

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 202490879 (13) A1

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2024.06.11(51) Int. Cl. B01J 21/04 (2006.01)  
B01J 23/16 (2006.01)  
B01J 35/10 (2006.01)  
C10K 3/02 (2006.01)(22) Дата подачи заявки  
2022.11.04(54) УЛУЧШЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ CO<sub>2</sub> ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕЗ-ГАЗА

(31) 17/300,820

(72) Изобретатель:

(32) 2021.11.16

Шюцле Деннис, Шюцле Роберт,  
Гэллоуэй Аня Румплеккер, Хэнбери  
Орион (US)

(33) US

(86) PCT/US2022/000027

(87) WO 2023/091167 2023.05.25

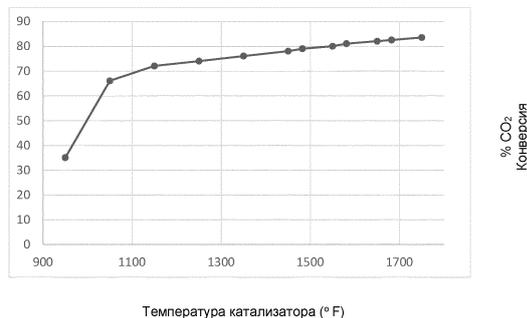
(74) Представитель:

(71) Заявитель:

Нилова М.И. (RU)

ИНФИНИУМ ТЕКНОЛОДЖИ, ЛЛС  
(US)

(57) Изобретение в целом направлено на получение низкоуглеродного синтез-газа из улавливаемого CO<sub>2</sub> и возобновляемого H<sub>2</sub>. H<sub>2</sub> получают из воды с использованием электролизера, работающего на возобновляемой электроэнергии, или из любого другого способа получения H<sub>2</sub> с низким содержанием углерода. В усовершенствованных катализаторах применяют недорогие металлы, их можно производить экономически выгодно в коммерческих количествах, и они химически и физически стабильны до 2100°F (1149°C). Конверсия CO<sub>2</sub> составляет от 80 до 100% при селективности по CO более 99%. Катализаторы не спекаются и не закоксовываются при конверсии смесей H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> в синтез-газ в рабочих диапазонах 1300-1800°F (704-982°C), давлениях 75-450 фунт/кв. дюйм (517-3103 кПа) и объемных скоростях 2000-100000 ч<sup>-1</sup>. Катализаторы являются стабильными, демонстрируя снижение конверсии CO<sub>2</sub> от 0 до 1% за 1000 ч. Синтез-газ можно применять для синтеза низкоуглеродных топлив и химических веществ или для получения очищенного H<sub>2</sub>. H<sub>2</sub> можно применять на производственном участке для синтеза низкоуглеродных химических продуктов или сжимать для транспортного применения.



A1

202490879

202490879

A1

**УЛУЧШЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ CO<sub>2</sub> ДЛЯ  
ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕЗ-ГАЗА**

ПЕРЕКРЕСТНАЯ ССЫЛКА НА РОДСТВЕННЫЕ ЗАЯВКИ

5 Не применимо

ЗАЯВЛЕНИЕ О СПОНСИРУЕМЫХ ФЕДЕРАЛЬНЫМ ПРАВИТЕЛЬСТВОМ  
ИССЛЕДОВАНИЯХ

Не применимо

НАИМЕНОВАНИЕ СТОРОН ДОГОВОРА О ПРОВЕДЕНИИ СОВМЕСТНЫХ

10 ИССЛЕДОВАНИЙ

Не применимо

ССЫЛКА НА ПЕРЕЧЕНЬ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЕЙ, ТАБЛИЦУ ИЛИ  
КОМПЬЮТЕРНУЮ ПРОГРАММУ

Не применимо

15 УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Влияние постоянно растущих уровней CO<sub>2</sub> на антропогенное изменение климата широко задокументировано (Shukla et al, IPCC, 2019). В период с 1970 по конец 2019 года глобальное радиационное воздействие увеличилось в среднем на 3,03 Ватт/квадратный метр (Вт/м<sup>2</sup>) из-за увеличения содержания парниковых газов, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>O, с

20 одновременным увеличением средней глобальной температуры на 1,18 °C (2,13 °F).

Климатические модели предсказывают, что средняя глобальная температура может достичь +2,00 °C (+3,60 °F) где-то между 2026 и 2028 годами и 2,36 °C (+4,28 °F) к концу 2031 года по сравнению со средней глобальной температурой в 1970 году. Поскольку на

CO<sub>2</sub> приходится две трети этого увеличения, необходимо быстрое сокращение выбросов CO<sub>2</sub> и атмосферного CO<sub>2</sub> не позднее 2030 года (Schuetzle, 2020).

CO<sub>2</sub> можно эффективно улавливать из выбросов, образующихся в ходе промышленных способов. Поскольку CO<sub>2</sub> является полезным источником углерода, первым приоритетом должно быть использование этого источника углерода для производства низкоуглеродного топлива и химических веществ вместо связывания CO<sub>2</sub> в геологических формациях (Herburn et al, 2019). CO<sub>2</sub> также можно улавливать из воздуха (так называемый прямой захват воздуха - DAC), что позволяет собирать CO<sub>2</sub> из любого места по всему миру без привязки к промышленному источнику (Artz et al, 2018).

Поскольку имеется очень мало мест, где имеются подходящие геологические формации для секвестрации захваченного CO<sub>2</sub>, гораздо более подходящим является получение топлива и химических продуктов из CO<sub>2</sub>. Кроме того, CO<sub>2</sub> является ценным сырьем, которое можно использовать для производства низкоуглеродных видов топлива и химических реагентов.

Синтез-газ потенциально может быть коммерчески получен путем каталитической конверсии низкоуглеродных смесей H<sub>2</sub> и улавливаемого CO<sub>2</sub>. Такой каталитический способ называют реакцией гидрирования CO<sub>2</sub> или реакцией обратного водно-газового сдвига (RWGS) (Уравнение 1) (Daza et al, 2016; Vogt et al, 2019; Chen et al, 2020).



Реакция является эндотермической и для ее протекания требуется тепло. Для существенной конверсии CO<sub>2</sub> в CO при минимальном закоксовывании (образовании углерода) или ухудшении характеристик катализатора со временем, или без указанных явлений, необходимы повышенные температуры и эффективные катализаторы.

Поскольку до настоящего времени не было разработано коммерчески целесообразных катализаторов для эффективного производства синтез-газа из смесей  $H_2$  и  $CO_2$ , были разработаны улучшенный катализатор и способ, описанные в настоящем документе, для эффективного коммерческого производства низкоуглеродного синтез-газа из низкоуглеродных смесей  $H_2$  и улавливаемого  $CO_2$ .

Этот низкоуглеродный синтез-газ является превосходным сырьем для получения широкого спектра других химических продуктов, включая жидкое и газообразное углеводородное топливо, спирты, уксусную кислоту, диметиловый эфир и многие другие химические продукты (Olah et al, 2009; Centi et al, 2009; Jiang et al, 2010; Schuetzle et al, 2010-2020; Fischer et al, 2016; Gumber et al, 2018; Tan et al, 2018; Li et al, 2019; NAS, 2019).

Во многих патентных заявках, патентах и публикациях описана разработка катализаторов RWGS для конверсии смесей  $H_2$  и  $CO_2$  в синтез-газ (Bahmanpour et al, 2021).

Существует второй перспективный подход, включающий способы электролиза для конверсии смесей  $CO_2$  и  $H_2O$  в синтез-газ (Wang et al, 2016). Однако такой электролитический подход находится на ранних стадиях исследований и разработок, и в настоящее время он не считается целесообразным способом промышленного масштаба.

Большинство катализаторов RWGS, описанных в современном уровне техники, работают в условиях, которые не имеют отношения к промышленным условиям способа, или имеют значительные ограничения, такие как высокие затраты, не применимые к крупномасштабному производству, или они имеют ограниченный срок службы. Таким образом, мы разработали катализаторы согласно настоящему изобретению, которые

являются коммерчески целесообразными и соответствуют следующим спецификациям, изложенным в таблице 1.

***Таблица 1 – Технические характеристики качества и эксплуатационные характеристики для эффективного каталитического превращения смесей  $H_2/CO_2$  в***

***5 синтез-газ***

1. Катализатор состоит из одного или более недорогих металлов, выбранных из щелочных металлов (группа 1), щелочноземельных металлов (группа 2), группы переходных металлов и редкоземельных металлов, которыми пропитаны и затем прокалены субстраты, не вступающие в химическую реакцию с указанными металлами. Катализатор не содержит драгоценных металлов.
2. Один или более металлов входят в состав в виде солей металлов (например, нитратов, ацетатов, карбонатов и т.д.) или гидроксидов металлов, которыми пропитаны химически инертные субстраты в концентрации от 0,0 до примерно 35 % масс.
3. Инертные субстраты представляют собой одну или более металлосодержащих алюмооксидных шпинелей, полученных из стехиометрической смеси оксида алюминия с одним из следующих металлов (Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Rb, Cs, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La и Ce) прокаливанием до 2100 °F (1149 °C).
4. Катализатор содержит недорогие компоненты, не содержащие драгоценных металлов, включая Rh, Pt, Au, Ag, Pd или Ir.
5. Катализатор является прочным, что означает твердость от 3 баллов по шкале Мооса до 10 баллов по шкале Мооса, более предпочтительно от 4 баллов по шкале Мооса до 7 баллов по шкале Мооса (или эквивалент по шкале Роквелла).

6. Катализатор химически и физически стабилен до 2100 °F (1149 °C). Под химической и физической стабильностью подразумевается, что площадь поверхности катализатора, измеренная с использованием метода Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), до и после термической обработки, по существу одинакова и считается стабильной при  
5 изменении измерения от 0 до 20 %, предпочтительно от 0 до 10 %, и еще более предпочтительно от 0 до 5 %.
7. Катализатор может быть легко загружен в каталитические реакторы (например, трубчатые реакторы или реакторы с уплотненным слоем). Перепад давления от  
10 верхней к нижней части каталитического реактора предпочтительно составляет от 0 до 50 фунт/кв. дюйм (345 кПа), и еще более предпочтительно от 0 до 25 фунт/кв. дюйм (172 кПа) и еще более предпочтительно от 0 до 10 фунт/кв. дюйм.
8. Активация катализатора должна осуществляться *in situ* в реакторе. Активационный газ для процесса активации катализатора должен быть легко доступен. Предпочтительно активацию катализатора можно осуществить с помощью газа, содержащего водород.  
15 Более предпочтительно активацию катализатора можно осуществлять с помощью газа, содержащего водород и диоксид углерода.
9. Эффективность конверсии CO<sub>2</sub> в CO составляет от 70 % до 100 %, но предпочтительно от 75 % до 100 % при объемных скоростях от 2000 час<sup>-1</sup> до 1000000 час<sup>-1</sup>.
10. Конверсия CO<sub>2</sub> в CO происходит при температурах от 1300 °F (704 °C) до 1800 °F (от  
20 704 °C до 982 °C) и давлениях выше 50 фунт/кв. дюйм (345 кПа).
11. Катализатор не закоксовывается (например, не образует углеродные отложения), что означает, что во время конверсии диоксида углерода в монооксид углерода процент

углерода, измеренный на катализаторе, составляет от 0 до 1 % по массе и более предпочтительно от 0 до 0,1 % по массе.

12. Катализатор во время испытания в запланированных коммерческих условиях эксплуатации соответствует критериям производительности, таким образом, что конверсия  $\text{CO}_2$  снижается на от 0 до 1 % за 1000 часов работы и более предпочтительно на от 0 до 0,5 % за 1000 часов работы.

## ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Областью техники изобретения является применение улучшенных катализаторов для конверсии возобновляемого  $\text{H}_2$  и улавливаемого  $\text{CO}_2$  в синтез-газ, который затем применяют одновременно для получения низкоуглеродных топлив и химических реагентов. В улучшенных катализаторах применяют недорогие металлы, их можно экономично производить в коммерческих количествах, и они химически и физически стабильны до 2100 °F (1149 °C). Эффективность конверсии  $\text{CO}_2$  составляет от 80 % до 100 % при селективности по  $\text{CO}$  более 99 %. Катализаторы не спекаются и не образуют кокс при конверсии смесей  $\text{H}_2:\text{CO}_2$  в синтез-газ при 1300-1800 °F (704-982°C), 75-450 фунт/кв. дюйм (517-3103 кПа) и объемных скоростях 2000-100000 ч<sup>-1</sup>. Катализаторы являются прочными и демонстрируют снижение конверсии  $\text{CO}_2$  от 0 до 1,0 % за 1000 часов.

## ОПИСАНИЕ УРОВНЯ ТЕХНИКИ

Iwanani et al (1995) разработали катализатор, состоящий из переходных металлов с редкими металлами (такими как Ni, Fe, Ru, Rh, Pt, W, Pd, Mo), на субстрате  $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , для конверсии смесей  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  в  $\text{CO}$ , нацеливаясь, в частности, на каталитические характеристики с сырьем, содержащим  $\text{H}_2\text{S}$ . Они обеспечили относительно низкие степени конверсии  $\text{CO}_2$  до 37 % при 1100 °F при 3000 ч<sup>-1</sup> для катализатора 12,4 % Ni/ 21,2

% Zn без значительной потери активности катализатора через 150 часов, но исследование в течение более длительных периодов не проводилось. Указанный катализатор не соответствует ни одной из спецификаций, перечисленных в таблице 1.

