

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **041339**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.10.12

(21) Номер заявки
202192055

(22) Дата подачи заявки
2020.03.16

(51) Int. Cl. **B01J 23/80** (2006.01)
B01J 21/04 (2006.01)
B01J 21/08 (2006.01)
B01J 21/10 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
B01J 37/03 (2006.01)
B01J 37/04 (2006.01)
C07C 29/154 (2006.01)
C07C 31/04 (2006.01)
C01B 3/16 (2006.01)
B01J 23/72 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)
B01J 37/06 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)

(54) **КАТАЛИЗАТОРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ МЕДЬ, ОКСИД ЦИНКА, ОКСИДЫ АЛЮМИНИЯ И КРЕМНИЯ**

(31) **1905293.5**

(32) **2019.04.15**

(33) **GB**

(43) **2021.10.21**

(86) **PCT/GB2020/050669**

(87) **WO 2020/212681 2020.10.22**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ДЖОНСОН МЭТТЕЙ ПАБЛИК
ЛИМИТЕД КОМПАНИ (GB)**

(56) **CN-A-101306369**
US-B2-9314774
US-A1-2012202681
US-A-4535071
US-A1-2009048355
US-A-4788175

(72) Изобретатель:
**Гарсия-Дигес Моника, Глен Полин
Элизабет, Маклод Норман, Мистри
Нитиша, Николсон Майкл Томас,
Ролофф-Стэндринг Симоне, Стенуэй
Мелани Андреа (GB)**

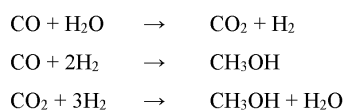
(74) Представитель:
**Гизатуллин Ш.Ф., Угрюмов В.М.,
Глухарёва А.О., Гизатуллина Е.М.,
Строкова О.В., Христофоров А.А.,
Костюшенкова М.Ю., Лебедев В.В.,
Парамонова К.В. (RU)**

(57) Описан катализатор, пригодный для применения в реакциях конверсии оксида углерода, причем указанный катализатор находится в виде формованных элементов из порошка оксидного катализатора, при этом указанный катализатор включает от 30 до 70% по массе оксида меди в сочетании с оксидом цинка, оксидами алюминия и кремния, при атомном соотношении Si:Al в диапазоне от 0,005 до 0,15:1, с площадью поверхности по результатам измерения методом БЭТ $\geq 105 \text{ м}^2/\text{г}$ и площадью поверхности меди $> 37 \text{ м}^2/\text{г}$ катализатора. Катализатор получают способом соосаждения с использованием алюмооксидного золя.

B1**041339****041339****B1**

Данное изобретение относится к медьсодержащим катализаторам, их производству и применению в реакциях конверсии оксида углерода, таких как реакция конверсии водяного газа и синтез метанола.

Процессы конверсии оксида углерода имеют большое значение для переработки синтез-газа с использованием реакции конверсии водяного газа и производства спиртов, таких как метанол. Эти реакции показаны ниже.



Катализаторы можно также использовать в обратной реакции конверсии водяного газа и в паровом риформинге метанола для получения водорода и оксидов углерода.

Катализаторы для таких реакций обычно получают путем формирования гранул из отдельных мелких частиц гомогенной смеси оксида меди и одного или более оксидных материалов, обычно включающих оксид цинка, которые не подвергаются существенному восстановлению в условиях процесса реакции конверсии. Гомогенную смесь обычно получают осаждением соединений меди и соединений, которые могут быть конвертированы в другие оксидные материалы, и/или осаждением соединений меди в присутствии других оксидных материалов или соединений, которые можно в них конвертировать, с последующим прокаливанием для конвертации осажденных медных соединений и, при необходимости, других компонентов в оксиды. Затем из оксидных порошков формируют гранулы. Чтобы получить активный катализатор, сформированные гранулы помещают в восстановительные условия для восстановления оксида меди в указанных гранулах до металлической меди. Стадию восстановления обычно проводят в реакторе, где будет проводиться процесс конверсии оксида углерода: таким образом, обычно предшественник катализатора, в котором медь находится в виде оксида меди, загружают в реактор, а восстановление проводят пропуская через него соответствующей восстановительной газовой смеси.

Активность катализаторов в общем связана с площадью поверхности металлической меди, причем большие площади поверхности обеспечивают более высокую начальную активность. Однако на селективность и срок службы катализатора влияют нагрев, присутствие реагентов и побочных продуктов в проводимых реакциях.

В документе US6048820 описан катализатор на основе меди, включающий оксид меди, оксид цинка, оксид алюминия и оксид кремния, необязательно содержащий оксид циркония, оксид галлия и оксид палладия, в котором, при общей массе катализатора, взятой равной 100%, перечисленные оксиды составляют, в порядке упоминания, 20-60 мас.%, 10-50 мас.%, 2-10 мас.%, 0,3-0,9 мас.%, 0-40 мас.%, 0-10 мас.% и 0-10 мас.% соответственно, а оксид кремния получен из коллоидного оксида кремния или растворенного в воде оксида кремния. Катализатор получали соосаждением растворимых соединений меди, цинка и алюминия и прокаливали при температуре 480-690°C. Однако начальная каталитическая активность таких катализаторов относительно невелика.

В документе CN101306369 описан катализатор синтеза метанола, включающий оксиды Cu, Zn, Al и Si, в котором в качестве носителя используют модифицированный оксидом кремния оксид алюминия, Cu и Zn являются активными компонентами, а мольные соотношения входящих в состав элементов составляют: Cu:Zn:Al:Si равно (5-6):(2-3):(0,8-1):(0,0016-0,05). Используемый для получения катализатора способ разделен на три стадии: во-первых, используют метод соосаждения для получения соосажденных соединений Al и Si; во-вторых, используют метод соосаждения для получения соосажденных соединений Cu и Zn; и, наконец, два полученных таким образом совместных осадка смешивают друг с другом в заданном соотношении и состаривают, затем фильтруют, промывают, сушат и прокаливают. Авторы изобретения обнаружили, что полученные таким путем катализаторы обладают относительно низкой стабильностью.

В документе US9314774 описан катализатор синтеза метанола, включающий медь, цинк, алюминий и кремний, имеющий мольное соотношение цинка к меди от 0,5 до 0,7, мольное соотношение кремния к меди от 0,015 до 0,05, отношение максимальных интенсивностей пика от цинка к пику от меди не более 0,25 и полуширину (2θ) пика от меди от 0,75 до 2,5. Катализатор получают прокаливанием предшественника, включающего медь, цинк, алюминий и кремний, имеющего (А) мольное соотношение цинка к меди в диапазоне от 0,5 до 0,7 и (В) мольное соотношение кремния к меди в диапазоне от 0,015 до 0,05 при температуре от 300 до 450°C. Авторы изобретения обнаружили, что такие катализаторы обладают относительно низкой начальной активностью.

Было обнаружено, что сочетание оксидов алюминия и кремния, причем оксид алюминия получен из алюмооксидного золя, в составе композиций медьсодержащих катализаторов обеспечивает неожиданно высокую начальную активность в сочетании с повышенной устойчивостью к деактивации по сравнению с катализаторами без оксида кремния или катализаторами с оксидом кремния, в которых оксид алюминия получен из растворимых солей алюминия.

