

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11)

013871

(13)

B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации
и выдачи патента: **2010.08.30**

(51) Int. Cl. **B01J 23/86** (2006.01)
B01J 37/04 (2006.01)
C01B 3/16 (2006.01)

(21) Номер заявки: **200900346**

(22) Дата подачи: **2007.08.23**

(54) КАТАЛИЗАТОР ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА, СПОСОБ ЕГО ПРИГОТОВЛЕНИЯ И СПОСОБ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

(31) **2006132151**

(32) **2006.09.06**

(33) **RU**

(43) **2009.06.30**

(86) **PCT/RU2007/000470**

(87) **WO 2008/030140 2008.03.13**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

**ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА ИМЕНИ Г.К.
БОРЕСКОВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕ-
НИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(RU)**

(56) **GB-A-62040**

RU-C2-2275963

RU-C1-2059430

DE-A1-19513929

(72) Изобретатель:

**Юрьева Тамара Михайловна, Демешкина
Маргарита Петровна, Хасин Александр
Александрович, Минюкова Татьяна Пет-
ровна, Плясова Людмила Михайловна,
Баронская Наталья Алексеевна, Лебедева
Марина Валерьевна, Резниченко Ирина
Дмитриевна, Волчатов Леонид Геннадье-
вич, Бочаров Александр Петрович, Целю-
тина Марина Ивановна, Посохова Ольга
Михайловна, Андреева Татьяна Ивановна
(RU)**

(74) Представитель:

Воль О.И., Фелицына С.Б. (RU)

(57) Изобретение относится к способу получения водорода паровой конверсией монооксида углерода и катализаторам для этого процесса и может найти применение в разных отраслях промышленности. Описан железо-хромовый катализатор, содержащий в своём составе фазу гидроксосоединения железа и хрома со структурой гётита и/или гидрогематита, способ его приготовления и использования в процессе паровой конверсии монооксида углерода. Катализатор может дополнительно содержать медь. Катализатор получают осаждением растворами карбонатов или гидроксидов аммония, натрия или калия из растворов смеси нитратов железа 2+ и 3+ и хрома 3+, полученных окислительно-восстановительным взаимодействием металлического железа, соединений хрома 6+ и азотной кислоты. Процесс паровой конверсии монооксида углерода с использованием этого катализатора по предлагаемому способу проводят в области выше 250°C. Технический результат - низкое содержание в катализаторе серы (не более 0,03 мас.%) и хрома 6+ (не более 0,05 мас.%), высокая активность в области температур 350°C и ниже.

013871**B1****B1****013871**

Изобретение относится к способу получения водорода паровой конверсией монооксида углерода и катализаторам для этого процесса и может найти применение в разных отраслях промышленности.

Реакция паровой конверсии монооксида углерода является стадией процесса получения водорода из природного газа. Реакция паровой конверсии CO экзотермическая, глубина превращения определяется термодинамическим равновесием, которое однозначно связано с температурой газовой смеси на выходе из слоя катализатора. Традиционно паровая конверсия монооксида углерода осуществляется в две стадии: в области температур (1) 350-500°C на железо-хромовом катализаторе и (2) 190-300°C на медно-цинк-алюминиевом катализаторе [Катализаторы, применяемые в азотной промышленности. Под общ. Редакцией А.М.Алексеева. Черкассы. НИИТЭхим. 1979].

Наиболее перспективными катализаторами на 1 стадии процесса в настоящее время являются катализаторы на основе железо-хромовых и железо-хром-медных соединений. Основными требованиями к ним являются: (1) содержание серы не более 0,03 мас.%, (2) содержание хрома 6+ не более 0,05 мас.%, (3) активность катализатора, обеспечивающая осуществление процесса при температурах в начале слоя менее 350°C, например при 320-330°C, (4) экологическая безопасность технологии приготовления.

(1) Содержание серы в катализаторе ограничивается в связи с тем, что в условиях реакционной среды соединения серы, присутствующие в известных катализаторах в виде сульфатов, превращаются в газообразные H_2S и CS_2 и отравляют медьсодержащий катализатор низкотемпературной паровой конверсии CO. Для снижения содержания серы в реакционном газе перед началом эксплуатации рекомендуется проводить «отдувку» катализатора от серы в течение 8-10 ч (операция, значительно ухудшающая экономические показатели процесса), однако и при этом полного удаления серы не достигается [Очистка технологических газов./ Под ред. Т.А. Семеновой и И.Л. Лейтеса. М. Химия, 1977, 488с]. Безусловно, лучшим способом снижения содержания серы является использование сырья, не содержащего серу или содержащего незначительное количество серы, снижающееся в процессе приготовления катализатора (осаждения, отмывки катализаторной массы).