- Dupont et al (2003) разработали катализатор, состоящий из 0,78 % ZnO/0,21 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/0,01 % NiO, для конверсии смеси H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (3,5/1,0 об./об.) в СО. Эффективность конверсии СО<sub>2</sub> составляла 36 % при селективности 92 % по СО и 8 % по СН<sub>4</sub> при 950 °F (510 °С), давлении 580 фунт/кв. дюйм и объемной скорости 5,0 ч<sup>-1</sup>. Данные об эффективности катализатора с течением времени представлены не были. Указанный катализатор не соответствует всем критериям, перечисленным в таблице 1.
- 10 Kim et al (2014) определили эффективность гидрирования СО<sub>2</sub> для перовскитного катализатора BaZr<sub>0,8</sub>Y<sub>0,16</sub>Zn<sub>0,04</sub>O<sub>3</sub> со смесью 1/1 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> при 1110 °F (599 °С) и 15 фунт/кв. дюйм. Они достигли низкой 38 % конверсии СО<sub>2</sub> с селективностью по СО 97 %. Долгосрочная долговечность катализатора не определялась, поскольку катализатор работал только в течение 5 часов.
- 15 Chen et al (2015) сообщили о синтезе интерметаллического нанокатализатора (InNi<sub>3</sub>Co<sub>0,5</sub>), 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 конверсии СО<sub>2</sub> 52-53 % в течение 150 часов при 1125 °F (607 °С) при высоких часовых скоростях подачи газа 30000 ч<sup>-1</sup>. Благодаря своей структуре указанный катализатор может соответствовать критериям №3 и №7. Было бы сложно и дорого изготовить такой катализатор в количестве несколько тонн (критерии №1 и №2), и неизвестно, можно ли его применять в коммерческих целях в традиционных
- 20

каталитических реакторах (критерии №5 и №6). Данный катализатор не соответствует требованиям к эффективности конверсии  $\text{CO}_2$  в  $\text{CO}$  (критерий №8) и селективности получения  $\text{CO}$ . Поскольку такой катализатор был исследован только в течение 150 часов, его стабильность и срок службы неизвестны.

5           Daza и Kuhn (2016) разработали катализатор  $\text{La/Sr}$  (3,0/1,0 масс./масс.), которым пропитан субстрат  $\text{FeO}_3$ . Они установили, что степень конверсии  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  (1,0/1,0 об./об.) в  $\text{CO}$  составляла 16 % при 95 % селективности при температуре 1300 °F (704 °C) и давлении 15 фунт/кв. дюйм. Эффективность конверсии  $\text{CO}_2$  и селективность по  $\text{CO}$  были относительно постоянными на протяжении испытания в течение 150 часов. Такой

10 катализатор соответствует критериям №1, №7 и №9, представленным в таблице 1. Поскольку указанный катализатор работал только в течение 150 часов, его длительный срок службы неизвестен.

          Daza et al (2016) определили эффективность гидрирования  $\text{CO}_2$  для перовскитного катализатора  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{FeO}_3$  со смесью 1/1  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  (об./об.) при 1020 °F (549 °C) и 15

15 фунт/кв. дюйм. Они достигли очень низкой 15 % конверсии  $\text{CO}_2$  при селективности по  $\text{CO}$  95 %. Долгосрочная долговечность катализатора не определялась, поскольку катализатор работал только в течение менее 24 часов. Таким образом, на сегодняшний день не было опубликовано никаких данных, указывающих на то, что перовскиты могут быть приемлемыми катализаторами гидрирования  $\text{CO}_2$ .

20           Оксид алюминия широко изучался в качестве каталитического носителя как для гидрирования  $\text{CO}_2$ , так и для сухого риформинга метана (DRM). Преимущества оксида алюминия заключаются главным образом в его высокой площади поверхности, низкой стоимости и стабильности при высоких температурах. Он также относительно дешев по

сравнению с другими материалами подложки. Yang et al (2018) синтезировали катализатор 10 % Ni/20 % CeO<sub>2</sub> на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Они протестировали этот катализатор со смесью 4/1 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (об./об.) при 1300 оF (704 оC), 15 фунт/кв. дюйм и объемной скорости 400к ч<sup>-1</sup>. Они наблюдали конверсию CO<sub>2</sub> 67 %, селективность по CO 90 % и селективность по CH<sub>4</sub> 10 %.

5 Эффективность катализатора снизилась на 37 % через 50 часов из-за образования углерода и спекания Ni. Следовательно, это коммерчески нецелесообразный катализатор.

Хотя катализатор Ni на подложке Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является потенциальным катализатором RWGS, легко образуется шпинельный алюминат никеля NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, что может привести по меньшей мере к некоторой потере активности (Ryu et al, 2021). Однако устойчивость к  
10 образованию кокса Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сильно зависит от структуры и состава катализатора. При высоких температурах образование шпинельной фазы NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> приводит к повышению устойчивости к образованию кокса. Это является результатом усиления связи Ni-O в NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> по отношению к кристаллу NiO, что увеличивает сложность восстановления Ni<sub>2</sub>+ до элементного никеля (Hu et al, 2004).

15 Оксид магния является многообещающей подложкой благодаря повышенной хемосорбции CO<sub>2</sub> и высокой основности. Преимущества оксида магния и оксида алюминия также можно комбинировать в смешанных подложках MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Jun et al сообщили о влиянии повышенной основности и удельной площади поверхности при  
20 применении катализатора для сухого риформинга метана (Jun et al, 2015 г.). Влияние Mg/Al на каталитическую активность и срок службы катализатора остается неясным. Кроме того, ни один из зарегистрированных катализаторов полностью не соответствует требованиям, указанным в таблице 1.

В зависимости от условий реакции и способов получения катализаторов, смешанные системы  $MgO-Al_2O_3$ , легированные никелем, образуют шпинели из соответствующих компонентов. Основываясь на систематическом исследовании с различным содержанием никеля в  $Ni_xMg_{1-x}Al_2O_4$ , Park et al сообщили, что конверсия RWGS была предпочтительной при высоких атомных соотношениях магния (2021).  
5 Результаты, которые были подтверждены расчетами DFT, указывают на то, что селективность по CO увеличивалась с увеличением содержания магния. Zhang et al (2021) описали катализатор 0,43 % Ni на  $MgAl_2O_4$  для гидрирования  $CO_2$  смеси 1/1  $H_2/CO_2$  при 1472 °F (800 °C). Они наблюдали умеренную эффективность конверсии  $CO_2$  46 % без  
10 заметных потерь в конверсии через 75 часов. Однако эта эффективность не соответствует эффективности конверсии  $CO_2$  от 70 % до 100 % при условиях выше 1300 °F (704 °C) и выше 50 фунт/кв. дюйм (345 кПа), как указано в таблице 1. Авторы не сообщили о селективности получения CO, и долгосрочная скорость дезактивации катализатора неизвестна.

15 Также сообщалось о получении смешанных фаз Ni-Mg-Al-O для сухого риформинга метана (DRM), где смешанные слоистые гидроксиды, подобные гидроталькиту, термически разлагались, демонстрируя высокую активность и повышенную стабильность (Bhattacharyya et al.). Bhattacharyya et al. также сравнивали каталитическую активность с коммерческим катализатором на основе NiO. Гидроталькит  
20 представляет собой природный слоистый минерал, обнаруженный в Швеции в 1842 году, с химической формулой:  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ , название отражает высокое содержание воды в материале, а также его сходство с тальком. Он также может быть легко синтезирован способами совместного осаждения (Cavani et al, 1991). Сообщалось о

многих минералах с различным молекулярным составом, но со сходными эмпирическими элементными структурами. Термин гидроталькит (гидроталькитоподобные соединения – ГТ, слоистые двойные гидроксиды – СДГ) используется для описания большой группы встречающихся в природе минералов и синтетических материалов, которые обладают

5 типичной слоистой структурой гидроталькита. Общая формула гидроталькитов может быть обобщена следующим образом:  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2][(A^{n-}_{x/n}) \cdot mH_2O]$

где  $M^{2+}$ ,  $M^{3+}$  представляют собой двух- и трехвалентные катионы; А представляют собой межслойные анионы; и  $x$  представляет собой молярную долю трехвалентных катионов. В части  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]$  описан состав бруситоподобных слоев и  $[(A^{n-}_{x/n}) \cdot mH_2O]$  описан

10 состав межслойных пространств.

Для синтеза катализатора DRM никель вводили с использованием различных способов, включая пропитку по влагоемкости, ионообмен, а также совместное осаждение. Никелевые катализаторы на основе гидроталькита были рассмотрены для DRM и хорошо исследованы.

15 Никель-гидроталькитные катализаторы с низким содержанием никеля очень активны в отношении конверсии  $CO_2$ , что указывает на одновременное возникновение обратного водо-газового сдвига (RWGS) (Lin et al, 2021). Многочисленные гетерогенные катализаторы были разработаны на основе катионообменной способности бруситового

20 слоя, анионообменной способности промежуточного слоя, настраиваемой основности поверхности, а также адсорбционной способности (Debek et al, 2017; US8388987B2, 2013). Также было обнаружено, что гидроталькиты подходят для производства и переработки полимеров, в качестве нейтрализующих добавок или в составе строительных материалов (Figueras et al, 2010; Sikander et al, 2017). Однако, насколько нам известно, нет сообщений

о применении гидротальцитов в коммерческих катализаторах RWGS, как с дополнительными металлическими активными центрами, такими как, например, Ni, так и без них.

Также сообщалось о материалах на основе гидроталькита в качестве возможных твердых сорбентов для адсорбции CO<sub>2</sub> с колебанием давления, технологии, известной как водо-газовый сдвиг с усилением сорбции (SEWGS). Гидроталькиты показали высокую термическую и механическую стабильность с достаточно высокой циклической работоспособностью и быстрой кинетикой адсорбции. Стадия регенерации (десорбция CO<sub>2</sub> путем подачи пара в адсорбент) протекает медленнее и ограничивает циклическую работоспособность адсорбента. Было обнаружено, что более высокая рабочая температура полезна из-за улучшенной кинетики десорбции. Пар индуцирует десорбцию второго адсорбционного центра, доступного для CO<sub>2</sub>, который не может быть десорбирован с помощью N<sub>2</sub> (Boon et al, 2014). Прокаливание гидротальцитов приводит к дегидратации, дигидроксилированию и декарбонизации и возможному образованию шпинели. В то время как образование шпинельной фазы из предшественников оксида алюминия и магнезии осуществляют при температурах выше 1500 °C, при прокаливании гидротальцитов шпинельная фаза образуется при значительно более низких температурах. При применении гидротальцитных предшественников для синтеза коммерческих катализаторов RWGS шпинельная фаза может образовываться при температуре до 700 °C (Jatav et al, 2016).

Vahmanpour с соавторами (2019) изучали полученную на месте Cu-Al шпинель в качестве активного субстрата для гидрирования CO<sub>2</sub> с помощью H<sub>2</sub> с получением синтез-газа. Для получения Cu-Al шпинели с избытком Cu в различных массовых соотношениях

они применяли совместное осаждение с последующей обработкой водородом. Было установлено, что 4 % катализатор Cu на шпинели Cu-Al является наиболее эффективным для конверсии CO<sub>2</sub>. После испытания в течение 40 часов была достигнута низкая скорость конверсии CO<sub>2</sub>, составляющая 47 %, при 1110 °F при относительно высоких объемных скоростях без обнаруживаемой дезактивации. Для сравнения, 4 % Cu на гамма-глиноземе давал конверсию CO<sub>2</sub> 33 % при 1110 °F. 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, что особенно проблематично для состава с избытком меди. Кроме того, для оценки длительного срока службы (критерий №10) такой каталитический состав необходимо исследовать в течение 1000 часов или дольше.

В *таблице 2* обобщены приведенные выше каталитические системы и другие потенциальные катализаторы для каталитического гидрирования CO<sub>2</sub> с получением СО. Большинство из этих катализаторов были испытаны в течение менее 48 часов, что не является достаточным периодом времени для оценки долговечности катализатора. Поскольку срок службы коммерческого катализатора должен составлять 2 года или более, снижение конверсии CO<sub>2</sub> должно составлять от 0 % до 1,0 % снижения конверсии за 1000 часов.

Поскольку эти катализаторы будут работать в коммерческих реакторах, они должны эффективно работать при давлении выше 50 фунт/кв. дюйм (345 кПа), и предпочтительно выше 150 фунт/кв. дюйм. Все катализаторы, перечисленные в Таблице 2, были оценены при 15 фунт/кв. дюйм, за исключением Dupont et al, 2003; Kharaji et al,

2012; и Chen et al, 2019, которые протестировали свой катализатор при 300, 150 и 145

фунт/кв. дюйм, соответственно.

