

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202392608 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2024.04.19

(51) Int. Cl. C01B 3/02 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2022.04.19(54) УЛУЧШЕННЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ РЕАКТОРНАЯ СИСТЕМА И КАТАЛИЗАТОР
ДЛЯ ПРЕВРАЩЕНИЯ УЛОВЛЕННОГО CO₂ И ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО H₂ В
НИЗКОУГЛЕРОДНЫЙ СИНТЕЗ-ГАЗ

(31) 17/300,261

(72) Изобретатель:

(32) 2021.05.03

Шюцле Дэниис, Шюцле Роберт,

(33) US

Хэнбери Орион, Колдуэлл Мэттью,

(86) PCT/US2022/000008

МакГиннис Гленн, Родригес Рамер

(87) WO 2022/235310 2022.11.10

(US)

(88) 2023.04.06

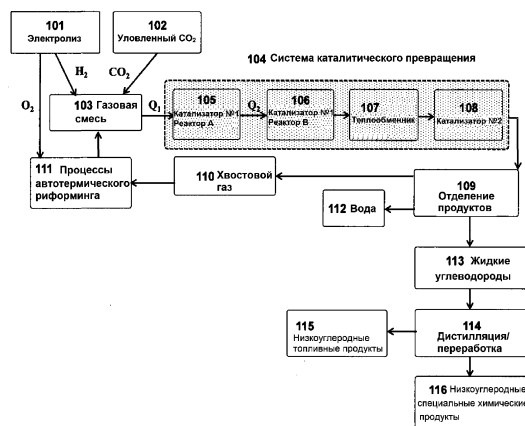
(74) Представитель:

(71) Заявитель:

Нилова М.И. (RU)

ИНФИНИУМ ТЕКНОЛОДЖИ, ЛЛС
(US)

(57) В настоящем изобретении описана улучшенная каталитическая реакторная система с улучшенным катализатором, который позволяет превращать CO₂ и низкоуглеродный H₂ в низкоуглеродный синтез-газ с эффективностью превращения CO₂ более 80%, что приводит к снижению капитальных и эксплуатационных затрат установки по сравнению со способами, описанными в современном уровне техники. Внутренняя поверхность адиабатических каталитических реакторов облицована изолирующей нереакционноспособной поверхностью, не взаимодействующей с синтез-газом и не влияющей на эксплуатационные характеристики катализатора. Улучшенный катализатор является прочным, имеет высокую эффективность превращения CO₂ и демонстрирует незначительное ухудшение рабочих характеристик или отсутствие такого ухудшения в течение длительных периодов работы. Низкоуглеродный синтез-газ используют для производства низкоуглеродных видов топлива (например, дизельного топлива, топлива для реактивных двигателей, бензина, керосина и других видов), химических веществ и других продуктов, что приводит к значительному сокращению выбросов парниковых газов по сравнению с продуктами, полученными из ископаемого топлива.



A1

202392608

202392608

A1

УЛУЧШЕННЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ РЕАКТОРНАЯ СИСТЕМА И КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ПРЕВРАЩЕНИЯ УЛОВЛЕННОГО CO₂ И ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО H₂ В НИЗКОУГЛЕРОДНЫЙ СИНТЕЗ-ГАЗ

5

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

В настоящем изобретении описана улучшенная каталитическая реакторная система, которая может включать одиночные или тандемные реакторы с улучшенным катализатором, который позволяет превратить уловленный CO₂ и возобновляемый H₂ в низкоуглеродный синтез-газ с эффективностью превращения CO₂ более 80%. Улучшенный катализатор является прочным, имеет высокую эффективность превращения CO₂ и демонстрирует незначительное ухудшение рабочих характеристик или отсутствие такого ухудшения в течение длительных периодов работы. Низкоуглеродный синтез-газ используют для получения низкоуглеродных видов топлива (например, дизельного топлива, топлива для реактивных двигателей, бензина, керосина и других видов), химических веществ (метанола, спиртов, олефинов, растворителей и других веществ) и других продуктов, что приводит к значительному сокращению выбросов парниковых газов по сравнению с продуктами, полученными из ископаемого топлива.

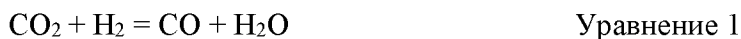
20

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Диоксид углерода получают с помощью многих промышленных и биологических процессов. Диоксид углерода обычно выбрасывают в атмосферу. Однако, поскольку было установлено, что диоксид углерода представляет собой газ, в значительной степени способствующий парниковому эффекту, необходимо сокращать такие выбросы диоксида углерода из указанных процессов (Shukla et al, 2019; Schuetzle, 2020). Хотя диоксид углерода в ограниченных случаях можно использовать для увеличения добычи нефти и газа из скважин, а также в небольших количествах его применяют для производства напитков и других отраслях, большая его часть выбрасывается в атмосферу. Предпочтительным способом борьбы с диоксидом углерода является эффективное улавливание и утилизация диоксида углерода и превращение его в полезные продукты, такие как топливо и химические вещества, которые могут заменить топливо и химические вещества, получаемые из ископаемых источников,

таких как нефть и природный газ, и, следовательно, снизить общие чистые выбросы диоксида углерода в атмосферу (Herburn et al, 2019).

5 Одной из реакций, которая рассматривалась с точки зрения утилизации диоксида углерода, является реакция обратной конверсии водяного пара (RWGS), которую часто называют гидрированием диоксида углерода (уравнение 1).



В результате указанной реакции CO_2 и H_2 превращаются в CO и H_2O . При комнатной температуре такая реакция является эндотермической и для ее протекания требуется тепло. Для существенного превращения диоксида углерода в монооксид углерода при минимальном коксовании (образовании углерода) или без него необходимы повышенные температуры и эффективный катализатор.

Водород можно получить из многих источников, включая природный газ или, более предпочтительно, из воды путем электролиза или с применением других способов (уравнение 2).



Благодаря CO , полученному в результате реакции RWGS, и H_2 , полученному путем электролиза воды, существует потенциальная возможность производства топлива и химических веществ. Смеси H_2 и CO называют синтетическим газом или синтез-газом. Синтез-газ можно применять в качестве сырья для получения широкого ряда химических продуктов, включая жидкое и газообразное углеводородное топливо, спирты, уксусную кислоту, диметилловый эфир и многие другие химические продукты (Olah, 2009; Centi, 2009; Jian, 2010; Fischer, 2016; Li, 2019; US NAS, 2019).

