(19) Евразийское патентное ведомство

(21) 202291037 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2022.11.21

(22) Дата подачи заявки
2020.09.24

(51) Int. Cl. ***C01B 3/16*** (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)
C01B 3/22 (2006.01)
C10K 3/02 (2006.01)
B01J 23/80 (2006.01)

(54) ПРОИЗВОДСТВО СИНТЕЗ-ГАЗА ИЗ МЕТАНОЛА ПО НЕОБХОДИМОСТИ

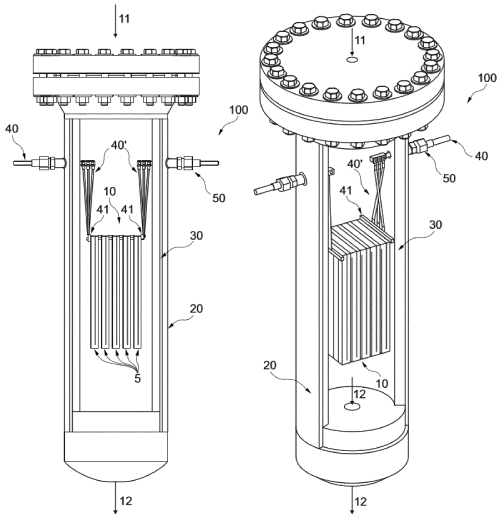
(31) **PA 2019 01149; PA 2019 01432**
(32) **2019.10.01; 2019.12.06**
(33) **DK**
(86) **PCT/EP2020/076707**
(87) **WO 2021/063796 2021.04.08**

(71) Заявитель:
ХАЛЬДОР ТОПСЁЭ А/С (DK)

(72) Изобретатель:
Мортензен Петер Мёльгаард, Клайн Роберт, Ларсен Каспер Эмиль, Аасберг-Петерсен Ким (DK)

(74) Представитель:
Беляева Е.Н. (BY)

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



202291037 A1

202291037 A1

Производство синтез-газа из метанола по необходимости

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

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

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Производство синтез-газа, как правило, происходит на крупных химических заводах из-за энергоемких реакций, необходимых для обеспечения производства. Это затрудняет мелкосерийное производство. Кроме того, токсичность синтез-газа (особенно из-за содержания монооксида углерода) затрудняет хранение синтез-газа и создает значительный риск.

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

Системы и способы проведения эндотермических каталитических реакций изложены в также представленной на рассмотрение патентной заявке PCT/EP2019/062424. Реактор адиабатического постконвертера (APOC) описан в WO 2019/110267.

КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Таким образом, в первом аспекте предоставлена реакторная система для получения синтез-газа из исходного сырья, содержащего метанол, в присутствии катализатора в условиях реакции крекинга метанола и обратной конверсии водяного газа, при этом указанная реакторная система включает:

- подачу исходного сырья, содержащего метанол и воду;
- структурированный катализатор, предназначенный для катализа реакций крекинга метанола и обратной конверсии водяного газа

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 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, 500°C путем пропускания электрического тока через указанную макроскопическую структуру, при этом, 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 первого полученного газа, содержащего синтез-газ.

В еще одном аспекте изобретение предусматривает способ проведения реакции крекинга метанола и обратной конверсии водяного газа исходного сырья, содержащего метанол и воду, с получением синтез-газа в присутствии катализатора в условиях реакции крекинга метанола и обратной конверсии водяного газа, в реакторной системе, включающей корпус высокого давления, в котором расположен структурированный катализатор, предусмотренный для катализа указанной реакции крекинга метанола и обратной конверсии водяного газа 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 и обратной конверсии водяного газа 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, 500 °С, 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 и обратной конверсии водяного газа над структурированным катализатором,

- отвод первого полученного газа, содержащего синтез-газ, из реакторной системы.

В еще одном аспекте изобретение предусматривает способ быстрого перевода катализируемой металлом реакции крекинга метанола и обратной конверсии водяного газа 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, а также
- 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 (A) реакции; и указанный первый полученный газ отводят из реакторной системы;

а также при указанном втором стабильном состоянии (B) 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 (B) 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 поток.

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

ОПИСАНИЕ ФИГУР.

На Фиг. 1a представлен поперечный разрез реакторной системы по изобретению со структурированным катализатором, включающим набор макроскопических структур, в соответствии с одним вариантом осуществления изобретения;

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

На Фиг. 2 представлен увеличенный вид части реакционной системы;

На Фиг. 3a и 3b показан 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 при реакции крекинга метанола и обратной конверсии водяного газа в виде функции температуры при давлении 28 бар и.д. с применением в качестве исходного сырья 33% CH_3OH, 33% H_2O и 33% CO_2.

На Фиг. 10 показан равновесный состав CH_3OH, H_2O, H_2, CO_2 и CO при реакциях крекинга метанола, обратной конверсии водяного газа и метанизации в виде функции температуры при давлении 28 бар и.д. с применением в качестве исходного сырья 33% CH_3OH, 33% H_2O и 33% CO_2.

На Фиг. 11 показан вариант осуществления способа, включая реакторную систему и приготовление исходного сырья.

На Фиг. 12 показан вариант осуществления способа, включая реакторную систему, адиабатический постконвертер и приготовление исходного сырья.

На Фиг. 13 показан вариант осуществления способа, включая приготовление исходного сырья, реакторную систему, блок повышения качества, включающий мгновенную сепарацию и удаление CO_2, а также рециркуляцию потока отходящих газов.

На Фиг. 14 показан вариант осуществления способа, включая приготовление исходного сырья, реакторную систему, блок повышения качества, включающий мгновенную сепарацию и мембрану, а также рециркуляцию потока отходящих газов.

На Фиг. 15 показан вариант осуществления способа, включая приготовление исходного сырья, реакторную систему, блок повышения качества, включающий мгновенную сепарацию, удаление CO_2 и криогенный блок, а также рециркуляцию потока отходящих газов.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Крекинг метанола с электрическим нагревом представляет собой способ быстрого нагрева катализатора реакции крекинга метанола и обратной конверсии водяного газа, с возможностью производства синтез-газа по необходимости. Это позволяет быстро производить синтез-газ, например, на химических заводах для обеспечения других химических реакций из этих молекул. Примеры таких реакций включают фосген, уксусную кислоту и оксоспирты. Также этот способ обеспечивает возможность производства синтез-газа по необходимости на малых установках с использованием относительно несложной технологии производства с минимальным необходимым участием оператора с использованием реагента для производства синтез-газа, который подходит для длительного хранения. Данный способ также представляет собой решение проблемы производства синтез-газа 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 синтез-газа из метанола, обладая при этом компактной конструкцией и возможностью эксплуатироваться по необходимости.

Реакция крекинга метанола может быть обобщенно представлена следующим образом:

$CH_3OH + H_2O \leftrightarrows CO_2 + 3H_2$

$CH_3OH \leftrightarrows CO + 2H_2$,

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

Кроме того, используют реакцию обратной конверсии водяного газа:

$CO_2 + H_2 \leftrightarrows H_2O + CO$

Как правило, в каталитически активном материале катализатора для крекинга метанола и обратной конверсии водяного газа содержится медь (Cu). Но при этом также можно использовать катализатор с каталитически активным материалом, содержащим никель (Ni) или благородные металлы, в связи с чем он обладает более высокой термостойкостью. Другие каталитические системы в качестве каталитически активного материала могут включать Fe или Mn. В зависимости от типа катализатора, состава исходного сырья и рабочих условий может также протекать реакция метанизации (и обратного парового риформинга):

$CO + 3H_2 \leftrightarrows H_2O + CH_4$

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

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

Таким образом, предоставлена реакторная система для производства синтез-газа из исходного сырья, содержащего метанол и воду, в присутствии катализатора в условиях реакции крекинга метанола и обратной конверсии водяного газа, при этом реакторная система включает:

- подачу исходного сырья, содержащего метанол и воду;
- структурированный катализатор, предназначенный для катализа реакции крекинга метанола и обратной конверсии водяного газа 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 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, 500°C путем пропускания электрического тока через указанную макроскопическую структуру, при этом, 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;

- выход для полученного газа, содержащего синтез-газ.

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 внутреннюю конфигурацию теплоизоляционных слоев и инертного материала, предназначенную для направления исходного сырья через структурированный катализатор, где он будет контактировать с каталитическим материалом, при этом каталитически активный материал будет способствовать реакции крекинга метанола и обратной конверсии водяного газа. Кроме того, нагревание структурированного катализатора обеспечивает необходимое тепло для эндотермической реакции. Полученный газ из нагреваемого структурированного катализатора направляют к выходному отверстию из реакторной системы.

Непосредственная близость между каталитически активным материалом и электропроводящими материалами обеспечивает эффективный нагрев каталитически активного материала за счет теплопроводности, полученной в результате непосредственной близости от электропроводного 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 крайней мере часть структурированного катализатора достигала температуры 500°C, предпочтительно 900°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, по меньшей мере, один размер такого набора макроскопических структур может составлять 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 $м^3$ 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. Предпочтительно 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 $T_1 > 1000^{\circ}C$, 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» означаю 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 представлен частицами размером 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.

Реакции крекинга метанола и обратной конверсии водяного газа являются эндотермическими. Для достижения удовлетворительной степени конверсии метанола и хорошей селективности по отношению к CO необходимы высокие температуры, как правило, превышающие 700 - 1000 °C.

Контроль совместной подачи H_2O и CO_2 применяют для контроля состава полученного синтез-газа. Увеличение содержания H_2O снизит тяжесть газовой среды и уменьшит риск нежелательных побочных реакций, таких как нагарообразование. Увеличение содержания CO_2 повышает селективность по отношению к CO за счет смещения реакции обратной конверсии водяного газа.

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 и обратной конверсии водяного газа В одном из вариантов осуществления является практически чистый поток метанола с небольшим количеством воды с учетом гидратации из атмосферы. В другом варианте осуществления, исходное сырье представляет собой смесь метанола и пара при соотношении метанола к пару 1:0,5. В другом варианте осуществления это соотношение составляет 1:0,2, 1:3 или что-то среднее между ними. В предпочтительном варианте осуществления изобретения, сырье представляет собой смесь CO_2, пара и метанола. Соотношение между CO_2 и метанолом в сырье может составлять от 5:1 до 0,1:1. В одном из вариантов осуществления, исходное

сырье получают путем отдельного приготовления при предпочтительной температуре и давлении потока практически чистой H_2O, потока, содержащего метанол, и потока газа с высоким содержанием CO_2, а затем их смешивания в предпочтительном соотношении. Под практически чистым потоком H_2O понимается поток, как правило, содержащий более 98% H_2O, такой как деминерализованная вода. Под газовым потоком с высоким содержанием CO_2понимается поток, содержащий более 50% CO_2, предпочтительно более 80% CO_2 и еще более предпочтительно более 99% CO_2. В еще одном варианте осуществления, помимо метанола, исходное сырье включает и другие спирты, такие как этанол, пропанолы и/или бутанолы. 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 10^{-5} - 10^{-8} Ом·м при 20°С. 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 Ом·м при 20 °С, например, в диапазоне 10^9 - 10^{25} Ом·м при 20°С.

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 термопотери в окружающую среду. Температуры в структурированном катализаторе, по меньшей мере, в некоторых его частях, могут достигать около 1300°С, однако с помощью теплоизоляционного слоя между структурированным катализатором и корпусом высокого давления можно поддерживать более низкую температуру корпуса высокого давления, например, 500°С или даже 100°С, что является преимуществом, поскольку типичные материалы из конструкционной

стали обычно не могут использоваться под нагрузкой при температурах выше 1000°C. Кроме того, теплоизоляционый 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 $Вт(м^{-1}\cdot К^{-1})$ 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, 500°C или 300°C, или предпочтительно 200°C или 100°C, при максимальной рабочей температуре на структурированном катализаторе 400°C или предпочтительно 700°C, и даже 1100°C или даже до 1300°C. 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 °C, удельное сопротивление канталя составляет около 10^{-6} Ом·м при 20 °C, удельное сопротивление нержавеющей стали составляет около 10^{-7} Ом·м при 20 °C. Электропроводящий материал может быть изготовлен, например, из сплава FeCrAlloy с удельным сопротивлением около $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ Ом·м при 20°C.

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 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 электропитания и электропроводящий(е) материал(ы) структурированного катализатора.

Изобретением предусмотрено, что, по меньшей мере, два проводника проходят через корпус высокого давления посредством фитинга с тем, чтобы, 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 относится к любому из этих компонентов.

Корпус высокого давления может дополнительно содержать одно или более входных отверстий, которые расположены рядом или в комбинации, по меньшей мере, с 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, углекислый газ, метанол или их смеси. Температура охлаждающего газа на подаче в корпус высокого давления может составлять, например, около 50°C или 200°C, или 250°C. В одном из вариантов осуществления проводник(и) является(ются) полыми, чтобы обеспечить возможность прохождения охлаждающего газа через проводники и охлаждения их изнутри. Поддерживая низкую температуру фитинга, например, на уровне около 100 - 200°C легче обеспечить герметичную конфигурацию. Как правило, в качестве охлаждающего газа в корпус высокого давления подают часть исходного сырья, например, один из реагентов. В другом 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 газообразным продуктом, 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 материалом могут быть подключены к источнику электропитания последовательно или параллельно. Электрическое соединение между двумя или более электропроводящими материаламипредпочтительно является когерентным и однородным вдоль поверхности соединения между двумя или более электропроводящими материалами, так что два или более электропроводящих материалов действуют как единый когерентный или внутренне цельный материал, тем самым обеспечивается однородная электропроводность двух или нескольких 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 материалов расположены вместе внутри указанного 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, например, в работе 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 алюмомагниевую 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 структурированный катализатор имеет, по меньшей мере, одну электроизоляционную часть, предназначенную для увеличения длины основного пути тока между проводниками до длины, больше длины наибольшего размера структурированного катализатора. Путь тока между проводниками больший, чем наибольшие 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% более протяженным, чем наибольшее измерение 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 конца 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 более другими стенками когерентной секции в одной и той же плоскости.

