시스템의 실시형태를 시뮬레이션한 시뮬레이션 데이터를 도시한다.

도 17은 본 발명에 따른 반응기 시스템의 실시형태를 시뮬레이션한 시뮬레이션 데이터를 도시한다.

도 18은 본 발명에 따른 반응기 시스템의 실시형태를 사용한 시험으로부터의 실험 데이터를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 전기 가열은 맞춤형 합성가스 제조를 위해 역 수성 가스 이동 촉매를 빠르게 가열하기 위한 해결책을 제공한다. 이것은 예를 들어 다른 촉매층들의 개시 또는 종료를 위해 화학 플랜트에서 수소의 빠른 생성을 허용한다. 화학 플랜트에 대한 긴급한 수소 요구는 종종 수송 시나리오 동안 발생하는데, 플랜트의 안전한 종료가 촉발되고, 민감한 장비나 재료가 보호 분위기에서 보호될 필요가 있기 때문이다. 민감한 재료의 예들은 촉매 물질일 수 있다. 이것은 예를 들어 화학 플랜트에서 합성가스의 빠른 제조를 허용함으로써 이들 분자로부터 다른 화학 반응들을 촉진할 수 있다. 이러한 반응의 예는 메탄올, 포스겐, 아세트산, 및 옥소-알코올을 포함한다. 또한, 이 해결책은 합성가스 제조를 위한 쉽게 저장가능한 반응물을 사용하여 최소한의 작업자 투입이 필요한 비교적 간단한 제조 설정을 사용하여 소형 플랜트에서 맞춤형 수소 제조를 허용한다. 또한, 이 방법은 풍력 또는 태양열과 같은 재생가능한 전기 공급원으로부터의 전기 에너지 가용성의 변동에 따른 맞춤형 합성가스 제조를 위한 해결책을 제공한다.

[0038] 본 기술은 전기 가열 반응기가 메탄화 및 역 수성 가스 이동 반응 조건하에 맞춤형 접근법으로 컴팩트한 설계에

서 CO_2 및 H_2로부터 합성가스를 제조하는 작업을 용이하게 하는 방식을 설명한다.

[0039] 역 수성 가스 이동 반응이 이용된다:

[0040] CO_2 (g) + H_2 (g) <-> H_2O (g) + CO (g)

[0041] 하기의 메탄화 반응과 조합된다:

[0042] CO (g) + $3H_2$ (g) <-> H_2O (g) + CH_4 (g)

[0043] 전형적으로, 니켈(Ni) 또는 귀금속을 포함하는 촉매 활성 물질을 가진 촉매가 사용될 수 있다.

[0044] 모노리스 촉매를 사용하는 컴팩트한 전기 반응기는 쉽게 작동될 수 있고, 필요한 경우 가스를 생성하기 위해 손쉬운 개시 원리를 이용할 수 있다. 이것은 가스가 필요한 양으로만 생성될 수 있고 가스 저장이 거의 필요하지 않으며 가스의 수송이 감소되거나 완전히 제거되는 상대적으로 적은 비용의 플랜트를 제공한다. 메탄화 및 역 수성 가스 이동 반응의 간단한 반응기 장비와 간단한 작동은 비국소적 플랜트에서 가스 생성을 매력적으로 만들며, 이것은 가스 취급 위험을 감소시킨다.

[0045] 추가로, 열원으로서 전기의 사용은 빠른 개시 및 종료를 허용한다(몇 분 또는 몇 시간 내의). 대시 상태에서 가스 생성으로 그리고 반대로의 이러한 거의 순간적인 전환은 또한 가스 저장에 대한 필요를 감소시킨다.

[0046] 본 발명은 CO_2 및 H_2를 포함하는 공급원료로부터 CO를 포함하는 제1 생성물 가스의 제조를 위해 역 수성 가스 이동 반응을 수행하기 위한 반응기 시스템에 관한 것이며, 상기 반응기 시스템은:

[0047] - CO_2 및 H_2를 포함하는 공급원료의 공급;

[0048] - 전기 전도성 물질 및 역 수성 가스 이동 반응과 메탄화 반응에 모두 촉매작용할 수 있는 촉매 활성 물질의 거시적 구조를 포함하는 구조화된 촉매;

[0049] - 역 수성 가스 반응과 메탄화 반응이 모두 일어나는 온도 및 압력하에 작동되도록 구성된 구조화된 촉매;

[0050] - 상기 구조화된 촉매를 수용하는 압력 쉘로서, 상기 압력 쉘은 상기 공급원료의 유입을 위한 유입구 및 생성물 가스의 유출을 위한 유출구를 포함하고, 상기 유입구는 상기 공급원료가 상기 구조화된 촉매의 제1 단부에서 상기 구조화된 촉매로 들어가고 상기 생성물 가스가 상기 구조화된 촉매의 제2 단부로부터 상기 구조화된 촉매를 빠져나가도록 배치된, 압력 쉘;

[0051] - 상기 구조화된 촉매와 상기 압력 쉘 사이의 단열층;

[0052] - 상기 구조화된 촉매 및 상기 압력 쉘의 외부에 위치된 전기 전원에 전기적으로 연결된 적어도 2개의 전도체로서, 상기 전기 전원은 상기 거시적 구조를 통해서 전기 전류를 통과시킴으로써 상기 구조화된 촉매의 적어도 일부를 적어도 500℃의 온도로 가열할 수 있는 치수를 가지고, 상기 적어도 2개의 전도체는 상기 구조화된 촉매의 상기 제2 단부보다 상기 구조화된 촉매의 상기 제1 단부에 더 가까운 구조화된 촉매 상의 위치에서 구조화된 촉매에 연결되며, 구조화된 촉매는 전기 전류가 하나의 전도체에서 실질적으로 구조화된 촉매의 제2 단부로 흐르고 상기 적어도 2개의 전도체의 제2 단부로 되돌아가도록 전기 전류를 보내도록 구성된, 전도체;

[0053] - CO를 포함하는 제1 생성물 가스를 위한 유출구

[0054] 를 포함한다.

[0055] 역 수성 가스 이동 반응에서, 이전에는 역 수성 가스 이동 반응과 병행하여 메탄화가 일어나는 것을 제한하는 것이 목적이었는데, 이것은 전형적으로 메탄화에 대한 반응 동력학이 이 반응에 종래에는 비반응성인 촉매 상에서 증가하는 온도인 500℃를 초과하는 온도가 될 때 문제가 되었다. 이러한 메탄화는 바람직하지 않은 부반응이며, 이것은 공정 가스의 수율을 감소시키고, 일반적으로 메탄화를 가능한 많이 피하거나 감소시키려고 시도하고 있다. 본 발명은 본 발명에서 사용된 것과 같은 반응기 타입에서 더 이상 메탄화 반응을 피할 필요 없이 이러한 고온에서도 역 수성 가스 이동 반응을 작동시키는 것이 가능하다는 인식에 기초하며, 형성된 메탄은 이어서 역 메탄화 반응에서 수소, CO_2 및 CO로 전환된다. 또한, 본 발명은 이것이 가능하기 위한 사전조건이 역 수성 가스 이동과 메탄화에 모두 촉매작용할 수 있는 촉매가 사용되는 것이라는 인식에 기초한다.

[0056] 역 수성 가스 이동 반응기의 중심 양태는 CO의 탄소로의 추가 반응을 피하면서 CO_2의 CO로의 전환을 촉진하는

것이다. 이 탄소는 촉매 상에 형성된 탄소 또는 금속 더스팅이라고 하는 금속 부분에 형성된 탄소의 형태일 수 있다. CO2가 CO로 전환될 때 고려되어야 하는 중심 탄소 형성 반응은 Boudouard 반응 및 CO 환원 반응이며, 각각 다음과 같이 주어진다:

[0057] $2\ CO\ (g) \leftrightarrow CO_2\ (g) + C\ (s)$

[0058] $CO\ (g) + H_2\ (g) \leftrightarrow H_2O\ (g) + C\ (s)$

[0059] 두 반응은 모두 발열 반응이고, 따라서 저온에서 유리하다. 특히 CO 환원 반응은 역 수성 가스 이동 반응을 촉진할 때 상당한 문제가 될 수 있는데, 이 때문에 역 수성 가스 이동 반응기는 원료에 H_2O가 거의 내지는 전혀 없어야 하고, 이것은 역 수성 가스 이동 반응에 따른 전환에 대한 가능성을 감소시킨다. 그러나, 이것은 또한 역 수성 가스 이동 반응기의 제1 부분에서 CO 환원 반응을 통한 탄소 형성의 가능성이 높다는 것을 의미하며, 이것은 높은 H_2 부분 압력과 낮은 H_2O 부분 압력의 조합이 이 반응을 위한 높은 추진력을 제공하기 때문이다. 이와 관련하여, 하기 반응식에 따라서 메탄화 반응이 병행하여 일어나도록 허용하는 것이 유익하다:

[0060] $CO\ (g) + 3\ H_2 \leftrightarrow CH_4\ (g) + H_2O\ (g)$

[0061] 이 반응은 형성된 CO의 부분 압력을 감소시키고 H_2O의 부분 압력을 증가시키며, 두 양태 모두 CO 환원 반응이 일어날 가능성을 효과적으로 감소시킨다. 추가로, 메탄화 반응이 또한 일어나는 경우에는 CO 환원 반응으로 인해 촉매 상에 탄소가 형성될 위험이 감소되는데, 이것은 흡수된 탄소 원자의 관점에서 촉매 반응 메커니즘이 메탄화 반응식의 중간 단계이기 때문이다(H.S. Bengaard, J.K. Norskov, J. Sehested, B.S. Clausen, L.P. Nielsen, A.M. Molenbroek, J.R. Rostrup-Nielsen, "Steam Reforming and Graphite Formation on Ni Catalysts", Journal of Catalysis, Volume 209, Issue 2, 2002, Pages 365-384 참조). 이것은 촉매 표면에 형성된 C 원자가 탄소층으로 중합되는 대신 메탄으로 수소화될 수 있다는 것을 의미한다. 이것은 기능적 촉매의 디자인에 이점을 제공한다. 마지막으로, 역 수성 가스 이동 반응기에서 메탄화의 동시 발생은 시스템을 가열할 수 있는 화학 에너지의 방출을 가져오고, 메탄화가 발열 반응이므로 결과적으로 온도가 증가한다.

[0062] CO 환원 반응도 발열 반응이기 때문에 메탄화 반응에 의해 발생한 온도 증가는 CO 환원 반응의 가능성을 감소시키고, 온도가 특정 수준까지 상승했을 때는 CO 환원 반응의 가능성이 전혀 존재하지 않을 것이다.

[0063] 이 정확한 수준은 특정 반응물 농도, 입구 온도, 및 압력에 의존할 것이며, 전형적으로 600-800℃의 범위인데, 이 온도 위에서는 CO 환원 반응이 일어날 가능성이 없다. 메탄화 반응에 의해 발생한 발열은 탄소 형성이 일어날 수 있는 장소인 구조화된 촉매의 표면의 촉매의 활성 부위에서 최고 온도 상승을 제공할 것이다. 결과적으로, 이 발열은 탄소 형성 가능성을 감소시키는데 상당히 긍정적인 효과를 가진다.

[0064] 종합하면, 본 발명의 구성형태는 촉매나 금속 표면에서 탄소 형성 부반응 없이 반응기 시스템 내에서 역 수성 가스 이동 반응 및 메탄화 반응을 촉진하는 것을 허용하며, 직관과는 반대로 메탄화 반응은 이러한 부반응을 완화시킨다. 상대적으로 낮은 입구 온도에서 500℃ 초과, 바람직하게 800℃ 초과, 및 더욱더 바람직하게 900℃ 또는 1000℃ 초과의 매우 높은 생성물 가스 온도로 온도 증가를 허용하는 반응기 시스템의 특정한 구성형태는 메탄화 반응으로부터 형성된 결과의 메탄이 약 600-800℃를 초과할 때 반응기의 제1 부분에서 일어날 것임을 의미하며, 이 메탄은 역 메탄화 반응에 의해 다시 CO_2 및 H_2의 생성물로 전환되기 시작할 것이다. 이 구성형태는 CO 환원이 문제가 되는 온도 영역에서 CO의 일부를 제거하고 촉매층 내에서 일부 H_2O를 생성하는 것을 허용하고, 이후 탄소 가능성이 적거나 없는 고온 구역에서 CO의 재생성을 허용한다. 효과적으로, 높은 생성물 가스 온도의 이용은 반응 구역을 따른 어디에선가 메탄이 피크 농도를 가짐에도 불구하고 최종 생성물은 매우 낮은 메탄 농도에서 전달될 수 있음을 의미한다. 한 실시형태에서, 반응기 시스템은 원료에 메탄이 없거나 거의 없는 상태에서 그리고 생성물 가스에 메탄이 거의 없는 상태에서 작동되며, 이때 반응 구역 내에서 메탄 농도의 피크는 원료 및/또는 생성물 가스에서보다 높다. 일부 경우, 반응 구역 내에서 이 피크 메탄 농도는 입구 및 출구 메탄 농도보다 몇 배 더 높을 수 있다.

[0065] 본 발명의 반응기 시스템의 한 실시형태에서, 구조화된 촉매는 상기 구조화된 촉매의 제1 단부에 가장 가까이 배치된 제1 반응 구역 및 상기 구조화된 촉매의 제2 단부에 가장 가까이 배치된 제2 반응 구역을 가지며, 제1 반응 구역은 전체적으로 발열 반응을 가지고, 제2 반응 구역은 전체적으로 흡열 반응을 가진다. 바람직하게, 상기 제1 반응 구역은 제1 단부에서 제2 단부까지 구조화된 촉매 길이의 5% 내지 60%인 연장부를 가진다. 여기서 반응 구역은 촉매 영역을 통한 유로를 따라서 평가되었을 때 메탄화 및 역 수성 가스 이동 반응에 촉매작용

하는 반응기 시스템의 부피를 의미한다.

[0066] 본 발명의 반응기 시스템에서 역 수성 가스 이동과 메탄화에 대한 조합된 활성은 반응기 내에서 반응이 반응기 시스템의 제1 부분에서 발열 반응으로서 시작하여 반응기 시스템의 출구를 향해서 흡열 반응으로서 종료한다는 것을 말한다. 이것은 차단 흐름 반응기 시스템의 일반적인 열 균형에 따라서 반응 동안 첨가되거나 제거된 반응열(Q_r)과 관련된다:

[0067] $$F \cdot C_{pm} \cdot dT/dV = Q_{add}+Q_r = Q_{add}+\sum(-\Delta_r H_i) \cdot (-r_i)$$

[0068] 여기서 F는 공정 가스의 유속, C_{pm}는 열 용량, V는 반응 구역 부피, T는 온도, Q_{add}는 주변으로부터의 에너지 공급/제거, Q_r은 부피 내에서 촉진된 모든 화학 반응의 합으로서 주어진 화학 반응과 관련되고 주어진 반응의 반응 엔탈피와 반응 속도의 곱으로서 계산된 에너지 공급/제거이다. 본 발명의 반응기 시스템의 한 실시형태에서, 압력 쉘의 입구에서 공급원료의 온도는 200℃ 내지 500℃, 바람직하게 200℃ 내지 400℃이다.

[0069] 본 발명의 반응기 시스템의 한 실시형태에서, 메탄의 농도는 공급원료 및 제1 생성물 가스보다 구조화된 촉매의 적어도 일부 내에서 부분적으로 촉매작용된 공급원료에서 더 높다.

[0070] 본 발명의 반응기 시스템의 한 실시형태에서, 구조화된 촉매의 온도는 구조화된 촉매의 제1 단부에서 제2 단부까지 계속 증가한다.

[0071] 반응기 시스템의 레이아웃은 입구에서 반응기 시스템에 가압된 공급원료를 공급하고 이 가스를 반응기 시스템의 압력 쉘로 보내는 것을 허용한다. 한 실시형태에서, 가압된 공급원료는 하나 이상의 압축기에서 공급원료(들)를 가압함으로써 제공된다. 다른 실시형태에서, 가압된 공급원료는 상이한 공정으로부터의 수입된 가스 스트림으로서 제공된다. 압력 쉘 내에서 단열층 및 비활성 물질의 구성형태는 구조화된 촉매를 통해서 공급원료를 보내도록 구성되며, 거기서 촉매 물질과 접촉하게 되고, 촉매 활성 물질이 메탄화 및 역 수성 가스 이동 반응을 촉진할 것이다. 추가로, 구조화된 촉매의 가열은 흡열 반응에 필요한 열을 공급할 것이다. 가열된 구조화된 촉매로부터의 생성물 가스는 반응기 시스템 출구로 인도된다.

[0072] 촉매 활성 물질과 전기 전도성 물질의 근접성은 저항 가열된 전기 전도성 물질로부터 근접한 열 전도에 의해 촉매 활성 물질의 효과적인 가열을 가능하게 한다. 따라서, 저항 가열 과정의 중요한 특징은 열 전도, 대류 및 복사를 통해 외부 열원으로부터 공급되는 대신, 에너지가 물체 자체 내부에서 공급된다는 것이다. 또한, 반응기 시스템의 가장 고온인 부분은 반응기 시스템의 압력 쉘 내에 있을 것이다. 바람직하게, 전기 전원 및 구조화된 촉매는 구조화된 촉매의 적어도 일부가 적어도 500℃, 바람직하게 적어도 900℃의 온도에 도달하게 하는 치수이다. 전기 전도성 물질의 표면적은 주어진 작동 조건에서 특정 반응에 맞게 재단될 수 있다.

[0073] 전기 전도성 물질은 적합하게 거시적 구조이다. 본원에서 사용된 용어 "거시적 구조"는 확대 장치 없이 육안으로 볼 수 있는 충분한 크기의 구조를 의미한다. 거시적 구조의 치수는 전형적으로 센티미터 또는 심지어 미터의 범위이다. 거시적 구조의 치수는 유익하게 구조화된 촉매를 수용하는 압력 쉘의 내부 치수에 적어도 부분적으로 상응하도록 되며, 이로써 단열층과 전도체를 위한 공간이 절약된다. 2m 또는 5m와 같은, 외부 치수 중 적어도 하나가 미터 범위를 갖는 거시적 구조의 어레이를 제공하기 위해 둘 이상의 거시적 구조가 연결될 수 있다. 이러한 둘 이상의 거시적 구조는 "거시적 구조의 어레이"로 표시될 수 있다. 이 경우, 거시적 구조의 어레이의 치수는 유익하게 구조화된 촉매를 수용하는 압력 쉘의 내부 치수에 적어도 부분적으로 상응하도록 된다(단열층을 위한 공간 절약). 거시적 구조의 고려가능한 어레이는 0.1 내지 $10m^3$ 또는 훨씬 더 큰 부피를 가질 수 있다. 구조화된 촉매는 단일 거시적 구조 또는 거시적 구조의 어레이를 포함할 수 있고, 거시적 구조(들)는 촉매 활성 물질을 담지하는 세라믹 코팅을 담지한다. 거시적 구조의 어레이에서, 거시적 구조는 서로 전기적으로 연결될 수 있다; 그러나, 대안으로서, 거시적 구조는 서로 전기적으로 연결되지 않는다. 따라서, 구조화된 촉매는 서로 인접하여 위치된 둘 이상의 거시적 구조를 포함할 수 있다. 거시적 구조(들)는 압출 및 소결된 구조 또는 3D 프린트된 구조일 수 있다. 3D 프린트된 거시적 구조는 후속 소결을 거칠 수 있거나 아닐 수 있다.

[0074] 거시적 구조의 물리적 치수는 임의의 적절한 치수일 수 있다; 따라서, 높이가 거시적 구조의 너비보다 적을 수 있거나 또는 반대일 수 있다.

[0075] 거시적 구조는 세라믹 코팅을 담지할 수 있고, 세라믹 코팅은 촉매 활성 물질을 담지할 수 있다다. 용어 "세라믹 코팅을 담지하는 거시적 구조"는 거시적 구조가 거시적 구조의 표면의 적어도 일부에서 세라믹 코팅에 의해

코팅된 것을 의미한다. 따라서, 이 용어는 거시적 구조의 모든 표면이 세라믹 코팅에 의해 코팅된 것을 의미하지는 않는다; 특히, 적어도 전도체에 전기적으로 연결된 거시적 구조의 부분은 코팅을 갖지 않는다. 코팅은 구조에 기공이 있는 세라믹 물질일 수 있고, 이것은 코팅 위와 내부에 촉매 활성 물질을 담지하는 것을 허용한다. 유익하게, 촉매 활성 물질은 약 2nm 내지 약 250nm 범위의 크기를 가진 촉매 활성 입자를 포함한다. 세라믹 코팅으로 코팅된 전기 전도성 물질의 비율, 세라믹 코팅의 종류 및 구조, 및 촉매 활성 촉매 물질의 양 및 조성은 주어진 작동 조건에서 특정 반응에 맞게 재단될 수 있다.

[0076] 바람직하게, 거시적 구조는 분말화된 금속 입자와 바인더의 혼합물을 압출된 구조로 압출하고, 이어서 압출된 구조를 소결함으로써 제작되었으며, 이로써 부피당 높은 기하 표면적을 가진 물질이 제공된다. 바람직하게, 압출된 구조는 거시적 구조를 제공하기 위해 환원 분위기에서 소결된다. 대안으로서, 거시적 구조는 금속 첨가 제조 용융 과정, 즉 3D 프린팅 과정에서 3D 프린트되며, 이것은 분말층 융합 또는 직접 에너지 부착 과정과 같이 후속 소결을 필요로 하지 않는다. 이러한 분말층 융합 또는 직접 에너지 부착 과정의 예들은 레이저 빔, 전자 빔 또는 플라즈마 3D 프린팅 과정이다. 다른 대안으로서, 거시적 구조는 바인더-기반 금속 첨가 제조 과정 및 제1 온도 T_1에서 비-산화 분위기에서의 후속 소결에 의해 3D 금속 구조로서 제조될 수 있었으며, 여기서 $T_1 > 1000℃$이고, 이로써 거시적 구조가 제공된다.

