

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 043770

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.06.21

(21) Номер заявки
202291569

(22) Дата подачи заявки
2020.12.03

(51) Int. Cl. *B01J 12/00* (2006.01)
B01J 8/02 (2006.01)
C10L 3/08 (2006.01)

(54) РЕАКТОР ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА С ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ НАГРЕВОМ

(31) 19213432.8; 20201817.2

(32) 2019.12.04; 2020.10.14

(33) EP

(43) 2022.10.03

(86) PCT/EP2020/084408

(87) WO 2021/110806 2021.06.10

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ХАЛЬДОР ТОПСЁЭ А/С (DK)

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

(74) Представитель:
Беляева Е.Н. (BY)

(56) US-A1-2015129805
WO-A1-201911026
WO-A1-0076651
WO-A1-2019110268
WO-A1-2019110265

(57) Изобретение касается реакторной системы и способа проведения реакции обратной конверсии водяного газа исходного сырья, содержащего CO₂ и H₂, в первый полученный газ, содержащий CO, причем параллельно с реакцией обратной конверсии водяного газа происходит реакция метанизации, и причем тепло для эндотермической реакции обратной конверсии водяного газа обеспечивается путем нагрева сопротивлением.

B1

043770

043770
B1

Область техники

Настоящее изобретение касается реакторной системы и способа производства газа из исходного сырья, содержащего CO_2 и H_2 , в присутствии катализатора в условиях реакции обратной конверсии водяного газа.

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 также в представленной на рассмотрение патентной заявке РСТ/EP2019/062424.

Кроме того, в настоящее время существует большой интерес к процессам, способным улавливать и утилизировать углекислый газ, таким как реакция обратной конверсии водяного газа, с целью снижения выбросов углекислого газа в атмосферу. В связи с этим в настоящее время имеется острая потребность в улучшенных реакторах и способах проведения реакции обратной конверсии водяного газа. Полученный синтез-газ может быть использован в различных областях, включая метанол и синтетическое топливо, например, посредством синтеза Фишера-Тропша.

Краткое изложение сущности изобретения

Таким образом, в первом аспекте предоставлена реакторная система для проведения реакции обратной конверсии водяного газа для производства первого полученного газа, содержащего CO , из исходного сырья, содержащего CO_2 и H_2 , при этом указанная реакторная система включает:

подачу исходного сырья, содержащего CO_2 и H_2 ;

структурированный катализатор, содержащий макроскопическую структуру из электропроводящего материала и каталитически активного материала, способного катализировать как реакцию обратной конверсии водяного газа, так и реакцию метанизации;

структурированный катализатор, выполненный с возможностью функционирования при такой температуре и давлении, что происходит как реакция обратной конверсии водяного газа, так и реакция метанизации;

корпус высокого давления, в котором расположен указанный структурированный катализатор, при этом указанный корпус высокого давления включает входное отверстие для подачи указанного исходного сырья и выходное отверстие для отвода полученного газа, причем указанное входное отверстие расположено таким образом, что указанное 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 выполнен с возможностью 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 второй части указанных по меньшей мере двух проводников;

выходное отверстие для отвода первого полученного газа, содержащего CO .

В еще одном аспекте изобретение предусматривает способ преобразования исходного сырья, содержащего CO_2 и H_2 , в первый полученный газ, содержащий CO , в реакторной системе, включающей корпус высокого давления, в котором расположен структурированный катализатор, включающий макроскопическую структуру из электропроводящего материала и каталитически активный материал; причем в указанной реакторной системе между указанным структурированным катализатором и указанным корпусом высокого давления предусмотрен теплоизоляционный слой; причем указанный способ включает следующие этапы:

предоставление сжатого исходного сырья;

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

занного структурированного катализатора;

использование каталитически активного материала, способного катализировать как реакцию обратной конверсии водяного газа, так и реакцию метанизации;

обеспечение проведения реакции обратной конверсии водяного газа исходного сырья над структурированным катализатором при такой температуре и давлении, что происходит как реакция обратной конверсии водяного газа, так и реакция метанизации;

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 структурированного катализатора до температуры по меньшей мере 500°C , 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, в результате чего осуществляется нагрев по меньшей мере части структурированного катализатора до температуры, достаточной для проведения реакции обратной конверсии водяного газа исходного сырья над структурированным катализатором;

отвод первого полученного газа, содержащего CO , из реакторной системы.

В еще одном аспекте предоставлен способ быстрого перевода реакции обратной конверсии водяного газа исходного сырья, содержащего CO_2 и H_2 , 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, обеспечивая прохождение первого электрического тока через указанный электропроводящий материал,

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

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

подачу указанного исходного сырья в реакторную систему во втором общем потоке,

подачу второй электрической энергии через электропроводники, соединяющие источник электропитания, расположенный снаружи указанного корпуса высокого давления, на указанный структурированный катализатор, обеспечивая прохождение второго электрического тока через указанный электропроводящий материал,

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

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

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

Описание фигур

На фиг. 1а представлен поперечный разрез реакторной системы согласно изобретению со структурированным катализатором, включающим набор макроскопических структур, в соответствии с одним вариантом осуществления изобретения.

На фиг. 1б показана реакторная система, представленная на фиг. 1а, с удаленной частью корпуса высокого давления и теплоизоляционного слоя.

На фиг. 2 представлен увеличенный вид части реакторной системы.

На фиг. 3а и 3б 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 CO_2 и H_2 при реакции обратной конверсии водяного газа и метанирования в виде функции температуры при давлении 29 бар и.д. с применением в качестве исходного сырья 33,3% CO_2 и 66,67% H_2 .

На фиг. 10 показан вариант осуществления способа, включая реакторную систему и приготовление исходного сырья.

На фиг. 11 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. 12 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. 13 показан вариант осуществления способа, включая приготовление исходного сырья, реакторную систему, блок повышения качества, включающий мгновенную сепарацию и удаление CO_2 , а также криогенный блок и рециркуляцию потока отходящих газов.

На фиг. 14 показаны экспериментальные данные испытания с использованием варианта осуществления реакторной системы согласно изобретению.

На фиг. 15 показаны данные моделирования, моделирующие вариант осуществления реакторной системы согласно изобретению.

На фиг. 16а показаны данные моделирования, моделирующие вариант осуществления реакторной системы согласно изобретению.

На фиг. 16b показаны данные моделирования, моделирующие вариант осуществления реакторной системы согласно изобретению.

На фиг. 17 показаны данные моделирования, моделирующие вариант осуществления реакторной системы согласно изобретению.

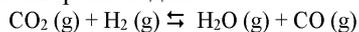
На фиг. 18 показаны экспериментальные данные испытания с использованием варианта осуществления реакторной системы согласно изобретению.

Подробное описание изобретения

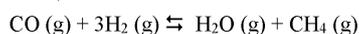
Электрический нагрев представляет собой способ быстрого нагрева катализатора реакции обратной конверсии водяного газа с возможностью производства синтез-газа по необходимости. Это позволяет быстро производить синтез-газ, например, на химических заводах для обеспечения других химических реакций из этих молекул. Примеры таких реакций включают метанол, 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 источников ВИЭ как ветро- и солнечная энергетика.

Настоящая технология описывает, как реактор с электрическим нагревом может быть использован для решения задачи производства синтез-газа из CO_2 и H_2 , обладая при этом компактной конструкцией и возможностью эксплуатации по необходимости в условиях реакции метанизации и обратной конверсии водяного газа.

Используют реакцию обратной конверсии водяного газа:



В комбинации с реакцией метанизации:



Как правило, может быть использован катализатор с каталитически активным материалом, содержащим никель (Ni) или благородные металлы.

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

газа.

Настоящее изобретение касается реакторной системы для проведения реакции обратной конверсии водяного газа для производства первого полученного газа, содержащего CO, из исходного сырья, содержащего CO₂ и H₂, при этом указанная реакторная система включает:

подачу исходного сырья, содержащего CO₂ и H₂;

структурированный катализатор, включающий макроскопическую структуру из электропроводящего материала и каталитически активного материала, способного катализировать как реакцию обратной конверсии водяного газа, так и реакцию метанизации;

структурированный катализатор, выполненный с возможностью функционирования при такой температуре и давлении, что происходит как реакция обратной конверсии водяного газа, так и реакция метанизации;

корпус высокого давления, в котором расположен указанный структурированный катализатор, при этом указанный корпус высокого давления включает входное отверстие для подачи указанного исходного сырья и выходное отверстие для отвода полученного газа, причем указанное входное отверстие расположено таким образом, что указанное исходное сырье поступает в первую часть указанного структурированного катализатора, а указанный полученный газ выходит из второй части указанного структурированного катализатора;

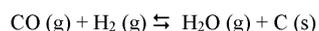
теплоизоляционный слой между указанным структурированным катализатором и указанным корпусом высокого давления;

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 выполнен с возможностью 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 второй части указанных по меньшей мере двух проводников;

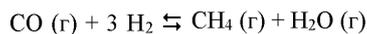
выходное отверстие для отвода первого полученного газа, содержащего CO.

В реакциях обратной конверсии водяного газа ранее целью было ограничить протекание метанизации параллельно с реакцией обратной конверсии водяного газа, которая обычно затруднена при переходе к температурам выше 500°C, когда кинетика реакции метанизации увеличивается на катализаторах, традиционно не реагирующих при такой реакции. Такая метанизация является нежелательной побочной реакцией, которая снижает выход технологического газа, и обычно принимаются попытки избежать или максимально уменьшить метанизацию. Настоящее изобретение построено на признании того, что в типе реактора, который используют в настоящем изобретении, можно проводить реакцию обратной конверсии водяного газа при такой высокой температуре, что больше нет необходимости избегать реакции метанизации, поскольку любой образующийся метан впоследствии будет преобразован в водород, CO₂ и CO в рамках обратной реакции метанизации. Настоящее изобретение также основано на признании того, что предварительным условием для появления такой возможности, является использование катализатора, способного катализировать как обратную конверсию водяного газа, так и метанизацию.

Основным аспектом реактора обратной конверсии водяного газа является облегчение превращения CO₂ в CO без дальнейшего превращения CO в углерод. Этот углерод может быть представлен углеродом, образовавшимся как на катализаторе, так и в металлических деталях, так называемое металлическое запыливание. Основными реакциями образования углерода, которые следует учитывать при преобразовании CO₂ в CO, являются реакция Будуара и реакции восстановления CO, соответственно представленные в следующем виде:



Обе реакции являются экзотермическими и поэтому предпочтительны при более низких температурах. Реакция восстановления CO может оказаться особенно серьезной проблемой при обеспечении режима реакции обратной конверсии водяного газа, поскольку целью реактора обратной конверсии водяного газа является практически полное отсутствие H₂O в сырье, поскольку это снижает потенциал конверсии в соответствии с реакцией обратной конверсии водяного газа. Однако это также указывает на высокую вероятность образования углерода в первой части реактора обратной конверсии водяного газа в результате реакции восстановления CO, поскольку сочетание высокого парциального давления H₂ и низкого парциального давления H₂O создает большую движущую силу для этой реакции. В этой связи преимуществом является возможность параллельного протекания реакции метанизации по следующей схеме реакции:



Как видно, эта реакция снижает парциальное давление образующегося СО и одновременно увеличивает парциальное давление H_2O , причем оба аспекта эффективно снижают возможность протекания реакции восстановления СО. Кроме того, риск образования углерода на катализаторе в результате реакции восстановления СО снижается в том случае, когда также имеет место реакция метанизации, поскольку механизм каталитической реакции в перспективе адсорбированных атомов углерода является промежуточным звеном в схеме реакции метанизации (как описано в работе H.S. Bengaard, J.K. Nørskov, J. Sehested, B.S. Clausen, L.P. Nielsen, A.M. Molenbroek, J.R. Rostrup-Nielsen, "Steam Reforming and Graphite Formation on Ni Catalysts" (Х.С. Бенгаард, Дж.К. Норсков, Дж. Сехестед, Б.С. Клаузен, Л.П. Нильсен, А.М. Моленбрук, Дж.Р. Роструп-Нильсен, "Паровой риформинг и образование графита на никелевых катализаторах"), журнал "Journal of Catalysis", том 209, выпуск 2, 2002, стр. 365-384). Это означает, что любые образовавшиеся атомы углерода вместо полимеризации до углеродного слоя на поверхности катализатора могут гидрогенизироваться до метана. Это дает преимущество при разработке функционального катализатора. И наконец, прямоточное протекание процесса метанизации в реакторе обратной конверсии водяного газа приводит к высвобождению химической энергии для нагрева системы, и в результате этого повышается температура, поскольку метанизация является экзотермическим процессом. Поскольку реакция восстановления СО также является экзотермической, повышение температуры, создаваемое реакцией метанизации, приводит к снижению потенциала реакции восстановления СО, и после того, как температура повысится до определенного уровня, потенциал для реакции восстановления СО будет полностью отсутствовать. Этот точный уровень будет зависеть от конкретной концентрации реагента, температуры на входе и давления, но обычно будет находиться в диапазоне 600-800°C, выше которого реакция восстановления СО протекать не будет. Следует обратить внимание, что экзотермия, создаваемая реакцией метанизации, будет обеспечивать самый высокий рост температуры в активном центре катализаторов на поверхности структурированного катализатора, который также является местом, где может происходить образование углерода. Следовательно, этот экзотермический эффект оказывает выраженное положительное воздействие на снижение потенциала образования углерода.