Катализаторы RWGS - В современной уровне техники в наиболее широко описанном подходе для превращения смесей CO_2 и H_2 в синтез-газ используют каталитические процессы. Такой способ обычно называют «гидрированием CO_2 » или «обратной конверсией водяного пара (RWGS)» (Daza et al, 2016; Vogt et al, 2019). Существует второй перспективный подход, включающий процессы электролиза для превращения смесей CO_2 и H_2O в синтез-газ (Wang et al, 2016).

Во многих патентных заявках, патентах и публикациях описана разработка катализаторов RWGS для превращения смесей H_2 и CO_2 в синтез-газ. Такой уровень техники

оценивают с учетом требований к качеству и рабочим характеристикам, перечисленных в таблице 1.

5 Таблица 1 – Требования к качеству и эксплуатационным характеристикам для эффективного каталитического превращения смесей H_2/CO_2 в синтез-газ

1. Катализатор содержит недорогие компоненты (отсутствуют [или номинальное количество] редких металлов).
2. Его можно экономично производить в количествах, составляющих несколько тонн.
- 10 3. Катализатор является прочным (например, твердость по методу Роквеллу превышает 03-04 по шкале Мооса).
4. Он химически и физически стабилен примерно до 2100 °F (примерно 1150 °C).
5. Его можно легко загрузить в каталитические реакторы (например, трубчатые реакторы или реакторы с уплотненным слоем).
- 15 6. Перепад давления от верхней к нижней части каталитического реактора является приемлемым (предпочтительно менее 50 psi (примерно 345 кПа)).
7. Активацию катализатора (например, восстановление с помощью H_2) можно осуществить *in situ*.
8. Эффективность превращения CO_2 в CO составляет более примерно 65% за один
20 цикл, но предпочтительно более примерно 75% за один цикл при объемных скоростях более примерно 5000 час⁻¹.
9. Селективность получения CO (из CO_2) составляет более примерно 90%, но предпочтительно более примерно 95%.
10. Катализатор не коксуется (например, не образует углеродные отложения).
- 25 11. Он имеет длительный срок службы (снижение активности менее на 0,5% за 1000 часов работы) и не требует систематической повторной активации (восстановления).

Для обеспечения коммерческих экономических показателей системы превращения CO_2 перечисленные выше количественные параметры являются важными для каталитической
30 системы RWGS. Соответственно, прототипы катализаторов RWGS, описанные в современном

уровне техники, оценивают путем применения перечисленных требований к качеству и рабочим характеристикам, описанных в таблице 1.

Iwanani с соавторами (1995) разработали катализатор, состоящий из переходных металлов с редкими металлами (такими как Ni, Fe, Ru, Rh, Pt, W, Pd, Mo) на оксиде цинка, для превращения смесей CO₂ и H₂ в CO. Они обеспечили относительно низкие степени превращения до 37% без значительной потери активности катализатора через 150 часов, но исследование в течение более длительных периодов не проводилось.

Dupont с соавторами (2003) разработали катализатор, состоящий из 0,78% ZnO/0,21% Cr₂O₃/0,01% NiO, для превращения смеси H₂/CO₂ (3,5/1,0 об./об.) в CO. Эффективность превращения CO₂ составляла 36% при селективности 92% по CO и 8% по CH₄ при температуре 950 °F (510 °C), давлении 580 psi (примерно 3999 кПа) и объемной скорости 5,0 час⁻¹. Данные об эффективности катализатора с течением времени представлены не были. Указанный катализатор не соответствует ни одному из критериев, перечисленных в таблице 1.

Chen с соавторами (2015) сообщили о синтезе интерметаллического нанокатализатора (InNi₃Co_{0.5}), который оказался активным и селективным для реакции RWGS. Такой катализатор изготавливали путем науглероживания интерметаллического основания In-Ni, что позволило получить двойные активные центры на поверхности катализатора. Они обеспечили умеренную степень превращения CO₂ от 52 до 53% в течение 150 часов при 1125 °F (примерно 607 °C) при высоких объемных скоростях подачи газа, составляющих 30000 час⁻¹. Благодаря своей структуре указанный катализатор может соответствовать критериям №3 и №7. Было бы сложно изготовить такой катализатор в количестве несколько тонн (критерий №2), и неизвестно, можно ли его использовать в коммерческих целях в традиционных каталитических реакторах (критерии №5 и №6). Данный катализатор не соответствует требованиям к эффективности превращения CO₂ в CO (критерий №8) и селективности получения CO (критерий №9). Поскольку такой катализатор был исследован только в течение 150 часов, его стабильность и срок службы неизвестны (критерии №4, №10 и №11).

Vahmanpour с соавторами (2019) изучали полученную *in situ* Cu-Al шпинель в качестве активного катализатора для гидрирования CO₂ с помощью H₂ с получением синтез-газа. Для получения Cu-Al шпинели в различных массовых соотношениях они использовали совместное осаждение с последующей обработкой водородом. Было установлено, что соотношение Cu к Al, составляющее 4 к 1, является эффективным для превращения CO₂. Указанные авторы

поддерживали относительно низкую скорость превращения CO_2 , составляющую 47%, при 600 °C при относительно высоких объемных скоростях и не наблюдали обнаруживаемой дезактивации после испытания в течение 40 часов.

Такой катализатор соответствует критерию №1 и, возможно, соответствует критериям №2, №3, №5, №6 и №7. Однако медьсодержащие катализаторы обычно деактивируются с течением времени вследствие спекания при высоких температурах. Кроме того, для оценки длительного срока службы (критерий №10) такой каталитический состав необходимо исследовать в течение 1000 часов.

Daza и Kuhn (2016) разработали пропитанный катализатор La/Sr (3,0/1,0 масс./масс.) на подложке FeO_3 . Они установили, что степень превращения H_2/CO_2 (1,0/1,0 об./об.) в CO составляла 16% при 95% селективности при температуре 1200 °F (примерно 650 °C) и давлении 15 psi (примерно 103 кПа). Эффективность превращения CO_2 и селективность CO были относительно постоянными на протяжении испытания в течение 150 часов. Такой катализатор соответствует критериям №1, №7 и №9, представленным в таблице 1. Поскольку указанный катализатор работал только в течение 150 часов, его длительный срок службы (№10) неизвестен.