[0077] 촉매 활성 물질을 함유할 수 있는 세라믹 코팅이 거시적 구조 위에 제공될 수 있고, 이후 산화 분위기에서 2차 소결이 수행되고, 이로써 세라믹 코팅과 거시적 구조 사이에 화학적 결합이 형성된다. 대안으로서, 촉매 활성 물질은 2차 소결 후 세라믹 코팅 위에 함침될 수 있다. 세라믹 코팅과 거시적 구조 사이에 화학적 결합이 형성된 경우, 전기 가열된 거시적 구조와 세라믹 코팅에 의해 담지된 촉매 활성 물질 사이에 특히 높은 열 전도성이 가능하며, 이것은 열원과 구조화된 촉매의 촉매 활성 물질 사이에 가까운 거의 직접적인 접촉을 제공한다. 열원과 촉매 활성 물질 사이의 근접성으로 인해 열 전달이 효과적이며, 이로써 구조화된 촉매가 매우 효과적으로 가열될 수 있다. 따라서, 반응기 시스템 부피당 가스 처리의 측면에서 컴팩트한 반응기 시스템이 가능하고, 따라서 구조화된 촉매를 수용하는 반응기 시스템이 컴팩트해질 수 있다.

[0078] 본원에서 사용된 용어 "3D 프린트" 또는 "3D 프린팅"은 금속 첨가 제조 과정을 의미한다. 이러한 금속 첨가 제조 과정은 3차원 물체를 생성하기 위해 컴퓨터 제어하에 물질이 구조로 연결되는 3D 프린팅 과정들을 포함하며, 이때 구조는, 예를 들어 소결에 의해 고화되어야 하고, 이로써 거시적 구조가 제공된다. 또한, 이러한 금속 첨가 제조 과정은 분말층 융합 또는 직접 에너지 부착 과정과 같은 후속 소결이 필요하지 않은 3D 프린팅 과정을 포함한다. 이러한 분말층 융합 또는 직접 에너지 부착 과정의 예들은 레이저 빔, 전자 빔 또는 플라즈마 3D 프린팅 과정이다.

[0079] 반응기 시스템은 노를 필요로 하지 않으며, 이것은 전체 반응기 크기를 상당히 감소시킨다.

[0080] 한 실시형태에서, 전기 전도성 물질은 Fe, Ni, Cu, Co, Cr, Al, Si 및 이들의 합금으로 구성되는 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소이다. 이러한 합금은 Mn, Y, Zr, C, Co, Mo 또는 이들의 조합과 같은 추가의 원소를 포함할 수 있다. 바람직하게, 전기 전도성 물질은 Fe, Cr, Al 또는 이들의 합금을 포함한다. 이러한 합금은 Si, Mn, Y, Zr, C, Co, Mo 또는 이들의 조합과 같은 추가의 원소를 포함할 수 있다. 바람직하게, 촉매 활성 물질은 2nm 내지 250nm의 크기를 가진 입자이다. 바람직하게, 전도체 및 전기 전도성 물질은 전기 전도성 물질과 상이한 물질로 이루어진다. 전도체는, 예를 들어 철, 니켈, 알루미늄, 구리, 은 또는 이들의 합금일 수 있다. 세라믹 코팅은 전기 절연 물질이고, 전형적으로 약 100㎛, 즉 10-500㎛ 범위의 두께를 가질 것이다.

[0081] 전기 전도성 물질은 유익하게 응집성 또는 일정하게 내부-연결된 물질이며, 이로써 전기 전도성 물질 전체적으로 전기 전도성이 달성되고, 이로써 구조화된 촉매 전체적으로 열 전도성이 달성되며, 특히 촉매 물질의 가열이 제공된다. 응집성 또는 일정하게 내부-연결된 물질에 의해, 전기 전도성 물질 내에서 전류의 균일한 분포 및 구조화된 촉매 내에서 열의 균일한 분포를 보장하는 것이 가능하다. 본 명세서 전체에서, 용어 "응집성"은 밀착성과 동의어이며, 일정하게 내부-연결된 또는 일정하게 결합된 물질을 말한다. 구조화된 촉매가 응집성 또는 일정하게 내부-연결된 물질인 것의 효과는 구조화된 촉매의 물질 내에서 연결성 및 전기 전도성 물질의 전도성에 대한 제어가 얻어진다는 것이다. 전기 전도성 물질의 일부에 슬릿의 제공 또는 전기 전도성 물질 내에 절연 물질의 제공 등 전기 전도성 물질의 추가의 변형이 수행된다 할지라고, 전기 전도성 물질은 여전히 응집성 또는 일정하게 내부-연결된 물질로 표시된다.

[0082] 구조화된 촉매를 거치는 가스 흐름은 구조화된 촉매를 통한 전류 경로와 축 또는 동축 흐름일 수 있거나, 전류 경로에 수직일 수 있거나, 또는 전류 경로와 관련하여 임의의 다른 적절한 방향을 가질 수 있다.

[0083] CO_2가 CO로 전환되는 반응은 전체적으로 흡열이다. CO에 대한 양호한 선택성에 도달하기 위해 전형적으로 700-1000℃을 초과하는 고온이 필요하다.

[0084] 한 실시형태에서, 역 수성 가스 이동 반응에 대한 공급원료는 CO_2에 대한 H_2의 비가 2 내지 4인 H_2와 CO_2의 실질적으로 순수한 스트림이다. 다른 실시형태에서, 공급원료는 CO_2, H_2 대 스팀 비가 1:1:1인 CO_2 및 H_2와 스팀의 혼합물이다. 다른 실시형태에서, H_2:CO_2 비는 2.5-4이고, 공급원료에 H_2O/CO_2 = 0.05-0.2의 비율로 소량의 스팀이 존재한다.

[0085] 용어 "전기 전도성"은 20℃에서 10^{-5} 내지 10^{-8} Ω·m의 범위의 전기 저항률을 가진 물질을 의미한다. 따라서, 전기 전도성인 물질은, 예를 들어 구리, 은, 알루미늄, 크롬, 철, 니켈, 또는 금속 합금과 같은 금속이다. 또한, 용어 "전기 절연성"은 20℃에서 10 Ω·m 이상, 예를 들어 20℃에서 10^{9} 내지 10^{25} Ω·m의 범위의 전기 저항률을 가진 물질을 의미한다.

[0086] 반응기 시스템이 구조화된 촉매와 압력 쉘 사이의 단열층을 포함하는 경우, 구조화된 촉매와 압력 쉘 사이의 적절한 단열 및 전기 절연이 얻어진다. 압력 쉘과 구조화된 촉매 사이에 단열층의 존재는 압력 쉘의 과도한 과열을 방지하는데 도움이 되고, 주변으로의 열 손실을 감소시키는데 도움이 된다. 구조화된 촉매의 온도는 적어도 그것의 일부 부분에서 최대 약 1300℃에 도달할 수 있지만, 구조화된 촉매와 압력 쉘 사이에 단열층을 사용함으로써, 압력 쉘의 온도는 500℃ 또는 심지어 100℃의 상당히 더 낮은 온도로 유지될 수 있으며, 이것은 전형적인 구성인 스틸 재료가 전형적으로 1000℃를 넘는 온도에서는 압력을 견디는 용도에 부적합하기 때문에 유익하다. 또한, 압력 쉘과 구조화된 촉매 사이의 단열층은 반응기 시스템 내에서 전기 전류의 제어를 보조하는데, 단열층은 또한 전기 절연성이기 때문이다. 단열층은 세라믹, 비활성 물질, 섬유 물질, 벽돌과 같은 고체 물질의 하나 이상의 층 또는 가스 장벽 또는 이들의 조합힐 수 있다. 따라서, 퍼지 가스 또는 국한된 가스가 단열층의 일부를 구성하거나 형성하는 것이 또한 고려된다.

[0087] 또한, 용어 "단열 물질"은 약 10 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ 이하의 열 전도도를 가진 물질을 의미한다는 것이 주지되어야 한다. 단열 물질의 예들은 세라믹, 벽돌, 알루미나 기반 물질, 지르코니아 기반 물질 및 유사한 물질이다.

[0088] 유익하게, 구조화된 촉매, 단열층, 압력 쉘, 및/또는 반응기 시스템 내부의 다른 구성요소들 사이의 임의의 관련된 틈은, 예를 들어 비활성 펠릿 형태의 비활성 물질로 채워진다. 이러한 틈은, 예를 들어 구조화된 촉매의 하부 측과 압력 쉘의 바닥 사이의 틈 및 구조화된 촉매의 측면과 압력 쉘의 내측을 커버하는 절연층 사이의 틈이다. 비활성 물질은, 예를 들어 펠릿 또는 타일 형태의 세라믹 물질일 수 있다. 비활성 물질은 반응기 시스템을 통한 가스 분포의 제어 및 구조화된 촉매를 통한 가스의 유동의 제어를 보조한다. 또한, 비활성 물질은 전형적으로 단열 효과를 가진다.

[0089] 본 발명의 반응기 시스템의 한 실시형태에서, 압력 쉘은 적합하게 2 bar 내지 30 bar, 바람직하게 4 내지 25 bar, 더 바람직하게 6 내지 20 bar, 더 바람직하게 7 내지 15 bar, 및 가장 바람직하게 8 내지 12 bar의 설계 압력을 가진다. 이러한 수준의 압력에서, 구조화된 촉매의 제2 반응 구역으로부터 출구 생성물 스트림 중 최소 수준의 메탄을 얻는 것이 가능하다. 반응기 시스템의 가장 고온인 부분은 반응기 시스템의 압력 쉘 내에서 단열층으로 둘러싸여 있는 전기 전도성 물질이므로, 압력 쉘은 온도는 최대 공정 온도보다 상당히 낮게 유지될 수 있다. 이것은 구조화된 촉매 상에서 최대 공정 온도가 400℃, 또는 바람직하게 700℃, 심지어 1100℃, 또는 심지어 최대 1300℃인 것이 가능하지만, 압력 쉘은, 예를 들어 500℃ 또는 300℃ 또는 바람직하게 200℃ 또는 100℃의 압력 쉘의 상대적으로 낮은 설계 온도를 갖는 것을 허용한다. 재료 강도는 이들 온도 중 더 낮은 온도에서 더 높다(상기 나타낸 대로 압력 쉘의 설계 온도에 상응하는). 이것은 화학 반응기를 설계할 때 이점이 된다.

[0090] 본 발명의 반응기 시스템의 다른 실시형태에서, 압력 쉘은 적합하게는 30 내지 200 bar의 설계 압력을 가진다. 2 내지 30 bar의 설계 압력에 대한 대안으로서, 30 내지 200 bar의 설계 압력은, 예를 들어 메탄올 합성을 위한 원료 가스로서의 사용 등, 하류 공정에서 생성물 가스의 의도된 용도에 적합한 압력을 가진 생성물 가스를 제공하는 목적에 따라서 선택될 수 있다. 메탄올 합성에서 사용하기 위해, 생성물 가스의 압력은 바람직하게 70 내지 100 bar, 더 바람직하게 75 내지 95 bar이다. Fischer-Tropsch 과정에서 사용하기 위해, 생성물 가스의 압력은 바람직하게 20 내지 40 bar, 더 바람직하게 25 내지 35 bar이다.

[0091] 전기 전도성 물질의 저항률은 적합하게 10^{-5} Ω·m 내지 10^{-7} Ω·m이다. 이 범위 내의 저항률을 가진 물질은

전원에 의해 에너지가 제공되었을 때 구조화된 촉매의 효과적인 가열을 제공한다. 흑연은 20℃에서 약 10^{-5} Ω·m의 저항률을 가지고, 칸탈은 20℃에서 약 10^{-6} Ω·m의 저항률을 가지며, 스테인리스 스틸은 20℃에서 약 10^{-7} Ω·m의 저항률을 가진다. 전기 전도성 물질은, 예를 들어 20℃에서 약 1.5 x 10^{-6} Ω·m의 저항률을 가진 FeCrAlloy로 이루어질 수 있다.

[0092] 전형적으로, 압력 쉘은 공정 가스를 유입시키기 위한 유입구 및 생성물 가스를 유출시키기 위한 유출구를 포함하며, 유입구는 압력 쉘의 제1 단부에 가까이 위치되고, 유출구는 압력 쉘의 제2 단부에 가까이 위치되며, 적어도 2개의 전도체는 유출구보다 유입구에 더 가까운 구조화된 촉매 상의 위치에서 구조화된 촉매에 연결된다. 이로써 적어도 2개의 전도체는 유입 가스가 생성물 가스보다 더 낮은 온도를 가짐에 따라 반응기 시스템의 실질적으로 더 차가운 부분에 위치될 수 있고, 전기 전도성 물질은 화학 반응의 진행에 의해 소비된 열로 인해 이 물질의 가장 상류 부분에서 더 차가워질 것이며, 유입구를 통해서 공급된 공급원료는 가열된 구조화된 촉매를 지나는 가스의 경로를 따라 가열된 구조화된 촉매에 의해 가열되기 전에 적어도 2개의 전도체를 냉각시킬 수 있다. 전도체와 구조화된 촉매 사이의 연결을 보호하기 위해 전기 전도성 물질을 제외한 모든 전기 전도 요소의 온도가 낮게 유지되는 것이 유익하다. 전도체 및 전기 전도성 물질을 제외한 다른 전기 전도 요소의 온도가 상대적으로 낮을 때, 전도체 및 전기 전도성 물질을 제외한 다른 전기 전도 요소에 적합한 물질에 대한 제한이 적어진다. 전기 전도 요소의 온도가 증가함에 따라 이들의 저항율도 증가한다; 따라서, 반응기 시스템 내에서 전기 전도성 물질 이외의 모든 다른 부분의 불필요한 가열을 피하는 것이 바람직하다. 용어 "전기 전도성 물질을 제외한 전기 전도 요소"는 전기 전도성인 구조화된 촉매 자체를 제외한, 전원을 구조화된 촉매에 연결하도록 배열된 관련된 전기 전도 요소들을 포함하는 것을 의미한다.

[0093] 본 발명의 시스템은 임의의 적절한 수의 전원 및 전원/전원들과 구조화된 촉매의 전기 전도성 물질(들)을 연결하는 임의의 적절한 수의 전도체를 포함할 수 있다는 것이 주지되어야 한다.

[0094] 적합하게, 적어도 2개의 전도체는 피팅부(fitting)에서 압력 쉘을 관통해서 이어지며, 이로써 적어도 2개의 전도체는 압력 쉘로부터 전기적으로 절연된다. 피팅부는 부분적으로 플라스틱 및/또는 세라믹 물질로 이루어질 수 있다. 용어 "피팅부"는 압력을 견디는 구성형태로 2개의 하드웨어의 기계적 연결을 허용하는 장치를 의미한다. 이로써, 압력 쉘 내의 압력은 적어도 2개의 전도체가 그것을 관통해서 이어진다 하더라도 유지될 수 있다. 피팅부의 비제한적 예들은 전기 절연 피팅부, 유전체 피팅부, 힘 압축 시일, 압축 피팅부 또는 플랜지일 수 있다. 압력 쉘은 전형적으로 측벽, 단부벽, 플랜지 및 가능한 추가의 부품들을 포함한다. 용어 "압력 쉘"은 이들 구성요소들을 모두 포함하는 것을 의미한다.

[0095] 압력 쉘은 피팅부 중 적어도 하나의 가까이에 또는 조합하여 하나 이상의 유입구를 더 포함할 수 있으며, 이로써 냉각 가스가 상기 압력 쉘 내에서 적어도 하나의 전도체를 거쳐서, 주변에서, 가까이에서 또는 내부에서 유동하는 것을 허용한다. 이로써 전도체가 냉각되고, 피팃 부품이 경험하는 온도가 낮게 유지된다. 냉각 가스가 사용되지 않는다면, 전도체는 반응기 시스템으로의 공급원료, 인가된 전류로 인한 전도체의 저항 가열, 및/또는 구조화된 촉매로부터의 열 전도에 의해 가열될 수 있다. 냉각 가스는, 예를 들어 수소, 아르곤, 물, 질소, 이산화탄소, 메탄올 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 압력 쉘로 진입시 냉각 가스의 온도는, 예를 들어 약 50℃ 또는 200℃ 또는 250℃일 수 있다. 한 실시형태에서, 전도체(들)는 중공이며, 이로써 냉각 가스는 전도체(들)를 통해서 유동하고 내부로부터 그것(그것들)을 냉각할 수 있다. 피팅부의 온도를 낮게, 예를 들어 약 100-200℃로 유지함으로써, 누출 방지 구성형태를 취하는 것이 더 용이하다. 전형적으로, 공급원료의 일부, 예컨대 반응물 중 하나가 냉각 가스로서 압력 쉘에 공급된다. 다른 실시형태에서, 공급원료의 일부 또는 공급원료와 동일한 조성을 가진 가스가 냉각 가스로 사용된다.

[0096] 반응기 시스템은 구조화된 촉매와 열 교환 관계에 있는 내부 관을 더 포함할 수 있고, 내부 관은 구조화된 촉매로부터 생성물 가스를 인출하도록 적합하게 되며, 이로써 내부 관 또는 관들을 통해 유동하는 생성물 가스는 구조화된 촉매와 전기적으로 분리된 상태에서 구조화된 촉매를 거쳐서 유동하는 가스와 열 교환 관계에 있다. 이것은 바요넷 반응기 시스템으로 표시되는 레이아웃이다. 이 레이아웃에서, 내부 관 내의 생성물 가스는 구조화된 촉매를 거쳐서 유동하는 공정 가스의 가열을 보조한다. 내부 관과 구조화된 촉매 사이의 전기 절연은 내부 관과 구조화된 촉매 사이의 틈 또는 거리의 형태의 가스일 수 있거나 또는 내부 관과 구조화된 촉매 주변에 로딩된 비활성 물질일 수 있다. 가스는 상향류 또는 하향류 방향으로 구조화된 촉매를 통과할 수 있다.

[0097] 구조화된 촉매와 적어도 2개의 전도체 사이의 연결은 기계적 연결, 용접 연결, 경납땜 연결 또는 이들의 조합일 수 있다. 구조화된 촉매는 전기 전도성 물질과 적어도 2개의 전도체 사이의 전기적 연결을 용이하게 하기 위해

구조화된 촉매와 물리적으로 그리고 전기적으로 연결된 단자를 포함할 수 있다.

[0098] 용어 "기계적 연결"은, 예를 들어 나사산 연결 또는 클램핑에 의해 2개의 구성요소가 기계적으로 함께 유지됨으로써 전류가 구성요소들 사이에서 흐를 수 있는 연결을 의미한다.

[0099] 전기 전도성 물질의 어레이에 위치된 전기 전도성 물질은 서로 전기적으로 연결될 수 있다. 둘 이상의 전기 전도성 물질 사이의 연결은 기계적 연결, 클램핑, 납땜, 용접 또는 이들 연결 방법의 임의의 조합에 의해 이루어질 수 있다. 각각의 전기 전도성 물질은 전기적 연결을 용이하게 하기 위해 단자를 포함할 수 있다. 둘 이상의 전기 전도성 물질은 직렬 또는 병렬 연결로 전원에 연결될 수 있다. 둘 이상의 전기 전도성 물질 사이의 전기적 연결은 유익하게 둘 이상의 전기 전도성 물질 사이의 연결 표면을 따라 응집성이며 균일하고, 이로써 둘 이상의 전기 전도성 물질은 단일 응집체 또는 일정하게 내부-연결된 물질로서 작용한다; 이로써 둘 이상의 전기 전도성 물질 전체적으로 균일한 전기 전도도가 용이해진다. 대안으로서, 또는 추가로, 구조화된 촉매는 서로 전기적으로 연결되지 않은 전기 전도성 물질의 어레이를 포함할 수 있다. 대신, 둘 이상의 전기 전도성 물질은 서로 전기적으로 연결되지 않은 상태에서 압력 쉘 내에 함께 위치된다. 이 경우, 구조화된 촉매는 전원과 병렬 연결된 전기 전도성 물질을 포함한다.

[0100] 촉매 활성 물질을 가진 또는 갖지 않는 세라믹 코팅이 워시 코팅에 의해 전기 전도성 물질의 금속 표면에 직접 첨가될 수 있다. 금속 표면의 워시 코팅은 잘 알려진 과정이다; 예를 들어 Cybulski, A., and Moulijn, J. A.," Structured catalysts and reactors", Marcel Dekker, Inc, New York, 1998, Chapter 3, 및 참고문헌들에 설명된다.

[0101] 세라믹 코트는 전기 전도성 물질의 표면에 첨가될 수 있고, 이어서 촉매 활성 물질이 첨가될 수 있다; 대안으로서, 촉매 활성 물질을 포함하는 세라믹 코트가 거시적 구조 또는 전기 전도성 물질에 첨가된다. 세라믹 코팅은, 예를 들어 Al, Zr, Mg, Ce 및/또는 Ca를 포함하는 산화물일 수 있다. 예시적인 코팅은 칼슘 알루미네이트 또는 마그네슘 알루미늄 스피넬이다. 이러한 세라믹 코팅은 La, Y, Ti, K 또는 이들의 조합과 같은 추가의 원소를 포함할 수 있다. 세라믹 코팅은 전기 절연 물질이며, 전형적으로 약 100㎛, 즉 10-500㎛의 범위의 두께를 가질 것이다.

[0102] 거시적 구조의 압출 및 소결 또는 3D 프린팅은 균일하며 응집성으로 성형된 거시적 구조를 가져오고, 이것은 이후 세라믹 코팅으로 코팅될 수 있다.

[0103] 전기 전도성 물질 및 세라믹 코팅은 세라믹 코팅과 전기 전도성 물질 사이에 화학 결합을 형성하기 위해 산화 분위기에서 소결될 수 있다; 이것은 전기 전도성 물질과 세라믹 코팅에 의해 담지된 촉매 활성 물질 사이에 특히 높은 열 전도성을 제공한다. 이로써, 구조화된 촉매는 활성 촉매 부위로의 열 전달 측면에서 컴팩트하며, 구조화된 촉매를 수용하는 반응기 시스템은 컴팩트해질 수 있고, 주로 화학 반응 속도에 의해 제한될 수 있다.

[0104] 한 실시형태에서, 구조화된 촉매는 구조화된 촉매의 최대 치수보다 더 긴 길이로 전도체 사이의 전류 경로를 증가시키도록 배열된 적어도 하나의 전기 절연부를 가진다. 구조화된 촉매의 최대 치수보다 더 긴 전도체 사이의 전류 경로의 제공은 전도체 사이에 위치된 전기 절연부(들)의 제공 및 구조화된 촉매의 일부 부분을 통한 전류 흐름의 방지에 의한 것일 수 있다. 이러한 전기 절연부는 전류 경로를 증가시키고 구조화된 촉매를 통한 저항을 증가시키도록 배열된다. 이로써 구조화된 촉매를 통한 전류 경로는, 예를 들어 구조화된 촉매의 최대 치수보다 50%, 100%, 200%, 1000%, 또는 심지어 10000% 이상 더 길 수 있다.

