

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202291032 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2022.09.01

(22) Дата подачи заявки
2020.09.24

(51) Int. Cl. C01B 3/22 (2006.01)
B01J 3/04 (2006.01)
B01J 8/00 (2006.01)
B01J 15/00 (2006.01)
B01J 19/24 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)
B01J 35/04 (2006.01)
B01J 23/80 (2006.01)

(54) ПРОИЗВОДСТВО ВОДОРОДА ИЗ МЕТАНОЛА ПО НЕОБХОДИМОСТИ

(31) РА 2019 01147; РА 2019 01437

(32) 2019.10.01; 2019.12.06

(33) ДК

(86) PCT/EP2020/076700

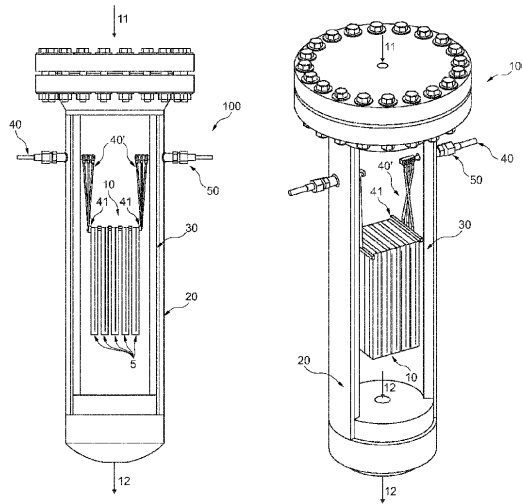
(87) WO 2021/063794 2021.04.08

(71) Заявитель:
ХАЛЬДОР ТОПСЕЭ А/С (ДК)

(72) Изобретатель:
Мортенсен Петер Мельгаард, Ларсен
Каспер Эмиль, Аасберг-Петерсен
Ким, Клайн Роберт (ДК)

(74) Представитель:
Беляева Е.Н. (ВУ)

(57) Изобретение касается реакторной системы и способа проведения реакции крекинга метанола исходного сырья, содержащего метанол, с получением водорода, при которых тепло для эндотермической реакции крекинга метанола обеспечивается путем нагрева сопротивлением.



A1

202291032

202291032

A1

Производство водорода из метанола по необходимости

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Предусмотрена реакторная система и способ производства водорода из исходного сырья, содержащего метанол, в присутствии катализатора в условиях реакции крекинга метанола, при которых тепло для реакции крекинга метанола обеспечивается путем нагрева сопротивлением.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

В случае периодической потребности или при различных потребностях, типовым решением проблемы хранения водорода являются водородные резервуары. Тем не менее, при хранении водорода в таких резервуарах возникает риск возгорания или взрыва.

Существует потребность в производстве водорода по необходимости на малых установках с использованием относительно несложной технологии производства с минимальным необходимым участием оператора с использованием реагента для производства водорода, который подходит для длительного хранения.

Системы и способы проведения эндотермических каталитических реакций изложены в также представленной на рассмотрение патентной заявке РСТ/EP2019/062424.

КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Таким образом, в первом аспекте предоставлена реакторная система для производства водорода из исходного сырья, содержащего метанол, в присутствии катализатора в условиях реакции крекинга метанола, при этом указанная реакторная система включает:

- подачу исходного сырья, содержащего метанол и воду;
- структурированный катализатор, предназначенный для катализа реакции крекинга метанола указанного исходного сырья, при этом указанный структурированный катализатор включает макроскопическую структуру из электропроводящего материала, при этом на указанную макроскопическую структуру нанесено керамическое покрытие, причем указанное керамическое

покрытие выступает в качестве подложки каталитически активного материала;

- корпус высокого давления, в котором расположен указанный структурированный катализатор, при этом указанный корпус высокого давления включает входное отверстие для подачи исходного сырья и выходное отверстие для отвода полученного газа, причем указанное входное отверстие расположено таким образом, что исходное сырье поступает в первую часть указанного структурированного катализатора, а указанный полученный газ выходит из второй части указанного структурированного катализатора;
- теплоизоляционный слой между указанным структурированным катализатором и указанным корпусом высокого давления;
- по меньшей мере, два проводника, электрически связанные с указанным структурированным катализатором и с источником электропитания, расположенным снаружи указанного корпуса высокого давления, причем указанный источник электропитания предназначен для нагрева, по меньшей мере, части указанного структурированного катализатора до температуры, по меньшей мере, 150°C путем пропускания электрического тока через указанную макроскопическую структуру, предпочтительно причем указанные, по меньшей мере, два проводника соединены со структурированным катализатором в точке на структурированном катализаторе, расположенной ближе к указанной первой части указанного структурированного катализатора, чем к указанной второй части указанного структурированного катализатора, и причем структурированный катализатор выполнен с возможностью направления электрического тока от одного проводника практически ко второй части структурированного катализатора и возвращения ко второму проводнику из указанных, по меньшей мере, двух проводников;
- выходное отверстие для отвода полученного газа, содержащего водород.

В еще одном аспекте изобретение предусматривает способ проведения реакции крекинга метанола исходного сырья, содержащего метанол и воду, с получением водорода, в присутствии катализатора в условиях реакции крекинга метанола, в

реакторной системе, включающей корпус высокого давления, в котором расположен структурированный катализатор, предусмотренный для катализа указанной реакции крекинга метанола исходного сырья, при этом указанный структурированный катализатор включает макроскопическую структуру из электропроводящего материала, при этом на указанную макроскопическую структуру нанесено керамическое покрытие, причем указанное керамическое покрытие выступает в качестве подложки каталитически активного материала; причем в указанной реакторной системе между указанным структурированным катализатором и указанным корпусом высокого давления предусмотрен теплоизоляционный слой; при этом указанный способ включает следующие этапы:

- сжатие указанного исходного сырья,
- подачу указанного сжатого исходного сырья в указанный корпус высокого давления через входное отверстие, расположенное таким образом, что указанный исходное сырье поступает в первую часть указанного структурированного катализатора; вступление исходного сырья в реакцию крекинга метанола над структурированным катализатором и отвод полученного газа из указанного корпуса высокого давления, причем указанный полученный газ выходит из второй части указанного структурированного катализатора;
- подачу электрической энергии через электропроводники, соединяющие источник электропитания, расположенный снаружи указанного корпуса высокого давления, на указанный структурированный катализатор, обеспечивая возможность прохождения электрического тока через указанную макроскопическую структуру, в результате чего осуществляется нагрев, по меньшей мере, части указанного структурированного катализатора до температуры, по меньшей мере, 150°C , предпочтительно причем указанные, по меньшей мере, два проводника соединены со структурированным катализатором в точке на структурированном катализаторе, расположенной ближе к указанной первой части указанного структурированного катализатора, чем к указанной второй части указанного структурированного катализатора, и причем структурированный катализатор выполнен с возможностью направления электрического тока от одного проводника практически ко второй части структурированного

катализатора и возвращения ко второму проводнику из указанных, по меньшей мере, двух проводников, в результате чего осуществляется нагрев, по меньшей мере, части структурированного катализатора до температуры, которая является достаточной для протекания с исходным сырьем реакции крекинга метанола над структурированным катализатором, в результате чего осуществляется нагрев, по меньшей мере, части структурированного катализатора до температуры, которая является достаточной для протекания с исходным сырьем реакции крекинга метанола над структурированным катализатором,

- отвод полученного газа, содержащего водород, из реакторной системы.

В еще одном аспекте изобретение предусматривает способ быстрого перевода катализируемой металлом реакции крекинга метанола исходного сырья, содержащего метанол и воду, в реакторной системе, как это предусмотрено настоящим документом, из первого стабильного состояния (А) реакции во второе стабильное состояние (В) реакции или наоборот; при этом указанный способ включает следующие этапы:

в указанном первом стабильном состоянии (А) реакции:

- подачу указанного исходного сырья в реакторную систему в первом общем потоке, и
- подачу первой электрической энергии через электропроводники, соединяющие источник электропитания, расположенный снаружи указанного корпуса высокого давления, на указанный структурированный катализатор, обеспечивая прохождение первого электрического тока через указанный электропроводящий материал,

в результате чего осуществляется нагрев, по меньшей мере, части структурированного катализатора до первой температуры, при которой указанное исходное сырье превращается в смесь первого полученного газа над указанным структурированным катализатором при указанном первом стабильном состоянии (А) реакции; и указанный первый полученный газ отводят из реакторной системы;

а также при указанном втором стабильном состоянии (В) реакции:

- подачу указанного исходного сырья в реакторную систему во втором общем потоке,
- подачу второй электрической энергии через электропроводники, соединяющие источник электропитания, расположенный снаружи указанного корпуса высокого давления, на указанный структурированный катализатор, обеспечивая прохождения второго электрического тока через указанный электропроводящий материал,

в результате чего осуществляется нагрев, по меньшей мере, части структурированного катализатора до второй температуры, при которой указанное исходное сырье преобразуется в смесь второго полученного газа над указанным структурированным катализатором при указанном втором стабильном состоянии (В) реакции; и указанный второй полученный газ отводят из реакторной системы;

причем указанная вторая электрическая энергия выше чем указанная первая электрическая энергия; и/или указанный второй поток выше, чем указанный первый общий поток.

Дополнительные аспекты изобретения изложены в следующем подробном описании, примерах и приложенной формуле изобретения.

ОПИСАНИЕ ФИГУР.

На Фиг. 1а представлен поперечный разрез реакторной системы по изобретению со структурированным катализатором, включающим набор макроскопических структур, в поперечном разрезе;

На Фиг. 1b показана реакторная система, представленная на Фиг. 1а, с удаленной частью корпуса высокого давления и теплоизоляционного слоя;

На Фиг. 2 представлен увеличенный вид части реакторной системы;

На Фиг. 3а и 3b показан схематически вид в поперечном разрезе реакторной системы согласно изобретению, включающей структурированный катализатор, в соответствии с одним вариантом осуществления изобретения;

На Фиг. 4 и 5 показан вариант осуществления структурированного катализатора с набором макроскопических структур, вид сверху и сбоку соответственно;

На Фиг. 6 представлен вариант осуществления структурированного катализатора согласно изобретению;

На Фиг. 7 и 8 показаны варианты осуществления структурированного катализатора с соединителями;

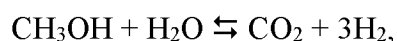
На Фиг. 9 показан равновесный состав CH_3OH , H_2O , H_2 , CO_2 и CO в виде функции температуры при давлении 29 бар и.д. с применением в качестве исходного сырья 56% CH_3OH и 44% H_2O .

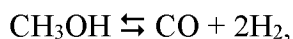
ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Крекинг метанола с электрическим нагревом представляет собой способ быстрого нагрева катализатора реакции крекинга метанола, с возможностью производства водорода по необходимости. Это позволяет быстро производить водород, например, на химических заводах для запуска или закрытия других слоев катализатора. Срочная потребность на химическом производстве, как правило, возникает при аварийном отключении, когда срабатывает система аварийного останова объекта, а также необходимо обеспечить безопасные условия для защиты чувствительного оборудования или материала. К примерам чувствительных материалов относятся катализаторы. Также, данное решение позволяет производить водород по необходимости на малых установках с использованием относительно несложной технологии производства с минимально необходимым участием оператора с использованием реагента для производства водорода, который подходит для длительного хранения. Данный способ также представляет собой решение проблемы производства водорода по необходимости с учетом нестабильности обеспечения электроэнергией от таких возобновляемых источников энергии как ветро- или солнечная энергетика.

Настоящая технология описывает, как реактор с электрическим нагревом может быть использован для решения задачи производства водорода из метанола, обладая при этом компактной конструкцией и возможностью эксплуатироваться по необходимости.

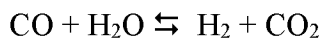
Реакция крекинга метанола может быть обобщенно представлена следующим образом:





где $\Delta H_R = 41$ кДж/моль, а $\Delta H_R = 91$ кДж/моль, соответственно.

Эти реакции, как правило, сопровождаются реакцией обратной конверсии водяного газа:



Как правило, в качестве каталитически активного материала используют медьсодержащий (Cu) катализатор. Однако допускается использование и других каталитически активных материалов.

Компактный электрический реактор с использованием монолитного катализатора отличается простотой эксплуатации, легкостью запуска, позволяя производить водород по необходимости. В результате он позволяет получить относительно недорогой производственный объект, который может производить водород только в необходимых количествах и предполагает необходимость хранения лишь незначительных объемов водорода, либо полное отсутствие мощностей для хранения, одновременно с этим значительно сокращая необходимость доставки водорода или полностью устраняя ее. Простота технического устройства реактора и простота осуществления технологического процесса крекинга метанола делают производство водорода эффективным для относительно универсальных производственных объектов, что снижает риски, связанные с погрузкой-разгрузкой водорода.

Кроме того, применение электричества в качестве источника тепла обеспечивает возможность быстрого запуска и останова (в течение нескольких минут). Данный почти мгновенный переход из дежурного режима в режим производства водорода и обратно также уменьшает потребность в хранении водорода.

Изобретение также может использоваться для непрерывного производства водородсодержащего газа.

Таким образом, предоставлена реакторная система для производства водорода из исходного сырья, содержащего метанол и воду, в присутствии катализатора в условиях реакции крекинга метанола, при этом указанная реакторная система включает:

- подачу исходного сырья, содержащего метанол и воду (которое может представлять собой как воду (l), так и пар (g));
- структурированный катализатор, предназначенный для катализа указанной реакции крекинга метанола указанного исходного сырья, при этом указанный структурированный катализатор включает макроскопическую структуру из электропроводящего материала, при этом на указанную макроскопическую структуру нанесено керамическое покрытие, причем указанное керамическое покрытие выступает в качестве подложки каталитически активного материала;
- корпус высокого давления, в котором расположен указанный структурированный катализатор, при этом указанный корпус высокого давления включает входное отверстие для подачи исходного сырья и выходное отверстие для отвода полученного газа, причем указанное входное отверстие расположено таким образом, что исходное сырье поступает в первую часть указанного структурированного катализатора, а указанный полученный газ выходит из второй части указанного структурированного катализатора;
- теплоизоляционный слой между указанным структурированным катализатором и указанным корпусом высокого давления;
- по меньшей мере, два проводника, электрически связанные с указанным структурированным катализатором и с источником электропитания, расположенным снаружи указанного корпуса высокого давления, причем указанный источник электропитания предназначен для нагрева, по меньшей мере, части указанного структурированного катализатора до температуры, по меньшей мере, 150°C путем пропускания электрического тока через указанную макроскопическую структуру, предпочтительно причем указанные, по меньшей мере, два проводника соединены со структурированным катализатором в точке на структурированном катализаторе, расположенной ближе к указанной первой части указанного структурированного катализатора, чем к указанной второй части указанного структурированного катализатора, и причем

структурированный катализатор выполнен с возможностью направления электрического тока от одного проводника практически ко второй части структурированного катализатора и возвращения ко второму проводнику из указанных, по меньшей мере, двух проводников;

- выходное отверстие для отвода полученного газа, содержащего водород.

В соответствии с топологией реакторной системы сжатое исходное сырье подают в нее через входное отверстие и направляют в корпус высокого давления реакторной системы. Корпус высокого давления имеет такую внутреннюю конфигурацию теплоизоляционных слоев и инертного материала, предназначенную для направления исходного сырья через структурированный катализатор, где оно будет контактировать с каталитическим материалом, при этом каталитически активный материал будет способствовать реакции крекинга метанола. Кроме того, нагревание структурированного катализатора обеспечивает необходимое тепло для эндотермической реакции. Полученный газ из нагреваемого структурированного катализатора направляют к выходному отверстию из реакторной системы.

Из-за непосредственной близости между каталитически активным материалом и электропроводящим материалом возможен эффективный нагрев каталитически активного материала за счет теплопроводности от электропроводящего материала с нагревом сопротивлением. Важной особенностью процесса нагрева сопротивлением является то, что тепло генерируется внутри самого объекта, а не нагревается внешним источником тепла путем конвективного или кондуктивного теплообмена и/или теплоизлучения. Кроме того, самая горячая часть реакторной системы будет находиться внутри корпуса высокого давления реактора. Предпочтительно, источник электропитания и структурированный катализатор имеют такие размеры, чтобы, по меньшей мере, часть структурированного катализатора достигала температуры 150°C, предпочтительно, по меньшей мере, 300°C. Площадь поверхности электропроводящего материала, часть электропроводящего материала, покрытая керамическим покрытием, тип и структура керамического покрытия, а также

количество и состав каталитического материала могут быть адаптированы для определенных рабочих условий конкретной реакции.

Электропроводящим материалом предпочтительно является макроскопическая структура. При использовании по тексту настоящего документа термин «макроскопическая структура» означает, что структура достаточно велика, чтобы ее можно было увидеть невооруженным глазом без увеличительных устройств. Как правило, макроскопическая структура имеет размеры в диапазоне от нескольких сантиметров до нескольких метров. Макроскопическая структура предпочтительно имеет такие размеры, чтобы они соответствовали, по меньшей мере частично, внутренним размерам корпуса высокого давления, в котором расположен структурированный катализатор, что позволяет сэкономить место для теплоизоляционного слоя и проводников. Две или более макроскопических структур могут быть соединены, в результате чего получается набор макроскопических структур, по меньшей мере один из внешних размеров которых находится в метровом диапазоне, например, 2 м или 5 м. Такие две или более макроскопических структур могут именоваться «набором макроскопических структур». В этом случае размеры набора макроскопических структур предпочтительно предусмотрены таким образом, что они соответствуют, по меньшей мере, частично, внутреннему размеру корпуса высокого давления, в котором расположен структурированный катализатор (экономия места для теплоизоляционного слоя). Предполагается, что такой набор макроскопических структур может занимать объем от 0,1 до 10 м³ или даже больший объем. «Структурированный катализатор» может включать одну макроскопическую структуру или набор макроскопических структур, при этом на макроскопическую(ие) структуру(ы) нанесено керамическое покрытие, причем указанное керамическое покрытие выступает в качестве подложки каталитически активного материала. В наборе макроскопических структур такие макроскопические структуры могут быть электрически связаны между собой. Тем не менее, в качестве альтернативы макроскопические структуры могут быть электрически не связаны между собой. Таким образом, структурированный катализатор может включать две или более макроскопических структур, расположенных рядом друг с другом. Макроскопические структуры могут быть изготовлены путем экструзии и спекания или изготовлены по технологии объёмной

печати. Макроскопическая(ие) структура(ы), изготовленная(ые) по технологии объёмной печати, может(гут) в дальнейшем подвергаться или не подвергаться спеканию.

Макроскопические структуры могут иметь любые подходящие физические размеры, таким образом, высота может быть меньше ширины макроскопической структуры или наоборот.

На указанную макроскопическую структуру нанесено керамическое покрытие, причем указанное керамическое покрытие выступает в качестве подложки каталитически активного материала. Термин «макроскопическая структура, имеющая керамическое покрытие» означает, что, по меньшей мере, часть поверхности макроскопической структуры покрыта керамическим материалом. Таким образом, этот термин не означает, что вся поверхность макроскопической структуры покрыта керамическим материалом; в частности, по меньшей мере те части макроскопической структуры, которые электрически связаны с проводниками, не имеют керамического покрытия. Покрытие представляет собой керамический материал с порами в структуре, что позволяет наносить каталитически активный материал на покрытие и внутри него. Преимущественно каталитически активный материал включает каталитически активные частицы, имеющие размер в диапазоне около 2 нм - 250 нм.