В таблице 2 обобщены приведенные выше данные и другие данные уровня техники для каталитического гидрирования CO_2 с получением CO. В заключение, ни один из катализаторов, описанных в данной области техники, не соответствует даже половине требований к качеству и эксплуатационным характеристикам для эффективного коммерческого превращения смесей H_2/CO в синтез-газ. Напротив, улучшенные катализатор и система каталитического превращения, описанные в настоящем документе, соответствуют всем требованиям, представленным в таблице 1.

Таблица 2 – Обобщенные данные по каталитическому гидрированию CO₂ с получением СО

Ссылка	Состав катализатора	Соотношение H ₂ /CO ₂	T (°F) (°C)	P (psi) (кПа)	Об. ск. (1,0 кчас ⁻¹)	(-)CO ₂ (%)	(+)CO (%)	(+)CH ₄ (%)	Время (час)	(-)CO ₂ /время (%/100 час)
Chen (2003)	9% Cu/1,9% K/SiO ₂	1,0	1100 (примерно 593)	15 (примерно 103)	0,4	13	13	0	не определено	не определено
Dupont (2003)	0,78% ZnO/0,21% Cr ₂ O ₃ /0,01% NiO	3,5	950 (примерно 510)	300 (примерно 2068)	5,0	36	33	3	не определено	не определено
Kim (2012)	1% Pt/TiO ₂	1,4	1600 (примерно 871)	15 (примерно 103)	0,4	48	48	0	не определено	не определено
Kim (2012)	1% R/Al ₂ O ₃	1,4	1100 (примерно 593)	15 (примерно 103)	0,04	42	42	0	не определено	не определено
Wang (2013)	N/CeO ₂	1,0	1400 (760)	15 (примерно 103)	подлежит уточнению	40	40	0	не определено	не определено
Lu (2014)	3% NiO	1,0	1400 (760)	15 (примерно 103)	подлежит уточнению	45	45	0	не определено	не определено
Kim (2014)	3% NiO/CeO ₂	1,0	1100 (примерно 593)	15 (примерно 103)	2,7	38	32	6	не определено	не определено
Lortie (2014)	Твердый раствор 10% CuNi ₄ на Sm/CeO ₂	1,0	1300 (примерно 704)	15 (примерно 103)	282	38	38	0	48	не определено
Lortie (2014)	10% 1% Pt на Sm/CeO ₂	1,0	1300 (примерно 704)	15 (примерно 103)	282	40	40	0	48	1,0
Landau (2015)	Шпинель Fe/Fe-Al ₂ O ₃	1,0	950 (примерно 510)	нет данных	0,02	36	13	9	не определено	не определено
Sun (2015)	10% Ni/Ce/ZrO	подлежит уточнению	1400 (760)	15 (примерно 103)	подлежит уточнению	49	49	0	80	< 1,0
Daza (2016)	1,0 La/0,75 Sr/ 0,25 FeO ₃	1,0	1000	15 (примерно 103)	130	16	15	1	155	< 1,0

Ссылка	Состав катализатора	Соотношение H ₂ /CO ₂	T (°F) (°C)	P (psi) (кПа)	Об. ск. (1,0 кчас ⁻¹)	(-)CO ₂ (%)	(+)CO (%)	(+)CH ₄ (%)	Время (час)	(-)CO ₂ /время (%/100 час)
			(примерно 538)							
Zhang (2016)	CU/MO2C	3,0	1100 (примерно 593)	15 (примерно 103)	300	38	36	2	40	100,0
Goncalves (2017)	2,4% Ni/SiO ₂ осажденный распылением	4,0	1500 (примерно 816)	15 (примерно 103)	нет данных	73	73	0	40	не определено
Goncalves (2017)	2,4% Ni/SiO ₂ пропитанный	4,0	1500 (примерно 816)	15 (примерно 103)	нет данных	57	57	0	40	не определено
Pastor (2017)	Cs/Fe/Cu/Al ₂ O ₃	4,0	1400 (760)	15 (примерно 103)	25	70	70	0	50	не определено
Choi (2017)	4% Pd, Cu, Ni или Ag на Al ₂ O ₃	3,0	1475 (примерно 802)	15 (примерно 103)	12	68	68	0	10	не определено
Alames (2018)	10% Cu/Al ₂ O ₃	1,0	850 (примерно 454)	15 (примерно 103)	76	3	2	1	6	не определено
Alames (2018)	10% Cu/MgO	1,0	850 (примерно 454)	15 (примерно 103)	76	10	3	7	6	не определено
Alames (2018)	5% Cu/MgO	1,0	850 (примерно 454)	15 (примерно 103)	76	20	15	5	6	не определено
Alames (2018)	10% Cu/MgO	1,0	1475 (примерно 802)	15 (примерно 103)	76	48	48	0	6	не определено
Pastor (2018)	5% Cs/15% Fe на Al ₂ O ₃	4,0	1475 (примерно 802)	15 (примерно 103)	12	75	75	0	40	не определено
Bahmanpour (2019)	Шпинель 4% Cu/Cu-Al ₂ O ₃	1,0	1100 (примерно 593)	15 (примерно 103)	300	47	47	0	40	7,0

Ссылка	Состав катализатора	Соотношение H ₂ /CO ₂	T (°F) (°C)	P (psi) (кПа)	Об. ск. (1,0 кчас ⁻¹)	(-)CO ₂ (%)	(+)CO (%)	(+)CH ₄ (%)	Время (час)	(-)CO ₂ /время (%/100 час)
Bahmanpour (2019)	6% Cu/Al ₂ O ₃	1,0	1100 (примерно 593)	15 (примерно 103)	30	47	47	0	40	23,0
Bahmanpour (2019)	4% Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	1,0	1100 (примерно 593)	15 (примерно 103)	30	33	33	0	40	32,0
Chen (2019)	InNi ₃ C _{0.5}	3,0	1100 (примерно 593)	145 (примерно 1000)	22	53	50	3	150	1,3
Ranjbar (2019)	1,5% Ni/MgAl ₂ O ₄	1,0	1300 (примерно 704)	15 (примерно 103)	24	40	38	2	15	1,3
Yang(2019)	Ni/Ce-Al	4,0	1400 (760)	15 (примерно 103)	30	67	61	6	48	не определено

Каталитические реакторы RWGS, уровень техники - Каталитические реакторы, в том числе одиночные реакторы и тандемные реакторы, использовали в течение многих десятилетий для увеличения эффективности превращения сырья, улучшения выхода и 5 повышения селективности продуктов (Du et al, 2019; Wikipedia, 2021; Repasky et al, 2021) и, соответственно, применение тандемных реакторов для RWGS хорошо известно тем, кто работает в данной области техники, при этом указанные тандемные реакторы не считаются инновационным усовершенствованием.