В целом, конфигурация изобретения позволяет облегчить реакцию обратной конверсии водяного газа и реакцию метанизации в реакторной системе без возникновения побочной реакции образования углерода на катализаторе и на металлических поверхностях, поскольку реакция метанизации парадоксальным образом препятствует этому. Конкретная конфигурация реакторной системы позволяет повысить относительно низкую температуру на входе до очень высокой температуры полученного газа на уровне более 500°C, предпочтительно более 800°C и даже более предпочтительно более 900°C или 1000°C. Это означает, что метан, образующийся в результате реакции метанизации, будет находиться в первой части реактора, но при превышении температуры около 600-800°C этот метан начнет превращаться обратно в продукт CO_2 и H_2 в ходе реакции обратной метанизации. Эта конфигурация безусловно позволяет удалить некоторое количество СО и произвести некоторое количество H_2O внутри слоя катализатора в температурном диапазоне, в котором восстановление СО представляется сложной задачей, но затем позволяет восстановить СО в высокотемпературной зоне с низким углеродным потенциалом или при его полном отсутствии. Фактически, использование высокой температуры полученного газа означает, что конечный продукт может поставляться с очень низкой концентрацией метана, несмотря на то, что метан имеет пиковую концентрацию где-то вдоль реакционной зоны. В одном из вариантов осуществления реакторная система работает без метана или с очень небольшим его количеством в сырье и с очень небольшим количеством метана в газовом продукте, но с пиком концентрации метана внутри реакционной зоны выше, чем в сырье и/или в полученном газе. В некоторых случаях эта пиковая концентрация метана внутри реакционной зоны может быть на порядок выше, чем концентрации метана на входе и выходе.

В одном из вариантов осуществления реакторной системы согласно изобретению структурированный катализатор имеет первую реакционную зону, расположенную наиболее близко к первой части указанного структурированного катализатора, отличающегося тем, что первая реакционная зона имеет общую экзотермическую реакцию, а вторая реакционная зона расположена ближе всего ко второй части указанного структурированного катализатора, отличающегося тем, что вторая реакционная зона имеет общую эндотермическую реакцию. Предпочтительно указанная первая реакционная зона имеет протяженность от 5 до 60% длины структурированного катализатора от его первой до второй части. Здесь под реакционной зоной понимается объем реакторной системы, катализирующий реакции метанизации и обратной конверсии водяного газа, согласно оценке вдоль пути потока через каталитическую зону.

Совместное действие как по обратной конверсии водяного газа, так и по метанизации в реакторной системе согласно изобретению предусматривает, что схема реакции внутри реактора будет начинаться как экзотермическая в первой части реакторной системы, но к выходу из реакторной системы будет заканчиваться как эндотермическая. Это относится к теплу реакции (Q_r), добавленному или удаленному во время такой реакции, в соответствии с общим тепловым балансом системы реактора идеального вытеснения:

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

где F - расход технологического газа,

C_{pm} - теплоемкость,

V - объем реакционной зоны,

T - температура,

Q_{add} - подвод/отвод энергии из окружающей среды,

Q_r - подвод/отвод энергии, связанный с химическими реакциями, которые представляют собой сумму всех химических реакций, протекающих в объеме, и рассчитываются как произведение энтальпии реакции и скорости данной реакции.

В одном из вариантов осуществления реакторной системы согласно изобретению температура сырья на входе в корпус высокого давления составляет 200-500°C, предпочтительно 200-400°C.

В одном из вариантов осуществления реакторной системы согласно изобретению концентрация метана выше в частично катализированном исходном сырье внутри по меньшей мере части структурированного катализатора, чем в исходном сырье в первом полученном газе.

В одном из вариантов осуществления реакторной системы согласно изобретению температура структурированного катализатора непрерывно повышается от первой части ко второй части структурированного катализатора.

В соответствии с топологией реакторной системы сжатое исходное сырье подается в нее через входное отверстие и направляется в корпус высокого давления реакторной системы. В одном из вариантов осуществления исходное сырье под давлением подается путем повышения давления на сырье в одном или нескольких компрессорах. В еще одном варианте осуществления изобретения сырье под давлением подается в виде газового потока, импортируемого из другого процесса. Внутри корпуса высокого давления конфигурация теплоизоляционных слоев и инертного материала предусмотрена для направления исходного сырья через структурированный катализатор, где оно будет контактировать с каталитическим материалом, при этом каталитически активный материал будет способствовать реакциям метанизации и обратной конверсии водяного газа. Кроме того, нагревание структурированного катализатора обеспечивает необходимое тепло для эндотермической реакции. Полученный газ из нагреваемого структурированного катализатора направляется к выходному отверстию из реакторной системы.

Из-за непосредственной близости между каталитически активным материалом и электропроводящим материалом возможен эффективный нагрев каталитически активного материала за счет теплопроводности от электропроводящего материала, нагреваемой 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 радиационного нагрева. Кроме того, самая горячая часть реакторной системы будет находиться внутри корпуса высокого давления реактора. Предпочтительно источник электропитания и структурированный катализатор имеют такие размеры, что по меньшей мере часть структурированного катализатора достигает температуры 500°C, предпочтительно по меньшей мере 900°C. Площадь поверхности электропроводящего материала может быть адаптирована 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 экономить место для теплоизоляционного слоя и проводников. Две или несколько 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 или 5 м. Такие две или несколько макроскопических структур могут именоваться "набором макроскопических структур". В этом случае размеры набора макроскопических структур предпочтительно предусмотрены таким образом, что они соответствуют, по меньшей мере частично, внутреннему размеру корпуса высокого давления, в котором расположен структурированный катализатор (экономия места для теплоизоляционного слоя). Предполагается, что такой набор макроскопических структур может занимать объем от 0,1 до 10 м³ или даже больший объем. "Структурированный катализатор" может включать одну макроскопическую структуру или набор макроскопических структур, при этом на макроскопическую(ие) структуру(ы) нанесено керамическое покрытие, причем указанное керамическое покрытие выступает в качестве подложки каталитически активного материала. В наборе макроскопических структур такие макроскопические структуры могут быть электрически связаны между собой. Тем не менее в качестве альтернативы макроскопические структуры могут быть электрически не связаны между собой. Таким образом, структурированный катализатор может включать две или более макроскопические структуры, расположенные рядом друг с другом. Макроско-

пические структуры могут быть изготовлены путем экструзии и спекания или изготовлены по технологии объемной печати. Макроскопическая(ие) структура(ы), изготовленная(ые) по технологии объемной 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 может представлять 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 2-250 нм. Часть электропроводящего материала с керамическим покрытием, тип и структура керамического покрытия, а также количество и состав каталитического материала могут быть адаптированы для определенных рабочих условий конкретной реакции.

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 объемной печати и плавления с использованием металлической добавки, а именно с использованием процессов 3D-печати, которые не требуют последующего спекания, например по технологии расплавления материала в заранее сформированном слое или по технологии послойной электронно-лучевой плавки материала. Примерами таких технологий расплавления материала в заранее сформированном слое или послойной электронно-лучевой плавки являются процессы трехмерной печати с использованием лазерного луча, электронного луча или плазменной печати. В качестве другой альтернативы макроскопическая структура может быть изготовлена в виде трехмерной металлической структуры по технологии производства на основе связующего с использованием металлической добавки и затем может подвергаться спеканию в неокислительной атмосфере при первой температуре T_1 , где $T_1 > 1000^\circ\text{C}$ для получения макроскопической структуры.

Керамическое покрытие, которое может содержать каталитически активный материал, можно наносить 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 объемной печати" и "3D-печать" означают технологию производства с использованием металлической добавки. Такие технологии производства с использованием металлической добавки включают процессы 3D-печати, при которых под автоматизированным управлением происходит соединение материала в определенную структуру с получением трехмерного объекта, в котором отверждение структуры осуществляется, например, путем спекания, с получением макроскопической структуры. Кроме того, такие технологии производства с использованием металлической добавки включают процессы 3D-печати, которые не требуют последующего спекания, например технологию расплавления материала в заранее сформированном слое или технологию послойной электронно-лучевой плавки материала. Примерами таких технологий расплавления материала в заранее сформированном слое или послойной электронно-лучевой плавки являются процессы трехмерной печати с использованием лазерного луча, электронного луча или плазменной печати.

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

В одном из вариантов осуществления электропроводящий материал представляет собой один или несколько элементов, выбранных из группы, состоящей из Fe, Ni, Cu, Co, Cr, Al, Si и их сплавов. Такой

сплав может содержать дополнительные элементы, такие как Mn, Y, Zr, C, Co, Mo или их комбинации. Предпочтительно электропроводящий материал содержит Fe, Cr, Al или их сплав. Такой сплав может содержать дополнительные элементы, такие как Si, Mn, Y, Zr, C, Co, Mo или их комбинации. Предпочтительно каталитически активный материал представляет собой частицы, имеющие размер 2-250 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.

Общая схема реакции конверсии CO_2 в CO эндотермическая. Для хорошей селективности по отношению к CO необходимы высокие температуры, как правило, превышающие 700-1000°C.

Исходным сырьем для реакции обратной конверсии водяного газа в одном из вариантов осуществления является практически чистый поток H_2 и CO_2 при соотношении H_2 к CO_2 от 2 до 4. В еще одном варианте осуществления изобретения исходное сырье представляет собой смесь CO_2 и H_2 и пара при соотношении CO_2 , H_2 и пара 1:1:1. В еще одном варианте осуществления изобретения соотношение H_2 : CO_2 составляет 2,5-4, и в исходном сырье присутствует небольшое количество пара, так что $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2=0,05-0,2$.

Термин "электропроводящий" означает материалы с удельным электрическим сопротивлением в диапазоне 10^{-5} - 10^{-8} Ом·м при 20°C. Таким образом, электропроводящими материалами являются, например, металлы, такие как медь, серебро, алюминий, хром, железо, никель или сплавы металлов. Кроме того, термин "электроизоляционный" означает материалы с удельным электрическим сопротивлением выше 10 Ом·м при 20°C, например в диапазоне 10^9 - 10^{25} Ом·м при 20°C.

Если реакторная система включает теплоизоляционный слой между структурированным катализатором и корпусом высокого давления, между структурированным катализатором и корпусом высокого давления обеспечивается необходимая тепло- или электроизоляция. Наличие теплоизоляционного слоя между структурированным катализатором и корпусом высокого давления помогает избежать чрезмерного нагрева корпуса высокого давления и способствует снижению термопотери в окружающую среду. Температуры в структурированном катализаторе по меньшей мере в некоторых его частях могут достигать около 1300°C, однако с помощью теплоизоляционного слоя между структурированным катализатором и корпусом высокого давления можно поддерживать более низкую температуру корпуса высокого давления, например 500 или даже 100°C, что является преимуществом, поскольку типичные материалы из конструкционной стали обычно не могут использоваться под нагрузкой при температурах выше 1000°C. Кроме того, теплоизоляционный 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 составляла или образовывала продувочный газ или газ внутри катализатора.

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

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 кожуха 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.

В одном из вариантов осуществления реакторной системы согласно изобретению расчетное давление корпуса высокого давления находится в диапазоне 2-30 бар, предпочтительно 4-25 бар, более предпочтительно 6-20 бар, более предпочтительно 7-15 бар и наиболее предпочтительно 8-12 бар. При таких уровнях давления можно добиться сведения к минимуму уровня метана в потоке продукта, выходящем из второй реакционной зоны структурированного катализатора. 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 или 300°C или предпочтительно 200 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.

В еще одном варианте осуществления реакторной системы согласно изобретению корпус высокого давления имеет подходящее расчетное давление 30-200 бар. В качестве альтернативы расчетному давлению в диапазоне 2-30 бар может быть выбрано расчетное давление в диапазоне 30-200 бар с целью получения газового продукта с давлением, адаптированным для предполагаемой области применения этого газового продукта далее в технологическом процессе, например, в качестве исходного газа для синтеза метанола. Для использования в синтезе метанола давление полученного газа должно составлять предпочтительно 70-100 бар, более предпочтительно 75-95 бар. Для использования в процессе Фишера-Тропша давление полученного газа предпочтительно составляет 20-40 бар, более предпочтительно 25-35 бар.