Макроскопическая структура предпочтительно изготовлена путем экструзии смеси порошкообразных металлических частиц и связующего вещества до экструдированной структуры и последующего спекания экструдированной структуры, в результате чего получают материал с высоким отношением геометрической площади поверхности на объем. Предпочтительно структуру, полученную путем экструзии, подвергают спеканию в восстановительной атмосфере с получением макроскопической структуры. В качестве альтернативы, макроскопическую структуру изготавливают по технологии объёмной печати и плавления с использованием металлической добавки, а именно с использованием процессов 3D-печати, которые не требуют последующего спекания, например, по технологии расплавления материала в заранее сформированном слое или по технологии послойной электронно-лучевой плавки материала. Примерами таких технологий расплавления материала в заранее сформированном слое или послойной электронно-лучевой плавки являются процессы трехмерной печати с

использованием лазерного луча, электронного луча или плазменной печати. В качестве другой альтернативы, макроскопическая структура может быть изготовлена в виде трехмерной металлической структуры по технологии производства на основе связующего с использованием металлической добавки и затем может подвергаться спеканию в неокислительной атмосфере при первой температуре T_1 , где $T_1 > 1000^\circ\text{C}$ для получения макроскопической структуры.

Керамическое покрытие, которое может содержать каталитически активный материал, наносят на макроскопическую структуру перед вторым спеканием в окислительной атмосфере для образования химических связей между керамическим покрытием и макроскопической структурой. В качестве альтернативы, каталитически активный материал может наноситься на керамическое покрытие путем пропитки после второго спекания. Когда между керамическим покрытием и макроскопической структурой образуются химические связи, возможна особенно высокая теплопроводность между электрически нагреваемой макроскопической структурой и каталитически активным материалом, который расположен на керамическом покрытии, что обеспечивает тесный и почти прямой контакт между источником тепла и каталитически активным материалом структурированного катализатора. Из-за непосредственной близости между источником тепла и каталитически активным материалом осуществляется эффективная теплопередача, так что нагревание структурированного катализатора может осуществляться с высокой эффективностью. Таким образом, можно добиться оптимальной обработки газа на единицу объема реакторной системы, поэтому реакторная система, содержащая структурированный катализатор, может быть компактной.

При использовании по тексту настоящего документа термины «технологии объёмной печати» и «3D-печать» означают технологию производства с использованием металлической добавки. Такие технологии производства с использованием металлической добавки включают процессы 3D-печати, при которых под автоматизированным управлением происходит соединение материала в определенную структуру с получением трехмерного объекта, в котором отверждение структуры осуществляется, например, путем спекания, с получением макроскопической структуры. Кроме того, такие технологии производства с использованием металлической добавки включают процессы 3D-печати, которые

не требуют последующего спекания, например, технологию расплавления материала в заранее сформированном слое или технологию послойной электронно-лучевой плавки материала. Примерами таких технологий расплавления материала в заранее сформированном слое или послойной электронно-лучевой плавки являются процессы трехмерной печати с использованием лазерного луча, электронного луча или плазменной печати.

Для реакторной системы не требуется печь, и это значительно уменьшает общий размер реактора.

Электропроводящий материал содержит Fe, Ni, Cu, Co, Cr, Al, Si или их сплавы. Такой сплав может содержать дополнительные элементы, такие как Mn, Y, Zr, C, Co, Mo или их комбинации. Предпочтительно электропроводящий материал содержит Fe, Cr, Al или их сплав. Такой сплав может содержать дополнительные элементы, такие как Si, Mn, Y, Zr, C, Co, Mo или их комбинации. Предпочтительно каталитически активный материал представляет собой частицы, имеющие размер 2 нм - 250 нм. Предпочтительно, проводники и электропроводящий материал изготовлены из различных материалов. Проводники могут быть изготовлены, например, из железа, никеля, алюминия, меди, серебра или их сплава. Керамическое покрытие представляет собой электроизоляционный материал и, как правило, имеет толщину в диапазоне около 100 мкм, например, 10 - 500 мкм.

Электропроводящий материал предпочтительно представляет собой когерентный или внутренне цельный материал, чтобы обеспечить электропроводность по всему электропроводящему материалу и, следовательно, чтобы обеспечить теплопроводность по всему структурированному катализатору, в частности, для нагрева каталитически активного материала. С помощью когерентного или внутренне цельного материала можно обеспечить равномерное распределение тока в электропроводящем материале и, таким образом, равномерное распределение тепла внутри структурированного катализатора. По тексту настоящего документа термин «когерентный» является синонимом термина «связанный», таким образом, «когерентный» относится к материалу, который является внутренне цельным или обладает сцеплением. Из-за того, что структурированный катализатор представляет собой когерентный или внутренне цельный материал, обеспечивается контроль над электрической связностью внутри материала структурированного катализатора и, таким образом, обеспечивается

проводимость электропроводящего материала. Следует отметить, что даже если выполняются дальнейшие модификации электропроводящего материала, например, прорези внутри частей электропроводящего материала или внедрение изолирующего материала в электропроводящий материал, электропроводящий материал по-прежнему представляет собой когерентный или внутренне цельный материал.

Поток газа через структурированный катализатор может иметь то же направление, что и направление пути тока через структурированный катализатор, или поток газа соосен направлению пути тока через структурированный катализатор, он может быть перпендикулярен пути тока или иметь любое другое подходящее направление по отношению к направлению пути тока.

Реакция крекинга метанола является эндотермической. Для достижения удовлетворительной степени конверсии метанола в исходном сырье необходимы температуры, как правило, превышающие 150 - 300°C.

Исходное сырье может быть жидким или газообразным, но предпочтительно газообразным. Исходное сырье находится под необходимым давлением в жидком состоянии перед испарением, после чего газообразное сырье подают в реактор. Для такой компоновки потребуется меньше энергии сжатия.

Сырьем для реакции крекинга метанола В одном из вариантов осуществления является практически чистый поток метанола с небольшим количеством воды с учетом гидратации из атмосферы. В предпочтительном варианте осуществления исходное сырье представляет собой смесь метанола и пара при соотношении метанола к пару 1:1. В другом варианте осуществления это соотношение составляет 1:0,2, 1:3 или что-то среднее между ними. В еще одном варианте осуществления, помимо метанола, исходное сырье включает и другие спирты, такие как этанол, пропанола и/или бутанола. Обычно концентрация таких других спиртов в исходном сырье составляет менее 10% по объему, например, менее 5% или менее 2%. В исходном сырье также могут присутствовать и другие оксигенаты, такие как альдегиды, простые эфиры и/или кетоны, в концентрациях, как правило, менее 2% по объему, например, менее 0,5% по объему.

Термин «электропроводящий» означает материалы с удельным электрическим сопротивлением в диапазоне от 10^{-5} до 10^{-8} Ом·м при 20°C. Таким

образом, электропроводящими материалами являются, например, металлы, такие как медь, серебро, алюминий, хром, железо, никель или сплавы металлов. Кроме того, термин «электроизоляционный» означает материалы с удельным электрическим сопротивлением выше $10 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ при $20 \text{ }^\circ\text{C}$, например, в диапазоне $10^9 - 10^{25} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ при $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Если реакторная система включает теплоизоляционный слой между структурированным катализатором и корпусом высокого давления, между структурированным катализатором и корпусом высокого давления обеспечивается необходимая тепло- или электроизоляция. Наличие теплоизоляционного слоя между структурированным катализатором и корпусом высокого давления помогает избежать чрезмерного нагрева корпуса высокого давления и способствует снижению теплопотери в окружающую среду. Температуры в структурированном катализаторе, по меньшей мере, в некоторых его частях, могут достигать около 1300°C , однако с помощью теплоизоляционного слоя между структурированным катализатором и корпусом высокого давления можно поддерживать значительно более низкую температуру корпуса высокого давления, например, 300°C , 200°C , 100°C или даже 50°C , что является преимуществом, поскольку типичные материалы из конструкционной стали обычно не могут быть использованы под нагрузкой при температурах выше 1000°C . Кроме того, теплоизолирующий слой между корпусом высокого давления и структурированным катализатором помогает контролировать электрический ток в системе реактора, поскольку теплоизоляционный слой также является электроизоляционным. Теплоизоляционный слой может представлять собой один или более слоев твердого материала, такого как керамика, инертный материал, волокнистый материал, кирпич или газовый барьер, или их комбинацию. Таким образом, также возможно, чтобы часть теплоизоляционного слоя составлял или образовывал продувочный газ или газ внутри катализатора.

Кроме того, следует отметить, что термин «теплоизоляционный материал» означает материалы с теплопроводностью около $10 \text{ Вт}(\text{м}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$ или ниже. Примерами теплоизоляционных материалов являются керамика, кирпич, материалы на основе оксида алюминия, материалы на основе диоксида циркония и тому подобное.

Любые соответствующие зазоры между структурированным катализатором, теплоизоляционным слоем, корпусом высокого давления, и/или любыми другими компонентами внутри реакторной системы предпочтительно заполнены инертным материалом, например, в виде зерен инертного материала. Такими зазорами могут быть, например, зазор между нижней стороной структурированного катализатора и дном корпуса высокого давления и зазор между сторонами структурированного катализатора и изоляционным слоем, покрывающим внутренние стороны корпуса высокого давления. Инертным материалом может быть, например, керамический материал в виде зерен или плитки. Инертный материал способствует контролю распределения газа в реакторной системе и контролю потока газа через структурированный катализатор. Кроме того, инертный материал, как правило, имеет теплоизоляционный эффект.

Расчётное давление корпуса высокого давления согласно изобретению находится в диапазоне 2 - 30 бар. Фактическое рабочее давление будет определяться, помимо прочего, эндотермической реакцией и размером установок. Поскольку самой горячей частью реакторной системы является электропроводящий материал, вокруг которого внутри корпуса высокого давления реакторной системы будет находиться теплоизоляционный слой, температура корпуса высокого давления будет сохраняться на значительно более низком уровне, чем максимальная рабочая температура. Это позволяет получить относительно низкую расчетную температуру корпуса высокого давления, например, 150°C или 100°C, или предпочтительно 100°C или 50°C, при максимальной рабочей температуре на структурированном катализаторе 300°C, но предпочтительно даже 1100°C или даже до 1300°C, несмотря на то, что это не является требованием процесса. Прочность материала выше при более низкой из этих температур (соответствующей расчетной температуре корпус высокого давления, как указано выше). Это обеспечивает преимущества при проектировании химического реактора. Предусмотрено, что расчётное давление корпуса высокого давления находится в диапазоне 2 - 30 бар, или 30 - 200 бар. Предпочтительным является значение около 30 бар, поскольку оно является компромиссным по соображениям технологической экономии и термодинамических ограничений.

Предусмотрено, что удельное сопротивление электропроводящего материала находится в диапазоне 10^{-5} Ом·м - 10^{-7} Ом·м. Материал с удельным

сопротивлением в этом диапазоне обеспечивает эффективный нагрев структурированного катализатора при подаче энергии от источника электропитания. Удельное сопротивление графита составляет около 10^{-5} Ом·м при 20 °С, удельное сопротивление канталя составляет около 10^{-6} Ом·м при 20°С, удельное сопротивление нержавеющей стали составляет около 10^{-7} Ом·м при 20°С. Электропроводящий материал может быть изготовлен, например, из сплава FeCrAlloy с удельным сопротивлением около $1,5 \cdot 10^{-6}$ Ом·м при 20°С.

Как правило, корпус высокого давления включает входное отверстие для подачи технологического газа и выходное отверстие для отвода полученного газа, при этом входное отверстие расположено ближе к указанной первой части корпуса высокого давления, а выходное отверстие – ко второй части корпуса высокого давления, при этом, по меньшей мере, два проводника соединены со структурированным катализатором в точке на структурированном катализаторе, расположенной ближе к входному отверстию, чем к выходному отверстию. Из-за этого, по меньшей мере, два проводника могут быть расположены в существенно более холодной части реакторной системы, поскольку газ на подаче будет иметь более низкую температуру, чем полученный газ, а часть электропроводящего материала, расположенная выше по ходу процесса, будет холоднее из-за поглощения тепла в ходе химической реакции, и исходное сырье, подачу которого осуществляют через входное отверстие, может охлаждать, по меньшей мере, два проводника перед нагревом структурированным катализатором далее по пути прохождения газа через структурированный катализатор. Преимуществом является то, что температура всех электропроводящих элементов, за исключением электропроводящего материала, поддерживается на низком уровне, чтобы защитить соединения между проводниками и структурированным катализатором. Если для проводников и других электропроводящих элементов, за исключением электропроводящего материала, поддерживается относительно низкая температура, это позволяет использовать более широкий спектр материалов для проводников и других электропроводящих элементов, за исключением электропроводящего материала. Когда температура электропроводящих элементов увеличивается, увеличивается также их удельное сопротивление, следовательно, желательно избежать ненужного нагрева всех других частей, за исключением электропроводящих материалов внутри реакторной системы. Термин

«электропроводящие элементы, за исключением электропроводящего материала» включает в себя соответствующие электропроводящие элементы, которые предназначены для подключения источника электропитания к структурированному катализатору, за исключением самого электропроводящего структурированного катализатора.

Следует отметить, что система по изобретению может включать любое подходящее количество источников электропитания и любое подходящее количество проводников, соединяющих источники питания и электропроводящий(е) материал(ы) структурированного катализатора.

Изобретением предусмотрено, что, по меньшей мере, два проводника проходят через корпус высокого давления в фитинге таким образом, что, по меньшей мере, два проводника электрически изолированы от корпуса высокого давления. Фитинг может быть частично изготовлен из пластика и/или керамического материала. Термин «фитинг» означает устройство, которое позволяет механически соединять две части оборудования, которые находятся в такой конфигурации под нагрузкой. С его использованием может поддерживаться давление внутри корпуса высокого давления, даже если через него проходят, по меньшей мере, два проводника. В качестве неограничивающих примеров фитингов можно привести электроизоляционные фитинги, диэлектрические фитинги, силовые компрессионные уплотнения, компрессионные фитинги или фланцы. Корпус высокого давления, как правило, включает боковые стенки, торцевые стенки, фланцы и, возможно, другие элементы. Термин «корпус высокого давления» может относиться к любому из этих компонентов.

Корпус высокого давления также имеет одно или более входных отверстий, которые расположены рядом или в комбинации с, по меньшей мере, одним фитингом, что позволяет охлаждающему газу проходить над, вокруг, рядом или внутри, по меньшей мере, одного проводника внутри указанного корпуса высокого давления. Таким образом, обеспечивается охлаждение проводников, и температура нагрева фитинга сохраняется на низком уровне. Если охлаждающий газ не используют, проводники могут нагреваться исходным сырьем, подаваемым в реакторную систему, нагревом сопротивлением проводника из-за подачи тока и/или в результате теплопередачи от структурированного катализатора. Охлаждающий газ может представлять собой, например, водород, аргон, воду, азот,

метанол или их смеси. Температура охлаждающего газа на подаче в корпус высокого давления может составлять, например, около 50°C или 100°C. В одном из вариантов осуществления проводник(и) является(ются) полым(и), чтобы обеспечить возможность прохождения охлаждающего газа через проводники и охлаждения их изнутри. Поддерживая низкую температуру фитинга, например, на уровне около 50 - 100 °C, легче обеспечить герметичную конфигурацию. Как правило, в качестве охлаждающего газа в корпус высокого давления подают часть исходного сырья, например, один из реагентов. В еще одном варианте осуществления в качестве охлаждающего газа используют часть исходного сырья или газ того же состава, что и исходное сырье.

Реакторная система может также включать внутреннюю трубку, при этом между ней и структурированным катализатором осуществляется теплообмен, причем внутренняя трубка выполнена с возможностью отвода полученного газа из структурированного катализатора, так что между полученным газом, поступающим через внутреннюю трубку или трубки, осуществляется теплообмен с газом, поступающим над структурированным катализатором, тем не менее, внутренняя трубка электрически изолирована от структурированного катализатора. Такая конфигурация именуется в настоящем документе байонетной реакторной системой. В этой конфигурации полученный газ во внутренней трубке способствует нагреванию технологического газа, поступающего через структурированный катализатор. Электрическая изоляция между внутренней трубкой и структурированным катализатором может обеспечиваться за счет газа в зазоре между внутренней трубкой и структурированным катализатором или за счет инертного материала, расположенного вокруг внутренней трубки и структурированного катализатора. Газ может проходить через структурированный катализатор в восходящем или нисходящем направлении.

Соединение между структурированным катализатором и указанными, по меньшей мере, двумя проводниками может представлять собой механическое соединение, сварное соединение, паяное соединение или их комбинацию. Структурированный катализатор может включать контактные выводы, физически и электрически соединенные со структурированным катализатором, чтобы обеспечить более эффективное электрическое соединение между электропроводящим материалом и, по меньшей мере, двумя проводниками.

Термин «механическое соединение» означает соединение, в котором два компонента удерживаются вместе механически, например, посредством резьбового соединения или зажима, так что между компонентами может проходить ток.

Электропроводящие материалы, расположенные в наборе электропроводящих материалов, могут быть электрически связаны между собой. Соединение между двумя или более электропроводящими материалами может осуществляться посредством механического соединения, зажима, пайки, сварки или любой комбинации этих методов соединения. Каждый электропроводящий материал может включать контактные выводы, чтобы обеспечить более эффективное электрическое соединение. Два или более электропроводящих материалов могут быть подключены к источнику электропитания последовательно или параллельно. Электрическое соединение между двумя или более электропроводящими материалами предпочтительно является когерентным и однородным вдоль поверхности соединения между двумя или более электропроводящими материалами, так что два или более электропроводящих материала действуют как единый когерентный или внутренне цельный материал, тем самым обеспечивается однородная электропроводность двух или более электропроводящих материалов. В качестве альтернативы или дополнительно структурированный катализатор может включать набор электропроводящих материалов, которые электрически не связаны между собой. Вместо этого два или более электропроводящих материала расположены вместе внутри корпуса высокого давления, но электрически не соединены друг с другом. Таким образом, в этом случае структурированный катализатор включает электропроводящие материалы, подключенные к источнику электропитания параллельно.

Керамическое покрытие с каталитически активным материалом или без него может быть нанесено непосредственно на металлическую поверхность электропроводящего материала путем протравной грунтовки. Протравная грунтовка является известной технологией, ее описание приведено в работе, например, Cybulski, A., and Moulijn, J. A., «Структурированные катализаторы и реакторы» (Structured catalysts and reactors), Marcel Dekker, Inc, Нью-Йорк, 1998, Глава 3, и в приведенных в настоящем документе ссылках. Керамическое покрытие может быть нанесено на поверхность электропроводящего материала, а затем

может быть добавлен каталитически активный материал. В качестве альтернативы на макроскопическую структуру или на электропроводящий материал наносят керамическое покрытие, содержащее каталитически активный материал. Керамическое покрытие может представлять собой, например, оксид, содержащий Al, Zr, Mg, Ce и/или Ca. Покрытие может представлять собой, например, алюминат кальция или алюмомагниевою шпинель. Такое керамическое покрытие может содержать дополнительные элементы, такие как La, Y, Ti, K или их комбинации. Керамическое покрытие представляет собой электроизоляционный материал и, как правило, имеет толщину в диапазоне около 100 мкм, например, 10 - 500 мкм.