(2) Ограничение содержания в катализаторе соединений хрома 6+ (не более 0,05 мас.% - современное требование к промышленному катализатору) диктуется условиями безопасной работы при загрузке и выгрузке катализатора в аппарат и опасностью загрязнения окружающей среды при хранении и утилизации отработанного катализатора.

(3) При использовании адиабатических аппаратов снижение температуры в начале слоя реактора обеспечивает снижение температуры газового потока на выходе из реактора и, следовательно, увеличение глубины превращения CO, например - до остаточного содержания CO 2-2,5 об.% и менее.

(4) Под экологической безопасностью технологии приготовления понимается минимальное образование NO и NO_2 и санитарное поглощение их, отсутствие хрома 6+ и меди 2+ в стоках или их содержание в пределах принятых санитарных норм.

Известен способ получения катализатора паровой конверсии оксида углерода (SU 651838, B01J37/04, 15.03.79), содержащего 7,2 мас.% Cr_2O_3 , смешением оксида железа Fe_2O_3 с хромовой кислотой, с последующим формованием, сушкой и прокаливанием.

Известен способ получения катализатора (SU 1790064, B01J 37/04, 20.05.96), отличающийся дополнительным введением магнетита Fe_3O_4 в количестве 15-100% от массы оксида железа.

Недостатком этих способов является относительно невысокая активность получаемых с их помощью катализаторов.

Известен способ получения катализатора (RU 2170615, B01J23/881, 20.07.01), получаемый смешением оксида железа с водным раствором хромовой кислоты и солью марганца, с последующим формованием гранул, их сушкой и прокаливанием. Перед прокаливанием дополнительно вводят соединения Mg, или Ca, Nd или Pr. К недостатку относится высокая стоимость получаемого катализатора.

Известен способ получения железо-хромового катализатора (RU 2275963, B01J37/03, 10.05.06) путем смешения хромового ангидрида с соединениями железа, приготовленными осаждением гидрооксосоединения железа раствором аммиака или карбоната натрия из растворов сульфата железа с последующей отмывкой, формованием и прокаливанием при 280-420°C. Использование сульфата железа в качестве сырья требует большого количества воды и длительного времени для удаления серы. К недостаткам относится также высокое содержание хрома 6+ и сравнительно низкая активность катализатора во всей области температур, особенно при температурах ниже 350°C (см. прототип, описанный в примере 6). Варианты этого изобретения предполагают смешение хромового ангидрида с гидроксосоединениями железа и прокаливание полученной смеси при 50-200°C перед формованием катализатора, что не позволяет избежать вышеупомянутых недостатков, однако дополнительно приводит к сильной усадке катализатора в ходе его использования.

Известен также железо-хромовый катализатор конверсии оксида углерода водяным паром [RO 100112, B01J23/08, 14.08.1990], полученный прогреванием на воздухе при 250°C предшественника, который получают, используя растворы нитратов железа (III), хрома (III) и подходящий щелочной агент (раствор аммиака, гидроксида натрия). К недостаткам катализатора относится его низкая активность и повышенное содержание хрома 6+. Повышенное содержание Cr^{+6} является следствием прокаливания на воздухе. Кроме того, использование азотнокислых солей в качестве сырья приводит к высокой стоимости

катализатора.

Улучшение экономических показателей при использовании не содержащих серу реагентов достигается получением нитратов в рамках технологии приготовления катализатора с использованием дешевого сырья, например металлического железа и хромового ангидрида, путем получения нитратов железа 2+ и 3+ и хрома 3+ окислительно-восстановительным взаимодействием металлического железа, хромового ангидрида с азотной кислотой.

Наиболее близким к предлагаемому изобретению является изобретение [BG 62040, B01J23/702, 9.01.1999], в котором описан метод получения железо-хром-медного катализатора паровой конверсии CO с высоким гидроксильным покрытием поверхности, работающего при 300-360°C. Катализатор получают путем смешения с раствором аммиака, продуваемого CO₂, растворов нитратов железа (III), хрома (III) и нитрата меди с последующими сушкой и прокаливанием на воздухе при 350-450°C. Нитраты железа (III) и Cr (III) получают растворением в 23 мас.% азотной кислоте металлического железного лома и хромового ангидрида с продувкой воздуха при 40-60°C.

