

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 201891053 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2018.10.31

(22) Дата подачи заявки
2016.10.14

(51) Int. Cl. C01B 3/16 (2006.01)
B01J 23/70 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
C01G 37/02 (2006.01)
C01G 45/02 (2006.01)
C01G 49/02 (2006.01)
C01G 49/06 (2006.01)
C01F 5/02 (2006.01)
C01F 7/02 (2006.01)
C01G 3/02 (2006.01)

(54) КАТАЛИЗАТОР КОНВЕРСИИ ВОДЯНОГО ГАЗА

(31) 1519133.1; 1610989.4

(32) 2015.10.29; 2016.06.23

(33) GB

(86) PCT/GB2016/053183

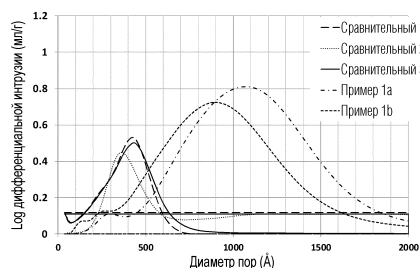
(87) WO 2017/072481 2017.05.04

(71) Заявитель:
ДЖОНСОН МЭТТИ ПАБЛИК
ЛИМИТЕД КОМПАНИ (GB)

(72) Изобретатель:
Александр Анн-Мари Кристина,
Каузинз Мэттью Джон, Мариго
Микеле, Маккидд Никола Кэмпбелл,
Сенджелу Уилльям Морис (GB)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Описан прекурсор катализатора, пригодный для использования, после восстановления, в качестве катализатора реакции конверсии водяного газа, в форме гранул, содержащих один или несколько оксидов железа, при этом прекурсор катализатора характеризуется объемом пор $\geq 0,30$ см³/г и средним размером пор в диапазоне от 60 до 140 нм. Прекурсор может быть получен путем обжига осажденных соединений железа при температуре в диапазоне 400-700°C.



A1

201891053

201891053

A1

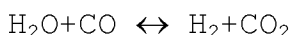
ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-549438ЕА/041

КАТАЛИЗАТОР КОНВЕРСИИ ВОДЯНОГО ГАЗА

Настоящее изобретение относится к катализаторам конверсии водяного газа, в частности, к железooksидным катализаторам конверсии водяного газа, пригодным для высокотемпературных процессов конверсии водяного газа.

Процессы конверсии водяного газа хорошо разработаны в качестве средства увеличения содержания водорода и/или уменьшения содержания монооксида углерода в синтез-газе, производимом посредством парового реформинга, частичного окисления и газификации углеводородного и углеродсодержащего сырья. Реакция может быть представлена следующим образом.



Эта реакция умеренно экзотермическая, и благоприятное равновесие достигается при низких температурах. Однако, для достижения приемлемой степени конверсии широкое распространение получили железосодержащие катализаторы, так называемые, катализаторы высокотемпературных процессов конверсии (high-temperature-shift - HTS) водяного газа. Обычно, готовят прекурсоры железосодержащего катализатора HTS, в которых железо присутствует в форме гематита (Fe_2O_3), и перед использованием в реакции конверсии водяного газа прекурсоры катализатора подвергают восстановлению в соответствующих условиях, при этом, гематит восстанавливается до магнетита (Fe_3O_4). Такое восстановление часто осуществляют на месте, т.е., в реакторе, где должна проводиться реакция конверсии водяного газа.

В US5656566 описаны гранулы прекурсора катализатора, пригодные для использования, после восстановления, в качестве катализаторов высокотемпературных процессов конверсии водяного газа, содержащие оксиды железа и хрома и включающие частицы, характеризующиеся аспектным отношением, по меньшей мере, 2 и средним (по весу) максимальным размером, по меньшей мере, 500 нм. Частицы, предпочтительно, являются игольчатыми, в частности, игольчатыми частицами оксида железа, оксида алюминия или оксида

цинка. Катализаторы получены путем совместного осаждения нитратов железа, меди и хрома раствором карбоната натрия с включением игольчатых частиц в раствор карбоната натрия или осадок и путем сушки и обжига этой композиции при 150°C.

Объем и выбор катализаторов конверсии водяного газа зависит от требуемого предельного содержания монооксида углерода в потоке получаемого газа, а также от присутствия примесей. Размер слоя зависит от этих ограничений и требуемого срока службы, из-за чего большинство резервуаров с катализатором HTS имеют относительно большой размер. Промышленные катализаторы конверсии водяного газа основываются на гранулах простой цилиндрической формы. Таким образом, на предприятиях, где осуществляются процессы конверсии водяного газа, возникает проблема выбора между активностью более мелких гранул за счет повышения падения давления или снижения падения давления за счет снижения производительности.

В US 4328130 описан формованный катализатор в форме цилиндра со множеством продольных каналов, идущих радиально от окружности цилиндра и определяющих наличие выступов между ними, при этом, максимальная ширина выступов больше, чем максимальная ширина каналов. Описанные катализаторы имеют 2, 3 или 4 канала в форме усеченной V.

В WO2010/029325 описан каталитический блок в форме цилиндра, имеющий длину C и диаметр D , при этом, на наружной поверхности блока имеется две или более канавки, идущих вдоль его длины, при этом, указанный цилиндр имеет куполообразные концы длиной A и B , так что $(A+B+C)/D$ лежит в диапазоне от 0,50 до 2,00, а $(A+B)/C$ лежит в диапазоне от 0,40 до 5,00.

Хотя эти катализаторы обладают увеличенной геометрической площадью поверхности, они не решают проблемы, связанные с большим размером слоя катализаторов конверсии водяного газа.

Кроме того, обычные катализаторы HTS на основе железа имеют ограничения в отношении размера и формы, налагаемые прочностью материалов.

Кроме того, имеется потребность в снижении количества или

исключении оксидов хрома из катализаторов HTS, чтобы избежать во время производства вредного воздействия материалов, содержащих Cr(VI).

Настоящее изобретение направлено на преодоление ограничений известных материалов. Авторами обнаружено, что прекурсоры катализаторов с определенной пористой структурой обладают улучшенными свойствами при восстановлении с образованием катализаторов для реакции конверсии водяного газа.

Таким образом, настоящим изобретением обеспечивается прекурсор катализатора, пригодный для использования, после восстановления, в качестве катализатора реакции конверсии водяного газа, в форме гранул, содержащих один или несколько оксидов железа, при этом, прекурсор катализатора характеризуется объемом пор $\geq 0,30$ см³/г и средним размером пор в диапазоне от 60 до 140 нм.

Кроме того, изобретением обеспечивается способ получения прекурсора катализатора, включающий стадии, на которых:

(i) раствор, содержащий одну или несколько солей железа, добавляют в раствор, содержащий карбонат щелочного металла, с образованием суспензии, содержащей осажденные соединения железа, до тех пор, пока pH суспензии не достигнет диапазона 2-5,

(ii) в суспензию, содержащую осажденные соединения железа, добавляют щелочное соединение для увеличения pH до ≥ 7 ,

(iii) отделяют осажденные соединения железа от суспензии,

(iv) промывают отделенные осажденные соединения железа с целью удаления остаточных солей щелочного металла,

(v) сушат промытый осадок и либо

(vi) формуют высушенный материал путем гранулирования с получением гранулы, затем гранулу обжигают, либо обжигают высушенный материал, после чего формуют обожженный материал путем гранулирования с получением гранулы, при этом, стадию обжига осуществляют при температуре, лежащей в диапазоне от 400 до 700°C.