Предусмотрено, что удельное сопротивление электропроводящего материала находится в диапазоне 10^{-5} - 10^{-7} Ом·м. Материал с удельным сопротивлением в этом диапазоне обеспечивает эффективный нагрев структурированного катализатора при подаче энергии от источника питания. Удельное сопротивление графита составляет около 10^{-5} Ом·м при 20°C, удельное сопротивление кантала 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 первой части корпуса высокого давления, а выходное отверстие - ко второй части корпуса высокого давления, при этом по меньшей мере два проводника соединены со структурированным катализатором в точке на структурированном катализаторе, расположенной ближе к входному отверстию, чем к выходному отверстию. Из-за этого по меньшей мере два проводника могут быть расположены в существенно более холодной части реакторной системы, поскольку газ на подаче будет иметь более низкую температуру, чем полученный газ, а часть электропроводящего материала, расположенная выше по ходу процесса, будет холоднее из-за поглощения тепла в ходе химической реакции, и исходное сырье, подачу которого осуществляют через входное отверстие, может охлаждать по меньшей мере два проводника перед нагревом структурированным катализатором далее по пути прохождения газа через структурированный катализатор. Преимуществом является то, что температура всех электропроводящих элементов, за исключением электропроводящего материала, поддерживается на низком уровне, чтобы защитить соединения между проводниками и структурированным катализатором. Если для проводников и других электропроводящих элементов, за исключением электропроводящего материала, поддерживается относительно низкая температура, это позволяет использовать более широкий спектр материалов для проводников и других электропроводящих элементов, за исключением электропроводящего материала. Когда температура электропроводящих элементов увеличивается, увеличивается также их удельное сопротивление, следовательно, желательно избежать ненужного нагрева всех других частей, за исключением электропроводящих материалов внутри реакторной системы. Термин "электропроводящие элементы, за исключением электропроводящего материала", включает в себя соответствующие электропроводящие элементы, которые предназначены для подключения источника питания к структурированному катализатору, за исключением самого электропроводящего структурированного катализатора.

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

Корпус высокого давления также имеет одно или более входных отверстий, которые расположены рядом по меньшей мере с одним фитингом или в комбинации с фитингом, что позволяет охлаждающему газу проходить рядом с проводником, вокруг проводника 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 используется, проводники могут нагреваться исходным сырьем, подаваемым в реакторную систему, резистивным нагревом проводника из-за подачи тока и/или в результате теплопередачи от структурированного катализатора. Охлаждающий газ может быть представлен, например, водородом, аргоном, водой, азотом, углекислым газом, метанолом или их смесями. Температура охлаждающего газа на подаче в корпус высокого давления может составлять, например, около 50, или 200, или 250°C. В одном из вариантов осуществления проводник(и) является(ются) полым(и), чтобы обеспечить возможность прохождения охлаждающего газа через проводники и охлаждения их изнутри. Поддерживая низкую температуру фитинга, например, на уровне около 100-200°C, легче обеспечить герметичную конфигурацию. Как правило, в качестве охлаждающего газа в корпус высокого давления подается часть исходного сырья, например один из реагентов. В еще одном варианте осуществления в качестве охлаждающего газа используется часть исходного сырья или сырье того же состава, что и исходное.

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

Соединение между структурированным катализатором и указанными по меньшей мере двумя проводниками может представлять собой механическое соединение, сварное соединение, паяное соединение или их комбинацию. Структурированный катализатор может включать контактные выводы, физически и электрически соединенные со структурированным катализатором, чтобы обеспечить более эффективное электрическое соединение между электропроводящим материалом и по меньшей мере двумя проводниками. Термин "механическое соединение" означает соединение, в котором два компонента удерживаются вместе механически, например, посредством резьбового соединения или зажима, так что между компонентами может проходить ток.

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

Керамическое покрытие с каталитически активным материалом или без него может быть нанесено непосредственно на металлическую поверхность электропроводящего материала путем протравной грунтовки. Протравная грунтовка является известной технологией, ее описание приведено, 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 алюмомагниеую 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, большей длины наибольшего размера структурированного катализатора. Путь тока между проводниками, больший, чем наибольшие измерения структурированного катализатора могут быть обеспечены 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 первой части структурированного катализатора, чем ко второй части структурированного катализатора, ко второй части структурированного катализатора и обратно ко второму проводнику, расположенному ближе к первой части структурированного катализатора, чем ко второй части. Предпочтительно ток проходит от передней части конца структурированного катализатора ко второй части и обратно к первой части. Как показано на фигурах, передней 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, главный путь тока может быть количественно определен как наибольший вектор плотности тока в плоскости, перпендикулярной направлению потока газа в когерентной секции макроскопической структуры. В нижней части структурированного катализатора, как показано на фигурах, ток изменит направление, и здесь z-координата соответствующего вектора плотности тока будет равна нулю.

При использовании по тексту настоящего документа термин "когерентная секция" означает поперечное сечение макроскопической структуры, где все стенки когерентной секции геометрически соединены с одной или несколькими другими стенками когерентной секции в одной и той же плоскости.

В одном из вариантов осуществления структурированный катализатор имеет по меньшей мере одну электроизоляционную часть, с помощью которой изменяется направление пути тока в указанном структурированном катализаторе, чтобы по меньшей мере для 70% длины указанного структурированного

катализатора вектор плотности тока основного пути тока имел ненулевое значение компонента, параллельно длине указанного структурированного катализатора. Таким образом, по меньшей мере для 70% длины указанного структурированного катализатора вектор плотности тока будет иметь положительное или отрицательное значение компонента, параллельно длине указанного структурированного катализатора. Таким образом, по меньшей мере для 70, например, для 90 или 95% длины структурированного катализатора, т.е. по оси z структурированного катализатора, показанной на фиг. 5-10, вектор плотности тока основного пути тока будет иметь положительное или отрицательное значение компонента по оси z структурированного катализатора. Это означает, что ток направляется от передней 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 переднюю часть структурированного катализатора, а также в ходе эндотермической реакции обратной конверсии водяного газа над структурированным катализатором. Поэтому передняя часть структурированного катализатора остается более холодной, чем задняя 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% и еще более предпочтительно для 95%. 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 структурированным 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. Длина прохода газа определяется как расстояние от входного отверстия подачи сырья с проходом через структурированный катализатор до выходного отверстия отвода полученного газа.

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, необязательно 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' 500 мкм, например 50-200 мкм, например 100 мкм. В еще одном 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.

Изобретением предусмотрено, что 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 не прямой нагрев слоя второго каталитического материала, если он находится в непосредственной близости от структурированного катализатора. Чтобы прояснить используемую в настоящем документе терминологию, следует отметить, что термин "структурированный катализатор" может также относиться к первому каталитическому материалу, чтобы отличать его от второго, и/или третьего, и/или четвертого каталитического материала. В одном из вариантов осуществления второй каталитический материал используется в виде частиц, включающих материал носителя, покрытый каталитически активным материалом, способным катализировать как реакцию обратной конверсии водяного газа, так и реакцию метанизации. В одном из вариантов осуществления каталитическая способность материала второго катализатора является достаточной для приведения реакции метанизации к равновесию. В этой ситуации в структурированном катализаторе дальнейшей метанизации происходить не будет, а во всем структурированном катализаторе будет протекать обратная реакция метанизации, т.е. реакции, происходящие во всем структурированном катализаторе, являются эндотермическими.

В контексте настоящего изобретения фраза "протекает реакция метанизации" по отношению к структурированному катализатору означает, что при прохождении газа от первой части ко второй части структурированного катализатора реакция метанизации будет протекать как в прямом, так и в обратном направлениях или только в обратном направлении, как это может быть в случае с вариантом осуществления, обсуждаемым в этом абзаце. В этом конкретном варианте первая зона экзотермической реакции расположена внутри слоя второго каталитического материала. В альтернативном варианте осуществления второй катализатор имеет форму ненагретого структурированного катализатора.

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. В частности, относительные виды активности для реакций метанизации и обратной конверсии водяного газа на разных участках первого каталитического материала могут отличаться.

Реакторная система дополнительно может включать третий каталитический материал в виде таблеток, экструдатов или гранул катализатора, которые загружены в каналы макроскопической структуры. Таким образом, в этом варианте осуществления реакторная система будет иметь каталитически активный материал в покрытии макроскопической структуры и третий каталитический материал в виде таблеток, экструдатов или гранул 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 "гранулы" 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 мо-

жет 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 метанизации и обратной конверсии водяного газа. В одном из вариантов осуществления вторым, третьим и четвертым материалом катализатора может быть $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_3$. Другие потенциальные каталитические материалы включают благородные металлы, в том числе Ru, Rh и Ir, и типичные материалы для подложки, известные специалистам в данной области, такие как алюминат кальция. 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 $100\text{-}3000\text{ м}^2/\text{м}^3$, например $500\text{-}1100\text{ м}^2/\text{м}^3$. Как правило, материал макроскопической структуры выбирают в качестве материала, предназначенного для обеспечения теплового потока $500\text{-}100000\text{ Вт}/\text{м}^2$, предпочтительно $500\text{-}50000\text{ Вт}/\text{м}^2$ за счет нагрева материала сопротивлением. Предпочтительно нагрев сопротивлением материала обеспечивает тепловой поток в диапазоне $5\text{-}12\text{ кВт}/\text{м}^2$, например в диапазоне $8\text{-}10\text{ кВт}/\text{м}^2$, в среднем по геометрической поверхности. 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 разные макроскопические структуры могут быть расположены так, чтобы генерировать разные тепловые потоки для заданных значений электрического тока и напряжения. Например, передняя часть структурированного катализатора может иметь большую площадь поверхности, чем задняя 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 части 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 частях также могут быть обеспечены путем подачи через первую и вторую части тока и напряжения с одинаковыми значениями из-за различных физических свойств материалов в первой и второй частях, как указано выше. В соответствии с еще одним вариантом 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 перед первой и/или второй частью.

В одном из вариантов осуществления реакторной системы согласно изобретению каталитически активный материал находится в зоне, расположенной ближе всего ко второй части указанного структурированного катализатора, и имеет протяженность $10\text{-}100\%$, предпочтительно $30\text{-}100\%$ и более предпочтительно $50\text{-}100\%$ длины структурированного катализатора от его передней до его задней части. Заданный диапазон температур газа, выходящего из корпуса высокого давления/системы реактора, составляет $500\text{-}1300^\circ\text{C}$. Температуру полученного газа на выходе измеряют непосредственно под или на поверхности структурированного катализатора, расположенной дальше всего по ходу процесса. Для измерений могут использоваться термпары (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 $0,1\text{-}2,0$. 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 $0,1\text{-}2,0$, корпус высокого давления, в котором расположен структурированный катализатор, может быть относительно небольшим по сравнению с другими реакторными системами для эн-

дотермических реакций, такими как трубчатый риформер потока, используемый для парового риформинга метана.

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

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

Соответственно, высота реакторной системы составляет 0,5-7 м, более предпочтительно 0,5-3 м. Высота реакторной системы может составлять, например, менее 5 м, 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. В других вариантах осуществления в полученный газ входит метан с максимальным содержанием 5% или предпочтительно менее 3% по объему.

В одном из вариантов осуществления соотношение H_2/CO в полученном газе составляет 1,5-5,0, например 2,0-3,0.

В одном из вариантов осуществления полученный газ охлаждают в котле-утилизаторе избыточного тепла, в котором охлаждение происходит путем испарения воды до пара. Пар можно использовать как средство для производства электроэнергии в турбине. В качестве альтернативы пар можно использовать для получения водорода методом электролиза, например электролизом твердого оксида.

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

Далее изобретение касается способа преобразования исходного сырья, содержащего CO_2 и H_2 , в первый полученный газ, содержащий CO , в реакторной системе, включающей корпус высокого давления, в котором расположен структурированный катализатор, включающий макроскопическую структуру из электропроводящего материала и каталитически активный материал; причем в указанной реакторной системе между указанным структурированным катализатором и указанным корпусом высокого давления предусмотрен теплоизоляционный слой; причем указанный способ включает следующие этапы:

предоставление сжатого исходного сырья;

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

использование каталитически активного материала, способного катализировать как реакцию обратной конверсии водяного газа, так и реакцию метанизации;

обеспечение проведения реакции обратной конверсии водяного газа исходного сырья над структурированным катализатором при такой температуре и давлении, что происходит как реакция обратной конверсии водяного газа, так и реакция метанизации;

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 структурированного катализатора до температуры по меньшей мере $500^\circ C$, 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, в результате чего осуществляется нагрев по меньшей мере части структурированного катализатора до температуры, достаточной для проведения реакции обратной конверсии водяного газа исходного сырья над структурированным катализатором;

отвод первого полученного газа, содержащего CO , из реакторной системы.

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

В одном из вариантов осуществления способа по настоящему изобретению, структурированный катализатор имеет первую реакционную зону, расположенную наиболее близко к первой части указанного структурированного катализатора, отличающегося тем, что первая реакционная зона имеет общую экзотермическую реакцию, а вторая реакционная зона расположена ближе всего ко второй части указанного структурированного катализатора, отличающегося тем, что вторая реакционная зона имеет общую эндотермическую реакцию. Предпочтительно указанная первая реакционная зона имеет протяженность 5-60% длины структурированного катализатора от его первой до второй части.