Соответственно в настоящем изобретении предложен катализатор, пригодный для применения в реакциях конверсии оксида углерода, в виде формованных элементов из порошка оксидного катализатора, причем указанный катализатор включает от 30 до 70% по массе оксида меди в сочетании с оксидом цин-

ка, оксидами алюминия и кремния, при атомном соотношении Si:Al в диапазоне от 0,005 до 0,15:1, с площадью поверхности по результатам измерения методом БЭТ $\geq 105 \text{ м}^2/\text{г}$ и площадью поверхности меди $> 37 \text{ м}^2/\text{г}$ катализатора.

В настоящем изобретении дополнительно предложен способ получения катализатора, включающий следующие стадии:

(i) формирование в водной среде гомогенной смеси, включающей совместный осадок соединений меди и цинка с оксидами алюминия и кремния, причем оксид алюминия представлен алюмооксидным золев,

(ii) извлечение, промывку и сушку гомогенной смеси с получением высушенной композиции, и

(iii) прокаливание и формование высушенной композиции с получением катализатора.

Настоящее изобретение дополнительно включает процесс конверсии оксидов углерода с использованием катализатора.

Содержание оксида меди в катализаторе (в расчете на CuO) находится в диапазоне от 30 до 70% по массе. В рамках этого диапазона содержание оксида меди в диапазоне от 50 до 70% по массе, предпочтительно от 60 до 70% по массе, находит общее применение для синтеза метанола, тогда как для реакции конверсии водяного газа используют в общем меньшее содержание оксида меди, в частности в диапазоне от 30 до 60% по массе.

Если не указано иное, массовые доли оксидов металлов в катализаторе определяются в условиях отсутствия потерь. Содержание оксидов металлов в катализаторе корректно определять в условиях отсутствия потерь для устранения вариабельности в катализаторах, вызванной различиями в количествах остаточных карбонатных соединений и влаги на катализаторе. Особенно корректный способ определения содержания оксидов металлов в условиях отсутствия потерь заключается в нагреве катализатора до 900°C в течение 2 ч на воздухе для удаления летучих соединений перед измерением содержания оксидов металлов. Термообработанный катализатор можно хранить в безводных условиях. Содержание оксидов металлов в катализаторе можно определять с использованием любого соответствующего метода элементного анализа, такого как рентгеновская флуоресцентная спектроскопия (XRF), используя известные методики.

Предпочтительная композиция предшественника катализатора перед прокаливанием до оксидного катализатора включает твердое вещество, содержащее смешанные карбонаты металлов, включая гидроксикарбонаты, Cu и Zn, с диспергированными в нем оксидом или гидратированным оксидом алюминия и оксидом или водным оксидом кремния. Массовое соотношение Cu:Zn (в расчете на CuO:ZnO) может составлять 1 : 1 или более, но предпочтительно находится в диапазоне от 2:1 до 3,5:1, в частности от 2,5:1 до 2,75:1, для катализаторов синтеза метанола и в диапазоне от 1,4:1 до 2,0:1 для катализаторов конверсии водяного газа. В случае катализаторов синтеза метанола катализатор предпочтительно содержит 20-30% по массе оксида цинка.

Катализатор содержит оксид алюминия, который может присутствовать в количестве в диапазоне от 5 до 20% по массе, предпочтительно от 5 до 15% по массе, более предпочтительно от 8 до 11% по массе. Оксид алюминия в катализаторе получен из алюмооксидного золя и может присутствовать главным образом в виде бемит AlOOH и/или в виде переходного оксида алюминия, такого как гамма-оксид алюминия. Оксид алюминия в катализаторе не присутствует в виде кристаллического алюмосиликата. Авторы изобретения обнаружили, что катализаторы на основе алюмооксидного золя имеют более высокие площади поверхности по результатам измерения методом БЭТ и площади поверхности меди после прокаливания и формования, и таким образом они обеспечивают улучшенную начальную активность по сравнению с катализаторами, полученными с использованием растворимых соединений алюминия.

Катализатор имеет площадь поверхности меди $> 37 \text{ м}^2/\text{г}$ катализатора, предпочтительно $\geq 40 \text{ м}^2/\text{г}$ катализатора, более предпочтительно $\geq 45 \text{ м}^2/\text{г}$ катализатора, а наиболее предпочтительно $\geq 50 \text{ м}^2/\text{г}$ катализатора. Можно обеспечить площади поверхности меди вплоть до приблизительно $60 \text{ м}^2/\text{г}$ катализатора. Такие площади поверхности определяются надлежащим образом на катализаторе после получения. Площадь поверхности меди можно легко установить с использованием реакционной фронтальной хроматографии, как описано в EP-A-0202824. Особенно подходящий способ заключается в следующем: сформованные элементы катализатора размалывают и просеивают до размера частиц от 0,6 до 1,00 мм. Приблизительно 2,0 г измельченного материала отвешивают в стеклянную трубку, нагревают до 68°C и продувают гелием в течение 2 мин. Затем катализатор восстанавливают нагреванием в потоке 5 об.% H_2 в гелии со скоростью $4^\circ\text{C}/\text{мин}$ вплоть до 230°C и выдерживанием при этой температуре в течение 30 мин до полного восстановления. Восстановленный катализатор охлаждают до 68°C в токе гелия. Затем над восстановленным катализатором пропускают газовую смесь из 2,5 об.% N_2O в гелии. Выделившиеся газы пропускают через газовый хроматограф и измеряют количество выделившегося N_2 . В данном случае можно рассчитать площадь поверхности меди на грамм невосстановленного катализатора.

Свойства прокаленного катализатора, особенно в случае катализатора, предназначенного для синтеза метанола, можно дополнительно улучшить путем добавления одного или более промоторных соединений, выбранных из соединений Mg, Co, Mn, V, Ti, Zr или редкоземельных элементов. Предпочтитель-

ными являются соединения магния, и катализатор может содержать оксид магния в количестве в диапазоне от 1 до 5% по массе. Соответственно, катализатор может надлежащим образом состоять по существу из оксидов меди, цинка, алюминия, магния и кремния.

Оксид кремния вводят в катализатор в атомном соотношении Si:Al в диапазоне от 0,005 до 0,15:1. Таким образом, количество оксида кремния в катализаторе относительно невелико и может находиться в диапазоне от 0,05 до 1,50% по массе, предпочтительно от 0,2 до 1,20% по массе, более предпочтительно от 0,3 до 0,8% по массе. Более высокие количества оксида кремния разбавляют активный компонент катализатора и могут обеспечивать на катализаторе кислые сайты, которые снижают селективность в производстве метанола. Количество оксида кремния в катализаторе оказывается оптимальным при атомном соотношении Si:Al в диапазоне от 0,03 до 0,07:1. Атомное соотношение Si:Cu в катализаторе может находиться в диапазоне от 0,001 до 0,018:1 или от 0,004 до 0,017:1, но предпочтительно находится в диапазоне от 0,007 до 0,009:1. Оксид кремния в катализаторе можно получить либо из кремнийоксидного золя, включая модифицированный оксидом кремния алюмоксидный золь, и/или из водорастворимого соединения кремния, такого как силикат щелочного металла, например силикат калия. Можно также использовать органосиликаты, включая алкилсиликаты, такие как тетраметилортосиликат и тетраэтилортосиликат. Оксид кремния стабилизирует медь в ходе использования и тем самым повышает долговременную активность катализатора по сравнению с катализаторами без оксида кремния.