Кроме того, изобретением обеспечивается катализатор конверсии водяного газа, полученный путем восстановления одного

или нескольких оксидов железа в прекурсоре катализатора.

Кроме того, изобретением обеспечивается способ повышения содержания водорода в синтез-газе, содержащем водород, оксиды углерода и пар, включающий стадию, на которой синтез-газ пропускают при температуре на входе в диапазоне от 280 до 500°C над катализатором конверсии водяного газа с получением обогащенной водородом конвертированной газовой смеси.

Прекурсор катализатора содержит один или несколько оксидов железа, обычно, гематит Fe_2O_3 . Предпочтительно, по существу, все оксиды железа присутствуют в форме гематита. Прекурсор катализатора может дополнительно содержать один или несколько оксидов металла, выбранных из оксида хрома, оксида алюминия, оксида цинка, оксида марганца, оксида магния и оксида меди. Прекурсор катализатора, предпочтительно, характеризуется содержанием оксида железа (выраженным как Fe_2O_3) от 60 до 95% вес. Количество хрома, меди, марганца, магния или цинка в обожженном формованном прекурсоре катализатора (выраженное как Cr_2O_3 или MO , где М означает Cu, Mn, Mg или Zn) может лежать в диапазоне от 0 до 20% вес., предпочтительно, в диапазоне от 1 до 10% вес. Количество алюминия, если есть, в формованном прекурсоре катализатора (выраженное как Al_2O_3) может лежать в диапазоне от 0 до 30% вес., предпочтительно, от 3 до 20% вес., более предпочтительно, от 3 до 10% вес.

Прекурсор катализатора характеризуется объемом пор $\geq 0,30$ см³/г и средним размером пор в диапазоне от 60 до 140 нм (от 600 до 1400 Ангстрем). В частности, средний размер пор может лежать в диапазоне от 80 до 120 нм. Под размером пор подразумевается размер поперечного отверстия поры, который может быть выражен как эквивалентный диаметр поры. Таким образом, размер пор может быть приравнен к диаметру пор. Объем пор и средний размер или диаметр пор прекурсоров катализатора настоящего изобретения существенно больше, чем у материалов для высокотемпературных процессов конверсии водяного газа известного уровня техники, которые обычно характеризуются объемом пор $< 0,3$ мл/г и средним диаметром пор в диапазоне от 350 до 450 ангстрем (35-45 нм).

Так, в соответствии с настоящим изобретением, предпочтительно, $\geq 50\%$, более предпочтительно, $\geq 60\%$ пор имеют размер ≥ 60 нм (60 Ангстрем) и/или $\leq 40\%$ пор имеют размер ≤ 60 нм (60 Ангстрем). При более высоких температурах, например, $\geq 400^\circ\text{C}$ реакция конверсии водяного газа может ограничиваться процессом диффузии. Катализаторы настоящего изобретения, имеющие больший размер пор, позволяют преодолеть ограничения, связанные с процессом диффузии, свойственные катализаторам известного уровня техники, тем самым, обеспечивая более высокую активность. Объем пор и распределение пор по размерам прекурсора катализатора может быть определено методом ртутной порометрии, который является хорошо разработанным и описан, например, в ASTM как метод D4284.

Гранулы прекурсора катализатора характеризуются меньшей потерей веса при прокаливании, обычно, $< 3\%$ по сравнению с необожженными катализаторами известного уровня техники, и меньшим уменьшением объема при восстановлении, $< 1,5\%$. Это является преимуществом, так как дает возможность более эффективно использовать объем реактора и/или использовать реакторы меньшего размера. Прекурсоры катализатора также сохраняют при восстановлении значительную часть, например, 40% или более, прочности на раздавливание по сравнению с необожженными катализаторами. Это является преимуществом, так как снижается риск увеличения падения давления на слое катализатора вследствие разрушения гранул катализатора по сравнению с необожженными катализаторами.

Прекурсор катализатора имеет форму гранул, полученных путем гранулирования порошкообразной композиции. Предпочтительно, гранулы являются цилиндрическими, имеют длину C , диаметр D , более предпочтительно, имеют две или более канавки, идущих вдоль их длины. Особенно предпочтительно, гранулы имеют куполообразные концы длиной A и B , при этом, $(A+B+C)/D$ лежит в диапазоне от $0,25$ до $1,25$, а $(A+B)/C$ лежит в диапазоне от $0,03$ до $0,3$. Аспектное отношение цилиндрической гранулы, которое может быть определено как общая длина, деленная на диаметр, т.е., $(A+B+C)/D$, лежит в диапазоне от $0,25$ до $1,25$, предпочтительно,

от 0,5 до 1,0, более предпочтительно, от 0,55 до 0,70, особенно предпочтительно, от 0,55 до 0,66.

Оба конца гранулы могут быть куполообразными. Куполообразные концы имеют длину А и В, которые могут быть равны или различны, но предпочтительно, равны друг другу. Отношение куполообразной части к цилиндрической части гранулы (т.е., $(A+B)/C$) лежит в диапазоне от 0,03 до 0,3, предпочтительно, от 0,05 до 0,25, более предпочтительно, от 0,10 до 0,25. Было обнаружено, что такой размер куполообразной части лучше всего подходит для катализаторов конверсии водяного газа в сочетании с канавками.

Длина цилиндрической части С, предпочтительно, лежит в диапазоне от 2,5 до 6 мм, более предпочтительно, от 3 до 5 мм, диаметр D, предпочтительно, лежит в диапазоне от 5 до 10 мм, более предпочтительно, от 7 до 9 мм. Длина куполообразных концов, А и В, каждая, предпочтительно, составляет от 0,1 до 0,5 мм, особенно, от 0,2 до 0,3 мм.

Цилиндрическая гранула может иметь две или более канавки, идущих вдоль ее длины. Слова «канавка» и «канал» могут использоваться взаимозаменяемо. Канавки могут быть изогнутыми или прямыми или сочетать и то, и другое. Предпочтительно, канавки являются прямыми и идут в осевом направлении снаружи вдоль цилиндрической гранулы, так как в этом случае упрощается ее изготовление. Форма канавок может быть полукруглой, эллиптической, U-образной, V-образной, П-образной или сочетать варианты этих форм. Полукруглая, эллиптическая и U-образная форма канавок является предпочтительной, так как при этом обеспечивается большая прочность получаемых гранул по сравнению с другими формами.

Гранула катализатора может иметь от 2 до 12 или более канавок, которые, предпочтительно, расположены симметрично, т.е., на одинаковом расстоянии друг от друга вдоль окружности гранулы. Предпочтительно наличие 3-7 канавок, в частности, 3, 4 или 5 канавок или каналов. Наличие 5 канавок особенно предпочтительно. Когда канавки являются полукруглыми, эллиптическими или U-образными, они могут независимо друг от

друга иметь ширину d'' , лежащую в диапазоне от $0,1D$ до $0,4D$. В частности, авторами обнаружено, что ширина канавки от $0,1D$ до $0,25D$ является предпочтительной, когда имеется 5 или более канавок, ширина канавки от $0,2D$ до $0,3D$ является предпочтительной, когда имеется 4 канавки, ширина канавки от $0,25D$ до $0,4D$ является предпочтительной, когда имеется 3 канавки. Ширина канавки может лежать в диапазоне от 1 до 3 мм. Глубина канавки, предпочтительно, лежит в диапазоне от 0,5 до 1,5 мм. Авторами, в частности, обнаружено, что желательно ограничивать общую ширину канавок, т.е., общее отверстие величиной $\leq 35\%$ окружности цилиндра, т.е. $\leq 0,35(\pi D)$, так как в этом случае предотвращается нежелательное взаимное сцепление соседних гранул в слое катализатора. Взаимное сцепление может приводит к уменьшению потока, а также вызывать разрушение катализатора.