[0105] 또한, 이러한 전기 절연부는 제2 단부보다 구조화된 촉매의 제1 단부에 더 가까이 있는 하나의 전도체로부터 구조화된 촉매의 제2 단부를 향해서 전류를 보내고, 제2 단부보다 구조화된 촉매의 제1 단부에 더 가까이 있는 제2 전도체로 다시 보내도록 배열된다. 바람직하게, 전류는 구조화된 촉매의 제1 단부로부터 제2 단부로 흐르고 다시 제1 단부로 흐르도록 배열된다. 도면에서 보이는 대로, 구조화된 촉매의 제1 단부는 그것의 상단부이다. 도 5-7에서 "z"로 표시된 화살표는 구조화된 촉매의 길이를 따른 z-축을 표시한다. 구조화된 촉매 전체에서 주 전류 경로는 전류 경로의 길이 대부분을 따라 수반된 전류 밀도 벡터의 z-좌표의 양 또는 음의 값을 가질 것이다. 주 전류 경로는 최대 전류 밀도에서 구조화된 촉매의 거시적 구조를 통한 전자의 경로를 의미한다. 주 전류 경로는 또한 구조화된 촉매의 거시적 구조를 통한 최소 길이를 가진 경로로서 이해될 수 있다. 기하적으로 봤을 때, 주 전류 경로는 거시적 구조의 응집 구역의 가스 유동 방향에 수직인 평면 내에서 최대 전류 밀도 벡터로서 정량화될 수 있다. 도면에 도시된 대로, 구조화된 촉매의 저면에서 전류는 방향을 바꿀 것이고, 수반된 전류 밀도 벡터의 z-좌표는 0이 될 것이다.

[0106] 본원에 사용된 용어 응집 구역은 응집 구역의 모든 벽이 동일한 평면 내에서 응집 구역의 하나 이상의 다른 벽

과 기하적으로 연결된 거시적 구조의 단면 영역을 의미한다.

[0107] 한 실시형태에서, 구조화된 촉매는 구조화된 촉매를 통해서 전류를 보내도록 배열된 적어도 하나의 전기 절연부를 가지며, 이로써 상기 구조화된 촉매 길이의 적어도 70%에서 주 전류 경로의 전류 밀도 벡터가 상기 구조화된 촉매의 길이에 평행인 비-제로 성분 값을 가지는 것을 보장한다. 따라서, 구조화된 촉매 길이의 적어도 70%에서, 전류 밀도 벡터는 구조화된 촉매의 길이에 평행한 양 또는 음의 성분 값을 가질 것이다. 따라서, 구조화된 촉매 길이의 적어도 70%, 예를 들어 90% 또는 95%에서, 즉 도 5 내지 10에서 봤을 때 구조화된 촉매의 z-축을 따라서, 주 전류 경로의 전류 밀도 벡터는 z-축을 따라 양 또는 음의 값을 가질 것이다. 이것은 구조화된 촉매의 제1 단부로부터 제2 단부를 향해서 전류를 보내고, 이어서 다시 제1 단부를 전류를 보내는 것을 의미한다. 구조화된 촉매의 제1 단부로 들어가는 가스의 온도 및 구조화된 촉매에서 일어나는 흡열 역 수성 가스 이동 반응은 구조화된 촉매로부터 열을 흡수한다. 이러한 이유 때문에, 구조화된 촉매의 제1 단부는 제2 단부보다 차갑게 유지되고, 주 전류 경로의 전류 밀도 벡터가 상기 구조화된 촉매의 길이에 평행한 비-제로 성분 값을 갖도록 보장함으로써, 실질적으로 연속적으로 증가하는 온도 프로파일이 생성되고, 이것은 제어가능한 반응 프론트를 제공한다. 한 실시형태에서, 전류 밀도 벡터는 상기 구조화된 촉매 길이의 70%에서, 바람직하게 80%, 더 바람직하게 90%, 및 더욱 더 바람직하게 95%에서 상기 구조화된 촉매의 길이에 평행한 비-제로 성분 값을 가진다.

[0108] 용어 "구조화된 촉매의 길이"는 가스 유동 방향에서 구조화된 촉매의 치수를 의미한다는 것이 주지되어야 한다. 도면에 도시된 대로, 구조화된 촉매에서 길이는 종 방향, 즉 그것의 최장 치수이다. 이것은 도면 일부에서 z로 표시된 화살표에 의해 표시된다.

[0109] 절연부의 비제한적 예들은 구조에 있는 절단부, 슬릿, 또는 구멍이다. 선택적으로, 구조에 있는 절단부 또는 슬릿에 세라믹과 같은 고체 절연 물질이 사용될 수 있다. 고체 절연 물질이 다공성 세라믹 물질인 경우, 촉매 활성 물질은 유익하게, 예를 들어 함침에 의해 기공에 포함될 수 있다. 절단부 또는 슬릿 내의 고체 절연 물질은 절단부 또는 슬릿의 측면에서 구조화된 촉매의 이 부분을 서로로부터 유지하는 것을 보조한다.

[0110] 본원에서 사용된 용어 "구조화된 촉매의 최대 치수"는 구조화된 촉매에 의해 취해진 기하구조 형태의 최대 내부 치수를 의미한다. 구조화된 촉매가 상자 형태이면, 최대 치수는 하나의 모서리로부터 가장 먼 모서리까지 대각선일 수 있고, 이것은 또한 공간 대각선으로 표시된다.

[0111] 구조화된 촉매를 통한 전류가 전류 경로를 증가시키도록 배열된 전기 절연부로 인해 구조화된 촉매를 통해서 그것의 길을 꼬아서 또는 감아서 배열될 수 있다 하더라도, 반응기 시스템을 통과하는 가스는 반응기 시스템의 하나의 단부에서 유입되고, 일단 구조화된 촉매를 지난 후, 반응기 시스템으로부터 유출된다는 것이 주지되어야 한다. 반응기 시스템 내에서 가스가 구조화된 촉매 및 촉매 물질을 지나도록 보장하기 위해 구조화된 촉매와 반응기 시스템의 나머지 부분 사이의 관련된 틈에 비활성 물질이 유익하게 존재한다.

[0112] 구조화된 촉매를 통한 가스 통로의 길이는 적합하게 하나의 전극으로부터 구조화된 촉매를 통해서 다음 번 전극까지의 전류 통로의 길이보다 작다. 가스 통로의 길이 대 전류 통로의 길이의 비는 0.6, 또는 0.3, 0.1, 또는 심지어 0.002 미만일 수 있다. 가스 통로의 길이는 공급원료의 입구에서부터 구조화된 촉매를 통해서 생성물 가스의 출구까지의 거리로서 정의된다.

[0113] 전형적으로, 구조화된 촉매는 구조화된 촉매를 통한 전류 경로를 지그재그 경로로 만들도록 배열된 전기 절연부를 가진다. 여기서 용어 "지그재그 경로" 및 "지그재그 루트"는 하나의 전도체로부터 다른 전도체까지 추적하는 다양한 각도의 모서리를 가진 경로를 의미한다. 지그재그 경로는, 예를 들어 위쪽으로 향하고 선회한 다음 아래쪽으로 향하는 경로이다. 지그재그 경로는 많은 선회부를 가질 수 있으며, 구조화된 촉매를 통해서 여러 번 위쪽으로 향한 다음 아래쪽으로 향할 수 있고, 한 번의 선회도 지그재그 경로를 만들기에 충분하다.

[0114] 전류 경로를 증가시키도록 배열된 절연부는 반드시 전기 전도성 물질 상의 세라믹 코팅과 관련되지는 않는다는 것이 주지되어야 한다; 이 세라믹 코팅도 전기 절연성이라고 간주되지만, 그것은 전기 전도성 물질에 연결된 전도체들 사이의 전류 경로의 길이를 변화시키지 않는다.

[0115] 거시적 구조는 복수의 평행한 채널, 복수의 비-평행 채널 및/또는 복수의 미로형 채널을 가질 수 있으며, 여기서 채널은 채널을 한정하는 벽을 가진다. 이로써, 가스에 노출된 구조화된 촉매의 표면적이 가능한 크다면 거시적 구조의 몇 가지 상이한 형태가 사용될 수 있다. 바람직한 실시형태에서, 거시적 구조는 평행한 채널을 가지며, 이러한 평행한 채널은 매우 작은 압력 강하를 가진 구조화된 채널을 만든다. 바람직한 실시형태에서, 평행한 길이방향 채널은 거시적 구조의 종 방향으로 비스듬히 기울어진다. 이 방식에서, 거시적 구조를 통해서 유동하는 가스의 분자들은 벽과 접촉하지 않고 채널을 통해서 직선으로 유동하는 대신 대부분 채널 내부에서 벽

에 충돌할 것이다. 채널의 치수는 거시적 구조에 충분한 저항률을 제공하기에 적절해야 한다. 예를 들어, 채널은 정사각형일 수 있고(채널에 수직인 단면에서 봤을 때), 1 내지 3mm의 정사각형의 측면 길이를 가질 수 있다; 그러나, 최대 약 4cm의 단면 최대 범위를 가진 채널도 고려된다. 벽은, 예를 들어 0.2 내지 2mm, 예컨대 약 0.5mm의 두께를 가질 수 있고, 벽에 의해 담지된 세라믹 코팅은 10㎛ 내지 500㎛, 예컨대 50㎛ 내지 200㎛, 예컨대 100㎛의 두께를 가진다. 다른 실시형태에서, 구조화된 촉매의 거시적 구조는 교차-파형이다.

[0116] 일반적으로, 거시적 구조가 압출되거나 3D 프린트되었을 때, 반응기 시스템의 유입구에서 유출구까지 압력 강하가 촉매 물질이 펠릿 형태인 반응기와 비교하여 상당히 감소될 수 있다.

[0117] 적합하게, 반응기 시스템은 압력 쉘 내에서 구조화된 촉매의 상류에 제2 촉매 물질의 층을 더 포함한다. 여기서 용어 "상류"는 공급원료의 유동 방향으로부터 본 것이다. 따라서, 용어 "상류"는 여기서 공급원료가 구조화된 촉매에 도달하기 전에 제2 촉매 물질의 층으로 보내진다는 것을 의미한다. 이것은 제2 촉매 물질이 원료 스트림을 사전 컨디셔닝하도록 배열될 수 있는 상황을 제공한다. 제2 촉매 물질의 층에는 특별한 가열이 제공될 필요는 없다; 그러나, 제2 촉매 물질의 층은 그것이 구조화된 촉매에 근접해 있다면 간접적으로 가열될 수 있다. 본원에 사용된 용어를 명확히 하기 위해, 용어 "구조화된 촉매"는 제2 및/또는 제3 및/또는 제4 촉매 물질과 구별하기 위해 "제1 촉매 물질"로 또한 표시될 수 있다는 것이 주지된다. 한 실시형태에서, 제2 촉매 물질은 역 수성 가스 이동 반응과 메탄화 반응에 촉매작용할 수 있는 촉매 활성 물질로 코팅된 담지 물질을 포함하는 입자의 형태이다. 한 실시형태에서, 제2 촉매 물질의 촉매작용 용량은 메탄화 반응이 평형이 되기에 충분하다. 이 상황에서, 구조화된 촉매에서 메탄화는 일어나지 않고, 역 메탄화 반응이 구조화된 촉매 전체에서 일어날 것이며, 즉 구조화된 촉매 전체에서 일어나는 반응이 흡열 반응이다. 본 발명과 관련하여, 구조화된 촉매와 관련하여 문구 "메탄화 반응이 일어난다"는 구조화된 촉매의 제1 단부에서 제2 단부로 가스가 통과하는 동안 메탄화 반응이 정 방향과 역 방향으로 모두 진행되거나, 또는 이 문구에서 논의된 실시형태의 경우 역 방향으로만 진행된다는 것을 의미한다. 이 특정한 실시형태에서, 제1 발열 반응 구역은 제2 촉매 물질의 층 내부에 위치된다. 대안의 실시형태에서, 제2 촉매는 비-가열된 구조화된 촉매의 형태이다.

[0118] 한 실시형태에서, 제1 촉매 물질은 상이한 활성 물질 구역들을 가진다. 촉매 물질의 가장 상류 부분은 한 가지 타입의 반응을 위한 주 반응성을 가지고, 제2 부분은 다른 반응성을 가진다. 구체적으로, 메탄화 및 역 수성 가스 이동 반응에 대한 상대적 활성은 제1 촉매 물질을 따라서 상이할 수 있다.

[0119] 반응기 시스템은 거시적 구조의 채널에 로딩된 촉매 펠릿, 압출물 또는 과립 형태의 제3 촉매 물질을 더 포함할 수 있다. 이 실시형태에서, 반응기 시스템은 거시적 구조의 코팅에 촉매 활성 물질을 가질 것이고, 또한 거시적 구조의 채널 내에 촉매 펠릿, 압출물 또는 과립의 형태로 제3 촉매 물질을 가질 것이다. 펠릿은, 예를 들어 채널의 크기와 느슨하게 일치하는 치수로 제조되며, 이로써 거시적 구조의 채널 내에서 서로 적층된 펠릿의 단일 열을 형성한다. 대안으로서, 펠릿, 압출물 또는 과립은 각 채널 내에서 충진층을 형성하도록 채널 크기보다 유의하게 더 작은 치수로 제조될 수 있다. 본원에서 사용된 용어 "펠릿"은 밀리미터 또는 센티미터 범위의 최대 외부 치수를 가진 임의의 잘 한정된 구조를 의미하고, "압출물" 및 "과립"은 범위 내에서 한정된 최대 외부 치수를 가진 촉매 물질을 의미한다.

[0120] 제4 촉매 물질의 층이 압력 쉘 내에서 구조화된 촉매의 하류에 위치될 수 있다. 이러한 제4 촉매 물질은 촉매 펠릿, 압출물 또는 과립의 형태일 수 있다.

[0121] 따라서, 제1, 제2, 제3 및 제4 촉매 물질은 메탄화 및 역 수성 가스 이동 반응에 적합한 촉매 물질일 수 있다. 한 실시형태에서, 제2, 제3 및 제4 촉매 물질은 $Ni/MgAl_2O_3$인 촉매 물질일 수 있다. 다른 가능한 촉매 물질은 Ru, Rh 및 Ir을 포함하는 귀금속 및 칼슘 알루미네이트와 같은 본 분야에 알려진 전형적인 캐리어 물질을 포함한다. 제2, 제3 및 제4 촉매 물질의 조합이 반응기 시스템에 포함되는 구성형태에서, 각 촉매 물질의 촉매는 상이할 수 있다.

[0122] 거시적 구조의 기하 표면적은 100 내지 3000 m^2/m^3, 예컨대 500 내지 1100 m^2/m^3일 수 있다. 전형적으로, 거시적 구조의 물질은 물질의 저항 가열에 의해 500 W/m^2 내지 100,000 W/m^2, 바람직하게 500 W/m^2 내지 50,000 W/m^2의 열 유속을 공급하도록 배열된 물질로서 선택된다. 바람직하게, 물질의 저항 가열은 기하 면적을 가로질러 평균하여 5 kW/m^2 내지 12 kW/m^2, 예를 들어 8 kW/m^2 내지 10 kW/m^2의 열 유속을 공급한다. 열 유속은 가스에 노출된 표면의 기하 표면적 당 열로서 주어진다.

[0123] 한 실시형태에서, 구조화된 촉매는 제1 열 유속을 생성하도록 배열된 제1 부분 및 제2 열 유속을 생성하도록 배

열된 제2 부분을 포함하며, 제1 열 유속은 제2 열 유속보다 낮고, 제1 부분은 제2 부분의 상류에 있다. 여기서 용어 "제1 부분은 제2 부분의 상류에 있다"는 반응기 시스템에 공급된 가스가 제1 부분에 도달한 다음 제2 부분에 도달한다는 것을 의미한다. 구조화된 촉매의 제1 부분 및 제2 부분은 촉매 활성 물질을 담지하는 세라믹 코팅을 담지하는 두 상이한 거시적 구조일 수 있고, 두 상이한 거시적 구조는 주어진 전기 전류 및 전압에서 상이한 열 유속을 생성하도록 배열될 수 있다. 예를 들어, 구조화된 촉매의 제1 부분은 큰 표면적을 가질 수 있고, 구조화된 촉매의 제2 부분은 더 작은 표면적을 가진다. 이것은 제1 부분의 단면적보다 작은 단면적을 갖는 제2 부분에 구조화된 촉매를 제공함으로써 달성될 수 있다. 대안으로서, 구조화된 촉매의 제1 부분을 통한 전류 경로는 구조화된 촉매의 제2 부분을 통한 전류 경로보다 더 직선일 수 있으며, 이로써 구조화된 촉매의 제1 부분을 통한 것보다 제2 부분을 통해서 전류가 더 꼬이고 감기며, 이로써 제1 부분보다 구조화된 촉매의 제2 부분에서 전류가 더 많은 열을 생성한다. 앞서 언급된 대로, 거시적 구조에 있는 슬릿 또는 절단부는 거시적 구조를 통한 전류 경로를 지그재그로 만들 수 있다. 구조화된 촉매의 제1 및 제2 부분은 상이한 전기 전류 및 전압을 경험할 수 있고, 이로써 상이한 열 유속을 공급할 수 있다는 것이 주지되어야 한다. 그러나, 제1 및 제2 부분의 상이한 열 유속은 또한 상기 나타낸 대로 제1 및 제2 부분의 상이한 물리적 특성으로 인해 제1 및 제2 부분을 통해서/거쳐서 동일한 전기 전류 및 전압을 공급함으로써 달성될 수도 있다. 추가의 실시형태에서, 구조화된 촉매는 제3 열 유속을 생성하도록 배열된 제3 부분을 포함하며, 제3 열 유속은 제1 및/또는 제2 열 유속보다 낮고, 제3 부분은 제1 및 제2 부분의 하류에 있다.

[0124] 본 발명의 반응기 시스템의 한 실시형태에서, 촉매 활성 물질은 상기 구조화된 촉매의 제2 단부에 가장 가까이 배치된 구역에 제공되며, 제1 단부에서 제2 단부까지 구조화된 촉매 길이의 10-100%, 바람직하게 30-100%, 및 더 바람직하게 50-100%인 연장부를 가진다. 압력 쉘/반응기 시스템을 빠져나가는 가스의 정해진 온도 범위는 500 내지 1300℃의 범위이다. 구조화된 촉매로부터의 생성물 가스 출구 온도는 구조화된 촉매의 가장 하류 표면에서 또는 밑에서 직접 측정된다. 측정 기술은 열전대(전압 강하에 의한), 저항 온도 검출기 또는 적외선 검출기일 수 있다. 측정 지점은 구조화된 촉매로부터 분리되고 하류 비활성/촉매에 매립될 수 있거나, 또는 절연 표면 커버를 가진 표면에서 직접 이루어질 수 있다.

[0125] 상기 반응기 시스템 내의 구조화된 촉매는 적합하게는 구조화된 촉매를 관통한 수평 단면의 면적 등가 직경과 구조화된 촉매 높이 사이의 비가 0.1 내지 2.0의 범위에 있다. 반응기 시스템을 관통한 단면의 면적 등가 직경은 단면의 면적과 동등한 면적의 원의 직경으로서 정의된다. 구조화된 촉매의 면적 등가 직경과 높이 사이의 비가 0.1 내지 2.0일 때, 구조화된 촉매를 수용하는 압력 쉘은 스팀 메탄 개질을 위한 현재 관형 개질기와 같은 흡열 반응을 위한 다른 반응기 시스템과 비교하여 상대적으로 작을 수 있다. 전형적으로, 가스는 반응기 시스템을 통해서 상향류 또는 하향류 방향으로 유동하며, 이로써 가스는 그 높이를 따라 구조화된 촉매에서 채널을 통해서 유동한다. 구조화된 촉매가 다수의 거시적 구조의 어레이를 포함할 때, 어레이 내에서 개별 거시적 구조는 나란히, 또는 서로의 위에, 또는 이들의 조합으로 위치될 수 있다. 구조화된 촉매가 둘 이상의 거시적 구조를 포함할 때, 구조화된 촉매의 치수는 둘 이상의 거시적 구조의 치수임이 강조된다. 따라서, 예로서 구조화된 촉매가 서로의 위에 놓여진 각각 높이 h를 가진 2개의 거시적 구조를 포함한다면, 구조화된 촉매의 높이는 $2h$이다.

[0126] 구조화된 촉매의 부피는 전기 전도성 물질의 열 생성 용량과 상관된 반응기 시스템의 원하는 원료 전환율 및/또는 온도를 고려하여 선택된다.

[0127] 적합하게, 반응기 시스템의 높이는 0.5 내지 7m, 더 바람직하게 0.5 내지 3m이다. 반응기 시스템의 높이의 예시적인 값은 5m 미만, 바람직하게 2m 미만 또는 심지어 1m의 높이다. 반응기 시스템과 반응기 시스템 내의 구조화된 촉매의 치수는 상관된다; 물론, 압력 쉘 및 단열층이 구조화된 촉매 자체보다 반응기 시스템을 다소 더 크게 만든다.

[0128] 한 실시형태에서, 제1 생성물 가스는 메탄을 예를 들어 최소 0.5 부피% 또는 최소 1.0 부피%로 포함한다. 다른 실시형태에서, 생성물 가스는 최대 5 부피% 또는 바람직하게 3 부피% 미만으로 메탄을 포함한다.

[0129] 한 실시형태에서, 생성물 가스의 H_2/CO 비는 1.5 내지 5.0, 예컨대 2.0 내지 3.0이다.

[0130] 한 실시형태에서, 생성물 가스는 폐열 보일러에서 냉각되며, 여기서는 물이 스팀으로 증발함으로써 냉각이 일어난다. 스팀은 터빈에서 전기를 생성하는 수단으로서 사용될 수 있다. 대안으로서, 스팀은 전기분해, 예컨대 고체 산화물 전기분해에 의해 수소를 생성하기 위해 사용될 수 있다.