**Таблица 2 – Обзор предшествующего уровня техники для каталитического гидрирования CO<sub>2</sub> до CO**

Ссылка	Состав катализатора	Отн. H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	Т (°F)	Р (фунт/кв. дюйм)	ОС (кч <sup>-1</sup> )	(-) CO <sub>2</sub> (%)	(+) CO (%)	(+) CH <sub>4</sub> (%)	Врем я (ч)	(-) CO <sub>2</sub> /dt (%/100 ч)
Chen (2003)	9 % Cu/1,9 % К на SiO <sub>2</sub>	1,0	1100	15	0,4	13	13	0	< 48	н/о
Dupont (2003)	0,78 % ZnO/ 0,21 % Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / 0,01 % NiO	3,5	950	300	5,0	36	33	3	< 48	н/о
Wang (2008)	2 % Ni на CeO <sub>2</sub>	1	1400	15	?	40	40	0	< 48	н/о
Kharaji (2012)	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1100	150	30,0	16	н/о	н/о	15	34,0
Kharaji (2012)	Fe-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> на γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1100	150	30,0	25	н/о	н/о	15	80,0
Kim (2012)	1 % Pt на TiO <sub>2</sub>	1,4	1600	15	0,4	48	48	0	< 48	н/о
Kim (2012)	1 % Pt на γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,4	1100	15	0,04	42	42	0	< 48	н/о
Lu (2012)	3 % NiO на CeO <sub>2</sub>	1,0	1400	15	?	45	45	0	< 48	н/о
Kharaji (2014)	7 % Ni - 5 % Мо на γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0	1300	15	30,0	35	н/о	н/о	60	5,0
Kharaji (2014)	9 % Мо на Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0	1300	15	30,0	15	н/о	н/о	60	22,0
Kim (2014)	3 % NiO/CeO <sub>2</sub>	1,0	1100	15	2,7	38	32	6	< 48	н/о
Kim (2014)	Перовскит BaZr <sub>0,8</sub> Y <sub>0,15</sub> Zn <sub>0,04</sub> O <sub>3</sub>	1,0	1100	15	2,7	38	37	1	3	н/о
Lortie (2014)	10 % тв. р-ра CuNi <sub>4</sub> на Sm/CeO <sub>2</sub>	1,0	1300	15	282	38	38	0	< 48	н/о
Lortie (2014)	1 % Pt на Sm/CeO <sub>2</sub>	1,0	1300	15	282	40	40	0	< 48	1,0
Landau (2015)	90 % Fe на шпинели Fe-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0	950	н/о	0,02	36	13	9	< 48	н/о
Sun (2015)	10 % Ni/Ce/ZrO	?	1400	15	?	49	49	0	80	< 1,0
Daza (2016)	Перовскит 1 % La/ 0,75 % Sr/ 0,25 % FeO <sub>3</sub>	1,0	1000	15	130	16	15	1	155	< 1,0

5

*Таблица 2 – Обзор предшествующего уровня техники для каталитического гидрирования CO<sub>2</sub> до CO (продолжение)*

Ссылка	Состав катализатора	Отн. H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	Т (°F)	Р (фунт/кв. дюйм)	ОС (кч <sup>-1</sup> )	(-) CO <sub>2</sub> (%)	(+) CO (%)	(+) CH <sub>4</sub> (%)	Время (ч)	(-) CO <sub>2</sub> /dt (%/100 ч)
Zhang (2016)	Cu на Mo <sub>2</sub> C	3,0	1100	15	300	38	36	2	40	100,0
Goncalves (2017)	2,4 % Ni на SiO <sub>2</sub> напыление	4,0	1500	15	н/о	73	73	0	40	н/о
Goncalves (2017)	2,4 % Ni на SiO <sub>2</sub>	4,0	1500	15	н/о	57	57	0	40	н/о
Pastor (2017)	Cs/Fe/Cu на γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,0	1400	15	25	70	70	0	50	н/о
Choi (2017)	4 % Pd, Cu, Ni или Ag на γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,0	1475	15	12	68	68	0	10	н/о
Zhuang (2017)	0,5 % Ru, 40 % Cu/ ZnO (1:1) на γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,0	930	40	40	40	38	2	25	100,0
Zhuang (2017)	40 % Cu/ ZnO (1:1) на γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,0	930	40	40	22	38	2	70	28,6
Wang (2017)	3 % Co на CeO <sub>2</sub>	1,0	1100	15	200	30	98	2	50	> 25
Alamer (2018)	10 % Cu на Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0	850	15	76	3	2	1	6	н/о
Alamer (2018)	10 % Cu на MgO	1,0	850	15	76	10	3	7	6	н/о
Alamer (2018)	5 % Cu на MgO	1,0	850	15	76	20	15	5	6	н/о
Alamer (2018)	10 % Cu на MgO	1,0	1475	15	76	48	48	0	6	н/о
Pastor-Perez (2018)	5 % Cs/ 15 % Fe на γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,0	1475	15	12	75	75	0	40	1,5
Yang (2018)	10 % Ni/ 20 % CeO <sub>2</sub> на γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,0	1400	15	30	67	61	6	50	74,0
Bahmanpour (2019)	4 % Cu на шпинели Cu-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0	1100	15	300	47	47	0	40	7,0
Bahmanpour (2019)	6 % Cu на γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0	1100	15	30	47	47	0	40	23,0
Bahmanpour (2019)	4 % Cu/ZnO на γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0	1100	15	30	33	33	0	40	32,0

*Таблица 2 – Обзор предшествующего уровня техники для каталитического гидрирования CO<sub>2</sub> до CO (продолжение)*

Ссылка	Состав катализатора	Отн. H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	Т (°F)	Р (фунт/кв. дюйм)	ОС (кч <sup>-1</sup> )	(-) CO <sub>2</sub> (%)	(+) CO (%)	(+) CH <sub>4</sub> (%)	Время (ч)	(-) CO <sub>2</sub> /dt (%/100 ч)
Chen (2019)	InNi <sub>3</sub> C <sub>0,5</sub>	3,0	1100	145	22	53	50	3	150	1,3
He (2019)	MnO <sub>2</sub>	1,0	1560	15	40	50	50	0	< 48	н/о
Ranjbar (2019)	1,5 % Ni на шпинели MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,0	1300	15	24	40	38	2	15	1,3
Zhang (2021)	Шпинель MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,0	1472	15	225	38	н/о	н/о	75	< 0,5
Zhang (2021)	0,43 % Ni на шпинели MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,0	1472	15	225	46	н/о	н/о	< 48	н/о

#### КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

5 Настоящее изобретение в целом направлено на получение низкоуглеродного синтез-газа из улавливаемого CO<sub>2</sub> и возобновляемого H<sub>2</sub>. H<sub>2</sub> получают из воды с использованием электролизера, работающего на возобновляемой электроэнергии, или из

любого другого низкоуглеродного способа получения H<sub>2</sub>. В усовершенствованных катализаторах применяют недорогие металлы, их можно экономично производить в

10 коммерческих количествах, и они химически и физически стабильны до 2100 °F (1149 °C). Эффективность конверсии CO<sub>2</sub> составляет от 80 % до 100 % при селективности по CO более 99 %. Катализаторы не спекаются и не образуют кокс при конверсии смесей H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> в синтез-газ в рабочих диапазонах 1300-1800 °F (704-982 °C), давлении 75-450 фунт/кв. дюйм (517-3103 кПа) и объемных скоростях 2000-100 000 ч<sup>-1</sup>. Катализаторы являются

15 стабильными, демонстрируя снижение конверсии или селективности от 0 до 1,0 % за 1000 часов. Синтез-газ можно применять для синтеза низкоуглеродных топлив и химических веществ или для получения очищенного H<sub>2</sub>. H<sub>2</sub> можно применять на производственном

участке для синтеза низкоуглеродных химических продуктов или сжимать для транспортного применения.

## КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

5           **На фиг. 1** показано типичное соотношение температуры и конверсии  $\text{CO}_2$  в  $\text{CO}$  при применении улучшенных катализаторов согласно настоящему изобретению.

## ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В этом разделе мы описываем наши улучшенные каталитические составы, которые, как было продемонстрировано, соответствуют требованиям к производительности и  
10           качеству, представленным в таблице 1.

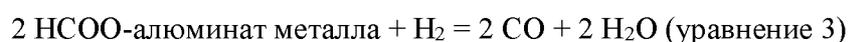
В этих вариантах реализации описаны четыре типа улучшенных катализаторов гидрирования  $\text{CO}_2$  или обратного водо-газового сдвига (RWGS).

**Металлошпинельные катализаторы типа А** - Чистый оксид алюминия является амфотерным веществом, поскольку он может реагировать как с кислотами, так и с  
15           основаниями. В зависимости от присутствующей морфологии и кристаллической структуры основность оксида алюминия может быть сложной. Кислый оксид алюминия катализирует реакции, которые обычно катализируются кислотой (Pines et al, 1960).  
Однако несколько шпинелей, полученных в результате высокотемпературного прокаливания оксида алюминия с металлами группы 1 (Li, Cs, Rb) и группы 2 (Mg, Ca, Sr,  
20           Ba и Be), образуют алюминаты металлов, которые имеют определенные и обычно основные поверхностные свойства, также из-за повышенных поверхностных концентраций гидроксидных (-OH) групп.

Формиаты образуются, когда смеси  $H_2/CO_2$  реагируют с этими гидроксигруппами в соответствии с уравнением 2.



Эти формиаты быстро разлагаются при высоких температурах в присутствии  $H_2$  с образованием  $CO$  (уравнение 3) с высокой селективностью. Следовательно, некоторые из этих шпинелей являются превосходными катализаторами гидрирования  $CO_2$ .



Шпинель согласно настоящему изобретению представляет собой любой класс минералов или синтетически полученных минералов с общей химической формулой  $AB_2X_4$ . В рамках настоящего изобретения  $X$  представляет собой кислород,  $B$  может быть выбран из группы, содержащей алюминий, железо, хром, кобальт и ванадий.  $A$  выбран из группы, содержащей  $Mg, Zn, Fe, Mn, Cu, Ni, Li, Cs, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba, Be$  и  $Ti$ . В одном варианте реализации настоящего изобретения катализатор представляет собой алюминат металла, так что  $B$  представляет собой алюминий, а  $X$  представляет собой кислород.

**Тип В. Пропитанные металлами шпинельные катализаторы** – Когда выбранными металлами группы 1 (щелочные металлы, такие как  $Li, Cs, Rb$ ) и/или группы 2 (щелочноземельные металлы, такие как  $Mg, Ca, Sr, Ba$  и  $Be$ ) пропитывают выбранные шпинели на соответствующих уровнях, поверхностное содержание гидроксильных групп увеличивается, что приводит к повышению их эффективности при гидрировании  $CO_2$ . Считается, что добавление этих элементов усиливает хемосорбцию  $CO_2$  из-за их влияния на основность, общий объем пор и поверхность. Легирующие вещества могут представлять собой  $Ni, Cu, Ce, Zr, Ti, La$  или ранние лантаноиды. При прокаливании металло-алюминатной шпинели, пропитанной двумя или более металлами, до

температуры 2100 °F (1149 °C), образуется твердый раствор. Этот твердый раствор представляет собой превосходный катализатор для гидрирования CO<sub>2</sub>. Ni и Mg образуют твердый раствор, Ni<sub>2</sub>Mg, при 2050 °F (2050 °C) на Mg-алюминате, поскольку Ni и Mg оба кристаллизуются в гранецентрированной кубической структуре, и они имеют сходные электроотрицательности и валентности. Ni также образует твердый раствор с Cu, NiCu<sub>3</sub>, при 2050 °F, поскольку Ni и Cu оба кристаллизуются в гранецентрированной кубической структуре, и они имеют сходные атомные радиусы, электроотрицательности и валентности. Твердые растворы образуются, когда два металла, которыми пропитана металло-алюминатная шпинель, имеют сходные кристаллические структуры, атомные радиусы, электроотрицательности и валентности. Легирующие вещества могут присутствовать в виде дополнительного каркаса и не входить в шпинель или могут быть нанесены на металл-шпинельный катализатор, или, особенно, в более высоких концентрациях, могут быть одновременно нанесены на шпинель или присутствовать в непосредственной близости внутри физической смеси.

Катализатор RWGS работает в диапазоне 1300-1800 °F (704-982°C) для достижения эффективности конверсии CO<sub>2</sub> выше 70 %, в указанном температурном диапазоне многие материалы спекаются с повышенной скоростью по мере приближения к своей температуре плавления. Твердый раствор, применяемый в катализаторе, должен быть твердым при этих температурах. Таким образом, жизнеспособными твердыми растворами являются те, которые образуются в диапазоне 1850-2100 °F (1010-1149 °C). Ni<sub>2</sub>Mg и NiCu<sub>3</sub> являются стабильными твердыми веществами при этих рабочих температурах катализатора, и они имеют отличные эксплуатационные характеристики в качестве катализаторов гидрирования CO<sub>2</sub>. Твердый раствор Cu<sub>2</sub>Mg, образован из 2 молей Cu и 1

моля Mg при 1300 °F (704 °C), и он не рассматривается как кандидат, поскольку раствор представляет собой жидкость при рабочих температурах катализатора.

*Тип С. Сконструированные слоистые твердые вещества* – материалы на основе гидроталькита применяют в качестве катализаторов для RWGS. Эти материалы включают природный гидроталькит, а также синтетические высокотехнологичные анионные глины или слоистые двойные гидроксиды (СДГ). Природные гидроталькиты можно применять в качестве добавок или в качестве предшественников для дальнейшего синтеза.