Если нужно, канавки могут иметь закругленные края. Благодаря этому уменьшается взаимное сцепление и устраняются острые края, которые, в противном случае, могут быть подвержены истиранию. И взаимное сцепление, и истирание способствуют увеличению образования тонкодисперсных частиц и/или расколотых гранул катализатора, из-за чего снижается эффективность катализатора и увеличивается падение давления на слое катализатора. Закругленные края могут иметь радиус, лежащий в диапазоне от $0,03D$ до $0,09D$.

В соответствии с настоящим изобретением гранула, желательно, не имеет сквозных отверстий, так как это снижало бы прочность катализатора как до, так и, особенно, после восстановления.

Если нужно, один или оба куполообразных конца могут быть расположены так, чтобы образовывать выступ на одном или обоих концах цилиндрической части гранулы с целью облегчения изготовления гранулы. Ширина w' выступа может лежать в диапазоне от 0,2 до 1,0 мм.

Гранулы катализатора с канавками обеспечивают возможность совершенствования процесса, включая увеличение активности в ходе высокотемпературного процесса более, чем на 4%, и уменьшение

падения давления более, чем на 10%, по сравнению с выпускаемыми серийно цилиндрическими катализаторами. Неожиданно было обнаружено, что гранулы с канавками и куполообразными концами лучше переносят напряжения, возникающие на стадии обжига, чем соответствующие цилиндрические гранулы.

Прекурсоры катализатора получают путем осуществления стадий, включающих осаждение соединений железа из раствора одной или нескольких солей железа путем добавления его к раствору карбоната щелочного металла до тех пор, пока pH не достигнет диапазона 2-5, и последующего регулирования pH щелочным соединением до ≥ 7 .

В обычных технологических схемах производства оксида железа раствор солей железа, используемый при осаждении, обычно представляет собой водный раствор сульфатов. Однако, присутствие серы в катализаторе, используемом в высокотемпературных процессах конверсии водяного газа по потоку до медьсодержащих катализаторов, нежелательно, так как это может вызвать отравление катализаторов далее по потоку. Следовательно, в способе настоящего изобретения является предпочтительным осаждение соединений железа из раствора одного или нескольких нитратов железа. Таким образом, предпочтительно, соль железа включает нитрат железа (II), нитрат железа (III) или их смесь. Концентрация железа в растворе одной или нескольких солей железа может надлежащим образом лежать в диапазоне 10-20% вес./об. Водные растворы являются предпочтительными.

Прекурсор катализатора также может содержать один или несколько оксидов металлов, выбранных из оксида хрома, оксида алюминия, оксида цинка, оксида марганца, оксида магния и оксида меди. В соответствии со способом настоящего изобретения, хром, медь, марганец, магний, цинк и/или алюминий могут быть введены в прекурсор катализатора путем совместного осаждения с соединениями железа. Следовательно, в предпочтительном варианте осуществления изобретения раствор одной или нескольких солей железа может дополнительно содержать соль хрома, меди, марганца, магния, цинка или алюминия. Концентрация хрома, меди, марганца,

магния, цинка или алюминия в растворе может надлежащим образом лежать в диапазоне 1-20% вес./об. По тем же причинам, что и одна или несколько солей железа, соль хрома, меди, марганца, магния, цинка или алюминия в растворе с одной или несколькими солями железа, предпочтительно, является нитратом.

Если нужно, раствор соли железа может дополнительно содержать кислоту, такую как азотная кислота, в количестве, достаточном для снижения pH в ходе осаждения до ≤ 5 , однако, обычно в этом нет необходимости.

В раствор соли железа может быть введен материал-подложка в виде частиц. В качестве альтернативы, материал-подложка в виде частиц вместо этого может быть добавлен или введен в раствор карбоната щелочного металла. Материал-подложка в виде частиц может быть выбран из частиц оксида металла или гидроксида металла. Частицы оксида металла или гидроксида металла в ходе осаждения могут приобретать покрытие и, таким образом, выполнять функцию подложки осажденных соединений железа. Материал-подложку, предпочтительно, выбирают из оксида алюминия, тригидрата алюминия, бёмита, оксида цинка, оксида железа (III), оксигидроксида железа (III) и гидроксида железа. Частицы подложки могут быть сферическими или могут иметь аспектное отношение, по меньшей мере, 2 и среднюю длину, лежащую в диапазоне от 500 до 1500 нм. В частности, могут быть использованы сферические частицы гетита (FeOOH) или игольчатые частицы оксида алюминия, например, игольчатый бёмит (AlOOH), или, предпочтительно, частицы игольчатого оксида или гидроксида железа, например, игольчатый гематит (Fe_2O_3) или гетит (FeOOH). В качестве альтернативы, путем быстрого окисления гидроксида железа могут быть получены пригодные пластинчатые частицы оксида железа. Также могут быть использованы пластинчатые частицы моногидрата алюминия (бёмита). Частицы подложки, предпочтительно, характеризуются площадью поверхности по BET, по меньшей мере, $5 \text{ м}^2/\text{г}$, в частности, в диапазоне от 8 до $20 \text{ м}^2/\text{г}$.

Карбонат щелочного металла может надлежащим образом содержать карбонат натрия или калия, гидрокарбонат натрия или

калия или их смесь. Раствор карбоната щелочного металла является, предпочтительно, насыщенным, однако пригодные растворы могут содержать 20-35% вес./об. карбоната щелочного металла. Раствор карбоната щелочного металла может быть нагрет до температуры в диапазоне 20-90°C.

Раствор соли железа добавляют в раствор карбоната щелочного металла, вызывая осаждение соединений железа сначала в щелочных условиях с образованием суспензии. Суспензию, предпочтительно, перемешивают все время осаждения и в ходе последующего регулирования pH. pH суспензии в ходе осаждения уменьшается, и добавление раствора соли железа следует продолжать до тех пор, пока pH не достигнет диапазона от 2 до 5, предпочтительно, диапазона от 2 до 4, более предпочтительно, от 2,5 до 4,0, наиболее предпочтительно, 2,9-3,5, особенно предпочтительно, 3,0-3,4, например, 3,2. Автором изобретения неожиданно было обнаружено, что при pH менее 2 получаемый прекурсор катализатора не обладает желаемым объемом пор и средним размером пор. До добавления щелочного соединения суспензия с pH в диапазоне от 2 до 5 может подвергаться перемешиванию в течение времени от 0,5 до 5 часов с целью гомогенизации осадка.

Затем в суспензию добавляют щелочное соединение для увеличения pH до ≥ 7 , предпочтительно, от 7 до 10, более предпочтительно, от 7,0 до 9,0, наиболее предпочтительно, от 7,0 до 8,0, особенно предпочтительно, от 7,0 до 7,4, например, 7,2. Щелочное соединение надлежащим образом может включать гидроксид щелочного металла, предпочтительно, гидроксид натрия или гидроксид калия. Щелочное соединение может быть добавлено в твердой фазе, однако более удобно добавлять его в форме водного раствора.

Автором изобретения обнаружено, что регулирование pH очень важно для получения соединений железа с надлежащими параметрами пористости. Без связи с какой-либо теорией полагают, что в настоящем изобретении регулирование pH в ходе добавления раствора соли железа в раствор карбоната щелочного металла и последующее регулирование pH может быть использовано для

обеспечения «обогащенного карбонатом» осадка, который при последующем обжиге позволяет получить определенную пористую структуру прекурсоров катализатора.