Площадь поверхности по результатам измерения методом БЭТ сформованного катализатора при определении с использованием физической сорбции азота составляет $\geq 105 \text{ м}^2/\text{г}$ и предпочтительно составляет $\geq 107 \text{ м}^2/\text{г}$, более предпочтительно составляет $\geq 109 \text{ м}^2/\text{г}$, наиболее предпочтительно составляет $\geq 110 \text{ м}^2/\text{г}$, особенно $\geq 115 \text{ м}^2/\text{г}$. Можно обеспечить площади поверхности по результатам измерения методом БЭТ вплоть до приблизительно $140 \text{ м}^2/\text{г}$. Площади поверхности по результатам измерения методом БЭТ определяют надлежащим образом на измельченной грануле. Площади поверхности по результатам измерения методом БЭТ на неотформованных порошках оказываются выше, и они могут находиться в диапазоне от 120 до $160 \text{ м}^2/\text{г}$. Считается, что такие очень высокие площади поверхности по результатам измерения методом БЭТ возникают частично как следствие использования способа получения на основе алюмоксидного золя, и они обеспечивают стабильный носитель для высокодисперсной меди.

В катализаторе оксид цинка, оксиды алюминия и кремния, а также промоторный оксид, при наличии, в условиях процесса конверсии оксида углерода существенно не восстанавливаются до металла, и, как правило, они присутствуют в катализаторе в виде оксидов. Оксид меди перед использованием может быть восстановлен либо ex-situ, либо in-situ с получением кристаллитов каталитически активной металлической меди.

Оксидный медьсодержащий катализатор получают способом, включающим стадию формирования в водной среде гомогенной смеси, включающей совместный осадок соединений меди и цинка с оксидами алюминия и кремния, причем оксид алюминия представлен алюмоксидным золем. Такой совместный осадок можно получить путем смешивания кислого водного раствора, содержащего соединения меди и цинка в соответствующем соотношении, и комбинирования его с водным раствором щелочного осадителя. Соединения меди и цинка предпочтительно представляют собой нитраты. В кислый водный раствор соединений меди и цинка можно включить соединения промоторов, такие как нитраты Mg или Zr. Щелочной осадитель может представлять собой карбонат щелочного металла, гидроксид щелочного металла или их смесь. Щелочной осадитель предпочтительно включает карбонат щелочного металла. Можно использовать калиевые или натриевые осадители, но предпочтительным является калиевый осадитель, поскольку, как обнаружили авторы изобретения, он легче удалится промыванием из осажденной композиции, чем натриевый осадитель. Реакция щелочного осадителя с соединениями меди и цинка в кислом водном растворе вызывает выпадение смешанного медно-цинкового осадка. Такое осаждение можно проводить при температурах в диапазоне от 10 до 80°C , но предпочтительно его проводят при повышенной температуре, т.е. в диапазоне от 40 до 80°C , более предпочтительно от 50 до 80°C , особенно от 60 до 80°C , поскольку было обнаружено, что это дает мелкие кристаллиты, которые после прокаливании обеспечивают более высокие площади поверхности меди.

Кислый и щелочной растворы можно добавлять один к другому в сосуде для осаждения, но предпочтительно их вводят в сосуд для осаждения одновременно, так что pH в сосуде для осаждения поддерживается в диапазоне от 6 до 9, предпочтительно от 6 до 7, после чего образующуюся суспензию осадка состаривают, предпочтительно в отдельном сосуде для состаривания, при температуре в диапазоне от 10 до 80°C , предпочтительно в диапазоне от 40 до 80°C , более предпочтительно от 50 до 80°C , особенно от 60 до 80°C , для получения кристаллических соединений, предпочтительно кристаллических гидроксикарбонатных соединений, меди и цинка. Состаривание суспензии совместного осадка можно проводить с использованием периодической или полунепрерывной процедуры, когда водную суспензию осажденного материала выдерживают в одном или более перемешиваемых сосудов в течение выбранных временных периодов. Суспендирование совместного осадка в жидкости можно достичь простым перемешиванием, при этом требуемая интенсивность перемешивания зависит от склонности частиц к оседанию и от вязкости. Альтернативно состаривание суспензии совместного осадка можно проводить в импульсном про-

точном реакторе, как описано в документе WO 2008/047166, который включен в настоящий документ путем ссылки. Условия проведения реакции и последующей обработки для суспензии совместного осадка можно выбрать для получения кристаллических соединений, например типа манассита, розазита, аурихальцита или малахита. Получение совместного осадка и состаривание предпочтительно проводят с обеспечением фаз малахита $[\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2]$, смитсонита $[\text{ZnCO}_3]$ и/или цинкового малахита $[(\text{Cu}/\text{Zn})_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2]$, что можно определить с помощью рентгеновской дифрактограммы (XRD).

Катализатор получают с использованием алюмоксидного золя. Алюмоксидный золь представляет собой водную коллоидную дисперсию гидроксида алюминия, включая бемит и псевдобемит. pH дисперсии может надлежащим образом составлять <7 , предпочтительно находиться в диапазоне от 3 до 4. Алюмоксидный золь можно надлежащим образом добавить в сосуд для осаждения. Предпочтительно алюмоксидный золь добавляют в сосуд для осаждения отдельно от кислого раствора металлов или раствора щелочного осадителя, поскольку было обнаружено, что это улучшает свойства катализатора. Алюмоксидные золи доступны в продаже, или их можно получить известными способами. Концентрация оксида алюминия в золе может составлять от 30 до 200 г/л. Особенно соответствующие целям настоящего изобретения алюмоксидные золи включают дисперсии коллоидно диспергированного бемита со средним размером частиц D50 в диапазоне от 5 до 200 нм, предпочтительно от 5 до 100 нм, более предпочтительно 5-50 нм, в диспергированном состоянии. Такие золи доступны в продаже.

Катализатор содержит оксид кремния. Если в качестве оксида кремния используют кремнийоксидный золь, его можно добавить в кислый раствор металлов и/или алюмоксидный золь и/или добавить в сосуд для осаждения и/или сосуд для состаривания. Особенно соответствующие целям настоящего изобретения кремнийоксидные золи включают водные дисперсии коллоидно диспергированного оксида кремния с размером частиц в диапазоне 10-20 нм. pH дисперсии может составлять <7 , предпочтительно находиться в диапазоне от 2 до 4. Концентрация оксида кремния в золе может составлять 100-400 г/л. Такие золи доступны в продаже, например Snowtex-O компании Nissan Chemicals и HSA компании Grace Ludox. Альтернативно оксид кремния можно добавлять как модифицированный оксидом кремния алюмоксидный золь. Особенно соответствующие целям настоящего изобретения модифицированные оксидом кремния алюмоксидные золи включают дисперсии коллоидно диспергированного модифицированные оксидом кремния бемита. Такие золи доступны в продаже, например Sasol Siral 5D.