Каталитический реактор, описанный в настоящем документе, был улучшен путем 10 добавления к внутренним каталитическим стенкам изолирующей, неактивной поверхности, которая не взаимодействует с синтез-газом и не влияет на эксплуатационные характеристики катализатора. Описаны и другие каталитические реакторные системы и конфигурации, которые работают с катализатором RWGS.

На фиг. 1 показана технологическая схема превращения H_2 и CO_2 в низкоуглеродные виды топлива и химические продукты. Основные подсистемы включают: 1) электролизную систему для получения H_2 и O_2 из воды **101**; 2) уловленный CO_2 **102**; 3) систему **104** каталитического превращения, включающую улучшенный катализатор (катализатор №1) в тандемных каталитических реакторах А **105** и В **106**, которая эффективно производит синтез-газ из смеси H_2/CO_2 . Катализатор №2 **108** позволяет получать жидкие углеводороды (или другие химические продукты) из синтез-газа. После получения низкоуглеродных топливных продуктов и высокоценных химических продуктов их разделяют и/или очищают с применением дистилляции и/или других способов **114** разделения.

Общая схема расположения уникальной системы **104** каталитического превращения показана на **фиг. 1**. Смесь H_2 и CO_2 **103** нагревают (Q_1) до требуемой рабочей температуры перед введением в реактор А **105**, содержащий улучшенный катализатор RWGS (катализатор №1). Потоки реагентов можно подвергать нагреванию в виде смешанного газа или нагревать по отдельности. Поскольку каталитическое превращение H_2 и CO представляет собой эндотермический процесс, температура газов, выходящих из реакции А, будет ниже, чем температура на входе. Соответственно, перед введением в реактор В **106** газы повторно нагревают (Q_2) до требуемой рабочей температуры. Конфигурации предложенной системы могут также включать применение одиночной реакторной системы, которую нагревают по всей длине реактора с тем, чтобы поддерживать температуру почти изотермической. После реакторной системы(систем) RWGS используют теплообменник для снижения температуры газов, выходящих из реактора В, до требуемой рабочей температуры катализатора №2 **108** для получения топлива и химических веществ. Во время такой стадии удаляют воду.

Тепловой расчет и оптимизация реакторов RWGS являются особенно важными для коммерческого синтеза топлива и химических веществ. Такая конструкция тандемного реактора обеспечивает степень превращения CO_2 в CO на уровне примерно 80% или более, что устраняет необходимость рециркуляции потока газообразного продукта/синтез-газа перед его поступлением на следующую стадию процесса.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение относится к способу превращения исходного газа, содержащего смеси H_2 и CO_2 , в синтез-газ, содержащий различные соотношения H_2 и CO . Исходный газ предварительно нагревают до температуры на входе, составляющей более $1500\text{ }^\circ F$ (примерно $816\text{ }^\circ C$) или предпочтительно более $1600\text{ }^\circ F$ (примерно $871\text{ }^\circ C$), для получения нагретого исходного газа. Исходные газы можно нагревать по отдельности, а затем смешивать, или смешивать, а затем нагревать совместно. В электрическом подогревателе (Q_1) для нагрева исходного газа используют возобновляемую электроэнергию, но также можно использовать конфигурацию пламенного нагревателя. Нагретый исходный газ направляют к улучшенному катализатору RWGS в первом каталитическом реакторе. Такой улучшенный катализатор состоит из пропитки одного или более металлов группы 1 и группы 2 на металло-алюмооксидной шпинели. Газы из первого каталитического реактора повторно нагревают (Q_2) до требуемой рабочей температуры катализатора RWGS перед направлением во второй каталитический реактор RWGS, содержащий улучшенный катализатор. Полученная в результате эффективность превращения CO_2 превышает примерно 80% при селективности получения CO более примерно 95%.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Возобновляемый H_2 **101** получают посредством электролиза воды с применением возобновляемой энергии.



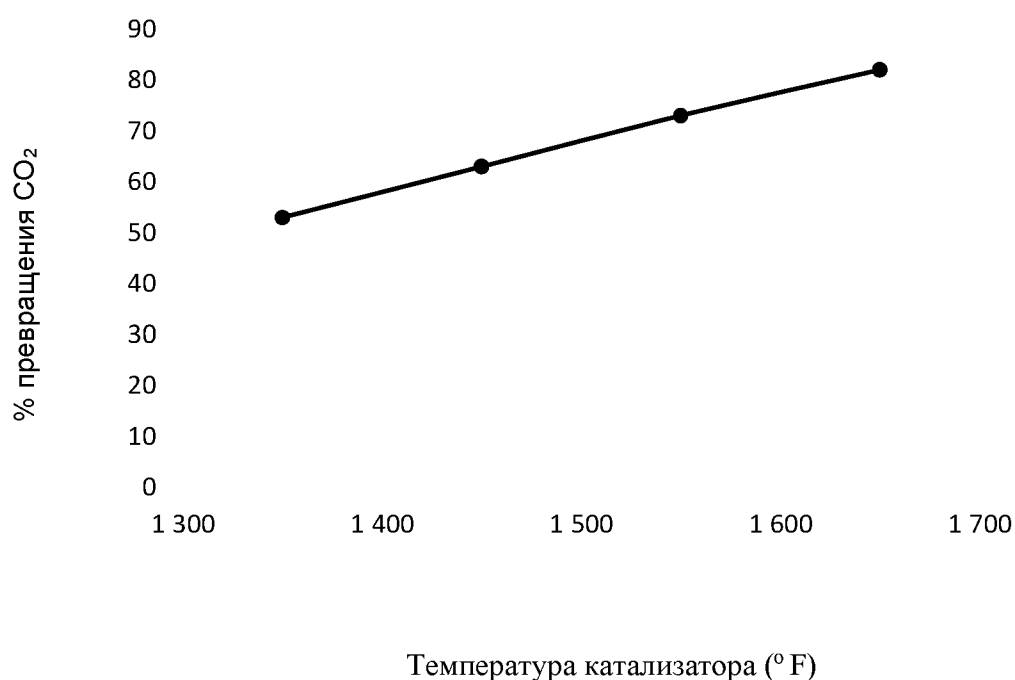
Также можно использовать и другие источники низкоуглеродного или возобновляемого H_2 , в том числе возобновляемый H_2 , который также можно получить путем парового риформинга биомассы с получением синтез-газа с соотношением H_2/CO примерно 2,0 (Schuetzle et al, 2015 г.) или из факельного газа, состоящего в основном из метана (уравнение 2) (Tan et al, 2018 г.).