Полученный осадок, содержащий соединения железа, может быть отделен и извлечен, например, путем фильтрации или центрифугирования и промыт для уменьшения содержания щелочного металла. Промывку, предпочтительно, проводят водой, обычно, водопроводной водой, обессоленной водой или их эквивалентом, используя обычные способы. Стадия промывки может осуществляться с целью уменьшения содержания щелочного металла (в пересчете на оксид щелочного металла) в сухом осадке до $\leq 1,0\%$, предпочтительно, $\leq 0,5\%$, более предпочтительно, $\leq 0,25\%$ по весу.

Промытый осадок затем может быть высушен с целью удаления свободной жидкости (например, воды), присутствующей в осадке, и получения свободнотекучего порошка. Стадию сушки, предпочтительно, осуществляют при температуре менее 200°C , например, от 150 до 180°C . Сушка может проводиться на воздухе или в неокислительной атмосфере, такой как атмосфера азота или аргона. Время сушки может лежать в диапазоне от $0,25$ до 8 часов, предпочтительно, от $0,5$ до 5 часов. При такой сушке эффективно удаляется жидкость, однако не происходит массовое превращение осажденных соединений в кристаллические оксиды.

Высушенный осадок может содержать оксиды и/или гидроксиды и/или оксигидроксиды железа, например, Fe_2O_3 и $\text{FeO}(\text{OH})$. Fe_3O_4 обычно не присутствует. Предпочтительно, соединения железа в высушенном осадке являются, главным образом, аморфными, что определяется, например, рентгенодифракционным методом. Любой элемент из хрома, меди, марганца, магния, цинка и алюминия также может присутствовать в форме оксидов, гидроксидов или оксигидроксидов. Также могут присутствовать карбонатные материалы.

Высушенный осадок обычно имеет форму порошка и может быть гранулирован, гранулы затем обжигают, либо высушенный порошок может быть сначала обожжен, затем обожженные материалы гранулируют. Способ формования гранул катализатора может,

следовательно, включать стадии (i) подачи высушенного или обожженного порошкообразного прекурсора катализатора конверсии водяного газа, необязательно вместе со связующим и скользящим веществом, таким как графит или стеарат магния, в гранулирующую форму, (ii) сжатие порошка с образованием формованной гранулы и извлечение формованной гранулы из гранулирующей формы. Плотность гранулы может лежать в диапазоне 1,6-2,2 г/см³, предпочтительно, диапазоне 1,8-2,2 г/см³.

Является предпочтительным осуществлять стадию обжига после гранулирования, поскольку при этом сводится к минимуму какая-либо опасность, связанная с наличием пыли на стадии обжига; автором изобретения обнаружено, что высушенные порошкообразные материалы проще гранулировать, чем обожженные порошкообразные материалы, при этом могут быть получены гранулы с превосходной прочностью на раздавливание.

Стадия обжига может быть осуществлена на воздухе или в инертной или неоокислительной атмосфере, такой как атмосфера азота или аргона. Обжиг в инертной или неоокислительной атмосфере является предпочтительным, так как позволяет уменьшить содержание нежелательного Cr(VI) в Cr-содержащих прекурсорах катализатора до очень малой величины, например, < 0,1% вес. Очень малое содержание Cr(VI) также может быть достигнуто, когда обжиг осуществляют в присутствии небольшого количества водорода, например, 0,1-2% об. Осуществление стадии обжига в атмосфере азота, содержащей 0-2% об. водорода, особенно предпочтительно, Такой обжиг в присутствии водорода не приводит к восстановлению одного или нескольких оксидов железа.

Стадию обжига проводят при температуре, лежащей в диапазоне 400-700°C, предпочтительно, при температуре, лежащей в диапазоне 400-550°C, более предпочтительно, при температуре, лежащей в диапазоне 450-550°C. Время обжига может лежать в диапазоне 0,1-8 часов, предпочтительно, 0,5-4 часа. Обжиг высушенной осажденной композиции, полученной способом осаждения, описанным выше, позволяет получить оксидный прекурсор катализатора с нужной пористой структурой.

Перед использованием в реакции конверсии водяного газа прекурсор катализатора подвергают воздействию восстановительных условий, при этом, один или несколько оксидов железа, таких как гематит, Fe_2O_3 , восстанавливают при помощи восстановительного газа до магнетита (Fe_3O_4). Чрезмерное восстановление оксидов железа нежелательно. Какой-либо присутствующий триоксид хрома восстанавливается до сесквиоксида (Cr_2O_3). Медь, марганец и цинк также могут быть восстановлены в зависимости от используемого восстановительного газа и условий восстановления. Восстановление часто проводят на месте, т.е., в реакторе, где должна проводиться реакция конверсии водяного газа. Таким образом, обычно, прекурсор катализатора, поставляемый в «оксидной» форме, восстанавливают до активной формы на месте как часть операции по размещению катализатора. Восстановление может быть осуществлено с использованием любой восстановительной газовой смеси, например, газовой смеси, содержащей водород и/или монооксид углерода, в условиях, которые вызывают восстановление гематита до магнетита. Восстановление надлежащим образом может быть осуществлено с использованием синтез-газа. Восстановление или активация прекурсора катализатора HTS может быть надлежащим образом осуществлена при максимальной температуре, лежащей в диапазоне 420–500°C и в течение времени, лежащего в диапазоне 1–24 ч.

Катализаторы настоящего изобретения обладают большей остаточной прочностью на раздавливание (т.е., прочностью на раздавливание восстановленного катализатора, деленная на прочностью на раздавливание невосстановленного прекурсора катализатора) по сравнению с необожженными катализаторами HTS. Так, остаточная прочность на раздавливание, выраженная в процентах, может составлять $\geq 40\%$. Прочность на раздавливание восстановленного катализатора составляет, предпочтительно, ≥ 3 кгс, более предпочтительно, ≥ 4 кгс.

Катализаторы особенно хорошо подходят для использования в процессах конверсии водяного газа, проводимых при температуре на входе, лежащей в диапазоне 280–500°C. В таких процессах исходный

газ представляет собой синтез-газ, и в результате реакции конверсии водяного газа этой газ обогащается водородом и диоксидом углерода. Синтез-газ может представлять собой любой синтез-газ, содержащий водород и оксиды углерода, например, содержащий водород, монооксид углерода и диоксид углерода, полученный в результате каталитического парового реформинга, автотермического реформинга или вторичного реформинга углеводородного сырья, такого как природный газ или нефтя, или в результате газификации углеродсодержащего сырья или биомассы, например, угля или биомассы. Содержание монооксида углерода в исходном синтез-газе, направляемом на катализатор, может лежать в диапазоне 3–70% мол. в пересчете на сухой газ. Для смесей синтез-газа, полученных путем парового реформинга, содержание монооксида углерода может лежать в диапазоне 10–30% мол. в пересчете на сухой газ, для смесей синтез-газа, полученных путем частичного окисления или газификации, содержание монооксида углерода может лежать в диапазоне 30–70% мол. в пересчете на сухой газ. Под «сухим газом» понимается состав газовой смеси без учета содержания пара.