В одном из вариантов осуществления 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. 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, а также в ходе эндотермической реакции крекинга метанола и обратной конверсии водяного газа 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 схемах 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 изолирующий 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 представляет собой, 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 исходный материал направляется через слой второго каталитического материала до подачи в структурированный катализатор. Это обеспечивает ситуацию, когда такой второй каталитический материал может использоваться для подготовки исходного потока. Слой второго каталитического материала не требует специального нагрева, однако может осуществляться непрямой нагрев слоя второго каталитического материала, если он находится в непосредственной близости от структурированного катализатора. В качестве альтернативы может осуществляться непрямой нагрев второго каталитического материала. Чтобы прояснить используемую в настоящем документе терминологию, следует отметить, что термин «структурированный катализатор» может также относится к

первому каталитическому материалу, чтобы отличать его от второго и/или третьего, и/или четвертого каталитического материала.

В одном из вариантов осуществления первый каталитический материал имеет различные участки активного материала. Таким образом, часть каталитического материала, расположенная выше по ходу процесса, имеет основную реакционную способность для одного типа реакций, а вторая часть – для другого.

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 зерен, экструдатов или гранул катализатором внутри каналов макроскопической структуры. Таблетки, например, могут иметь такой размер, который приблизительно соответствует размеру каналов, чтобы сформировать единую цепочку зерен, 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 «зерно» 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 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 использоваться каталитические материалы, которые подходят для реакции крекинга метанола, обратной конверсии водяного газа и/или метанизации/парового риформинга. В одном из вариантов

осуществления этим катализатором выступает $CuZn/Al_2O_3$. В другом варианте осуществления этим катализатором выступает $Ni/MgAl_2O_3$. 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 $м^2/м^3$, например, 500 - 1100 $м^2/м^3$. Как правило, материал макроскопической структуры выбран таким образом, чтобы путем нагрева материала сопротивлением создавался тепловой поток 500 - 50000 $Вт/м^2$. Предпочтительно нагрев сопротивлением материала обеспечивает тепловой поток в диапазоне 5 $кВт/м^2$ - 12 $кВт/м^2$, например, в диапазоне 8 $кВт/м^2$ - 10 $кВт/м^2$. 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 разными 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 500 - 1300°C. Температуру полученного газа на выходе измеряют непосредственно под или на поверхности структурированного катализатора, расположенной дальше всего по ходу процесса. Для измерений могут использоваться 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 небольшим 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 быьт 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.

В одном из вариантов осуществления первый полученный газ содержит метан, например, минимум 0,5% по объему или минимум 1,0% по объему.

Реакторная система также может включать блок повышения качества, который предназначен для получения газа и разделения его на потоки очищенного синтез-газа и отходящего газа.

Способ проведения реакции крекинга метанола и обратной конверсии водяного газа исходного сырья, содержащего метанол, в синтез-газ в присутствии катализатора в условиях реакции крекинга метанола и обратной конверсии водяного газа, 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, и при этом указанная реакторная система предусмотрена с теплоизоляционным слоем между указанным структурированным катализатором и указанным корпусом высокого давления.

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 и обратной конверсии водяного газа 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, 500 °C, 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 и обратной конверсии водяного газа над структурированным катализатором,

- отвод первого полученного газа, содержащего синтез-газ, 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, 500°C, предпочтительно не менее чем до 700°C. Максимальная температура, до которой нагревается структурированный катализатор, составляет около 1400°C.

В одном из вариантов осуществления способ дополнительно включает этап в себя 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 адиабатический постконвертер, в котором первый полученный газ, содержащий синтез-газ из реакторной системы, подают в указанный адиабатический постконвертер, содержащий пятый катализатор, который активен для катализа реакций парового риформинга метана, метанизации

и обратной конверсии водяного газа; и в указанном адиабатическом постконвертере для, по меньшей мере, части первого полученного газа и указанного потока нагретого газа с высоким содержанием CO_2 обеспечивается возможность вступления в реакцию парового риформинга метана, метанизации и обратной конверсии водяного газа, в результате чего получают второй полученный газ, при этом указанный второй полученный газ представляет собой поток синтез-газа с большим содержанием CO. Использование адиабатического постконвертера позволяет выполнять весь технологический процесс в очень жестких условиях и при небольшом уровне подачи дополнительного пара, и таким образом можно частично обойти ограничения по выбросам углерода, которые в противном случае приведут к наложению технологических ограничений на указанную реакторную систему.

В одном из вариантов осуществления второй полученный газ содержит, по меньшей мере, 0,5% метана, например, по меньшей мере, 1,0% метана по объему.

Под потоком синтез-газа с большим содержанием CO понимается поток газа с относительно высоким количеством CO. В одном из вариантов осуществления второй полученный газ из синтез-газа с большим содержанием CO включает газовую смесь с соотношением H_2/CO ниже 3, например, предпочтительно ниже 2 или даже ниже 1.

Один вариант осуществления изобретения дополнительно включает этап нагрева потока газа с большим содержанием CO_2 для образования нагретого потока газа с большим содержанием CO_2 в огневом нагревателе.

Один вариант осуществления изобретения дополнительно включает этап нагрева потока газа с большим содержанием CO_2 для образования нагретого потока газа с большим содержанием CO_2 в электрическом нагревателе.

Один вариант осуществления изобретения дополнительно включает этап нагрева потока газа с большим содержанием CO_2 для образования нагретого потока газа с большим содержанием CO_2 путем теплообмена с перегретым паром.

Один вариант осуществления изобретения дополнительно включает этап нагрева потока газа с большим содержанием CO_2 для образования нагретого потока газа с большим содержанием CO_2 путем теплообмена с, по меньшей мере, частью потока второго полученного газа, выходящего из адиабатического постконвертера.

Нагрев газового потока с большим содержанием CO_2 может одновременно выполняться разными способами, в результате чего используют несколько следующих вариантов: огневой нагреватель, электрический нагреватель, теплообмен с перегретым паром и теплообмен с потоком второго полученного газа. При одновременном использовании нескольких способов В одном из вариантов осуществления поток газа с большим содержанием CO_2 сначала нагревается перегретым паром (если используют нагрев путем теплообмена с перегретым паром), затем в огневом или в электрическом нагревателе (при нагреве в огневом/электрическом нагревателе) и, наконец, путем теплообмена, по крайней мере, с частью полученного газа, выходящего из адиабатического постконвертера (если такой теплообмен используют). Процесс также может включать этап подачи первого полученного газа или второго полученного газа, содержащего синтез-газ, на блок повышения качества и разделения его на потоки очищенного синтез-газа и отходящего газа. Блок повышения качества может быть реализован таким образом, чтобы происходило сжатие и рециркуляция потока отходящего газа, а сам газ смешивался с подаваемым исходным сырьем до момента его прохождения 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 CO_2 или сочетание блока отделения CO_2 и криогенного блока. Криогенный блок представляет собой блок, обеспечивающий криогенный процесс для разделения смеси H_2, CO и других газов на довольно чистый поток CO, довольно чистый поток H_2 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 сепарацией CO_2 подразумевают блок, в котором осуществляют процесс удаления CO_2 из технологического газа, такой как, например, химическая абсорбция. При химической абсорбции газ, содержащий CO_2, проходит над растворителем, который вступает в реакцию с CO_2, и таким образом связывает его. Большинство химических растворителей представляют собой амины, классифицируемые как первичные амины, например, моноэтаноламин (МЭА) и

дигилколамин (ДГА), вторичные амины, как диэтаноламин (ДЭА) и диизопропаноламин (ДИПА), или третичные амины, как триэтаноламин (ТЭА) и метилдиэтаноламин (МДЭА), но также может быть использован аммиак и жидкие карбонаты щелочных металлов, такие как K_2CO_3 и $NaCO_3$.

Под короткоцикловой адсорбцией понимают 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 понимают 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 понимают процесс, в котором фазовый переход различных частиц в газе используют для разделения отдельных компонентов газовой смеси путем регулирования температуры.

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

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

Состояния по изобретению, A или B, предполагают наличие состояния, когда катализатор системы, который нагревают электрическим путем, сбалансирован таким образом, чтобы обеспечивать повышение выходной температуры полученного газа от структурированного катализатора до температуры 500 - 1300°C при давлении 5 - 150 бар и.д. с применением исходного сырья, которое содержит метанол, а также любое из следующих веществ: воду, углекислый газ, водород, азот или аргон, а общая скорость потока составляет 300 - 100 000 нм³/ч. При прохождении сырья через монолит, он реагирует и наступает уравновешивание реакции.

В одном из вариантов осуществления изобретения при использовании селективного метанола и катализатора сдвига способ предусматривает начальное состояние A реакции, при котором исходное сырье состоит из 33.0% CH_3OH, 33% H_2O, 33% CO_2, 0.1% N_2 и 0.9% H_2 в общем потоке 384 нм³/ч, имеющем температуру 200°C при давлении 29.2 бар и.д. Подача первой электроэнергии 142 кВт позволяет получить почти уравновешенный газ, в состав которого входит 0.4% CH_3OH, 9.7% H_2O, 52.9% H_2, 33.1% CO_2, 0.1% N_2 и 6.5% CO в общем потоке 632 нм³/ч, имеющем температуру 300°C при давлении 29.1 бар и.д. Переход к состоянию B в течение около 90 мин при подаче второй электроэнергии 382 кВт позволяет получить почти уравновешенный газ, состоящий из 0.0% CH_3OH, 25.8% H_2O, 34.4% H_2, 14.0% CO_2, 0.1% N_2 и 25.8% CO в общем потоке 637 нм³/ч, имеющем температуру 920°C при давлении 29.1 бар и.д.

В одном из вариантов осуществления изобретения при использовании селективного метанола и катализатора сдвига способ предусматривает начальное состояние A реакции, при котором исходное сырье состоит из 17.8% CH_3OH, 28.4% H_2O, 53.2% CO_2, 0.2% N_2 и 0.5% H_2 в общем потоке 2074 нм³/ч, имеющем температуру 260°C при давлении 48.8 бар и.д. Подача первой электрической энергии 1538 кВт позволяет получить почти уравновешенный газ, состоящий из 0.0% CH_3OH, 30.6% H_2O, 17.0 % H_2, 30.0% CO_2, 012% N_2 и 22.7% CO в общем

потоке 2810 нм³/ч, имеющем температуру 920 °С при давлении 48.7 бар и.д. Переход к состоянию В в течение примерно 25 мин при подаче второй электрической энергии 2902 кВт и увеличение общего потока подачи до 3792 нм³/ч, позволяет получить почти уравновешенный газ, состоящий из 0.0% CH_3OH, 31.0% H_2O, 16.5% H_2, 29.2% CO_2, 0.1% N_2 и 23.2% CO в общем потоке 5137 нм³/ч, имеющем температуру 950 °С при давлении 48.7 бар и.д.

В одном из вариантов осуществления изобретения при использовании неселективного метанола и катализатора сдвига, также катализируя реакцию метанизации, способ включает условие А первоначальной реакции, когда исходное сырье состоит из 32.9% CH_3OH, 32.9% H_2O, 32.9% CO_2, 0.3% N_2 и 1.0% H_2 в общем потоке 1043 нм³/ч, имеющем температуру 260°С при давлении 34.1 бар и.д. Подача первой электрической энергии 28.2 кВт генерирует почти уравновешенный газ, состоящий из 0.0% CH_3OH, 37.6% H_2O, 8.7% H_2, 33.2% CO_2, 0.3% N_2, 2.9% CO и 17.4% CH_4 в общем потоке 1284 нм³/ч, имеющем температуру 590°С при давлении 34.0 бар и.д. Переход к состоянию В в течение примерно 70 мин при подаче второй электрической энергии 1063 кВт генерирует почти уравновешенный газ, состоящий из 0.0% CH_3OH, 27.4% H_2O, 32.5% H_2, 13.0% CO_2, 0.2% N_2, 26.6% CO и 0.4% CH_4 в общем потоке 1718 нм³/ч, имеющем температуру 1010°С при давлении 34.0 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. При этом переход от состояния А реакции к состоянию В реакции 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, предусмотренный для катализа реакции исходного сырья, содержащего метанол, 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, 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 (A) реакции:

- подачу указанного исходного сырья в реакторную систему в первом общем потоке, а также
- 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 (A) реакции; и указанный первый полученный газ отводят из реакторной системы;

а также при указанном втором стабильном состоянии (B) 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 (B) реакции; и указанный второй полученный газ отводят из реакторной системы;

Для достижения первого и второго стабильных состояний (A) и (B) реакции, вторая электрическая энергия выше чем указанная первая электрическая энергия; и/или указанный второй общий поток выше, чем указанный первый общий поток.