В результате экструзии и спекания или 3D-печати получают однородную макроскопическую структуру когерентной формы, на которую впоследствии может быть нанесено керамическое покрытие.

Спекание электропроводящего материала и керамического покрытия может осуществляться в окислительной атмосфере для образования химических связей между керамическим покрытием и электропроводящим материалом. Это обеспечивает особенно высокую теплопроводность между электропроводящим материалом и каталитически активным материалом, который расположен на подложке из керамического покрытия. Таким образом, структурированный катализатор оптимизирован с точки зрения передачи тепла активному каталитическому центру, и также реакторная система, в которой расположен структурированный катализатор, может быть оптимизирована и ограничиваться, главным образом, скоростью химической реакции.

В одном из вариантов осуществления проводники расположены на противоположных концах структурированного катализатора, в результате чего общий путь тока внутри монолита проходит от одной стороны структурированного катализатора к противоположному концу. Например, он может проходить сверху вниз.

В одном из вариантов осуществления структурированный катализатор имеет, по меньшей мере, одну электроизоляционную часть, с помощью которой длина пути тока между проводниками увеличивается и становится больше длины структурированного катализатора по наибольшему измерению. Путь тока между проводниками больший, чем наибольшее измерение структурированного

катализатора, может быть обеспечен за счет расположения между проводниками электроизоляционной части (частей), когда ток не проходит через некоторую часть структурированного катализатора. Такие электроизоляционные части предназначены для увеличения пути тока и, таким образом, увеличения сопротивления в структурированном катализаторе. Тем самым путь тока через структурированный катализатор может быть, например, более чем на 50%, 100%, 200%, 1000% или 10000% длиннее наибольшего измерения структурированного катализатора.

Кроме того, такие электроизоляционные части предназначены для направления тока от одного проводника, который расположен ближе к указанной первой части структурированного катализатора, чем к указанной второй части структурированного катализатора, ко второй части структурированного катализатора и обратно ко второму проводнику, расположенному ближе к указанной первой части структурированного катализатора, чем к указанной второй части. Предпочтительно, ток проходит от первой части структурированного катализатора ко второй части и обратно к первой части. Как показано на Фигурах, первой частью структурированного катализатора является его верхняя часть. Стрелка, обозначенная буквой «z» на Фиг. 5 - 7, указывает ось z по длине структурированного катализатора. Основной путь тока через структурированный катализатор будет иметь положительное или отрицательное значение z-координаты соответствующего вектора плотности тока на большей части пути тока. «Основной путь тока» означает путь электронов через макроскопическую структуру структурированного катализатора с наибольшей плотностью тока. Основной путь тока можно также понимать, как путь, имеющий минимальную длину, через макроскопическую структуру структурированного катализатора. С геометрической точки зрения, основной путь тока может быть количественно определен как наибольший вектор плотности тока в плоскости, перпендикулярной направлению потока газа в когерентной секции макроскопической структуры. В нижней части структурированного катализатора, как показано на Фигурах, ток изменит направление, и здесь z-координата соответствующего вектора плотности тока будет равна нулю.

При использовании по тексту настоящего документа термин «когерентная секция» означает поперечное сечение макроскопической структуры, где все стенки

когерентной секции геометрически соединены с одной или несколькими другими стенками когерентной секции в одной и той же плоскости.

В одном из вариантов осуществления структурированный катализатор имеет, по меньшей мере, одну электроизоляционную часть, с помощью которой изменяется направление пути тока в указанном структурированном катализаторе, чтобы по меньшей мере для 70% длины указанного структурированного катализатора вектор плотности тока основного пути тока имел ненулевое значение компонента, параллельно длине указанного структурированного катализатора. Таким образом, по меньшей мере, для 70% длины указанного структурированного катализатора вектор плотности тока будет иметь положительное или отрицательное значение компонента, параллельно длине указанного структурированного катализатора. Таким образом, по меньшей мере для 70%, например, для 90% или 95% длины структурированного катализатора, т.е. по оси z структурированного катализатора, показанной на Фиг. 5 - 10, вектор плотности тока основного пути тока будет иметь положительное или отрицательное значение компонента по оси z структурированного катализатора. Это означает, что ток направляется от первой части структурированного катализатора ко второй его части, а затем снова направляется к первой части. Тепло от структурированного катализатора поглощается в ходе нагрева газа, поступающего в первую часть структурированного катализатора, и в ходе эндотермической реакции крекинга метанола над структурированным катализатором. Поэтому первая часть структурированного катализатора остается более холодной, чем вторая часть, и, при условии, что вектор плотности тока основного пути тока имеет ненулевое значение компонента, параллельно длине указанного структурированного катализатора, это обеспечивает профиль практически постоянно увеличивающихся температур, что в свою очередь обеспечивает управляемый фронт реакции. В одном из вариантов осуществления вектор плотности тока имеет ненулевое значение компонента параллельно длине указанного структурированного катализатора для 70% длины указанного структурированного катализатора, предпочтительно для 80%, более предпочтительно для 90%, еще более предпочтительно для 95% длины указанного структурированного катализатора. Следует отметить, что термин «длина структурированного катализатора» означает измерение структурированного катализатора в направлении газового потока. У

структурированных катализаторов, показанных на Фигурах, длина соответствует продольному направлению, т.е. длина является наибольшим измерением катализатора. На некоторых Фигурах это направление указано стрелкой, обозначенной буквой z.

В качестве неограничивающих примеров изоляционных частей можно привести прорези, щели или отверстия в конструкции. При необходимости, в прорезях в конструкции можно использовать твердый изоляционный материал, такой как керамика. В случае, когда твердый изоляционный материал представляет собой пористый керамический материал, каталитически активный материал может преимущественно вводиться в поры, например, посредством пропитки. Твердый изолирующий материал внутри прорези помогает изолировать части структурированного катализатора по сторонам прорези друг от друга. При использовании по тексту настоящего изобретения термин «наибольшее измерение структурированного катализатора» означает наибольшее внутреннее измерение геометрической формы, занимаемой структурированной катализатором. Если структурированный катализатор имеет форму коробки, наибольшим измерением будет диагональ от одного угла до самого дальнего угла, которая также именуется пространственной диагональю.

Следует отметить, что даже несмотря на то, что благодаря электроизоляционным частям, предусмотренным для увеличения пути тока, ток может проходить через структурированный катализатор с изменением направления, газ, проходящий через реакторную систему, поступает в одну часть реакторной системы и один раз проходит над структурированным катализатором перед тем, как выйти из реакторной системы. В соответствующих зазорах между структурированным катализатором и остальной частью реакторной системы предпочтительно присутствует инертный материал, чтобы внутри реакторной системы газ проходил над структурированным катализатором и каталитически активным материалом.

Длина газового канала через структурированный катализатор соответственно меньше, чем длина пути тока от одного электрода через структурированный катализатор к следующему электроду. Отношение длины газового канала к длине пути тока может быть меньше 0,6 или 0,3, 0,1 или даже 0,002.

Как правило, структурированный катализатор имеет электроизоляционные части, с помощью которых ток направляется через структурированный катализатор по зигзагообразному пути. В настоящем документе термин «зигзагообразный путь» означает путь от одного проводника к другому, направление которого меняется под разными углами. Зигзагообразный путь – это, например, путь, который идет вверх, поворачивает, а затем идет вниз. Зигзагообразный путь может иметь множество поворотов, он может идти вверх, а затем вниз много раз при прохождении через структурированный катализатор, даже если одного поворота достаточно, чтобы сделать путь зигзагообразным.

Следует отметить, что изолирующие части, предназначенные для увеличения пути прохождения тока, не обязательно связаны с керамическим покрытием на электроизолирующем материале, хотя это керамическое покрытие также считается электроизоляционным, оно не изменяет длину пути тока между проводниками, подключенными к электропроводящему материалу.

Макроскопическая структура может иметь множество параллельных каналов, множество непараллельных каналов и/или множество лабиринтных каналов, при этом каналы ограничены стенками. Таким образом, можно использовать несколько различных форм макроскопической структуры до тех пор, пока площадь поверхности структурированного катализатора, на которую воздействует газ, будет максимальной. В предпочтительном варианте осуществления макроскопическая структура имеет параллельные каналы, поскольку такие параллельные каналы обеспечивают очень небольшой перепад давления в структурированном катализаторе. В предпочтительном варианте осуществления параллельные продольные каналы расположены под углом относительно продольной оси макроскопической структуры. Таким образом, молекулы газа, поступающего через макроскопическую структуру, будут ударяться о стенки внутри каналов, а не просто поступать прямо через канал без соприкосновения со стенкой. Размер каналов должен быть таким, чтобы обеспечить достаточное сопротивление макроскопической структуры. Например, каналы могут быть квадратными (в поперечном сечении, перпендикулярном каналам) с длиной стороны 1 - 3 мм, однако также возможны каналы с максимальной протяженностью в поперечном сечении примерно до 4 см. Толщина стенок может, например, составлять 0,2 - 2 мм, например, около 0,5 мм, а толщина

керамического покрытия, расположенного на стенках, составляет 10 мкм - 500 мкм, например, 50 мкм - 200 мкм, например, 100 мкм. В другом варианте осуществления макроскопическая структура структурированного катализатора имеет поперечное гофрирование.

В целом, когда макроскопическая структура изготовлена путем экструзии или по технологии объёмной печати, перепад давления от входа к выходу из реакторной системы может быть значительно снижен по сравнению с реактором, в котором материал катализатора находится в форме таблеток.

Соответственно, реакторная система дополнительно включает слой второго каталитического материала по ходу процесса перед структурированным катализатором внутри корпуса высокого давления. В настоящем документе термин «по ходу процесса перед» рассматривается с учетом направления потока исходного сырья. Таким образом, в настоящем документе термин «по ходу процесса перед» означает, что исходное сырье направляется через слой второго каталитического материала до подачи в структурированный катализатор. Это обеспечивает ситуацию, когда такой второй каталитический материал может быть использован для подготовки исходного потока. Слой второго каталитического материала не требует специального нагрева, однако может осуществляться не прямой нагрев слоя второго каталитического материала, если он находится в непосредственной близости от структурированного катализатора. В качестве альтернативы может осуществляться не прямой нагрев второго каталитического материала. Чтобы прояснить используемую в настоящем документе терминологию, следует отметить, что термин «структурированный катализатор» может также относиться к первому каталитическому материалу, чтобы отличать его от второго и/или третьего и/или четвертого каталитического материала.

Реакторная система дополнительно может включать третий каталитический материал в виде таблеток, экструдатов или гранул катализатора, которые загружены в каналы макроскопической структуры. Таким образом, в этом варианте осуществления реакторная система будет иметь каталитически активный материал в покрытии макроскопической структуры и третий каталитический материал в виде таблеток, экструдатов или гранул катализатора внутри каналов макроскопической структуры. Таблетки, например, могут иметь такой размер, который приблизительно соответствует размеру каналов, чтобы сформировать единую

цепочку таблеток, уложенных друг на друга внутри канала макроскопической структуры. В качестве альтернативы таблетки, экструдаты или гранулы могут иметь размер, значительно меньший, чем размер канала, для образования уплотненного слоя внутри каждого канала. При использовании по тексту настоящего изобретения термин «таблетка» означает любую определенную структуру, имеющую максимальный внешний размер в диапазоне миллиметров или сантиметров, в то время как термины «экструдат» и «гранулят» определяют материал катализатора с максимальным внешним размером в определенном диапазоне.

Внутри указанного корпуса высокого давления после указанного структурированного катализатора может быть расположен слой четвертого каталитического материала. Такой четвертый каталитический материал может быть в виде таблеток, экструдатов или гранул катализатора.

Соответственно, в качестве первого, второго, третьего и четвертого каталитического материала могут быть использованы каталитические материалы, которые подходят для реакции крекинга метанола. В одном из вариантов осуществления катализатор представляет собой $\text{CuZn/Al}_2\text{O}_3$. В конфигурации, где реакторная система включает комбинацию второго, третьего и четвертого каталитического материала, катализатор каждого каталитического материала может быть различным.

Геометрическая площадь поверхности макроскопической структуры находится в диапазоне $100 - 3000 \text{ м}^2/\text{м}^3$, например, $500 - 1100 \text{ м}^2/\text{м}^3$. Как правило, материал макроскопической структуры выбран таким образом, что путем нагрева материала сопротивлением создается тепловой поток $500 - 50000 \text{ Вт}/\text{м}^2$. Предпочтительно нагрев сопротивлением материала обеспечивает тепловой поток в диапазоне $5 \text{ кВт}/\text{м}^2 - 12 \text{ кВт}/\text{м}^2$, например, в диапазоне $8 \text{ кВт}/\text{м}^2 - 10 \text{ кВт}/\text{м}^2$. Тепловой поток определяется как количество тепла на геометрическую площадь поверхности, подверженной воздействию газа.

В одном из вариантов осуществления структурированный катализатор включает первую часть, предназначенную для создания первого теплового потока, и вторую часть, предназначенную для создания второго теплового потока, причем первый тепловой поток меньше второго теплового потока, и при этом первая часть

находится по ходу процесса перед второй частью. В настоящем документе термин «первая часть находится по ходу процесса перед второй частью» означает, что газ, подаваемый в реакторную систему, достигает первой части до того, как газ достигает второй части. Первая часть и вторая часть структурированного катализатора могут быть двумя различными макроскопическими структурами с керамическим покрытием, на котором расположен каталитически активный материал, при этом такие две различные макроскопические структуры могут быть расположены таким образом, чтобы генерировать разные тепловые потоки для заданных значений электрического тока и напряжения. Например, первая часть структурированного катализатора может иметь большую площадь поверхности, чем вторая часть структурированного катализатора. Это может быть достигнуто за счет того, что структурированный катализатор во второй части может иметь меньшую площадь поперечного сечения, чем площадь поперечного сечения катализатора в первой части. В качестве альтернативы, путь тока через первую часть структурированного катализатора может быть менее искривленным, чем путь тока через вторую часть структурированного катализатора, таким образом, путь тока через вторую часть будет изменять направление большее количество раз, чем в первой части структурированного катализатора, в результате чего ток генерирует большее количество тепла во второй части структурированного катализатора, чем в первой части. Как упоминалось ранее, из-за прорезей в макроскопической структуре путь тока через макроскопическую структуру может быть зигзагообразным. Следует отметить, что в первую и вторую часть структурированного катализатора могут подаваться ток и напряжения с разными значениями, чтобы иметь возможность обеспечивать тепловые потоки с разными значениями. Тем не менее, разные тепловые потоки в первой и второй части также могут быть обеспечены путем подачи через первую и вторую часть тока и напряжения с одинаковыми значениями из-за различных физических свойств материалов в первой и второй части, как указано выше. В еще одном из вариантов осуществления изобретения структурированный катализатор включает третью часть, предназначенную для создания третьего теплового потока, причем третий тепловой поток меньше первого и/или второго теплового потока, и при этом третья часть находится по ходу процесса после первой и/или второй части.

Определенный температурный диапазон газа, выходящего из корпуса высокого давления/реакторной системы, составляет 200 - 1300°C. Температуру полученного газа на выходе измеряют непосредственно под или на поверхности структурированного катализатора, расположенной дальше всего по ходу процесса. Для измерений могут быть использованы термопары (по потере напряжения), резистивные датчики температуры или инфракрасные датчики. Точка замера может быть отделена от структурированного катализатора или входить в состав инертного соединения/катализатора далее по ходу процесса, либо находиться непосредственно на поверхности с изолирующим покрытием поверхности.

В указанной реакторной системе отношение между эквивалентным диаметром площади горизонтального поперечного сечения структурированного катализатора и высотой структурированного катализатора находится в диапазоне 0,1 - 2,0. Эквивалентный диаметр площади поперечного сечения реакторной системы определяется как диаметр окружности с площадью эквивалентной площади поперечного сечения. Когда отношение между эквивалентным диаметром площади и высотой структурированного катализатора составляет 0,1 - 2,0, корпус высокого давления, в котором расположен структурированный катализатор, может быть относительно небольшой по сравнению с другими реакторными системами для эндотермических реакций, такими как трубчатый риформер потока, используемый для парового риформинга метана.

Как правило, газ проходит через реакторную систему в восходящем или нисходящем направлении, так что газ поступает через каналы в структурированном катализаторе в направлении высоты структурированного катализатора. Когда структурированный катализатор включает несколько макроскопических структур или набор макроскопических структур, отдельные макроскопические структуры внутри массива могут быть расположены рядом, друг на друге или может быть комбинированное расположение макроскопических структур. Подчеркивается, что, когда структурированный катализатор включает более одной макроскопической структуры, размеры структурированного катализатора определяются размерами нескольких макроскопических структур. Таким образом, например, если структурированный катализатор состоит из двух установленных друг на друга макроскопических структур, каждая из которых имеет высоту h , высота структурированного катализатора составляет $2h$.

Объем структурированного катализатора выбирают с учетом желательной степени конверсии и/или температуры на выходе из реакторной системы, коррелирующей со способностью к тепловыделению электропроводящего материала.

Соответственно, высота реакторной системы составляет 0,5 - 7 м, более предпочтительно 0,5 - 3 м. Высота реакторной системы может составлять, например, менее 5 метров, предпочтительно менее 2 м или даже 1 м. Размеры реакторной системы и структурированного катализатора внутри реакторной системы являются взаимосвязанными. Очевидно, что из-за корпуса высокого давления и теплоизоляционного слоя реакторная система имеет несколько больший размер, чем сам структурированный катализатор.

Реакторная система также может включать блок повышения качества, который предназначен для получения потока продукта, содержащего водород, и разделения его на поток очищенного водорода и отходящий газ.

Способ проведения реакции крекинга метанола исходного сырья, содержащего метанол, с получением водорода, в присутствии катализатора в условиях реакции крекинга метанола, в реакторной системе, включающей корпус высокого давления, в котором расположен структурированный катализатор, предусмотренный для катализа указанной реакции крекинга метанола исходного сырья, при этом указанный структурированный катализатор включает макроскопическую структуру из электропроводящего материала, при этом на указанную макроскопическую структуру нанесено керамическое покрытие, причем указанное керамическое покрытие выступает в качестве подложки каталитически активного материала; причем в указанной реакторной системе между указанным структурированным катализатором и указанным корпусом высокого давления предусмотрен теплоизоляционный слой.