При использовании в качестве источника оксида кремния водорастворимого силиката, такого как силикат щелочного металла, его можно добавлять в раствор щелочного осадителя и/или в алюмоксидный золь и/или в сосуд для осаждения и/или в сосуд для состаривания. Соответствующие целям настоящего изобретения силикаты щелочного металла представляют собой растворимые силикаты натрия и растворимые силикаты калия. Такие силикаты щелочных металлов доступны в продаже, например Kasil 1 компании PQ Corporation, Kasolv 16 компании PQ Corporation или Zacsil 18 компании Zaclon LLC. При использовании силиката щелочного металла в качестве источника оксида кремния в катализаторе входящий в состав силиката щелочного металла щелочной металл предпочтительно совпадает с щелочным металлом в растворе осадителя, поскольку это улучшает отмываемость, извлечение катализатора и повторное использование растворов отходов при крупномасштабном производстве. Количество кремния, в расчете на SiO_2 , в растворе силиката щелочного металла может находиться в диапазоне 15-30 мас. %.

При использовании в качестве источника оксида кремния органосиликата, такого как алкилсиликат формулы $\text{Si}(\text{OR})_4$, где R = C₁-C₄ алкил, поскольку при контакте с водой он будет гидролизаться, его предпочтительно добавляют в алюмоксидный золь или в сосуды для осаждения и/или состаривания.

После соосаждения и состаривания гомогенную смесь извлекают, например путем отделения от маточных растворов с использованием известных способов, таких как фильтрование, декантирование или центрифугирование, и промывают для удаления остатков растворимых солей.

Промывку гомогенной смеси можно проводить с использованием стандартного оборудования, такого как рамные фильтр-прессы, например путем ресуспендирования смеси один или более раз в обессоленной воде или путем динамической фильтрации в тангенциальном потоке с использованием загустителя Artisan или Shriver перед извлечением. Для катализаторов синтеза метанола содержание щелочного металла в извлеченной и высушенной смеси желательно снизить до уровня менее 0,2 мас. %, предпочтительно менее 0,1 мас. %, в расчете на соответствующий оксид щелочного металла на высушенном материале в условиях отсутствия потерь, поскольку щелочной металл оказывает отрицательный эффект на характеристики катализатора.

Извлеченную гомогенную смесь высушивают с получением высушенной композиции. Такая сушка может включать нагрев влажной смеси дискретными этапами или непрерывно в течение продолжительного времени вплоть до достижения максимальной температуры. Стадию сушки можно проводить при температурах в диапазоне от 90 до 150°C, предпочтительно от 90 до 130°C, на воздухе или в инертном газе, с использованием стандартного оборудования для сушки, такого как печь, сушильный барабан, распылительная сушилка или аналогичное оборудование.

Высушенная композиция, как правило, находится в виде порошка. Средний размер частиц (при определении по фракциям отсева, т. е. среднемассовый размер частиц) может находиться в диапазоне 10-300 мкм. Высушенная композиция может включать один или более гидроксикарбонатов меди и цинка, а

также оксиды алюминия и кремния.

Высушенную композицию прокаливают и формуют с получением катализатора. Высушенную композицию можно прокаливать, т.е. нагревать, для конвертации соединений меди и цинка, а также любых имеющихся промоторных соединений, в их соответствующие оксиды до формования, или, что менее предпочтительно, высушенную композицию можно сформовать в требуемые элементы до прокаливания. Этот последний способ является менее предпочтительным, поскольку прокаливание сформованных элементов, как правило, снижает их прочность и усложняет контроль плотности гранул. В настоящем изобретении прокаливание можно проводить при температурах в диапазоне от 275 до 450°C предпочтительно от 275 до 400°C, более предпочтительно от 275 до 350°C. Меньшие температуры обеспечивают более низкие стабильности гранул, тогда как более высокие температуры существенно снижают начальную активность, создаваемую высоким диспергированием меди. Прокаливание можно проводить на воздухе или в инертном газе, таком как азот, но воздух или другой содержащий свободный кислород газ являются предпочтительными. Прокаленный продукт, как правило, находится в виде порошка.

Формованные элементы предпочтительно представляют собой гранулы. Таким образом, с высушенным или прокаленным порошком можно провести операцию гранулирования, необязательно после предварительной компактификации порошка, что может улучшить процесс гранулирования. Гранула может надлежащим образом представлять собой цилиндрическую гранулу. Цилиндрические гранулы для процессов конверсии оксида углерода надлежащим образом имеют диаметр в диапазоне от 2,5 до 10 мм, предпочтительно 3-10 мм и аспектное отношение (т.е. длина/диаметр) в диапазоне от 0,5 до 2,0. Альтернативно формованный элемент может иметь форму кольца. В особенно соответствующем целям настоящего изобретения варианте осуществления формованный элемент имеет форму цилиндра, имеющего две или более, предпочтительно от 3 до 7, канавок, проходящих вдоль его длины. Соответствующие цилиндрические формы с куполом, имеющие одну или более канавок, описаны в документе WO 2010/029325 авторов изобретения, который включен в настоящий документ путем ссылки.

Гранулы, в частности цилиндрические гранулы с плоскими или куполообразными торцами, как описано выше, предпочтительно обеспечивают с плотностями гранул в диапазоне от 1,8 до 2,4 г/см³, предпочтительно от 1,9 до 2,3 г/см³. Плотность гранул можно легко определить путем расчета объема из размеров гранулы и измерения ее массы. При повышении плотности объем для внедрения газа в формованных элементах снижается, что в свою очередь снижает проницаемость для реагирующих газов. Таким образом, для плотностей >2,4 г/см³ реакционная способность катализатора может оказаться менее оптимальной, несмотря на высокое объемное содержание меди. Для плотностей <1,8 г/см³ прочность на раздавливании может оказаться недостаточной для длительного использования в современных процессах конверсии оксида углерода.

Настоящее изобретение дополнительно включает процесс конверсии оксидов углерода, который включает реакцию содержащего оксид углерода технологического газа, содержащего по меньшей мере один из монооксида углерода и диоксида углерода, дополнительно содержащего водород и/или водяной пар, в присутствии катализатора. Соответственно, термин "оксиды углерода" в настоящем документе включает по меньшей мере один из монооксида углерода и диоксида углерода. Катализатор может быть предварительно активирован *in-situ* путем пропускания над ним восстановительного потока газа, предпочтительно включающего водород, для конвертации оксида меди в элементную медь. Таким образом, настоящее изобретение предпочтительно включает стадии (i) активации катализатора путем приведения его в контакт с восстановительным потоком газа и (ii) реакции содержащего оксид углерода технологического газа, содержащего по меньшей мере один из монооксида углерода и диоксида углерода, дополнительно содержащего водород и/или водяной пар, в присутствии катализатора с получением потока продукта. Активацию можно проводить с использованием содержащего водород газа, включая синтез-газ, включающий водород и оксиды углерода, при температурах выше 80°C и давлениях в диапазоне 1-50 бар изб. Максимальная температура восстановления желательна составляет от 150 до 300°C.