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 (B) 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 исходного сырья.

В одном из вариантов осуществления соотношение общего потока исходного газа в указанном первом стабильном состоянии (A) реакции и в указанном втором стабильном состоянии (B) реакции (A:B) составляет, по меньшей мере, 1:10. Переход от состояния A к состоянию B 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 еще одном варианте осуществления температура полученного газа на выходе из структурированного катализатора при состоянии B реакции выше на 50°C - 800°C, выше на 100°C - 500°C, и предпочтительно выше на 150°C - 400°C

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,
- Нагнетание давления на компоненты сырья,
- 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°С 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 одном из вариантов осуществления 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 подачи первой электроэнергии на указанную подачу второй 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 газа 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 A и B. Соответственно, переход от состояния A реакции к состоянию B реакции занимает менее 3 часов, менее 2 часов, менее 60 минут, предпочтительно менее 30 минут, и еще более предпочтительно менее 15 минут.

В одном из вариантов осуществления, переход от состояния A реакции к состоянию B реакции предусматривает подачу второй электрической энергии к структурированному катализатору. Это соответственно происходит при поддержании общего потока в целом на постоянном уровне.

В соответствии с одним аспектом изобретения, переход от состояния A реакции к состоянию B реакции предусматривает переходное состояние между указанными состоянием A реакции и состоянием B реакции; при этом указанное

переходное состояние включает первый период, когда подачу электроэнергии прекращают, после чего наступает второй период, когда осуществляют подачу второй электроэнергии состояния 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 предусматривает 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 электроэнергии на структурированный катализатор в рамках условий реакции В, при этом указанная подача третьей электроэнергии превышает подачу второй электроэнергии. 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 использован 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 сырья 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 внедрением реактора в технологические этапы. В предпочтительном варианте осуществления давления на сырье нагнетается с помощью насоса для жидких компонентов сырья, таких как метанол и вода, тогда как для газообразных компонентов, таких как углекислый газ, используют компрессор. Далее по ходу процесса после оборудования для повышения давления может использоваться смешивающее устройство и/или

устройство(а) для предварительного нагревания, которое обеспечит желаемую реакционную смесь и температуру на входе в реакторную систему.

В одном из вариантов осуществления способа согласно изобретению температура исходного газа, 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 осуществляется нагрев структурированного катализатора таким образом, что максимальная температура структурированного катализатора находится в диапазоне 500°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 согласно 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. Охлаждающим газом может быть предпочтительно 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 изобретения способ 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 использоваться 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.

Материал катализатора для реакции может представлять собой $CuZnO/Al_2O_3$, $Fe/Al_2O_4NiGa/MgAl_2O_4$, Mn/ZrO_2, $CuZn/ZrO_2$, CoSn/Al2O3, Ni/Al_2O_3, Ni/ZrO_2, $Ni/MgAl_2O_3$, $Ni/CaAl_2O_3$, $Ru/MgAl_2O_3$ или $Rh/MgAl_2O_3$. В качестве каталитически активного материала могут быть использованы Cu, Zn, ZnO, Fe, Mn, Ga, Ni, Ru, Rh, Ir 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 500 - 1300°C. Давление исходного сырья может составлять 2 - 180 бар, предпочтительно около 25 бар. В одном из вариантов осуществления указанная макроскопическая структура изготовлена из сплава Fe Cr Al, на которые нанесено покрытие из смеси ZrO_2 и Al_2O_3, а в качестве каталитически активного материала применяется CuZn. В другом варианте осуществления, указанная макроскопическая структура изготовлена из сплава Fe Cr Al, на который нанесено керамическое покрытие из смеси ZrO_2 и $MgAl_2O_4$, а в качестве каталитически активного материала применяется Ni. В другом варианте осуществления, указанная макроскопическая структура изготовлена из сплава Fe Cr Al, на который нанесено керамическое покрытие из ZrO_2, а в качестве каталитически активного материала применяется Mn.

В одном из вариантов осуществления, реактор может быть выполнен таким образом, чтобы быть каталитически активным для крекинга метанола в низкотемпературной области (входной части) реактора, при этом являясь более активным по отношению к катализатору обратной конверсии водяного газа в горячей части реактора с использованием более термостойкой каталитической системы. В предпочтительном варианте осуществления, реактор содержит второй каталитический материал $CuZnO/Al_2O_3$, при этом указанная макроскопическая структура второго каталитического материала изготовлена из сплава Fe Cr Al, на который нанесено керамическое покрытие из ZrO_2, а в качестве каталитически активного материала применяется Mn, и третий каталитический материал

$CuZnO/Al_2O_3$. В другом варианте осуществления, реактор содержит второй каталитический материал $CuZnO/Al_2O_3$, при этом указанная макроскопическая структура второго каталитического материала изготовлена из сплава Fe Cr Al, на который нанесено керамическое покрытие из ZrO_2, а в качестве каталитически активного материала применяется Mn, третий каталитический материал $CuZnO/Al_2O_3$ расположен в самой дальней по ходу процесса половине каналов макроскопической подложки, и четвертую каталитическую систему $Ni/CaAl_2O_4$.

Подробное описание Фигур

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

На Фиг. 1а 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 другом 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. Полученный газ, содержащий синтез-газ, 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 и обратной конверсии водяного газа подают в реакторную систему 100 через входное отверстие в верхней части реакторной системы 100, показанное стрелкой 11, а преобразованный полученный газ 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. 1a - 2). Такие дополнительные входные отверстия позволяют охлаждающему газу проходить рядом с проводником, вокруг проводника 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. 1a - 2, между нижней частью структурированного катализатора 10 и дном корпуса высокого давления преимущественно присутствует инертный материал (не показан на Фиг. 1a - 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. 3a и 3b 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 использоваться инертный материал 90. На Фиг. 3a и 3b 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. 3a и 3b видно, что реакторные системы 100', 100" дополнительно содержат внутреннюю трубку 15, находящуюся в отношениях 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 отношениях 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. 3a и 3b, 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 и обратной конверсии водяного газа. Газ, выходящий из структурированного катализатора 10', по меньшей мере, частично преобразован в синтез-газ. 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' расположен 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. 3a и 3b, 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 одном из вариантов 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 объёмной 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 и обратной конверсии водяного газа 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. Теплота инициирует необходимую реакцию крекинга метанола и обратной конверсии водяного газа. 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, которое подают в реакторную систему, в которой расположен структурированный катализатор 10, сможет охлаждать соединители 7 и проводники 40. Например, исходное сырье, которое подают в такую реакторную систему, будет иметь температуру 200 °C или 400 °C, 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 и обратной конверсии водяного газа в виде температурной функции для варианта использования смеси, содержащей 33,3% CH_3OH, 33,3 H_2O и 33.3 CO_2 в качестве исходного сырья при давлении 29 бар и.д., при применении селективного катализатора крекинга и конверсии. Из Фигуры видно, что при увеличении температуры на выходе из реакторной системы, возрастает и селективность по отношению к CO. В случае работы при выходной температуре 500°C образуется газ с соотношением H_2/CO на уровне 3,0, которое снижается до 1,2 за счет повышения температуры до 1000°C. Эта регулировка реакции обратной конверсии водяного газа в сторону CO с более высокими рабочими температурами позволяет селективно получать синтез-газ с высоким содержанием CO.

На Фиг. 10 показано термодинамическое равновесие реакции крекинга метанола, реакции метанизации и обратной конверсии водяного газа в виде температурной функции для варианта использования смеси, содержащей 33,3% CH_3OH, 33,3 H_2O и 33,3 CO_2 в качестве исходного сырья при давлении 29 бар и.д., при применении неселективного катализатора крекинга и конверсии. Из Фигуры видно, что при увеличении температуры на выходе из реакторной системы, возрастает и селективность по отношению к CO, а количество побочного продукта CH_4 сокращается. В случае работы при выходной температуре 500°C образуется газ с соотношением H_2/CO на уровне 5,6, которое снижается до 1,2 за счет повышения температуры до 1000°C. Также концентрация метана снижается с 19,5% при 500°C до 0,3% при 1000°C. Эта регулировка реакции обратной конверсии водяного газа в сторону CO с более высокими рабочими температурами позволяет селективно получать синтез-газ с высоким содержанием CO.

На Фиг. 11 показан вариант осуществления способа, при котором исходное сырье получают путем смешивания CH_3OH и H_2O и повышения его давления с помощью насоса 130 с последующим выпариванием в предварительном подогревателе 140 с получением исходного сырья в газовой фазе. Одновременно исходное сырье из CO_2 сжимают в компрессоре 120 и направляют в реакторную систему 100 вместе с исходным сырьем из CH_3OH и H_2O. В реакторной системе 100 температуру повышают при одновременном содействии, по меньшей мере, реакции крекинга метана и обратной конверсии водяного газа, с получением горячего синтез-газа в качестве первого полученного газа.

На Фиг. 12 показан вариант осуществления способа аналогично Фигуре 11, но без подачи сырья из CO_2 в реакторную систему. Вместо этого исходное сырье из CO_2 сжимают в компрессоре 120 и подогревают в параллельном нагревателе 121, после чего направляют в адиабатический постконвертер 150. Нагретый CO_2 смешивают с первым полученным газом из указанной реакторной системы 100 до или в адиабатическом постконвертере. При этом образуется второй полученный газ с более высоким содержанием CO по сравнению с указанным первым полученным газом.

На Фиг. 13 показан вариант осуществления способа аналогично Фигуре 11, включая блок повышения качества, содержащий блок 152 мгновенной сепарации и блок 151 удаления CO_2. Первый полученный газ из указанной реакторной системы

100 охлаждают в теплообменном блоке 141 до температуры ниже температуры конденсации воды в потоке. Жидкую воду разделяют в блоке 152 мгновенной сепарации с получением конденсата и сухого полученного газа. Сухой полученный газ направляют в блок 151 удаления CO_2, где CO_2 отделяется в поток отходящего газа, содержащий поток практически чистого CO_2, и выходит из потока очищенного синтез-газа. Поток отходящего газа с практически чистым CO_2 рециркулируют обратно в компрессор CO_2 120 и используют в качестве исходного сырья для указанной реакторной системы 100.

На Фиг. 14 показан вариант осуществления способа аналогично Фигуре 11, включая блок повышения качества, содержащий блок 152 мгновенной сепарации и мембрану 153. Первый полученный газ из указанной реакторной системы 100 охлаждают в теплообменном блоке 141 до температуры ниже температуры конденсации воды в потоке. Жидкую воду разделяют в блоке 152 мгновенной сепарации с получением конденсата и сухого полученного газа. Сухой полученный газ направляют в мембранный блок 153, где в основном CO_2 и H_2 проникают через мембрану с образованием потока отходящего газа и оставляют ретентат из потока очищенного синтез-газа. Поток отходящего газа частично рециркулируют обратно в реакторную систему с помощью специального компрессора 155.

На Фиг. 15 показан вариант осуществления способа аналогично Фигуре 13, включая криогенный блок 159. Поток из блока 151 удаления CO_2 направляют в криогенный блок 159, которая производит поток отходящего газа, в основном состоящий из CH_4 и H_2, и два потока очищенного синтез-газа, один из которых характеризуется высоким содержанием H_2, а другой высоким содержанием CO.

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 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 получения синтез-газа из исходного сырья, содержащего метанол, в присутствии катализатора в условиях реакции крекинга метанола и обратной конверсии водяного газа, при этом указанная реакторная система включает:

- подачу исходного сырья, содержащего метанол и воду;
- структурированный катализатор, предназначенный для катализа реакций крекинга метанола и обратной конверсии водяного газа 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 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, 500 °C путем пропускания электрического тока через указанную макроскопическую структуру, при этом, 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 первого полученного газа, содержащего синтез-газ.

2. Реакторная система по п. 1, **отличающаяся тем,** что указанный структурированный катализатор предназначен для катализа реакций метанизации и парового риформинга.

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, 500°C, предпочтительно, по меньшей мере, 700°C.

4. Реакторная система по любому из предшествующих пунктов, **отличающаяся тем,** что исходное сырье дополнительно содержит CO_2.

5. Реакторная система по любому из предшествующих пунктов, **отличающаяся тем,** что исходное сырье дополнительно содержит H_2, N_2, CH_4 и/или Ar.

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

7. Реакторная система по любому из пп. 1 - 5, **отличающаяся тем,** что расчётное давление корпуса высокого давления находится в диапазоне 30 - 200 бар.

8. Реакторная система по любому из предшествующих пунктов, **отличающаяся тем,** что удельное сопротивление электропроводящего материала находится в диапазоне 10^{-5} Ом·м - 10^{-7} Ом·м

9. 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.

10. Реакторная система по п. 9, **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.

11. Реакторная система по любому из предшествующих пунктов, **отличающаяся тем,** что реакторная система дополнительно включает внутреннюю трубку, находящуюся в отношениях 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 отношениях теплообмена с газом, поступающим над структурированным катализатором.

12. 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.

13. 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.

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

15. 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.

16. 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.

17. 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.

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

второго каталитического материала по ходу процесса перед указанным структурированным катализатором внутри корпуса высокого давления.

19. 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 макроскопической структуры.

20. 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.

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

22. 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.

23. 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.

24. 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.

25. 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.