CO_2 можно улавливать из многочисленных промышленных и природных источников. CO_2 часто встречается в месторождениях природного газа. Он выделяется в результате многочисленных биологических процессов, таких как анаэробное разложение. CO_2 , который обычно выбрасывают в атмосферу, образуется и во многих других процессах (например, на

электростанциях, цементных заводах, при производстве этанола, нефтепереработке, на химических заводах и т.д.). CO₂ также можно улавливать из атмосферы. CO₂ можно улавливать из указанных биологических, промышленных и атмосферных процессов с помощью многих известных технологий и применять в качестве исходного сырья для настоящего изобретения (Herburn et al (2019)). H₂ и CO₂ смешивают в требуемом объемном соотношении с получением потока **103**, показанного на **фиг. 1**. Соотношение H₂/CO₂ составляет от 2,5 до 4,0 и более предпочтительно от 3,0 до 3,7. Затем указанную газовую смесь косвенно нагревают до температуры более 1500 °F (примерно 816 °C) и предпочтительно более 1600 °F (примерно 871 °C). Для обеспечения приемлемой интенсивности выбросов углерода в процессе получения конечных продуктов важно, чтобы такой нагрев осуществляли с применением возобновляемой энергии или других возобновляемых ресурсов.

Фигура 1 – Эффективность превращения CO₂ для улучшенного катализатора как функция средней температуры катализатора (Соотношение H₂/CO: 3,4/1,0; давление: 300 psi (примерно 2068 кПа); объемная скорость: 20000 час⁻¹)



Существует множество способов, с помощью которых можно осуществить электрический нагрев исходного газа. Одним из способов является применение радиационной

печи с электрическим нагревом. В таком варианте реализации по меньшей мере часть газовой смеси проходит через нагревательный змеевик, расположенный в печи. В такой печи нагревательный змеевик окружен радиационными электронагревательными элементами. В другом варианте реализации настоящего изобретения газ проходит непосредственно над нагревательными элементами, в результате чего указанный газ нагревается за счет конвективного теплообмена. Электронагревательные элементы можно выполнить из различных материалов. Наиболее распространенными нагревательными элементами являются никель-хромовые сплавы. Такие элементы могут быть изготовлены в виде свернутых полос или проволоки или отлиты в виде зигзагообразных структур. Элементы закрепляют в изолированном сосуде, в котором для изоляции обычно используют керамическое волокно. Для обеспечения контролируемого режима нагрева радиационные элементы могут быть разделены на зоны. Для обеспечения энергии, необходимой для получения нагретого исходного газа, может потребоваться несколько змеевиков и несколько зон. Для обеспечения подходящих коэффициентов видимости и эффективного теплообмена радиационные печи должны иметь правильную конструкцию нагревательных элементов и жидкостных змеевиков. Радиационная печь должна потреблять как можно меньше электроэнергии. Потребление электроэнергии радиационной печью составляет менее 0,5 МВт-ч (мегаватт-час) электроэнергии на метрическую тонну (МТ) CO_2 в исходном газе; более предпочтительно менее 0,40 МВт-ч/МТ CO_2 ; и еще более предпочтительно менее 0,20 МВт-ч/МТ CO_2 .

Каталитические реакторы А и В изготавливают из высокотемпературной стали Инконель или Хастеллой, на которую было нанесено изоляционное покрытие для ограничения потерь тепла. Преимущество такой конструкции тандемного реактора состоит в том, что каталитические реакторы А и В необходимо только изолировать, а не нагревать. Требуется только нагрев газа перед каталитическим реактором А и реактором В. В альтернативной конфигурации также можно использовать одиночную каталитическую реакторную систему, при этом в указанной реакторной системе используют нагреватели для поддержания в системе температуры близкой к изотермической и для максимального повышения степени превращения. Реакторные системы могут представлять собой упакованные сосуды или многотрубчатые реакторные системы, оба хорошо известные в данной области техники.

Конструкция каталитических реакторов из нержавеющей стали или керамических материалов, содержащих диоксид кремния, является неприемлемой, поскольку было

обнаружено, что диоксид кремния взаимодействует с синтез-газом с образованием гидрида кремния, который затем осаждает силикаты на катализаторах, что значительно снижает срок службы и эффективность катализатора. Нержавеющая сталь также является неприемлемой, поскольку она взаимодействует с синтез-газом. Предпочтительно, чтобы каталитические реакторы были изготовлены из высокотемпературного сплава Инконель или сплава Хастеллой.

Внутренняя поверхность сплава Инконель или сплава Хастеллой облицована изолирующим, неакционноспособным поверхностным покрытием, которое не взаимодействует с синтез-газом и не влияет на эксплуатационные характеристики катализатора. Примеры приемлемых поверхностных покрытий включают шпинели, такие как алюминат магния и стабилизированный иттрием диоксид циркония (YSZ). Указанные покрытия могут быть нанесены с применением процессов термического напыления.

Улучшенный катализатор RWGS (катализатор №1 в реакторе А **105** и реакторе В **106**) расположен внутри системы **104** каталитического превращения. Такой катализатор может быть в форме гранул, пеллет, сфер, трилистников, четырехлистников, монолитов или иметь любую другую спроектированную форму, предназначенную для минимизации перепада давления в реакторе. В идеале, форму и размер частиц катализатора регулируют таким образом, чтобы перепад давления в реакторе составлял менее 50 psi (примерно 345 кПа) и более предпочтительно менее 20 psi (примерно 138 кПа). Характеристический размер формы катализатора может составлять от 1 мм до 10 мм. Частица катализатора представляет собой пористый материал с площадью внутренней поверхности более примерно 15 м²/г и более предпочтительно более примерно 30 м²/г.