Для проведения реакции конверсии водяного газа в синтез-газе должно содержаться достаточное количество пара. Если синтез-газ, полученный посредством таких процессов, как паровой реформинг, может содержать достаточно пара, то активный синтез-газ, полученный путем частичного окисления или газификации, как правило, характеризуется дефицитом пара, и пар к нему затем, предпочтительно, добавляют. Если требуется добавление пара, пар может быть введен путем прямой инъекции или иными средствами, например, при помощи сатуратора или отпарной колонны. Количество пара, желательно, регулируют так, чтобы объемное отношение общее количество пара: синтез-газ (т.е., сухой газ) в исходной смеси синтез-газа, подаваемого на катализатор, лежало в диапазоне от 0,3:1 до 4:1, предпочтительно, в диапазоне от 0,3:1 до 2,5:1.

Катализаторы настоящего изобретения особенно хорошо подходят для высокотемпературных процессов конверсии водяного газа, проводимых при температуре на входе в диапазоне 280–460°C,

особенно 320–460°C. Повышенная активность катализаторов настоящего изобретения может быть достигнута при температуре на входе $\geq 400^\circ\text{C}$, особенно, $\geq 425^\circ\text{C}$. Процессы конверсии водяного газа, предпочтительно, осуществляют в адиабатических условиях без охлаждения слоя катализатора, хотя, если нужно, некоторое охлаждение может быть применено, например, путем пропускания охлаждающей воды под давлением по трубкам, расположенным в слое катализатора. Температура на выходе из резервуара конверсии составляет, предпочтительно, $\leq 600^\circ\text{C}$, более предпочтительно, $\leq 550^\circ\text{C}$ с целью максимального увеличения срока службы и производительности катализатора. Процесс, предпочтительно, проводят при повышенном давлении, лежащем в диапазоне 1–100 бар абс., более предпочтительно, 15–50 бар абс.

Процесс желательно проводить при температуре выше точки росы для предотвращения конденсации на катализаторе.

В ходе реакции конверсии водяного газа большая часть CO в смеси синтез-газа превращается в CO_2 , так что получаемая газовая смесь, предпочтительно, характеризуется содержанием $\text{CO} \leq 10\%$ в пересчете на сухой газ, более предпочтительно, $\leq 7,5\%$ об. в пересчете на сухой газ, наиболее предпочтительно, $\leq 5,0\%$ об. в пересчете на сухой газ, особенно предпочтительно, $\leq 2,5\%$ об. в пересчете на сухой газ.

Поток получаемого газа может быть использован в обычных процессах далее по технологическому потоку. Например, поток получаемого газа может быть подвергнут одной или несколькими стадиям дополнительной конверсии, например, среднетемпературной конверсии и/или низкотемпературной конверсии на одном или нескольких медных катализаторах в отдельном резервуаре, однако, это может не требоваться. Следовательно, обогащенный водородом конвертированный газ с проведением или без проведения дополнительной конверсии, может быть охлажден до температуры ниже точки росы для конденсации пара. Обезвоженная смесь конвертированного газа может быть использована для синтеза метанола, диметилового эфира, парафинов Фишера-Тропша, олефинов и в других процессах химического синтеза или может быть

подвергнута стадии удаления CO_2 с целью получения синтез-газа для синтеза аммиака или потока водорода для получения электроэнергии как часть комбинированного цикла производства электроэнергии с внутрицикловой газификацией угля (integrated coal gasification combined cycle - IGCC).

Далее изобретение дополнительно описано со ссылкой на чертежи, на которых:

Фиг. 1 представляет собой график распределения пор по размерам для различных прекурсоров катализатора, измеренного методом ртутной порометрии,

Фиг. 2 представляет собой вид сбоку, вид сзади и изометрическое изображение первой гранулы катализатора с тремя канавками,

Фиг. 3 представляет собой вид сбоку, вид сзади и изометрическое изображение второй гранулы катализатора с четырьмя канавками,

Фиг. 4 представляет собой вид сбоку, вид сзади и изометрическое изображение третьей гранулы катализатора с пятью канавками.

На фигурах 2, 3 и 4 в целом представлены гранулы 10 катализатора конверсии водяного газа в форме твердых цилиндров 12 длиной C и диаметром D , на которых имеется три, четыре или пять канавок 14, идущих вдоль длины, равномерно распределенных по окружности гранул 10. Цилиндры 12 имеют куполообразные концы 16, 18 длиной A и B . A и B одинаковы. Канавки 14 образуют выступы 20 одинакового размера. Равномерно распределенные канавки имеют полукруглое поперечное сечение.

Изобретение дополнительно поясняется на следующих примерах.

Ртутную порометрию осуществляли при помощи ртутного порозиметра Micromeritics AutoPore 9520 в соответствии с методом ASTM D4284-03. Порометрические кривые интрузии снимали в диапазоне давления от 0,5 до 60000 psia (3,4-413685,4 кПа) с последующей экструзией до атмосферного давления. Для каждой экспериментальной точки на кривых интрузии и экструзии использовали время установления равновесия 15 секунд, угол

смачивания ртутью принимали равным 140° , поверхностное натяжение ртути принимали равным 485 дин/см. Образцы перед анализом сушили в печи при 115°C в течение ночи. Влияние температуры и давления компенсировали путем корректирующего эксперимента с пустыми трубками пенетрометра, результаты которого затем вычитали из экспериментальных данных.

Измерения потери веса при прокаливании (Loss on Ignition - LOI) основывались на методе ASTM D7348. Отвешивали 3 г размолотого катализатора, нагревали от комнатной (примерно 20°C) температуры до 900°C на воздухе на 2 часа. Через 2 часа образец извлекали и давали остыть перед повторным взвешиванием с целью определения потери веса при прокаливании (LOI). Величину LOI выражали в процентах от сухого веса до прокаливания.

Прочность на раздавливание определяли как среднюю прочность на горизонтальное раздавливание (mean horizontal crush strength - MHCS). Прочность на горизонтальное раздавливание измеряли путем приложения силы к сторонам цилиндрических гранул в противоположность куполообразным концам, так как в этом случае измерение лучше соответствует прочности при использовании. Измерение MHCS проводили при помощи калиброванной машины для испытания на прочность СТ-6, 1/2 тонны в настольном исполнении для ряда случайно выбранных свежих и извлеченных гранул (от 10 до 20 гранул). Диапазон стандартной нагрузки составлял от 0 до 500 кг. Для получения более точных показаний использовали динамометрический элемент 50 кг или 5 кг.

Гранулы взвешивали, измеряли их диаметр и высоту перед испытанием и после испытания активности. На основании этих данных рассчитывали усадку гранулы и плотность гранулы. Извлеченные гранулы сначала сушили в течение ночи при 110°C для удаления воды, затем проводили измерения.

Пример 1

Раствор, содержащий нитраты железа, хрома и меди в атомном отношении $90\text{Fe}:8\text{Cr}:2\text{Cu}$ с общей концентрацией металлов около 2М добавили к почти насыщенному раствору карбоната натрия при постоянном перемешивании, поддерживая температуру равной,

примерно, 60°C с целью осаждения композиции, содержащей соединения железа, хрома и меди. Игольчатые частицы оксида железа добавили в раствор карбоната натрия с получением суспензии перед добавлением раствора смеси нитратов металлов. Добавление раствора металлов прекратили, когда pH достиг 3,2. Продолжая перемешивание, дали возможность газу выделиться из суспензии, затем pH довели до 7,2, используя 47–50% вес./вес. раствор гидроксида натрия. Осадок отфильтровали и промывали до достижения содержания натрия (выраженного как Na_2O) менее 0,25% вес. Затем осадок высушили на воздухе при 150°C с получением сухого порошка.