Синтетические гидроталькиты являются коммерчески доступными или могут быть получены способами совместного осаждения.

10 Гидроталькит представляет собой слоистый двойной гидроксид (СДГ) -  $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ . Существует множество структур, содержащих слабо связанные карбонатные ионы, которые известны своими ионообменными способностями, а также способностью адсорбировать  $CO_2$ . При прокаливании материал разлагается до шпинели с высокой площадью поверхности, которая может быть легко регидроксилирована или

15 рекарбоксилирована. Полное термическое разложение приведет к шпинели, которая известна своей твердостью и долговечностью.

СДГ структурно получены из структуры брусита ( $Mg(OH)_2$ ) путем изоморфного замещения ионов  $M^{2+}$  ионами  $M^{3+}$ . Слои СДГ являются положительно заряженными, а нейтральность заряда обеспечивается наличием межслойных анионов. Когда

20  $M^{3+}$  представляет собой  $Al^{3+}$ , получают минеральный гидроталькит. Уникально высокая площадь поверхности СДГ, а также их основность поверхности значительно улучшают производительность RWGS. Площадь поверхности, химический состав, а также

основность слоистого твердого вещества сконструированы для оптимизации характеристик коммерческого катализатора RWGS.

**Тип D. Перовскитные катализаторы.** – Как и материалы типа А, перовскитные материалы можно применять в качестве улучшенных катализаторов RWGS.

- 5 Перовскитные материалы имеют общую химическую форму  $ABX_3$ . В настоящем изобретении X представляет собой кислород. А и В представляют собой катионы. Перовскитные материалы могут быть выбраны из простых перовскитов, где А выбран из группы, содержащей Sr, Ca, Ba, Mg, Fe, La, Ce, Pb или Bi, и В выбран из группы, содержащей Al, Ti, Rb, Si, Fe, Yb или Mn. Кроме того, также могут быть использованы
- 10 твердые растворы перовскитных материалов, такие как манганит стронция-лантана, алюминат лантана – танталат алюминия-стронция (LSAT), танталат скандия-свинца или танталат-цирконат свинца. Указанные катализаторы содержат перовскиты или смеси различных перовскитов.

- В следующих вариантах реализации, в которых описаны предпочтительные
- 15 каталитические композиции и характеристики катализатора, некоторые конкретные детали обеспечивают полное понимание различных вариантов реализации. Если из контекста не следует иное, во всем описании и последующей формуле изобретения слово «содержит» и его вариации следует толковать в открытом, инклюзивном смысле, то есть как «включая, но не ограничиваясь этим».

20 **Варианты реализации композиции катализатора**

1. Катализатор обратного водо-газового сдвига (RWGS) для конверсии смесей  $H_2$  и  $CO_2$  в синтез-газ, включающей стадии способа: а) введения смеси  $H_2$  и  $CO_2$  или б) смеси  $H_2$  и  $CO_2$  и легких углеводородов в каталитический реактор в системе каталитической

конверсии для получения синтез-газа или монооксида углерода. Продукт каталитического реактора дополнительно подвергают взаимодействию с получением по меньшей мере одного из следующих продуктов, выбранных из списка, состоящего из жидкого топлива, метанола, пропана, нефти и химических веществ

5            2. Катализатор обратного водо-газового сдвига (RWGS) согласно варианту реализации 1 (*min A*), который содержит: а) металло-алюминатную шпинель, имеющую площадь поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г, при этом указанная металлосодержащая шпинель выбрана из группы, состоящей из:

- 10            а. Металлов группы 2, прокаленных с оксидом алюминия с образованием Mg-алюмината, Ca-алюмината, Sr-алюмината, Ba-алюмината и Be-алюмината.
- б. Металлов группы 1, прокаленных с оксидом алюминия с образованием Li-алюмината, Rb-алюмината и Cs-алюмината.
- в. Переходных металлов, прокаленных с оксидом алюминия с образованием Fe-алюмината, Co-алюмината, Ni-алюмината, Cu-алюмината и Zn-  
15            алюмината.
- д. Редкоземельных металлов, прокаленных с оксидом алюминия с образованием La-алюмината и Ce-алюмината.
- е. Вышеуказанные металлосодержащие шпинели могут присутствовать по  
              отдельности или в виде смешанных оксидов некоторых или всех из  
20            вышеперечисленных.

3. Катализатор обратного водо-газового сдвига (RWGS) (*min B*), в котором применяют одну из металло-алюминатных шпинелей, описанных в варианте реализации 2, пропитанную металлическим легирующим веществом, таким как, без ограничения, Mg,

Ca, Sr, Ba, Li, Rb, Cs, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La и Ce. Металлическое легирующее вещество может не быть химически связано со шпинелью. В некоторых вариантах реализации можно добавлять только один из вышеуказанных элементов, в то время как в других вариантах реализации каталитические составы могут содержать сложные смеси

5 нескольких из вышеуказанных элементов.

Металлические легирующие вещества могут быть введены путем пропитки или в некоторых случаях также путем физического смешивания твердых предшественников со шпинелью. Количество предшественника металла может составлять от 0 до 35 % масс. соли металла (например, нитратов, ацетатов, карбонатов и т.д.) или гидроксидов металла, или оксида металла. Затем полученный материал прокаливают при температуре до 2100 °F (1149 °C), тем самым синтезируя катализатор, который представляет собой пропитанную металлом металло-алюминатную шпинель, имеющую площадь поверхности от 5 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г.

4. Катализатор обратного водо-газового сдвига (RWGS) согласно варианту реализации 1 (*min C*), который содержит сконструированное слоистое твердое вещество, в котором указанное сконструированное слоистое твердое вещество может составлять 100 % твердого катализатора без каких-либо дополнительных добавок. Катализатор обратного водо-газового сдвига (RWGS) (*min C*), в котором применяют сконструированные слоистые твердые вещества, пропитанные металлическим легирующим веществом, таким как, без ограничения, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Rb, Cs, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La и Ce.

Предшественник металла может представлять собой соль металла (например, нитраты, ацетаты, карбонаты и т.д.), или гидроксиды металла, или оксид металла.

Сконструированное слоистое твердое вещество может составлять 0-10 % состава

катализатора, 20-30 % состава катализатора, 40-50 % состава катализатора, 50-60 % состава катализатора, 50-60 % состава катализатора, 60-70 % состава катализатора, 70-80 % состава катализатора или 80-90 % состава катализатора. Оставшаяся часть состава может представлять собой легирующие добавки или другие добавки, необходимые для

5 образования коммерческого катализатора. Металлическое легирующее вещество может не быть химически связано со сконструированным слоистым твердым веществом. В некоторых вариантах реализации можно добавлять только один из вышеуказанных элементов, в то время как в других вариантах реализации каталитические составы могут содержать сложные смеси нескольких из вышеуказанных элементов.

10 Металлические легирующие вещества могут быть введены путем пропитки или, в некоторых случаях, также путем физического смешивания твердых предшественников со сконструированным слоистым твердым веществом. Затем полученный материал прокаливают при температуре до 2100 °F (1149 °C). В этом катализаторе обратного водогазового сдвига (RWGS) (*мин C*) применяют природное слоистое твердое вещество,

15 пропитанное металлическим легирующим веществом, таким как, без ограничения, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Rb, Cs, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La и Ce. Предшественник металла может представлять собой соль металла (например, нитраты, ацетаты, карбонаты и т.д.), или гидроксиды металла, или оксид металла. Слоистое твердое вещество природного происхождения может составлять 0-10 % состава катализатора, 20-30 % состава

20 катализатора, 40-50 % состава катализатора, 50-60 % состава катализатора, 50-60 % состава катализатора, 60-70 % состава катализатора, 70-80 % состава катализатора или 80-90 % состава катализатора. Оставшаяся часть состава может представлять собой легирующие добавки или другие добавки, необходимые для образования коммерческого

катализатора. Металлическое легирующее вещество может не быть химически связан со сконструированным слоистым твердым веществом. В некоторых вариантах реализации можно добавлять только один из вышеуказанных элементов, в то время как в других вариантах реализации каталитические составы могут содержать сложные смеси

5 нескольких из вышеуказанных элементов. Металлические легирующие вещества могут быть введены путем пропитки или, в некоторых случаях, также путем физического смешивания твердых предшественников со сконструированным слоистым твердым веществом. Затем полученный материал прокаливают при температуре до 2100 °F (1149 °C).

10 5. Катализатор обратного водо-газового сдвига (RWGS) согласно варианту реализации 3, отличающийся тем, что катализатор содержит следующие компоненты: а) Mg-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; пропитанную до 35 % масс. соли Mg; б) Mg-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь

15 поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; смешанную с до 35 % масс. CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, CaO, MgO или SrO; в) Mg-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от 5 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; пропитанную до 35 % смесей первичных, вторичных, третичных или более смесей солей, включая, без ограничения, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Rb, Cs, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La и Ce. д) Ca-алюмооксидную шпинель согласно

20 варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; пропитанную до 35 % смесей первичных, вторичных, третичных или более смесей солей, включая, без ограничения, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Rb, Cs, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La и Ce, и другую металлосодержащую шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь

поверхности по меньшей мере  $10 \text{ м}^2/\text{г}$ . е) Mg-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от  $10 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ ; пропитанную до 35 % смесей первичных, вторичных, третичных или более смесей солей, включая, без ограничения, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Rb, Cs, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La и Ce, а также природное или сконструированное слоистое твердое вещество, составляющее 5-10 % каталитического состава, 20-30 % каталитического состава, 40-50 % каталитического состава, 50-60 % каталитического состава, 60-70 % каталитического состава, 70-80 % каталитического состава. Полученный состав прокаливают до  $2100 \text{ °F}$  ( $1149 \text{ °C}$ ), в результате чего получают пропитанную металлом Mg-алюмооксидную шпинель, имеющую площадь поверхности от  $5 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ .

6. Катализатор обратного водо-газового сдвига (RWGS) согласно варианту реализации 3, отличающийся тем, что катализатор содержит следующие компоненты: а) Mg-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от  $10 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ ; пропитанную до 35 % масс. соли Ca; б) Ca-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от  $10 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ ; смешанную с до 35 % масс.  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ , CaO, MgO или SrO; в) Ca-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от  $10 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ ; пропитанную до 35 % смесей первичных, вторичных, третичных или более смесей солей, включая, без ограничения, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Rb, Cs, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La и Ce; д) Ca-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от  $10 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ ; пропитанную до 35 % смесей первичных, вторичных, третичных или более смесей солей, включая, без ограничения, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Rb, Cs, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La и Ce, и другую

металлосодержащую шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности по меньшей мере  $10 \text{ м}^2/\text{г}$ ; е) Са-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от  $10 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ ; пропитанную до 35 % смесей первичных, вторичных, третичных или более смесей солей, включая, без

5 ограничения, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Rb, Cs, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La и Ce, а также природное или сконструированное слоистое твердое вещество, составляющее 5-10 % каталитического состава, 20-30 % каталитического состава, 40-50 % каталитического состава, 50-60 % каталитического состава, 60-70 % каталитического состава, 70-80 % каталитического

10 состава. Полученный состав прокаливают до  $2100 \text{ }^\circ\text{F}$  ( $1149 \text{ }^\circ\text{C}$ ), в результате чего получают пропитанную металлом Са-алюмооксидную шпинель, имеющую площадь поверхности от  $5 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ .

7. Катализатор обратного водо-газового сдвига (RWGS) согласно варианту реализации 3, отличающийся тем, что катализатор содержит следующие компоненты: а) Mg-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь

15 поверхности от  $10 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ ; пропитанную до 35 % масс. соли Sr; б) Sr-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от  $10 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ ; смешанную с до 35 % масс.  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  или  $\text{SrO}$ ; в) Sr-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от  $10 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ ; пропитанную до 35 % смесей

20 первичных, вторичных, третичных или более смесей солей, включая, без ограничения, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Rb, Cs, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La и Ce; д) Sr-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от  $10 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ ; пропитанную до 35 % смесей первичных, вторичных, третичных или более смесей солей,

включая, без ограничения, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Rb, Cs, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La и Ce, и другую металлосодержащую шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности по меньшей мере 10 м<sup>2</sup>/г; е) Sr-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; пропитанная до 35  
5 % смесей первичных, вторичных, третичных или более смесей солей, включая, без ограничения, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Rb, Cs, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La и Ce, а также природное или сконструированное слоистое твердое вещество, составляющее 5-10 % каталитического состава, 20-30 % каталитического состава, 40-50 % каталитического состава, 50-60 % каталитического состава, 60-70 % каталитического состава, 70-80 % каталитического  
10 состава. Полученный состав прокаливают до 2100 °F (1149 °C), в результате чего получают пропитанную металлом Sr-алюмооксидную шпинель, имеющую площадь поверхности от 5 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г.