[0131] 반응기 시스템은 생성물 가스를 수용하고 그것을 개질된 합성 가스 스트림과 오프-가스 스트림으로 분리하도록

구성된 개질 유닛을 더 포함할 수 있다.

[0132] 또한, 본 발명은 전기 전도성 물질 및 촉매 활성 물질의 거시적 구조를 포함하는 구조화된 촉매를 수용하는 압력 쉘을 포함하는 반응기 시스템에서 CO_2 및 H_2를 포함하는 공급원료를 CO를 포함하는 제1 생성물 가스로 전환하기 위한 과정에 관한 것이며; 상기 반응기 시스템에는 상기 구조화된 촉매와 상기 압력 쉘 사이에 단열이 제공되고, 상기 과정은:

[0133] - 가압된 공급원료를 제공하는 단계,

[0134] - 상기 가압된 공급원료를 상기 원료 가스가 상기 구조화된 촉매의 제1 단부에서 상기 구조화된 촉매로 들어가도록 배치된 유입구를 통해서 상기 압력 쉘에 공급하고; 공급원료가 구조화된 촉매에서 암모니아 크래킹 반응을 거치도록 허용하고 생성물 가스를 상기 압력 쉘로부터 내보내는 단계로서, 상기 생성물 가스는 상기 구조화된 촉매의 제2 단부로부터 상기 구조화된 촉매를 빠져나가는 단계;

[0135] - 역 수성 가스 이동 반응과 메탄화 반응에 모두 촉매작용할 수 있는 촉매 활성 물질을 사용하는 단계;

[0136] - 역 수성 가스 이동 반응과 메탄화 반응이 모두 일어나는 온도 및 압력하에 구조화된 촉매 상에서 공급원료가 역 수성 가스 이동 반응을 거치도록 하는 단계;

[0137] - 상기 압력 쉘로부터 생성물 가스를 내보내는 단계로서, 상기 생성물 가스는 상기 구조화된 촉매의 제2 단부로부터 상기 구조화된 촉매를 빠져나가는 단계;

[0138] - 상기 구조화된 촉매에 상기 압력 쉘의 외부에 위치된 전기 전원을 연결하는 전기 전도체를 통해 전력을 공급하고, 상기 거시적 구조를 통해서 전기 전류가 흐르도록 허용하고, 이로써 구조화된 촉매의 적어도 일부를 적어도 500℃의 온도로 가열하는 단계로서, 상기 적어도 2개의 전도체는 상기 구조화된 촉매의 상기 제2 단부보다 상기 구조화된 촉매의 상기 제1 단부에 더 가까운 구조화된 촉매 상의 위치에서 구조화된 촉매에 연결되고, 구조화된 촉매는 전기 전류가 하나의 전도체에서 실질적으로 구조화된 촉매의 제2 단부로 흐르고 상기 적어도 2개의 전도체 중 제2 전도체로 되돌아가도록 전기 전류를 보내도록 구성되며, 이로써 구조화된 촉매의 적어도 일부를 상기 공급원료가 구조화된 촉매 상에서 역 수성 가스 이동 반응을 거치기에 충분한 온도로 가열하는 단계;

[0139] - 반응기 시스템으로부터 CO를 포함하는 제1 생성물 가스를 내보내는 단계

[0140] 를 포함한다.

[0141] 상기 제공된 모든 상세한 내용은, 가능하다면, 상기 설명된 과정과도 관련된다.

[0142] 본 발명의 과정의 한 실시형태에서, 구조화된 촉매는 상기 구조화된 촉매의 제1 단부에 가장 가까이 배치된 제1 반응 구역, 및 상기 구조화된 촉매의 제2 단부에 가장 가까이 배치된 제2 반응 구역을 가지며, 제1 반응 구역은 전체적으로 발열 반응을 가지고, 제2 반응 구역은 전체적으로 흡열 반응을 가진다. 바람직하게, 상기 제1 반응 구역은 제1 단부에서 제2 단부까지 구조화된 촉매 길이의 5 내지 60%인 연장부를 가진다.

[0143] 본 발명의 과정의 한 실시형태에서, 메탄의 농도는 공급원료 및 제1 생성물 가스에서보다 구조화된 촉매의 적어도 일부 내의 부분적으로 촉매화된 공급원료에서 더 높다.

[0144] 본 발명의 과정의 한 실시형태에서, 구조화된 촉매의 온도는 구조화된 촉매의 제1 단부에서 제2 단부까지 계속 증가한다.

[0145] 한 양태에서, 공급원료는 2 내지 30 bar의 압력으로 가압된다. 공급원료는 30 내지 200 bar의 압력으로 가압될 수 있다. 적합하게, 구조화된 촉매의 적어도 일부는 적어도 500℃, 바람직하게 적어도 700℃의 온도로 가열된다. 구조화된 촉매가 가열되는 최대 온도는 약 1400℃이다.

[0146] 상기 과정의 한 양태는 압력 쉘을 통한 입구를 통해서 냉각 가스를 투입하는 단계를 더 포함하며, 이로써 상기 냉각 가스는 적어도 하나의 전도체를 지나서 흐를 수 있다.

[0147] 상기 과정은 CO를 포함하는 제1 생성물 가스를 개질 유닛에 공급하고 그것을 개질된 가스 스트림과 오프-가스 스트림으로 분리하는 단계를 더 포함할 수 있다. 개질 유닛은 오프-가스 스트림이 압축되고 재순환되며 공급원료의 공급과 혼합된 후 구조화된 촉매를 통과하도록 구성될 수 있다.

[0148] 개질 유닛은 플래시 분리 유닛, 압력 스윙 흡착(PSA) 유닛, 온도 스윙 흡착(TSA) 유닛, 막 유닛, CO_2 분리 또는 CO_2 분리와 냉각 상자의 조합을 포함할 수 있다. 냉각 상자는 H_2, CO, 및 다른 가스들의 혼합물을 다소 순수한

CO 스트림, 다소 순수한 H_2 스트림, 및 원료 스트림으로부터 남은 것의 나머지 스트림으로 분리하는 극저온 과정으로서 정의된다.

[0149] 플래시 분리는 상 분리 유닛을 의미하며, 여기서 스트림은 주어진 온도에서 열역학적 상 평형에 따라서 액체상과 기체상으로 분할된다.

[0150] CO_2 분리는 공정 가스로부터 CO_2를 제거하기 위해 화학적 흡착과 같은 과정을 이용하는 유닛을 의미한다. 화학적 흡착에서, CO_2 함유 가스는 CO_2와 반응하는 용매를 지나면서 그것과 결합한다. 대부분의 화학 용매는 모노에탄올아민(MEA) 및 디글리콜아민(DGA) 등 1차 아민, 디에탄올아민(DEA) 및 디이소프로판올아민(DIPA) 등 2차 아민, 또는 트리에탄올아민(TEA) 및 메틸디에탄올아민(MDEA) 등 3차 아민으로 분류되는 아민이며, 암모니아 및 액체 알칼리 카보네이트, 예컨대 K_2CO_3 및 $NaCO_3$도 사용될 수 있다.

[0151] 스윙 흡착은 더 가벼운 가스(H_2와 같은)를 흡착시켜 무거운 가스(CO_2와 같은)를 분리하는 유닛을 의마한다. 이 종류의 장비에서, 흡착 물질 상에서 무거운 가스의 흡착과 탈착 사이의 역학적 평형이 확립된다. 흡착은 입체적, 동력학적, 또는 평형 효과에 의해 야기될 수 있다. 정확한 메커니즘은 사용된 흡착제에 의해 결정되며, 평형 포화는 온도 및 압력에 의존할 것이다. 전형적으로, 흡착제 물질은 거의 포화될 때까지 공정 가스에서 처리되며, 이어서 재생이 필요하다. 재생은 압력 또는 온도를 변화시킴으로써 행해질 수 있다. 실제로 이것은 두 반응기 과정이 사용된다는 것을 의미하는데, 처음에는 하나의 반응기에서 고압 또는 저온에서 흡착제를 포화시키고, 이후 반응기를 전환하고, 이제 압력을 감소시키거나 온도를 증가시켜 동일한 반응기로부터 무거운 가스를 탈착시킨다.

[0152] 막은 투과성에 의해 한정되는 상이한 속도로 개별 가스 종의 수송이 일어나는, 중합체와 같은 적어도 부분적으로 고체인 장벽 위에서의 분리를 의미한다. 이것은 막의 투석유물 중의 성분의 농축, 또는 희석을 허용한다.

[0153] 극저온 분리는 온도를 제어함으로써 가스에서 상이한 종들의 상변화를 이용하여 가스 혼합물로부터 개별 성분을 분리하는 과정을 의미한다.

[0154] 본 발명의 과정의 한 실시형태에서, 공급원료의 CO_2 및 H_2는 압력 쉘에 가압된 공급원료를 공급하기 전에 제1 압축 단계를 거치고, 이어서 반응기 시스템으로부터 제1 생성물 가스가 유출되며, 제1 생성물 가스는 제2 압축 단계를 거친다. 바람직하게, 공급원료의 CO_2 및 H_2는 제1 압축 단계에서 2 내지 30 bar의 압력으로 가압된다. 한 실시형태에서, 공급원료의 CO_2 및 H_2는 개별 스트림으로서 가압될 수 있고, 혼합되어 공급원료를 형성한 다음 압력 쉘에 공급될 수 있다. 다른 실시형태에서, 공급원료의 CO_2 및 H_2는 혼합되고 혼합 스트림으로서 가압되어 가압된 공급원료를 형성하고, 이것이 압력 쉘에 공급된다.

[0155] 제1 생성물 가스가 하류 공정에서 사용하기 위한 것일 때, 이 과정은 전형적으로 메탄올 합성을 위한 원료 가스로서 사용하기 위해 20-95 barg의 생성물 가스를 포함하는 CO의 필요 압력에 대한 요구, 및 Fischer-Tropsch 과정을 위한 원료로서 사용하기 위해 20-40 barg의 필요 압력에 대한 요구를 가질 것이다. 이 상황에서, 본 발명의 과정의 바람직한 실시형태에 따라서, 본 발명의 과정을 효과적으로 촉진하기 위해 필요한 가능한 최저 압력 수준으로 공급원료를 압축하고, 다음에 하류 공정에 필요한 압력 수준으로 제1 생성물 가스를 압축하는 것이 바람직하다. 한 실시형태에서, 제1 압축 단계 후 압력은 5-15 barg이고, 제2 압축 단계 후 압축은 하류 공정과 일치된다. 본 발명의 과정에서 상대적으로 낮은 압력을 유지하는 것은 열역학적 평형으로 인해 메탄의 효과적인 형성이 제한된다는 이점을 가진다. 두번째로, 이 레이아웃에서는 더 적은 분자가 압축될 필요가 있고, 역수성 가스 이동 반응 및 메탄화 반응을 통해서 형성된 스팀을 응축시킴으로써 가스 분자의 가스 양이 본 발명의 반응기 시스템의 하류에서 효과적으로 감소될 수 있다. 이 특징은 제1 압축 단계만 있는 경우와 비교하여 제1 및 제2 압축 단계의 전체 에너지 사용을 감소시킨다. 그러나, 제1 단계에서 압축은 항상 본 발명의 과정을 촉진하기 위해 사용된 장비 및 배관을 통한 압력 강하를 상쇄할만큼 충분히 커야할 필요가 있다.

[0156] 따라서, 본원에 제시된 것과 같은 반응기 시스템에서 CO_2 및 H_2를 포함하는 공급원료의 역 수성 가스 이동 반응을 제1 정류-상태 반응 조건(A)으로부터 제2 정류-상태 반응 조건(B)으로 또는 반대로 빠르제 전환하기 위한 방법이 제공된다.

[0157] 정류 상태 조건에 도달하는 것은 중심 공정 변수(예컨대 원료 유량, 출구 온도, 및 반응물 전환율)가 후속 시간 동안 주어진 공정 변수에 대한 평균 공정 값의 ±15% 이내의 값에 도달한 것으로서 정의된다.

[0158] 본 발명의 조건 A 또는 B는 시스템의 촉매가 구조화된 촉매로부터의 생성물 가스 출구 온도를 5 barg 내지 150 barg 의 압력에서 500 내지 1300℃의 온도로 가열하도록 균형잡힌 전력에 의해 가열되는 상태를 수반하며, 이때 공급원료는 CO_2 및 H_2와 물, 이산화탄소, 질소, 또는 아르곤 중 하나를 포함하고, 총 유속은 300 Nm^3/h 내지 100,000 Nm^3/h이다. 공급원료가 모노리스를 지나갈 때, 그것은 반응의 평형을 향해서 반응할 것이다.

[0159] 용어 "반대로"는 제2 반응 조건(B)으로부터 제1 반응 조건(A)으로 전환할 때와 똑같이 제1 반응 조건 (A)으로부터 제2 반응 조건(B)으로 전환할 때도 상기 방법이 적용됨을 의미한다. 주목할 점은 조건 A에서 B로의 전환은 시스템의 공정 값들이 정류 상태 조건의 85% 이내에 도달했을 때 완료된 것으로 간주된다는 것이다.

[0160] 반응기 시스템은 상기 설명된 것과 같다; 즉, 그것은 CO_2 및 H_2를 포함하는 공급원료의 반응을 촉매하도록 배열된 구조화된 촉매를 수용하는 압력 쉘을 포함하며, 상기 구조화된 촉매는 전기 전도성 물질의 거시적 구조를 포함하고, 상기 거시적 구조는 세라믹 코팅을 담지할 수 있고, 상기 세라믹 코팅은 촉매 활성 물질을 담지할 수 있고, 상기 반응기 시스템에는 상기 구조화된 촉매와 상기 압력 쉘 사이에 단열이 제공된다. 반응기 시스템과 관련하여 상기 설명된 모든 상세한 내용은 당해 기술과도 관련된다.

[0161] 본 발명의 이 양태의 방법은

[0162] 상기 제1 정류-상태 반응 조건(A)에서:

[0163] - 제1 총 유량으로 반응기 시스템에 상기 공급원료를 공급하는 단계, 및

[0164] - 상기 구조화된 촉매에 상기 압력 쉘의 외부에 위치된 전기 전원을 연결하는 전기 전도체를 통해 제1 전력을 공급하고, 이로써 제1 전기 전류가 상기 전기 전도성 물질을 통해서 흐르도록 허용하며,

[0165] 이로써 구조화된 촉매의 적어도 일부를 상기 공급원료가 상기 제1 정류-상태 반응 조건(A)하에 상기 구조화된 촉매에서 제1 생성물 가스로 전환되는 제1 온도로 가열하고; 상기 제1 생성물 가스는 반응기 시스템으로부터 유출되는 단계;

[0166] 및 상기 제2 정류-상태 반응 조건(B)에서:

[0167] - 제2 총 유량으로 반응기 시스템에 상기 공급원료를 공급하는 단계,

[0168] - 상기 구조화된 촉매에 상기 압력 쉘의 외부에 위치된 전기 전원을 연결하는 전기 전도체를 통해 제2 전력을 공급하고, 이로써 제2 전기 전류가 상기 전기 전도성 물질을 통해서 흐르도록 허용하며,

[0169] 이로써 구조화된 촉매의 적어도 일부를 상기 공급원료가 상기 제2 정류-상태 반응 조건(B)하에 상기 구조화된 촉매에서 제2 생성물 가스로 전환되는 제2 온도로 가열하고; 상기 제2 생성물 가스는 반응기 시스템으로부터 유출되는 단계

[0170] 를 포함한다.

[0171] 제1 및 제2 정류-상태 반응 조건 (A) 및 (B)을 달성하기 위해, 제2 전력은 상기 제1 전력보다 높고; 및/또는 상기 제2 총 유량은 상기 제1 총 유량보다 높다.

[0172] 주목할 점은 총 유량의 증가는 차가운 공급원료의 유입을 증가시킬 것이고, 따라서 구조화된 촉매가 냉각되고 반응성이 감소됨으로써 제2 정류-상태 반응 조건(B)이 달성된다는 것이다. 유의한 유량 변화는 과정에 필요한 에너지를 변화시킬 것이다.

[0173] 총 유량의 변화는 조성의 변화가 없는 또는 재순환 유량의 증가 또는 공급원료의 일부의 변화 등 조성의 변화가 수반된 총 유량의 변화를 포함할 수 있다.

[0174] 한 실시형태에서, 상기 제1 반응 조건 A 대 상기 제2 반응 조건 B(A:B)에서 총 가스 원료 유량의 비는 적어도 1:10이다. 조건 A와 B 사이의 전환은 결과적으로 생성물 가스의 유의한 증가된/감소된 생성을 허용한다. 이것은 본 발명이, 예를 들어 에너지 저장을 위해 사용될 때 유익한데, 이 경우 에너지 그리드로부터의 여분의 전기 에너지가 이용가능하며, 이 방식으로 화학 에너지로서 저장될 수 있거나, 또는 반대로 어디든 필요할 때 그리드에서 전기 에너지의 가용율을 증가시키기 위해 사용된다. 추가로, 이 실시형태는 본 발명이 대기 상태로 작동중인 동안 하류 공정이 요구할 때마다 다량의 생성물 가스를 공급하기 위한 본 발명의 사용을 허용한다. 이것은 생성물 가스의 연속적 요구가 없는 경우 유익하다.

[0175] 다른 실시형태에서, 반응 조건 B에서 구조화된 촉매로부터의 생성물 가스 출구 온도는 반응 조건 A에서 구조화된 촉매로부터의 생성물 가스 출구 온도보다 50℃ 내지 800℃ 더 높으며, 예컨대 100℃ 내지 500℃ 더 높고, 바람직하게 150℃ 내지 400℃ 더 높다.

[0176] 이것은 저온 상태에서 작동 상태로 반응기 시스템의 빠른 개시를 허용한다. 이것은 개시 과정이 하기 단계를 수반하는 시스템 개시 상황에서 유익하다:

[0177] · 최대 작동 용량에서 플랜트의 정류 상태 조건의 응결점 위 온도로 비-응축 가스의 공정 장비를 가열하는 단계,

[0178] · 공급원료 구성성분을 가압하는 단계,

[0179] · 제1 전력을 인가하면서 반응기 시스템에 공급원료 구성성분을 공급하는 단계,

[0180] · 제2 전력을 인가함으로써 더 높은 작동 온도로 전환하는 단계.

[0181] 이 방식에서, 개시 과정의 모든 단계가 상대적으로 빨라진다. 반응 조건 B에서 구조화된 촉매로부터의 생성물 가스 출구 온도는 전형적으로 반응 조건 A에서 구조화된 촉매로부터의 생성물 가스 출구 온도보다 50℃ 이상 높지 않다. 이것은 시스템으로부터 나오는 생성물 가스 조성의 유의한 변화 없이 조건 A와 B 사이의 빠른 변화를 허용한다. 이 방식에서, 반응기 시스템의 하류 공정에서 생성물 가스에 대한 요구는 이들의 화학 환경에 있어서 유의한 방해 없이 상이한 양들로 쉽게 공급될 수 있다.

[0182] 한 실시형태에서, 반응 조건 A와 B 사이의 전환은 상기 제1 총 유량에서 상기 제2 총 유량의 총 가스 원료 유량의 점진적 변화 및 동시에 상기 제1 전력에서 상기 제2 전력으로 상기 전기 전도성 물질에 인가된 전기 전위의 점진적 변화를 포함한다. 이 방식에서, 생성물 가스 조성은 전이 단계 동안 거의 일정하게 고정될 수 있다. 한 실시형태에서, 점진적 변화는 전력을 증가시키는 동안 유량이 조금씩 증가되는 방식으로 이루어지며, 이로써 구조화된 촉매로부터의 생성물 가스 출구 온도를 거의 일정하게 유지할 수 있다.

[0183] 한 실시형태에서, 반응기 시스템은 압력 쉘을 빠져나오는 가스의 온도가 정해진 범위에 있는 것을 보장하고 및/또는 공급원료의 전환율이 정해진 범위에 있는 것을 보장하도록 전기 전원을 제어하도록 배열된 제어 시스템을 더 포함한다. 전기 전원의 제어는 전원으로부터 나오는 전기 출력의 제어이다. 전기 전원의 제어는, 예를 들어 전기 전원으로부터 나오는 전압 및/또는 전류의 제어로서, 전기 전원의 켜짐 또는 꺼짐의 제어로서 또는 이들의 조합으로서 수행될 수 있다. 구조화된 촉매에 공급된 전력은 교류 또는 직류의 형태일 수 있다.

[0184] 한 실시형태에 따라서, 비례-적분-미분(PID) 컨트롤러가 구조화된 촉매로부터의 생성물 가스 출구 온도의 공정 값의 피드백에 기초하여 전기 전위를 제어한다.

[0185] 본원에 설명된 방법은 조건 A와 B 사이의 빠른 전환을 허용한다. 따라서, 적합하게, 반응 조건 A와 B 사이의 전환은 3시간 미만, 예컨대 2시간 미만, 예컨대 60분 미만, 바람직하게 30분 미만, 및 더욱 더 바람직하게 15분 미만의 기간에 걸쳐서 일어난다.

[0186] 한 실시형태에서, 반응 조건 A와 B 사이의 전환은 구조화된 촉매에 제2 전력의 공급을 수반한다. 이것은 적합하게 총 유량을 필수적으로 일정하게 유지하면서 일어난다.

[0187] 한 양태에서, 반응 조건 A와 B 사이의 전환은 상기 반응 조건 A와 B 사이의 전이 상태를 포함한다; 상기 전이 상태는 전력이 스위치 오프되는 제1 기간과 뒤이어 조건 B의 상기 제2 전력이 구조화된 촉매에 공급되는 제2 기간을 포함한다. 이것은 정류 상태의 더 빠른 확립을 허용한다.

[0188] 한 양태에서, 반응 조건 A와 B 사이의 전환은 상기 반응 조건 A와 B 사이의 전이 상태를 포함한다; 상기 전이 상태는 제3 전력이 구조화된 촉매에 공급되는 제1 기간과 뒤이어 조건 B의 상기 제2 전력이 구조화된 촉매에 공급되는 제2 기간을 포함하며, 상기 제3 전력은 상기 제2 전력보다 높다. 이것은 정류 상태의 더 빠른 확립을 허용한다.

[0189] 상기 방법은 본 발명의 반응기 시스템의 하류에서의 적용을 위한 최종 생성물 가스를 제공하기 위해, 정제, 가압, 가열, 냉각 등, 생성물 가스에 대해 수행하는 추가의 단계를 포함할 수 있다.