Настоящее изобретение включает в себя процессы с использованием описываемого катализатора, в частности следующие.

А. Синтез метанола, в котором газовую смесь, содержащую один или оба оксида углерода (т.е. монооксид углерода и/или диоксид углерода) и водород, пропускают над катализатором при температуре в диапазоне 200-320°C, давлении в диапазоне 20-250, особенно 30-120 бар абс. и пространственной скорости в диапазоне 500-20000 ч⁻¹. Процесс можно организовать с использованием однократного или повторного прохождения, и он может включать охлаждение путем косвенного теплообмена с поверхностями, находящимися в контакте с реагирующим газом, или путем разделения слоя катализатора на части и охлаждения газа между частями катализатора за счет впуска более холодного газа. Для такого процесса катализатор предпочтительно содержит медь, оксид цинка и необязательно оксид магния, а также оксиды алюминия и кремния. Катализаторы можно использовать в процессах синтеза метанола, где природный газ проходит паровой риформинг и/или автотермический риформинг кислородом с образованием синтез-газа, содержащего монооксид углерода, диоксид углерода и водород, или в процессах, где синтез-газ более богат монооксидом углерода и получен газификацией угля или биомассы или городских отходов. Катализатор может особенно подходить для применения в процессах синтеза метанола, причем син-

тез-газ образован по существу из водорода и диоксида углерода, особенно когда водород и/или диоксид углерода получен из возобновляемых источников, таких как электролиз воды для извлечения водорода и извлечение CO_2 из отходящих газов, таких как газ горения или газ из органических отходов.

В. Модифицированный синтез метанола, в котором катализатор также содержит свободный оксид алюминия с площадью поверхности $50\text{--}300 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, либо другой кислый катализатор, так что продукт синтеза получается относительно богатым диметиловым эфиром. Температуры, давления и пространственные скорости аналогичны используемым в синтезе метанола, но синтез-газ может содержать водород и монооксид углерода в мольном соотношении менее 2.

С. Реакция низкотемпературной конверсии водяного газа, в которой газ, содержащий монооксид углерода (предпочтительно в количестве менее 4 об./об.% в расчете на сухой газ) и пар (в котором мольное соотношение пара к общему сухому газу, как правило, находится в диапазоне от 0,3 до 1,5), пропускают над катализатором в адиабатическом неподвижном слое при выходной температуре газа в диапазоне от 200 до 300°C при давлении в диапазоне 15–50 бар абс. Обычно входящий газ представляет собой продукт "высокотемпературной конверсии", где содержание монооксида углерода было снижено в реакции над катализатором высокотемпературной конверсии, таким как железный катализатор или цинк-алюминатный катализатор, при выходной температуре газа в диапазоне от 400 до 500°C, с последующим охлаждением за счет косвенного теплообмена. Содержание монооксида углерода на выходе со стадии низкотемпературной конверсии обычно находится в диапазоне от 0,1 до 1,0%, особенно ниже 0,5 об./об.% в расчете на сухой газ.

Д. Среднетемпературная конверсия, в которой газ, содержащий монооксид углерода и пар, подают при давлении в диапазоне 15–50 бар абс. на катализатор при входной температуре газа, как правило, в диапазоне от 200 до 240°C, хотя входная температура может достигать до 280°C, а выходная температура, как правило, составляет до 300°C, но может достигать до 360°C. Эти условия более жесткие, чем в процессе В, так что ожидается, что использование нового катализатора в данном случае окажется особенно предпочтительным.

Е. Низко-среднетемпературная конверсия с теплообменом, в которой реакция в каталитическом слое протекает в контакте с поверхностями теплообмена. Стандартным охладителем является вода при таком давлении, что происходит частичное или полное кипение. Соответствующее давление составляет от 15 до 50 бар абс, а образующийся пар можно использовать, например, для привода турбины или для подачи технологического пара в сам процесс конверсии, или на предыдущую стадию, где генерируется входной газ для процесса конверсии. Вода может находиться в трубках, окруженных катализатором, или наоборот.

Е. Риформинг метанола, в котором поток газообразного метанола объединяют с паром и/или диоксидом углерода и проводят реакцию, как правило, при температурах в диапазоне от 250 до 360°C и типичных давлениях в диапазоне от 10 до 30 бар абс., над катализатором для получения газовой смеси, содержащей водород и оксиды углерода. Водород можно извлечь из газовой смеси с использованием стандартных способов разделения, таких как короткоцикловая адсорбция или водород-проницаемые мембраны.

Настоящее изобретение особенно подходит для получения катализаторов синтеза метанола.

Настоящее изобретение будет дополнительно описано со ссылкой на приведенные ниже примеры.

В примерах, если не указано иное, катализаторы готовили в количествах масштаба 4–7 л путем одновременного добавления смешанного раствора нитратов металлов, раствора осадителя на основе щелочного металла и водной дисперсии алюмооксидного золя в перемешиваемый сосуд для осаждения объемом 1 л при температуре от 65 до 70°C. Состаривание суспензии совместного осадка проводили в отдельном перемешиваемом сосуде в течение до 2 ч, также при температуре от 65 до 70°C. Оксид кремния в катализатор добавляли различными способами на разных стадиях процесса получения. Состаренные суспензии осадков фильтровали и промывали деминерализованной водой. Сушку и прокаливание промытого осадка проводили, если не указано иное, при температурах 110°C и 300–300°C соответственно. Полученные порошки компактифицировали в формованные элементы, которые затем размалывали в частицы крошки, пригодные для тестирования.

Использованные золи были водными. Золи имели следующие свойства.

	Алюмоксидный золь	Модифицированный оксидом кремния алюмоксидный золь	Кремнийоксидный золь
Диспергированная фаза	Диспергируемый бемит	Диспергируемый Si-модифицированный бемит	Оксид кремния
AlOOH (мас.%)	82–92	76–86	-
SiO_2 (мас.%)	-	3,4–3,8	20–21
Размер диспергированных частиц D50 (нм)	5–50	≤ 200	10–20
pH золя	3,5–4	2–4	2–4

Площади поверхности меди определяли на крошке из размолотых гранул с использованием реакционной фронтальной хроматографии, как описано выше, на катализаторе после получения.

Измерения размеров частиц проводили с использованием дисковой центрифуги.

Содержание оксидов металлов определяли и приводили в условиях отсутствия потерь путем нагрева известной массы порошка катализатора после получения в тигле в предварительно нагретой печи при температуре 900°C в течение 2 ч на воздухе. Затем тигель охлаждали в закрытом и продуваемом эксикаторе и повторно взвешивали для определения потери массы. Термообработанные катализаторы анализировали на содержание в них металлов с использованием рентгеновской флуоресценции (WD-XRF) с использованием известных методов.

Площади поверхности по результатам измерения методом БЭТ определяли на крошке из размолотых гранул, после высушивания, с использованием физической сорбции азота на анализаторе физической сорбции Micromeritics 2420 ASAP в соответствии со стандартным методом ASTM Method D 3663-03; стандартный тест на площадь поверхности. Азот использовали в качестве адсорбата, а измерения проводили при температуре жидкого азота (77K). Площадь сечения молекулы азота принимали равной 16,2 Å². Перед анализом образцы обезгаживали продувкой сухого газообразного азота в течение минимум 1 ч при оптимальной температуре. Получили пять пар данных относительное давление/объем для области относительного давления от 0,05 до 0,20 P/P₀ включительно. Время установления равновесия для каждой точки составляло 10 с.