В одном из вариантов осуществления способа по настоящему изобретению концентрация метана выше в частично катализированном исходном сырье внутри по меньшей мере части структурированного катализатора, чем в исходном сырье в первом полученном газе.

В одном из вариантов осуществления способа по настоящему изобретению температура структурированного катализатора непрерывно повышается от первой части ко второй части структурированного катализатора.

В одном из аспектов изобретения исходное сырье сжимают до давления 2-30 бар. Исходное сырье может сжиматься до давления 30-200 бар. Изобретением предусмотрено, что по меньшей мере часть структурированного катализатора нагревают до температуры по меньшей мере 500°C, предпочтительно по меньшей мере 700°C. Максимальная температура, до которой нагревается структурированный катализатор, составляет около 1400°C.

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

Способ также может включать этап подачи первого полученного газа, содержащего CO, на блок повышения качества и разделения его на потоки очищенного 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 CO₂ или сочетание блока отделения CO₂ и криогенного блока. Криогенный блок представляет собой блок, обеспечивающий криогенный процесс для разделения смеси H₂, CO и других газов на довольно чистый поток CO, довольно чистый поток H₂ и поток остальных компонентов сырья.

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

Под отделением CO₂ подразумевают блок, в котором осуществляют процесс удаления CO₂ из технологического газа, такой как, например, химическая абсорбция. При химической абсорбции газ, содержащий CO₂, проходит над растворителем, который вступает в реакцию с CO₂ и, таким образом, связывает его. Большинство химических растворителей представляют собой амины, классифицируемые как первичные амины, например моноэтаноламин (МЭА) и диэтиламин (ДГА), вторичные амины, как диэтаноламин (ДЭА) и диизопропаноламин (ДИПА), или третичные амины, как триэтианоламин (ТЭА) и метилдиэтианоламин (МДЭА), но также можно использовать аммиак и жидкие карбонаты щелочных металлов, такие как K₂CO₃ и NaCO₃.

Под короткоциклозой адсорбцией понимается устройство, отделяющее тяжелые газы (такие как CO₂) от более легких (таких как H₂) 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 подвергается обработке в технологическом газе до почти полного насыщения, что потребует регенерации впоследствии. Регенерация может выполняться путем изменения давления или температуры. На практике это означает, что используют процесс с двумя реакторами. Сначала в одном реакторе осуществляют насыщение адсорбента при высоком давлении или низкой температуре, а затем происходит смена реактора, и осуществляют десорбцию тяжелых газов из того же реактора путем понижения давления или повышения температуры.

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

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

В одном из вариантов осуществления способа по настоящему изобретению CO_2 и H_2 из исходного сырья подвергают первому этапу сжатия перед подачей находящегося под давлением исходного сырья в корпус высокого давления и после выпуска первого полученного газа из реакторной системы первый полученный газ подвергают второму этапу сжатия. Предпочтительно CO_2 и H_2 из исходного сырья на первом этапе сжатия сжимают до давления 2-30 бар. В одном из вариантов осуществления CO_2 и H_2 из исходного сырья могут подвергаться сжатию как отдельные потоки, смешиваться с образованием исходного сырья и затем подаваться в корпус высокого давления. В одном из вариантов осуществления CO_2 и H_2 из исходного сырья смешивают и подвергают сжатию в виде смешанного потока с образованием исходного сырья под давлением, которое затем подают в корпус высокого давления.

Если первый полученный газ предназначен для использования в последующем процессе, этот процесс, как правило, требует необходимого давления полученного газа, содержащего CO , на уровне 20-95 бар и.д., чтобы иметь возможность использовать его в качестве исходного газа для синтеза метанола, и при этом для использования в качестве сырья процесса Фишера-Тропша требуется давление 20-40 бар и.д. В этой ситуации согласно предпочтительному варианту осуществления способа согласно изобретению предпочтительно сжимать исходное сырье только до минимально возможного уровня давления, необходимого для эффективного проведения процесса согласно изобретению, а затем сжимать первый полученный газ до требуемого уровня давления, чтобы иметь возможность использовать его далее в рамках процесса. В одном из вариантов осуществления давление после первого этапа сжатия составляет 5-15 бар и.д., тогда как давление после второго этапа сжатия соответствует потребностям на последующем участке процесса. Преимуществом поддержания относительно низкого давления в процессе согласно изобретению является то, что эффективное образование метана ограничено термодинамическим равновесием. Во-вторых, в этой схеме необходимо будет сжимать меньшее количество молекул, поскольку количество молекул газа может быть реально уменьшено на участке после реакторной системы согласно изобретению за счет конденсации пара, образующегося в результате реакций обратной конверсии водяного газа и метанизации. Эта особенность обеспечивает сокращение общего потребления энергии на первом и втором этапе сжатия по сравнению с вариантом, когда используется только первый этап сжатия. Тем не менее сжатие на первом этапе всегда должно быть достаточно большим, чтобы компенсировать падение давления в оборудовании и трубопроводах, используемых для облегчения процесса согласно изобретению.

В связи с этим предусмотрен способ быстрого перевода реакции обратной конверсии водяного газа исходного сырья, содержащего CO_2 и H_2 , в реакционную систему по настоящему изобретению из первого стабильного состояния (А) реакции во второе стабильное состояние (В) 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 $\pm 15\%$ от значений, предусмотренных для соответствующего технологического параметра на следующий час.

Состояния по изобретению, А или В, предполагают наличие состояния, когда катализатор системы, который нагревают электрическим путем, сбалансирован таким образом, чтобы обеспечивать повышение выходной температуры получаемого газа от структурированного катализатора до температуры 500-1300°C при давлении 5-150 бар и.д. с применением исходного сырья, которое содержит CO_2 и H_2 , а также любое из следующих веществ: воду, оксид углерода, азот или аргон, а общая скорость потока составляет 300-100 000 $\text{nm}^3/\text{ч}$. При прохождении сырья через монолит он реагирует, и наступает уравнивание реакции.

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

Реакторная система такая же, как была описана выше, т.е. она включает корпус высокого давления, в котором расположен структурированный катализатор, предназначенный для катализа реакции исходного сырья, содержащего CO_2 и H_2 , причем указанный структурированный катализатор содержит макроскопическую структуру электропроводящего материала, а указанная макроскопическая структура может поддерживать керамическое покрытие, причем указанное керамическое покрытие может поддерживать каталитически активный материал, и причем 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 данного аспекта изобретения 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 электро-

питания, расположенный снаружи указанного корпуса высокого давления, на указанный структурированный катализатор, обеспечивая прохождение первого электрического тока через указанный электропроводящий материал,

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

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

подачу указанного исходного сырья в реакторную систему во втором общем потоке,

подачу второй электрической энергии через электропроводники, соединяющие источник электропитания, расположенный снаружи указанного корпуса высокого давления, на указанный структурированный катализатор, обеспечивая прохождение второго электрического тока через указанный электропроводящий материал,

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

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

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

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

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

В еще одном варианте осуществления изобретения температура полученного газа на выходе из структурированного катализатора при состоянии В реакции выше на 50-800°C, например на 100-500°C предпочтительно на 150-400°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 в себя 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 обычно не более чем на 50°C выше температуры полученного газа на выходе из структурированного катализатора 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 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 элек-

троэнергии до указанной второй электрической энергии. 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, чтобы температура газа, выходящего из корпуса высокого давления, была в определенном диапазоне и/или для того, чтобы степень конверсии исходного сырья была в определенном диапазоне. Контроль подачи электроэнергии - это контроль электрической мощностью от источника питания. Контроль подачи электроэнергии может, например, может 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 пропорционально-интегральный дифференциальный (ПИД) регулятор осуществляет контроль электрического потенциала на основе считывания технологического параметра температуры на выходе полученного газа из структурированного катализатора.

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

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

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

В одном из аспектов 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 электрической энергии состоянию В реакции на структурированный катализатор, при этом указанная третья электрическая энергия выше чем вторая электрическая энергия. Это позволяет быстрее достичь стабильного состояния.

Способ может включать дополнительные этапы, на которых будет осуществляться переработка полученного газа, 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 технологическими этапами, в которые встроен реактор. В предпочтительном варианте осуществления давления на сырье нагнетается с помощью насоса для жидких компонентов сырья, таких как вода, тогда как для газообразных компонентов, таких как углекислый газ и водород, используется 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 100-400°C.

В одном из вариантов осуществления способа согласно изобретению осуществляется нагрев структурированного катализатора таким образом, что максимальная температура структурированного катализатора находится в диапазоне 500-1300°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 1380-1490°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 процесс согласно изобретению дополнительно включает этап подачи охлаждающего газа через входное отверстие в корпусе высокого давления, чтобы охлаждающий газ мог проходить по меньшей мере через один проводник и/или фитинг. Охлаждающим газом может быть предпочтительно водород, углерод, диоксид углерода, азот 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 согласно изобретению способ дополнительно включает этап подачи охлаждающего газа через входное отверстие в корпусе высокого давления, чтобы охлаждающий газ мог проходить по меньшей мере через 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.

Каталитическим материалом для реакции может быть Ni/Al₂O₃, Ni/ZrO₂, Ni/MgAl₂O₃, Ni/CaAl₂O₃, Ru/MgAl₂O₃ или Rh/MgAl₂O₃. В качестве каталитически активного материала могут использоваться Fe, Ga, Ni, Ru, Rh, Ir или их сочетание, в то время как керамическое покрытие может быть представлено Al₂O₃, ZrO₂, MgAl₂O₃, CaAl₂O₃ или их комбинациями, а также может смешиваться с оксидами Y, Ti, La или Ce. Максимальная температура реактора может находиться в диапазоне 150-1300°C. Давление исходного газа может составлять от 2 до 180 бар, предпочтительно порядка 10 или альтернативно 25 бар. В одном из вариантов осуществления макроскопическая структура состоит из сплава Fe Cr Al, на который нанесено керамическое покрытие из смеси ZrO₂ и MgAl₂O₄, а в качестве каталитически активного материала применяется Ni.

В предпочтительном варианте в качестве второго каталитического материала в реакторе используется Ni/MgAl₂O₄, используется первый каталитический материал, а указанная макроскопическая структура состоит из сплава Fe Cr Al, на который нанесено керамическое покрытие из ZrO₂, где в качестве каталитически активного материала применяется Ni, а в качестве третьего каталитически активного материала выступает Ni/CaAl₂O₄.

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 согласно одному из вариантов 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 высокого давления 20, содержащего структурированный катализатор, и через изоляционный материал 30 на внутренней стороне корпуса высокого давления через фитинги 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 силой тока 1200 А. В еще одном варианте осуществления изобретения используют источник электропитания с напряжением 5 В и ток 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 кантал, 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 CO₂ и H₂, поступает в реакторную систему 100 сверху, как показано стрелкой 11. Полученный газ с содержанием CO выходит из реакторной системы вниз, как показано стрелкой 12.

На фиг. 1b показана реакторная система 100, которая также показана на фиг. 1а, 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. 1а. Кроме того, видно, что проводники 40 проходят через стенки корпуса высокого давления посредством фитинга 50 и что внутри

корпуса высокого давления один проводник 40 разделяется на три проводника 40'. Следует отметить, что может использоваться 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 высокого давления 20, содержащего структурированный катализатор, и через изоляционный материал 30 на внутренней стороне корпуса высокого давления через фитинги 50. Исходное сырье для реакции 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, 1b, 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, 1b, 2, между нижней частью структурированного катализатора 10 и дном корпуса высокого давления преимущественно присутствует инертный материал (не показан на фиг. 1a, 1b, 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 высокого давления 20, 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 несколько макроскопических структур. Каждая из реакторных систем 100', 100'' включает корпус высокого давления 20 и теплоизоляционный слой 80 между структурированным катализатором 10' и корпусом высокого давления 20. Для заполнения зазора между структурированным катализатором 10' и теплоизоляционным слоем или корпусом высокого давления 20 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, при этом между ней и структурированным катализатором 10' осуществляется теплообмен. Внутренняя трубка 15 предназначена для отвода полученного газа из структурированного катализатора 10', так что между полученным газом, поступающим через внутреннюю трубку или трубки, осуществляется теплообмен 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 трубе 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 обратной конверсии водяного газа. Газ, выходящий из структурированного катализатора 10' по меньшей мере частично преобразован в СО. По меньшей мере частично преобразованный газ поступает из структурированного катализатора 10' во внутреннюю трубку 15, как показано стрелками 14, и выходит из внутренней трубки, как показано стрелками 12. Даже несмотря на то, что между внутренней трубкой 15 и структурированным катализатором 10' присутствует теплоизоляционный слой 80, будет происходить некоторая теплопередача от газа внутри внутренней трубки 15 и газа внутри структурированного катализатора 10' или по ходу процесса перед структурированным катализатором 10'. В вариантах осуществления, показанных на фиг. 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 питания 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 имеются каналы 70, проходящие в продольном направлении (показанном стрелкой, обозначенной "h" на фиг. 6) макроскопической структуры 5, эти каналы ограничены стенками 75. В варианте осуществления, показанном на фиг. 6, стенки 75 образуют ряд параллельных квадратных каналов 70, если смотреть со стороны направления потока, указанного стрелкой 12. Структурированный катализатор 10' имеет практически квадратный (при взгляде сверху) периметр, определяемый кромками e1 и e2. Однако периметр также может быть круглым или иметь другую форму.