8. Катализатор обратного водо-газового сдвига (RWGS) согласно варианту реализации 3, отличающийся тем, что катализатор содержит следующие компоненты: а)  
15 Mg-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; пропитанную до 35 % масс. соли Ba; б) Ba-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; смешанную с до 35 % масс. CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, CaO, MgO или SrO; в) Ba-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2,  
20 имеющую площадь поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; пропитанную до 35 % смесей первичных, вторичных, третичных или более смесей солей, включая, без ограничения, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Rb, Cs, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La и Ce; д) Ba-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г;

пропитанную до 35 % смесей первичных, вторичных, третичных или более смесей солей, включая, без ограничения, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Rb, Cs, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La и Ce, и другую металлосодержащую шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности по меньшей мере 10 м<sup>2</sup>/г; е) Ва-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; пропитанную до 35 % смесей первичных, вторичных, третичных или более смесей солей, включая, без ограничения, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Rb, Cs, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La и Ce, а также природное или сконструированное слоистое твердое вещество, составляющее 5-10 % каталитического состава, 20-30 % каталитического состава, 40-50 % каталитического состава, 50-60 % каталитического состава, 60-70 % каталитического состава, 70-80 % каталитического состава. Полученный состав прокаливают до 2100 °F (1149 °C), в результате чего получают пропитанную металлом Ва-алюмооксидную шпинель, имеющую площадь поверхности от 5 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г.

9. Катализатор обратного водо-газового сдвига (RWGS) согласно варианту реализации 3, отличающийся тем, что катализатор содержит следующие компоненты: а) Mg-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; пропитанную до 35 % масс. соли Li; б) Li-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; смешанную с до 35 % масс. CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, CaO, MgO или SrO; в) Li-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; пропитанную до 35 % смесей первичных, вторичных, третичных или более смесей солей, включая, без ограничения, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Rb, Cs, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La и Ce; д) Li-алюмооксидную шпинель согласно

- варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; пропитанную до 35 % смесей первичных, вторичных, третичных или более смесей солей, включая, без ограничения, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Rb, Cs, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La и Ce, и другую металлосодержащую шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь
- 5 поверхности по меньшей мере 10 м<sup>2</sup>/г; е) Li-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; пропитанную до 35 % смесей первичных, вторичных, третичных или более смесей солей, включая, без
- ограничения, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Rb, Cs, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La и Ce, а также природное или сконструированное слоистое твердое вещество, составляющее 5-10 % каталитического
- 10 состава, 20-30 % каталитического состава, 40-50 % каталитического состава, 50-60% каталитического состава, 60-70 % каталитического состава, 70-80 % каталитического состава. Полученный состав прокаливают до 2100 °F (1149 °C), в результате чего получают пропитанную металлом Li-алюмооксидную шпинель, имеющую площадь
- поверхности от 5 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г.
- 15 10. Катализатор обратного водо-газового сдвига (RWGS) согласно варианту реализации 3, отличающийся тем, что катализатор содержит следующие компоненты: а) Mg-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь
- поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; пропитанную до 35 % масс. соли Rb; б) Rb-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь
- 20 поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; смешанную с до 35 % масс. CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, CaO, MgO или SrO; в) Rb-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; пропитанную до 35 % смесей
- первичных, вторичных, третичных или более смесей солей, включая, без ограничения, Mg,

Ca, Sr, Ba, Li, Rb, Cs, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La и Ce; d) Rb-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; пропитанную до 35 % смесей первичных, вторичных, третичных или более смесей солей, включая, без ограничения, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Rb, Cs, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La и Ce, и другую металлосодержащую шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности по меньшей мере 10 м<sup>2</sup>/г; e) Rb-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; пропитанную до 35 % смесей первичных, вторичных, третичных или более смесей солей, включая, без ограничения, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Rb, Cs, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La и Ce, а также природное или сконструированное слоистое твердое вещество, составляющее 5-10 % каталитического состава, 20-30 % каталитического состава, 40-50 % каталитического состава, 50-60 % каталитического состава, 60-70 % каталитического состава, 70-80 % каталитического состава. Полученный состав прокаливают до 2100 °F (1149 °C), в результате чего получают пропитанную металлом Rb-алюмооксидную шпинель, имеющую площадь поверхности от 5 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г.

11. Катализатор обратного водо-газового сдвига (RWGS) согласно варианту реализации 3, отличающийся тем, что катализатор содержит следующие компоненты: а) Mg-алюмооксидную шпинель на согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; пропитанную до 35 % масс. соли Cs; б) Cs-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; смешанную с до 35 % масс. CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, CaO, MgO или SrO; в) Ni-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; пропитанную до 35 % смесей

первичных, вторичных, третичных или более смесей солей, включая, без ограничения, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Rb, Cs, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La и Ce; d) Cs-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; пропитанную до 35 % смесей первичных, вторичных, третичных или более смесей солей, включая, без ограничения, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Rb, Cs, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La и Ce, и другую металлосодержащую шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности по меньшей мере 10 м<sup>2</sup>/г; e) Cs-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; пропитанную до 35 % смесей первичных, вторичных, третичных или более смесей солей, включая, без ограничения, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Rb, Cs, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La и Ce, а также природное или сконструированное слоистое твердое вещество, составляющее 5-10 % каталитического состава, 20-30 % каталитического состава, 40-50 % каталитического состава, 50-60 % каталитического состава, 60-70 % каталитического состава, 70-80 % каталитического состава. Полученный состав прокаливают до 2100 °F (1149 °C), в результате чего получают пропитанную металлом Cs-алюмооксидную шпинель, имеющую площадь поверхности от 5 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г.

12. Катализатор обратного водо-газового сдвига (RWGS) согласно варианту реализации 3, отличающийся тем, что катализатор содержит следующие компоненты: а) Mg-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; пропитанную до 35 % масс. соли Fe; б) Fe-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; смешанную с до 35 % масс. CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, CaO, MgO или SrO; в) Fe-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2,

имеющую площадь поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; пропитанную до 35 % смесей первичных, вторичных, третичных или более смесей солей, включая, без ограничения, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Rb, Cs, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La и Ce; d) Fe-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г;

5 пропитанную до 35 % смесей первичных, вторичных, третичных или более смесей солей, включая, без ограничения, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Rb, Cs, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La и Ce, и другую металлосодержащую шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности по меньшей мере 10 м<sup>2</sup>/г; e) Fe-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; пропитанную до 35

10 % смесей первичных, вторичных, третичных или более смесей солей, включая, без ограничения, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Rb, Cs, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La и Ce, а также природное или сконструированное слоистое твердое вещество, составляющее 5-10 % каталитического состава, 20-30 % каталитического состава, 40-50 % каталитического состава, 50-60 % каталитического состава, 60-70 % каталитического состава, 70-80 % каталитического

15 состава. Полученный состав прокаливают до 2100 °F (1149 °C), в результате чего получают пропитанную металлом Fe-алюмооксидную шпинель, имеющую площадь поверхности от 5 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г.

13. Катализатор обратного водо-газового сдвига (RWGS) согласно варианту реализации 3, отличающийся тем, что катализатор содержит следующие компоненты: а)

20 Mg-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; пропитанную до 35 % масс. соли Co; б) Ni-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; смешанную с до 35 % масс. CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>,

CaO, MgO или SrO; c) Ni-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; пропитанную до 35 % смесей первичных, вторичных, третичных или более смесей солей, включая, без ограничения, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Rb, Cs, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La и Ce; d) Co-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; пропитанную до 35 % смесей первичных, вторичных, третичных или более смесей солей, включая, без ограничения, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Rb, Cs, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La и Ce, и другую металлосодержащую шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности по меньшей мере 10 м<sup>2</sup>/г; e) Co-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; пропитанную до 35 % смесей первичных, вторичных, третичных или более смесей солей, включая, без ограничения, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Rb, Cs, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La и Ce, а также природное или сконструированное слоистое твердое вещество, составляющее 5-10 % каталитического состава, 20-30 % каталитического состава, 40-50 % каталитического состава, 50-60 % каталитического состава, 60-70 % каталитического состава, 70-80 % каталитического состава. Полученный состав прокаливают до 2100 °F (1149 °C), в результате чего получают пропитанную металлом Co-алюмооксидную шпинель, имеющую площадь поверхности от 5 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г.

14. Катализатор обратного водо-газового сдвига (RWGS) согласно варианту реализации 3, отличающийся тем, что катализатор содержит следующие компоненты: а) Mg-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; пропитанную до 35 % масс. соли Ni; б) Ni-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь

поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; смешанную с до 35 % масс. CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, CaO, MgO или SrO; с) Ni-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; пропитанную до 35 % смесей первичных, вторичных, третичных или более смесей солей, включая, без ограничения, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Rb, Cs, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La и Ce; d) Ni-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; пропитанную до 35 % смесей первичных, вторичных, третичных или более смесей солей, включая, без ограничения, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Rb, Cs, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La и Ce, и другую металлосодержащую шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности по меньшей мере 10 м<sup>2</sup>/г; e) Ni-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; пропитанную до 35 % смесей первичных, вторичных, третичных или более смесей солей, включая, без ограничения, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Rb, Cs, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La и Ce, а также природное или сконструированное слоистое твердое вещество, составляющее 5-10 % каталитического состава, 20-30 % каталитического состава, 40-50 % каталитического состава, 50-60% каталитического состава, 60-70 % каталитического состава, 70-80 % каталитического состава. Полученный состав прокаливают до 2100 °F (1149 °C), в результате чего получают пропитанную металлом Ni-алюмооксидную шпинель, имеющую площадь поверхности от 5 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г.

15. Катализатор обратного водо-газового сдвига (RWGS) согласно варианту реализации 3, отличающийся тем, что катализатор содержит следующие компоненты: а) Mg-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; пропитанную до 35 % масс. соли Cu; б) Cu-

алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; смешанную с до 35 % масс. CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, CaO, MgO или SrO; с) Cu-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; пропитанную до 35 % смесей

5 первичных, вторичных, третичных или более смесей солей, включая, без ограничения, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Rb, Cs, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La и Ce; d) Cu-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; пропитанную до 35 % смесей первичных, вторичных, третичных или более смесей солей, включая, без ограничения, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Rb, Cs, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La и Ce, в качестве

10 другой металлосодержащей шпинели, имеющей площадь поверхности по меньшей мере 10 м<sup>2</sup>/г; e) Cu-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; пропитанную до 35 % смесей первичных, вторичных, третичных или более смесей солей, включая, без ограничения, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Rb, Cs, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La и Ce, а также природное или сконструированное слоистое

15 твердое вещество, составляющее 5-10 % каталитического состава, 20-30 % каталитического состава, 40-50 % каталитического состава, 50-60% каталитического состава, 60-70 % каталитического состава, 70-80 % каталитического состава. Полученный состав прокаливают до 2100 °F (1149 °C), в результате чего получают пропитанную металлом Cu-алюмооксидную шпинель, имеющую площадь поверхности от 5 м<sup>2</sup>/г до 1000

20 м<sup>2</sup>/г.

16. Катализатор обратного водо-газового сдвига (RWGS) согласно варианту реализации 3, отличающийся тем, что катализатор содержит следующие компоненты: а) Mg-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь

поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; пропитанную до 35 % масс. соли Zn; b) Zn-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; смешанную с до 35 % масс. CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, CaO, MgO или SrO; c) Zn-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; пропитанную до 35 % смесей первичных, вторичных, третичных или более смесей солей, включая, без ограничения, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Rb, Cs, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La и Ce; d) Zn-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; пропитанную до 35 % смесей первичных, вторичных, третичных или более смесей солей, включая, без ограничения, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Rb, Cs, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La и Ce, в качестве другой металлосодержащей шпинели, имеющей площадь поверхности по меньшей мере 10 м<sup>2</sup>/г; e) Zn-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; пропитанную до 35 % смесей первичных, вторичных, третичных или более смесей солей, включая, без ограничения, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Rb, Cs, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La и Ce, а также природное или сконструированное слоистое твердое вещество, составляющее 5-10 % каталитического состава, 20-30 % каталитического состава, 40-50 % каталитического состава, 50-60% каталитического состава, 60-70 % каталитического состава, 70-80 % каталитического состава. Полученный состав прокаливают до 2100 °F (1149 °C), в результате чего получают пропитанную металлом Zn-алюмооксидную шпинель, имеющую площадь поверхности от 5 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г.

17. Катализатор обратного водо-газового сдвига (RWGS) согласно варианту реализации 3, отличающийся тем, что катализатор содержит следующие компоненты: а)

- Mg-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от  $10 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ ; пропитанную до 35 % масс. соли La; b) La-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от  $10 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ ; смешанную с до 35 % масс.  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ , CaO, MgO или SrO; c) La-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от  $10 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ ; пропитанную до 35 % смесей первичных, вторичных, третичных или более смесей солей, включая, без ограничения, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Rb, Cs, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La и Ce; d) La-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от  $10 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ ; пропитанную до 35 % смесей первичных, вторичных, третичных или более смесей солей, включая, без ограничения, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Rb, Cs, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La и Ce, в качестве другой металлосодержащей шпинели, имеющей площадь поверхности по меньшей мере  $10 \text{ м}^2/\text{г}$ ; e) La-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от  $10 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ ; пропитанную до 35 % смесей первичных, вторичных, третичных или более смесей солей, включая, без ограничения, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Rb, Cs, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La и Ce, а также природное или сконструированное слоистое твердое вещество, составляющее 5-10 % каталитического состава, 20-30 % каталитического состава, 40-50 % каталитического состава, 50-60 % каталитического состава, 60-70 % каталитического состава, 70-80 % каталитического состава. Полученную композицию прокаливают до  $2100 \text{ }^\circ\text{F}$  ( $1149 \text{ }^\circ\text{C}$ ), в результате чего получают пропитанную металлом La-алюмооксидную шпинель, площадь поверхности которой составляет от  $5 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ .

18. Катализатор обратного водо-газового сдвига (RWGS) согласно варианту реализации 3, отличающийся тем, что катализатор содержит следующие компоненты: а) Mg-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; пропитанную до 35 % масс. соли Ce; б) Ce-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; смешанную с до 35 % масс. CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, CaO, MgO или SrO; в) Ce-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; пропитанную до 35 % смесей первичных, вторичных, третичных или более смесей солей, включая, без ограничения, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Rb, Cs, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La и Ce; г) Ce-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; пропитанную до 35 % смесей первичных, вторичных, третичных или более смесей солей, включая, без ограничения, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Rb, Cs, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La и Ce, в качестве другой металлосодержащей шпинели, имеющей площадь поверхности по меньшей мере 10 м<sup>2</sup>/г; е) Zn-алюмооксидную шпинель согласно варианту реализации 2, имеющую площадь поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; пропитанную до 35 % смесей первичных, вторичных, третичных или более смесей солей, включая, без ограничения, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Rb, Cs, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La и Ce, а также природное или сконструированное слоистое твердое вещество, составляющее 5-10 % каталитического состава, 20-30 % каталитического состава, 40-50 % каталитического состава, 50-60 % каталитического состава, 60-70 % каталитического состава, 70-80 % каталитического состава. Полученный состав прокаливают до 2100 °F (1149 °C), в результате чего получают пропитанную

металлом Се-алюмооксидную шпинель, имеющую площадь поверхности от 5 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г.

19. Хотя варианты реализации 5-18 охватывают составы катализатора гидрирования СО<sub>2</sub>, который фокусируется на пропитке конкретным металлом металло-  
5 алюмооксидной шпинели, синтезированной из того же металла, охватываются различные перестановки других металлов в варианте реализации 3 на других металлосодержащих шпинелях в варианте реализации 2 (например, Ni на Mg-алюминате; Ni на Ba-алюминате и т.д.).

20. Этот вариант реализации содержит катализатор обратного водо-газового сдвига  
10 (RWGS) (*min C*), в котором применяют одну из металло-алюмооксидных шпинелей, описанных в варианте реализации 2, с а) пропиткой до 35 % масс двух солей металлов (например, нитратов, ацетатов, карбонатов и т.д.) или гидроксидов металлов, выбранных из группы, содержащей Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Rb, Cs, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La и Ce, которые химически не связываются со шпинелью; б) прокаливанием металло-алюмооксидной  
15 шпинели, пропитанной двумя или более металлами, при температуре до 2100 °F (1149 °C), тем самым синтезируя твердый раствор двух металлов на металло-алюмооксидной шпинели.

21. Катализатор обратного водо-газового сдвига (RWGS) согласно варианту реализации 20, отличающийся тем, что катализатор получают способом, включающим  
20 стадии: а) синтеза Mg-алюмооксидной шпинели согласно варианту реализации 2, имеющей площадь поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; б) пропитки шпинели смесью Ni и Mg до 35 % масс.; с) прокаливания пропитанной Ni и Mg Mg-алюмооксидной шпинели при температуре до 2100 °F (1149 °C); d) получения тем самым твердого раствора двух

металлов, имеющего состав  $Ni_2Mg$ . Ni и Mg образуют твердый раствор при 2100 °F (1149 °C), поскольку Ni и Mg оба кристаллизуются в гранецентрированной кубической структуре, имеют сходные электроотрицательности и валентности.

22. Катализатор обратного водо-газового сдвига (RWGS) согласно варианту реализации 20, отличающийся тем, что катализатор получают способом, включающим стадии: а) синтеза Mg-алюмооксидной шпинели согласно варианту реализации 2, имеющей площадь поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; б) пропитки шпинели смесью Ni и Cu до 35 % масс.; в) прокаливании пропитанной Ni и Cu Mg-алюмооксидной шпинели при температуре до 2100 °F (1149 °C); г) получения тем самым твердого раствора двух металлов, имеющего состав  $NiCu_3$ . Ni и Cu образуют твердый раствор при 2100 °F (1149 °C), поскольку Ni и Cu оба кристаллизуются в гранецентрированной кубической структуре, имеют одинаковые атомные радиусы, электроотрицательности и валентности.

### **Варианты реализации характеристик катализатора**

Большинство улучшенных катализаторов гидрирования  $CO_2$ , описанных выше в вариантах реализации композиции катализатора, соответствуют коммерческим требованиям к качеству и рабочим характеристикам, приведенным в таблице 1.

1. Дешевые компоненты - Катализаторы составлены в основном с использованием дешевых элементов группы 1 (щелочные металлы), включающих Na, K, Li, Cs и Rb; элементов группы 2 (щелочноземельные металлы): Mg, Ca, Sr, Ba и Be; переходных металлов, включающих Ni, Co, Fe и Cu; и редкоземельных элементов, включающих Ce, Y, La. Было обнаружено, что добавление небольших количеств драгоценных металлов (таких как Au, Ag, Pt, Pd, Ir) не улучшает характеристики этих улучшенных катализаторов гидрирования  $CO_2$ .

2. Коммерческое производство – субстраты и катализаторы экономично производят в количествах, составляющих несколько тонн, с использованием хорошо зарекомендовавших себя производственных способов в промышленном масштабе.

5 Субстраты из металло-алюмооксидной шпинели могут быть получены а) способами совместного осаждения или б) путем смешивания соответствующих молярных количеств металлических предшественников и частиц оксида алюминия с образованием суспензии, сушки суспензии, а затем прокаливания смеси до 2600 °F (1427 °C). Катализаторы получают пропиткой металлом (металлами) субстратов из металло-алюмооксидной шпинели с последующим прокаливанием до 2100 °F (1149 °C).

10 3. Физически устойчивы – описанные катализаторы имеют твердость от 4 баллов по шкале Мооса до 10 баллов по шкале Мооса или эквивалентную твердость по Роквеллу. Этот высокий уровень твердости устраняет потенциальную проблему поломки катализатора, растрескивания и абляции.

15 4. Химически и физически стабильны – то есть, указанные а) металло-алюмооксидные шпинели, б) пропитанные металлами металло-алюмооксидные шпинели и в) твердые растворы пропитанных металлами металло-алюмооксидных шпинелей, сохраняют свои химические и физические свойства (например, не расплавляются) до 2100 °F (1149 °C).

20 5. Совместимость с коммерческими каталитическими реакторами – каталитические гранулы, таблетки или полые таблетки легко загружаются в каталитические реакторы (трубчатые реакторы или реакторы с уплотненным слоем). Перепад давления от верхней к нижней части каталитических реакторов составляет от 0 до 50 фунт/кв. дюйм (345 кПа) и

обычно от 0 до 25 фунт/кв. Дюйм (172 кПа). Активацию катализатора (например, восстановление с помощью  $H_2$ ) осуществляют на месте, если это необходимо.

6. Высокая эффективность конверсии  $CO_2$  – Эффективность конверсии  $CO_2$  в  $CO$  для смесей  $H_2/CO_2$  с соотношениями выше, чем 3,0/1,0, составляет от 70 % до 100 %, предпочтительно от 75 % до 100 % и более предпочтительно от 80 % до 100 % при 5 объемных скоростях от  $2000\text{ ч}^{-1}$  до  $1000000\text{ ч}^{-1}$  и температурах от  $1300\text{ }^\circ\text{F}$  ( $704\text{ }^\circ\text{C}$ ) до  $1800\text{ }^\circ\text{F}$  ( $982\text{ }^\circ\text{C}$ ).

7. Высокая селективность получения  $CO$  – Описанные каталитические составы имеют селективность по  $CO$  по меньшей мере 90 %. Некоторые из предпочтительных 10 каталитических составов имеют селективность по  $CO$  более 99 % с селективностью по метану менее 1 %, а в некоторых случаях селективность по  $CO$  составляет всего 0,1 %.

8. Не коксуется и не изменяет состав – Эти улучшенные каталитические составы не коксуются и не изменяют химический состав во время работы.

9. Долгосрочные характеристики – Некоторые из улучшенных катализаторов 15 гидрирования  $CO_2$  были протестированы в течение более 1500 часов в потоке, и было установлено, что снижение конверсии  $CO_2$  составляет от 0 до 0,50 % за 1000 часов.

### Примеры

*Пример 1: Улучшенный каталитический состав RWGS A* - Поток, содержащий  $CO_2$ , получали промышленным способом или улавливали из окружающего воздуха. Этот 20 поток  $CO_2$  подавали на установку улавливания  $CO_2$ . В установке для улавливания  $CO_2$  применяли метилдиэтаноламин (МДЭА) в абсорберной колонне для улавливания  $CO_2$ . Относительно чистый  $CO_2$  регенерировали из МДЭА путем нагревания.

Низкоуглеродное электричество от ветряной электростанции, солнечной электростанции, атомной электростанции или других низкоуглеродных источников энергии было доступно на площадке объекта по улавливанию углерода. Высокочистую воду получали из локально доступной воды. Низкоуглеродный  $H_2$  получали из очищенной воды путем электролиза.

Для расщепления воды на  $H_2$  и  $O_2$  в данной реакции применяли низкоуглеродное электричество. Электролизер в данном примере представлял собой электролизер с протонообменной мембраной. Электролизер производит два потока,  $H_2$  и  $O_2$ .

Указанный улучшенный каталитический состав А согласно варианту реализации 2 (выше) получен способом, включающим стадии: а) синтеза металло-алюминатной шпинели, имеющей площадь поверхности от  $10 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ , при этом указанная металлосодержащая шпинель выбрана из группы, содержащей:

- a. Металлы группы 2, прокаленные с оксидом алюминия с образованием Mg-алюмината, Ca-алюмината, Sr-алюмината, Ba-алюмината и Be-алюмината.
- b. Металлы группы 1, прокаленные с оксидом алюминия с образованием Li-алюмината, Rb-алюмината и Cs-алюмината.
- c. Переходные металлы, прокаленные с оксидом алюминия с образованием Fe-алюмината, Co-алюмината, Ni-алюмината, Cu-алюмината и Zn-алюмината.
- d. Редкоземельные металлы, прокаленные с оксидом алюминия с образованием La-алюмината и Ce-алюмината.

Улучшенный катализатор применяли для превращения потока уловленного  $CO_2$  и возобновляемого  $H_2$  в синтез-газ. В примере 1 представлена зависимость между температурой и % конверсии  $CO_2$  в  $CO$  для улучшенного катализатора гидрирования  $CO_2$ .

- В этом примере соотношение  $H_2$  к  $CO_2$  составляло 3,4/1,0, давление составляло 300 фунт/кв. дюйм, а объемная скорость составляло  $20000 \text{ ч}^{-1}$ . Конверсия  $CO_2$  варьировалась от 75 % до 83,5 % при температуре от 1250-1650 °F с уменьшением конверсии от 0 до 0,5 % после 1000 часов в потоке. Поскольку катализаторы в этих соответствующих температурных диапазонах демонстрируют очень мало спекания, их срок службы превосходный. Селективность по CO составляла >99,5 % с селективностью по  $CH_4$  от 0 до 0,5 %. Пунктирная линия представляет собой линию тренда, которая показывает, что взаимосвязь между конверсией  $CO_2$  и температурой является почти линейной.
- 5
- 10 Пример 1 – Типичная зависимость между температурой и % конверсии  $CO_2$  в CO для улучшенных катализаторов RWGS. На **фиг. 1** показана типичная зависимость между температурой и % конверсии  $CO_2$  в O для улучшенных катализаторов RWGS. Ось X представляет собой температуру в градусах по Фаренгейту. Ось Y представляет собой конверсию  $CO_2$  в CO в мольных процентах. Как можно видеть, при температуре от
- 15 1200°F до 1750°F (от 649 °C до 954 °C), конверсия  $CO_2$  составляет от 70 до 85 %.

**Пример 2: Улучшенный каталитический состав RWGS B** - Этот улучшенный каталитический состав B описан в варианте реализации №3 (выше) в виде металла на алюминате металла. В этом катализаторе гидрирования  $CO_2$  типа B используют одну из металло-алюмооксидных шпинелей, описанных в варианте реализации 2, с а) пропиткой до 35 % масс. соли металла (например, нитратов, ацетатов, карбонатов и т.д.) или

20 гидроксида металла, выбранного из группы, содержащей Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Rb, Cs, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La и Ce, которые химически не связываются со шпинелью; б) прокаливанием пропитанной металло-алюмооксидной шпинели с металлическим покрытием при

температуре до 2100 °F (1149 °C), тем самым синтезируя катализатор, который представляет собой пропитанную металлом металло-алюмооксидную шпинель, имеющую площадь поверхности от 5 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г.