Пример 1.

Оксидный катализатор с мольным соотношением Cu:Zn:Al:Mg:Si 4,4:1,7:1,0:0,2:0,04 и содержанием оксида меди 64,4 мас.% получали соосаждением смешанного раствора нитратов металлов, включающего нитраты меди, цинка и магния, раствором карбоната калия, с одновременным добавлением в сосуд для осаждения смеси алюмоксидного золя и кремнийоксидного золя, при pH 6,3-6,8 и температуре в диапазоне 65-70°C. Полученный осадок состаривали в течение до 2 ч при температуре 65-70°C, фильтровали, промывали деминерализованной водой, высушивали и прокаливали на воздухе при температуре 330°C в течение 6 ч.

Пример 2.

Оксидный катализатор с мольным соотношением Cu:Zn:Al:Si 5,1:1,9:1,0:0,04 и содержанием оксида меди 66,1 мас.% получали, как описано в примере 1, без нитрата магния, а также с прокаливанием на воздухе при температуре 300°C в течение 6 ч.

Пример 3.

Оксидный катализатор с мольным соотношением Cu:Zn:Al:Mg:Si 4,5:1,7:1,0:0,2:0,006 и содержанием оксида меди 64,5 мас.% получали, как описано в примере 1, с прокаливанием на воздухе при температуре 305°C в течение 6 ч.

Пример 4.

Оксидный катализатор с мольным соотношением Cu:Zn:Al:Mg:Si 4,5:1,7:1,0:0,2:0,08 и содержанием оксида меди 64,2 мас.% получали, как описано в примере 1, с прокаливанием на воздухе при температуре 305°C в течение 6 ч.

Пример 5.

Оксидный катализатор с мольным соотношением Cu:Zn:Al:Mg:Si 6,7:2,5:1,0:0,3:0,11 и содержанием оксида меди 66,1 мас.% получали, как описано в примере 1, с прокаливанием на воздухе при температуре 305°C в течение 6 ч.

Пример 6.

Оксидный катализатор с мольным соотношением Cu:Zn:Al:Mg:Si 3,3:1,2:1,0:0,1:0,06 и содержанием оксида меди 62,2 мас.% получали, как описано в примере 1, с прокаливанием на воздухе при температуре 305°C в течение 6 ч.

Пример 7.

Оксидный катализатор с мольным соотношением Cu:Zn:Al:Mg:Si 5,4:2,0:1,0:0,2:0,04 и содержанием оксида меди 65,9 мас.% получали соосаждением смешанного раствора нитратов металлов, включающего нитраты меди, цинка и магния, раствором карбоната калия, с одновременным добавлением в сосуд для осаждения допированного оксидом кремния алюмоксидного золя, при pH 6,3-6,8 и температуре в диапазоне 65-70°C. Полученный осадок состаривали в течение до 2 ч при температуре 65-70°C, фильтровали, промывали деминерализованной водой, высушивали и прокаливали на воздухе при температуре 330°C в течение 6 ч.

Пример 8.

Оксидный катализатор с мольным соотношением Cu:Zn:Al:Si 4,3:1,7:1,0:0,04 и содержанием оксида меди 64,6 мас.% получали соосаждением смешанного раствора нитратов металлов, включающего нитраты меди и цинка и кремнийоксидный золь, раствором карбоната калия, с одновременным добавлением в сосуд для осаждения алюмоксидного золя, при pH 6,3-6,8 и температуре в диапазоне 65-70°C. Полученный осадок состаривали в течение до 2 ч при температуре 65-70°C, фильтровали, промывали деминерализованной водой, высушивали и прокаливали на воздухе при температуре 300°C в течение 6 ч.

Пример 9.

Оксидный катализатор с мольным соотношением Cu:Zn:Al:Si 4,0:1,5:1,0:0,03 и содержанием оксида меди 64,4 мас.% получали соосаждением смешанного раствора нитратов металлов, включающего нитра-

ты меди и цинка, раствором карбоната калия, с одновременным добавлением в сосуд для осаждения алюмооксидного золя, при pH 6,3-6,8 и температуре в диапазоне 65-70°C. К полученному совместному осадку добавляли кремнийоксидный золь. Полученную смесь состаривали в течение до 2 ч при температуре 65-70°C, фильтровали, промывали деминерализованной водой, сушили и прокаливали на воздухе при температуре 300°C в течение 6 ч.

Пример 10.

Оксидный катализатор с мольным соотношением Cu:Zn:Al:Mg:Si 4,4:1,7:1,0:0,2:0,04 и содержанием оксида меди 63,2 мас.% получали соосаждением смешанного раствора нитратов металлов, включающего нитраты меди, цинка и магния, раствором карбоната калия, с одновременным добавлением в сосуд для осаждения алюмооксидного золя, содержащего растворимый силикат калия, при pH 6,3-6,8 и температуре в диапазоне 65-70°C. Полученный осадок состаривали в течение до 2 ч при температуре 65-70°C, фильтровали, промывали деминерализованной водой, высушивали и прокаливали на воздухе при температуре 305°C в течение 6 ч.

Пример 11.

Оксидный катализатор с мольным соотношением Cu:Zn:Al:Si 4,2:1,6:1,0:0,03 и содержанием оксида меди 64,4 мас.% получали соосаждением смешанного раствора нитратов металлов, включающего нитраты меди и цинка, раствором, содержащим карбонат калия и силикат калия, с одновременным добавлением в сосуд для осаждения алюмооксидного золя, при pH 6,3-6,8 и температуре в диапазоне 65-70°C. Полученный осадок состаривали в течение до 2 ч при температуре 65-70°C, фильтровали, промывали деминерализованной водой, высушивали и прокаливали на воздухе при температуре 300°C в течение 6 ч.

Пример 12.

Оксидный катализатор с мольным соотношением Cu:Zn:Al:Mg:Si 4,2:1,2:1,0:0,2:0,04 и содержанием оксида меди 67,8 мас.% получали соосаждением смешанного раствора нитратов металлов, включающего нитраты меди, цинка и магния, раствором карбоната калия, с одновременным добавлением в сосуд для осаждения алюмооксидного золя и кремнийоксидного золя, при pH 6,3-6,8 и температуре в диапазоне 65-70°C. Полученный осадок состаривали в течение до 2 ч при температуре 65-70°C, фильтровали, промывали деминерализованной водой, высушивали и прокаливали на воздухе при температуре 300°C в течение 6 ч.

Сравнительный пример 1.

Оксидный катализатор с мольным соотношением Cu: Zn:Al:Si 3,8:2,2:1,0:0,04 и содержанием оксида меди 56,6 мас.% получали в соответствии с процедурой, описанной в примере 2 документа US 6048820. Смешанный раствор нитратов металлов, содержащий нитраты меди, цинка и алюминия, кремнийоксидный золь и раствор карбоната натрия одновременно добавляли при перемешивании к деминерализованной воде в сосуде для осаждения при комнатной температуре. Полученный осадок состаривали в течение 24 ч при комнатной температуре, фильтровали, промывали деминерализованной водой, сушили и прокаливали на воздухе при температуре 600°C в течение 2 ч.