Улучшенный катализатор, применяемый в таком усовершенствованном процессе, содержит металло-алюмооксидную шпинель, пропитанную одним или более элементами в суммарной концентрации от 1 до 35 частей по массе, и при этом металло-алюмооксидная шпинель выбрана из группы, состоящей из алюмината магния, алюмината кальция, алюмината стронция, алюмината калия и алюмината натрия, и при этом пропитанные элементы выбраны из группы, состоящей из Ba, Ca, Co, Fe, Mg, Ni и Zn.

Среднечасовая объемная скорость подачи сырья (WHSV), представляющая собой массовый расход реагентов (H₂ + CO₂) в час, деленный на массу катализатора в реакторах А и В, составляет от 1000 до 50000 час⁻¹ и более предпочтительно от 10000 до 30000 час⁻¹.

Газ, выходящий из основного сосуда реактора, представляет собой газообразный продукт. Газообразный продукт содержит синтез-газ (смесь H_2/CO), непрореагировавший CO_2 и H_2O . Кроме того, газообразный продукт может также содержать небольшое количество метана (CH_4), который образуется в основном сосуда реактора в результате побочной реакции.

5 В одном из вариантов реализации содержание полученного метана предпочтительно составляет менее 10%, более предпочтительно менее 5% и гораздо более предпочтительно менее 1%.

На данной стадии описанного способа синтез-газ можно применять различными способами. Синтез-газ можно охлаждать и компримировать в теплообменнике **107**, как
10 указано, с применением катализатора **108**, используемого для получения топлива и химических реагентов.

После получения топлива или химических веществ продукты (в том числе обогащенный метаном хвостовой газ) отделяют **109** и рециркулируют хвостовой газ в установку **111** автотермического риформинга для дальнейшего превращения. В установке автотермического
15 риформинга используют кислород, полученный на стадии **101** электролиза.

Жидкие углеводородные продукты **113** можно дистиллировать и/или перерабатывать **114** с получением низкоуглеродных видов топлива, таких как дизельное топливо, нефтя, керосин, топливо для реактивных двигателей, бензин или другие топливные продукты, или низкоуглеродных специальных химических продуктов, таких как растворители, воски, н-
20 парафины, олефины и другие продукты.

Пример

Ниже приведены примеры превращения смесей H_2 и CO_2 в синтез-газ при применении различных конструкций системы каталитического превращения и эксплуатационных
25 требований.

Пример №1 – В данном примере каталитические реакторы А **105** и реактор В **106** идентичны по размеру и работали при одинаковых условиях давления, температуры и объемной скорости. Смесь H_2/CO_2 (3,4/1,0 об./об.) нагревали до 1650 °F (примерно 900 °C), компримировали до 300 psi (примерно 2068 кПа) и подавали в каталитический реактор А **105**
30 с объемной скоростью примерно 17000 час⁻¹.

Поскольку каталитическое превращение смеси H_2/CO_2 в синтез-газ представляет собой эндотермический процесс, температура газообразных реагентов и продуктов уменьшалась и эффективность превращения CO_2 снижалась по мере прохождения газа через реактор. На фигуре 1 показана взаимосвязь между эффективностью превращения CO_2 и температурой газа. Эффективность превращения CO_2 на входе в слой катализатора составляла 82% при селективности получения CO более 99%.

Температура на выходе непрореагировавших газов и газообразных продуктов из реактора А составляла примерно 1375 °F (примерно 746 °C). Следовательно, средняя температура газа в реакторе А составляла примерно 1510 °F (примерно 821 °C). При такой средней температуре слоя катализатора средняя эффективность превращения CO_2 составляла примерно 68%. Газы, выходящие из реактора А, содержали примерно 32% непревращенного CO_2 . Затем газ, выходящий из реактора А, повторно нагревали (Q_2 на **фиг. 1**) до 1650 °F (примерно 900 °C) перед введением в реактор В. Температура на выходе газов из реактора В составляла примерно 1615 °F (примерно 880 °C) при средней эффективности превращения CO_2 78%. В результате применения такой улучшенной конструкции тандемного реактора эффективность превращения CO_2 составляла более 80%. Таким образом, рециркуляция хвостовых газов катализатора не требовалась. Композиция полученного синтез-газа (сухого), выходящего из реактора В, состояла из 54% H_2 , 27% CO и 19% CO_2 .

Таким образом, соотношение 2,0/1,0 для смеси H_2/CO является идеальным для прямого получения топлива (Schuetzle et al patents, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2019), этанола (Schuetzle et al patent, 2010); метанола (NETL, 2021) и других продуктов.

Документы заявки на патент США

2003/0113244 A1 06/2003 DuPont et al

25

Патентные документы США

7718832 B1 05/2010 Schuetzle et al

8394862 B1 03/2013 Schuetzle et al

8741001 B1 06/2014 Schuetzle et al

30 9090831 B2 07/2015 Schuetzle et al

9476002 B1 10/2016 Schuetzle и др.

9611145 B1 04/2017 Schuetzle et al
9631147 B1 04/2017 Schuetzle et al
10478806 B1 11/2019 Schuetzle et al

5 **Иностранные патентные документы**

GB 1995/2279583 A 11/995 Iwanani et al
AU 2015/203898 B2 7/2015 Landau et al
WO 2021/062384 A1 5/2021 Repasky et al

10 **Другие публикации**

Artz, J., Müller, T.E., Thenert, K., Kleinekorte, J., Meys, R., Sternberg, A., Bardow, A., Leitner, W: Sustainable conversion of carbon dioxide: An integrated review of catalysis and life cycle assessment. *Chemical Reviews*, 118, 434-504 (2018).

15 Bahmanpour, A.M., Heroguel, F., Kilic, M., Baranowski, C.J., Artiglia, L.: Cu-Al spinel as a highly active and catalyst for the reverse water gas shift reaction. *ACS Catal.*, 9, 6243-6251 (2019).

Centi, G., Perathoner, S.: Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels. *Catalysis Today*, 148, 191–205 (2009).

Chen, P., Zhao, Guofeng, Z., Xue-Rong, J., Zhu, J.D., Lu, Y.: Catalytic technology for carbon dioxide reforming of methane to syngas, *iScience* 17, 315-324 (2019).