Стенки 75 структурированного катализатора 10 выполнены из экструдированного или изготовленного по технологии объемной печати материала с керамическим покрытием, например, из оксида, нанесенного на макроскопическую структуру в виде покрытия. На фиг. 6 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 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 радиационного нагрева. Теплота инициирует необходимую реакцию 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 используется источник электропитания с напряжением 3 В и силой тока 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 сырьё, которое подается в реакторную систему, где расположен структурированный катализатор 10, сможет охлаждать соединители 7 и проводники 40. Например, исходное сырьё, которое подается в такую реакторную систему, будет иметь температуру 200 или 400°C, таким образом, это сырьё 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 реакций метанизации и обратной конверсии водяного газа в виде температурной функции для варианта использования в качестве исходного сырья смеси с содержанием 66,67% H_2 и 33,3% CO_2 при давлении 29 бар и.д. 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 9,0, которое снижается до 1,7 за счет повышения температуры до 1000°C. Также концентрация метана снижается с 22,7% при 500°C до 0,6% 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. 10 показан вариант осуществления способа, в котором исходное сырьё получают путем смешивания H_2 и повышения его давления с помощью компрессора 130 для получения исходного сырья в газовой фазе. Одновременно исходное сырьё из CO_2 сжимается в компрессоре 120 и направляется в реакторную систему 100 вместе с исходным сырьём из H_2 . В реакторной системе 100 температура повышается при одновременном содействии по меньшей мере реакции обратной конверсии водяного газа с получением горячего синтез-газа в качестве первого полученного газа. В качестве альтернативы сжатие CO_2 и H_2 может осуществляться в комбинированном компрессоре.

На фиг. 11 показан вариант осуществления способа, аналогичный тому, что представлен на фиг. 11, включая блок повышения качества, содержащий блок 152 мгновенной сепарации и блок 151 удаления CO_2 . Первый полученный газ из указанной реакторной системы 100 охлаждается в теплообменном блоке 141 до температуры ниже температуры конденсации воды в потоке. Жидкая вода разделяется в блоке 152 мгновенной сепарации с получением конденсата и сухого полученного газа. Сухой полученный газ направляется 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. 12 показан вариант осуществления способа, аналогичный тому, что представлен на фиг. 12, включая блок повышения качества, содержащий блок 152 мгновенной сепарации и мембрану 153. Первый полученный газ из указанной реакторной системы 100 охлаждается в теплообменном блоке 141 до температуры ниже температуры конденсации воды в потоке. Жидкая вода разделяется в блоке 152 мгновенной сепарации с получением конденсата и сухого полученного газа. Сухой полученный газ направляется 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. 13 показан вариант осуществления способа, аналогичный тому, что представлен на фиг. 13, включая криогенный блок 159. Поток из блока 151 удаления CO_2 направляют в криогенный блок 159, который производит поток отходящего газа, в основном состоящий из CH_4 и H_2 , и два потока очищенно-

го 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 могут быть, например, треугольной, шестиугольной, восьмиугольной или круглой формы. Предпочтительными являются каналы треугольной, квадратной или шестиугольной формы.

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

Примеры

Пример 1.

В примере осуществления изобретения способ предусматривает первое состояние А реакции, при котором сырье состоит из 59,7% H_2 и 40,3% CO_2 , а общий поток со скоростью 1675 $nm^3/ч$ имеет температуру 260°C при давлении 29,2 бар и.д. Первая подача электроэнергии мощностью 32.6 кВт позволяет получить почти уравновешенный газ, в состав которого входит 32,8% H_2O , 17,6% H_2 , 28,4% CO_2 , 9,7% CO и 11,6% CH_4 , а общий поток со скоростью 1361 $nm^3/ч$ имеет температуру 700°C при давлении 29,1 бар и.д.

Переход к состоянию В в течение порядка 70 мин и вторая подача электроэнергии мощностью 804 кВт позволяют получить почти уравновешенный газ, в состав которого входит 27,7% H_2O , 31,9% H_2 , 12,9% CO_2 , 27,3% CO и 0,2% CH_4 , а общий поток со скоростью 1669 $nm^3/ч$ имеет температуру 1035°C при давлении 29,1 бар и.д.

Пример 2.

На фиг. 14 показаны экспериментальные данные испытаний с использованием реакторной системы согласно изобретению с макроскопической структурой $FeCrAl$, с керамическим покрытием типа ZrO_2 и каталитически активным материалом Ni с использованием исходного сырья H_2 и CO_2 в соотношении 2,25 при давлении 10 бар и.д., с использованием способа согласно изобретению для повышения температуры на выходе из реакторной системы с 400 до 1000°C. На фиг. 14 показано сравнение между точками данных из экспериментов и ожидаемым составом в случае, когда реакции обратной конверсии водяного газа и метанизации находятся в равновесии. Конверсия CO_2 увеличивается с повышением температуры образования CO и H_2O . Смеси на выходе близки к равновесию при температуре выше 800 °C. Катализатор Ni производит CH_4 из-за метанизации при температурах ниже 650°C, но при более высоких температурах CH_4 превращается в CO и H_2 в силу обратной реакции метанизации, что приводит к очень низкому проскальзыванию CH_4 при достижении высоких температур на выходе.

Пример 3.

На фиг. 15 показаны данные моделирования реактора из модели, использующей реакторную систему согласно изобретению с макроскопической структурой $FeCrAl$, с керамическим покрытием типа ZrO_2 и каталитически активным материалом Ni с использованием в качестве исходного сырья H_2 и CO_2 с расходом 36 $nl/ч$ в соотношении 2,25 при давлении 10 бар и.д. и температуре на входе 200°C, при этом температура в реакционной системе повышается за счет использования постоянного теплового потока 7,5 $кВт/м^2$. Структурированный катализатор имеет длину 12 см и цилиндрический проточный канал диаметром 5 мм. Моделирование основано на кинетических параметрах Сюй и Фромента (1989) с использованием аппроксимации физических констант Чепмена-Эмскогга. На этой фигуре показано изменение температуры, теплоты реакции и мольных долей CO и CH_4 по всему участку протекания реакции в реакторе. Показано, что температура непрерывно увеличивается по мере протекания реакции, но имеет начальный ускоряющий рост, который выравнивается в реакторе. Такое поведение объясняется экзотермической схемой реакции в первой части реактора до 17 мм длины реакции (т.е. 14% длины реакции), о чем свидетельствует теплота реакции, которая имеет начальное все более положительное значение (экзотермическое), перед переключением на отрицательное значение (эндотермическое) после продвижения по длине участка протекания реакции на 14%. Такое поведение можно объяснить начальным быстрым образованием метана в результате метанизации на первой части участка протекания реакции. Затем этот метан преобразуется в CO путем обратной метанизации параллельно с реакцией обратной конверсии водяного газа, в результате чего в конечном итоге получается газовый продукт с высокой концентрацией CO .

Пример 4.

На фиг. 16 показаны данные трех случаев моделирования реактора из модели, использующей реакторную систему согласно изобретению с макроскопической структурой $FeCrAl$, с керамическим покры-

тием типа ZrO_2 и каталитически активным материалом Ni с использованием в качестве исходного сырья H_2 и CO_2 с расходом 36 нл/ч в соотношении 2,25 при давлении 10 бар и.д. и температуре на входе $200^\circ C$, при этом температура в реакционной системе повышается за счет использования постоянного теплового потока $2,5 \text{ кВт/м}^2$. Структурированный катализатор имеет длину 12 см и цилиндрический проточный канал диаметром 5 мм. Моделирование основано на кинетических параметрах Сюй и Фромента (1989) с использованием аппроксимации физических констант Чепмена-Эмскогга. В трех разных случаях моделирования используется керамическое покрытие разной длины, содержащее каталитически активный материал, т.е. катализируемые переходы вещества от керамического покрытия, состоящего только из ZrO_2 , к керамическому покрытию, содержащему Ni, при 0, 17 или 50% от полной длины макроскопической структуры. Представлены три варианта осуществления системы, а фиг. 16а показано, как можно контролировать начальное экзотермическое поведение реакции. Одновременно эта конфигурация позволяет контролировать активность образования углерода в реакции восстановления CO, как показано на фиг. 16b, из которой видно, что максимальный углеродный потенциал может быть уменьшен за счет изменения начальной точки материала катализатора в сторону более высокой температурной зоны реактора. Активность углерода (a_c) оценивается по формуле

$$a_c = K_{eq}(CO \text{ red}) * p(CO) * p(H_2) / p(H_2O)$$

где $K_{eq}(CO \text{ red})$ - константа термодинамического равновесия реакции восстановления CO;

$p(i)$ - парциальное давление i .

Обратите внимание, что при $a_c < 1$ образование углерода происходить не может.

Пример 5.

На фиг. 17 показаны сравнительные данные случаев моделирования реактора из модели, использующей реакторную систему согласно изобретению, с макроскопической структурой FeCrAl, с керамическим покрытием типа ZrO_2 и каталитически активным материалом Ni, который выступает в качестве катализатора как реакции метанизации, так и реакции обратной конверсии водяного газа, с использованием в качестве исходного сырья H_2 и CO_2 с расходом 36 нл/ч в соотношении 2,25 при давлении 10 бар и.д. и температуре на входе $200^\circ C$, при этом температура в реакционной системе (с пометкой "Активна для метанизации и ОКВД") повышается по сравнению с моделью, использующей реакторную систему с макроскопической структурой FeCrAl, с керамическим покрытием типа ZrO_2 и каталитически активным материалом, селективным только к реакции обратной конверсии водяного газа с использованием исходного сырья H_2 и CO_2 в соотношении 2,25 при давлении 10 бар и.д. и температуре на входе $200^\circ C$ при повышении температуры в реакторной системе (с пометкой "Активна для метанизации и ОКВД"). В обоих случаях моделирования использовался поток $2,5 \text{ кВт/м}^2$. В обоих случаях моделирования структурированный катализатор имеет длину 12 см и цилиндрический проточный канал диаметром 5 мм. Моделирование основано на кинетических параметрах Сюй и Фромента (1989) с использованием аппроксимации физических констант Чепмена-Эмскогга. На фиг. 17 показана активность углерода в реакции восстановления CO на поверхности катализатора, которая четко демонстрирует, как критическая зона, в которой образование углерода имеет термодинамически стимулирующий потенциал, значительно снижается при наличии неселективной каталитической системы, катализирующей как метанизацию, так и обратную конверсию водяного газа, поскольку восстановительная активность углерода в этом случае значительно ниже по всей реакционной зоне.

Пример 6.

На фиг. 18 показаны экспериментальные данные испытаний с использованием реакторной системы согласно изобретению с макроскопической структурой FeCrAl, с керамическим покрытием типа ZrO_2 на участке длиной 50% после реактора и каталитически активным материалом Ni с использованием исходного сырья H_2 и CO_2 в соотношении 2,25 при давлении 10 бар и.д., с использованием способа согласно изобретению для повышения температуры на выходе из реакторной системы с 400 до $1000^\circ C$. На фиг. 18 показана температура на выходе и молярные доли CO_2 и метана в полученном газе, проанализированные с помощью газовой хроматографии. На фиг. 18 показано, что повышение температуры на выходе снижает концентрацию метана в полученном газе, а также что система работает стабильно в течение 80 ч.

Предоставлены следующие пронумерованные пункты.

Пункт 1. Реакторная система для проведения реакции обратной конверсии водяного газа для производства первого полученного газа, содержащего CO, из исходного сырья, содержащего CO_2 и H_2 , при этом указанная реакторная система включает:

подачу исходного сырья, содержащего CO_2 и H_2 ;

структурированный катализатор, включающий макроскопическую структуру из электропроводящего материала и каталитически активного материала, способного катализировать как реакцию обратной конверсии водяного газа, так и реакцию метанизации;

структурированный катализатор, выполненный с возможностью функционирования при такой температуре и давлении, что происходит как реакция обратной конверсии водяного газа, так и реакция метанизации;

корпус высокого давления, в котором расположен указанный структурированный катализатор, при

этом указанный корпус высокого давления включает входное отверстие для подачи указанного исходного сырья и выходное отверстие для отвода полученного газа, причем указанное входное отверстие расположено таким образом, что указанное 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 выполнен с возможностью 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 второй части указанных по меньшей мере двух проводников;

выходное отверстие для отвода первого полученного газа, содержащего CO.