[0190] 또한, 둘 이상의 단계가 동시에 시행될 수 있거나, 상기 나타낸 것과 순서가 상이할 수 있다는 점에서, 공정 단계가 적혀진 순서는 반드시 공정 단계가 시행되는 순서가 아니라는 것이 주지되어야 한다.

[0191] 한 실시형태에서, 상기 과정은 압력 쉘 상류에서 공급원료를 최대 적어도 2 bar의 압력으로 가압하는 단계를 포

함한다. 선택된 작동 압력은 흡열 반응 및 주변 공정 단계에 반응기의 통합에 의해 한정된다. 바람직한 실시형태에서, 공급원료의 가압은 물과 같은 공급원료의 액체 구성요소에는 펌프를 사용함으로써 행해지며, 이산화탄소 및 수소와 같은 기체상 구성요소에는 압축기가 사용된다. 원하는 반응 혼합물 및 반응 시스템의 입구 온도를 제공하기 위해 가압 장비 하류에 혼합기 및/또는 예열기(들)가 포함될 수 있다.

[0192] 본 발명에 따른 과정의 한 실시형태에서, 반응기 시스템으로 들어간 원료 가스의 온도는 100℃ 내지 400℃이다.

[0193] 본 발명의 과정의 한 실시형태에서, 구조화된 촉매는 구조화된 촉매의 최대 온도가 500℃ 내지 1300℃에 있도록 가열된다. 사용된 온도는 흡열 반응에 의존할 것이다. 구조화된 촉매의 최대 온도는 전기 전도성 물질의 물질에 의존한다; 따라서, 전기 전도성 물질이 FeCrAlloy로 이루어진다면, 이것은 1380℃ 내지 1490℃의 온도에서 용융하므로(실제 합금에 따라), 최대 온도는 용융점보다 다소 아래여야 하며, 예컨대 전기 전도성 물질의 용융점이 약 1400℃라면 약 1300℃여야 하는데, 물질이 용융점에 접근했을 때 연질 및 연성으로 되기 때문이다. 최대 온도는 추가로 촉매 물질, 코팅 및 촉매 활성 물질의 내구성에 의해 제한될 수 있다.

[0194] 한 실시형태에서, 본 발명에 따른 과정은 압력 쉘을 통한 유입구를 통해서 냉각 가스를 유입하는 단계를 더 포함하며, 냉각 가스는 적어도 하나의 전도체 및/또는 피팅부를 거쳐서 유동한다. 냉각 가스는 유익하게 수소, 이산화탄소, 질소, 또는 적어도 하나의 전도체 주변의 영역 또는 구역을 냉각하기에 적합한 임의의 다른 가스일 수 있다. 공급원료의 일부가 냉각 가스로서 압력 쉘에 공급될 수 있다.

[0195] 본 발명에 따른 한 실시형태에서, 상기 과정은 압력 쉘을 통한 유입구를 통해서 냉각 가스를 유입하는 단계를 더 포함하며, 냉각 가스는 적어도 하나의 전도체 및/또는 피팅부를 거쳐서 유동한다. 냉각 가스는 임의의 적절한 가스일 수 있다; 이러한 가스의 예들은 수소, 질소, 메탄올, 메탄 또는 이들의 혼합물이다. 냉각 가스는 전도체(들)을 통해서 유동하고 그 안에서 그것(이들)을 냉각할 수 있다; 이 경우, 전도체(들)는 그(그들) 안을 유동하는 냉각 가스를 수용하기 위해 중공이어야 한다.

[0196] 반응의 촉매 물질은 Ni/Al_2O_3, Ni/ZrO_2, $Ni/MgAl_2O_3$, $Ni/CaAl_2O_3$, $Ru/MgAl_2O_3$ 또는 $Rh/MgAl_2O_3$일 수 있다. 촉매 활성 물질은 Fe, Ga, Ni, Ru, Rh, Ir, 또는 이들의 조합일 수 있고, 세라믹 코팅은 Al_2O_3, ZrO_2, $MgAl_2O_3$, $CaAl_2O_3$, 또는 이들의 조합일 수 있으며, 잠재적으로 Y, Ti, La, 또는 Ce의 산화물과 혼합될 수 있다. 공급원료의 압력은 2-180 bar, 바람직하게 약 10 bar 또는 달리 25 bar일 수 있다. 한 실시형태에서, 상기 거시적 구조는 ZrO_2와 $MgAl_2O_4$ 혼합물의 세라믹 코팅을 담지한 Fe Cr Al의 합금으로 이루어지며, 이때 촉매 활성 물질은 Ni이다.

[0197] 바람직한 실시형태에서, 반응기는 $Ni/MgAl_2O_4$의 제2 촉매 물질 및 $Ni/CaAl_2O_4$의 제3 촉매 물질을 가지며, 이 경우 상기 거시적 구조의 제1 촉매 물질은 ZrO_2의 세라믹 코팅을 담지한 Fe Cr Al의 합금으로 이루어지고, 촉매 활성 물질은 Ni이다.

[0198] 도면의 상세한 설명

[0199] 도면 전체적으로 유사한 참조 번호는 유사한 요소를 표시한다.

[0200] 도 1a는 본 발명에 따른 반응기 시스템(100)의 실시형태의 단면을 도시한다. 반응기 시스템(100)은 거시적 구조(5)의 어레이로서 배열된, 구조화된 촉매(10)를 포함한다. 어레이에서 각 거시적 구조(5)는 촉매 활성 물질로 함침된 세라믹 코팅으로 코팅된다. 또한, 반응기 시스템(100)은 전원(도면에는 도시되지 않음) 및 구조화된 촉매(10), 즉 거시적 구조의 어레이에 연결된 전도체(40, 40')를 포함한다. 전도체(40, 40')는 피팅부(50)를 통해 구조화된 촉매를 수용하는 압력 쉘(20)의 벽을 관통해서 그리고 압력 쉘의 내측 상의 절연 물질(30)을 관통해서 이어진다. 전도체(40')는 전도체 접촉 레일(41)에 의해 거시적 구조의 어레이에 연결된다.

[0201] 한 실시형태에서, 전기 전원이 26 V의 전압 및 1200 A의 전류를 공급한다. 다른 실시형태에서, 전기 전원은 5 V의 전압 및 240 A의 전류를 공급한다. 전류는 전기 전도체(40, 40')를 통해서 전도체 접촉 레일(41)까지 이어지고, 전류는 구조화된 촉매(10)를 통해서 하나의 전도체 접촉 레일(41)로부터, 예를 들어 도 1의 좌측에서 보이는 전도체 접촉 레일로부터 나머지 전도체 접촉 레일(41)로, 예를 들어 도 1의 우측에서 보이는 전도체 접촉 레일로 흐른다. 전류는, 예를 들어 양 방향으로 교대로 흐르는 교류, 또는 두 방향 중 임의의 방향으로 흐르는 직류일 수 있다.

[0202] 거시적 구조(5)는 전기 전도성 물질로 이루어진다. 특히 바람직한 것은 알루미늄, 철 및 크롬으로 구성되는 합금 칸탈이다. 구조화된 촉매(5) 위에 코팅된 세라믹 코팅, 예를 들어 산화물은 촉매 활성 물질로 함침된다.

전도체(40, 40')는 철, 알루미늄, 니켈, 구리 또는 이들의 합금과 같은 물질로 제조된다.

[0203] 작동 동안, CO_2 및 H_2를 포함하는 공급원료는 화살표(11)에 의해 표시된 대로 위에서부터 반응기 시스템(100)으로 들어간다. CO를 포함하는 생성물 가스는 화살표(12)에 의해 표시된 대로 바닥으로부터 반응기 시스템을 빠져나간다.

[0204] 도 1b는 압력 쉘(20)과 단열(30)층의 일부가 제거된 도 1a의 반응기 시스템(100)을 도시하고, 도 2는 반응기 시스템(100)의 일부의 확대도이다. 도 1b 및 2에서 전도체(40')와 전도체 접촉 레일(41) 사이의 연결이 도 1a보다 더 명확히 도시된다. 또한, 전도체(40)는 피팅부(50)에서 압력 쉘의 벽을 통과해 이어진다는 것과 압력 쉘 내에서 하나의 전도체(40)가 3개의 전도체(40')로 분할된다는 것을 볼 수 있다. 전도체(40')의 수는 임의의 적절한 수일 수 있으며, 예컨대 3개보다 적거나 3개보다 많을 수 있다.

[0205] 도 1a, 1b 및 2에 도시된 반응기 시스템에서, 전도체(40, 40')는 피팅부(50)를 통해 구조화된 촉매를 수용하는 압력 쉘(20)의 벽을 통과해서 그리고 압력 쉘 내측의 절연 물질(30)을 통과해서 이어진다. 역 수성 가스 이동 반응을 위한 공급원료는 화살표(11)에 의해 도시된 대로 반응기 시스템(100)의 상부측에서 유입구를 통해 반응기 시스템(100)에 유입되고, 전환된 생성물 가스는 화살표(12)에 의해 도시된 대로 반응기 시스템(100)의 바닥에서 유출구를 통해 반응기 시스템(100)을 빠져나간다. 또한, 하나 이상의 추가의 유입구(도 1a 내지 2에는 도시되지 않음)가 유익하게 피팅부(50) 가까이에 또는 조합하여 존재한다. 이러한 추가의 유입구는 압력 쉘 내에서 적어도 하나의 전도체를 거쳐서, 주변에서, 가까이에서, 또는 내부에서 냉각 가스의 유동을 허용하며, 이로써 피팅의 가열을 감소시킨다. 냉각 가스는, 예를 들어 수소, 질소, 메탄 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 압력 쉘에 진입시 냉각 가스의 온도는, 예를 들어 약 100℃일 수 있다.

[0206] 도 1a 내지 2에 도시된 반응기 시스템(100)에서, 비활성 물질(도 1a 내지 2에는 도시되지 않음)이 유익하게 구조화된 촉매(10)의 하부측과 압력 쉘의 바닥 사이에 존재한다. 더욱이, 비활성 물질은 유익하게 거시적 구조(5)의 구조화된 촉매(10)의 외측과 절연 물질(30) 사이에 존재한다. 따라서, 절연 물질(30)의 한쪽은 압력 쉘(20)의 내측과 면하고, 절연 물질(30)의 타측은 비활성 물질과 면한다. 비활성 물질은, 예를 들어 세라믹 물질이고 펠릿의 형태일 수 있다. 비활성 물질은 반응기 시스템(100)을 가로지른 압력 강하의 제어 및 반응기 시스템(100)을 통한 가스 유동의 제어를 보조하며, 이로써 가스는 구조화된 촉매(10)의 표면을 거쳐서 유동한다.

[0207] 도 3a 및 3b는 구조화된 촉매(10')를 포함하는 본 발명 반응기 시스템(100', 100")의 한 실시형태의 모식적 단면을 도시한다. 구조화된 촉매(10')는 촉매 활성 물질을 담지하는 세라믹 코팅을 가진 단일 거시적 구조로 구성될 수 있거나, 또는 그것은 둘 이상의 거시적 구조를 함유할 수 있다. 반응기 시스템(100', 100")의 각각은 압력 쉘(20) 및 구조화된 촉매(10')와 압력 쉘(20) 사이의 단열층(80)을 포함한다. 구조화된 촉매(10')와 단열층 또는 압력 쉘(20) 사이의 틈을 채우기 위해 비활성 물질(90)이 사용될 수 있다. 도 3a 및 3b에서, 비활성 물질(90)은 점선 영역에 의해 표시된다; 비활성 물질(90)은 임의의 적절한 형태, 예를 들어 비활성 펠릿의 형태일 수 있으며, 그것은 예를 들어 세라믹 물질이다. 비활성 물질(90)은 반응기 시스템을 통한 압력 강하의 제어 및 반응기 시스템을 통한 가스 유동의 제어를 보조한다. 또한, 비활성 물질은 전형적으로 단열 효과를 가진다.

[0208] 도 3a 및 3b로부터, 반응기 시스템(100', 100")이 구조화된 촉매(10')와 열 교환 관계에 있는 내부 관(15)을 더 포함하는 것을 볼 수 있다. 내부 관(15)은 구조화된 촉매(10')로부터 생성물 가스를 인출하도록 적합하게 되며, 이로써 내부 관 또는 관들을 통해 유동하는 생성물 가스는 구조화된 촉매를 거쳐서 유동하는 가스와 열 교환 관계에 있다; 그러나, 내부 관(15)은 절연층(80), 비활성 물질(90), 틈, 또는 조합에 의해 구조화된 촉매(10')로부터 전기적으로 절연된다. 이것은 바요넷 반응기 시스템으로 표시되는 레이아웃이다. 이 레이아웃에서, 내부 관 내의 생성물 가스는 거시적 구조를 거쳐서 유동하는 공정 가스의 가열을 보조한다. 도 3a 및 3b에 도시된 레이아웃에서, 공급원료는 화살표(11)에 의해 나타낸 대로 반응기 시스템(100', 100")으로 들어가고, 계속해서 화살표(13)에 의해 나타낸 대로 구조화된 촉매(10')로 보내진다. 공급원료가 구조화된 촉매(10')를 통과하는 동안 그것은 역 수성 가스 이동 반응을 겪는다. 구조화된 촉매(10')를 빠져나오는 가스는 적어도 부분적으로 CO로 전환된다. 적어도 부분적으로 전환된 가스는 화살표(14)에 의해 나타낸 대로 구조화된 촉매(10')로부터 내부 관(15)으로 유동하고, 화살표(12)에 의해 나타낸 대로 내부 관을 빠져나간다. 내부 관(15)과 구조화된 촉매(10') 사이에 단열층(80)이 존재함에도 불구하고, 내부 관(15) 내의 가스와 구조화된 촉매(10') 내의 가스로부터 또는 구조화된 촉매(10')의 상류에서 일부 열 전달이 일어날 수 있다. 도 3a 및 3b에 도시된 실시형태에서, 공급원료는 구조화된 촉매(10')를 통해서 아래쪽으로 그리고 내부 관(15)을 통해서 위쪽으로 유동한다; 그러나, 공급원료가 구조화된 촉매(10')를 통해서 위쪽으로 그리고 내부 관(15)을 통해서 아래쪽으로 유동하도록 구성형태가 반전된 것도 고려될 수 있다.

[0209] 도 4 및 5는 위와 측면에서 각각 본 거시적 구조의 어레이를 포함하는 구조화된 촉매의 실시형태를 도시한다. 도 4는 위에서 본, 즉 도 1a 및 1b에서 화살표(11)로부터 본 거시적 구조(5)의 어레이를 포함하는 구조화된 촉매(10)를 도시한다. 이 어레이는 5개 거시적 구조(5)의 6개 열, 즉 1a, 1b, 1c, 1d, 1e 및 1f를 가진다. 각 열에서 거시적 구조(5)는 같은 열에서 그것의 이웃한 거시적 구조(들)와 연결되고, 각 열에서 2개의 최외각 거시적 구조는 전도체 접촉 레일(41)과 연결된다. 거시적 구조의 열에서 이웃한 거시적 구조(5)는 연결 피스(3)에 의해 서로 연결된다.

[0210] 도 5는 측면에서 본 도 4의 거시적 구조(5)의 어레이를 가진 구조화된 촉매(10)를 도시한다. 도 5로부터, 각 거시적 구조(5)가 도 4에서 본 단면에 길이방향으로 수직 연장된다는 것을 볼 수 있다. 각 거시적 구조(5)는 그것의 종 방향을 따라 절단된 슬릿(60)을 가진다(도 5 참조). 따라서, 전원에 의해 에너지가 제공되었을 때, 전류가 전도체 접촉 레일(41)을 통해 거시적 구조(5)의 어레이로 들어가고, 제1 거시적 구조(5)를 통해서 슬릿(60)의 하한까지 이어지고, 계속해서 연결 피스(3)를 향해 위쪽으로 이어진다. 전류는 어레이(10)의 거시적 구조(5)의 각 열 1a-1f에서 각 거시적 구조(5)를 통해서, 아래쪽으로 및 위쪽으로, 상응하는 지그재그 경로를 통해 이어진다. 이 구성형태는 유익하게 구조화된 촉매(10)에 대한 저항을 증가시킨다.

[0211] 도 6은 본 발명에 따른 구조화된 촉매(10)의 투시도를 도시한다. 구조화된 촉매(10)는 촉매 활성 물질로 함침된 세라믹 코팅으로 코팅된 거시적 구조를 포함한다. 구조화된 촉매 내에 거시적 구조(5)의 종 방향(도 6에서 'h'로 나타낸 화살표에 의해 도시됨)을 따라 연장된 채널(70)이 존재한다; 채널은 벽(75)에 의해 한정된다. 도 6에 도시된 실시형태에서, 벽(75)은 화살표(12)에 의해 나타낸 유동 방향에서 봤을 때 다수의 평행한 정사각형 채널(70)을 한정한다. 위에서 봤을 때 구조화된 촉매(10)는 가장자리 길이 e1 및 e2에 의해 한정된 실질적으로 정사각형 외주부를 가진다. 그러나, 외주부는 또한 원형 또는 다른 모양일 수 있다.

[0212] 구조화된 촉매(10)의 벽(75)은 거시적 구조 위에 코팅된, 세라믹 코팅, 예를 들어 산화물로 코팅된 압출된 또는 3D 프린트된 물질로 이루어진다. 도면에서, 세라믹 코팅은 도시되지 않는다. 세라믹 코팅은 촉매 활성 물질로 함침된다. 세라믹 코팅 및 촉매 활성 물질은 촉매화된 구조(10) 내의 모든 벽에 존재하며, 그 위에서 가스가 작동 동안 유동하고, 구조화된 촉매의 가열된 표면 및 촉매 활성 물질과 상호작용한다.

[0213] 따라서, 사용 동안 역 수성 가스 이동 반응을 위한 반응기 시스템에서, 공급원료는 채널(70)을 통해서 유동하고, 구조화된 촉매의 가열된 표면 및 세라믹 코팅에 의해 담지된 촉매 활성 물질과 상호작용한다.

[0214] 도 6에 도시된 구조화된 촉매(10)에서, 구조화된 촉매(10)에 슬릿(60)이 절단된다. 슬릿(60)은 전류를 거시적 구조 내에서 지그재그 경로로, 이 경우 아래쪽으로 그리고 계속해서 위쪽으로 흐르도록 하며, 이로써 전류 경로 및 저항을 증가시키고, 결과적으로 거시적 구조 내에서 열을 소산시킨다. 거시적 구조 내의 슬릿(60)에는 전류가 슬릿(60)의 횡 방향으로 흐르지 않도록 보장하기 위해 매립된 절연 물질이 제공될 수 있다.

[0215] 구조화된 촉매(10)에서 채널(70)은 양 단부에서 개방된다. 반응기 시스템에서 구조화된 촉매의 사용시, 공급원료는 도 1a 및 1b에서 화살표(11 및 12)에 의해 도시된 방향으로, 이 유닛을 통해서 유동하고, 채널(70)의 벽(75)과 접촉함으로써 그리고 열 복사에 의해 가열된다. 열은 원하는 역 수성 가스 이동 반응을 개시한다. 채널(70)의 벽(75)은, 예를 들어 0.5㎜의 두께를 가질 수 있고, 벽(75) 위에 코팅된 세라믹 코팅은, 예를 들어 0.1㎜의 두께를 가질 수 있다. 화살표(11 및 12)(도 1a 및 1b 참조)는 공급원료가 아래쪽으로 유동한다는 것을 나타내고 있지만, 반대 유동 방향, 즉 위쪽으로 유동하는 것도 고려된다.

[0216] 도 7은 커넥터(7)가 부착된 도 1a 및 1b의 구조화된 촉매(10)의 투시도를 도시한다. 커넥터(7)는 각각 구조화된 촉매(10)의 일부를 전도체(40)와 연결한다. 전도체(40)는 전원(미도시)에도 연결된다. 커넥터(7)의 각각은 구조화된 촉매의 상부 부분에 연결된다. 전도체(40)가 전원에 연결되었을 때, 전기 전류가 전도체를 통해 상응하는 커넥터(7)로 이어지고 구조화된 촉매(10)를 통해 흐른다. 슬릿(60)은 구조화된 촉매(10)의 높이(h)를 따라 그 길이 전체에서 전류가 횡 방향(도 7의 수평 방향)으로 흐르는 것을 방해한다. 따라서, 슬릿(60)을 따라 구조화된 촉매의 일부에서 전류는 도 7에서 봤을 때 아래쪽 방향으로 흐르고, 계속해서 그것은 도 7에서 봤을 때 슬릿(60) 아래에서 종 방향을 가로질러 흐르고, 마지막으로 전류는 구조화된 촉매의 종 방향으로 나머지 커넥터(7)까지 위쪽으로 흐른다. 도 7에서 커넥터(7)는 특히 스크류 및 볼트와 같은 기계적 고정 수단에 의해 구조화된 촉매에 기계적으로 고정된다. 그러나, 추가의 또는 대안의 고정 수단도 고려된다. 한 실시형태에서, 전기 전원은 3 V의 전압 및 400 A의 전류를 발생시킨다. 커넥터(7)는, 예를 들어 철, 알루미늄, 니켈, 구리 또는 이들의 합금과 같은 물질로 제조된다.

[0217] 언급된 대로, 구조화된 촉매(10)는 촉매 활성 물질을 담지하는, 산화물 같은 세라믹 코팅으로 코팅된다. 그러

나, 커넥터(7)에 연결된, 구조화된 촉매(10)의 일부는 산화물로 코팅되지 않아야 한다. 대신, 구조화된 촉매의 거시적 구조는 거시적 구조와 커넥터 사이의 양호한 전기적 연결을 얻기 위해 커넥터(7)에 노출되거나 직접 연결되어야 한다.

[0218] 커넥터(7)와 커넥터(40)가 구조화된 촉매(10)의 같은 단부, 즉 도 7에서 봤을 때 상단부에 연결되었을 때, 구조화된 촉매(10)를 수용하는 반응기 시스템으로 들어가는 공급원료는 커넥터(7)와 커넥터(40)를 냉각시킬 수 있다. 예를 들어, 이러한 반응기 시스템으로 들어가는 공급원료는 200℃ 내지 400℃의 온도를 가질 수 있고, 따라서 커넥터(7)와 커넥터(40)가 이 온도보다 훨씬 더 높은 온도에 도달하는 것을 방지할 수 있다.