Способ включает следующие этапы:

- сжатие указанного исходного сырья,
- подачу указанного сжатого исходного сырья в указанный корпус высокого давления через входное отверстие, расположенное таким образом, что указанное исходное сырье поступает в первую часть указанного структурированного катализатора; вступление исходного

сырья в реакцию крекинга метанола над структурированным катализатором и отвод полученного газа из указанного корпуса высокого давления, причем указанный полученный газ выходит из второй части указанного структурированного катализатора;

- подачу электрической энергии через электропроводники, соединяющие источник электропитания, расположенный снаружи указанного корпуса высокого давления, на указанный структурированный катализатор, обеспечивая возможность прохождения электрического тока через указанную макроскопическую структуру, в результате чего осуществляется нагрев, по меньшей мере, части указанного структурированного катализатора до температуры, по меньшей мере, 150°C, предпочтительно причем указанные, по меньшей мере, два проводника соединены со структурированным катализатором в точке на структурированном катализаторе, расположенной ближе к указанной первой части указанного структурированного катализатора, чем к указанной второй части указанного структурированного катализатора, и причем структурированный катализатор выполнен с возможностью направления электрического тока от одного проводника практически ко второй части структурированного катализатора и возвращения ко второму проводнику из указанных, по меньшей мере, двух проводников, в результате чего осуществляется нагрев, по меньшей мере, части структурированного катализатора до температуры, которая является достаточной для протекания с исходным сырьем реакции крекинга метанола над структурированным катализатором,
- отвод полученного газа, содержащего водород, из реакторной системы.

Информация о системе, по возможности, приводится применительно к описанному выше способу.

В соответствии с одним аспектом изобретения, исходное сырье сжимают до давления 2 - 30 бар. Исходное сырье может сжиматься до давления 30 - 200 бар. Соответственно, по меньшей мере, часть структурированного катализатора

нагревают до температуры, по меньшей мере, 150°C, предпочтительно, по меньшей мере, 300°C. Максимальная температура, до которой нагревают структурированный катализатор, составляет около 1400°C.

В одном из вариантов осуществления изобретения способ дополнительно включает этап подачи охлаждающего газа через входное отверстие в корпусе высокого давления, чтобы указанный охлаждающий газ мог проходить через, по меньшей мере, один проводник.

Способ также может включать этап подачи на блок повышения качества потока продукта, содержащего водород, и разделения его на поток очищенного водорода и поток отходящего газа. Блок повышения качества может быть выполнен таким образом, что происходит сжатие и рециркуляция всего потока отходящего газа или его части, а сам газ рециркулируют и смешивают с подаваемым исходным сырьем перед его прохождением над структурированным катализатором.

Блок повышения качества может включать блок мгновенной сепарации, блок адсорбции при переменном давлении (PSA), блок адсорбции при переменной температуре (TSA), мембранную установку, блок отделения CO₂ или сочетание блока отделения CO₂ и криогенного блока. Криогенный блок представляет собой блок, обеспечивающий криогенный процесс для разделения смеси H₂, CO и других газов на поток довольно чистого CO, поток довольно чистого H₂ и поток остальных компонентов сырья.

Под мгновенной сепарацией понимается установка фазовой сепарации, в которой поток разделяют на жидкую и газовую фазы в соответствии с термодинамическим фазовым равновесием при заданной температуре.

Под отделением CO₂ подразумевается блок, в котором осуществляют процесс удаления CO₂ из технологического газа, такой как, например, химическая абсорбция. При химической абсорбции газ, содержащий CO₂, проходит над растворителем, который вступает в реакцию с CO₂, и таким образом связывает его. Большинство химических растворителей представляют собой амины, классифицируемые как первичные амины, например, моноэтаноламин (MEA) и дигликольамин (DGA), вторичные амины, как диэтаноламин (DEA) и диизопропаноламин (DIPA), или третичные амины, как триэтаноламин (TEA) и

метилдиэтанолламин (MDEA), но также можно использовать аммиак и жидкие карбонаты щелочных металлов, такие как K_2CO_3 и $NaCO_3$.

Под короткоцикловогой адсорбцией понимается устройство, отделяющее тяжелые газы (такие как CO_2) от более легких (таких как H_2) посредством адсорбции. В таком типе установки устанавливается динамическое равновесие между адсорбцией и десорбцией тяжелых газов на адсорбционном материале. Адсорбция может быть вызвана стерическими, кинетическими или равновесными эффектами. Точный механизм будет зависеть от свойств используемого адсорбента, а равновесное насыщение будет зависеть от температуры и давления. Как правило, адсорбирующий материал подвергают обработке в технологическом газе до почти полного насыщения, что потребует регенерации впоследствии. Регенерация может выполняться путем изменения давления или температуры. На практике это означает, что используют процесс с двумя реакторами. Сначала в одном реакторе осуществляют насыщение адсорбента при высоком давлении или низкой температуре, а затем происходит смена реактора, и осуществляют десорбцию тяжелых газов из того же реактора путем понижения давления или повышения температуры.

Под мембраной понимается разделение через, по крайней мере, частично твердый барьер, такой как полимер, где перенос отдельных видов газа происходит на разных скоростях, которые зависят от их проницаемости. Это позволяет повышать концентрацию или разбавлять компонент в ретентате мембраны.

Под криогенным разделением понимается процесс, в котором фазовый переход различных частиц в газе используют для разделения отдельных компонентов газовой смеси путем регулирования температуры.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения конфигурация блока повышения качества позволяет получать более качественный поток практически чистого H_2 и балансирующего отходящего газа.

В одном из вариантов осуществления отходящий газ используют для выработки энергии в газовом двигателе.

В соответствии с одним аспектом изобретения, способ может дополнительно включать этап подачи потока водорода улучшенного качества с указанного блока повышения качества на энергопроизводящую установку далее по

ходу процесса. В одном из вариантов осуществления установка производства электроэнергии может представлять собой твердооксидный топливный элемент, газовый двигатель или газовую турбину. Это позволяет применять технологии хранения энергии при использовании метанола в качестве энергоносителя.

В одном из вариантов осуществления электроэнергия, необходимая для реакторной системы по изобретению, по меньшей мере, частично производится из возобновляемых источников, таких как ветер или солнечная энергия.

Таким образом, предусмотрен способ быстрого перевода катализируемой металлом реакции крекинга метанола из исходного сырья, содержащего метанол, в реакторной системе, как это предусмотрено настоящим документом, из первого стабильного состояния (А) реакции во второе стабильное состояние (В) реакции или наоборот.

В соответствии с определением, достижение стабильного состояния реакции означает состояние, когда основные технологические параметры (такие как исходный поток, температура на выходе, и конверсия реагента) достигли значений в пределах $\pm 15\%$ от значений, предусмотренных для соответствующего технологического параметра на следующий час.

Состояния по изобретению, А или В, предполагают наличие состояния, при котором катализатор системы, который нагревают электрическим путем, сбалансирован таким образом, чтобы обеспечивать повышение выходной температуры полученного газа от структурированного катализатора до температуры 150 - 1300°C при давлении 5 - 150 бар и.д. с применением сырья, которое содержит метанол, а также любое из следующих веществ: воду, водород, азот или аргон, а общая скорость потока составляет 300 - 100 000 нм³/ч. При прохождении сырья через монолит, он реагирует и наступает уравнивание реакции.

В одном из вариантов осуществления изобретения, способ предусматривает начальное состояние А реакции, при котором исходное сырье состоит из 54,6% CH₃OH, 43,7% H₂O, 0,6% N₂ и 1,1% H₂ в общем потоке 100 нм³/ч, имеющем температуру 200°C при давлении 29,2 бар и.д. Подача первой электроэнергии 36 кВт позволяет получить почти уравновешенный газ, в состав которого входит 7,1% CH₃OH, 3,7% H₂O, 66,2% H₂, 20,2% CO₂, 0,3% N₂ и 2,5% CO, в общем потоке 183

нм³/ч, имеющем температуру 220°С при давлении 29,1 бар и.д. Переход к состоянию В в течение около 90 минут при подаче второй электроэнергии 57 кВт позволяет получить почти уравновешенный газ, в состав которого входит 0,9% СН₃ОН, 3,8% Н₂О, 69,4% Н₂, 17,5% СО₂, 0,3% N₂ и 8,2% СО в общем потоке 206 нм³/ч, имеющем температуру 300°С при давлении 29,1 бар и.д.

В одном из вариантов осуществления изобретения способ предусматривает начальное состояние А реакции, при котором исходное сырье состоит из 70,7% СН₃ОН, 28,3% Н₂О, 0,4% N₂ и 0,7% Н₂ в общем потоке 547 нм³/ч, имеющем температуру 200°С при давлении 29,2 бар и.д. Подача первой электроэнергии 436 кВт позволяет получить почти уравновешенный газ, в состав которого входит 1,8% СН₃ОН, 1,1% Н₂О, 68,4% Н₂, 11,0% СО₂, 0,2% N₂ и 17,5% СО в общем потоке 1275 нм³/ч, имеющем температуру 300°С при давлении 29,1 бар и.д. Переход к состоянию В в течение около 25 минут при подаче второй электроэнергии 791 кВт и увеличение общего потока до 938 нм³/ч позволяет получить почти уравновешенный газ, в состав которого входит 0,9% СН₃ОН, 1,3% Н₂О, 68,7% Н₂, 10,6% СО₂, 0,2% N₂ и 18,3% СО в общем потоке 2224 нм³/ч, имеющем температуру 320°С при давлении 29,1 бар и.д.

Термин «наоборот» обозначает, что способ точно также применим при переходе от первого состояния (А) реакции ко второму состоянию (В) реакции, а также при переходе от второго состояния (В) реакции к первому состоянию (А) реакции. Обратите внимание, что переход от состояния А к состоянию В считается завершенным, когда технологические показатели системы составляют, по меньшей мере, 85% стабильного состояния.

Реакторная система соответствует описанию выше, т.е. она включает корпус высокого давления, в котором расположен структурированный катализатор, предназначенный для катализа реакции исходного сырья, содержащего метанол, причем указанный структурированный катализатор включает макроскопическую структуру из электропроводящего материала, при этом на указанную макроскопическую структуру нанесено керамическое покрытие, причем указанное керамическое покрытие выступает в качестве подложки каталитически активного материала, и при этом в указанной реакторной системе между указанным структурированным катализатором и указанным корпусом высокого давления предусмотрен теплоизоляционный слой. Все описанные выше аспекты,

относящиеся к реакторной системе, также относятся и к рассматриваемой технологии.

Способ по данному аспекту изобретения включает следующие этапы:

в указанном первом стабильном состоянии (А) реакции:

- подачу указанного исходного сырья в реакторную систему в первом общем потоке, и
- подачу первой электрической энергии через электропроводники, соединяющие источник электропитания, расположенный снаружи указанного корпуса высокого давления, на указанный структурированный катализатор, обеспечивая прохождение первого электрического тока через указанный электропроводящий материал,

в результате чего осуществляется нагрев, по меньшей мере, части структурированного катализатора до первой температуры, при которой указанное исходное сырье превращается в смесь первого полученного газа над указанным структурированным катализатором при указанном первом стабильном состоянии (А) реакции; и указанный первый полученный газ отводят из реакторной системы;

а также при указанном втором стабильном состоянии (В) реакции:

- подачу указанного исходного сырья в реакторную систему во втором общем потоке,
- подачу второй электрической энергии через электропроводники, соединяющие источник электропитания, расположенный снаружи указанного корпуса высокого давления, на указанный структурированный катализатор, обеспечивая прохождение второго электрического тока через указанный электропроводящий материал,

в результате чего осуществляется нагрев, по меньшей мере, части структурированного катализатора до второй температуры, при которой указанное исходное сырье преобразуется в смесь второго полученного газа над указанным структурированным катализатором при указанном втором стабильном состоянии (В) реакции; и указанный второй полученный газ отводят из реакторной системы;

Для достижения первого и второго стабильных состояний (А) и (В) реакции, второй ток должен быть выше чем первый ток; и/или указанная вторая скорость потока должна быть выше, чем указанная первая скорость потока.

При этом увеличение общего потока приведет к повышению подачи охлажденного исходного сырья, что приведет к охлаждению самого структурированного катализатора и снизит реактивную способность, таким образом обеспечив второе стабильное состояние (В) реакции. Существенное изменение потока приведет к изменению количества энергии, необходимого для осуществления способа.

Изменение общего потока может включать изменение общего потока без изменения состава или с изменением состава, как, например, увеличение потока рециркуляции или изменение части сырья.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения, соотношение общего потока исходного газа в указанном первом стабильном состоянии (А) реакции и в указанном втором стабильном состоянии (В) реакции (А:В) составляет, по меньшей мере, 1:10. Переход от состояния А к состоянию В соответственно позволяет существенно увеличить/уменьшить выработку полученного газа. Это предпочтительно при использовании изобретения, например, для хранения энергии, когда присутствуют излишки электроэнергии из энергосистемы, и, таким образом, ее можно хранить в виде химической энергии, или наоборот, для увеличения количества доступной электроэнергии в энергосистеме в случаях, когда она нужна где-либо еще. Кроме того, вариант осуществления изобретения позволяет применять изобретение для подачи значительного количества полученного газа, когда он необходим для осуществления технологических процессов далее по ходу процесса, при этом эксплуатируя изобретение в дежурном режиме для других целей. Это предпочтительно при отсутствии постоянной потребности в полученном газе.

В другом варианте осуществления температура полученного газа на выходе из структурированного катализатора при состоянии В реакции на 20°C - 400°C выше, например, на 100°C - 200°C выше, и предпочтительно на 50°C - 100°C выше температуры полученного газа на выходе из структурированного катализатора при состоянии А реакции. Это позволяет быстро запустить реакторную систему,

переведя ее из холодного состояния в рабочее. Это предпочтительно в ситуации запуска системы, в случаях, когда порядок запуска включает следующие этапы:

- Нагрев технологического оборудования в неконденсирующемся газе до температуры выше точки конденсации условий стабильного состояния установки при загрузке на полную мощность,
- Сжатие компонентов исходного сырья под давлением,
- Подачу компонентов исходного сырья в реакторную систему при первой подаче электроэнергии,
- Переход на более высокую рабочую температуру за счет второй подачи электроэнергии.

Таким образом обеспечивается относительная оперативность выполнения процедуры запуска.

Температура полученного газа на выходе из структурированного катализатора при состоянии В реакции, как правило, выше на 50°C температуры полученного газа на выходе при состоянии А реакции. Это позволяет быстро переключаться между состояниями А и В, и при этом не оказывает существенного влияния на состав полученного газа из системы. Таким образом, потребность в полученном газе в рамках технологических процессов, реализуемых далее по ходу процесса в реакторной системе, может быть без труда удовлетворена различными объемами без существенного влияния на химические условия их протекания.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения, переход от состояния А реакции к состоянию В реакции предусматривает постепенное изменение общего потока подаваемого газа от указанного первого общего потока до указанного второго общего потока, а также одновременное постепенное изменение применяемого электрического потенциала над указанным электропроводящим материалом с указанной первой подачи электроэнергии на указанную вторую подачу электроэнергии. Таким образом, можно обеспечить почти постоянный состав полученного газа на этапе перехода. В одном из вариантов осуществления постепенные изменения реализованы таким образом, что поток увеличивается небольшими порциями, одновременно с увеличением подачи

электроэнергии для обеспечения почти постоянной температуры полученного газа на выходе из структурированного катализатора.

В одном из вариантов осуществления, реакторная система дополнительно включает систему контроля, предназначенную для контроля подачи электроэнергии для обеспечения температуры газа, выходящего из корпуса высокого давления, в определенном диапазоне и/или для обеспечения степени конверсии исходного сырья в определенном диапазоне. Контроль подачи электроэнергии – это контроль электрической мощности от источника электропитания. Контроль подачи электроэнергии может, например, осуществляться как контроль напряжения и/или тока, подаваемого от источника электропитания, как контроль путем включения/выключения источника электропитания или с помощью комбинации указанных способов. На структурированный катализатор может подаваться переменный или постоянный ток.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения пропорционально-интегральный дифференциальный (ПИД) регулятор осуществляет контроль электрического потенциала на основе считывания технологического параметра температуры на выходе полученного газа из структурированного катализатора.

Способ, описанный в настоящем документе, позволяет быстро переключаться между состояниями А и В. Соответственно, переход от состояния А реакции к состоянию В реакции занимает менее 3 часов, менее 2 часов, менее 60 минут, предпочтительно менее 30 минут, и даже более предпочтительно менее 15 минут.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения, переход от состояния А реакции к состоянию В реакции предусматривает подачу второй электроэнергии к структурированному катализатору. Это соответственно происходит при поддержании общего потока в целом на постоянном уровне.

В соответствии с одним аспектом изобретения, переход от состояния А реакции к состоянию В реакции включает переходное состояние между указанными состоянием А реакции и состоянием В реакции; при этом указанное переходное состояние включает первый период, когда подачу электроэнергии

прекращают, после чего наступает второй период, когда осуществляют подачу второй электроэнергии состоянию В реакции на структурированный катализатор. Это позволяет быстрее достичь стабильного состояния.

В соответствии с одним аспектом изобретения, переход от состояния А реакции к состоянию В реакции включает переходное состояние между указанными состоянием А реакции и состоянием В реакции; при этом указанное переходное состояние включает первый период, когда осуществляют подачу третьей электроэнергии на структурированный катализатор, после чего наступает второй период, когда осуществляют подачу второй электроэнергии состоянию В реакции на структурированный катализатор, при этом указанная третья электроэнергия выше чем вторая электроэнергия. Это позволяет быстрее достичь стабильного состояния.

Способ может включать дополнительные этапы, на которых будет осуществляться переработка полученного газа, содержащего водород, например, очистка, повышение давления, нагревание, охлаждение и т.д., с получением конечного газа, который будет использоваться далее по ходу процесса после реакторной системы по изобретению.

Кроме того, следует отметить, что этапы способа не обязательно должны выполняться в указанном порядке, например, два или более этапов могут выполняться одновременно, или порядок может отличаться от вышеуказанного порядка.

В одном из вариантов осуществления способ включает этап сжатия исходного газа по ходу процесса перед подачей в корпус высокого давления до давления, по меньшей мере, в диапазоне 2 бар. Выбранное рабочее давление определяется эндотермической реакцией и технологическими этапами, в которые встроен реактор.

В одном из вариантов осуществления способа по настоящему изобретению температура исходного сырья, поступающего в реакторную систему, составляет 100°C - 400°C. Тем не менее, в предпочтительном варианте осуществления температура и давление исходного сырья регулируются для обеспечения того, чтобы температура исходного сырья была выше точки росы.

В одном из вариантов осуществления способа по изобретению осуществляют нагрев структурированного катализатора таким образом, что максимальная температура структурированного катализатора находится в диапазоне 150°C - 1300°C. Используемая температура будет зависеть от эндотермической реакции. Максимальная температура структурированного катализатора зависит от материала электропроводящего материала. Таким образом, если электропроводящий материал изготовлен из сплава FeCrAlloy®, температура плавления которого составляет 1380°C - 1490°C (в зависимости от фактических свойств сплава), максимальная температура должна быть несколько ниже точки плавления, например, около 1300°C, если точка плавления электропроводящего материала составляет около 1400°C, так как при приближении к точке плавления материал станет мягким и пластичным. Максимальная температура может быть дополнительно ограничена износоустойчивостью материала катализатора, покрытия и каталитически активного материала.