26. Реакторная система по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что высота реакторной системы составляет 0,5 - 7 м, более предпочтительно 0,5 - 3 м.

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

28. Реакторная система по любому из предшествующих пунктов, **отличающаяся тем,** что каталитически активный материал имеет различные участки, каждый из которых содержит каталитически активный материал с реакционной способностью для различных химических реакций.

29. Реакторная система по любому из предшествующих пунктов, выполненная таким образом, что температура потока продукта на выходе из реакторной системы находится в диапазоне 500 - 1300°C, например, 800 - 1100°C или 850-1050°C.

30. Способ проведения реакций крекинга метанола и обратной конверсии водяного газа исходного сырья, содержащего метанол и воду, с получением синтез-газа в присутствии катализатора в условиях реакции крекинга метанола и обратной конверсии водяного газа, в реакторной системе, включающей корпус высокого давления, в котором расположен структурированный катализатор, предусмотренный для катализа указанной реакции крекинга метанола и обратной конверсии водяного газа 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 и обратной конверсии водяного газа 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, 500 °С, 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, достаточной для вступления исходного сырья в реакцию крекинга метанола и обратной конверсии водяного газа над структурированным катализатором,

- отвод первого полученного газа, содержащего синтез-газ, из реакторной системы.

31. Способ по п. 30, **отличающийся тем,** что указанный структурированный катализатор предназначен для катализа указанной реакции метанизации/парового риформинга.

32. Способ по любому из пп. 30 - 31, **отличающийся тем,** что указанное исходное сырье сжимают до давления 2 - 30 бар.

33. Способ по любому из пп. 30 - 31, **отличающийся тем,** что указанное исходное сырье сжимают до давления 30 - 200 бар.

34. Способ по любому из пп. 30 - 33, **отличающийся тем,** что исходное сырье дополнительно содержит CO_2.

35. Способ по любому из пп. 30 - 34, **отличающийся тем,** что исходное сырье дополнительно содержит H_2, N_2, CH_4 и/или Ar.

36. Способ по любому из пп. 30 - 35, **отличающийся тем,** что, по меньшей мере, часть структурированного катализатора нагревают до температуры, по меньшей мере, 500°C, предпочтительно, по меньшей мере, 700°C.

37. Способ по любому из пп. 30 - 36, дополнительно включающий этап подачи охлаждающего газа через входное отверстие в корпусе высокого давления для обеспечения прохождения охлаждающего газа через, по меньшей мере, один проводник.

38. Способ по любому из пп. 30 - 37, **отличающийся тем,** что первый полученный газ, содержащий синтез-газ из реакторной системы, подают в адиабатический постконвертер, содержащий пятый катализатор, который активен для катализа реакций парового риформинга метана, метанизации и обратной

конверсии водяного газа; и в указанном адиабатическом постконвертере для, по меньшей мере, части потока полученного газа и нагретого газа с высоким содержанием CO_2 обеспечивается возможность вступления в реакцию парового риформинга метана, метанизации и обратной конверсии водяного газа, в результате чего получают второй полученный газ, при этом указанный второй полученный газ представляет собой поток синтез-газа с большим содержанием CO.

39. Способ по п. 38, дополнительно включающий этап нагрева потока газа с большим содержанием CO_2 для образования указанного нагретого потока газа с большим содержанием CO_2 в огневом нагревателе.

40. Способ по п. 38, дополнительно включающий этап нагрева потока газа с большим содержанием CO_2 для образования указанного нагретого потока газа с большим содержанием CO_2 в электрическом нагревателе.

41. Способ по п. 38, дополнительно включающий этап нагрева потока газа с большим содержанием CO_2 для образования указанного нагретого потока газа с большим содержанием CO_2 путем теплообмена с перегретым паром.

42. Способ по п. 38, дополнительно включающий этап нагрева потока газа с большим содержанием CO_2 для образования указанного нагретого потока газа с большим содержанием CO_2 путем теплообмена с, по меньшей мере, частью потока полученного газа, выходящего из адиабатического постконвертера.

43. Способ по любому из пп. 30 - 42, **отличающийся тем,** что способ дополнительно включает этап подачи первого полученного газа или второго полученного газа, содержащего синтез-газ, на блок повышения качества и разделения его на поток очищенного синтез-газа и один или более потоков отходящего газа.

44. Способ по любому из пп. 30 - 43, **отличающийся тем,** что соотношение H_2/CO первого полученного газа или второго полученного газа составляет менее 3, например, менее 2, или, например, менее 1.

45. Способ по любому из пп. 30 - 44, **отличающийся тем,** что способ дополнительно включает этап рециркуляции одного или более потоков отходящего

газа в блоки, расположенные по ходу процесса перед указанным блоком повышения качества.

46. 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 - 29, из первого стабильного состояния (A) реакции во второе стабильное состояние (B) реакции или наоборот; при этом указанный способ включает следующие этапы:

в указанном первом стабильном состоянии (A) реакции:

- подачу указанного исходного сырья в реакторную систему в первом общем потоке, а также
- 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 (A) реакции; и указанный первый полученный газ отводят из реакторной системы;

а также при указанном втором стабильном состоянии (B) 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 (B) 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.

47. Способ по п. 46, **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.

48. Способ по любому из пп. 46 - 47, **отличающийся тем,** что соотношение общего потока исходного газа в указанном первом стабильном состоянии (A) реакции и указанном втором стабильном состоянии (B) реакции (A:B) составляет, по меньшей мере, 1:10.

49. Способ по любому из пп. 46 - 48, **отличающийся тем,** что температура полученного газа на выходе из структурированного катализатора при состоянии B реакции выше на 50°C - 600°C, например, выше на 100°C - 500°C, предпочтительно выше на 150°C - 400°C температуры полученного газа на выходе из структурированного катализатора при состоянии A реакции.

50. Способ по любому из пп. 46 - 49, **отличающийся тем,** что переход от состояния A реакции к состоянию B 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 электрической энергии до указанной второй электрической энергии.

51. Способ по любому из пп. 46 - 50, **отличающийся тем,** что температура полученного газа на выходе из структурированного катализатора при состоянии В реакции не более чем на 50°С выше температуры полученного газа на выходе из структурированного катализатора при состоянии А реакции.

52. Способ по любому из пп. 46 - 51, **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.

53. Способ по любому из пп. 46 - 52, **отличающийся тем,** что температуру полученного газа на выходе измеряют непосредственно под или на поверхности структурированного катализатора, расположенной дальше всего по ходу процесса.

54. Способ по любому из пп. 46 - 53, **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.

55. Способ по любому из пп. 46 - 54, **отличающийся тем,** что переход от состояния А реакции к состоянию В реакции предусматривает подачу второй электрической энергии к структурированному катализатору.

56. Способ по любому из пп. 46 - 55, **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 состояния В реакции на структурированный катализатор.

57. Способ по любому из пп. 46 - 56, **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 состояния В реакции на структурированный катализатор, при этом указанная третья электрическая энергия выше чем вторая электрическая энергия.

Уточненная формула изобретения

(от 08.11.2022г.)

1. Реакторная система для получения синтез-газа из исходного сырья, содержащего метанол, в присутствии катализатора в условиях реакции крекинга метанола и обратной конверсии водяного газа, при этом указанная реакторная система включает:

- подачу исходного сырья, содержащего метанол и воду;
- структурированный катализатор, предназначенный для катализа реакций крекинга метанола и обратной конверсии водяного газа 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 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,

500 °C путем пропускания электрического тока через указанную макроскопическую структуру, при этом, 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 первого полученного газа, содержащего синтез-газ.

2. Реакторная система по п. 1, **отличающаяся тем,** что указанный структурированный катализатор предназначен для катализа реакций метанизации и парового риформинга.

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, 500°C, предпочтительно, по меньшей мере, 700°C.

4. Реакторная система по любому из предшествующих пунктов, **отличающаяся тем,** что исходное сырье дополнительно содержит CO_2.

5. Реакторная система по любому из предшествующих пунктов, **отличающаяся тем,** что исходное сырье дополнительно содержит H_2, N_2, CH_4 и/или Ar.

6. Способ проведения реакций крекинга метанола и обратной конверсии водяного газа исходного сырья, содержащего метанол и воду, с получением синтез-газа в присутствии катализатора в условиях реакции крекинга метанола и обратной конверсии водяного газа, в реакторной системе, включающей корпус высокого давления, в котором расположен структурированный катализатор, предусмотренный для катализа указанной реакции крекинга метанола и обратной

конверсии водяного газа 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 и обратной конверсии водяного газа 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, 500 °С, 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, достаточной для вступления исходного сырья в реакцию крекинга метанола и обратной конверсии водяного газа над структурированным катализатором,

- отвод первого полученного газа, содержащего синтез-газ, из реакторной системы.

7. Способ по п. 6, **отличающийся тем,** что первый полученный газ, содержащий синтез-газ из реакторной системы, подают в адиабатический постконвертер, содержащий пятый катализатор, который активен для катализа реакций парового риформинга метана, метанизации и обратной конверсии водяного газа; и в указанном адиабатическом постконвертере для, по меньшей мере, части потока полученного газа и нагретого газа с высоким содержанием CO_2 обеспечивается возможность вступления в реакцию парового риформинга метана, метанизации и обратной конверсии водяного газа, в результате чего получают второй полученный газ, при этом указанный второй полученный газ представляет собой поток синтез-газа с большим содержанием CO.

8. Способ по любому из пп. 6 - 7, **отличающийся тем,** что способ дополнительно включает этап подачи первого полученного газа или второго полученного газа, содержащего синтез-газ, на блок повышения качества и разделения его на поток очищенного синтез-газа и один или более потоков отходящего газа.

9. Способ по п. 8, **отличающийся тем,** что способ дополнительно включает этап рециркуляции одного или более потоков отходящего газа в блоки, расположенные по ходу процесса перед указанным блоком повышения качества.

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 - 5, из первого стабильного состояния (A) реакции во второе стабильное состояние (B) реакции или наоборот; при этом указанный способ включает следующие этапы:

в указанном первом стабильном состоянии (A) 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,

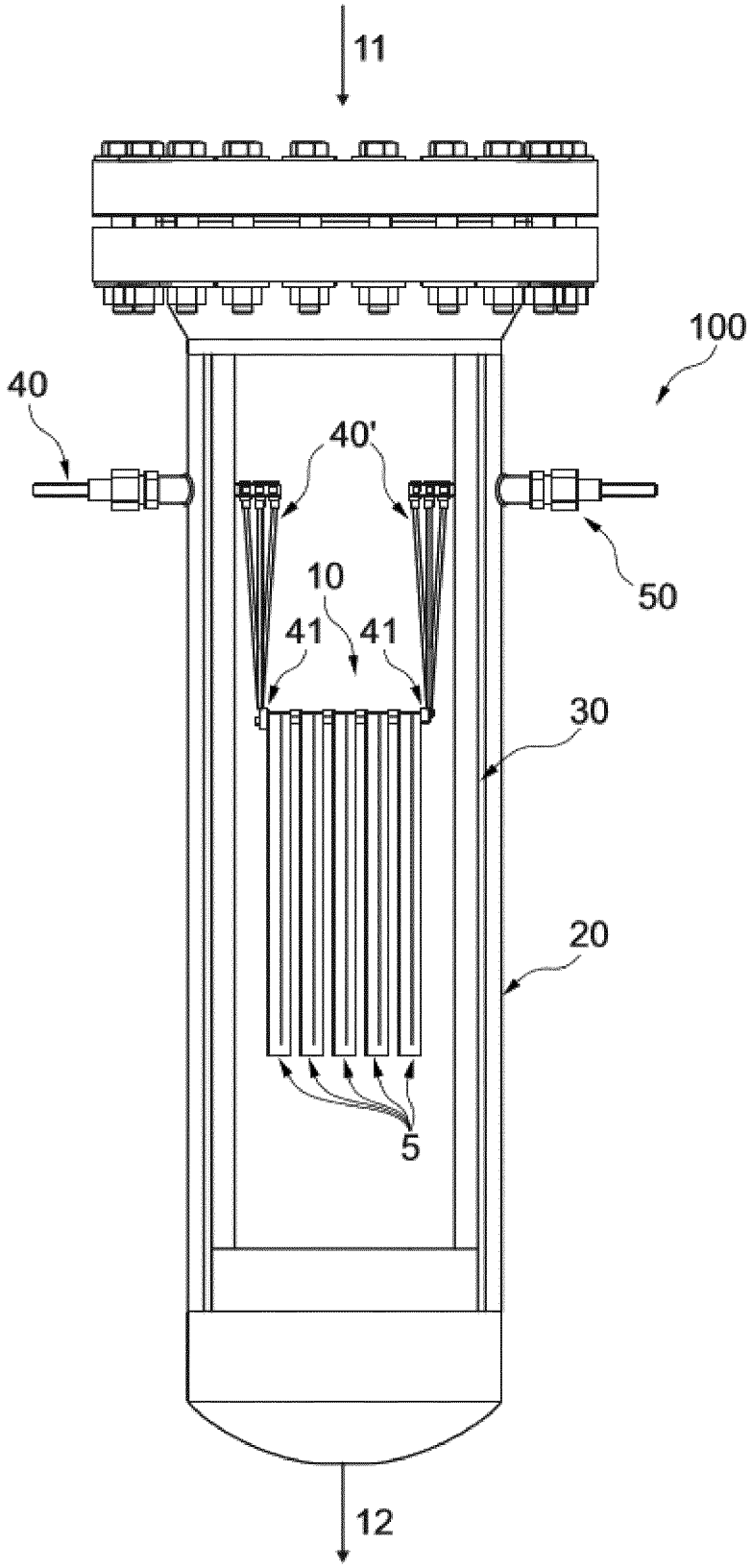
в результате чего осуществляется нагрев, по меньшей мере, части структурированного катализатора до первой температуры, при которой указанное исходное сырье превращается в смесь первого полученного газа над указанным структурированным катализатором при указанном первом стабильном состоянии (A) реакции;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