Пункт 2. Реакторная система по п.1, отличающаяся тем, что указанная макроскопическая структура выступает в качестве подложки для керамического покрытия.

Пункт 3. Реакторная система по п.2, отличающаяся тем, что указанное керамическое покрытие выступает, по меньшей мере частично, в качестве подложки каталитически активного материала.

Пункт 4. Реакторная система по любому из п.1-3, отличающаяся тем, что структурированный катализатор имеет первую реакционную зону, расположенную наиболее близко к первой части указанного структурированного катализатора, причем первая реакционная зона имеет общую экзотермическую реакцию, а вторая реакционная зона расположена ближе всего ко второй части указанного структурированного катализатора, причем вторая реакционная зона имеет общую эндотермическую реакцию.

Пункт 5. Реакторная система по п.4, отличающаяся тем, что первая реакционная зона имеет протяженность 5-60% длины структурированного катализатора от его первой до второй части.

Пункт 6. Реакторная система по любому из пп.1-5, отличающаяся тем, что концентрация метана выше в частично катализированном исходном сырье внутри по меньшей мере части структурированного катализатора, чем в исходном сырье в первом полученном газе.

Пункт 7. Реакторная система по любому из пп.1-6, отличающаяся тем, что температура структурированного катализатора непрерывно увеличивается от первой части ко второй части структурированного катализатора.

Пункт 8. Реакторная система по любому из предшествующих пунктов, причем указанный источник электропитания выполнен с возможностью нагрева по меньшей мере части указанного структурированного катализатора до температуры по меньшей мере 500°C, предпочтительно по меньшей мере 600°C, предпочтительно по меньшей мере 700°C, предпочтительно по меньшей мере 800°C, предпочтительно по меньшей мере 900°C, предпочтительно по меньшей мере 1000°C и наиболее предпочтительно по меньшей мере 1100°C.

Пункт 9. Реакторная система по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что исходное сырье дополнительно содержит N₂, CO, CH₄, высшие углеводороды и/или Ar.

Пункт 10. Реакторная система по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что расчетное давление корпуса высокого давления составляет 2-30 бар, предпочтительно 4-25 бар, более предпочтительно 6-20 бар, более предпочтительно 7-15 бар и наиболее предпочтительно 8-12 бар.

Пункт 11. Реакторная система по любому из пп.1-6, отличающаяся тем, что расчетное давление корпуса высокого давления находится в диапазоне 30-200 бар.

Пункт 12. Реакторная система по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что удельное сопротивление электропроводящего материала находится в диапазоне 10⁻⁵ Ω·m-10⁻⁷ Ω·m.

Пункт 13. Реакторная система по любому из предшествующих пунктов, 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.

Пункт 14. Реакторная система по п.13, отличающаяся тем, что указанный корпус высокого давления дополнительно содержит 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.

Пункт 15. 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 внутрен-

няя трубка выполнена с возможностью отвода полученного газа из структурированного катализатора таким образом, что полученный газ, поступающий через внутреннюю трубку, находится в отношении теплообмена с газом, поступающим над структурированным катализатором.

Пункт 16. 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.

Пункт 17. 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.

Пункт 18. Реакторная система по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что структурированный катализатор включает набор макроскопических структур, электрически связанных друг с другом.

Пункт 19. 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.

Пункт 20. 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 по меньшей мере для 70% длины указанного структурированного катализатора, параллельно длине указанного структурированного катализатора.

Пункт 21. 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.

Пункт 22. Реакторная система по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что реакторная система дополнительно включает слой второго каталитического материала по ходу процесса после указанного структурированного катализатора внутри указанного корпуса высокого давления.

Пункт 23. Реакторная система по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что указанная реакторная система дополнительно включает третий каталитический материал в виде таблеток, экструдатов или гранул катализатора, которые загружены в каналы указанной макроскопической структуры.

Пункт 24. Реакторная система по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что реакторная система дополнительно включает слой четвертого каталитического материала по ходу процесса перед указанным структурированным катализатором внутри указанного корпуса высокого давления.

Пункт 25. Реакторная система по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что материал макроскопической структуры выбран как материал, предназначенный для создания теплового потока $500-100.000 \text{ Вт/м}^2$ путем нагрева материала сопротивлением.

Пункт 26. 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.

Пункт 27. 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 перед первой и/или второй частью.

Пункт 28. 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.

Пункт 29. 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.

Пункт 30. Реакторная система по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что высота реакторной системы составляет 0,5-7 м, более предпочтительно 0,5-3 м.

Пункт 31. 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.

Пункт 32. Реакторная система по любому из пп.4-31, выполненная таким образом, что температура потока продукта на выходе из реакторной системы находится в диапазоне 500-1300°C, например, 800-1100 °C, предпочтительно 850-1050°C.

Пункт 33. Способ преобразования исходного сырья, содержащего CO₂ и H₂, в первый полученный газ, содержащий CO, в реакторной системе, включающей корпус высокого давления, в котором расположен структурированный катализатор, включающий макроскопическую структуру из электропроводящего материала и каталитически активный материал; причем в указанной реакторной системе между указанным структурированным катализатором и указанным корпусом высокого давления предусмотрен теплоизоляционный слой; причем указанный способ включает следующие этапы:

предоставление сжатого исходного сырья,

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

использование каталитически активного материала, способного катализировать как реакцию обратной конверсии водяного газа, так и реакцию метанизации;

обеспечение проведения реакции обратной конверсии водяного газа исходного сырья над структурированным катализатором при такой температуре и давлении, что происходит как реакция обратной конверсии водяного газа, так и реакция метанизации;

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 структурированного катализатора до температуры по меньшей мере 500°C, 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, в результате чего осуществляется нагрев по меньшей мере части структурированного катализатора до температуры, достаточной для проведения реакции обратной конверсии водяного газа исходного сырья над структурированным катализатором;

отвод первого полученного газа, содержащего CO, из реакторной системы.

Пункт 34. Способ по п.33, отличающийся тем, что указанная макроскопическая структура выступает в качестве подложки для керамического покрытия.

Пункт 35. Способ по п.34, отличающийся тем, что указанное керамическое покрытие выступает в качестве подложки каталитически активного материала.

Пункт 36. Способ по любому из пп.33-35, отличающийся тем, что структурированный катализатор имеет первую реакционную зону, расположенную наиболее близко к первой части указанного структурированного катализатора, причем первая реакционная зона имеет общую экзотермическую реакцию, а вторая реакционная зона расположена ближе всего ко второй части указанного структурированного катализатора, причем вторая реакционная зона имеет общую эндотермическую реакцию.

Пункт 37. Способ по п.36, отличающийся тем, что первая реакционная зона имеет протяженность 5-60% длины структурированного катализатора от его первой до второй части.

Пункт 38. Способ по любому из пп.33-37, отличающийся тем, что концентрация метана выше в частично катализированном исходном сырье внутри по меньшей мере части структурированного катализатора, чем в исходном сырье в первом полученном газе.

Пункт 39. Способ по любому из пп.33-38, отличающийся тем, что температура непрерывно увеличивается от первой части ко второй части структурированного катализатора.

Пункт 40. Способ по любому из пп.33-39, отличающийся тем, что указанное исходное сырье сжимают до давления 2-30 бар, предпочтительно 4-25 бар, более предпочтительно 6-20 бар, более предпочтительно 7-15 бар и наиболее предпочтительно 8-12 бар.

Пункт 41. Способ по любому из пп.33-40 отличающийся тем, что указанное исходное сырье сжимают до давления 30-200 бар.

Пункт 42. Способ по любому из пп.33-41, отличающийся тем, что исходное сырье дополнительно содержит N₂, CO, CH₄, высшие углеводороды и/или Ar.

Пункт 43. Способ по любому из пп.33-42, отличающийся тем, что по меньшей мере часть структурированного катализатора нагревают до температуры по меньшей мере 500°C, предпочтительно по

меньшей мере 600°C, предпочтительно по меньшей мере 700°C, предпочтительно по меньшей мере 800°C, предпочтительно по меньшей мере 900°C, предпочтительно по меньшей мере 1000°C и наиболее предпочтительно по меньшей мере 1100°C.

Пункт 44. Способ по любому из пп.33-43, дополнительно включающий этап подачи охлаждающего газа через входное отверстие в корпусе высокого давления для обеспечения прохождения охлаждающего газа по меньшей мере через один проводник.

Пункт 45. Способ по любому из пп.33-44, отличающийся тем, что способ дополнительно включает этап подачи первого полученного газа, содержащего синтез-газ, на блок повышения качества и его разделения на поток очищенного синтез-газа и один или более потоков отходящего газа.

Пункт 46. Способ по любому из пп.33-45, отличающийся тем, что способ дополнительно включает этап рециркуляции одного или более потоков отходящего газа в блоки, расположенные по ходу процесса после указанного блока повышения качества.

Пункт 47. Способ быстрого перевода реакции обратной конверсии водяного газа исходного сырья, содержащего CO₂, в реакторной системе по любому из пп.1-29, 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, обеспечивая прохождение первого электрического тока через указанный электропроводящий материал,

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

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

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

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

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

Пункт 48. Способ по п.47, 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.

Пункт 49. Способ по любому из пп.47-48, отличающийся тем, что соотношение общего потока исходного газа в указанном первом состоянии (А) реакции и в указанном втором состоянии (В) реакции (А:В) составляет по меньшей мере 1:10.

Пункт 50. Способ по любому из пунктов 47-49, отличающийся тем, что температура полученного газа на выходе из структурированного катализатора при состоянии В реакции выше на 50-600°C, например, выше на 100-500°C, предпочтительно на 150-400°C выше температуры полученного газа на выходе из структурированного катализатора при состоянии А реакции.

Пункт 51. Способ по любому из пп.47-50, отличающийся тем, что переход от состояния А реакции к состоянию В реакции предусматривает постепенное изменение общего потока исходного газа от указанного первого общего потока до указанного второго общего потока, а также одновременное постепенное изменение применяемого электрического потенциала над указанным электропроводящим материалом от указанной первой электроэнергии до указанной второй электрической энергии.

Пункт 52. Способ по любому из пп.47-51, отличающийся тем, что температура полученного газа на выходе из структурированного катализатора при состоянии В реакции не более чем на 50°C выше температуры полученного газа на выходе из структурированного катализатора при состоянии А реакции.

Пункт 53. Способ по любому из пп.47-52, 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.

Пункт 54. Способ по любому из пп.47-53, отличающийся тем, что температуру полученного газа на выходе измеряют непосредственно под или на поверхности структурированного катализатора, расположенной дальше всего по ходу процесса.

Пункт 55. Способ по любому из пп.47-54, отличающийся тем, что переход от состояния А реакции к состоянию В реакции занимает менее 3 ч, например, менее 2 ч, например, менее 60 мин, предпочтительно менее 30 мин и еще более предпочтительно менее 15 мин.

Пункт 56. Способ по любому из пп.47-55, отличающийся тем, что переход от состояния А реакции к состоянию В реакции предусматривает подачу второй электрической энергии к структурированному катализатору.

Пункт 57. Способ по любому из пп.47-56, отличающийся тем, что 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 подачу электроэнергии прекращают, после чего наступает второй период, когда осуществляют подачу второй электрической энергии состоянию В реакции на структурированный катализатор.

Пункт 58. Способ по любому из пп.47-57, отличающийся тем, что 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 электрической энергии состоянию В реакции на структурированный катализатор, при этом указанная третья электрическая энергия выше чем вторая электрическая энергия.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Реакторная система для проведения реакции обратной конверсии водяного газа для производства первого полученного газа, содержащего СО, из исходного сырья, содержащего СО₂ и Н₂, при этом указанная реакторная система включает:

подачу исходного сырья, содержащего СО₂ и Н₂;

структурированный катализатор, включающий макроскопическую структуру из электропроводящего материала и каталитически активного материала, способного катализировать как реакцию обратной конверсии водяного газа, так и реакцию метанизации;

структурированный катализатор, выполненный с возможностью функционирования при такой температуре и давлении, что происходит как реакция обратной конверсии водяного газа, так и реакция метанизации;

корпус высокого давления, в котором расположен указанный структурированный катализатор, при этом указанный корпус высокого давления включает входное отверстие для подачи указанного исходного сырья и выходное отверстие для отвода полученного газа, причем указанное входное отверстие расположено таким образом, что указанное 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 связанных с указанным структурированным катализатором и с источником электропитания, расположенным снаружи указанного корпуса высокого давления, причем указанный источник электропитания выполнен с возможностью нагрева по меньшей мере части указанного структурированного катализатора до температуры по меньшей мере 500°С 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 второй части указанных по меньшей мере двух проводников;

выходное отверстие для отвода первого полученного газа, содержащего СО.