В одном из вариантов осуществления способ по настоящему изобретению дополнительно включает этап подачи охлаждающего газа через входное отверстие в корпусе высокого давления, чтобы охлаждающий газ мог проходить через, по меньшей мере, один проводник и/или фитинг. Охлаждающий газ может предпочтительно представлять собой водород, азот, метанол или любой другой газ, подходящий для охлаждения области или зоны вокруг, по меньшей мере, одного проводника. В качестве охлаждающего газа в корпус высокого давления может подаваться часть исходного сырья.

В одном из вариантов осуществления способ по настоящему изобретению дополнительно включает этап подачи охлаждающего газа через входное отверстие в корпусе высокого давления, чтобы охлаждающий газ мог проходить через, по меньшей мере, один проводник и/или фитинг. В качестве охлаждающего газа может быть использован любой подходящий газ, например, охлаждающий газ может представлять собой водород, метанол, метан или их смеси. Охлаждающий газ может поступать через проводники и охлаждать их изнутри, в этом случае проводники должны быть полыми, чтобы вмещать охлаждающий газ.

Каталитическим материалом для реакции может быть CuZnO/Al₂O₃, Fe/Al₂O₄NiGa/MgAl₂O₄ или CuZn/ZrO₂. В качестве каталитически активного материала могут быть использованы Cu, Zn, ZnO, Fe, Ga, Ni или их комбинации, в

то время как керамическое покрытие может представлять собой Al_2O_3 , ZrO_2 , MgAl_2O_3 , CaAl_2O_3 или их комбинации, а также может смешиваться с оксидами Y, Ti, La или Ce. Максимальная температура реактора может находиться в диапазоне 150 - 1300°C. Давление исходного газа может составлять 2 - 200 бар, предпочтительно около 25 бар. В одном из вариантов осуществления указанная макроскопическая структура состоит из сплава Fe Cr Al, на который нанесено керамическое покрытие из смеси ZrO_2 и Al_2O_3 , а в качестве каталитически активного материала применяется RCuZn.

Подробное описание Фигур

На всех Фигурах одинаковые номера позиций означают одни и те же элементы.

На Фиг. 1 представлен вид в поперечном разрезе реакторной системы 100 в соответствии с одним вариантом осуществления изобретения. Реакторная система 100 включает структурированный катализатор 10, расположенный в виде набора макроскопических структур 5. Каждая макроскопическая структура 5 в наборе имеет керамическое покрытие, пропитанное каталитически активным материалом. Кроме того, реакторная система 100 содержит проводники 40, 40', подключенные к источнику электропитания (не показан на Фигурах) и к структурированному катализатору 10, а именно к набору макроскопических структур. Проводники 40, 40' проходят через стенку корпуса 20 высокого давления, содержащего структурированный катализатор, и через изоляционный материал 30 на внутренней стороне корпуса высокого давления посредством фитингов 50. Проводники 40' подсоединены к набору макроскопических структур 5 посредством контактных шин 41 проводников.

В одном из вариантов осуществления используют источник электропитания с напряжением 26 В и током 1200 А. В еще одном варианте осуществления используют источник электропитания с напряжением 5 В и током 240 А. Ток подают по проводникам 40, 40' к контактным шинам 41 проводников, и ток проходит через структурированный катализатор 10 от одной контактной шины 41 проводника, например, от контактной шины проводника, которая на Фиг. 1а показана слева, до другой контактной шины 41 проводника, например, контактной шины проводника, которая на Фиг. 1а показана справа. Ток может быть

переменным и, например, идти попеременно в обоих направлениях, или он может быть постоянным и идти в одном из двух направлений.

Макроскопические структуры 5 выполнены из электропроводящего материала. Особенно предпочтительным является сплав канталь, состоящий из алюминия, железа и хрома. Керамическое покрытие, например, оксид, нанесенный на структурированный катализатор 5, пропитано каталитически активным материалом. Проводники 40, 40' выполнены из таких материалов, как железо, алюминий, никель, медь или их сплавы.

Во время работы исходное сырье, содержащее метанол, поступает в реакторную систему 100 сверху, как показано стрелкой 11. Конечный поток, содержащий водород, выходит из реакторной системы внизу, как показано стрелкой 12.

На Фиг. 1b показана реакторная система 100, которая также показана на Фиг. 1a, при этом на Фиг. 1b удалена часть корпуса 20 высокого давления и теплоизоляционного слоя 30, а на Фиг. 2 приведен увеличенный вид части реакторной системы 100. На Фиг. 1b и 2 соединения между проводниками 40' и контактными шинами 41 проводника показаны более понятно, чем на Фиг. 1a. Кроме того, видно, что проводники 40 проходят через стенки корпуса высокого давления в фитинге 50, и что внутри корпуса высокого давления один проводник 40 разделяется на три проводника 40'. Следует отметить, что может быть использовано любое подходящее количество проводников 40', например, может быть использовано меньше трех или даже больше трех проводников.

В реакторной системе, показанной на Фиг. 1a, 1b и 2, проводники 40, 40' проходят через стенку корпуса 20 высокого давления, содержащего структурированный катализатор, и через изоляционный материал 30 на внутренней стороне корпуса высокого давления посредством фитингов 50. Исходное сырье для реакции крекинга метанола подают в реакторную систему 100 через входное отверстие в верхней части реакторной системы 100, показанное стрелкой 11, а преобразованный конечный поток выходит из реакторной системы 100 через выходное отверстие в нижней части реакторной системы 100, как показано стрелкой 12. Более того, рядом с фитингами 50 или в комбинации с фитингами могут быть преимущественно расположены одно или более дополнительных

входных отверстий (не показаны на Фиг. 1а - 2). Такие дополнительные входные отверстия позволяют охлаждающему газу проходить над, вокруг, рядом или внутри, по меньшей мере, одного проводника внутри корпуса высокого давления, чтобы уменьшить нагрев фитинга. Охлаждающий газ может, например, представлять собой водород, азот, метан или их смеси. Температура охлаждающего газа на подаче в корпус высокого давления может составлять, например, около 100°C.

В реакторной системе 100, показанной на Фиг. 1а - 2, между нижней частью структурированного катализатора 10 и дном корпуса высокого давления преимущественно присутствует инертный материал (не показан на Фиг. 1а - 2). Более того, инертный материал предпочтительно присутствует между внешними сторонами структурированного катализатора 10 макроскопических структур 5 и изоляционным материалом 30. Таким образом, одна сторона изоляционного материала 30 обращена к внутренней стороне корпуса 20 высокого давления, а другая сторона изоляционного материала 30 обращена к инертному материалу. Инертным материалом является, например, керамический материал. Инертный материал может иметь форму таблеток. Инертный материал способствует контролю перепада давления в реакторной системе 100 и контролю потока газа через реакторную систему 100, так что поток газа поступает по поверхностям структурированного катализатора 10.

На Фиг. 3а и 3б представлен схематический вид в поперечном разрезе реакторной системы 100', 100'', включающей структурированный катализатор 10' в соответствии с одним вариантом осуществления изобретения. Структурированный катализатор 10' может состоять из единой макроскопической структуры с керамическим покрытием, которая выступает в качестве подложки каталитически активного материала, или структурированный катализатор может включать две или более макроскопических структур. Каждая из реакторных систем 100', 100'' включает корпус 20 высокого давления и теплоизоляционный слой 80 между структурированным катализатором 10' и корпусом 20 высокого давления. Для заполнения зазора между структурированным катализатором 10' и теплоизоляционным слоем или корпусом 20 высокого давления может быть использован инертный материал 90. На Фиг. 3а и 3б инертный материал 90 обозначен штриховкой; инертный материал 90 может быть в любой подходящей

форме, например, в виде инертных гранул, и представлять собой, например, керамический материал. Инертный материал 90 способствует контролю перепада давления в реакторной системе и контролю потока газа через реакторную систему. Кроме того, инертный материал, как правило, имеет теплоизоляционный эффект.

Из Фиг. 3а и 3б видно, что реакторные системы 100', 100" дополнительно содержат внутреннюю трубку 15, находящуюся в отношении теплообмена со структурированным катализатором 10'. Внутренняя трубка 15 предназначена для отвода полученного газа из структурированного катализатора 10, таким образом, что полученный газ, поступающий через внутреннюю трубку или трубки, находится в отношении теплообмена с газом, поступающим над структурированным катализатором; тем не менее, внутренняя трубка 15 электрически изолирована от структурированного катализатора 10' теплоизоляционным слоем 80 или инертным материалом 90, или зазором, или их комбинацией. Такая конфигурация именуется байонетной реакторной системой. В этой конфигурации полученный газ во внутренней трубке способствует нагреванию технологического газа, поступающего через макроскопическую структуру. В конфигурациях, показанных на Фиг. 3а и 3б, исходное сырье подается в реакторную систему 100', 100", как указано стрелкой 11, и поступает в структурированный катализатор 10', как показано стрелками 13. Во время прохождения исходного сырья над структурированным катализатором 10' происходит реакция крекинга метанола. Газ, выходящий из структурированного катализатора 10', по меньшей мере, частично преобразован в водород. По меньшей мере, частично преобразованный газ поступает из структурированного катализатора 10' во внутреннюю трубку 15, как показано стрелками 14, и выходит из внутренней трубки, как показано стрелками 12. Даже несмотря на то, что между внутренней трубкой 15 и структурированным катализатором 10' присутствует теплоизоляционный слой 80, будет происходить некоторая теплопередача от газа внутри внутренней трубки 15 и газа внутри структурированного катализатора 10' или по ходу процесса перед структурированным катализатором 10'. В вариантах осуществления, показанных на Фиг. 3а и 3б, исходное сырье поступает вниз через структурированный катализатор 10', а затем вверх через внутреннюю трубку 15; однако возможна и обратная конфигурация, так что исходное сырье будет

поступать вверх через структурированный катализатор 10' и вниз через внутреннюю трубку 15.

На Фиг. 4 и 5 показан вариант осуществления структурированного катализатора, включающего набор макроскопических структур, вид сверху и сбоку соответственно. На Фиг. 4 показан структурированный катализатор 10, включающий набор макроскопических структур 5, вид сверху, а именно вид по направлению стрелки 11 на Фиг. 1a и 1b. Этот набор имеет 6 рядов, а именно 1a, 1b, 1c, 1d, 1e и 1f пяти макроскопических структур 5. Макроскопические структуры 5 в каждом ряду соединены с соседней макроскопической структурой в том же ряду, а две крайние макроскопические структуры в каждом ряду соединены с контактной шиной 41 проводника. Соседние макроскопические структуры 5 в ряду макроскопических структур соединены друг с другом посредством соединительного элемента 3.

На Фиг. 5 показан структурированный катализатор 10, имеющий набор макроскопических структур 5, показанных на Фиг. 4, вид сбоку. На Фиг. 5 видно, что каждая макроскопическая структура 5 проходит в продольном направлении перпендикулярно поперечному сечению, показанному на Фиг. 4. Каждая макроскопическая структура 5 имеет прорезь 60, выполненную в продольном направлении относительно макроскопической структуры (см. Фиг. 5). Следовательно, ток от источника электропитания подается в набор макроскопических структур 5 через контактную шину 41 проводника, проходит через первую макроскопическую структуру 5 вниз до нижней границы прорези 60 и затем подается вверх к соединительному элементу 3. Ток проходит по соответствующей зигзагообразной траектории вниз и вверх через каждую макроскопическую структуру 5 в каждом ряду 1a - 1f макроскопических структур 5 в наборе 10. Преимущество этой конфигурации состоит в том, что в этом случае увеличивается сопротивление по сравнению со структурированным катализатором 10.

На Фиг. 6 показан вид структурированного катализатора 10' по настоящему изобретению в перспективе. Структурированный катализатор 10' включает макроскопическую структуру, которая имеет керамическое покрытие, пропитанное каталитически активным материалом. Внутри структурированного катализатора расположены каналы 70, проходящие в продольном направлении (показанном

стрелкой, обозначенной «h» на Фиг. 6) макроскопической структуры 5, эти каналы ограничены стенками 75. В варианте осуществления, показанном на Фиг. 6, стенки 75 образуют ряд параллельных квадратных каналов 70, если смотреть со стороны направления потока, указанного стрелкой 12. Структурированный катализатор 10' имеет практически квадратный (при взгляде сверху) периметр, определяемый кромками e1 и e2. Однако периметр также может быть круглым или иметь другую форму.

Стенки 75 структурированного катализатора 10 выполнены из экструдированного или изготовленного по технологии объемной печати материала с керамическим покрытием, например, из оксида, нанесенного на макроскопическую структуру в виде покрытия. На Фигурах керамическое покрытие не показано. Керамическое покрытие пропитано каталитически активным материалом. Керамическое покрытие и, следовательно, каталитически активный материал имеется на каждой стенке структурированного катализатора 10', по которому поступает поток газа во время работы реактора и взаимодействует с нагретой поверхностью структурированного катализатора и каталитически активного материала.

Таким образом, в реакторной системе для реакции крекинга метанола исходное сырье проходит через каналы 70 и взаимодействует с нагретой поверхностью структурированного катализатора и с каталитически активным материалом, расположенным на подложке из керамического покрытия.

В структурированном катализаторе 10, показанном на Фиг. 6, выполнена прорезь 60. Из-за этой прорези 60 ток проходит внутри макроскопической структуры зигзагообразным путем (в данном случае вниз, а затем вверх), в результате чего путь тока увеличивается и, следовательно, увеличивается сопротивление и, следовательно, увеличивается количество теплоты, которое отдается макроскопической структуре. В прорезь 60 внутри макроскопической структуры может быть встроен изоляционный материал, чтобы гарантировать, что ток не течет в направлении, поперечном прорези 60.

Каналы 70 в структурированном катализаторе 10 открыты с обоих концов. При использовании структурированного катализатора в реакторной системе исходное сырье проходит через установку в направлении, показанном стрелками

11 и 12 на Фиг. 1a и 1b, и нагревается за счет контакта со стенками 75 каналов 70 и за счет теплоизлучения. Из-за тепла инициируется необходимая реакция крекинга метанола. Толщина стенок 75 каналов 70 может составлять, например, 0,5 мм, а толщина керамического покрытия, нанесенного на стенки 75, может составлять, например, 0,1 мм. Несмотря на то, что стрелки 11 и 12 (см. Фиг. 1a и 1b) показывают, что поток исходного сырья направлен вниз, также возможно противоположное направление потока, а именно поток может быть направлен вверх.

На Фиг. 7 приведен вид структурированного катализатора 10 согласно Фиг. 1a и 1b в перспективе с прикрепленными соединителями 7. Соединители 7 соединяют часть структурированного катализатора 10 с проводником 40. Оба проводника 40 подключены к источнику электропитания (не показан). Каждый из соединителей 7 соединен с верхней частью структурированного катализатора. Когда проводники 40 подключены к источнику электропитания, ток подводится к соответствующему соединителю 7 через проводник и проходит через структурированный катализатор 10. Прорезь 60 препятствует прохождению тока в поперечном направлении (горизонтальное направление на Фиг. 7) по всей ее длине по высоте h структурированного катализатора 10. Следовательно, ток течет вниз, как показано на Фиг. 7 в части структурированного катализатора вдоль прорези 60, затем он проходит перпендикулярно к продольной оси структурированного катализатора под прорезью 60, как показано на Фиг. 7, и, наконец, ток течет вверх, параллельно продольной оси структурированного катализатора к другому соединителю 7. Соединители 7 на Фиг. 7 механически прикреплены к структурированному катализатору, *в частности*, с помощью механических крепёжных элементов, таких как винты и болты. Однако возможны дополнительные или альтернативные крепёжные элементы. В одном из вариантов осуществления используют источник электропитания с напряжением 3 В и током 400 А. Проводники 7 выполнены, например, из таких материалов, как железо, алюминий, никель, медь или их сплавы.

Как уже указывалось, структурированный катализатор 10 имеет керамическое покрытие, например, из оксида, которое выступает в качестве подложки каталитически активного материала. Тем не менее, части структурированного катализатора 10, которые соединены с соединителями 7, не

должны быть покрыты оксидом. Вместо этого макроскопическая структура структурированного катализатора должна контактировать непосредственно с соединителями 7 или быть соединена с ними, чтобы обеспечить необходимый электрический контакт между макроскопической структурой и соединителем.

Когда соединители 7 и, следовательно, проводники 40 подключены к одной части структурированного катализатора 10, т.е. к верхней части, как показано на Фиг. 7, исходное сырье, подаваемое в реакторную систему, в которой расположен структурированный катализатор 10, сможет охлаждать соединители 7 и проводники 40. Например, исходное сырье, подаваемое в такую реакторную систему, будет иметь температуру 200 °С или 400 °С, таким образом, это сырье не даст соединителям 7 и проводникам 40 достичь температур, намного превышающих эту температуру.

На фиг. 8 показан еще один вариант осуществления структурированного катализатора 10''' с соединителями 7'''. Структурированный катализатор 10''' представляет собой, например, структурированный катализатор, показанный на Фиг. 6. Каждый из соединителей 7''' имеет три отверстия в своей верхней части для подключения к проводникам (не показаны). Внутри прорези 60 структурированного катализатора 10''' находится кусок электроизоляционного материала 61 (см. Фиг. 6).

На фиг. 9 показано термодинамическое равновесие реакции крекинга метанола в виде температурной функции для варианта использования в качестве исходного сырья смеси с содержанием 56% CH_3OH в H_2O при давлении 29 бар и.д. Из Фигуры видно, что при увеличении температуры на выходе из реакторной системы, также возрастает степень конверсии метанола, о чем свидетельствует снижение концентрации метанола в полученном газе. Он избирательно преобразовывается в смесь водорода и CO/CO_2 . В случае работы при выходной температуре в 200°С образуется газ с содержанием H_2 на уровне 64%, которое увеличивается до 69% за счет повышения температуры до 300°С. Повышение температуры также позволяет увеличить степень конверсии метанола и, следовательно, увеличить и полезное использование исходного сырья. Вопрос подачи тепла в реакцию имеет важное значение для обеспечения протекания эндотермической реакции и решается за счет применения аспектов изобретения.

Следует отметить, что даже несмотря на то, что на Фигурах показаны структурированные катализаторы с каналами с квадратным поперечным сечением (если смотреть перпендикулярно оси z), возможна любая подходящая форма поперечных сечений каналов. Таким образом, в качестве альтернативы каналы структурированного катализатора могут быть, например, треугольной, шестиугольной, восьмиугольной или круглой формы. Предпочтительными являются каналы треугольной, квадратной или шестиугольной формы.

Хотя изобретение проиллюстрировано описанием различных вариантов осуществления и примерами, и хотя эти варианты осуществления и примеры описаны довольно подробно, заявитель не намерен ограничивать объем прилагаемой формулы изобретения таким подробным описанием. Специалистам очевидны дополнительные преимущества и возможные модификации. Следовательно, изобретение в общих аспектах не ограничивается приведенными конкретными деталями, типичными способами и пояснительными примерами. Соответственно, допустимы отклонения от таких деталей без искажения сущности или объема общего изобретательского замысла заявителя.