Сравнительный пример 2.

Оксидный катализатор с мольным соотношением Cu:Zn:Al:Si 3,8:2,2:1,0:0,04 и содержанием оксида меди 56,6 мас.% получали, как описано в сравнительном примере 1, с прокаливанием при температуре 305°C в течение 6 ч.

Сравнительный пример 3.

Оксидный катализатор с мольным соотношением Cu:Zn:Al:Si 3,3:1,5:1,0:0,01 и содержанием оксида меди 60,1 мас.% получали в соответствии с процедурой, описанной в примере 5 документа CN 101306369A. Раствор нитрата алюминия соосаждали раствором карбоната натрия и силиката натрия при pH 7,0-7,2 и температуре 80°C с получением осадка А. Этот материал не был стабильной коллоидной суспензией и оседал в течение нескольких часов. Анализ показал, что средний размер частиц D50 составлял 226 нм. Отдельно соосаждали раствор нитратов меди и цинка раствором карбоната натрия при pH 7,0-7,2 и температуре в диапазоне 65-70°C с получением осадка В. Осадок А добавляли к осадку В в объемном соотношении 1:7. Полученную смесь состаривали при температуре 70°C в течение 2 ч, фильтровали, промывали деминерализованной водой, высушивали и прокаливали на воздухе при температуре 340°C в течение 4 ч.

Сравнительный пример 4.

Оксидный катализатор согласно описанию в документе US 4788175 с мольным соотношением Cu:Zn:Al:Mg 4,4:1,6:1,0:0,2 и содержанием оксида меди 64,2 мас.% получали соосаждением смешанного раствора нитратов металлов, включающего нитраты меди, цинка и магния, раствором карбоната калия, с одновременным добавлением в сосуд для осаждения алюмооксидного золя, при pH 6,3-6,8 и температуре в диапазоне 65-70°C. Полученный осадок состаривали в течение до 2 ч при температуре 65-70°C, фильтровали, промывали деминерализованной водой, высушивали и прокаливали на воздухе при температуре 330°C в течение 6 ч.

Сравнительный пример 5.

Оксидный катализатор с мольным соотношением Cu:Zn:Al:Si 6,2:3,4:1,0:0,08 и содержанием оксида меди 59,5 мас.% получали в соответствии с процедурой, описанной в примере 2 документа US9314774.

Раствор карбоната натрия при перемешивании добавляли в смешанный раствор нитратов металлов, содержащий нитраты меди, цинка и алюминия, кремнийоксидный золь, при комнатной температуре. Полученный осадок состаривали при температуре 70°C в течение 2 ч, фильтровали, промывали деминерализованной водой, высушивали и прокаливали на воздухе при температуре 350°C в течение 2 ч.

Сравнительный пример 6.

Оксидный катализатор с мольным соотношением Cu:Zn:Zr:Al: Si 4,8:3,3:1,6:1,0:0,12 и содержанием оксида меди 42,5 мас.% получали в соответствии с процедурой, описанной в сравнительном примере 5 документа US 9314774. Смешанный раствор нитратов металлов, содержащий нитраты меди, цинка, алюминия и циркония, кремнийоксидный золь и раствор карбоната натрия одновременно добавляли при перемешивании к деминерализованной воде в сосуде для осаждения при комнатной температуре. Полученный осадок состаривали при температуре 70°C в течение 2 ч, фильтровали, промывали деминерализованной водой, высушивали и прокаливали на воздухе при температуре 400°C в течение 2 ч.

Тестирование в микрореакторе

Образец каждого из катализаторов размолотили и просеяли с отбором фракции с размером частиц 0,6-1,0 мм. В экспериментах использовали стандартный микрореактор. Измельченные образцы катализаторов полностью восстанавливали газовой смесью, содержащей 2 об./об.% водорода в азоте, при температуре 225°C. Затем над образцами катализаторов напускали технологическую смесь газов с составом 6 об./об.% CO, 6 об./об.% CO₂, 9 об./об.% N₂ и 79 об./об.% H₂. Восстановленные образцы катализаторов находились под воздействием технологической смеси газов при 225°C, 40000 л/ч/кг, 50 бар изб. на момент начала работы. Через некоторое время образцы катализаторов переводили в условия деактивации при более 300°C для моделирования жестких рабочих условий и ускорения эффектов старения. На момент начала работы и после выдерживания катализатора в условиях деактивации проводили аналитическое сканирование потоков газов-продуктов. Аналитическое сканирование потоков проводили путем варьирования массовой скорости при 225°C, 50 бар изб. Для определения объемной концентрации выходящих из реактора газовых потоков использовали ИК-анализатор. Данные аналитического сканирования потоков использовали для расчета относительной активности тестируемого материала по сравнению с эталонным катализатором, в качестве которого в этих экспериментах использовали катализатор из сравнительного примера 1. Относительные активности рассчитывали из отношения расходов через каждый катализатор при постоянной конверсии относительно расхода через стандартный катализатор. Результаты представлены в нижеприведенной таблице.

Образец	Источник Al	Площадь поверхности (метод БЭТ) (м ² /г)	Содержание CuO (мас.%)	Площадь поверхности Cu (м ² /г катализатора)	Атомное соотношение Si : Al	Активность относительно ср. пр. 1 через 16 ч	Активность относительно ср. пр. 1 через 340 ч
Пример 1	золь	119,4	64,4	52,8	0,04	1,60	1,46
Пример 2	золь	121,3	66,1	42,7	0,04	1,61	1,39
Пример 3	золь	120,5	64,5	52,1	0,006	1,61	1,31
Пример 4	золь	120,8	64,2	54,7	0,08	1,57	1,38
Пример 5	золь	115,5	66,1	52,9	0,11	1,60	1,29
Пример 6	золь	121,6	62,2	47,6	0,06	1,50	1,34
Пример 7	золь	111,3	65,9	50,5	0,04	1,54	1,41
Пример 8	золь	114,4	64,6	39,7	0,04	1,44	1,47
Пример 9	золь	125,4	64,4	41,6	0,03	1,51	1,37
Пример 10	золь	123,7	63,2	54,9	0,04	1,64	1,47
Пример 11	золь	111,8	64,4	44,5	0,03	1,64	1,43
Пример 12	золь	127,6	67,8	49,6	0,04	1,55	1,32
Сравнительный пример 1	нитрат	98,9	56,6	30,1	0,04	1,00	1,00
Сравнительный пример 2	нитрат	94,7	56,6	29,5	0,04	0,74	0,84
Сравнительный пример 3	нитрат	103,9	60,1	33,1	0,01	1,16	0,95
Сравнительный пример 4	золь	108,7	64,2	51,7	0	1,43	1,09
Сравнительный пример 5	нитрат	41,9	59,5	6,1	0,08	0,29	0,28
Сравнительный пример 6	нитрат	86,8	42,5	17,7	0,12	0,73	0,67

Сравнительный пример 4, полученный с использованием алюмооксидного золя способом, аналогичным примерам 1-11, но без оксида кремния, имеет высокую начальную активность, но худшую долговременную активность.