Этот порошок гранулировали с приданием ему либо простой цилиндрической формы с плоскими концами, либо цилиндрической формы с 5 канавками и куполообразными концами, показанной на фиг. 4. К порошку добавляли небольшое количество графита в качестве скользящего вещества для облегчения извлечения гранулы из гранулирующей формы и гранулировали с получением гранулы с плотностью около $2,0 \text{ г/см}^3$. Высушенные цилиндрические гранулы далее именуется Сравнительные 1, высушенные цилиндрические гранулы с канавками и куполообразными концами далее именуется Сравнительные 2. Гранулы имели следующие размеры:

Пример	A мм	B мм	C мм	D мм	$(A+B+C)/D$	$(A+B)/C$	Размер канавки ширина/глубина (мм)
Сравнительные 1	–	–	4,50	8,50	0,529	–	–
Сравнительные 2	0,25	0,25	4,50	8,50	0,588	0,111	1,8/0,75

Высушенные гранулы Сравнительные 1 подвергли обжигу на воздухе при $500\text{--}550^{\circ}\text{C}$ в течении 0,5 часа. Напряжения, возникающие при нагревании, привели к растрескиванию гранул.

Высушенные гранулы Сравнительные 2 подвергли обжигу либо (i) на воздухе, либо (ii) в атмосфере азота при $500\text{--}550^{\circ}\text{C}$ в течении 0,5 часа. В отличие от цилиндрических гранул, гранулы с канавками и куполообразными концами не растрескивались на стадии обжига. Форма с канавками и куполообразными концами лучше выдерживает напряжения, возникающие во время обжига, чем простая цилиндрическая форма с плоскими концами. Прекурсор катализатора

с канавками и куполообразными концами, обожженный на воздухе, далее именуется Пример 1(a). Прекурсор катализатора с канавками и куполообразными концами, обожженный в атмосфере азота, далее именуется Пример 1(b). Размеры обожженных гранул с канавками и куполообразными концами были следующими:

Пример	A мм	B мм	C мм	D мм	$(A+B+C)/D$	$(A+B)/C$	Размер канавки ширина/глубина (мм)
Пример 1(a)	0,25	0,25	4,50	8,30	0,602	0,111	1,8/0,75
Пример 1(b)	0,25	0,25	4,50	8,20	0,602	0,111	1,8/0,75

Для сравнения обожженную совместно осажденную композицию катализатора высокотемпературной конверсии получали, как описано выше, за исключением того, что при проведении осаждения добавление раствора металлов остановили, когда pH составлял 1,4–1,7, pH после выделения газа довели до 7,6–8,1. Порошкообразную композицию гранулировали с получением гранул простой цилиндрической формы с теми же размерами, что и гранулы Сравнительные 1 (длина C, 4,50 мм, Диаметр D, 8,50 мм). Размеры обожженных гранул составили: длина C, 4,50 мм, Диаметр D, 8,30 мм. Этот катализатор далее именуется Сравнительный 3.

Физические параметры различных прекурсоров катализаторов были следующими:

Прекурсор катализатора	Сравнит. 1	Сравнит. 2	Сравнит. 3	Пример 1a	Пример 1b
Потери при прокаливании при 900°C, %вес.	15,09	14,08	2,05	2,51	2,43
Плотность гранулы, г/см ³	1,97	1,89	2,18	1,92	2,00
Средний диаметр пор, Å	365	368	429	960	871
Общий диаметр пор, см ³ /г	0,25	0,26	0,21	0,35	0,31
% доля пор > 60 нм	2	14	6	82	66
% доля пор < 60 нм	98	85	94	19	35
% остаточная прочность на раздавливание	11	12	83	45	54
Уменьшение объема при восстановлении, %об.	14–15	15–18	1,8	0,2	0,0

Распределение пор по размерам определяли методом ртутной порометрии, как показано на фиг. 1. На фиг. 1 ясно видно отличие профилей для обожженных прекурсоров катализатора настоящего

изобретения (примеры 1(a) и (b)), для необожженных прекурсоров катализаторов (Сравнительные 1 и 2) и обожженного прекурсора катализатора, образованного при другом pH (Сравнительный 3). Хотя остаточная прочность на раздавливание для Сравнительного прекурсора 3 относительно высокая по сравнению с примерами 1(a) и (b), он получен при другом pH и поэтому не обладает нужной пористостью. Более того, остаточная прочность на раздавливание примеров 1(a) и (b) больше, чем у необожженных прекурсоров. Более того, уменьшение объема в примерах 1(a) и (b) лучше, чем в Сравнительном примере 3.

Пример 2

Провели испытание активности прекурсора катализатора в реакции конверсии водяного газа на лабораторной испытательной установке с несколькими реакторами. Каждый реактор содержал слой разбавленного катализатора объемом 200 мл, включающий прекурсор катализатора (15 мл), тщательно смешанный со сплавленными крошками альфа-оксида алюминия (3–5 мм).

Прекурсоры катализатора восстанавливали на месте, используя синтез-газ, который использовали затем в последующих испытаниях. Восстановление проводили при максимальной температуре 460°C в течении 4 часов. В каждом случае использовали один и тот же способ восстановления. Активность катализатора измеряли путем наблюдения за конверсией CO по мере увеличения температуры реакции от 350°C – 450°C. Все образцы испытывали с синтез-газом, содержащим 14,0% CO, 6,5% CO₂, 55,5% H₂, 0,5% CH₄, 23,5% N₂; при температуре на входе 350–450°C, давлении 27 бар изб., и часовой объемной скорости газа (GHSV) 85000 ч⁻¹. Конверсию CO в %мол. рассчитывали, измеряя при помощи 4-канального ИК спектрометра Emerson X-Stream концентрацию CO в сухом газе на входе и выходе и определяя объем CO, израсходованный в ходе реакции. Были получены следующие результаты:

	Конверсия CO, %				
Температура, °C	350	375	400	425	450
Сравнительный 1	12	15	23	28	32
Сравнительный 2	11	21	28	35	39
Сравнительный 3	12	18	28	34	37

Пример 1 (a)	11	15	27	35	42
Пример 1 (b)	6	17	27	33	38

Полученные результаты показывают, что формованные обожженные катализаторы, соответствующие настоящему изобретению, позволяют достичь высокой конверсии CO при данных условиях, особенно, при 425–450°C. Сравнительные гранулы 2 с 5 канавками и куполообразными концами и гранулы примера 1 (a) при 425–450°C превосходят гранулы простой цилиндрической формы.

Пример 3

Провели оценку влияния формы катализатора. Осуществили компьютерное моделирование серии катализаторов высокотемпературной конверсии водяного газа.

Примеры 3a–3c относятся к цилиндрическим гранулам с куполообразными концами и 3, 4 и 5 канавками, показанными на фиг. 2, 3 и 4, соответственно. Сравнительный пример X представлял собой выпускаемый серийно и в настоящее время широко используемый катализатор высокотемпературной конверсии водяного газа с цилиндрическими гранулами. Размеры гранул были следующими:

Пример	A мм	B мм	C мм	D мм	$(A+B+C)/D$	$(A+B)/C$	Размер канавки ширина/глубина (мм)
Сравнительный пример X	0	0	4,50	8,50	0,529	–	–
3a 3 канавки	0,25	0,25	4,50	8,50	0,588	0,111	3,1/1,24
3b 4 канавки	0,25	0,25	4,50	8,50	0,588	0,111	2,3/0,93
3c 5 канавок	0,25	0,25	4,50	8,50	0,588	0,111	1,8/0,75

Анализ прочности: пакет программ COMSOL FEM предназначен для моделирования относительной прочности формованных материалов. Общую нагрузку 10 Н прикладывали вертикально вдоль поперечного сечения гранул. Форме не позволяли смещаться при приложении нагрузки, основное напряжение было выявлено вдоль линии, проходящей через центр гранулы. (Если форма имела две задающих направление плоскости, выявленные величины относятся к наиболее слабой плоскости). Результаты нормализованы относительно сравнительного примера.