2. Реакторная система по п.1, отличающаяся тем, что указанная макроскопическая структура выступает в качестве подложки для керамического покрытия.

3. Реакторная система по п.2, отличающаяся тем, что указанное керамическое покрытие выступает, по меньшей мере частично, в качестве подложки каталитически активного материала.

4. Реакторная система по п.2 или 3, отличающаяся тем, что керамическое покрытие выступает в ка-

честве подложки каталитически активного материала в самой нижней части структурированного катализатора, например, в диапазоне 10-100%, предпочтительно 30-100% и более предпочтительно 50-100% протяженности по длине структурированного катализатора от его первой до его второй части.

5. Реакторная система по любому из пп.1-4, отличающаяся тем, что структурированный катализатор имеет первую реакцию зону, расположенную наиболее близко к первой части указанного структурированного катализатора, причем первая реакция зона имеет общую экзотермическую реакцию, а вторая реакция зона расположена ближе всего ко второй части указанного структурированного катализатора, причем вторая реакция зона имеет общую эндотермическую реакцию.

6. Реакторная система по п.5, отличающаяся тем, что первая реакция зона имеет протяженность 5-60% длины структурированного катализатора от его первой до второй части.

7. Реакторная система по любому из пп.1-6, отличающаяся тем, что концентрация метана выше в частично катализированном исходном сырье внутри по меньшей мере части структурированного катализатора, чем в исходном сырье в первом полученном газе.

8. Реакторная система по любому из пп.1-7, отличающаяся тем, что температура структурированного катализатора непрерывно повышается от первой части ко второй части структурированного катализатора.

9. Реакторная система по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что указанный источник электропитания выполнен с возможностью нагрева по меньшей мере части указанного структурированного катализатора до температуры по меньшей мере 500°C, предпочтительно по меньшей мере 600°C, предпочтительно по меньшей мере 700°C, предпочтительно по меньшей мере 800°C, предпочтительно по меньшей мере 900°C, предпочтительно по меньшей мере 1000°C и наиболее предпочтительно по меньшей мере 1100°C.

10. Способ преобразования исходного сырья, содержащего CO₂ и H₂, в первый полученный газ, содержащий CO, в реакторной системе, включающей корпус высокого давления, в котором расположен структурированный катализатор, включающий макроскопическую структуру из электропроводящего материала и каталитически активный материал; причем в указанной реакторной системе между указанным структурированным катализатором и указанным корпусом высокого давления предусмотрен теплоизоляционный слой; причем указанный способ включает следующие этапы:

предоставление сжатого исходного сырья;

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

использование каталитически активного материала, способного катализировать как реакцию обратной конверсии водяного газа, так и реакцию метанизации;

обеспечение проведения реакции обратной конверсии водяного газа исходного сырья над структурированным катализатором при такой температуре и давлении, что происходит как реакция обратной конверсии водяного газа, так и реакция метанизации;

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 структурированного катализатора до температуры по меньшей мере 500°C, 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, в результате чего осуществляется нагрев по меньшей мере части структурированного катализатора до температуры, достаточной для проведения реакции обратной конверсии водяного газа исходного сырья над структурированным катализатором;

отвод первого полученного газа, содержащего CO, из реакторной системы.

11. Способ по п.10, отличающийся тем, что структурированный катализатор имеет первую реакцию зону, расположенную наиболее близко к первой части указанного структурированного катализатора, причем первая реакция зона имеет общую экзотермическую реакцию, а вторая реакция зона расположена ближе всего ко второй части указанного структурированного катализатора, причем вторая реакция зона имеет общую эндотермическую реакцию.

12. Способ по п.11, отличающийся тем, что первая реакция зона имеет протяженность 5-60% длины структурированного катализатора от его первой до второй части.

13. Способ по любому из пп.10-12, отличающийся тем, что концентрация метана выше в частично

катализированном исходном сырье внутри по меньшей мере части структурированного катализатора, чем в исходном сырье в первом полученном газе.

14. Способ по любому из пп.10-13, отличающийся тем, что температура непрерывно увеличивается от первой части ко второй части структурированного катализатора.

15. Способ по любому из пп.10-14, отличающийся тем, что указанный источник электропитания выполнен с возможностью нагрева по меньшей мере части указанного структурированного катализатора до температуры по меньшей мере 500°C, предпочтительно по меньшей мере 600°C, предпочтительно по меньшей мере 700°C, предпочтительно по меньшей мере 800°C, предпочтительно по меньшей мере 900°C, предпочтительно по меньшей мере 1000°C и наиболее предпочтительно по меньшей мере 1100°C.

16. Способ по любому из пп.10-15, отличающийся тем, что давление структурированного катализатора составляет 2-30 бар, предпочтительно 4-25 бар, более предпочтительно 6-20 бар, более предпочтительно 7-15 бар и наиболее предпочтительно 8-12 бар.

17. Способ по любому из пп.10-16, отличающийся тем, что способ дополнительно включает этап подачи первого полученного газа, содержащего синтез-газ, на блок повышения качества и его разделения на поток очищенного синтез-газа и один или более потоков отходящего газа.

18. Способ быстрого перевода реакции обратной конверсии водяного газа исходного сырья, содержащего CO₂, в реакторной системе по любому из пп.1-9, 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, обеспечивая прохождение первого электрического тока через указанный электропроводящий материал,

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

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

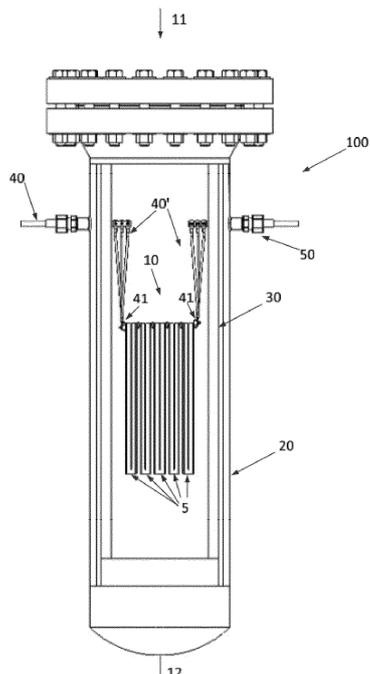
подачу указанного исходного сырья в реакторную систему во втором общем потоке,

подачу второй электрической энергии через электропроводники, соединяющие источник электропитания, расположенный снаружи указанного корпуса высокого давления, на указанный структурированный катализатор, обеспечивая прохождение второго электрического тока через указанный электропроводящий материал,

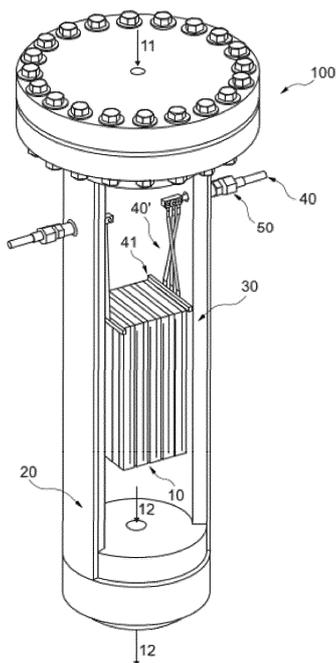
в результате чего осуществляется нагрев по меньшей мере части структурированного катализатора до второй температуры, при которой указанное исходное сырье превращается во второй полученный газ над указанным структурированным катализатором при указанном втором стабильном состоянии (В) реакции; и указанный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

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

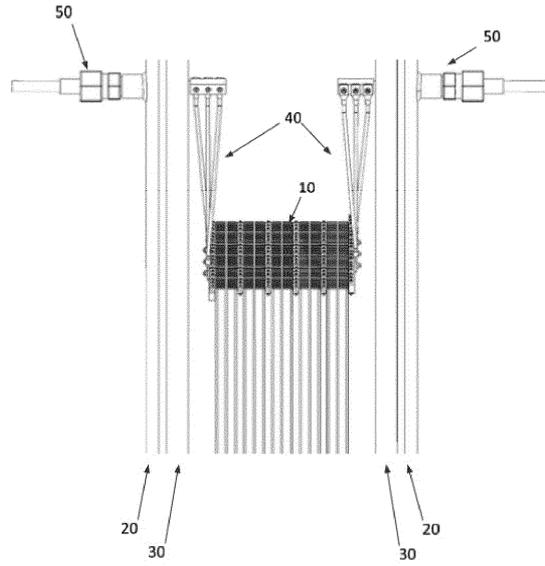
19. Способ по п.18, отличающийся тем, что соотношение общего потока исходного газа в указанном первом состоянии (А) реакции и в указанном втором состоянии (В) реакции (А:В) составляет по меньшей мере 1:10.