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

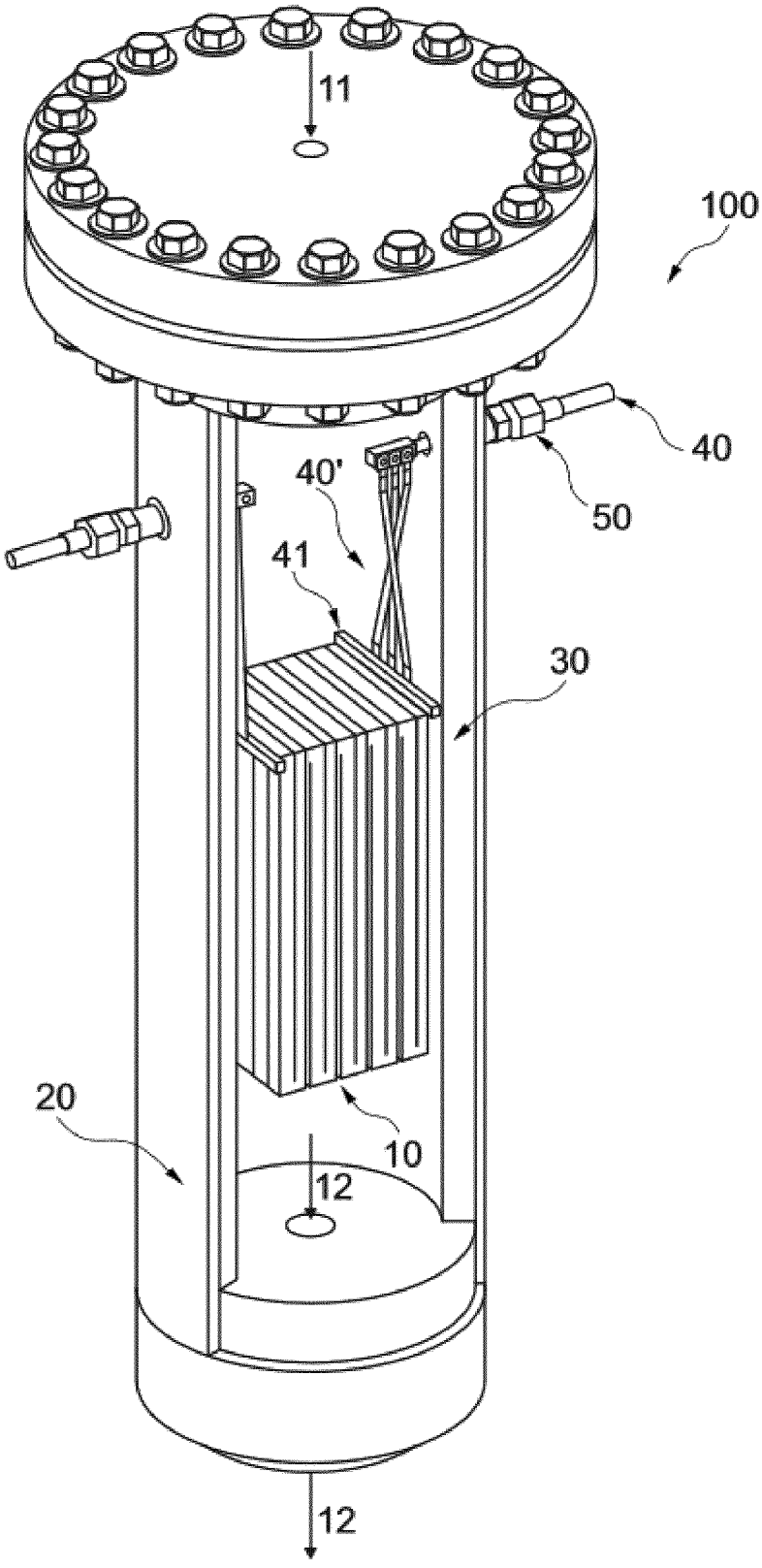
- подачу указанного исходного сырья в реакторную систему во втором общем потоке,
- подачу второй электрической энергии через электропроводники, соединяющие источник электропитания, расположенный снаружи указанного корпуса высокого давления, на указанный структурированный катализатор, обеспечивая прохождения 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 (B) реакции; и указанный второй полученный газ отводят из реакторной системы;

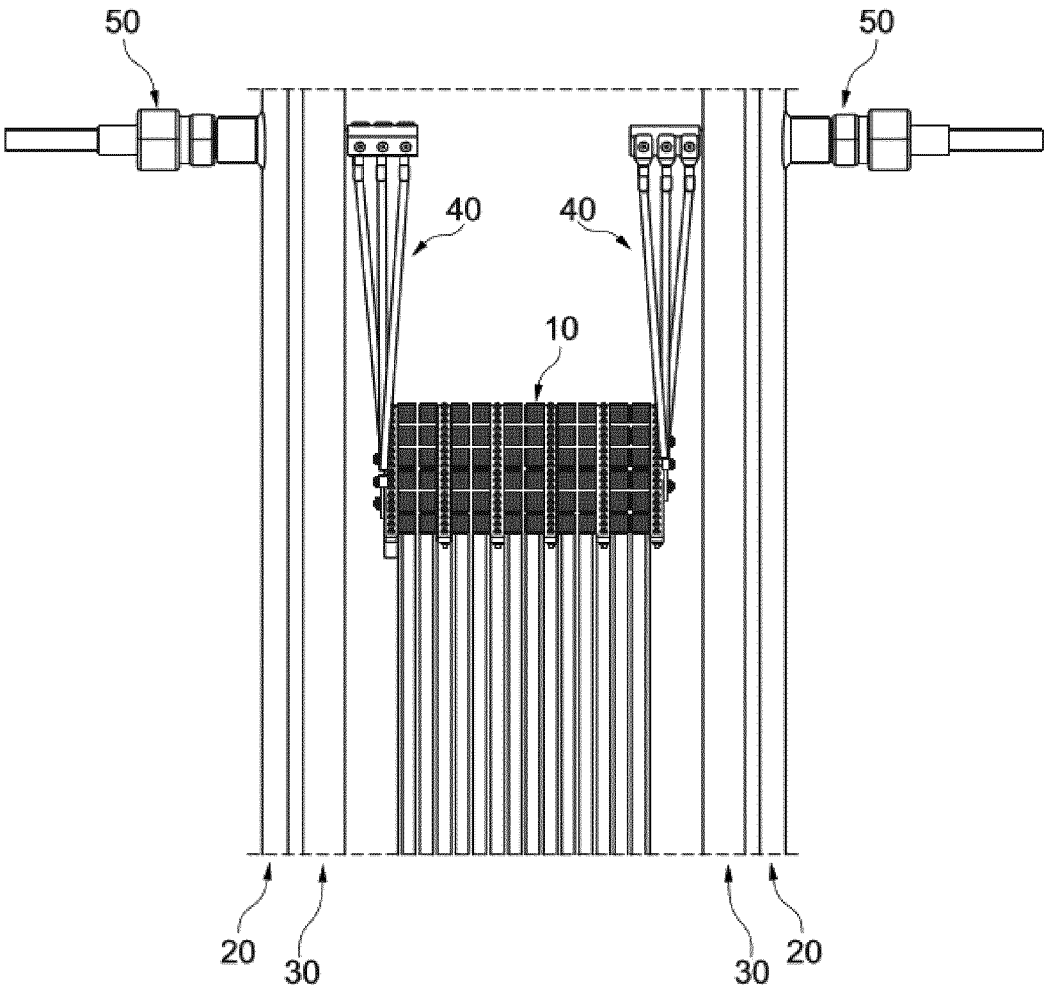
причем указанная вторая электрическая энергия выше чем указанная первая электрическая энергия; и/или указанный второй общий поток выше, чем указанный первый общий поток.