Анализ свободного объема: пакет программ DigiPac™

использовали для моделирования укладки материала в цилиндрическом слое. Размеры уплотненного слоя установлены равными 170 мм – внутренний диаметр и 240 мм – длина, свободный объем моделировали в центре слоя по длине, чтобы исключить влияние «краевых эффектов». Использовали разрешение 0,2 мм/пиксел. Результаты нормализованы относительно сравнительного примера.

Моделирование прочности гранулы и потока при одинаковых условиях дало следующие результаты:

Пример	Относительная прочность на раздавливание	Относительный свободный объем
X	1,00	1,00
3a	0,70	1,07
3b	1,00	1,07
3c	1,20	1,09

Полученные результаты показывают, что гранулы катализатора с канавками характеризуются большим свободным объемом (и, таким образом, меньшим падением давления), а гранулы с 4 и 5 канавками обладают такой же или большей прочностью на раздавливание, что и выпускаемый серийно цилиндрический катализатор.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Прекурсор катализатора, пригодный для использования, после восстановления, в качестве катализатора реакции конверсии водяного газа, в форме гранул, содержащих один или несколько оксидов железа, при этом, прекурсор катализатора характеризуется объемом пор $\geq 0,30$ см³/г и средним размером пор в диапазоне от 60 до 140 нм.

2. Прекурсор катализатора по п. 1, при этом, прекурсор катализатора содержит гематит, Fe₂O₃, и дополнительно содержит один или несколько оксидов металла, выбранных из оксида хрома, оксида алюминия, оксида цинка, оксида марганца, оксида магния и оксида меди.

3. Прекурсор катализатора по п. 1 или 2, при этом, прекурсор катализатора характеризуется содержанием оксида железа (выраженным как Fe₂O₃) от 60 до 95% вес.

4. Прекурсор катализатора по любому из пп. 1-3, при этом, прекурсор катализатора включает материал-подложку в виде частиц.

5. Прекурсор катализатора по любому из пп. 1-4, в котором $\geq 50\%$, предпочтительно, $\geq 60\%$ пор имеют размер ≥ 60 нм, и/или $\leq 40\%$ пор имеют размер ≤ 60 нм.

6. Прекурсор катализатора по любому из пп. 1-5, в котором гранула является цилиндрической, имеет длину C, диаметр D, две или более канавки, идущих вдоль ее длины, и, необязательно, куполообразные концы длиной A и B, при этом, $(A+B+C)/D$ лежит в диапазоне от 0,25 до 1,25, а $(A+B)/C$ лежит в диапазоне от 0,03 до 0,3.

7. Прекурсор катализатора по п. 6, в котором $(A+B+C)/D$ лежит в диапазоне от 0,50 до 1,00, предпочтительно, от 0,55 до 0,70, более предпочтительно, от 0,55 до 0,66.

8. Прекурсор катализатора по п. 6 или 7, в котором $(A+B)/C$ лежит в диапазоне от 0,05 до 0,25, предпочтительно, от 0,1 до 0,25.

9. Прекурсор катализатора по любому из пп. 6-8, в котором на грануле имеется от 3 до 12, предпочтительно, от 3 до 7, более предпочтительно, от 3 до 5 равномерно распределенных канавок,

идущих в осевом направлении вдоль длины гранулы.

10. Прекурсор катализатора по любому из пп. 6-9, в котором канавки имеют полукруглую, эллиптическую или U-образную форму.

11. Прекурсор катализатора по п. 10, в котором имеется 3, 4 или 5 канавок, ширина которых d'' лежит в диапазоне от $0,1D$ до $0,4D$, предпочтительно, от $0,1D$ до $0,25D$, когда имеется 5 канавок, предпочтительно, от $0,2D$ до $0,30 D$, когда имеется 4 канавки, и, предпочтительно, от $0,25D$ до $0,4D$, когда имеется 3 канавки.

12. Прекурсор катализатора по любому из пп. 6-11, в котором общая ширина канавок составляет $\leq 35\%$ окружности цилиндра.

13. Способ получения прекурсора катализатора по любому из пп. 1-12, включающий стадии, на которых: (i) раствор, содержащий одну или несколько солей железа, добавляют в раствор, содержащий карбонат щелочного металла, с образованием суспензии, содержащей осажденные соединения железа, до тех пор, пока pH суспензии не достигнет диапазона 2-5, (ii) в суспензию, содержащую осажденные соединения железа, добавляют щелочное соединение для увеличения pH до ≥ 7 , (iii) отделяют осажденные соединения железа от суспензии, (iv) промывают отделенные осажденные соединения железа с целью удаления остаточных солей щелочного металла, (v) сушат промытый осадок и либо (vi) формуют высушенный материал путем гранулирования с получением гранулы, затем гранулу обжигают, либо обжигают высушенный материал, после чего формуют обожженный материал путем гранулирования с получением гранулы, при этом, стадию обжига осуществляют при температуре, лежащей в диапазоне от 400 до 700°C.

14. Способ по п. 13, в котором одна или несколько солей железа включают нитрат железа (II), нитрат железа (III) или их смесь.

15. Способ по п. 13 или п. 14, в котором раствор, содержащий одну или несколько солей железа, дополнительно содержит растворимое соединение элементов, выбранных как один или несколько из группы, состоящей из хрома, меди, марганца, магния, цинка и алюминия.

16. Способ по любому из пп. 13-15, в котором раствор соли железа и/или раствор, содержащий карбонат щелочного металла, дополнительно содержит материал-подложку в виде частиц, выбранный из оксида металла или гидроксида металла, предпочтительно, выбранный из оксида алюминия, тригидрата алюминия, бёмита, оксида цинка, оксида железа, оксигидроксида железа и гидроксида железа.

17. Способ по п. 16, в котором материал-подложка в виде частиц является сферической или включает частицы подложки, имеющие аспектное отношение, по меньшей мере, 2 и среднюю длину, лежащую в диапазоне от 500 до 1500 нм.

18. Способ по любому из пп. 13-17, в котором карбонат щелочного металла включает карбонат натрия или калия, гидрокарбонат натрия или калия или их смесь.

19. Способ по любому из пп. 13-18, в котором щелочное соединение включает гидроксид щелочного металла, предпочтительно, гидроксид натрия или гидроксид калия.

20. Способ по любому из пп. 13-19, в котором pH, полученный путем добавления раствора, содержащего одну или несколько солей железа к раствору, содержащему карбонат щелочного металла, с образованием суспензии, содержащей осажденные соединения железа, лежит в диапазоне от 2 до 4, предпочтительно, от 2,5 до 4,0, более предпочтительно, от 2,9 до 3,5, особенно предпочтительно, от 3,0 до 3,4.

21. Способ по любому из пп. 13-20, в котором pH, полученный путем добавления щелочного соединения к суспензии, лежит в диапазоне от 7 до 10, предпочтительно, от 7,0 до 9,0, более предпочтительно, от 7,0 до 8,0, особенно предпочтительно, от 7,0 до 7,4.