[0219] 도 8은 커넥터(7"')를 가진 구조화된 촉매(10"')의 다른 실시형태를 도시한다. 구조화된 촉매(10"')는, 예를 들어 도 6에 도시된 것과 같은 구조화된 촉매이다. 커넥터(7"")의 각각은 그것의 상부측에 전도체(미도시)와의 연결을 위한 3개의 구멍을 가진다. 한 조각의 전기 절연 물질(61)이 구조화된 촉매(10"')의 슬릿(60)(도 6 참조) 내부에 존재한다.

[0220] 도 9는 29 barg의 압력에서 공급원료로서 66.67% H_2와 33.3% CO_2의 혼합물을 사용한 경우에 온도에 따른 메탄화 반응과 역 수성 가스 이동 반응의 열역학적 평형을 나타낸다. 이 도면은 반응기 시스템의 출구 온도를 증가시킴으로써 CO에 대한 선택성이 증가하고 CH_4의 부산물이 감소한다는 것을 예시한다. 500℃의 출구 온도에서 작동시키면 9.0의 H_2/CO 비를 갖는 가스가 생성되지만, 온도를 1000℃로 증가시킴으로써 H_2/CO 비가 1.7까지 감소된다. 또한, 메탄 농도가 500℃에서 22.7%에서 1000℃에서는 0.6%까지 감소한다. 높은 작동 온도에서 CO 측을 향한 역 수성 가스 이동 반응의 이러한 조정은 CO 부화 합성 가스의 선택적인 생성을 가능하게 한다.

[0221] 도 10은 H2를 혼합하고 이것을 압축기(130)에 의해 가압하여 가스상 공급원료를 제조함으로써 공급원료가 제공되는 공정의 실시형태를 도시한다. 병행하여, CO_2 공급원료는 압축기(120)에서 압축되고 H_2 공급원료와 함께 반응기 시스템(100)으로 보내진다. 반응기 시스템(100)에서는 온도가 증가되면서 적어도 역 수성 가스 이동 반응이 촉진되어 제1 생성물 가스로서 고온 합성가스가 제공된다. 대안으로서, CO_2와 H_2의 압축이 조합된 압축기에서 행해질 수 있다.

[0222] 도 11은 플래시 분리 유닛(152) 및 CO_2 제거 유닛(151)을 포함하는 개질 유닛을 포함하는 도 11과 유사한 공정의 실시형태를 도시한다. 상기 반응기 시스템(100)으로부터의 제1 생성물 가스는 열 교환 유닛(141)에서 스트림 중의 물의 이슬점 아래까지 냉각된다. 액체인 물이 플래시 분리 유닛(152)에서 분리되어 응축물과 건조 생성물 가스가 생성된다. 건조 생성물 가스는 CO_2 제거 유닛(151)으로 보내지고, 여기서 CO_2는 실질적으로 순수한 CO_2 스트림을 포함하는 오프-가스 스트림으로 분리되며 개질된 합성가스 스트림이 남는다. 실질적으로 순수한 CO_2의 오프-가스 스트림은 CO_2 압축기(120)로 다시 재순환되고 상기 반응기 시스템(100)을 위한 공급원료로서 사용된다.

[0223] 도 12는 플래시 분리 유닛(152) 및 막(153)을 포함하는 개질 유닛을 포함하는 도 12와 유사한 공정의 실시형태를 도시한다. 상기 반응기 시스템(100)으로부터의 제1 생성물 가스는 열 교환 유닛(141)에서 스트림 중의 물의 이슬점 아래까지 냉각된다. 액체인 물이 플래시 분리 유닛(152)에서 분리되어 응축물과 건조 생성물 가스가 생성된다. 건조 생성물 가스는 막 유닛(153)으로 보내지고, 여기서 주로 CO_2와 H_2가 막을 투과함으로써 오프-가스 스트림을 생성하고 개질된 합성가스 스트림의 투석유물이 남는다. 오프-가스 스트림은 부분적으로 전용 압축기(155)의 사용에 의해 반응기 시스템으로 다시 재순환된다.

[0224] 도 13은 냉각 상자 유닛(159)을 포함하는 도 13과 유사한 공정의 실시형태를 도시한다. CO_2 제거 유닛(151)으로부터의 스트림이 냉각 상자 유닛(159)으로 보내지고, 이것은 주로 CH_4 및 H_2로 구성된 오프-가스 스트림, 및 하나는 H_2로 부화되고 나머지 하나는 CO로 부화된 2개의 개질된 합성가스 스트림을 생성한다.

[0225] 도면들에 도시된 구조화된 촉매는 z 축에 수직으로 봤을 때 정사각형 단면을 가진 채널을 갖는 것으로 도시되지만, 채널의 단면의 임의의 적절한 모양이 고려될 수 있음이 주지되어야 한다. 따라서, 구조화된 촉매의 채널은 대안으로서 예를 들어 삼각형, 육각형, 팔각형, 또는 원형일 수 있으며, 삼각형, 정사각형 및 육각형 모양이 바람직하다.

[0226] 본 발명은 다양한 실시형태 및 실시예의 설명에 의해 예시되었고, 이들 실시형태 및 실시예는 상당히 상세히 설

명되었지만, 본 출원인은 첨부된 청구항의 범위를 이러한 상세한 내용에 어떤 식으로도 제한하거나 한정하려는 의도를 갖지 않는다. 당업자에게는 추가의 이점 및 변형이 당연히 명백할 것이다. 따라서, 본 발명은 그것의 보다 넓은 양태에서 도시되고 설명된 구체적인 상세한 내용, 대표적인 방법, 및 예시적인 실시예에 제한되지 않는다. 따라서, 출원인의 일반적인 발명의 개념의 사상 또는 범위로부터 벗어나지 않고 이러한 상세한 내용으로부터 벗어날 수 있다.

[0227] 실시예

[0228] 실시예 1

[0229] 본 발명의 실시예에서, 방법은 공급원료가 59.7% H_2 및 40.3% CO_2로 구성되고, 260℃의 온도 및 29.2 barg의 압력에서 총 유량이 1675 Nm^3/h인 초기 반응 조건 A를 포함한다. 32.6 kW의 제1 전력을 공급하면 700℃의 온도 및 29.1 barg의 압력을 갖는 총 유량 1361 Nm^3/h의 32.8% H_2O, 17.6% H_2, 28.4% CO_2, 9.7% CO, 및 11.6% CH_4 로 이루어진 거의 평형화된 가스가 생성된다. 804 kW의 제2 전력을 인가하면서 약 70분 동안 조건 B로 전환시키면 1035℃의 온도 및 29.1 barg의 압력을 갖는 총 유량 1669 Nm^3/h의 27.7% H_2O, 31.9% H_2, 12.9% CO_2, 27.3% CO, 및 0.2% CH_4로 이루어진 거의 평형화된 가스가 생성된다.

[0230] 실시예 2

[0231] 도 14는 FeCrAl 거시적 구조, ZrO_2 타입 세라믹 코팅, 및 반응기 길이의 하류 50%에 Ni 촉매 활성 물질을 가지며, 10 barg에서 2.25 비의 H_2와 CO_2의 공급원료를 사용하는 본 발명에 따른 반응기 시스템을 사용한 시험의 실험 데이터를 도시하며, 본 발명에 따른 방법을 사용하여 반응기 시스템으로부터의 출구 온도가 400 내지 1000℃로 증가된다. 도 14는 실험의 데이터 포인트 간 비교 및 역 수성 가스 ㅇ이동 반응과 메탄화 반응이 평형 상태인 경우 예상되는 조성을 도시한다. CO_2 전환은 온도와 함께 증가하고 CO 및 H_2O를 생성한다. 출구 혼합물은 800℃를 초과하는 온도에서 평형에 근접하다. Ni 촉매는 650℃ 미만의 온도에서 메탄화로 인해 CH_4를 생성하지만 더 높은 온도에서는 CH_4가 역 메탄화 반응을 통해 CO 및 H_2로 전환되고, 그 결과 높은 출구 온도에 도달했을 때 CH_4 슬립이 매우 낮아진다.

[0232] 실시예 3

[0233] 도 15는 FeCrAl 거시적 구조, ZrO_2 타입 세라믹 코팅, 및 반응기 길이의 하류 50%에 Ni 촉매 활성 물질을 가지며, 10 barg에서 2.25 비의 36 NL/h H_2와 CO_2의 공급원료를 사용하는 본 발명에 따른 반응기 시스템을 사용한 모델의 반응기 시뮬레이션 데이터를 도시하며, 입구 온도는 200℃이고, 7.5 kW/m^2의 일정한 열 플럭스를 사용함으로써 반응기 시스템에서 온도가 증가된다. 구조화된 촉매는 12cm 길이 및 5mm 직경의 원통형 유로를 가진다. 시뮬레이션은 Kinetics by Xu & Froment (1989)에 기초하고, 물리 상수는 Chapman-Emskogg 근사값이다. 이 도면은 반응기의 반응 길이를 따른 온도 전개, 반응열, 및 CO 및 CH_4의 몰 분율을 나타낸다. 반응기 길이를 따라 온도가 계속 증가하지만, 초기 가속 증가가 존재하고, 이것은 반응기에서 수평에 도달한다는 것을 알 수 있다. 이러한 거동은 반응열에 의해 나타난 대로 반응기 길이의 최대 17mm(즉, 반응기 길이의 14%)까지 반응기의 제1 부분에서 발열인 반응에 의해 설명되는데, 처음에는 증가하는 양의 값(발열)을 가지고, 반응 길이에서 14% 진행 후에는 음의 값(흡열)으로 전환된다. 이러한 거동은 반응 길이의 제1 부분에서 메탄화에 의한 메탄의 초기의 빠른 형성에 의해 이해될 수 있다. 다음에, 이 메탄은 역 수성 가스 이동 반응과 병행하여 역 메탄화에 의해 CO로 전환되고, 궁극적으로 CO 농도가 높은 생성물 가스를 제공한다.

[0234] 실시예 4

[0235] 도 16은 FeCrAl 거시적 구조, ZrO_2 타입 세라믹 코팅, 및 반응기 길이의 하류 50%에 Ni 촉매 활성 물질을 가지며, 10 barg에서 2.25 비의 36 NL/h H_2와 CO_2의 공급원료를 사용하는 본 발명에 따른 반응기 시스템을 사용한 모델의 3개의 반응기 시뮬레이션 데이터를 도시하며, 입구 온도는 200℃이고, 2.5 kW/m^2의 일정한 열 플럭스를 사용함으로써 반응기 시스템에서 온도가 증가된다. 구조화된 촉매는 12cm 길이 및 5mm 직경의 원통형 유로를 가진다. 시뮬레이션은 Kinetics by Xu & Froment (1989)에 기초하고, 물리 상수는 Chapman-Emskogg

근사값이다. 3개의 시뮬레이션은 촉매 활성 물질을 가진 상이한 길이의 세라믹 코팅을 사용하는데, 즉 ZrO_2만의 세라믹 코팅으로부터 거시적 구조의 전체 길이의 0%, 17% 또는 50%에 Ni을 담지한 세라믹 코팅으로 촉매화된 하드웨어를 변화시켰다. 이것은 시스템의 3개 실시형태를 대표하며, 도 16a는 반응의 초기 발열 거동이 제어될 수 있음을 나타낸다. 병행하여, 이 구성형태는 도 16b에 의해 예시된 대로 CO 환원 반응의 탄소 형성 활성에 대한 제어를 가능하게 하며, 이것은 반응기의 더 높은 온도 구역을 향하여 촉매 물질의 출발점을 변화시킴으로써 최대 탄소 가능성이 감소될 수 있음을 보여준다.

[0236] 탄소 활성(a_C)은 하기와 같이 평가된다:

[0237] $a_c = K_{eq}(CO\ red)*p(CO)*p(H2)/p(H2O)$

[0238] 여기서 $K_{eq}(CO\ red)$은 CO 환원 반응의 열역학적 평형 상수이고, p(i)는 i의 부분 압력이다. $a_C < 1$일 때는 탄소 형성이 일어날 수 없다는 것을 주지한다.

[0239] 실시예 5

[0240] 도 17은 FeCrAl 거시적 구조, ZrO_2 타입 세라믹 코팅, 및 메탄화와 역 수성 가스 이동 반응에 모두 촉매작용하는 Ni 촉매 활성 물질을 갖는 본 발명에 따른 반응기 시스템을 사용한 모델의 비교를 위한 반응기 시뮬레이션 데이터를 도시하며, 이때 공급원료는 10 barg 및 200℃의 입구 온도에서 2.25 비의 36 NL/h H_2 및 CO_2이고, 온도는 반응기 시스템("메탄화 및 RWGS에 대한 활성"으로 표시)에서 증가된다. 이것은 FeCrAl 거시적 구조, ZrO_2 타입 세라믹 코팅, 및 역 수성 가스 이동 반응에만 촉매작용하는 촉매 활성 물질을 사용하고, 공급원료가 10 barg 및 200℃의 입구 온도에서 2.25 비의 H_2 및 CO_2이고, 온도가 반응기 시스템에서 증가되는 모델("RWGS에 대해 선택적"으로 표시)과 비교된다. 두 시뮬레이션에서 2.5 kW/m^2의 플럭스가 사용되었다. 두 시뮬레이션에서 구조화된 촉매는 12cm 길이 및 5mm 직경을 가진 원통형 유로를 가진다. 시뮬레이션은 Kinetics by Xu & Froment (1989)에 기초하고, 물리 상수는 Chapman-Emskogg 근사값이다. 도 17은 촉매 표면에서 CO 환원 반응에서 탄소 활성을 도시하며, 이것은 메탄화와 역 수성 가스 이동에 모두 촉매작용하는 비선택적 촉매 시스템을 가졌을 때 탄소 형성이 열역학적으로 추진될 가능성을 가진 임계 구역이 상당히 감소된다는 것을 분명히 보여주며, 이 경우 CO 환원 탄소 활성이 반응 구역 전체에서 훨씬 더 낮아진다.

[0241] 실시예 6

[0242] 도 18은 FeCrAl 거시적 구조, ZrO_2 타입 세라믹 코팅, 및 반응기 길이의 하류 50%에 Ni 촉매 활성 물질을 가지며, 10 barg에서 2.25 비의 H_2와 CO_2의 공급원료를 사용하는 본 발명에 따른 반응기 시스템을 사용한 시험의 실험 데이터를 도시하며, 본 발명에 따른 방법을 사용하여 반응기 시스템으로부터의 출구 온도가 400 내지 1000℃로 증가된다. 도 18은 출구 온도 및 가스 크로마토그래피에 의해 분석된 생성물 가스 중 CO_2 및 메탄 몰 분율을 도시한다. 도 18은 출구 온도의 증가는 생성물 가스 중 메탄 농도를 감소시킨다는 것과 80시간에 걸쳐서 작동이 안정적임을 도시한다.

[0243] 하기 항목들이 제공된다:

[0244] 1. CO_2 및 H_2를 포함하는 공급원료로부터 CO를 포함하는 제1 생성물 가스를 생성하기 위해 역 수성 가스 이동 반응을 수행하기 위한 반응기 시스템으로서, 상기 반응기 시스템은:

[0245] - CO_2 및 H_2를 포함하는 공급원료의 공급;

[0246] - 전기 전도성 물질 및 역 수성 가스 이동 반응과 메탄화 반응에 모두 촉매작용할 수 있는 촉매 활성 물질의 거시적 구조를 포함하는 구조화된 촉매;

[0247] - 역 수성 가스 반응과 메탄화 반응이 모두 일어나는 온도 및 압력하에 작동되도록 배열된 구조화된 촉매;

[0248] - 상기 구조화된 촉매를 수용하는 압력 쉘로서, 상기 압력 쉘은 상기 공급원료의 유입을 위한 유입구 및 생성물 가스의 유출을 위한 유출구를 포함하고, 상기 유입구는 상기 공급원료 가스가 상기 구조화된 촉매의 제1 단부에서 상기 구조화된 촉매로 들어가고 상기 생성물 가스가 상기 구조화된 촉매의 제2 단부로부터 상기 구조화된 촉매를 빠져나가도록 배치된, 압력 쉘;

[0249] - 상기 구조화된 촉매와 상기 압력 쉘 사이의 단열층;

[0250] - 상기 구조화된 촉매 및 상기 압력 쉘의 외부에 위치된 전기 전원에 전기적으로 연결된 적어도 2개의 전도체로서, 상기 전기 전원은 상기 거시적 구조를 통해서 전기 전류를 통과시킴으로써 상기 구조화된 촉매의 적어도 일부를 적어도 500℃의 온도로 가열할 수 있는 치수를 가지고, 상기 적어도 2개의 전도체는 상기 구조화된 촉매의 상기 제2 단부보다 상기 구조화된 촉매의 상기 제1 단부에 더 가까운 구조화된 촉매 상의 위치에서 구조화된 촉매에 연결되며, 구조화된 촉매는 전기 전류가 하나의 전도체에서 실질적으로 구조화된 촉매의 제2 단부로 흐르고 상기 적어도 2개의 전도체의 제2 단부로 되돌아가도록 전기 전류를 보내도록 구성된, 전도체;

[0251] - CO를 포함하는 제1 생성물 가스를 위한 유출구

[0252] 를 포함하는 반응기 시스템.

[0253] 2. 제 1 항에 있어서, 상기 거시적 구조는 세라믹 코팅을 담지하는 것을 특징으로 하는 반응기 시스템.

[0254] 3. 제 2 항에 있어서, 상기 세라믹 코팅은 적어도 부분적으로 촉매 활성 물질을 담지하는 것을 특징으로 하는 반응기 시스템.

[0255] 4. 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 구조화된 촉매는 상기 구조화된 촉매의 제1 단부에 가장 가까이 배치된 제1 반응 구역, 및 상기 구조화된 촉매의 제2 단부에 가장 가까이 배치된 제2 반응 구역을 포함하며, 제1 반응 구역은 전체적으로 발열 반응을 가지고, 제2 반응 구역은 전체적으로 흡열 반응을 가지는 것을 특징으로 하는 반응기 시스템.

[0256] 5. 제 4 항에 있어서, 제1 반응 구역은 제1 단부에서 제2 단부까지 구조화된 촉매 길이의 5% 내지 60%인 연장부를 갖는 것을 특징으로 하는 반응기 시스템.

[0257] 6. 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 메탄의 농도는 공급원료 및 제1 생성물 가스에서보다 구조화된 촉매의 적어도 일부 내의 부분적으로 촉매작용된 공급원료에서 더 높은 것을 특징으로 하는 반응기 시스템.

[0258] 7. 제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 구조화된 촉매의 온도는 구조화된 촉매의 제1 단부에서 제2 단부까지 계속 증가하는 것을 특징으로 하는 반응기 시스템.

[0259] 8. 전술한 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전기 전원은 상기 구조화된 촉매의 적어도 일부를 적어도 500℃, 바람직하게 적어도 600℃, 바람직하게 적어도 700℃, 바람직하게 적어도 800℃, 바람직하게 적어도 900℃, 바람직하게 적어도 1000℃, 및 가장 바람직하게 적어도 1100℃의 온도로 가열할 수 있는 치수인 것을 특징으로 하는 반응기 시스템.

[0260] 9. 전술한 항 중 어느 한 항에 있어서, 공급원료는 추가로 N_2, CO, CH_4, 고급 탄화수소 및/또는 Ar을 포함하는 것을 특징으로 하는 반응기 시스템.

[0261] 10. 전술한 항 중 어느 한 항에 있어서, 압력 쉘은 2 내지 30 bar, 바람직하게 4 내지 25 bar, 더 바람직하게 6 내지 20 bar, 더 바람직하게 7 내지 15 bar, 및 가장 바람직하게 8 내지 12 bar의 설계 압력을 가지는 것을 특징으로 하는 반응기 시스템.

[0262] 11. 제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 압력 쉘은 30 내지 200 bar의 설계 압력을 가지는 것을 특징으로 하는 반응기 시스템.

[0263] 12. 전술한 항 중 어느 한 항에 있어서, 전기 전도성 물질의 저항률은 10^{-5} Ωm 내지 10^{-7} Ωm인 것을 특징으로 하는 반응기 시스템.

[0264] 13. 전술한 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 2개의 전도체는 피팅부에서 압력 쉘을 통과해서 이어지며, 이로써 적어도 2개의 전도체가 압력 쉘로부터 전기적으로 절연되는 것을 특징으로 하는 반응기 시스템.

[0265] 14. 제 13 항에 있어서, 상기 압력 쉘은 적어도 하나의 피팅부에 가까이 또는 적어도 하나의 피팅부와 조합하여 하나 이상의 유입구를 더 포함하며, 이로써 냉각 가스가 상기 압력 쉘 내에서 적어도 하나의 전도체를 거쳐서, 주변에서, 가까이에서 또는 내부에서 유동하는 것을 특징으로 하는 반응기 시스템.

[0266] 15. 전술한 항 중 어느 한 항에 있어서, 반응기 시스템은 구조화된 촉매와 전기 절연된 상태에서 열 교환 관계에 있는 내부 관을 더 포함하고, 상기 내부 관은 구조화된 촉매로부터 생성물 가스를 인출하도록 적합하게 되며, 이로써 내부 관을 통해서 유동하는 생성물 가스는 구조화된 촉매를 거쳐서 유동하는 가스와 열 교환 관계

에 있는 것을 특징으로 하는 반응기 시스템.

[0267] 16. 전술한 항 중 어느 한 항에 있어서, 구조화된 촉매와 상기 적어도 2개의 전도체 사이의 연결은 기계적 연결, 용접 연결, 납땜 연결 또는 이들의 조합인 것을 특징으로 하는 반응기 시스템.

[0268] 17. 전술한 항 중 어느 한 항에 있어서, 전기 전도성 물질은 3D 프린트되거나 또는 압출되고 소결된 거시적 구조를 포함하고, 상기 거시적 구조는 세라믹 코팅을 담지하며, 상기 세라믹 코팅은 촉매 활성 물질을 담지하는 것을 특징으로 하는 반응기 시스템.

[0269] 18. 전술한 항 중 어느 한 항에 있어서, 구조화된 촉매는 서로 전기적으로 연결된 거시적 구조의 어레이를 포함하는 것을 특징으로 하는 반응기 시스템.