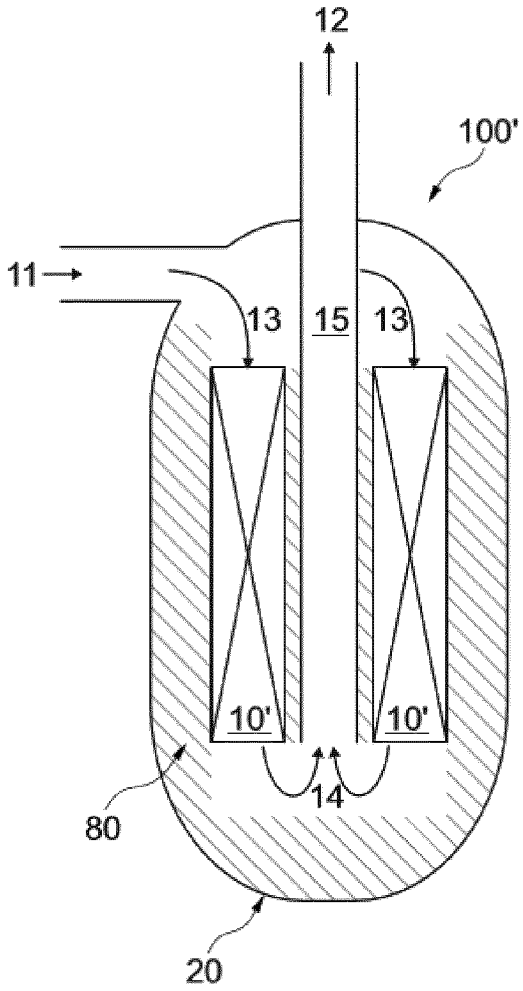
Фиг. 1а



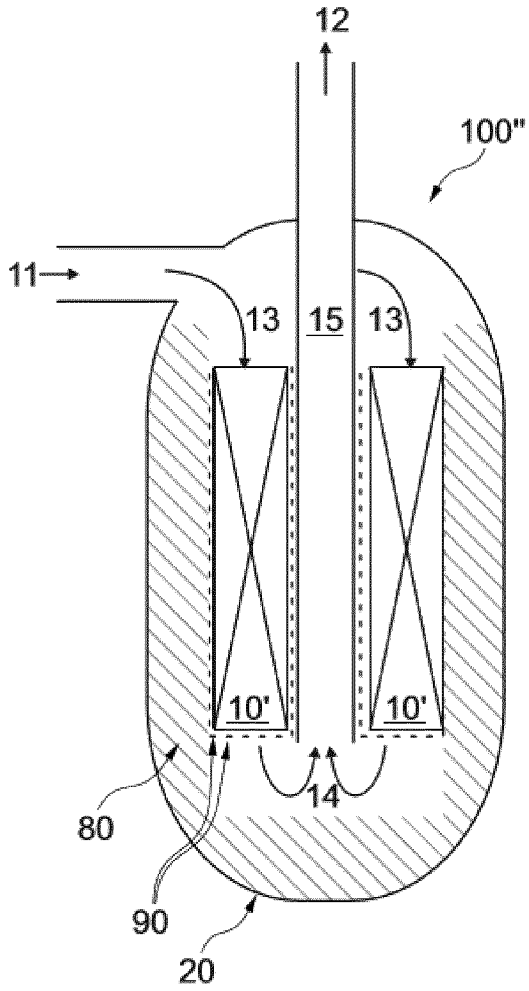
Фиг. 1b



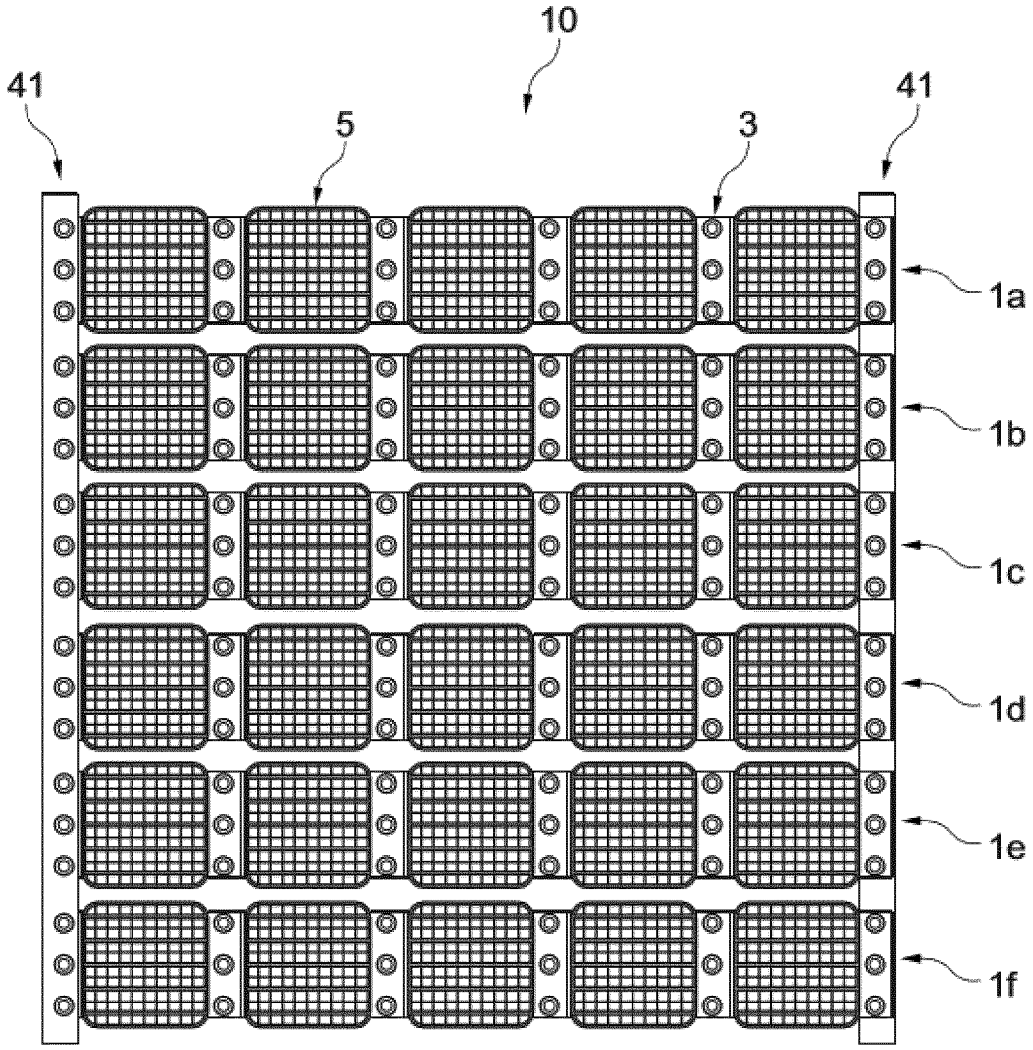
Фиг. 2



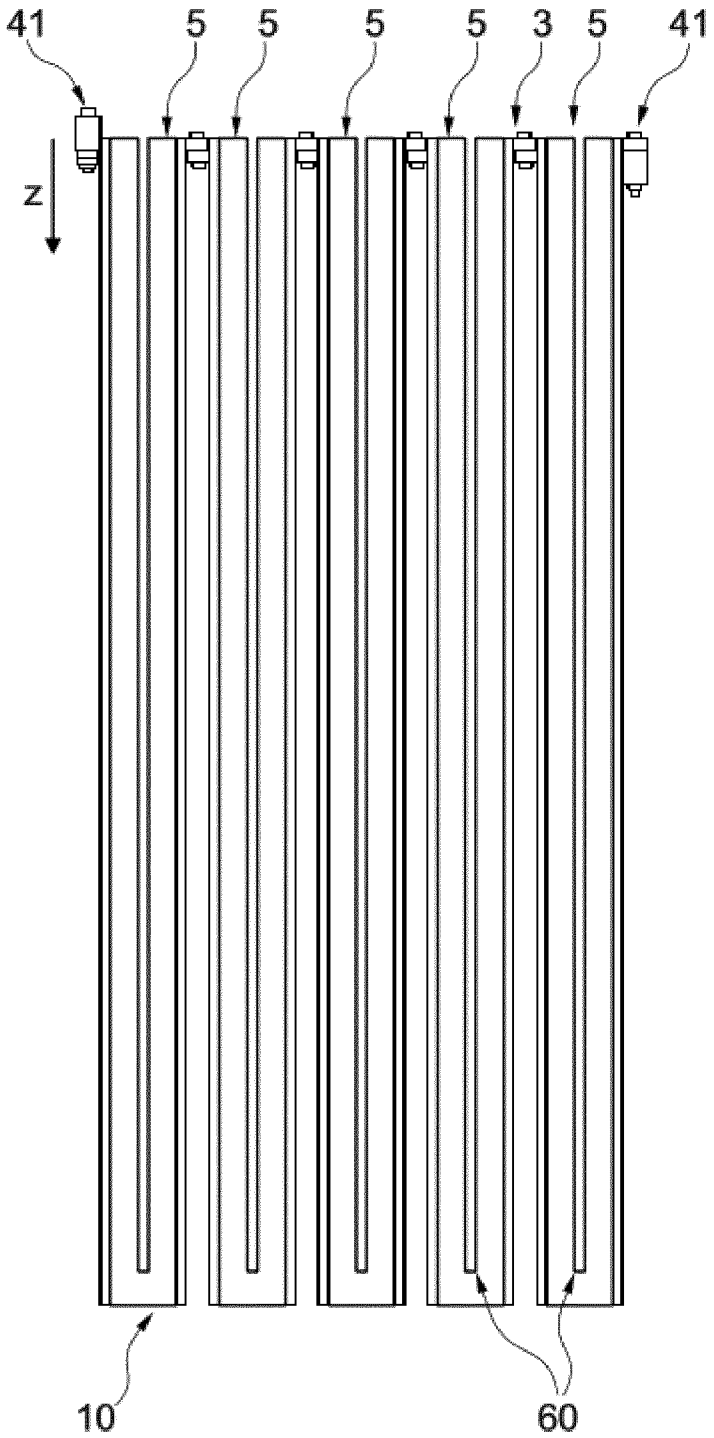
Фиг. 3a



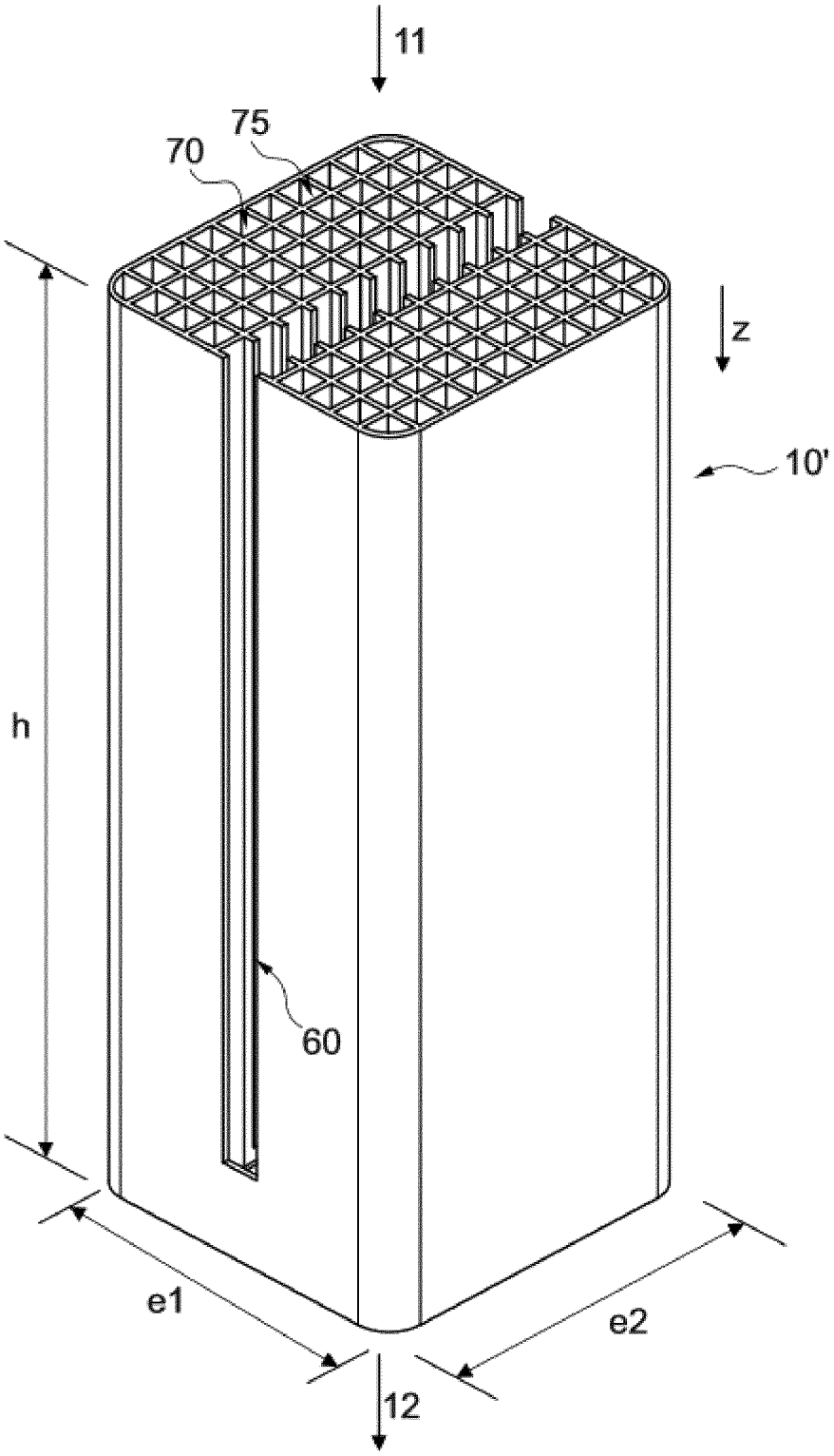
Фиг. 3b



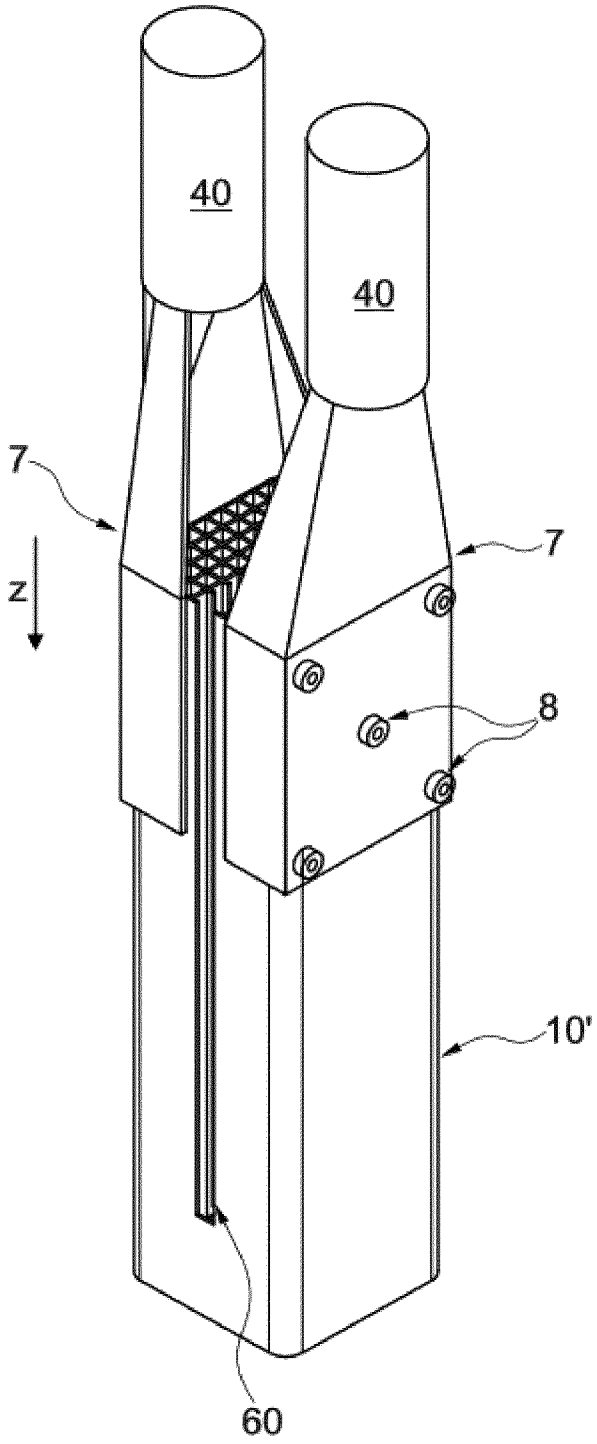
Фиг. 4



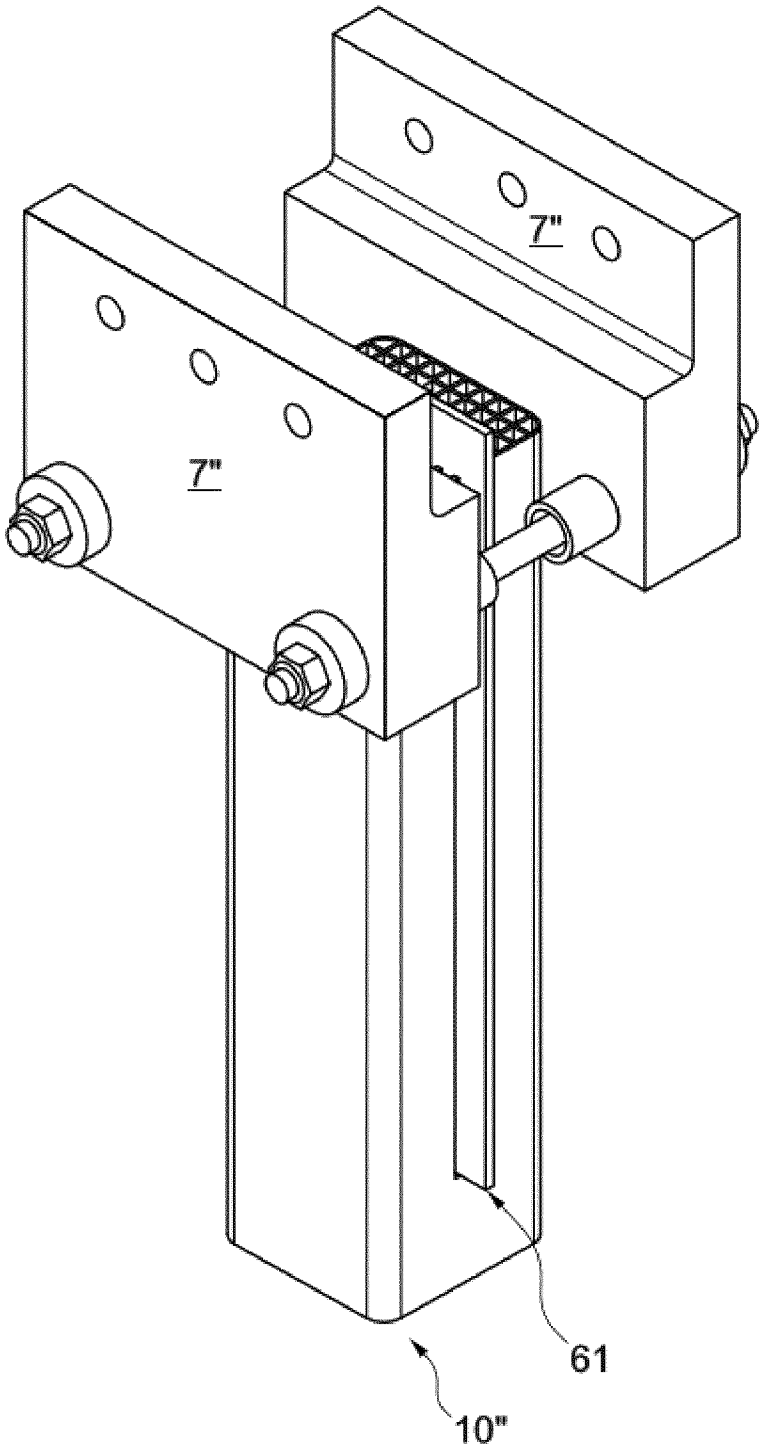
Фиг. 5



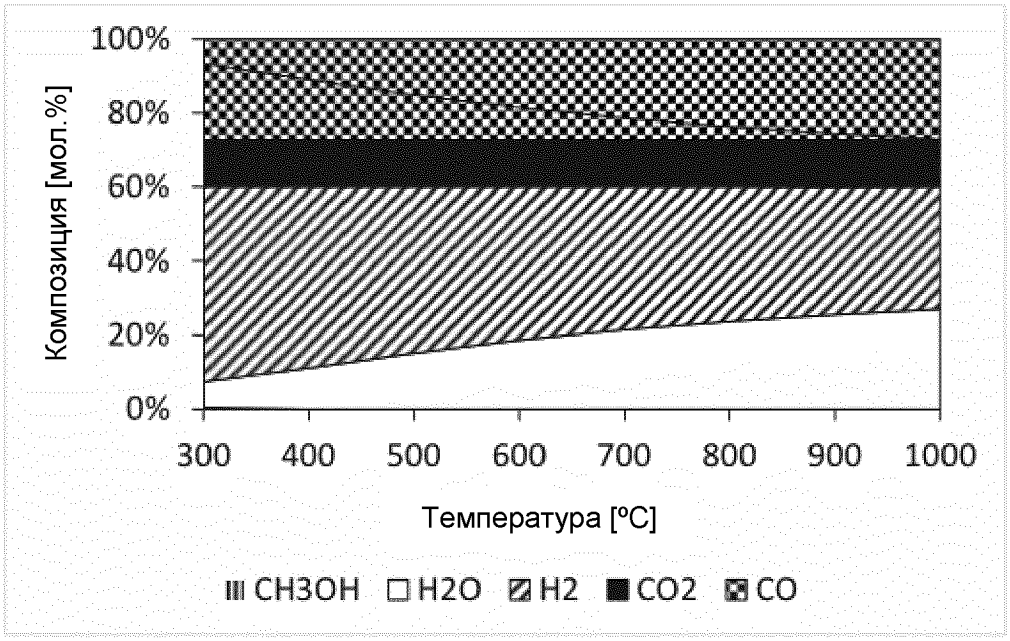