Продукты на основе нитрата алюминия в сравнительных примерах 1, 5 и 6 имеют худшие началь-

ную и долговременную активности. Это положение дел сохраняется даже при изменении условий прокаливания для приведения их в соответствие с примером 1 (сравнительный пример 2).

В сравнительном примере 3, полученном раздельным соосаждением совместного осадка оксидов кремния-алюминия с использованием нитрата алюминия, также обеспечен катализатор с худшим сохранением активности.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Катализатор, пригодный для применения в реакциях конверсии оксида углерода, в виде формованных элементов из порошка оксидного катализатора, причем указанный катализатор включает от 30 до 70% по массе оксида меди в сочетании с оксидом цинка, оксидами алюминия и кремния, при атомном соотношении Si:Al в диапазоне от 0,005 до 0,15:1, с площадью поверхности по результатам измерения методом БЭТ $\geq 105 \text{ м}^2/\text{г}$ и площадью поверхности меди $> 37 \text{ м}^2/\text{г}$ катализатора.

2. Катализатор по п.1, который представляет собой катализатор синтеза метанола, включающий оксид меди в количестве в диапазоне от 50 до 70% по массе, предпочтительно от 60 до 70% по массе.

3. Катализатор по п.2, в котором массовое соотношение CuO:ZnO находится в диапазоне от 2:1 до 3,5:1, предпочтительно в диапазоне от 2,5:1 до 2,75:1.

4. Катализатор по п.2 или 3, содержащий от 20 до 30% по массе оксида цинка.

5. Катализатор по любому из пп.1-4, содержащий оксид алюминия в количестве в диапазоне от 5 до 20% по массе, предпочтительно от 5 до 15% по массе, более предпочтительно от 8 до 11% по массе.

6. Катализатор по любому из пп.1-5, имеющий площадь поверхности меди $\geq 40 \text{ м}^2/\text{г}$ катализатора, предпочтительно $\geq 45 \text{ м}^2/\text{г}$ катализатора, более предпочтительно $\geq 50 \text{ м}^2/\text{г}$ катализатора.

7. Катализатор по любому из пп.1-6, дополнительно включающий одно или более промоторных соединений, выбранных из соединений Mg, Co, Mn, V, Ti, Zr или редкоземельных элементов, предпочтительно соединений магния, более предпочтительно оксида магния в количестве в диапазоне от 1 до 5% по массе.

8. Катализатор по любому из пп.1-7, причем количество оксида кремния в катализаторе находится в диапазоне от 0,05 до 1,50% по массе, предпочтительно от 0,2 до 1,20% по массе, более предпочтительно от 0,3 до 0,8% по массе.

9. Катализатор по любому из пп.1-8, в котором атомное соотношение Si:Al находится в диапазоне от 0,03 до 0,07 : 1.

10. Катализатор по любому из пп.1-9, в котором атомное соотношение Si:Cu находится в диапазоне от 0,001 до 0,018 : 1, предпочтительно от 0,004 до 0,017:1, более предпочтительно от 0,007 до 0,009:1.

11. Катализатор по любому из пп.1-10, причем площадь поверхности по результатам измерения методом БЭТ катализатора при определении с использованием физической сорбции азота составляет $\geq 107 \text{ м}^2/\text{г}$, предпочтительно $\geq 109 \text{ м}^2/\text{г}$, более предпочтительно $\geq 110 \text{ м}^2/\text{г}$, а наиболее предпочтительно $\geq 115 \text{ м}^2/\text{г}$.

12. Способ получения катализатора по п.1, включающий следующие стадии: (i) формирование в водной среде гомогенной смеси, включающей совместный осадок соединений меди и цинка с оксидами алюминия и кремния, причем оксид алюминия представлен алюмоксидным золем, (ii) извлечение, промывку и сушку гомогенной смеси с получением высушенной композиции и (iii) прокаливание и формование высушенной композиции с получением катализатора.

13. Способ по п.12, в котором совместный осадок получают путем смешивания кислого водного раствора, содержащего соединения меди и цинка, и комбинирования его с водным раствором щелочного осадителя в сосуде для осаждения.

14. Способ по п.13, в котором соединения меди и цинка представляют собой нитраты, а щелочной осадитель включает карбонат щелочного металла, предпочтительно карбонат калия.

15. Способ по п.14, в котором осаждение проводят при температурах в диапазоне от 40 до 80°C, предпочтительно от 50 до 80°C, особенно от 60 до 80°C.

16. Способ по любому из пп.13-15, в котором совместный осадок состаривают в отдельном сосуде для состаривания при температуре в диапазоне от 10 до 80°C, предпочтительно в диапазоне от 40 до 80°C, более предпочтительно от 50 до 80°C, особенно от 60 до 80°C.

17. Способ по любому из пп.13-16, в котором алюмоксидный золь добавляют в сосуд для осаждения отдельно от кислого раствора металлов или раствора щелочного осадителя.

18. Способ по любому из пп.12-17, в котором алюмоксидный золь представляет собой дисперсию коллоидно диспергированного бемита со средним размером частиц D50 в диапазоне от 5 до 200 нм, предпочтительно от 5 до 100 нм, более предпочтительно 5-50 нм в диспергированном состоянии.

19. Способ по любому из пп.13-18, в котором оксид кремния в катализаторе получен из кремнийоксидного золя, включая модифицированный оксидом кремния алюмоксидный золь, и/или из водорастворимого соединения кремния, такого как силикат щелочного металла, или из органосиликата.

20. Способ по п.19, в котором кремнийоксидный золь добавляют в кислый раствор металлов и/или алюмоксидный золь и/или добавляют в сосуд для осаждения и/или в сосуд для состаривания.

21. Способ по п.19, в котором силикат щелочного металла добавляют в раствор щелочного осадителя и/или алюмооксидный золь, и/или в сосуд для осаждения, и/или в сосуд для состаривания.

22. Способ по любому из пп.12-21, в котором стадию сушки проводят при температуре в диапазоне 90-150°C.

23. Способ по любому из пп.12-22, в котором формованная композиция представляет собой цилиндрическую гранулу с диаметром в диапазоне от 2,5 до 10 мм, предпочтительно от 3 до 10 мм, и с аспектным отношением (длина/диаметр) в диапазоне от 0,5 до 2,0.

24. Способ по любому из пп.12-23, в котором стадию прокаливания проводят при температуре в диапазоне от 275 до 450°C, предпочтительно от 275 до 400°C, более предпочтительно от 275 до 350°C.

25. Способ конверсии оксидов углерода, который включает реакцию содержащего оксид углерода технологического газа, содержащего по меньшей мере один из монооксида углерода и диоксида углерода, дополнительно содержащего водород и/или водяной пар, в присутствии катализатора по любому из пп.1-11 или с получением способом по любому из пп.12-24.

26. Способ конверсии оксидов углерода по п.25, причем процесс выбран из синтеза метанола и реакции конверсии водяного газа.