ПУНКТЫ ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Реакторная система для производства водорода из исходного сырья, содержащего метанол, в присутствии катализатора в условиях реакции крекинга метанола, при этом указанная реакторная система включает:

- подачу исходного сырья, содержащего метанол и воду;
- структурированный катализатор, предназначенный для катализа реакции крекинга метанола указанного исходного сырья, при этом указанный структурированный катализатор включает макроскопическую структуру из электропроводящего материала, при этом на указанную макроскопическую структуру нанесено керамическое покрытие, причем указанное керамическое покрытие выступает в качестве подложки каталитически активного материала;
- корпус высокого давления, в котором расположен указанный структурированный катализатор, при этом указанный корпус высокого давления включает входное отверстие для подачи исходного сырья и выходное отверстие для отвода полученного газа, причем указанное

входное отверстие расположено таким образом, что исходное сырье поступает в первую часть указанного структурированного катализатора, а указанный полученный газ выходит из второй части указанного структурированного катализатора;

- теплоизоляционный слой между указанным структурированным катализатором и указанным корпусом высокого давления;
- по меньшей мере, два проводника, электрически связанные с указанным структурированным катализатором и с источником электропитания, расположенным снаружи указанного корпуса высокого давления, причем указанный источник электропитания предназначен для нагрева, по меньшей мере, части указанного структурированного катализатора до температуры, по меньшей мере, 150°C путем пропускания электрического тока через указанную макроскопическую структуру;
- выходное отверстие для отвода полученного газа, содержащего водород.

2. Реакторная система по пункту 1, отличающаяся тем, что указанные, по меньшей мере, два проводника соединены со структурированным катализатором в точке на структурированном катализаторе, расположенной ближе к указанной первой части указанного структурированного катализатора, чем к указанной второй части указанного структурированного катализатора, и причем структурированный катализатор выполнен с возможностью направления электрического тока от одного проводника практически ко второй части структурированного катализатора и возвращения ко второму проводнику из указанных, по меньшей мере, двух проводников.

3. Реакторная система по пункту 1 или 2, отличающаяся тем, что указанный источник электропитания предназначен для нагрева, по меньшей мере, части указанного структурированного катализатора до температуры, по меньшей мере, 150°C, предпочтительно, по меньшей мере, 300°C.

4. Реакторная система по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что исходное сырье дополнительно содержит H_2 , N_2 или Ar.

5. Реакторная система по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что расчётное давление корпуса высокого давления находится в диапазоне 2 - 30 бар.

6. Реакторная система по любому из пунктов 1 - 4, отличающаяся тем, что расчётное давление корпуса высокого давления находится в диапазоне 30 - 200 бар.

7. Реакторная система по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что удельное сопротивление электропроводящего материала находится в диапазоне $10^{-5} \Omega \cdot m$ - $10^{-7} \Omega \cdot m$.

8. Реакторная система по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что указанные, по меньшей мере, два проводника проходят через корпус высокого давления в фитинге таким образом, что, по меньшей мере, два проводника электрически изолированы от корпуса высокого давления.

9. Реакторная система по пункту 8, отличающаяся тем, что указанный корпус высокого давления дополнительно содержит одно или более входных отверстий, которые расположены рядом или в комбинации с, по меньшей мере, одним фитингом, что позволяет охлаждающему газу проходить над, вокруг, рядом или внутри, по меньшей мере, одного проводника внутри указанного корпуса высокого давления.

10. Реакторная система по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что реакторная система дополнительно включает внутреннюю трубку, находящуюся в отношении теплообмена с, но электрически изолированную от структурированного катализатора, при этом указанная внутренняя трубка выполнена с возможностью отвода полученного газа из структурированного катализатора таким образом, что полученный газ, поступающий через внутреннюю трубку, находится в отношении теплообмена с газом, поступающим над структурированным катализатором.

11. Реакторная система по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что соединение между структурированным катализатором и указанными, по меньшей мере, двумя проводниками представляет собой механическое соединение, сварное соединение, паяное соединение или их комбинацию.

12. Реакторная система по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что электропроводящий материал включает макроскопическую структуру, изготовленную по технологии объёмной печати или путем экструзии и спекания, при этом на указанную макроскопическую структуру нанесено керамическое покрытие, причем указанное керамическое покрытие выступает в качестве подложки каталитически активного материала.

13. Реакторная система по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что структурированный катализатор включает набор макроскопических структур, электрически связанных друг с другом.

14. Реакторная система по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что указанный структурированный катализатор имеет электроизоляционные части, предназначенные для увеличения длины основного пути тока между указанными, по меньшей мере, двумя проводниками до длины, больше длины наибольшего размера структурированного катализатора.

15. Реакторная система по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что указанный структурированный катализатор имеет, по меньшей мере, одну электроизоляционную часть, предназначенную для направления тока в указанном структурированном катализаторе для обеспечения ненулевого значения компонента вектора плотности тока основного пути тока для, по меньшей мере, 70% длины указанного структурированного катализатора, параллельно длине указанного структурированного катализатора.

16. Реакторная система по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что указанная макроскопическая структура имеет множество параллельных каналов, множество непараллельных каналов и/или множество лабиринтных каналов.

17. Реакторная система по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что указанная реакторная система дополнительно включает третий каталитический материал в виде таблеток, экструдатов или гранул катализатора, которые загружены в каналы указанной макроскопической структуры.

18. Реакторная система по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что реакторная система дополнительно включает слой

четвертого каталитического материала по ходу процесса после указанного структурированного катализатора внутри указанного корпуса высокого давления.

19. Реакторная система по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что материал макроскопической структуры выбран как материал, предназначенный для создания теплового потока $500 - 50000 \text{ Вт/м}^2$ путем нагрева материала сопротивлением.

20. Реакторная система по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что структурированный катализатор включает первую часть, предназначенную для создания первого теплового потока, и вторую часть, предназначенную для создания второго теплового потока, причем первый тепловой поток меньше второго теплового потока, и при этом первая часть находится по ходу процесса перед второй частью.

21. Реакторная система по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что структурированный катализатор включает третью часть, предназначенную для создания третьего теплового потока, причем третий тепловой поток меньше первого и/или второго теплового потока, и при этом третья часть находится по ходу процесса после первой и/или второй части.

22. Реакторная система по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что указанная реакторная система дополнительно включает систему контроля, предназначенную для контроля подачи электроэнергии для обеспечения температуры газа, выходящего из корпуса высокого давления, в определенном диапазоне и/или для обеспечения степени конверсии исходного газа в определенном диапазоне.

23. Реакторная система по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что в указанной реакторной системе отношение между эквивалентным диаметром площади горизонтального поперечного сечения структурированного катализатора и высотой структурированного катализатора находится в диапазоне $0,1 - 2,0$.

24. Реакторная система по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что высота реакторной системы составляет $0,5 - 7 \text{ м}$, более предпочтительно $0,5 - 3 \text{ м}$.

25. Реакторная система по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что длина газового пути через структурированный катализатор меньше, чем длина пути тока от одного электрода через структурированный катализатор к следующему электроду.

26. Способ проведения реакций крекинга метанола исходного сырья, содержащего метанол и воду, с получением водорода в присутствии катализатора в условиях реакции крекинга метанола, в реакторной системе, включающей корпус высокого давления, в котором расположен структурированный катализатор, предусмотренный для катализа указанной реакции крекинга метанола исходного сырья, при этом указанный структурированный катализатор включает макроскопическую структуру из электропроводящего материала, при этом на указанную макроскопическую структуру нанесено керамическое покрытие, причем указанное керамическое покрытие выступает в качестве подложки каталитически активного материала; причем в указанной реакторной системе между указанным структурированным катализатором и указанным корпусом высокого давления предусмотрен теплоизоляционный слой; при этом указанный способ включает следующие этапы:

- сжатие указанного исходного сырья,
- подачу указанного сжатого исходного сырья в указанный корпус высокого давления через входное отверстие, расположенное таким образом, что указанный исходное сырье поступает в первую часть указанного структурированного катализатора; вступление исходного сырья в реакцию крекинга метанола над структурированным катализатором и отвод полученного газа из указанного корпуса высокого давления, причем указанный полученный газ выходит из второй части указанного структурированного катализатора;
- подачу электрической энергии через электропроводники, соединяющие источник электропитания, расположенный снаружи указанного корпуса высокого давления, на указанный структурированный катализатор, обеспечивая возможность прохождения электрического тока через указанную макроскопическую структуру, в результате чего осуществляется

нагрев, по меньшей мере, части указанного структурированного катализатора до температуры, по меньшей мере, 150°C

- отвод полученного газа, содержащего водород, из реакторной системы.

27. Способ по пункту 26, отличающийся тем, что указанные, по меньшей мере, два проводника соединены со структурированным катализатором в точке на структурированном катализаторе, расположенной ближе к указанной первой части указанного структурированного катализатора, чем к указанной второй части указанного структурированного катализатора, и причем структурированный катализатор выполнен с возможностью направления электрического тока от одного проводника практически ко второй части структурированного катализатора и возвращения ко второму проводнику из указанных, по меньшей мере, двух проводников, в результате чего осуществляется нагрев, по меньшей мере, части структурированного катализатора до температуры, которая является достаточной для протекания с исходным сырьем реакции крекинга метанола над структурированным катализатором, в результате чего осуществляется нагрев, по меньшей мере, части структурированного катализатора до температуры, которая является достаточной для протекания с исходным сырьем реакции крекинга метанола над структурированным катализатором.

28. Способ по любому из пунктов 26 - 27, отличающийся тем, что указанное исходное сырье сжимают до давления 2 - 30 бар.

29. Способ по любому из пунктов 26 - 28, отличающийся тем, что указанное исходное сырье сжимают до давления 30 - 200 бар.

30. Способ по любому из пунктов 26 - 29, отличающийся тем, что, по меньшей мере, часть структурированного катализатора нагревают до температуры, по меньшей мере, 150°C, предпочтительно, по меньшей мере, 300°C.

31. Способ по любому из пунктов 26 - 30, дополнительно включающий этап подачи охлаждающего газа через входное отверстие в корпусе высокого давления для обеспечения прохождения охлаждающего газа через, по меньшей мере, один проводник.

32. Способ по любому из пунктов 26 - 31, отличающийся тем, что способ дополнительно включает этап подачи потока продукта, содержащего водород, на блок повышения качества и разделения его на поток очищенного водорода и поток отходящего газа.

33. Способ по пункту 32, отличающийся тем, что способ дополнительно включает этап подачи полученного газа или поток очищенного водорода с указанного блока повышения качества на установку для производства электроэнергии, расположенную далее по ходу процесса.

34. Способ быстрого перевода катализируемой металлом реакции крекинга метанола и обратной конверсии водяного газа исходного сырья с содержанием метанола в реакторной системе по любому из пунктов 1 - 25, из первого стабильного состояния (А) реакции во второе стабильное состояние (В) реакции или наоборот; при этом указанный способ включает следующие этапы:

в указанном первом стабильном состоянии (А) реакции:

- подачу указанного исходного сырья в реакторную систему в первом общем потоке, и
- подачу первой электрической энергии через электропроводники, соединяющие источник электропитания, расположенный снаружи указанного корпуса высокого давления, на указанный структурированный катализатор, обеспечивая прохождение первого электрического тока через указанный электропроводящий материал,

в результате чего осуществляется нагрев, по меньшей мере, части структурированного катализатора до первой температуры, при которой указанное исходное сырье превращается в смесь первого полученного газа над указанным структурированным катализатором при указанном первом стабильном состоянии (А) реакции; и указанный первый полученный газ отводят из реакторной системы;

а также при указанном втором стабильном состоянии (В) реакции:

- подачу указанного исходного сырья в реакторную систему во втором общем потоке,
- подачу второй электрической энергии через электропроводники, соединяющие источник электропитания, расположенный снаружи

указанного корпуса высокого давления, на указанный структурированный катализатор, обеспечивая прохождения второго электрического тока через указанный электропроводящий материал,

в результате чего осуществляется нагрев, по меньшей мере, части структурированного катализатора до второй температуры, при которой указанное исходное сырье преобразуется в смесь второго полученного газа над указанным структурированным катализатором при указанном втором стабильном состоянии (В) реакции; и указанный второй полученный газ отводят из реакторной системы;

причем указанная вторая электрическая энергия выше чем указанная первая электрическая энергия; и/или указанный второй общий поток выше, чем указанный первый общий поток.

35. Способ по пункту 34, отличающийся тем, что указанные, по меньшей мере, два проводника соединены со структурированным катализатором в точке на структурированном катализаторе, расположенной ближе к указанной первой части указанного структурированного катализатора, чем к указанной второй части указанного структурированного катализатора, и причем структурированный катализатор выполнен с возможностью направления электрического тока от одного проводника практически ко второй части структурированного катализатора и возвращения ко второму проводнику из указанных, по меньшей мере, двух проводников.

36. Способ по любому из пунктов 34 - 35, отличающийся тем, что соотношение общего потока исходного газа в указанном первом состоянии (А) реакции и в указанном втором состоянии (В) реакции (А:В) составляет, по меньшей мере, 1:10.

37. Способ по любому из пунктов 34 - 36, отличающийся тем, что температура полученного газа на выходе из структурированного катализатора при состоянии В реакции выше на 20°C - 400°C, например, выше на 100°C - 200°C, предпочтительно выше на 50°C - 100°C температуры полученного газа на выходе из структурированного катализатора при состоянии А реакции.

38. Способ по любому из пунктов 34 - 37, отличающийся тем, что переход от состояния А реакции к состоянию В реакции предусматривает постепенное изменение общего потока исходного газа от указанного первого общего потока до

указанного второго общего потока, а также одновременное постепенное изменение применяемого электрического потенциала над указанным электропроводящим материалом от указанной первой электроэнергии до указанной второй электрической энергии.

39. Способ по любому из пунктов 34 - 38, отличающийся тем, что температура полученного газа на выходе из структурированного катализатора при состоянии В реакции не более чем на 50°C выше температуры полученного газа на выходе из структурированного катализатора при состоянии А реакции.

40. Способ по любому из пунктов 34 - 39, отличающийся тем, что пропорционально-интегральный дифференциальный (ПИД) регулятор осуществляет контроль электрического потенциала на основе считывания технологического параметра температуры на выходе полученного газа из структурированного катализатора.

41. Способ по любому из пунктов 34 - 40, отличающийся тем, что температуру полученного газа на выходе измеряют непосредственно под или на поверхности структурированного катализатора, расположенной дальше всего по ходу процесса.

42. Способ по любому из пунктов 34 - 41, отличающийся тем, что переход от состояния А реакции к состоянию В реакции занимает менее 3 часов, например, менее 2 часов, например, менее 60 минут, предпочтительно менее 30 минут, и еще более предпочтительно менее 15 минут

43. Способ по любому из пунктов 34 - 42, отличающийся тем, что переход от состояния А реакции к состоянию В реакции предусматривает подачу второй электрической энергии к структурированному катализатору.

44. Способ по любому из пунктов 34 - 43, отличающийся тем, что переход от состояния А реакции к состоянию В реакции включает переходное состояние между указанными состоянием А реакции и состоянием В реакции; при этом указанное переходное состояние включает первый период, когда подачу электроэнергии прекращают, после чего наступает второй период, когда осуществляют подачу второй электрической энергии состоянию В реакции на структурированный катализатор.

45. Способ по любому из пунктов 34 - 44, отличающийся тем, что переход от состояния А реакции к состоянию В реакции включает переходное состояние между указанными состоянием А реакции и состоянием В реакции; при этом указанное переходное состояние включает первый период, когда осуществляют подачу третьей электрической энергии на структурированный катализатор, после чего наступает второй период, когда осуществляют подачу второй электрической энергии состоянию В реакции на структурированный катализатор, при этом указанная третья электрическая энергия выше чем вторая электрическая энергия.

Формула изобретения

1. Реакторная система для производства водорода из исходного сырья, содержащего метанол, в присутствии катализатора в условиях реакции крекинга метанола, при этом указанная реакторная система включает:

- подачу исходного сырья, содержащего метанол и воду;
- структурированный катализатор, предназначенный для катализа реакции крекинга метанола указанного исходного сырья, при этом указанный структурированный катализатор включает макроскопическую структуру из электропроводящего материала, при этом на указанную макроскопическую структуру нанесено керамическое покрытие, причем указанное керамическое покрытие выступает в качестве подложки каталитически активного материала;
- корпус высокого давления, в котором расположен указанный структурированный катализатор, при этом указанный корпус высокого давления включает входное отверстие для подачи исходного сырья и выходное отверстие для отвода полученного газа, причем указанное входное отверстие расположено таким образом, что исходное сырье поступает в первую часть указанного структурированного катализатора, а указанный полученный газ выходит из второй части указанного структурированного катализатора;
- теплоизоляционный слой между указанным структурированным катализатором и указанным корпусом высокого давления;
- по меньшей мере, два проводника, электрически связанные с указанным структурированным катализатором и с источником электропитания, расположенным снаружи указанного корпуса высокого давления, причем указанный источник электропитания предназначен для нагрева, по меньшей мере, части указанного структурированного катализатора до температуры, по меньшей мере, 150°C путем пропускания электрического тока через указанную макроскопическую структуру;

- выходное отверстие для отвода полученного газа, содержащего водород.

2. Реакторная система по п. 1, **отличающаяся тем**, что указанные, по меньшей мере, два проводника соединены со структурированным катализатором в точке на структурированном катализаторе, расположенной ближе к указанной первой части указанного структурированного катализатора, чем к указанной второй части указанного структурированного катализатора, и причем структурированный катализатор выполнен с возможностью направления электрического тока от одного проводника практически ко второй части структурированного катализатора и возвращения ко второму проводнику из указанных, по меньшей мере, двух проводников.

3. Реакторная система по п. 1 или 2, **отличающаяся тем**, что указанный источник электропитания предназначен для нагрева, по меньшей мере, части указанного структурированного катализатора до температуры, по меньшей мере, 150°C, предпочтительно, по меньшей мере, 300°C.

4. Реакторная система по любому из предшествующих пунктов, **отличающаяся тем**, что исходное сырье дополнительно содержит H_2 , N_2 или Ag.

5. Реакторная система по любому из предшествующих пунктов, **отличающаяся тем**, что расчетное давление корпуса высокого давления находится в диапазоне 2 - 30 бар.

6. Реакторная система по любому из пп. 1 - 4, **отличающаяся тем**, что расчетное давление корпуса высокого давления находится в диапазоне 30 - 200 бар.

7. Способ проведения реакции крекинга метанола исходного сырья, содержащего метанол и воду, с получением водорода в присутствии катализатора в условиях реакции крекинга метанола, в реакторной системе, включающей корпус высокого давления, в котором расположен структурированный катализатор, предусмотренный для катализа указанной реакции крекинга метанола исходного сырья, при этом указанный структурированный катализатор включает макроскопическую структуру из электропроводящего материала, при этом на указанную макроскопическую структуру нанесено керамическое покрытие,

причем указанное керамическое покрытие выступает в качестве подложки каталитически активного материала; причем в указанной реакторной системе между указанным структурированным катализатором и указанным корпусом высокого давления предусмотрен теплоизоляционный слой; при этом указанный способ включает следующие этапы:

- сжатие указанного исходного сырья,
- подачу указанного сжатого исходного сырья в указанный корпус высокого давления через входное отверстие, расположенное таким образом, что указанное исходное сырье поступает в первую часть указанного структурированного катализатора; вступление исходного сырья в реакцию крекинга метанола над структурированным катализатором и отвод полученного газа из указанного корпуса высокого давления, причем указанный полученный газ выходит из второй части указанного структурированного катализатора;
- подачу электрической энергии через электропроводники, соединяющие источник электропитания, расположенный снаружи указанного корпуса высокого давления, на указанный структурированный катализатор, обеспечивая возможность прохождения электрического тока через указанную макроскопическую структуру, в результате чего осуществляется нагрев, по меньшей мере, части указанного структурированного катализатора до температуры, по меньшей мере, 150°C;
- отвод полученного газа, содержащего водород, из реакторной системы.