В этом примере катализатор представляет собой MgO или Mg(OH)<sub>2</sub>, которым пропитана Mg-алюмооксидная шпинель. MgO или Mg(OH)<sub>2</sub> восстанавливают in-situ с помощью H<sub>2</sub> с получением Mg, MgO и Mg(OH)<sub>2</sub> на поверхности шпинели.

Улучшенный катализатор применяли для превращения потока уловленного CO<sub>2</sub> и возобновляемого H<sub>2</sub> в синтез-газ. В этом примере соотношение H<sub>2</sub> к CO<sub>2</sub> составляло 3,4/1,0, температура составляла 1650 °F, давление составляло 300 фунт/кв. дюйм, а объемная скорость составляла 20000 ч<sup>-1</sup>. Конверсия CO<sub>2</sub> составляла 82 % при 1650 °F с уменьшением конверсии от 0 до 0,5 % после 1000 часов в потоке. Селективность по CO составляла более 99 %.

**Пример 3: Улучшенный каталитический состав RWGS C** - Этот улучшенный катализатор RWGS C описан в вариантах реализации 20-23 для эффективной конверсии CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> в синтез-газ с помощью способа, включающего стадии: а) синтеза Mg-алюминатной шпинели, имеющей площадь поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; б) нанесения на шпинель до 20 % масс. Mg для получения шпинели с металлическим покрытием; в) пропитки шпинели с металлическим покрытием раствором, содержащим водорастворимые соли никеля и нитратные или ацетатные соли редкоземельных металлов; г) прокаливания пропитанной шпинели с металлическим покрытием при температуре до 2100 °F (1149 °C), тем самым синтезируя катализатор, который представляет собой пропитанную шпинель, содержащую до 35 % масс. никеля и от 0,1 % масс. до 5,0 % масс. редкоземельных металлов. Катализатор может содержать от 0,1 до 5 частей по массе

церия, рутения, лантана, платины или рения и от 2 % масс. до 20 % масс. никеля на 100 частей по массе шпинелевой подложки. Как описано в варианте реализации №21, твердорастворный катализатор представляет собой Ni<sub>2</sub>Mg.

5 Другой улучшенный катализатор типа С для эффективного превращения CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> в синтез-газ получают способом, включающим стадии: а) синтеза пропитанной медью Cu-алюминатной шпинели с площадью поверхности от 10 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г; б) нанесения на шпинель до 20 % масс. Cu для получения пропитанной металлом шпинели; с) пропитки пропитанной металлом шпинели раствором, содержащим водорастворимые соли Ni и нитратные или ацетатные соли редкоземельных металлов; d) прокаливания пропитанной  
10 покрытой металлом шпинели при температуре до 2100 °F (1149 °C), тем самым синтезируя катализатор, представляющий собой пропитанную шпинель, содержащую до 20 % масс. никеля и от 0,1 % масс. до 5,0 % масс. редкоземельных металлов. Как описано в варианте реализации №22, основные твердорастворные катализаторы представляют собой NiCu<sub>3</sub>.

15 Взаимосвязь между температурой и эффективностью конверсии CO<sub>2</sub> (пример №1) аналогична для катализатора №1 и катализатора №2. Разница заключается в том, что катализатор №1 имеет селективность по CH<sub>4</sub> от 0 до 0,5 % по сравнению с селективностью по CH<sub>4</sub> до 7,0 % (в зависимости от температуры и давления) для катализатора №2. Однако катализатор №2 более эффективен при более высоких объемных  
20 скоростях.

### Список литературы

#### Патенты США

7718832 B1                      05/2010                      Schuetzleet al

	8388987 B2	03/2013	Ikematsu et al
	8394862 B1	03/2013	Schuetzle et al
	8741001 B1	06/2014	Schuetzle et al
	9090831 B2	07/2015	Schuetzle et al
5	9476002 B1	10/2016	Schuetzle et al
	9611145 B1	04/2017	Schuetzle et al
	9631147 B1	04/2017	Schuetzle et al
	10478806 B1	11/2019	Schuetzle et al

#### **Заявки на патенты США**

10	2003/0113244 A1	06/2003	DuPont et al
----	-----------------	---------	--------------

#### **Иностранные патентные документы**

GB 1995/2279583 A1 11/1995 Iwanani et al

AU 2015/203898 B2 7/2015 Landau et al

WO 2018/219992 A1 6/2018 Lizandara et al

#### **15 Непатентные литературные документы**

Alamer, A.: CO<sub>2</sub> conversion by reverse water gas shift reaction (Конверсия CO<sub>2</sub> с помощью обратной реакции сдвига водяного газа), магистерская диссертация, UCLA Chemical Engineering (2018).

- 20 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. (Стабильная конверсия диоксида углерода: комплексный анализ катализа и оценка жизненного цикла) *Chemical Reviews*, 118, 434-504 (2018).

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 (Cu-Al шпинель в качестве высокоактивного катализатора реакции обратного водо-газового сдвига). *ACS Catal.*, 9, 6243-6251 (2019).

5 Bahmanpour, A.M., Signorile, M., Krocher, O.: Recent progress in syngas production via catalytic CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction (Недавний прогресс в производстве синтез-газа с помощью каталитической реакции гидрирования CO<sub>2</sub>), *Applied Catalysis B: Environmental*, 295, 120319 (2021).

10 Centi, G., Perathoner, S.: Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels (Возможности и перспективы химической рециркуляции диоксида углерода в топлива). *Catalysis Today*, 148, 191–205 (2009).

Chen, J. G., Catalytic reduction of CO<sub>2</sub> by H<sub>2</sub> for synthesis of CO (Каталитическое восстановление CO<sub>2</sub> под действием H<sub>2</sub> для синтеза CO), *Catalysis Letters*, 91 (3), 247-252 (2003).

15 Chen, P., Zhao, G., Shi, X-R., Zhu, J., D-J., Lu, Y.: Nano-intermetallic InNi<sub>3</sub>C<sub>0.5</sub> compound discovered as a superior catalyst for CO<sub>2</sub> reutilization (Нано-интерметаллическое соединение InNi<sub>3</sub>C<sub>0.5</sub>, открытое в качестве превосходного катализатора для повторного использования CO<sub>2</sub>), *iScience*, 17, 315-324 (2019).

20 Chen, X., Chen, Y., Song, C., Ji, P., Wang, N., Wang, W., Cui, L.: Recent advances in supported metal catalysts and oxide catalysts for the reverse water-gas shift reaction (Последние достижения в области металлических катализаторов на подложке и оксидных катализаторов для реакции обратного водо-газового сдвига), *Front. Chem.*, 8, 1-21 (2020).

- Choi, S., Sang, B-I., Hong, J., Hong, J., Yoon, K.J., Son, J., Lee, J-H, Kim, B-K., Kim, H.: Catalytic behavior of metal catalysts in high temperature RWGS reaction: In-situ FT-IR experiments and first-principles calculations (Каталитическое поведение металлических катализаторов в высокотемпературной реакции RWGS: эксперименты In-situ ИК-ФП и
- 5 первопринципные расчеты), Scientific Reports, 1-10 (2017).
- Daza, Y.A., Kuhn, J.N.: CO<sub>2</sub> conversion by reverse water gas shift catalysis: Comparison of catalysts, mechanisms, and their consequences for CO<sub>2</sub> conversion to liquid fuels (Конверсия CO<sub>2</sub> при помощи катализа обратного водо-газового сдвига: Сравнение катализаторов, механизмов и их значение для конверсии CO<sub>2</sub> в жидкие топлива), Royal Society of
- 10 Chemistry Advances, 6, 49, 675-49,691 (2016).
- Dębek, R., Motak, M., Galvez, M.E., Da Costa, P. and Grzybek, T.: Catalytic activity of hydrotalcite-derived catalysts in the dry reforming of methane: On the effect of Ce promotion and feed gas composition (Каталитическая активность катализаторов-производных гидроталькита при сухом риформинге метана: об активирующем эффекте Ce и
- 15 композиции газообразного сырья), Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 121, 185-208 (2017).
- Figueras F.: Basicity, catalytic and adsorptive properties of hydrotalcites (Основность, каталитические и адсорбционные свойства гидротальцитов). В: Gil A., Korili S., Trujillano R., Vicente M. (ред.), Pillared Clays and Related Catalysts (Сшитые глины и родственные
- 20 катализаторы). Springer, New York, N.Y. (2010)
- Fischer, N., Claeys, M., Van Steen, E., Niemantsverdriet, H., Vosloo, M.: Syngas convention – fuels and chemicals from synthesis gas: state of the art (Конверсия синтез-газа -

топлива и химические продукты из синтез-газа: современный уровень техники), 2, 1-200 (2016).

Goncalves, R.V., Vono, L.R., Wojcieszak, R., Carlos, S.B., Heverton-Wender, S.B.D., Liane, E.T.N., Rossi, M., Selective Hydrogenation of CO<sub>2</sub> into CO on a highly dispersed nickel catalyst obtained by magnetron sputtering deposition: A step towards liquid fuels (Селективное гидрирование CO<sub>2</sub> в CO на высокодисперсном никелевом катализаторе, полученном путем осаждения методом магнетронного распыления: Шаг к жидким топливам), Applied Catalysis B: Environmental, 209, 240-246 (2017).

Gumber, S., Gurumoorthy, A.V.P.: Methanol economy versus H<sub>2</sub> economy (Экономика метанола по сравнению с экономикой H<sub>2</sub>), в Methanol: Science and Engineering. Basile, A., Dalena, F., ред. Elsevier; Amsterdam, The Netherlands 661–674 (2018).

He, Y., Yang, K.R., Yu, Z., Fishman, Z.S., Achola, L.A., Tobin, Z.M., Heinlein, J.A., Hu, Shu, Suib, S.L., Batista, V., Pfefferle, L.D.: Catalytic manganese oxide nanostructures for the reverse water gas shift reaction (Наноструктуры каталитического оксида марганца для реакции обратного водо-газового сдвига), Nanoscale, 11, 16677-16688 (2019).

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 CO<sub>2</sub> utilization and removal (Технологические и экономические перспективы утилизации и удаления CO<sub>2</sub>), Nature, 575, 87-97 (2019).

Ishito, N., Hara, K., Nakajima, K., Fukuoka, A.: Selective synthesis of carbon monoxide via formates in reverse water-gas shift reaction over alumina-supported gold catalyst (Селективный синтез монооксида углерода через формиаты в реакции обратного водо-

газового сдвига на катализаторе золота на подложке оксида алюминия), *Journal of Energy Chemistry*, 25, 306-310 (2016).

Jatav, J., Jatav, R., Bhardwaj, S.K., Sahu, P.K., Kumar, K., *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 8, 678-696 (2016).

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

Kharaji, A.G., Takassi, M.A., Shariati, A.: Activity and Stability of Fe-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nano-catalyst in the Reverse Water Gas Shift (RWGS) Reaction (Активность и стабильность нано-катализатора Fe-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в реакции обратного водо-газового сдвига (RWGS)),  
10 2012 International Conference on Environmental Science and Technology, Singapore, 30 (2012).

Kharaji, A.G., Shariati, A., Ostadi, M.: Development of Ni–Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for reverse water gas shift (RWGS) reaction (Разработка катализатора Ni–Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для реакции обратного водо-газового сдвига (RWGS)), *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 14, 6841–6847 (2014).

15 Kim, S.S., Lee, H.H., Hong, S.C.: The effect of the morphological characteristics of TiO<sub>2</sub> supports on the reverse water-gas shift reaction over Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts (Влияние морфологических характеристик подложек TiO<sub>2</sub> на реакцию обратного водо-газового сдвига на катализаторах Pt/TiO<sub>2</sub>), *Applied Catalysis B: Environmental*, 119-120, 100-108 (2012).

20 Kim, D.H., Park, J.L., Park, E.J., Kim, Y.D., Uhm, S.: Dopant effect of barium zirconate-based perovskite-type catalysts for the intermediate-temperature reverse water gas shift reaction (Влияние допанта в катализаторах перовскитного типа на основе цирконата бария на

среднетемпературную реакцию обратного водо-газового сдвига), *ACS Catalysis*, 4, 3117 (2014).

Lin, J., Hu, C., Xu, X., Shao, M., Hu, Y., Ma, C.: Investigation of various metals on hydrotalcite-based Cu/Zn/Al catalysts in methanol steam reforming (Исследование различных металлов на катализаторах Cu/Zn/Al на гидроталькитной основе в паровом риформинге метана), *Chemical Engineering Technology*, 44, 1121-1130 (2021).

Lortie, M.: Reverse water gas shift reaction over supported Cu-Ni nanoparticle catalysts (Реакция обратного водо-газового сдвига на нанодисперсных катализаторах Cu-Ni на подложке), Department of Chemical and Biological Engineering M.S. Thesis, University of Ottawa, Ottawa, Canada (2014).

Lu, B., Kawamoto, K.: Preparation of mesoporous CeO<sub>2</sub> and monodispersed NiO particles on CeO<sub>2</sub>, and enhanced selectivity of NiO-CeO<sub>2</sub> for reverse water gas shift reaction (Получение мезопористого CeO<sub>2</sub> и монодисперсных частиц NiO на CeO<sub>2</sub>, и улучшенная селективность NiO-CeO<sub>2</sub> для реакции обратного водо-газового сдвига), *Materials Research Bulletin*, 53, 70-78 (2014).