22. Способ по любому из пп. 13-21, в котором стадию промывки осуществляют с целью уменьшения содержания щелочного металла (выраженного как оксид щелочного металла) в высушенном осадке до $\leq 0,25\%$ вес.

23. Способ по любому из пп. 13-22, в котором стадию сушки осуществляют при температуре менее 200°C, предпочтительно, при

150–180°C.

24. Способ по любому из пп. 13–23, в котором стадию обжига осуществляют при температуре, лежащей в диапазоне 400–550°C, предпочтительно, 450–550°C.

25. Способ по любому из пп. 13–24, в котором стадии сушки и/или обжига проводят в неокислительной атмосфере.

26. Способ по п. 25, в котором неокислительная атмосфера выбрана из атмосферы азота или аргона, необязательно, содержащей 0,1–2% об. водорода.

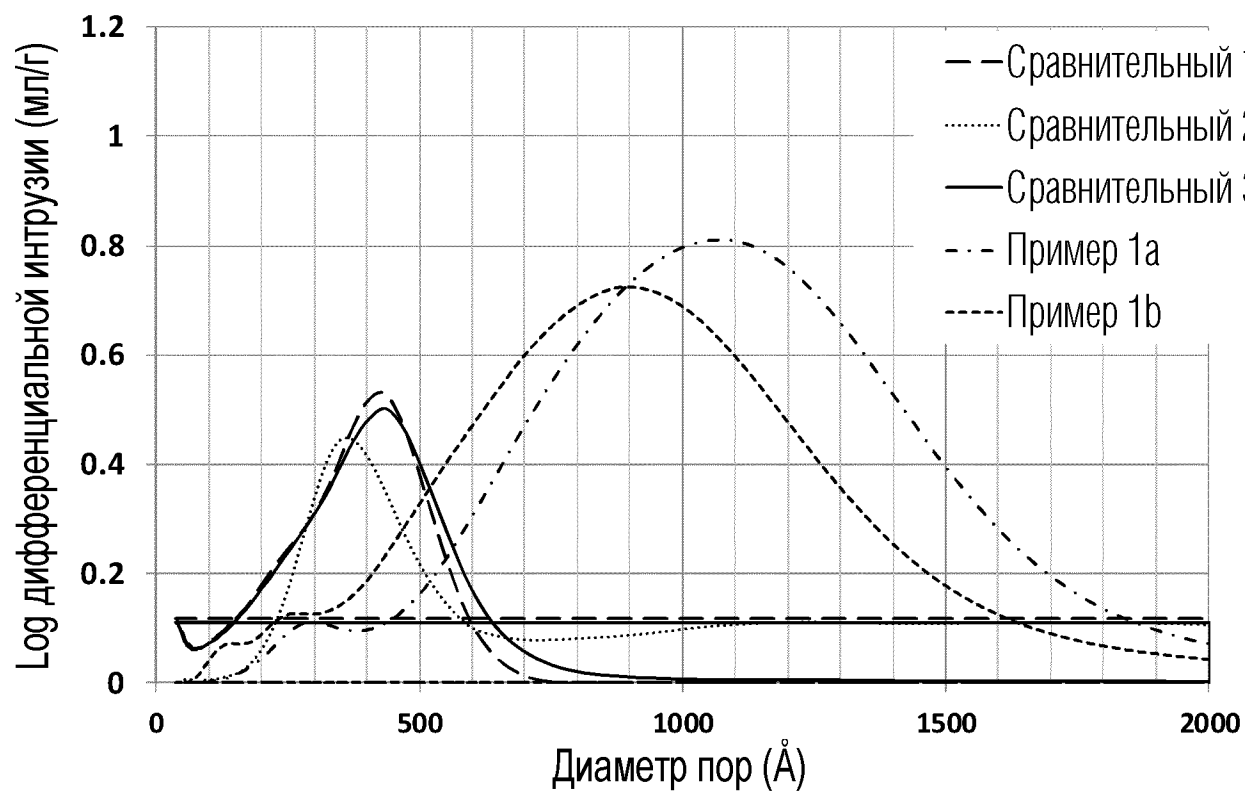
27. Катализатор конверсии водяного газа, содержащий прекурсор катализатора по любому из пп. 1–12, в котором, по меньшей мере, часть одного или нескольких оксидов железа восстановлена до магнетита.

28. Способ изготовления катализатора, пригодного для использования в процессе конверсии водяного газа, включающий стадии формирования прекурсора катализатора в соответствии со способом по любому из пп. 13–26 и, затем, стадию восстановления прекурсора катализатора с использованием восстановительного газа, содержащего водород и/или монооксид углерода, с целью получения катализатора, в котором, по меньшей мере, часть одного или нескольких оксидов железа восстановлена до магнетита.

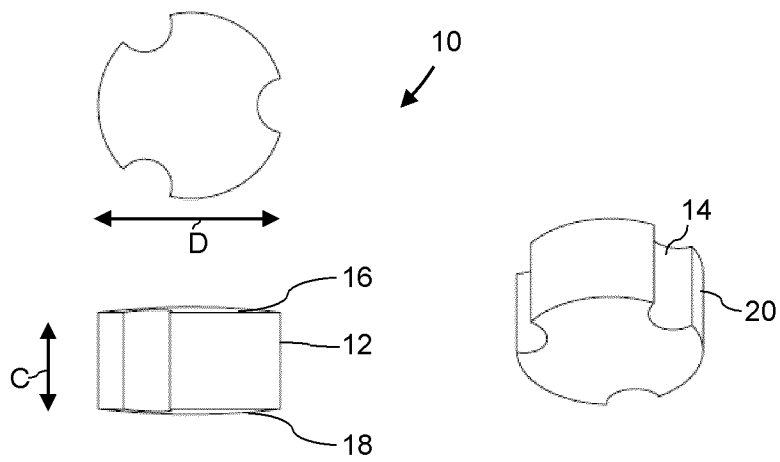
29. Способ повышения содержания водорода в смеси синтез-газа, содержащей водород, оксиды углерода и пар, включающий стадию, на которой смесь синтез-газа пропускают при температуре на входе, лежащей в диапазоне 280–500°C, над катализатором конверсии водяного газа по п. 27 или изготовленного по п. 28 с получением обогащенной водородом конвертированной газовой смеси.

По доверенности

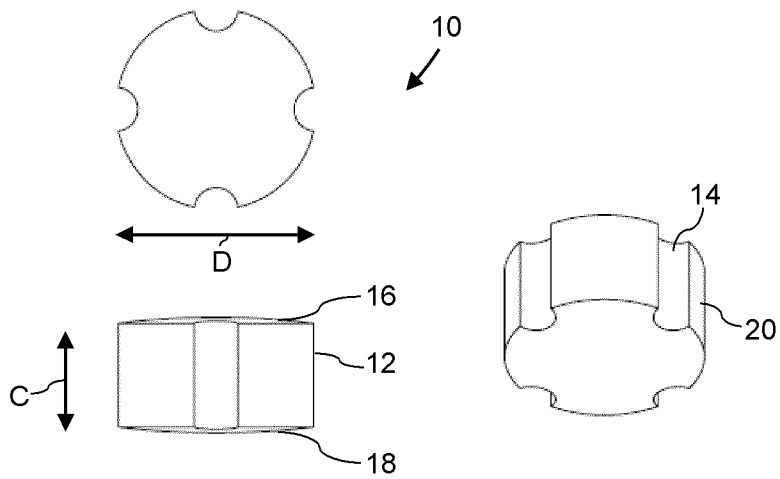
ФИГ.1



ФИГ.2



ФИГ.3



ФИГ.4