8. Способ по п. 7, **отличающийся тем**, что способ дополнительно включает этап подачи потока продукта, содержащего водород, на блок повышения качества и разделения его на поток очищенного водорода и поток отходящего газа.

9. Способ по п. 8, **отличающийся тем**, что способ дополнительно включает этап подачи полученного газа или потока очищенного водорода из указанного блока повышения на энергопроизводящую установку далее по ходу процесса.

10. Способ быстрого перевода катализируемой металлом реакции крекинга метанола и обратной конверсии водяного газа исходного сырья с содержанием метанола в реакторной системе по любому из пп. 1 - 25, из первого стабильного состояния (А) реакции во второе стабильное состояние (В) реакции или наоборот; при этом указанный способ включает следующие этапы:

в указанном первом стабильном состоянии (А) реакции:

- подачу указанного исходного сырья в реакторную систему в первом общем потоке, и
- подачу первой электрической энергии через электропроводники, соединяющие источник электропитания, расположенный снаружи указанного корпуса высокого давления, на указанный структурированный катализатор, тем самым позволяя первому электрическому току проходить через указанный электропроводящий материал,

в результате чего осуществляется нагрев, по меньшей мере, части структурированного катализатора до первой температуры, при которой указанное исходное сырье превращается в смесь первого полученного газа над указанным структурированным катализатором при указанном первом стабильном состоянии (А) реакции; и указанный первый полученный газ отводят из реакторной системы;

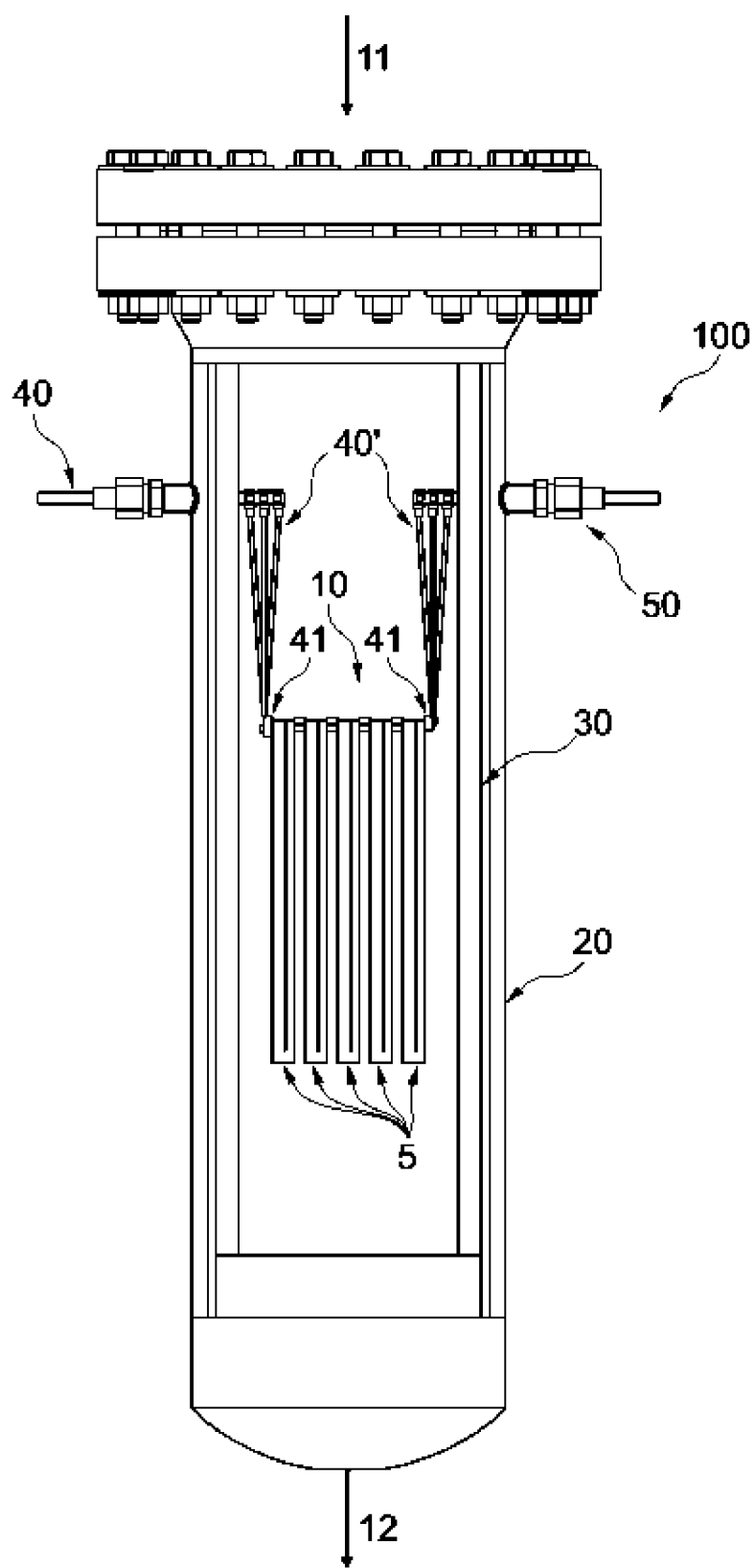
а также при указанном втором стабильном состоянии (В) реакции:

- подачу указанного исходного сырья в реакторную систему во втором общем потоке,
- подачу второй электрической энергии через электропроводники, соединяющие источник электропитания, расположенный снаружи указанного корпуса высокого давления, на указанный структурированный катализатор, обеспечивая прохождения второго электрического тока через указанный электропроводящий материал,

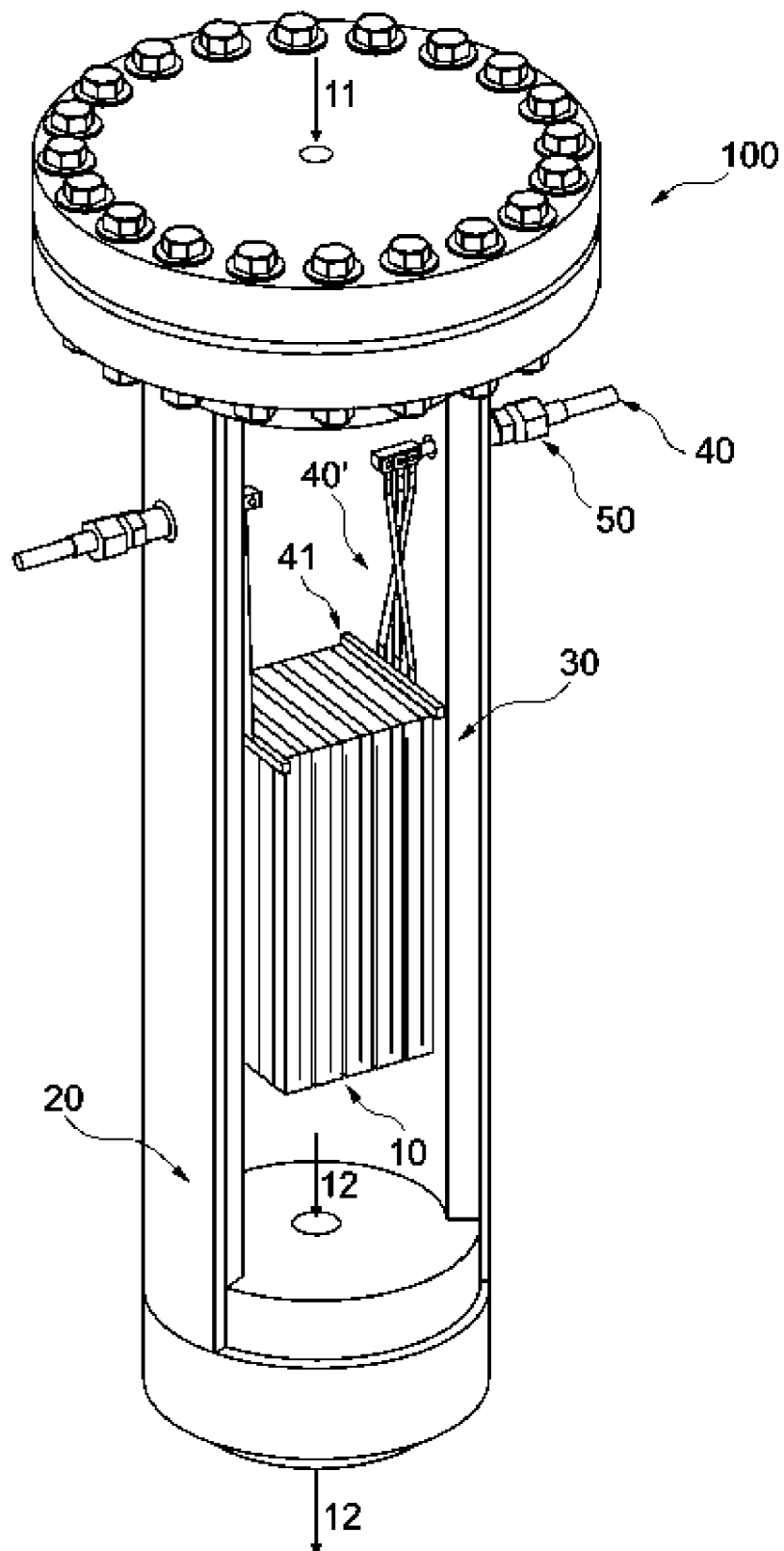
в результате чего осуществляется нагрев, по меньшей мере, части структурированного катализатора до второй температуры, при которой указанное исходное сырье преобразуется в смесь второго полученного газа над указанным

структурированным катализатором при указанном втором стабильном состоянии (В) реакции; и указанный второй полученный газ отводят из реакторной системы;

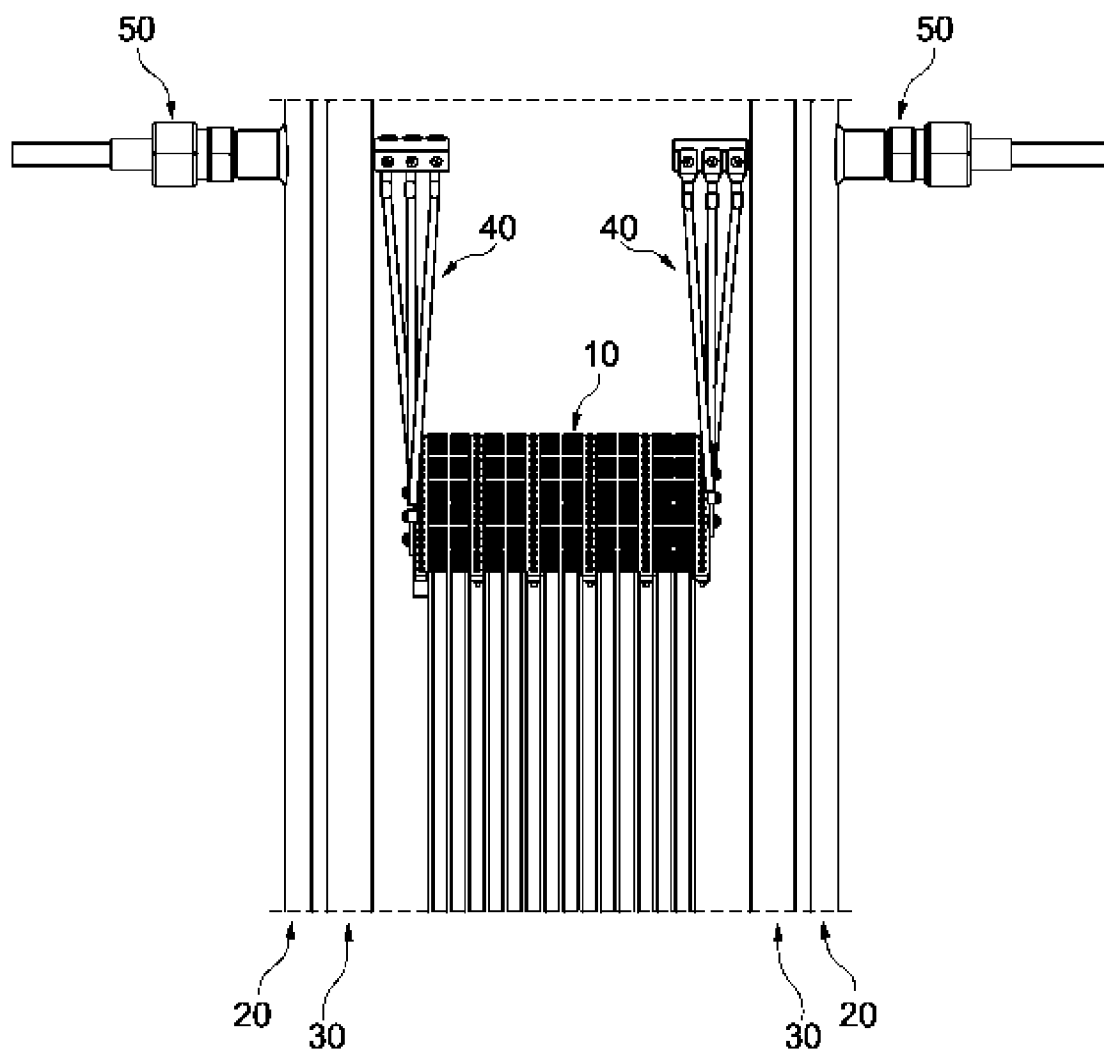
причем указанная вторая электрическая энергия выше чем указанная первая электрическая энергия; и/или указанный второй общий поток выше, чем указанный первый общий поток.