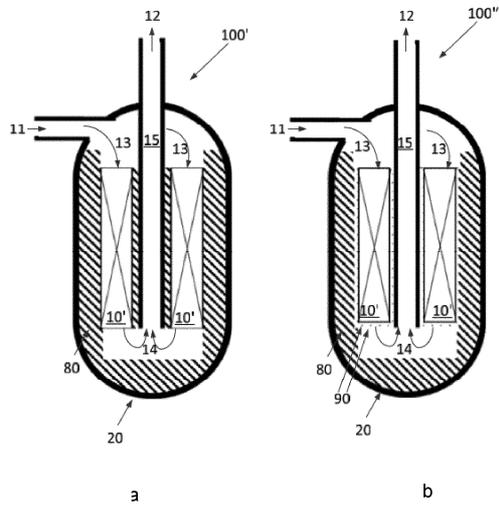
Фиг. 1а



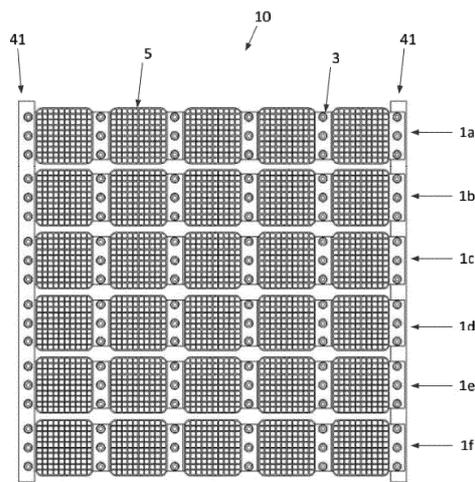
Фиг. 1б



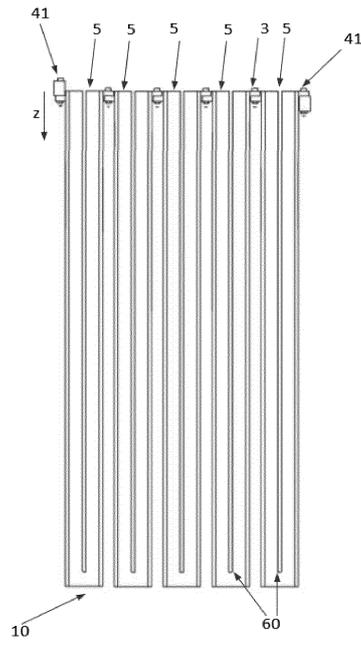
Фиг. 2



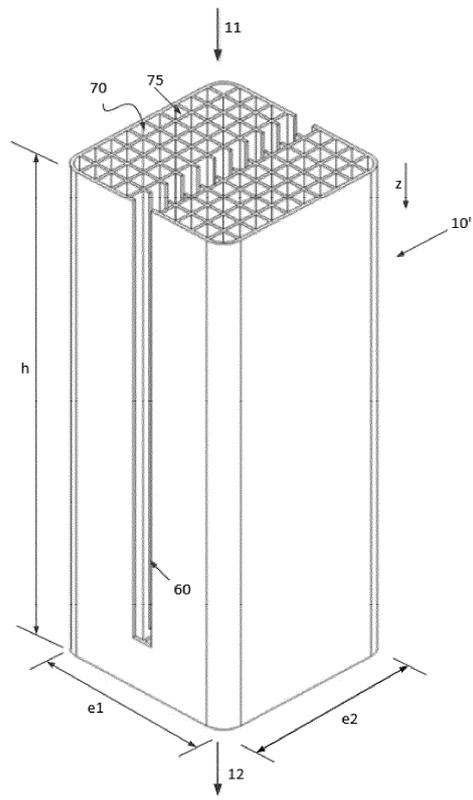
Фиг. 3



Фиг. 4

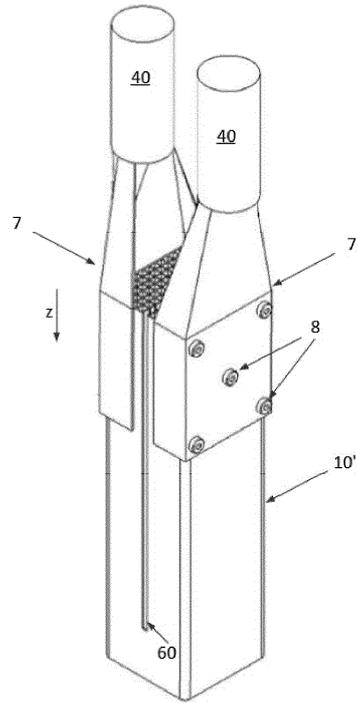


Фиг. 5

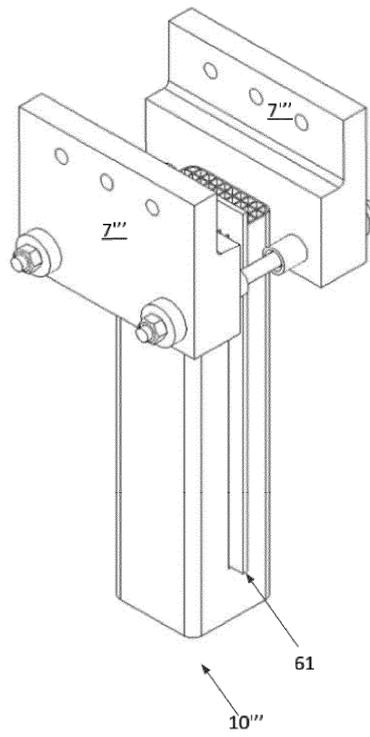


Фиг. 6

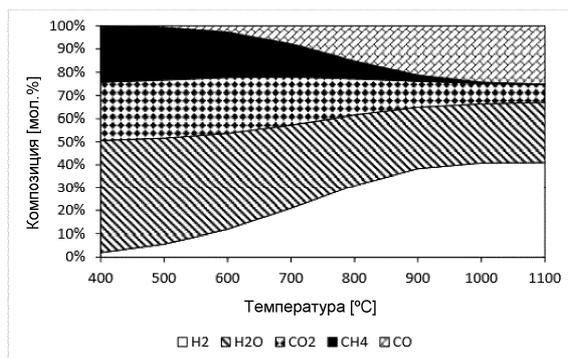
043770



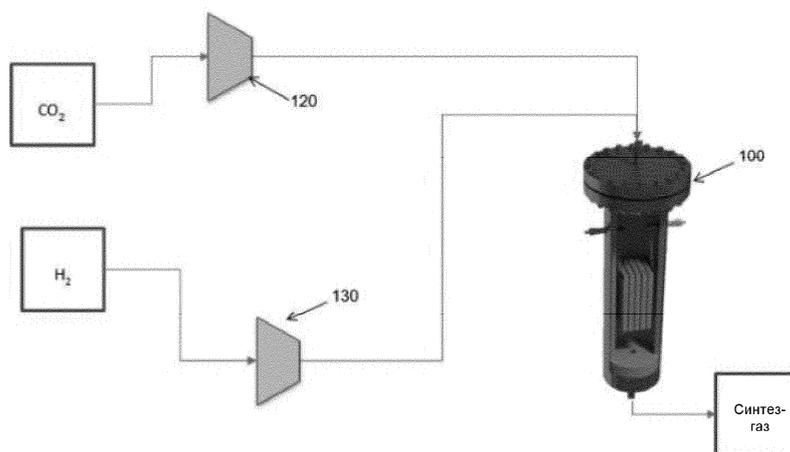
Фиг. 7



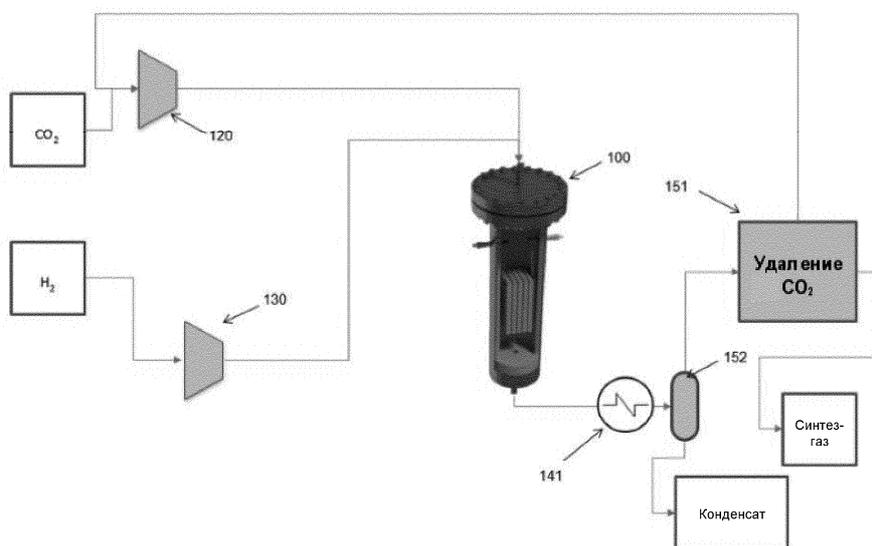
Фиг. 8



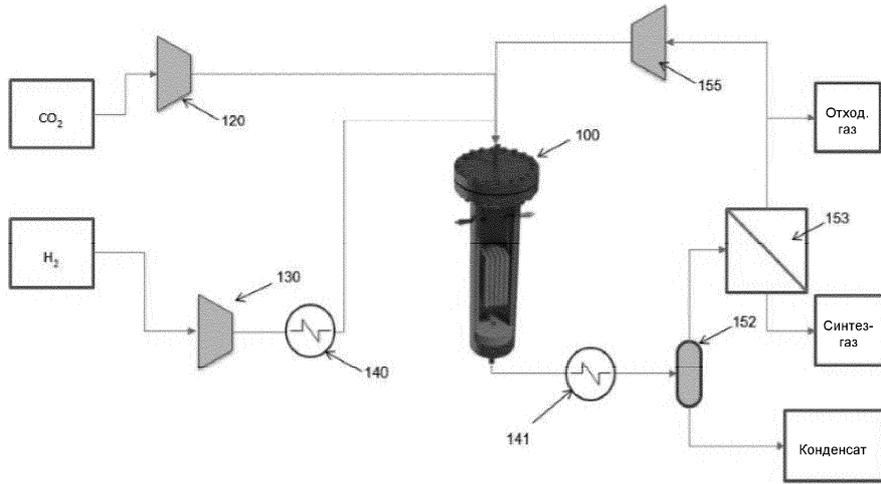
Фиг. 9



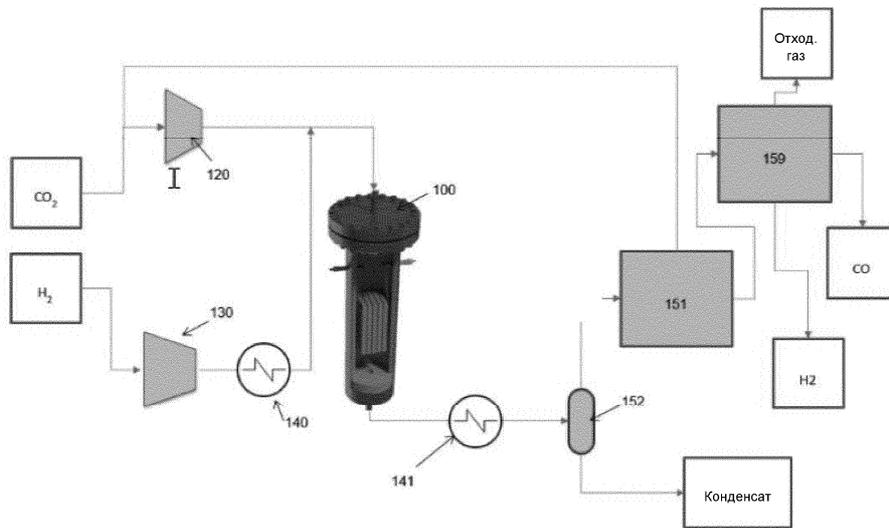
Фиг. 10



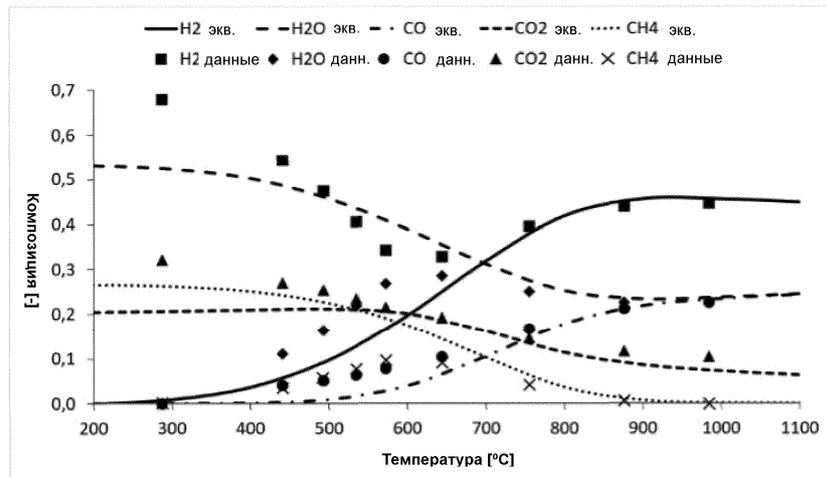
Фиг. 11



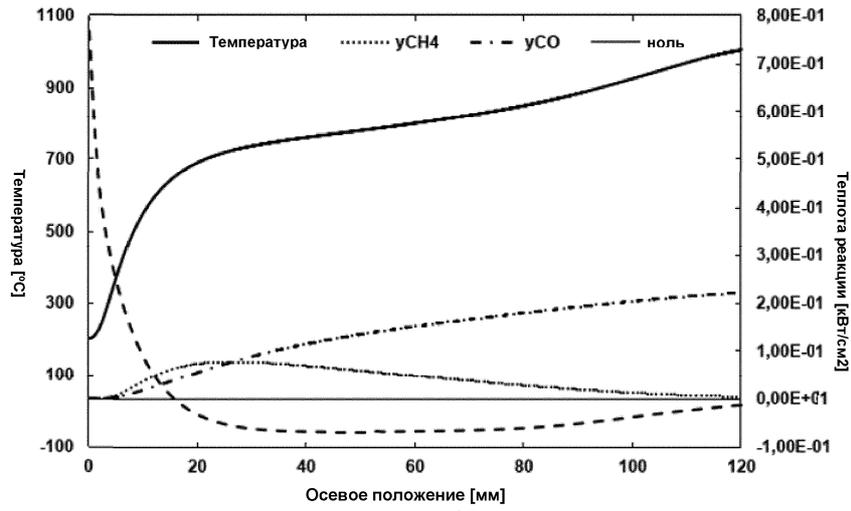
Фиг. 12



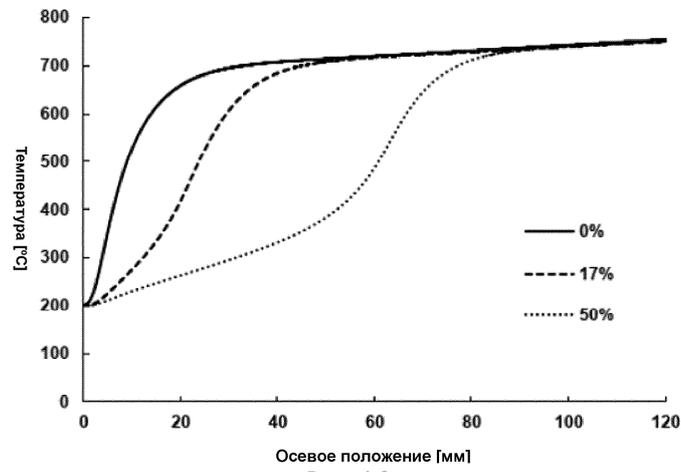
Фиг. 13



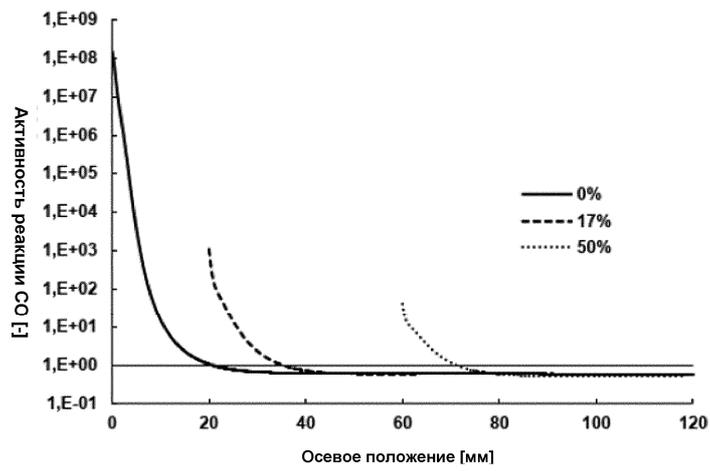
Фиг. 14



Фиг. 15



Фиг. 16а



Фиг. 16б