National Academy of Sciences (NAS): Chemical Utilization of CO<sub>2</sub> into Chemicals and Fuels, Gaseous Carbon Waste Streams Utilization: Status and Research Needs (Химическая утилизация CO<sub>2</sub> в химические продукты и топлива, утилизация газообразных потоков выбросов углерода: состояние и необходимость исследований), National Academies Press, Washington D.C. (2019).

Pastor-Pérez, L., Baibars, F., Le Sache, E., Arellano-García, H., Gu, S., Reina, T.R.: CO<sub>2</sub> valorization through reverse water-gas shift reaction using advanced Cs doped Fe-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts (Валоризация CO<sub>2</sub> посредством реакции обратного водо-газового сдвига с

использованием улучшенных допированных цезием катализаторов Fe-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, 21, 423-428 (2017).

Pastor-Perez, L., Shah, M., Le Sache, E., Ramierez-Reina, T.: Improving Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the reverse water-gas shift reaction: On the effect of Cs as activity/selectivity promoter (Усовершенствование катализаторов Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для реакции обратного водо-газового сдвига: о влиянии Cs как промотора активности/селективности), Catalysts, 6, 608-622 (2018).

Pines, H., Haag, W.O.: Alumina, its intrinsic acidity and catalytic activity (Оксид алюминия, его собственная кислотность и каталитическая активность), J. Am. Chem. Soc., 82, 10, 2471-2483 (1960).

Ranjbar, A., Aghamire, S.F., Irankhah, A.: Effect of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst support synthesis method on the catalytic activity of nickel nano catalyst in reverse water gas shift reaction (Влияние способа синтеза подложки катализатора MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> на каталитическую активность никелевого нанокатализатора в реакции обратного водо-газового сдвига), Iranian Journal of Chemical Engineering, 16, 58-69 (2019).

Schuetzle, D., Tamblyn, G., Caldwell, M., Schuetzle, R.: Solar reforming of carbon dioxide to produce diesel fuel (Солнечный риформинг диоксида углерода для получения дизельного топлива). U.S. Department of Energy report #DE-FE0002558 (2010).

Schuetzle, D., Tamblyn, G., Caldwell, M., Hanbury, O., Schuetzle, R., Rodriquez, 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 (Демонстрация пилотной установки интегрированной биорафинации для эффективной прямой конверсии биомассы в дизельное топливо). DOE Technical Report #DE-EE0002876, U.S.

Department of Energy Bioenergy Technologies Office (DOE-BTO), Golden, CO, 1-261 (May 2015) ([www.researchgate.net](http://www.researchgate.net))

Schuetzle, D.: Historical and predicted global climate changes and some potential accelerated climate moderation approaches (Исторические и прогнозируемые глобальные изменения климата и некоторые возможные подходы к ускоренному регулированию климата), 2018 Global Climate Action Summit, San Francisco, CA, 1-42 (2020) ([www.researchgate.net](http://www.researchgate.net)).

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 (Изменение климата и суша: специальный отчет IPCC об изменении климата, опустынивании, деградации земель, устойчивом землепользовании, продовольственной безопасности и потоках парниковых газов в наземных экосистемах), 2019 Intergovernmental Panel on Climate Change (2019) ([www.ipcc.ch](http://www.ipcc.ch))

Sikander, U., Sufian, S., Salam, A.: A review of hydrotalcite based catalysts for hydrogen production systems (Обзор катализаторов на основе гидротальцитов для систем получения водорода), International Journal of Hydrogen Energy 42 (2017)

Sun, F-M., Yan, C-F., Wang, Z-D., Guo, C-Q., Huang, S-L.: Ni/Ce on Zr-0 catalyst for high CO<sub>2</sub> conversion during reverse water gas shift reaction (RWGS) (Ni/Ce на катализаторе Zr-0 для высокой конверсии CO<sub>2</sub> в ходе реакции обратного водо-газового сдвига (RWGS)), International Journal of H<sub>2</sub> Energy, 40 (46), 15985-15993 (2015)

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 (Снижение выбросов парникового газа и загрязняющих

веществ с установленным предельно допустимым содержанием посредством прямой конверсии попутного факельного газа в синтетические топлива в устьях нефтяных скважин), *International Journal of Energy and Environmental Engineering*, 9: 305-321 (2018)

Vogt, C., Monai, M., Kramer, G.J., Weckhuysen, B.M.: The renaissance of the Sabatier reaction and its applications on Earth and in space (Возрождение реакции Сабатье и ее применения на Земле и в космосе), *Nature Catalysis*, 2, 188-197 (2019).

Wang, L., Zhang, S., Liu, Y., Reverse water gas shift reaction over Co-precipitated Ni-CeO<sub>2</sub> catalysts (Реакция обратного водо-газового сдвига на катализаторах Ni-CeO<sub>2</sub> с осажденным Co), *Journal of Rare Earths*, 26,1, 66-70 (2008).

10 Wang, Y., Liu, T., Lei, L., Chen, F.: High temperature solid oxide H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> co-electrolysis for syngas production (Высокотемпературный совместный электролиз H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> на твердых оксидах для получения синтез-газа), *Fuel Processing Technology*, 161 (2016).

15 Wang, L., Liu, H., Chen, Y., Yang, S.: Reverse water-gas shift reaction over co-precipitated Co-CeO<sub>2</sub> catalysts: Effect of Co content on selectivity and carbon formation (Реакция обратного водо-газового сдвига на соосажденных катализаторах Co-CeO<sub>2</sub>: влияние содержания Co на селективность и образование углерода), *International Journal*, 42, 6, 3682-3689 (2017).

20 Yang, L., Pastor-Perez, L., Gua, S., Sepulveda-Escribanob, A, Reina, T.R.: Highly effective Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for CO<sub>2</sub> upgrade through reverse water-gas shift: Effect of selected transition metal promoters (Высокоэффективные катализаторы Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для улучшения CO<sub>2</sub> посредством обратного водо-газового сдвига: влияние выбранных переходнометаллических промоторов), *Applied Catalysis B: Environmental*, 232, 464-471 (2018).

Zhang, X., Zhu, X., Lin, L., Yao, S., Zhang, M., Liu, X., Wang, X., Li, Y.-W., Shi, C., Ma, D.: Highly dispersed copper over  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C as a effective and stable catalyst for the reverse water gas shift (RWGS) reaction (Высокодисперсная медь на  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C в качестве эффективного и стабильного катализатора для реакции обратного водо-газового сдвига (RWGS)), ACS Catalysis (2016).

Zhang, L. et al: Active and stable MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Ni on MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalysts for RWGS reactions (Активные и стабильные катализаторы MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и Ni на MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> для реакций RWGS), Tsinghua University, Beijing (2021).

Zhuang, Y.: Renewable syngas generation and biogas/landfill gas upgrade through thermocatalytic conversion of carbon dioxide (Воспроизводимое получение синтез-газа и улучшение биогаза/свалочного газа путем термокаталитической конверсии диоксида углерода), магистерская диссертация, University of Waterloo, Chemical Engineering (2017).

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Катализатор для получения синтез-газа, включающий: химическую композицию, не содержащую драгоценных металлов, выбранных из группы Rh, Pt, Au, Ag, Pd или Ir; при этом катализатор имеет твердость от 4 баллов по шкале Мооса до 10 баллов по шкале Мооса; при этом катализатор является химически и физически стабильным при температурах 2100 °F (1149 °C), так что после термической обработки при 2100 °F (1149 °C) площадь поверхности катализатора по БЭТ составляет от 0 до 20 % площади поверхности до обработки; при этом катализатор может быть легко загружен в каталитические реакторы, где падение давления от входа до выхода из каталитического реактора составляет от 0 до 50 фунт/кв. дюйм (345 кПа); при этом катализатор способен осуществлять конверсию CO<sub>2</sub> в CO, при этом конверсия CO<sub>2</sub> составляет от 70 % до 100 % при температуре от 1300 °F (704 °C) до 1800 °F (982 °C) и давлении выше 50 фунт/кв. дюйм (345 кПа), и при этом катализатор не закоксуывается во время конверсии, и при этом конверсия CO<sub>2</sub> снижается на от 0 до 1 % на 1000 часов работы.

2. Катализатор по п. 1, отличающийся тем, что катализатор содержит металло-алюмооксидную шпинель.

3. Катализатор по п. 2, отличающийся тем, что металло-алюмооксидную шпинель получают путем прокаливания смеси оксида алюминия с по меньшей мере одним из элементов, выбранных из следующей группы, состоящей из по меньшей мере одного из следующих элементов - Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Rb, Cs, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La и Ce.

4. Катализатор по п. 2, отличающийся тем, что металло-алюмооксидная шпинель пропитана одним или более металлами, выбранными из щелочных металлов, щелочноземельных металлов, переходных металлов и редкоземельных металлов.

5

5. Катализатор по п. 4, отличающийся тем, что один из металлов, которым пропитывают пропитанную металлом металло-алюмооксидную шпинель, выбран из группы Ni, Co, Fe, Cu, La, Ce, Zr, Ti, La, Li, Cs, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba, Be, и при этом катализатор прокаливают до 2100 °F (1149 °C) с образованием твердого раствора на

10 металло-алюмооксидной шпинели.

6. Катализатор по п. 4, отличающийся тем, что пропитка металлов на металл-алюминате составляет от 0,0 до 35 % масс. соли металла или гидроксидов металла, выбранных из группы, содержащей Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Rb, Cs, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La и Ce; и

15 прокаливание пропитанной металло-алюмооксидной шпинели с металлическим покрытием проводят при температуре до 2100 °F (1149 °C), тем самым синтезируя катализатор, который представляет собой пропитанную металлом металло-алюмооксидную шпинель.

20 7. Катализатор по п. 4, отличающийся тем, что пропитанная металлом металло-алюмооксидная шпинель имеет площадь поверхности от 5 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г.

8. Катализатор по п. 1, отличающийся тем, что указанный катализатор содержит гидроталькит.
9. Катализатор по п. 1, отличающийся тем, что указанный катализатор  
5 содержит слоистый двойной гидроксид.
10. Катализатор по п. 8, имеющий площадь поверхности от  $5 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ .
11. Катализатор по п. 9, имеющий площадь поверхности от  $5 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ .  
10
12. Катализатор по п. 1, имеющий площадь поверхности от  $5 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ .
13. Катализатор по п. 12, который содержит перовскит, имеющий общий состав  $\text{ABO}_3$ , где А выбран из группы, состоящей из Sr, Ca, Ba, Mg, Fe, La, Ce, Pb или Bi, и В  
15 выбран из Al, Ti, Rb, Si, Fe, Yb или Mn.
14. Катализатор по п. 12, содержащий шпинель, имеющую общий состав  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , где А выбран из группы, состоящей из Mg, Zn, Fe, Mn, Cu, Ni, Li, Cs, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba, Be и Ti, и В выбран из группы, состоящей из алюминия, железа, хрома, кобальта и  
20 ванадия.
15. Катализатор по п. 14, отличающийся тем, что катализатор содержит алюминат металла, при этом В представляет собой алюминий.

16. Способ получения синтез-газа, включающий: взаимодействие исходного сырья, содержащего смесь водорода и диоксида углерода, в каталитическом реакторе, содержащем катализатор, при этом катализатор включает следующее: химическую композицию, не содержащую драгоценных металлов, выбранных из группы Rh, Pt, Au, Ag, Pd или Ir; при этом катализатор имеет твердость от 4 баллов по шкале Мооса до 10 баллов по шкале Мооса; при этом катализатор является химически и физически стабильным при температурах 2100 °F (1149 °C), так что после термической обработки при 2100 °F (1149 °C) площадь поверхности катализатора по БЭТ составляет от 0 до 5 % площади поверхности до обработки; при этом катализатор может быть легко загружен в каталитические реакторы, где падение давления от входа до выхода из каталитического реактора составляет от 0 до 50 фунт/кв. дюйм (345 кПа); при этом катализатор способен осуществлять конверсию CO<sub>2</sub> в CO, при этом конверсия CO<sub>2</sub> составляет от 70 % до 100 % при температуре от 1300 °F (704 °C) до 1800 °F (982 °C) и давлении выше 50 фунт/кв. дюйм (345 кПа), и при этом катализатор не закоксуывается во время конверсии, и при этом конверсия CO<sub>2</sub> снижается на от 0 до 1 % на 1000 часов работы, и при этом каталитический реактор работает в условиях от 1300 °F (704 °C) до 1800 °F (982 °C) при давлении от 50 фунт/кв. дюйм (345 кПа) до 450 фунт/кв. дюйм (3103 кПа), в результате образуется поток продукта из каталитического реактора, содержащий CO.

20

17. Способ по п. 16, отличающийся тем, что исходное сырье содержит соотношение H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> от 1,5 до 4,0.

18. Способ по п. 16, отличающийся тем, что катализатор не закоксовывается.

19. Способ по п. 16, отличающийся тем, что указанный каталитический реактор работает при температурах от 1300 °F (704 °C) до 1800 °F (982 °C).

5

20. Способ по п. 16, отличающийся тем, что поток продукта дополнительно подвергают взаимодействию с получением по меньшей мере одного из следующих продуктов, выбранных из списка, состоящего из жидкого топлива, метанола, пропана, нефти и химических веществ.

10

Фиг. 1