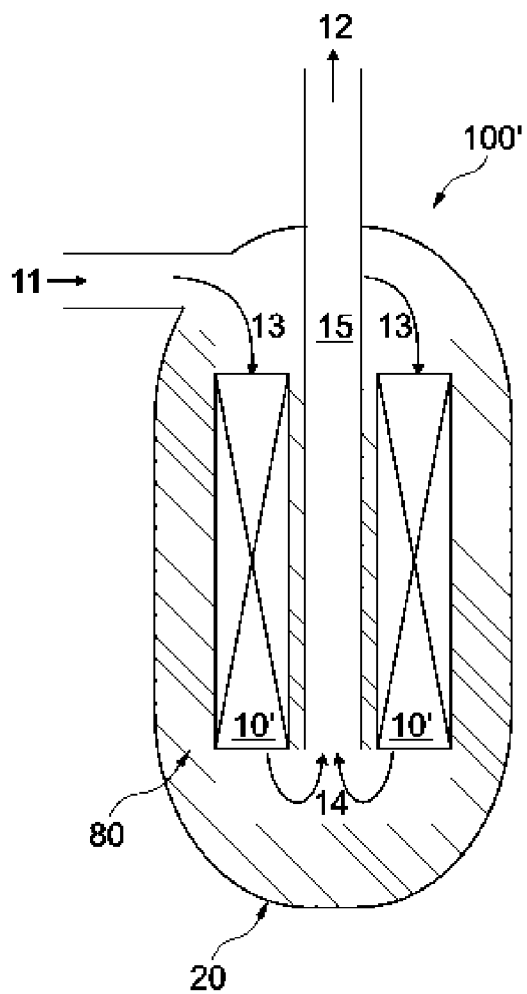
Фиг. 1а



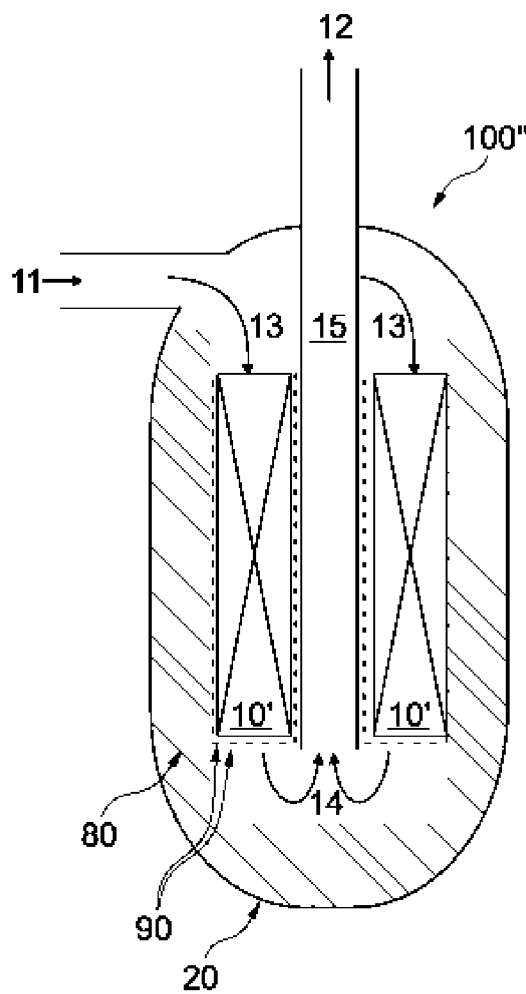
Фиг. 1b



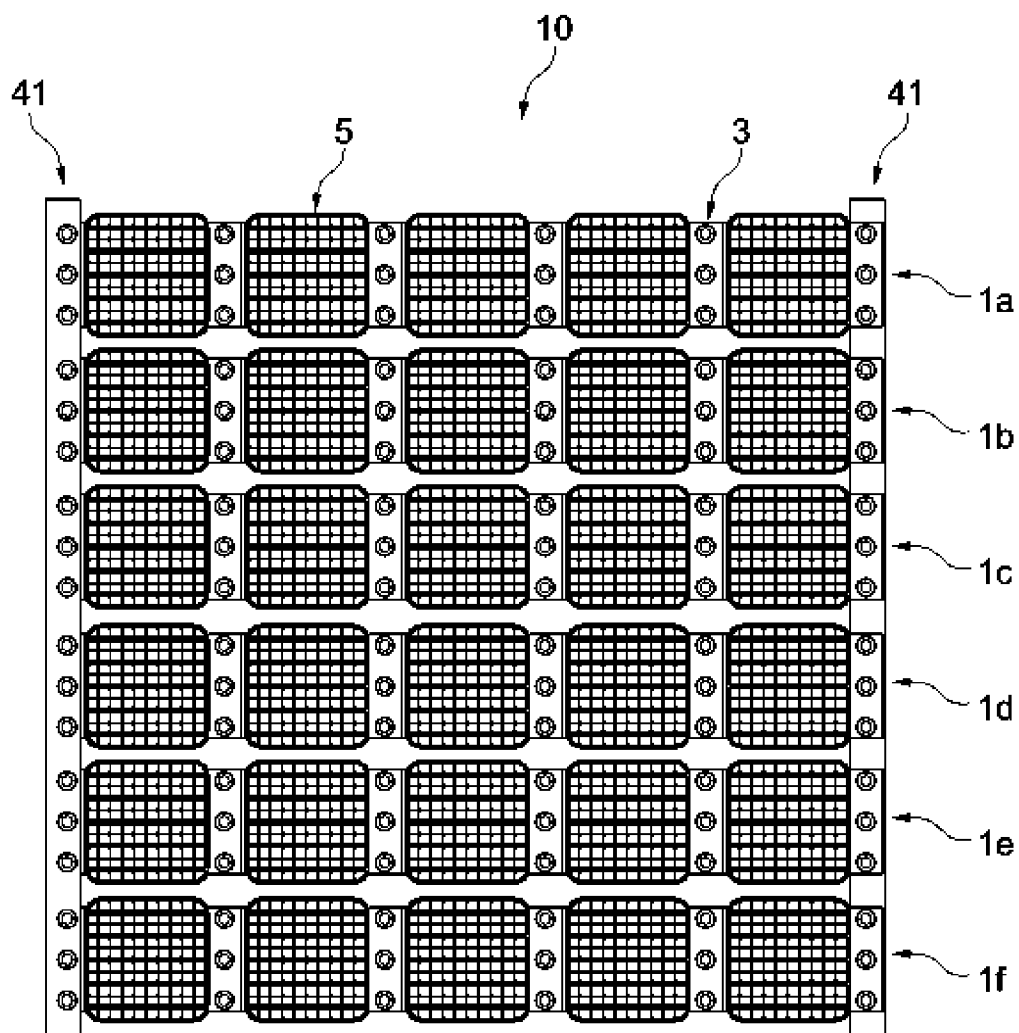
Фиг. 2



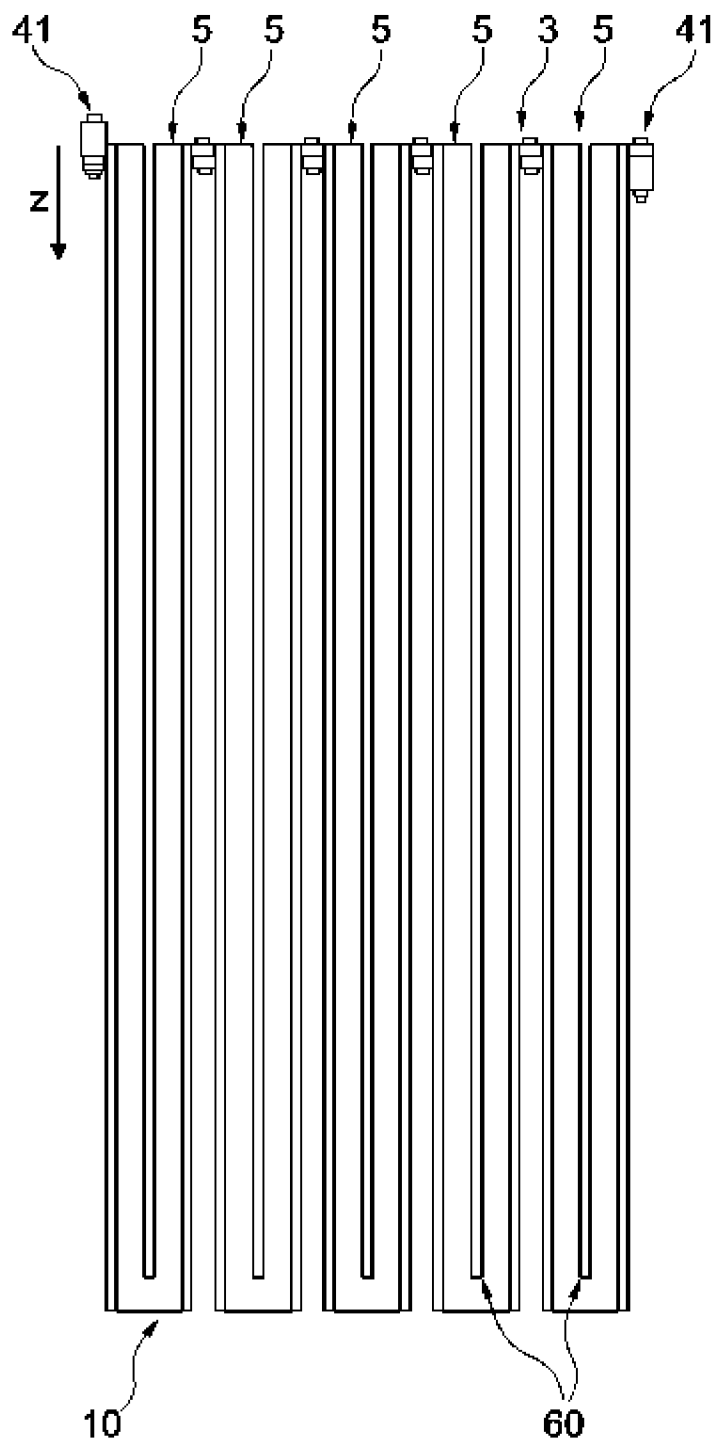
Фиг. 3а



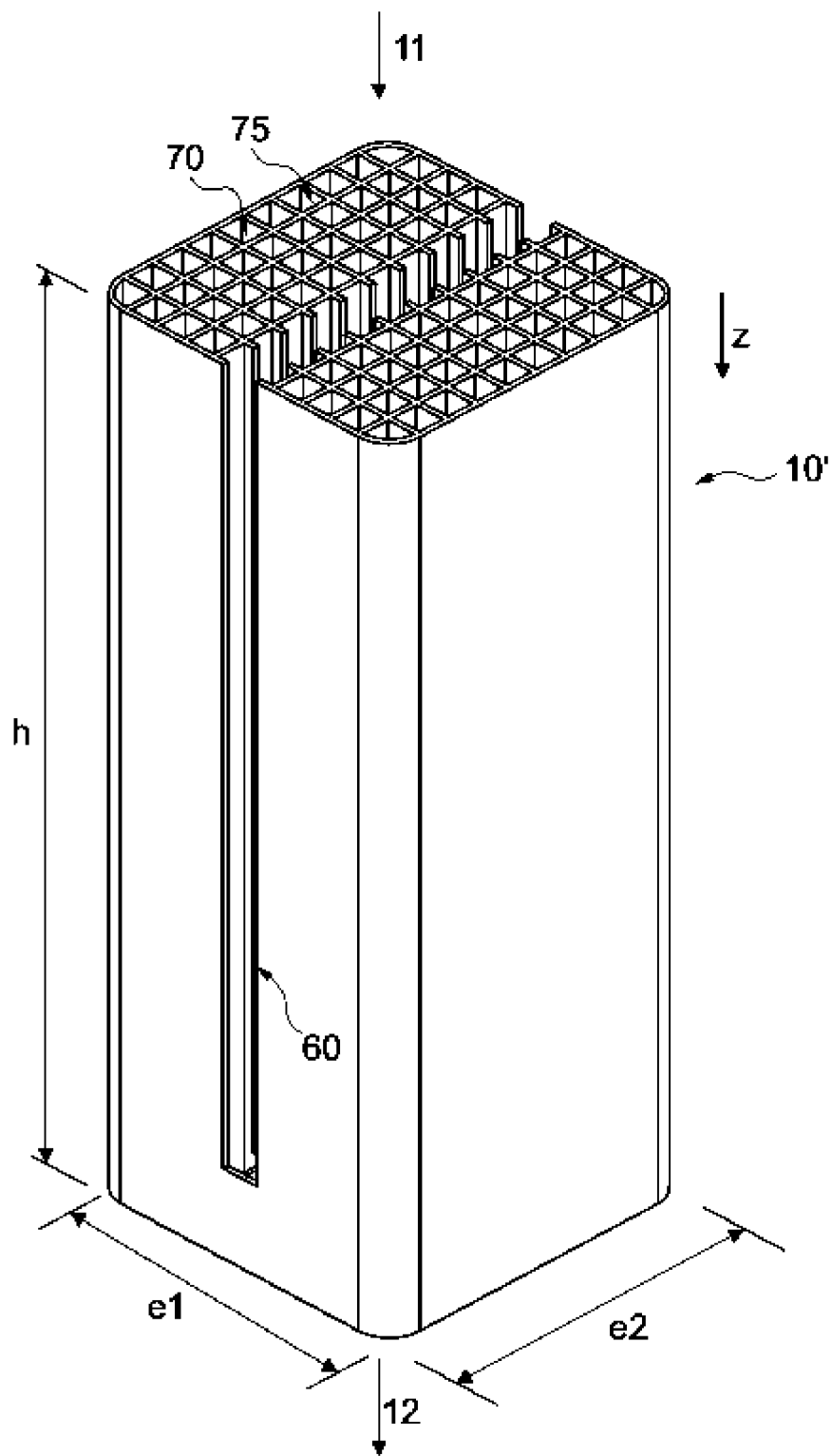
Фиг. 3б



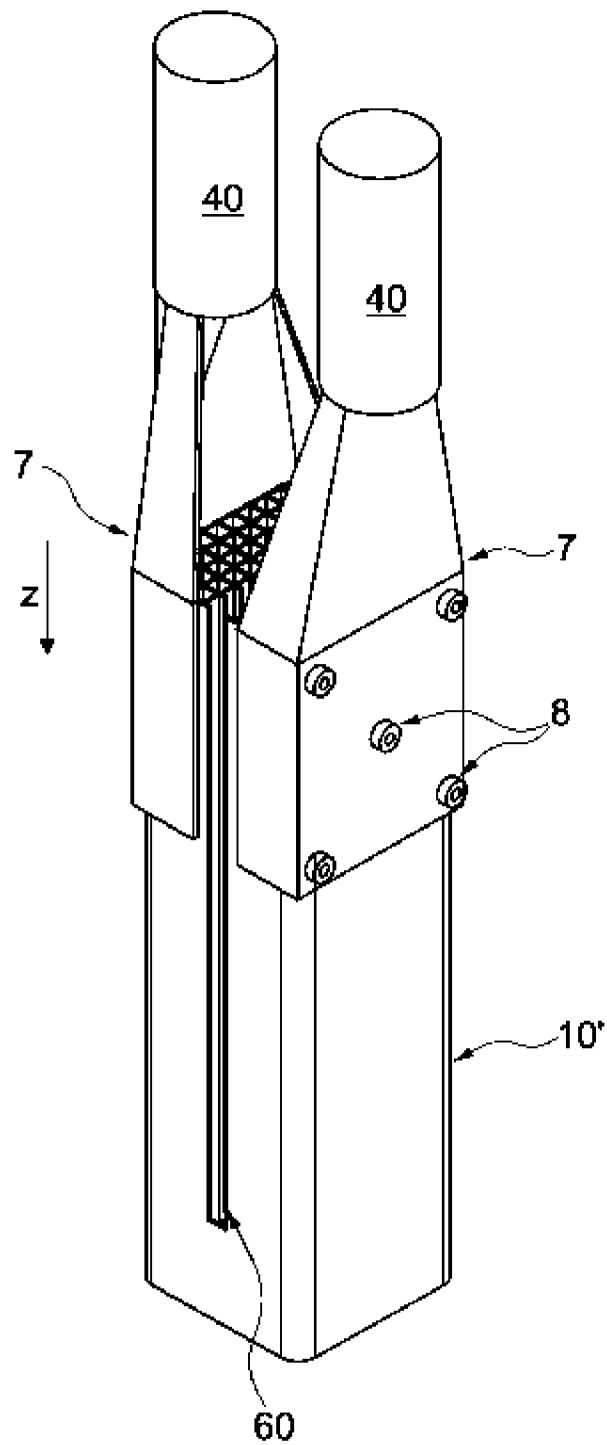
ФИГ. 4



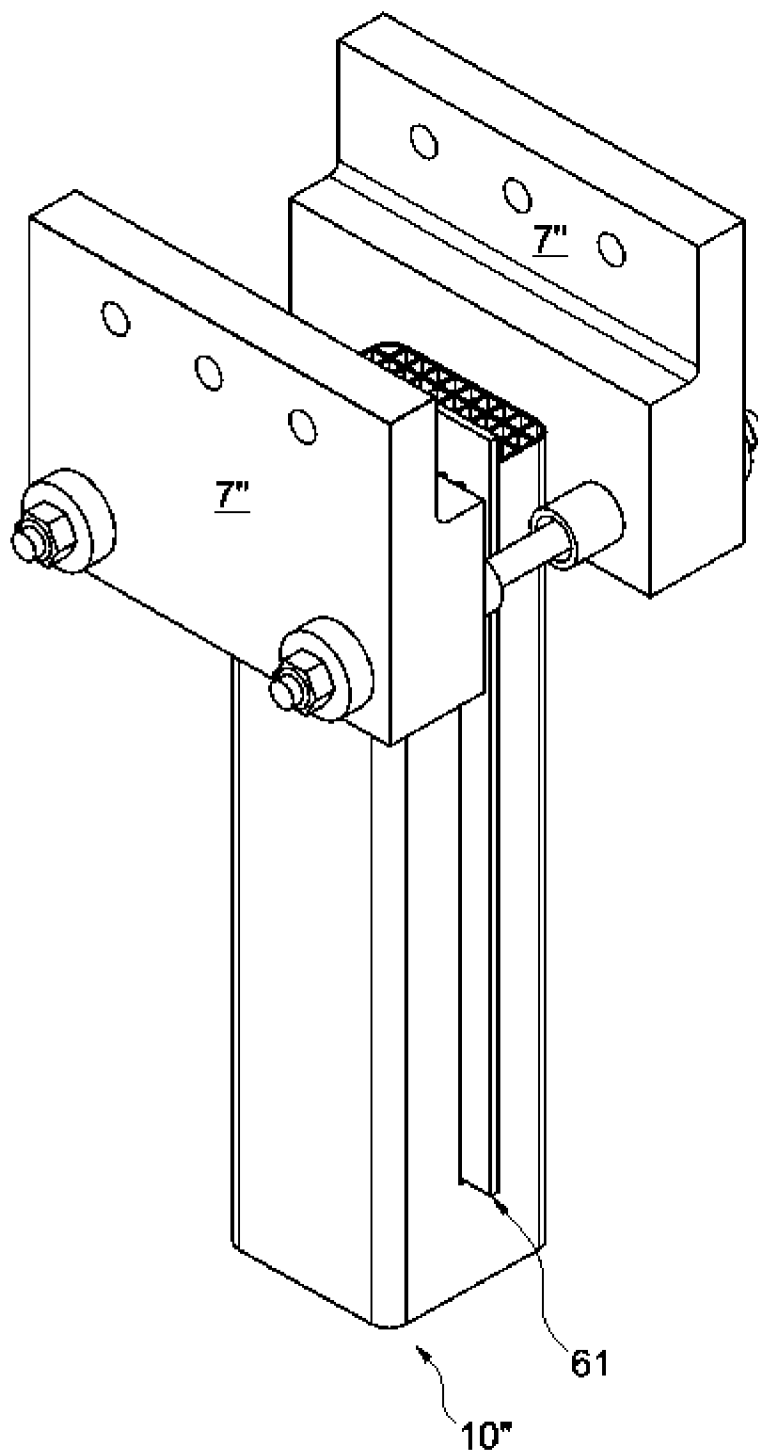
Фиг. 5



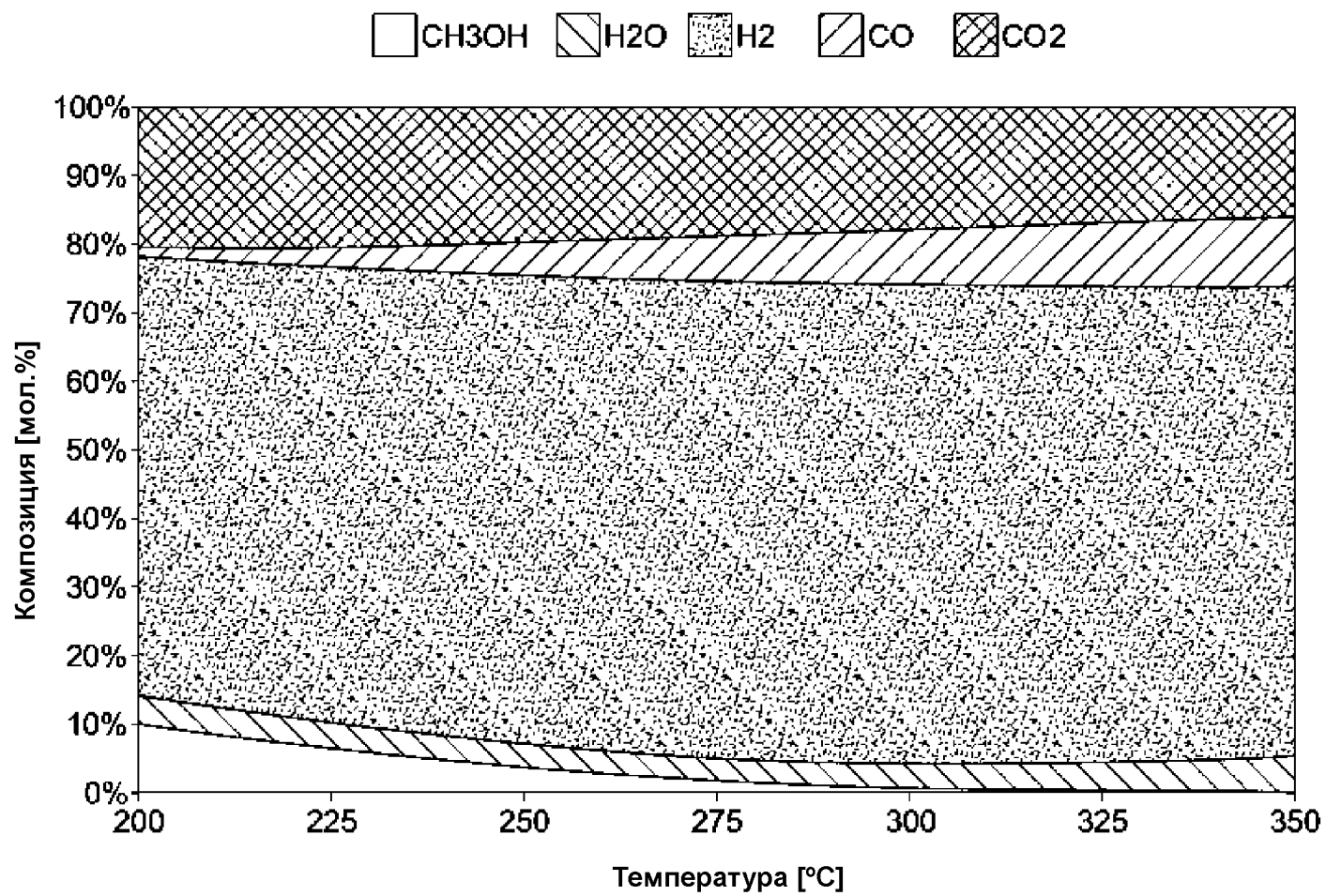
Фиг. 6



Фиг. 7



ФИГ. 8



Фиг. 9