[0270] 19. 전술한 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 구조화된 촉매는 상기 적어도 2개의 전도체 사이의 원래 전류 경로의 길이를 구조화된 촉매의 최대 치수보다 큰 길이로 증가시키도록 배열된 전기 절연부를 가지는 것을 특징으로 하는 반응기 시스템.

[0271] 20. 전술한 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 구조화된 촉매는 상기 구조화된 촉매를 통해서 전류를 보내도록 배열된 적어도 하나의 전기 절연부를 가지며, 이로써 상기 구조화된 촉매의 길이의 적어도 70%에서 원래 전류 경로의 전류 밀도 벡터가 상기 구조화된 촉매의 길이에 평행한 비-제로 성분 값을 가지는 것을 특징으로 하는 반응기 시스템.

[0272] 21. 전술한 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 거시적 구조는 복수의 평행한 채널, 복수의 비-평행 채널 및/또는 복수의 미로형 채널을 가지는 것을 특징으로 하는 반응기 시스템.

[0273] 22. 전술한 항 중 어느 한 항에 있어서, 반응기 시스템은 상기 압력 쉘 내에서 상기 구조화된 촉매의 상류에 제2 촉매 물질의 층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 반응기 시스템.

[0274] 23. 전술한 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반응기 시스템은 상기 거시적 구조의 채널에 로딩된 촉매 펠릿, 압출물 또는 과립 형태의 제3 촉매 물질을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 반응기 시스템.

[0275] 24. 전술한 항 중 어느 한 항에 있어서, 반응기 시스템은 상기 압력 쉘 내에서 상기 구조화된 촉매의 하류에 제4 촉매 물질의 층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 반응기 시스템.

[0276] 25. 전술한 항 중 어느 한 항에 있어서, 거시적 구조의 재료는 물질의 저항 가열에 의해 500 내지 100,000 W/m^2 의 열 유속을 생성하도록 배열된 물질로서 선택되는 것을 특징으로 하는 반응기 시스템.

[0277] 26. 전술한 항 중 어느 한 항에 있어서, 구조화된 촉매는 제1 열 유속을 생성하도록 구성된 제1 부분 및 제2 열 유속을 생성하도록 구성된 제2 부분을 포함하고, 제1 열 유속은 제2 열 유속보다 낮으며, 제1 부분은 제2 부분의 상류인 것을 특징으로 하는 반응기 시스템.

[0278] 27. 전술한 항 중 어느 한 항에 있어서, 구조화된 촉매는 제3 열 유속을 생성하도록 구성된 제3 부분을 포함하며, 제3 열 유속은 제1 및/또는 제2 열 유속보다 낮고, 제3 부분은 제1 및/또는 제2 부분의 하류인 것을 특징으로 하는 반응기 시스템.

[0279] 28. 전술한 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반응기 시스템은 압력 쉘을 빠져나오는 가스의 온도가 정해진 범위에 있는 것을 보장하고 및/또는 공급원료의 전환율이 정해진 범위에 있는 것을 보장하도록 전기 전원을 제어하도록 배열된 제어 시스템을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 반응기 시스템.

[0280] 29. 전술한 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반응기 시스템 내의 구조화된 촉매는 구조화된 촉매를 통한 수평 단면의 면적 등가 직경과 구조화된 촉매의 높이 사이의 비가 0.1 내지 2.0의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 반응기 시스템.

[0281] 30. 전술한 항 중 어느 한 항에 있어서, 반응기 시스템의 높이는 0.5 내지 7m, 더 바람직하게 0.5 내지 3m인 것을 특징으로 하는 반응기 시스템.

[0282] 31. 전술한 항 중 어느 한 항에 있어서, 구조화된 촉매를 통한 가스 통로의 길이는 하나의 전극으로부터 구조화된 촉매를 통해서 다음 번 전극까지의 전류 통로의 길이보다 작은 것을 특징으로 하는 반응기 시스템.

[0283] 32. 제 4 항 내지 제 31 항 중 어느 한 항에 있어서, 반응기 시스템의 제2 반응기 구역으로부터 생성물 스트림의 출구 온도가 500-1300℃, 예컨대 800-1100℃, 바람직하게 850-1050℃이 되도록 구성되는 것을 특징으로 하는

반응기 시스템.

[0284] 33. 전기 전도성 물질 및 촉매 활성 물질의 거시적 구조를 포함하는 구조화된 촉매를 수용하는 압력 쉘을 포함하는 반응기 시스템에서 CO_2 및 H_2를 포함하는 공급원료를 CO를 포함하는 제1 생성물 가스로 전환하기 위한 과정으로서; 상기 반응기 시스템에는 상기 구조화된 촉매와 상기 압력 쉘 사이에 단열이 제공되고, 상기 과정은:

[0285] - 가압된 공급원료를 제공하는 단계,

[0286] - 상기 가압된 공급원료를 상기 원료 가스가 상기 구조화된 촉매의 제1 단부에서 상기 구조화된 촉매로 들어가도록 배치된 유입구를 통해서 상기 압력 쉘에 공급하고; 공급원료가 구조화된 촉매에서 암모니아 크래킹 반응을 거치도록 허용하고 생성물 가스를 상기 압력 쉘로부터 내보내는 단계로서, 상기 생성물 가스는 상기 구조화된 촉매의 제2 단부로부터 상기 구조화된 촉매를 빠져나가는 단계;

[0287] - 역 수성 가스 이동 반응과 메탄화 반응에 모두 촉매작용할 수 있는 촉매 활성 물질을 사용하는 단계;

[0288] - 역 수성 가스 이동 반응과 메탄화 반응이 모두 일어나는 온도 및 압력하에 구조화된 촉매 상에서 공급원료가 역 수성 가스 이동 반응을 거치도록 하는 단계;

[0289] - 상기 압력 쉘로부터 생성물 가스를 내보내는 단계로서, 상기 생성물 가스는 상기 구조화된 촉매의 제2 단부로부터 상기 구조화된 촉매를 빠져나가는 단계;

[0290] - 상기 구조화된 촉매에 상기 압력 쉘의 외부에 위치된 전기 전원을 연결하는 전기 전도체를 통해 전력을 공급하고, 상기 거시적 구조를 통해서 전기 전류가 흐르도록 허용하고, 이로써 구조화된 촉매의 적어도 일부를 적어도 500℃의 온도로 가열하는 단계로서, 상기 적어도 2개의 전도체는 상기 구조화된 촉매의 상기 제2 단부보다 상기 구조화된 촉매의 상기 제1 단부에 더 가까운 구조화된 촉매 상의 위치에서 구조화된 촉매에 연결되고, 구조화된 촉매는 전기 전류가 하나의 전도체에서 실질적으로 구조화된 촉매의 제2 단부로 흐르고 상기 적어도 2개의 전도체 중 제2 전도체로 되돌아가도록 전기 전류를 보내도록 구성되며, 이로써 구조화된 촉매의 적어도 일부를 상기 공급원료가 구조화된 촉매 상에서 역 수성 가스 이동 반응을 거치기에 충분한 온도로 가열하는 단계;

[0291] - 반응기 시스템으로부터 CO를 포함하는 제1 생성물 가스를 내보내는 단계

[0292] 를 포함하는 과정.

[0293] 34. 제 33 항에 있어서, 상기 거시적 구조는 세라믹 코팅을 담지하는 것을 특징으로 하는 과정.

[0294] 35. 제 34 항에 있어서, 상기 세라믹 코팅은 촉매 활성 물질을 담지하는 것을 특징으로 하는 과정.

[0295] 36. 제 33 항 내지 제 35 항 중 어느 한 항에 있어서, 구조화된 촉매는 상기 구조화된 촉매의 제1 단부에 가장 가까이 배치된 제1 반응 구역, 및 상기 구조화된 촉매의 제2 단부에 가장 가까이 배치된 제2 반응 구역을 포함하며, 제1 반응 구역은 전체적으로 발열 반응을 가지고, 제2 반응 구역은 전체적으로 흡열 반응을 가지는 것을 특징으로 하는 과정.

[0296] 37. 제 36 항에 있어서, 제1 반응 구역은 제1 단부에서 제2 단부까지 구조화된 촉매 길이의 5% 내지 60%인 연장부를 갖는 것을 특징으로 하는 과정.

[0297] 38. 제 33 항 내지 제 37 항 중 어느 한 항에 있어서, 메탄의 농도는 공급원료 및 제1 생성물 가스에서보다 구조화된 촉매의 적어도 일부 내의 부분적으로 촉매작용된 공급원료에서 더 높은 것을 특징으로 하는 과정.

[0298] 39. 제 33 항 내지 제 38 항 중 어느 한 항에 있어서, 온도는 구조화된 촉매의 제1 단부에서 제2 단부까지 계속 증가하는 것을 특징으로 하는 과정.

[0299] 40. 제 33 항 내지 제 39 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공급원료는 2 내지 30 bar, 바람직하게 4 내지 25 bar, 더 바람직하게 6 내지 20 bar, 더 바람직하게 7 내지 15 bar, 및 가장 바람직하게 8 내지 12 bar의 압력으로 가압되는 것을 특징으로 하는 과정.

[0300] 41. 제 33 항 내지 제 40 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공급원료는 30 내지 200 bar의 압력으로 가압되는 것을 특징으로 하는 과정.

[0301] 42. 제 33 항 내지 제 41 항 중 어느 한 항에 있어서, 공급원료는 추가로 N_2, CO, CH_4, 고급 탄화수소 및/또는 Ar을 포함하는 것을 특징으로 하는 과정.

[0302] 43. 제 33 항 내지 제 42 항 중 어느 한 항에 있어서, 구조화된 촉매의 적어도 일부는 적어도 500℃, 바람직하게 적어도 600℃, 바람직하게 적어도 700℃, 바람직하게 적어도 800℃, 바람직하게 적어도 900℃, 바람직하게 적어도 1000℃, 및 가장 바람직하게 적어도 1100℃의 온도로 가열되는 것을 특징으로 하는 과정.

[0303] 44. 제 33 항 내지 제 43 항에 있어서, 압력 쉘을 통한 유입구를 통해서 냉각 가스를 유입하는 단계를 더 포함하며, 이로써 상기 냉각 가스는 적어도 하나의 전도체를 거쳐서 유동하는 것을 특징으로 하는 과정.

[0304] 45. 제 33 항 내지 제 44 항에 있어서, 상기 과정은 합성가스를 포함하는 제1 생성물 가스를 개질 유닛에 공급하고 그것을 개질된 합성가스 스트림과 하나 이상의 오프-가스 스트림으로 분리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 과정.

[0305] 46. 제 33 항 내지 제 45 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 과정은 오프-가스 스트림 중 하나 이상을 상기 개질 유닛의 상류 유닛으로 재순환시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 과정.

[0306] 47. 제 1 항 내지 제 29 항 중 어느 한 항에 따른 반응기 시스템에서 CO_2를 포함하는 공급원료의 역 수성 가스 이동 반응을 제1 정류-상태 반응 조건(A)으로부터 제2 정류-상태 반응 조건(B)으로 또는 반대로 빠르게 전환하기 위한 방법으로서, 상기 방법은:

[0307] 상기 제1 정류-상태 반응 조건(A)에서:

[0308] - 제1 총 유량으로 반응기 시스템에 상기 공급원료를 공급하는 단계, 및

[0309] - 상기 구조화된 촉매에 상기 압력 쉘의 외부에 위치된 전기 전원을 연결하는 전기 전도체를 통해 제1 전력을 공급하고, 이로써 제1 전기 전류가 상기 전기 전도성 물질을 통해서 흐르도록 허용하며,

[0310] 이로써 구조화된 촉매의 적어도 일부를 상기 공급원료가 상기 제1 정류-상태 반응 조건(A)하에 상기 구조화된 촉매에서 제1 생성물 가스로 전환되는 제1 온도로 가열하고; 상기 제1 생성물 가스는 반응기 시스템으로부터 유출되는 단계;

[0311] 및 상기 제2 정류-상태 반응 조건(B)에서:

[0312] - 제2 총 유량으로 반응기 시스템에 상기 공급원료를 공급하는 단계,

[0313] - 상기 구조화된 촉매에 상기 압력 쉘의 외부에 위치된 전기 전원을 연결하는 전기 전도체를 통해 제2 전력을 공급하고, 이로써 제2 전기 전류가 상기 전기 전도성 물질을 통해서 흐르도록 허용하며,

[0314] 이로써 구조화된 촉매의 적어도 일부를 상기 공급원료가 상기 제2 정류-상태 반응 조건(B)하에 상기 구조화된 촉매에서 제2 생성물 가스로 전환되는 제2 온도로 가열하고; 상기 제2 생성물 가스는 반응기 시스템으로부터 유출되는 단계

[0315] 를 포함하며;

[0316] 여기서 상기 제2 전기 전력은 상기 제1 전기 전력보다 높고; 및/또는 상기 제2 총 유량은 상기 제1 총 유량보다 높은, 방법.

[0317] 48. 제 47 항에 있어서, 상기 적어도 2개의 전도체는 상기 구조화된 촉매의 상기 제2 단부보다 상기 구조화된 촉매의 상기 제1 단부에 더 가까운 구조화된 촉매 상의 위치에서 구조화된 촉매와 연결되며, 구조화된 촉매는 전기 전류가 하나의 전도체로부터 실질적으로 구조화된 촉매의 제2 단부로 흐르고 상기 적어도 2개의 전도체 중 제2 전도체로 되돌아가도록 전기 전류를 보내도록 구성되는 것을 특징으로 하는 방법.

[0318] 49. 제 47 항 또는 제 48 항에 있어서, 상기 제1 반응 조건 A 대 상기 제2 반응 조건 B에서 총 가스 원료 유량의 비(A:B)는 적어도 1:10인 것을 특징으로 하는 방법.

[0319] 50. 제 47 항 내지 제 49 항 중 어느 한 항에 있어서, 반응 조건 B에서 구조화된 촉매로부터의 생성물 가스 출구 온도는 반응 조건 A에서 구조화된 촉매로부터의 생성물 가스 출구 온도보다 50℃ 내지 800℃ 더 높으며, 예컨대 100℃ 내지 500℃ 더 높고, 바람직하게 150℃ 내지 400℃ 더 높은 것을 특징으로 하는 방법.

[0320] 51. 제 47 항 내지 제 50 항 중 어느 한 항에 있어서, 반응 조건 A와 B 사이의 전환은 상기 제1 총 유량에서 상기 제2 총 유량으로 총 가스 원료 유량의 점진적 변화 및 동시에 상기 제1 전력에서 상기 제2 전력으로 상기 전기 전도성 물질에서의 인가된 전기 전위의 점진적 변화를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

[0321] 52. 제 47 항 내지 제 51 항 중 어느 한 항에 있어서, 반응 조건 B에서 구조화된 촉매로부터의 생성물 가스 출구 온도는 반응 조건 A에서 구조화된 촉매로부터의 생성물 가스 출구 온도보다 50℃ 이상 높지 않은 것을 특징으로 하는 방법.

[0322] 53. 제 47 항 내지 제 52 항 중 어느 한 항에 있어서, 비례-적분-미분(PID) 컨트롤러가 구조화된 촉매로부터의 생성물 가스 출구 온도의 공정 값의 피드백에 기초하여 전기 전위를 제어하는 것을 특징으로 하는 방법.

[0323] 54. 제 47 항 내지 제 53 항 중 어느 한 항에 있어서, 구조화된 촉매로부터의 생성물 가스 출구 온도는 구조화된 촉매 아래에서 또는 가장 하류 표면에서 직접 측정되는 것을 특징으로 하는 방법.

[0324] 55. 제 47 항 내지 제 54 항 중 어느 한 항에 있어서, 반응 조건 A와 B 사이의 전환은 3시간 미만, 예컨대 2시간 미만, 예컨대 60분 미만, 바람직하게 30분 미만, 및 더욱 더 바람직하게 15분 미만의 기간에 걸쳐서 일어나는 것을 특징으로 하는 방법.

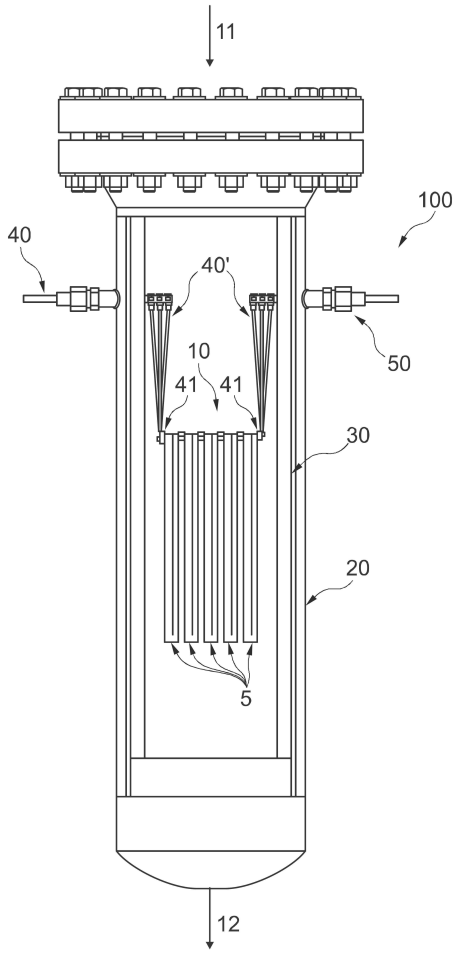
[0325] 56. 제 47 항 내지 제 55 항 중 어느 한 항에 있어서, 반응 조건 A와 B 사이의 전환은 구조화된 촉매에 제2 전력을 공급하는 것을 수반하는 것을 특징으로 하는 방법.

[0326] 57. 제 47 항 내지 제 56 항 중 어느 한 항에 있어서, 반응 조건 A와 B 사이의 전환은 상기 반응 조건 A와 B 사이의 전이 상태를 포함하며, 상기 전이 상태는 전력이 스위치 오프되는 제1 기간과 뒤이어 조건 B의 상기 제2 전력이 구조화된 촉매에 공급되는 제2 기간을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

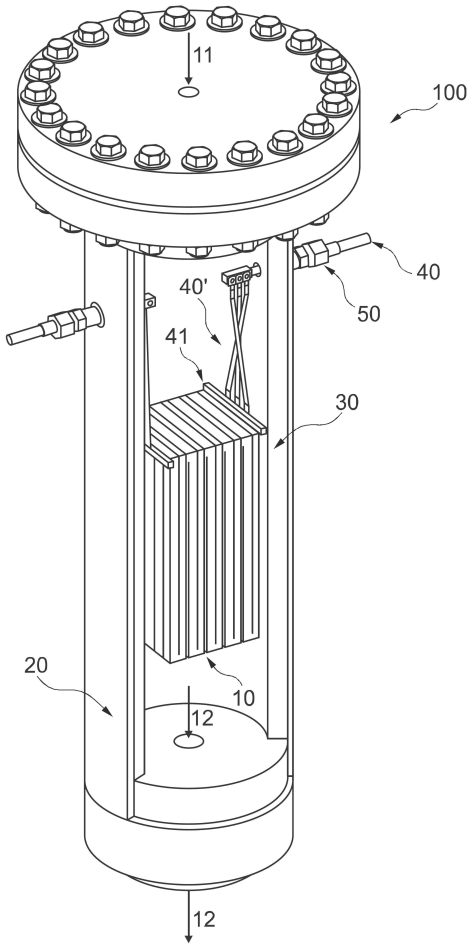
[0327] 58. 제 47 항 내지 제 57 항 중 어느 한 항에 있어서, 반응 조건 A와 B 사이의 전환은 상기 반응 조건 A와 B 사이의 전이 상태를 포함하며, 상기 전이 상태는 제3 전력이 구조화된 촉매에 공급되는 제1 기간과 뒤이어 조건 B의 상기 제2 전력이 구조화된 촉매에 공급되는 제2 기간을 포함하고, 상기 제3 전력은 제2 전력보다 높은 것을 특징으로 하는 방법.