Фиг. 6



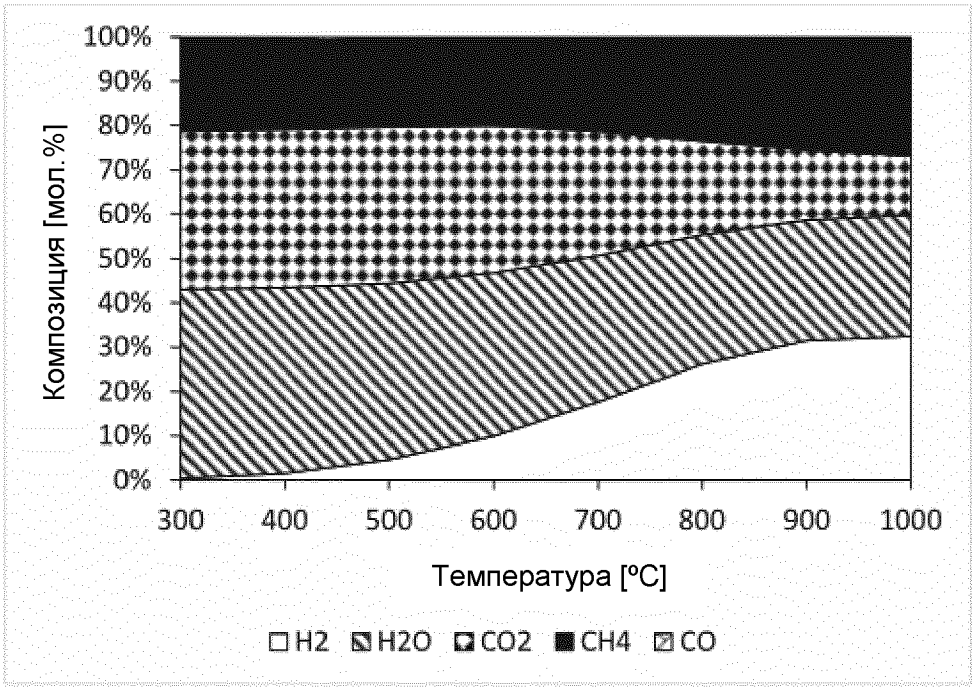
Фиг. 7



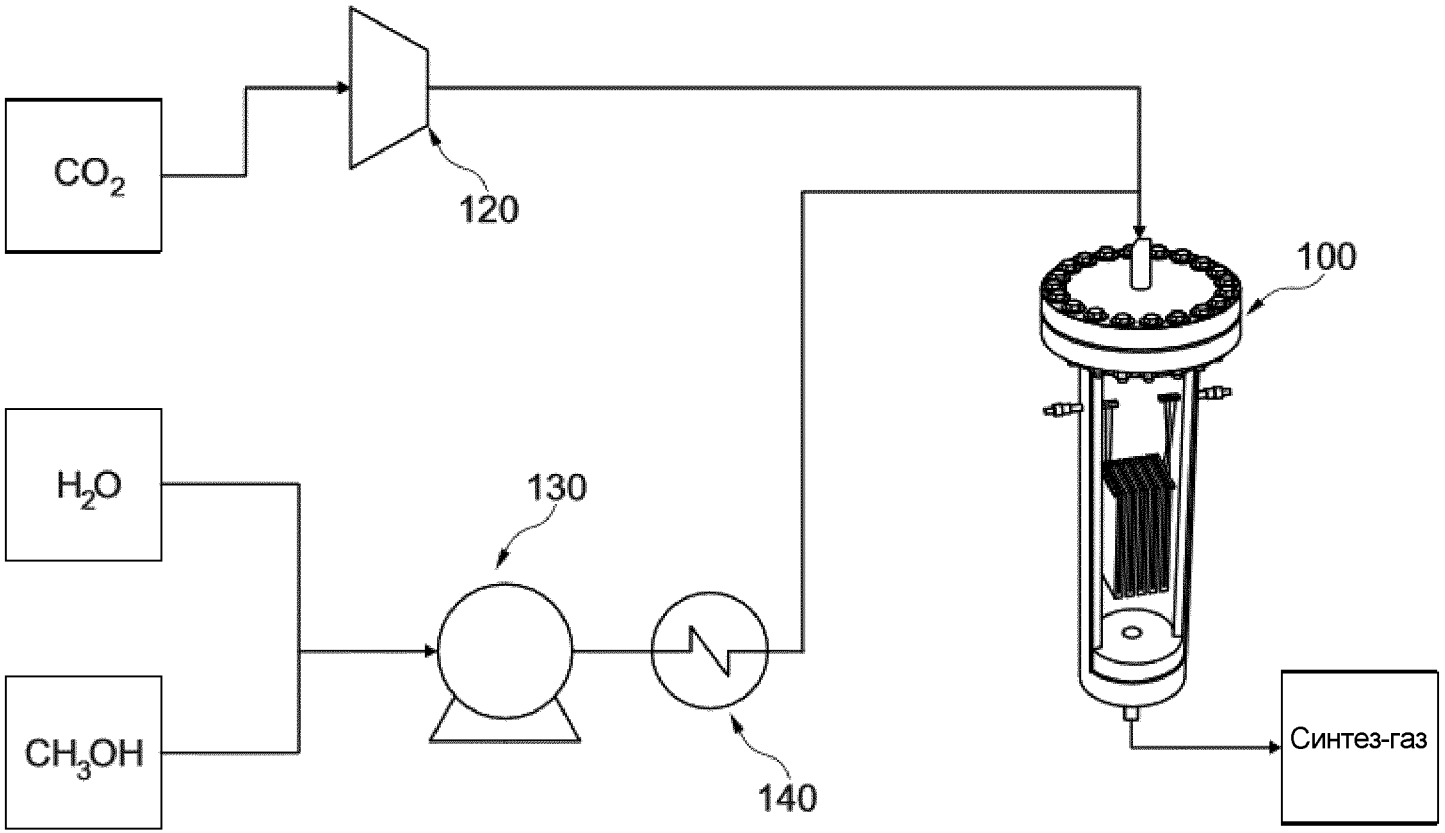
Фиг. 8


100%
80%
60%
40%
20%
0%
Композиция [мол.%]
300
400
500
600
700
800
900
1000
Температура [ºC]
CH3OH
H2O
H2
CO2
CO

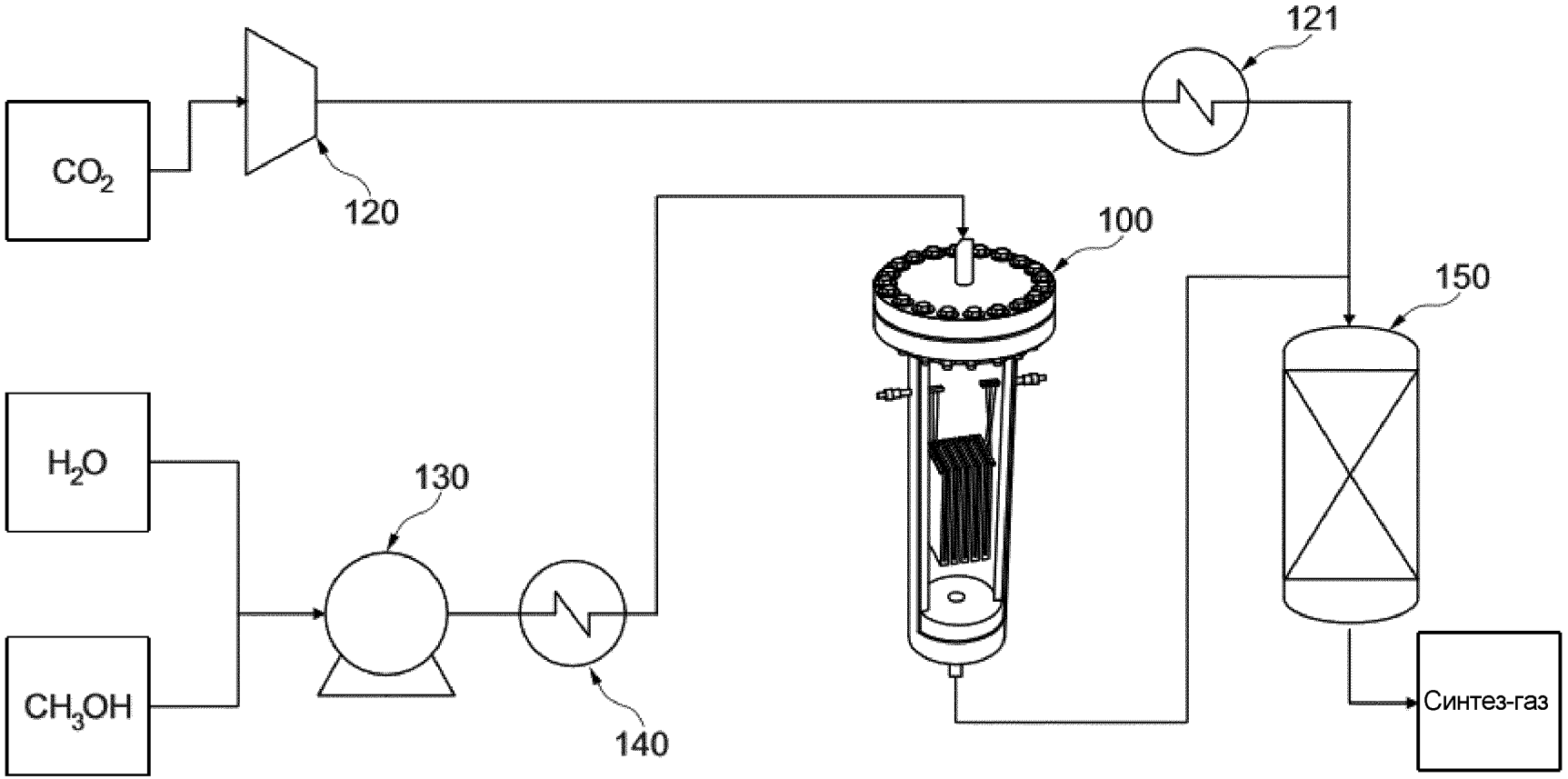
Фиг. 9


100%
90%
80%
70%
60%
50%
40%
30%
20%
10%
0%
Композиция [мол.%]
300
400
500
600
700
800
900
1000
Температура [ºC]
H2
H2O
CO2
CH4
CO