20 Daza, Y.A., Kuhn, J.N.: CO₂ conversion by reverse water gas shift catalysis: Comparison of catalysts, mechanisms, and their consequences for CO₂ conversion to liquid fuels, *Royal Society of Chemistry Advances*, 6, 49, 675-49,691 (2016).

Fischer, N., Claeys, M., Van Steen, E., Niemantsverdriet, H., Vosloo, M.: Syngas convention – fuels and chemicals from synthesis gas: state of the art, 2, 1-200 (2016).

25 Hepburn, C., Adlen, E., Beddington, J., Carter, E.A., Fuss, S., Dowell, N.M., Minx, J. C., Smith, P., Williams, C.K.: The technological and economic prospects for CO₂ utilization and removal, *Nature*, 575, 87-97 (2019).

Jiang, Z., Xiao, T., Kuznetsov, V.L., Edwards, P.P.: Turning carbon dioxide into fuel. *Phil. Trans. R. Soc. A*, 368, 3343–3364 (2010).

Li, W., Wang, H., Jiang, X., Zhu, J., Liu, Z., Guo, X., Song, C.: A short review of recent advances in CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts, *RSC Adv.*, 8, 7651 (2018).

5 Lortie, M.: Reverse water gas shift reaction over supported Cu-Ni nanoparticle catalysts, Department of Chemical and Biological Engineering M.S. Thesis, University of Ottawa, Ottawa, Canada (2014).

National Academy of Sciences, Chemical Utilization of CO₂ into Chemicals and Fuels, Gaseous Carbon Waste Streams Utilization: Status and Research Needs, National Academies Press, Washington D.C. (2019).

10 National Energy Technology Laboratory: Syngas conversion to methanol, www.netl.doe.gov (2021).

Olah, G. A., Goeppert, A., Surya Prakash, G. K.: Chemical recycling of carbon dioxide to methanol and dimethyl ether - from greenhouse gas to renewable, environmentally carbon neutral fuels and synthetic hydrocarbons. *J. Org. Chem.*, 74, 487–498 (2009).

15 Ruckenstein, E., Hu, Y.H.: Combination of CO₂ reforming and partial oxidation of methane over NiO/MgO Solid Solution, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37, 1744-1747 (1998).

Schuetzle, D., Tamblyn, G., Caldwell, M., Schuetzle, R.: Solar reforming of carbon dioxide to produce diesel fuel. U.S. Department of Energy report #DE-FE0002558 (2010).

20 Schuetzle, D., Tamblyn, G., Caldwell, M., Hanbury, O., Schuetzle, R., Rodriguez, R., Johnson, A., Deichert, F., Jorgensen, R., Struble, D: Demonstration of a pilot integrated biorefinery for the efficient, direct conversion of biomass to diesel fuel. DOE Technical Report #DE-EE0002876, U.S. Department of Energy Bioenergy Technologies Office (DOE-BTO), Golden, CO, 1-261 (May 2015) (www.researchgate.net)

Schuetzle, D.: Historical and predicted global climate changes and some potential accelerated climate moderation approaches, 2018 Global Climate Action Summit, San Francisco, CA, 1-42 (2020) (www.researchgate.net).

30 Shukla, P.R. et al: Climate Change and Land: an IPCC special report on climate change, desertification, land degradation, sustainable land management, food security, and greenhouse gas fluxes in terrestrial ecosystems, 2019 Intergovernmental Panel on Climate Change (2019) (www.ipcc.ch)

Tan, E.C.D., Schuetzle, D., Zhang, Y., Hanbury, O., Schuetzle, R.: Reduction of greenhouse gas and criteria pollutant emissions by direct conversion of associated flare gas to synthetic fuels at oil wellheads, *International Journal of Energy and Environmental Engineering*, 9: 305-321 (2018)

5 Vogt, C., Monai, M., Kramer, G.J., Weckhuysen, B.M.: The renaissance of the Sabatier reaction and its applications on Earth and in space, *Nature Catalysis*, 2, 188-197 (2019).

Wang, Y., Liu, T., Lei, L., Chen, F.: High temperature solid oxide H₂O/CO₂ co-electrolysis for syngas production, *Fuel Processing Technology*, 161 (2016).

Williamson, D., Herdes, C., Torrente-Murciano, L., Jones, M., Mattia, D.: N-doped Fe for combined RWGS-FT CO₂ hydrogenation, 7, 7395-7402, *ACS Sustainable Chem. Engineering* (2019).

10 Zhu, Q.: Developments on CO₂-utilization technologies, *Clean Energy*, 3, 85–100 (2019).

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения синтез-газа, включающий:
5 введение смеси H_2 и CO_2 в первый каталитический реактор, имеющий внутреннюю поверхность и внешнюю поверхность, при этом внутренняя поверхность первого каталитического реактора покрыта инертным изоляционным материалом, который не взаимодействует с H_2 , CO или CO_2 , и при этом внешняя поверхность первого каталитического реактора была изолирована для минимизации потери тепла во время адиабатического
10 процесса, с получением, тем самым, синтез-газа.

2. Способ по п. 1, в котором:
первый каталитический реактор используют в тандеме со вторым каталитическим реактором, имеющим внутреннюю поверхность и внешнюю поверхность, при этом внутренняя
15 поверхность второго каталитического реактора покрыта инертным изоляционным материалом, который не взаимодействует с H_2 , CO или CO_2 , и при этом внешняя поверхность второго каталитического реактора была изолирована для минимизации потери тепла во время адиабатического процесса, при этом смесь CO , H_2 и CO_2 выходит из первого реактора и поступает во второй реактор, так что происходит дальнейшее превращение CO_2 и H_2 в синтез-
20 газ, в результате чего эффективность превращения CO_2 составляет от 80 процентов до 100 процентов.

3. Способ по п. 1, в котором объемное соотношение H_2 к CO_2 , вводимых в первый реактор, составляет от 1,5 до 5,0.
25

4. Способ по п. 2, в котором первый и второй каталитические реакторы работают при давлении от 150 до 350 psi (от 1034 до 2413 кПа).

5. Способ по п. 2, в котором первый и второй каталитические реакторы работают
30 при температуре от 1600 до 1700 °F (от 871 до 927 °C)).