도면

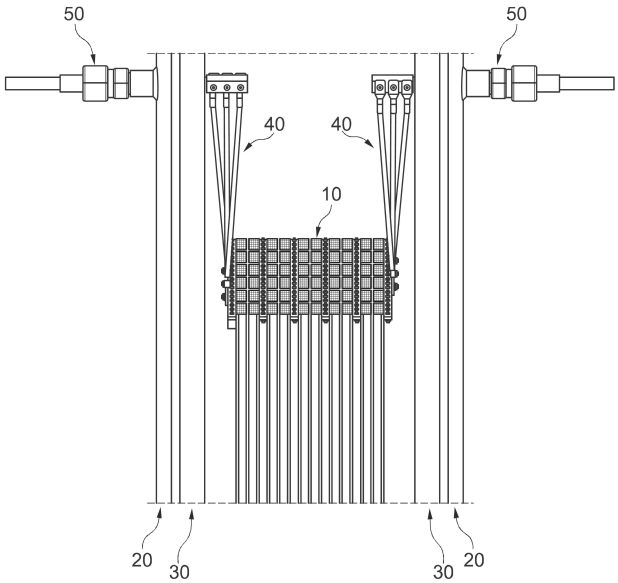
도면1a



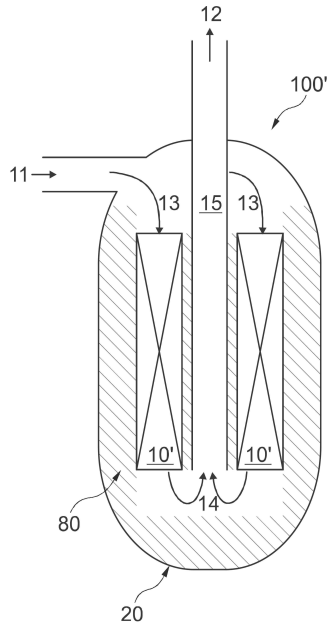
도면1b



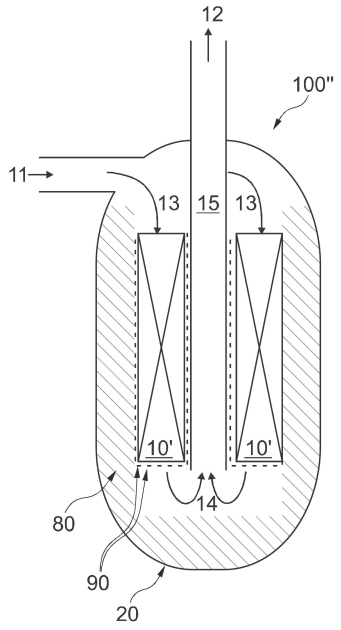
도면2



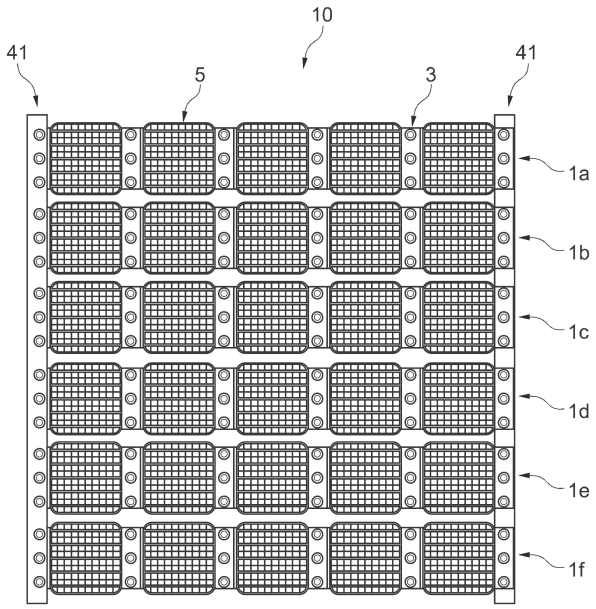
도면3a



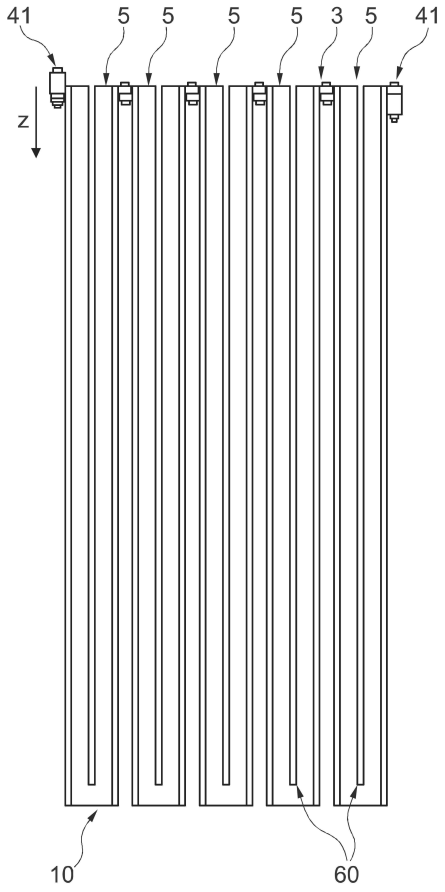
도면3b



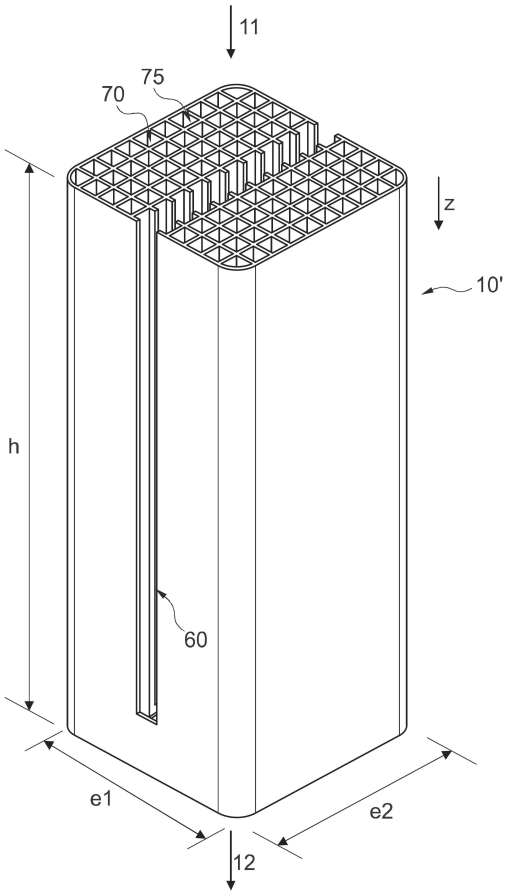
도면4



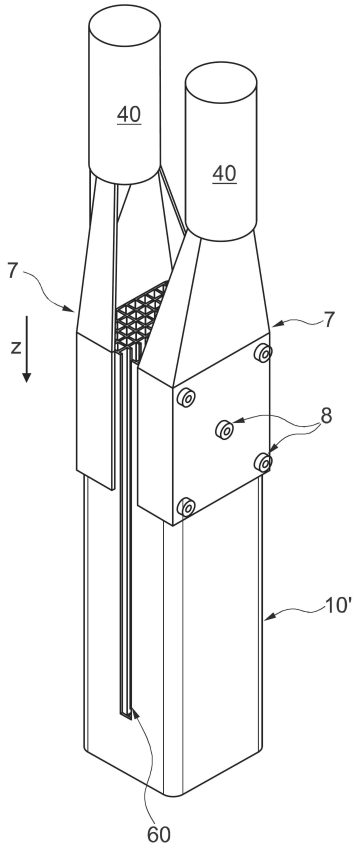
도면5



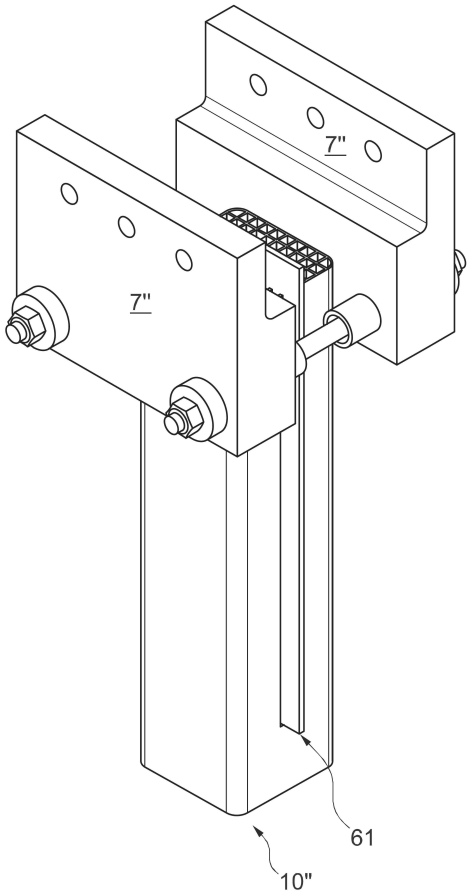
도면6



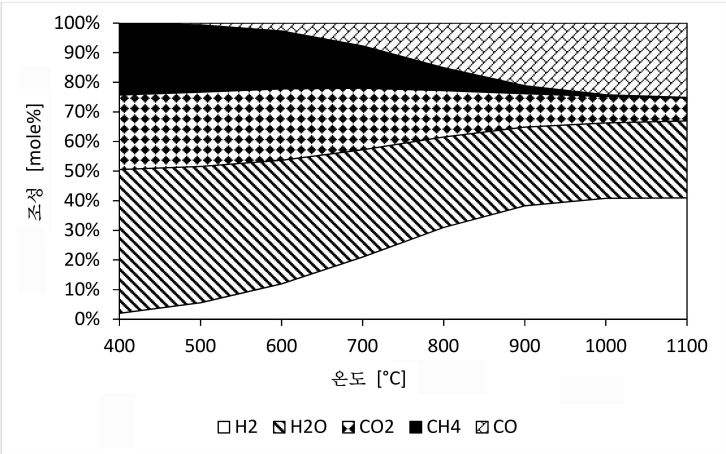
도면7



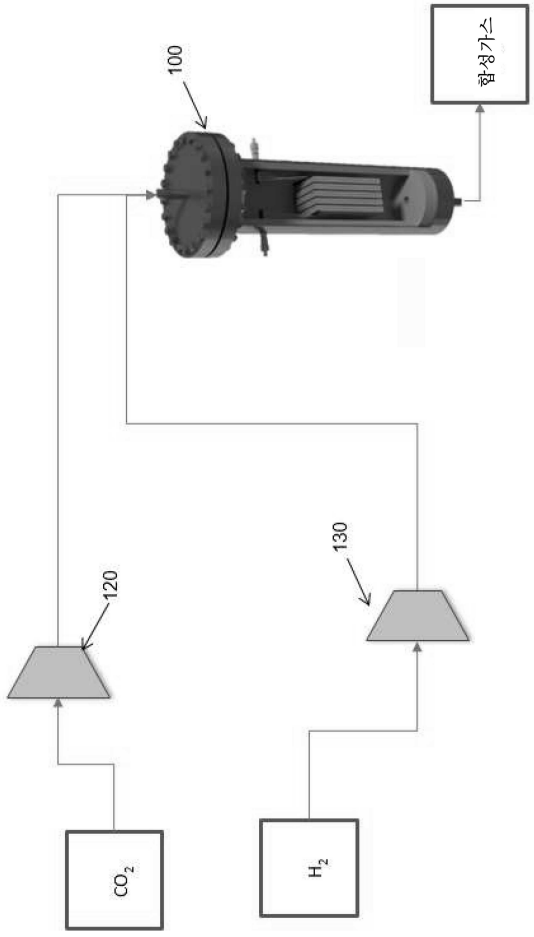
도면8


7"
7"
61
10"

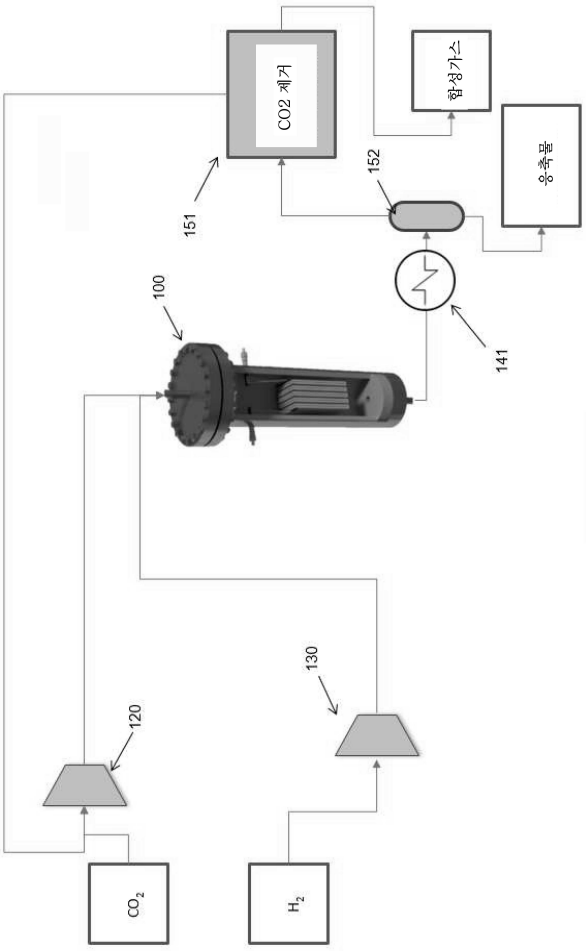
도면9


100%
90%
80%
70%
60%
50%
40%
30%
20%
10%
0%
조성 [mole%]
400
500
600
700
800
900
1000
1100
온도 [°C]
H2
H2O
CO2
CH4
CO

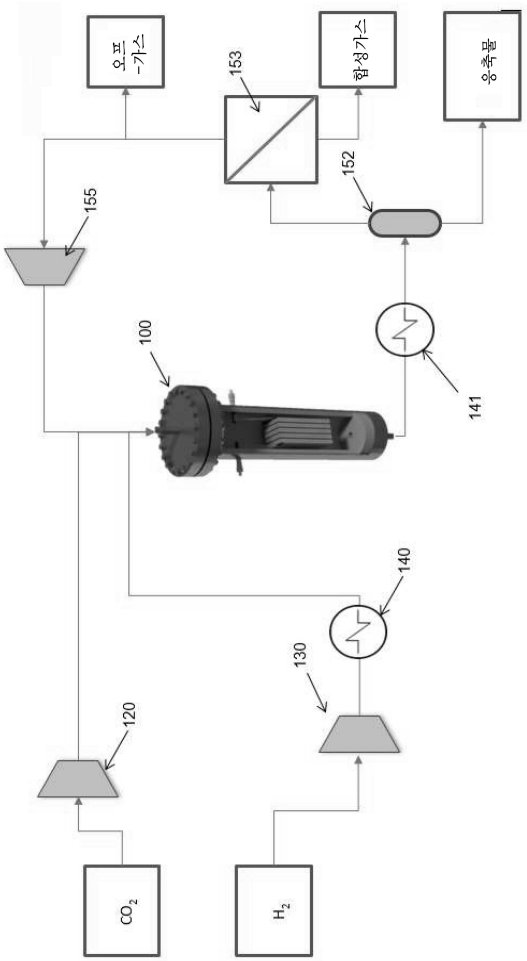
도면10



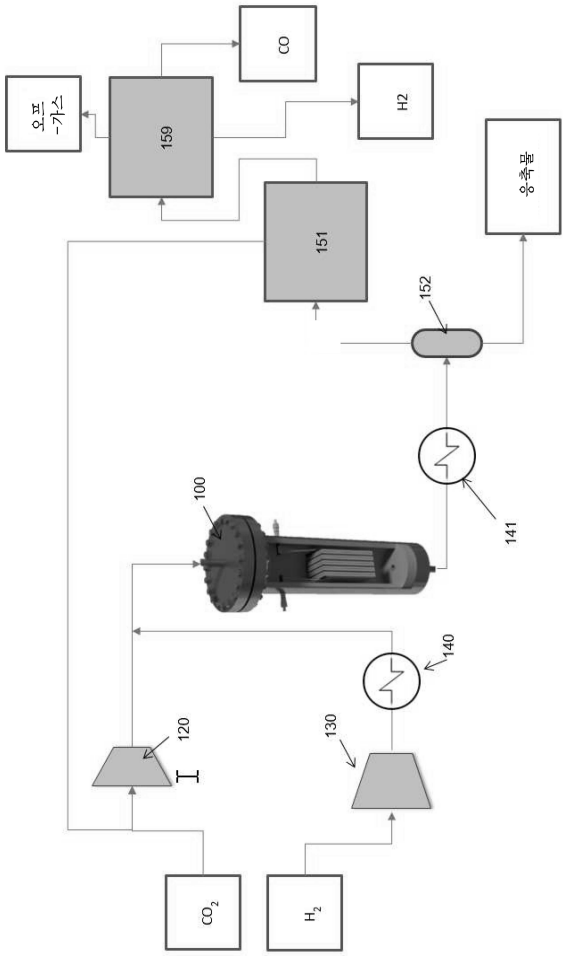
도면11



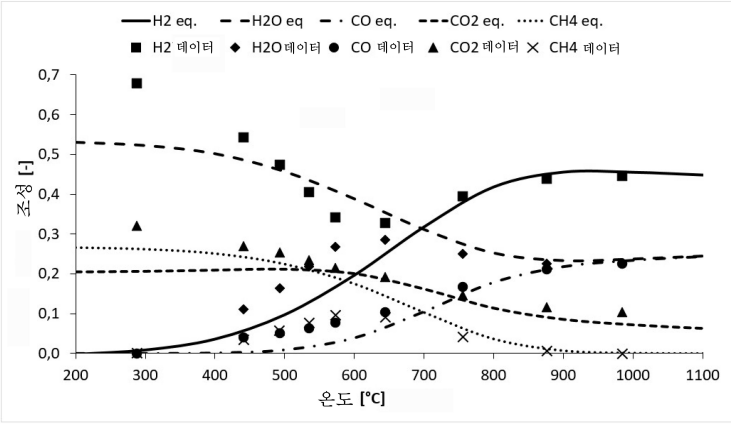
도면12



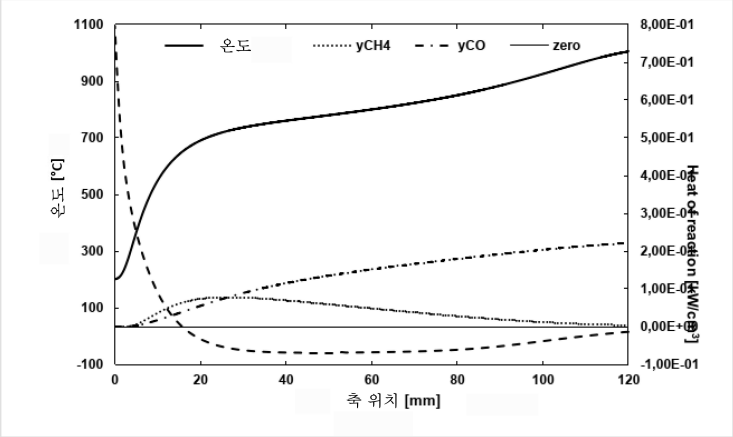
도면13


CO
오프
-가스
159
H2
응축물
151
152
141
100
140
120
130
CO_2
H_2

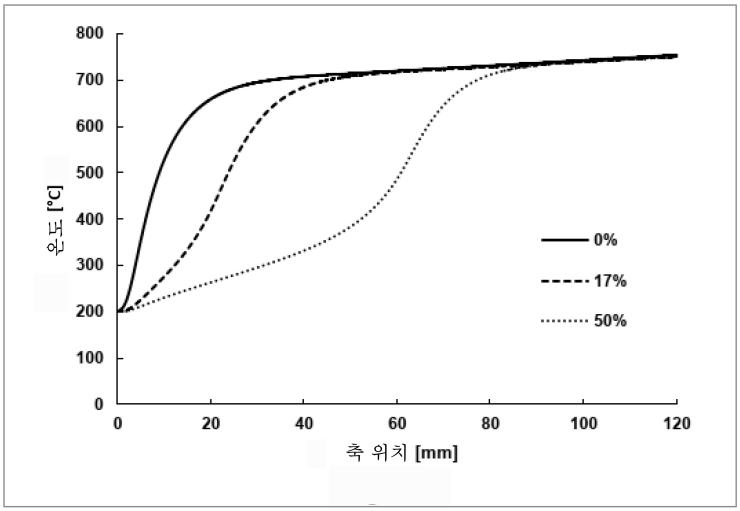
도면14


H2 eq.
H2O eq
CO eq.
CO2 eq.
CH4 eq.
H2 데이터
H2O데이터
CO 데이터
CO2 데이터
CH4 데이터
조성 [-]
0,0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
1100
온도 [°C]

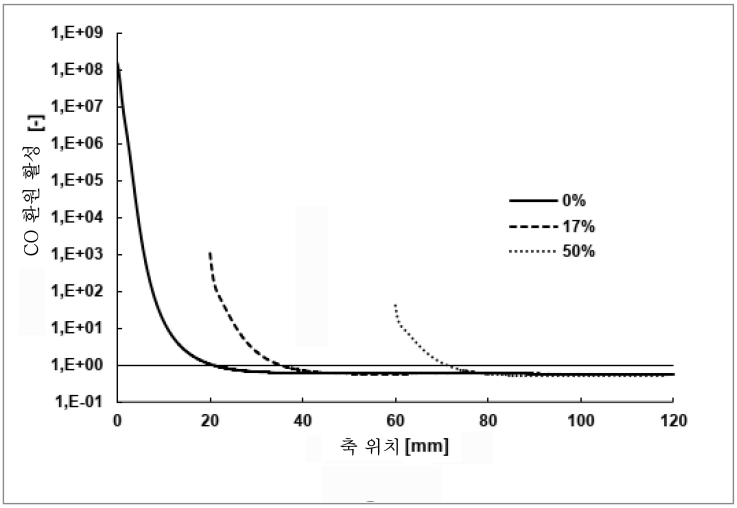
도면15



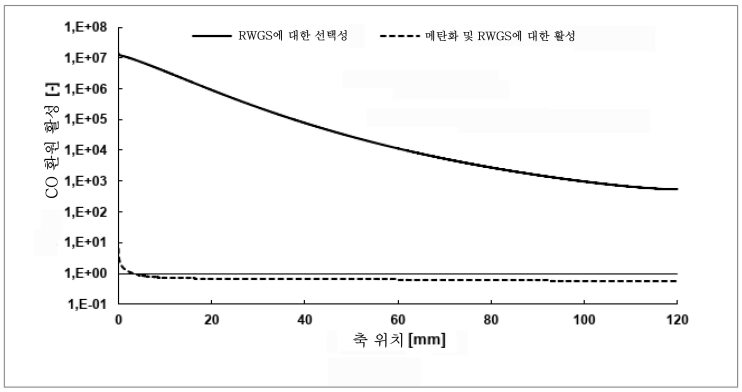
도면16a



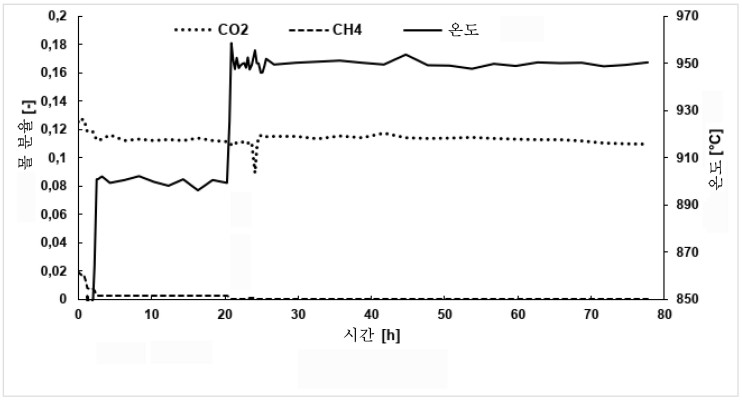
도면16b



도면17


RWGS에 대한 선택성
메탄화 및 RWGS에 대한 활성
CO 환원 활성 [-]
1,E+08
1,E+07
1,E+06
1,E+05
1,E+04
1,E+03
1,E+02
1,E+01
1,E+00
1,E-01
0
20
40
60
80
100
120
축 위치 [mm]

도면18


CO2
CH4
온도
몰 분율 [-]
온도 [℃]
0,2
0,18
0,16
0,14
0,12
0,1
0,08
0,06
0,04
0,02
0
970
950
930
910
890
870
850
0
10
20
30
40
50
60
70
80
시간 [h]