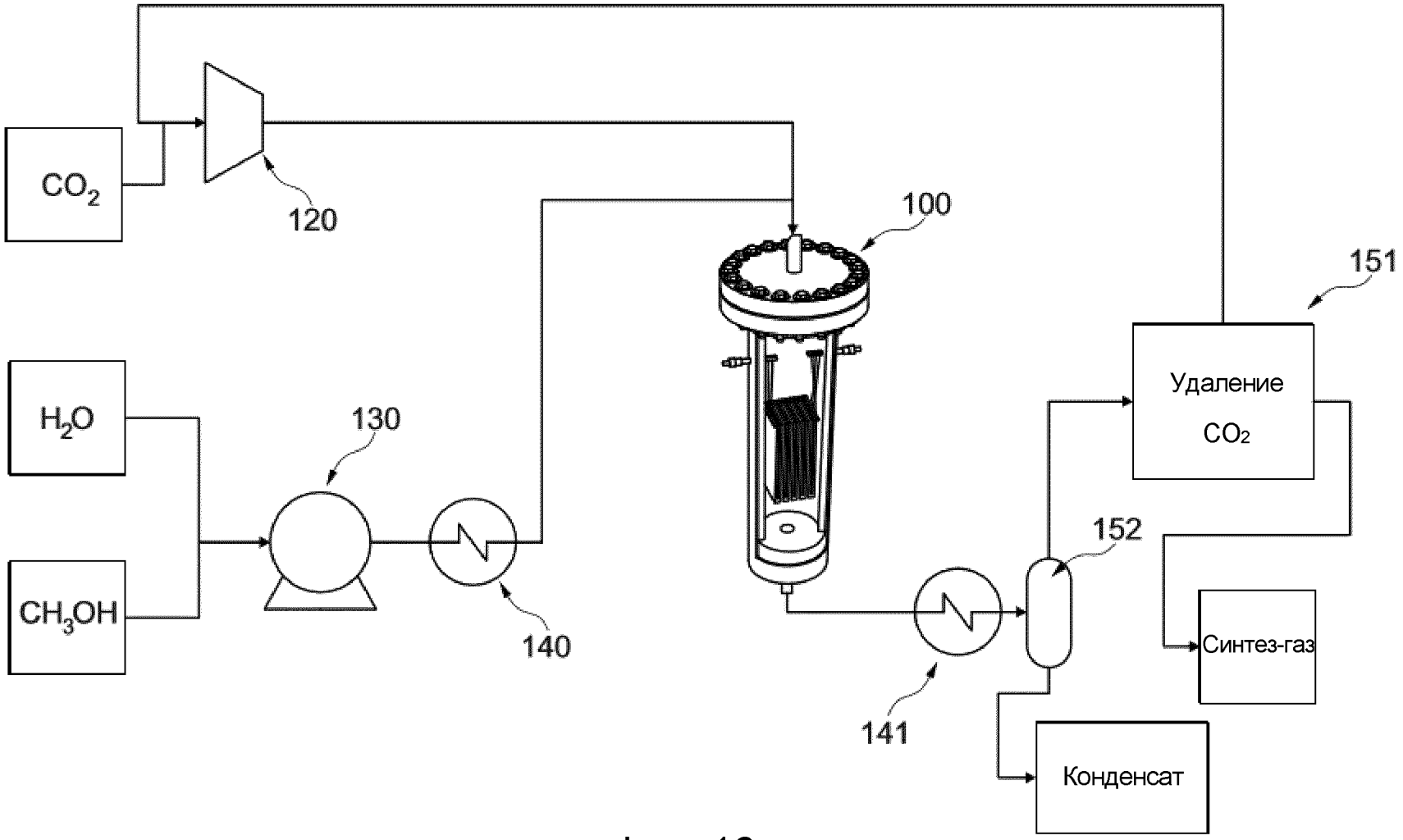
Фиг. 10



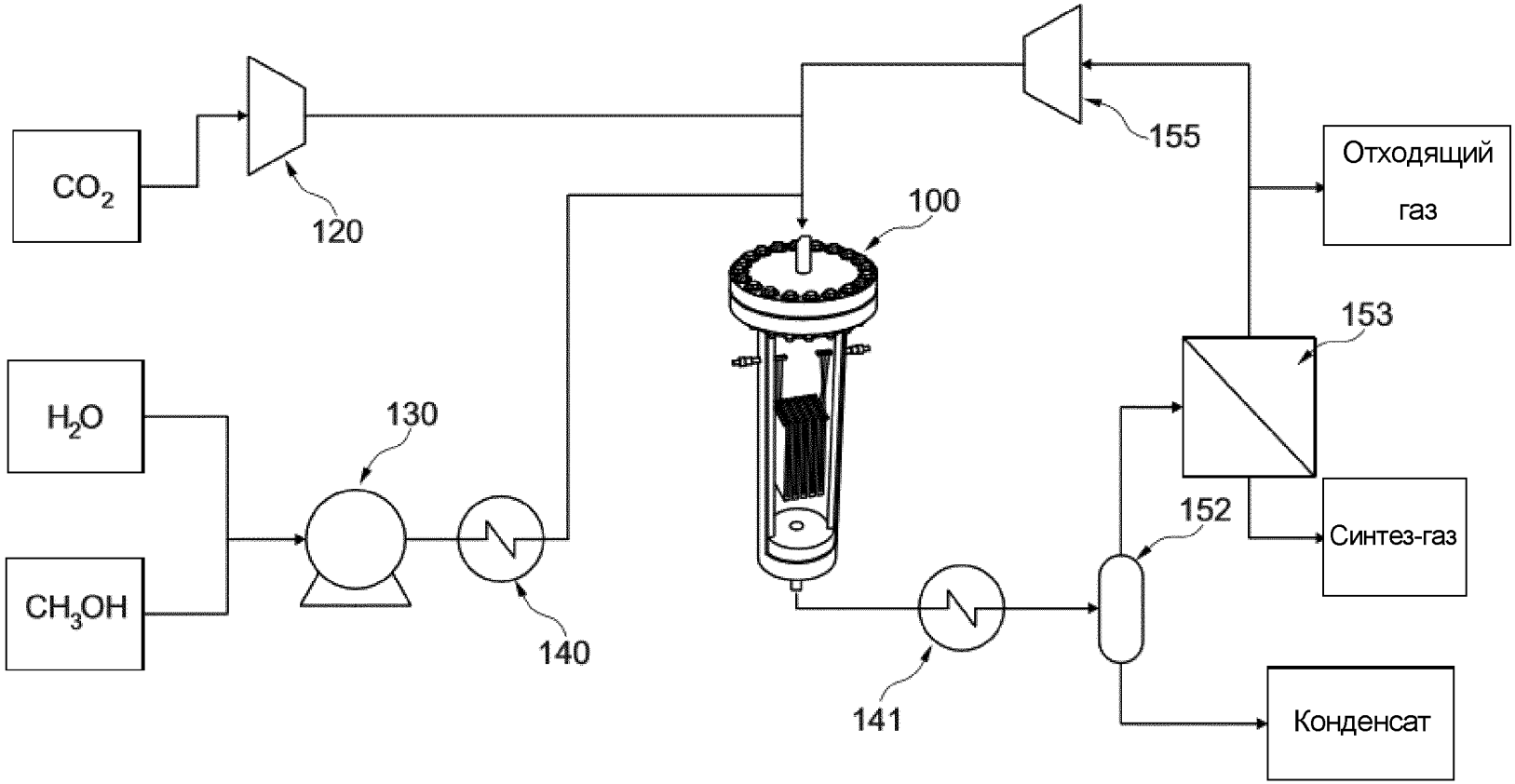
Фиг. 11



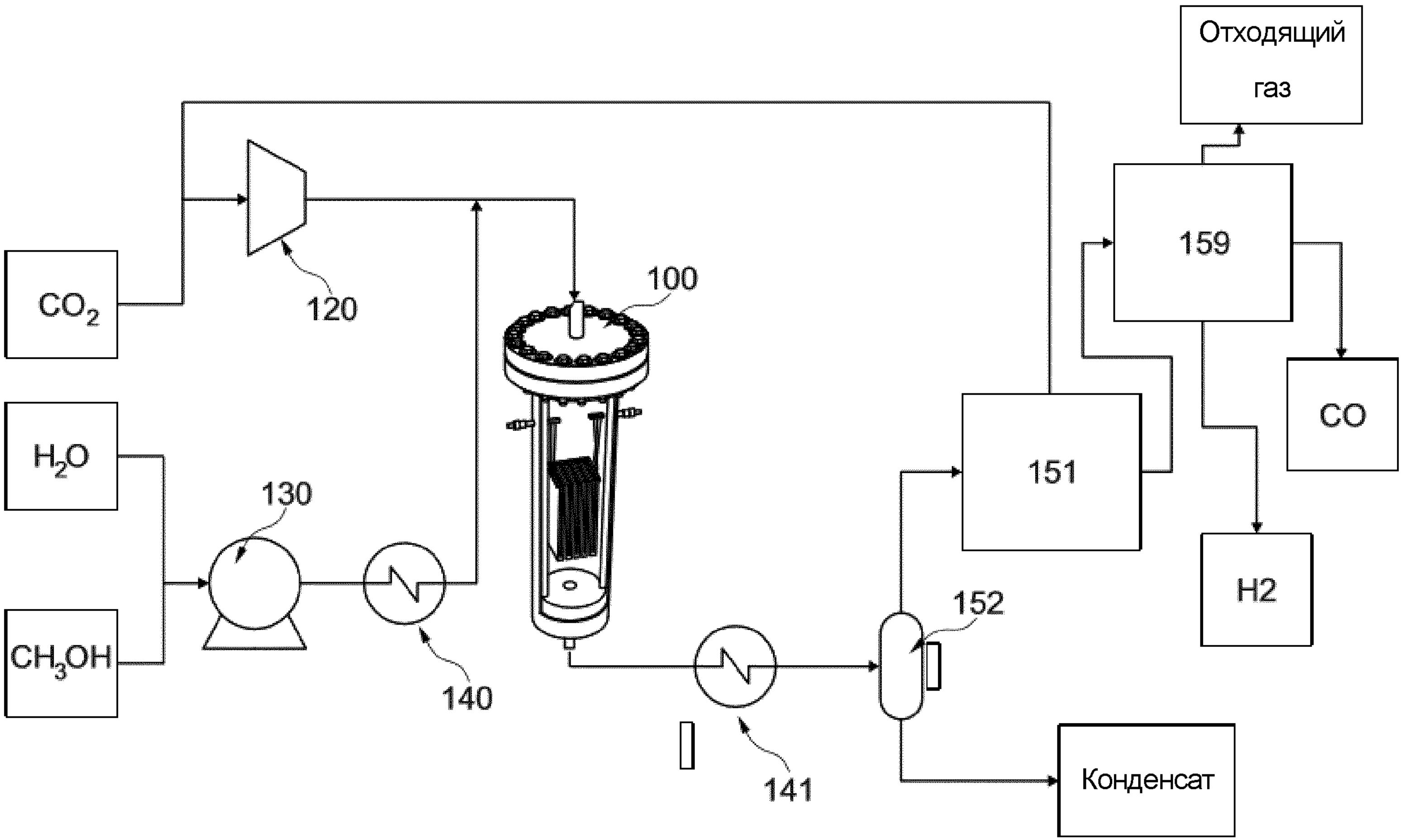
Фиг. 12


CO_2
120
100
151
H_2O
130
Удаление
CO_2
CH_3OH
140
152
Синтез-газ
141
Конденсат

Фиг. 13


CO_2
120
155
Отходящий газ
100
153
H_2O
130
CH_3OH
140
152
Синтез-газ
141
Конденсат

Фиг. 14


Отходящий газ
159
CO
151
H2
CO_2
120
100
H_2O
130
CH_3OH
140
141
152
Конденсат

Фиг. 15