6. Способ по п. 2, в котором второй каталитический реактор работает при давлении в пределах 20 psi (138 кПа) относительно первого реактора.

7. Способ по п. 1, в котором возобновляемую энергию используют для нагрева H_2 и CO_2 перед введением в первый каталитический реактор.

8. Способ по п. 1, в котором катализатор в первом каталитическом реакторе состоит из металло-алюмооксидной шпинели, пропитанной одним или более элементами в суммарной концентрации от 1 до 35 частей по массе, и при этом указанная металло-алюмооксидная шпинель выбрана из группы, состоящей из алюмината магния, алюмината кальция, алюмината стронция, алюмината калия и алюмината натрия, и при этом один или более элементов выбраны из группы, состоящей из Ba, Ca, Co, Fe, Mg, Ni и Zn.

9. Способ по п. 2, в котором CO , H_2 и CO_2 , вводимые во второй каталитический реактор, предварительно нагревают до примерно той же температуры, что и H_2 и CO_2 , вводимые во второй реактор.

10. Способ по п. 1, в котором селективность получения CO из CO_2 составляет от 90 процентов до 100 процентов.

11. Способ по п. 1, в котором эффективность превращения CO_2 в CO снижается в диапазоне от 0 процента до 1 процента в течение 1000 часов.

12. Способ по п. 1, в котором в подогревателе, применяемом для нагрева H_2 и CO_2 перед их введением в первый каталитический реактор, используют менее 0,6 МВт-ч возобновляемой электроэнергии на метрическую тонну CO_2 , вводимого в первый каталитический реактор.

13. Способ по п. 1, в котором соотношение H_2/CO в полученном синтез-газе составляет от 1,5 до 3,0.

14. Способ по п. 1, в котором смесь H_2 и CO_2 , вводимая в первый реактор, дополнительно содержит метан.

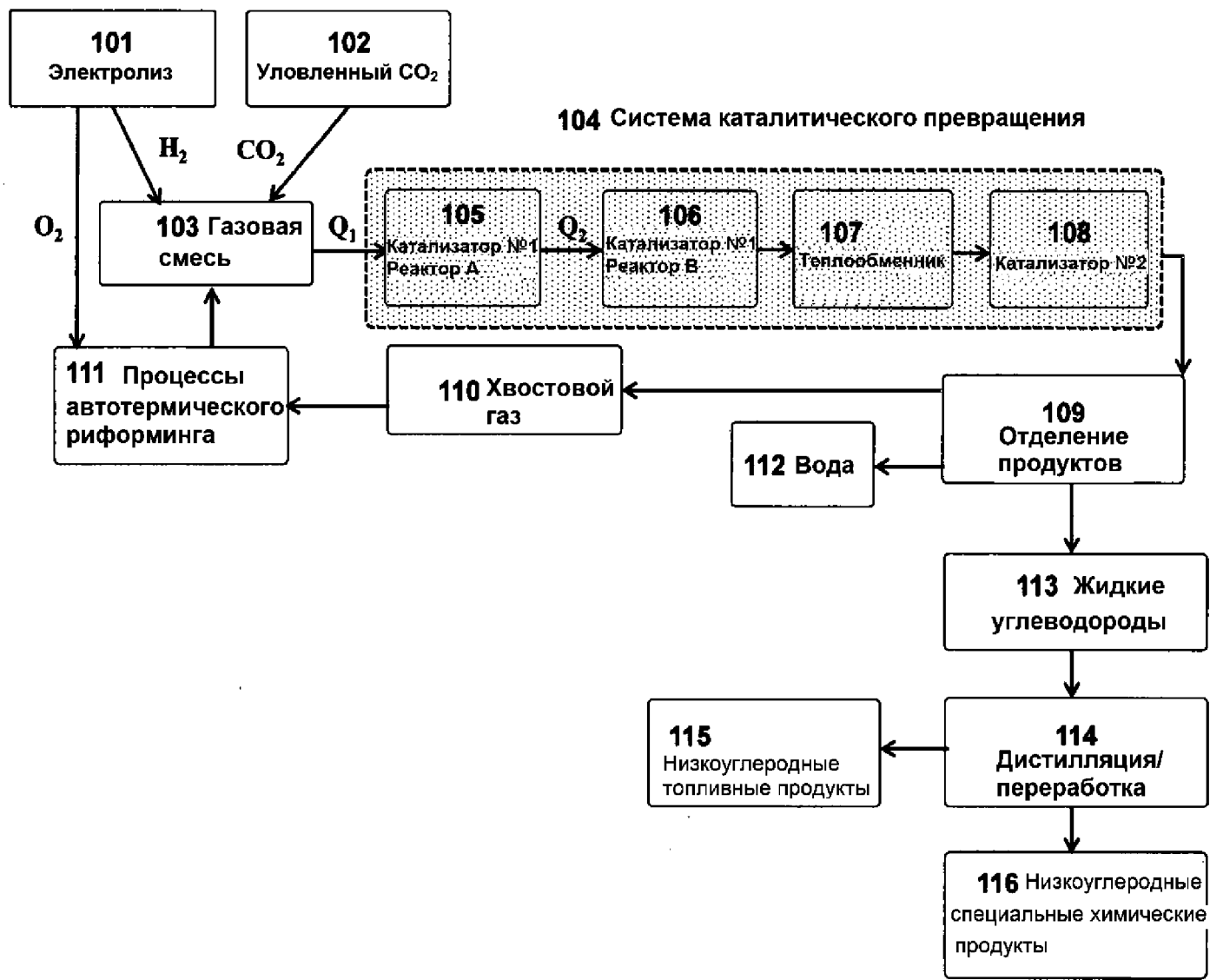
15. Способ по п. 14, в котором метан содержит от 0,1 объемного процента до 10
5 объемных процентов CO_2 .

16. Способ по п. 14, в котором от 80 процентов до 100 процентов метана превращается в CO .

10 17. Способ по п. 1, в котором синтез-газ превращают в низкоуглеродное топливо или химические вещества.

18. Способ по п. 17, в котором синтез-газ превращают в низкоуглеродное топливо, и при этом выбросы парниковых газов от низкоуглеродного топлива снижаются от 90
15 процентов до 100 процентов.

19. Способ по п. 17, в котором из синтез-газа удаляют воду перед превращением в низкоуглеродное топливо или химические вещества.



1/1

ФИГ. 1