Недостатками известного катализатора являются:

1. Невозможность получения катализатора с содержанием хрома 6+ не более 0,05 мас.% (современные требования к промышленному катализатору), поскольку катализатор в изобретении прокаливают на воздухе при 350-450°C. При этих температурах в среде, содержащей кислород, наблюдается высокая скорость окисления Cr³⁺ в Cr⁶⁺ [Т.В.Роде «Кислородные соединения хрома», Изд-во АН СССР, Москва, 1962 г.].

2. Предлагаемые условия получения нитратов железа и хрома (23 мас.% кислота, воздух и температура 40-60°C) обеспечивают отсутствие выделения оксидов азота NO и NO₂ в ходе получения нитратов, но не полноту восстановления Cr⁶⁺ до Cr³⁺. Невосстановившийся хром остается в фильтрате после выделения катализаторной массы из суспензии, полученной при осаждении, и переходит в стоки. Полнота восстановления хрома в патенте не рассматривается.

3. Узкая температурная область работы катализатора - 300-360°C.

Изобретение решает задачу разработки катализатора, обладающего высокой активностью в реакции паровой конверсии в температурной области 250-350°C.

Настоящее изобретение предлагает для решения поставленной задачи катализатор паровой конверсии монооксида углерода, содержащий в своем составе фазу гидроксосоединения железа 3+ и хрома 3+ со структурой гётита (FeOOH, Pbnm (2/m 2/m 2/m), ICSD 28247, 6.1.1.2) и/или гидрогематита FeO_(1,5-0,5x)(OH)_x [E. Wolska, Zeitschr. für Kristallogr. V154, N1/2, 1981, p. 69-71].

Атомное соотношение содержания железа к содержанию хрома в нём составляет более 1.

Катализатор может дополнительно содержать более 1,0 мас.% меди.

Катализатор, содержащий одну из названных выше гидроксидных фаз, обладает активностью в реакции паровой конверсии в температурной области 250-350°C, значительно превышающей известные аналоги, содержащие преимущественно фазу со структурой гематита α-Fe₂O₃ или магнетита Fe₃O₄, как это иллюстрируют примеры, приводимые ниже.

Настоящее изобретение предлагает также способ получения катализатора с использованием в качестве сырья металлического железа или композиции, содержащей металлическое железо, соединения хрома 6+ или его водного раствора, соединения меди 2+ или его водного раствора и водного раствора азотной кислоты.

Предлагаемый способ получения катализатора конверсии монооксида углерода, содержащего железо и хром, включает в себя последовательность действий:

смешение металлического железа или композиции, содержащей металлическое железо, с соединением хрома 6+ или его водным раствором и водным раствором азотной кислоты с начальной концентрацией 6,0-46 мас.% при температуре ниже 40°C; барботаж полученной смеси воздухом при температуре 40-60°C, смешение полученного раствора и водного раствора карбоната и/или гидроксида аммония, и/или калия, и/или натрия, отмывка осадка от маточного раствора водой, фильтрация осадка и его сушка. Способ позволяет получать гидроксосоединения с указанными выше структурами.

В качестве композиции, содержащей металлическое железо, используют чугуны или сталь.

В смесь соединений железа, хрома и азотной кислоты дополнительно вводят соединения Cu⁺ или его водного раствора,

Можно дополнительно проводить стадии смешения осадка с графитом и формования или таблетирования, а также стадии прокаливания катализатора при температуре 150-250°C в токе воздуха и/или 150-450°C в токе инертного газа, азота или смеси их с паром.

Конкретная структура получаемых соединений определяется параметрами приготовления, такими как температура смешения сырья, pH маточного раствора и другими. В качестве композиции металлического железа можно использовать продукцию металлургических производств, а также железный лом или отходы машиностроительных производств, однако предпочтительным является использование серого чугуна. Серый чугун имеет низкое содержание серы (реально возможно достижение содержания 0,02 мас.%) и фосфора. Содержащиеся в чугуне углерод и кремний не ухудшают показателей катализатора, но могут улучшать его формуемость. Содержащийся в чугуне марганец может оказывать положительное

влияние на каталитические свойства (так использование марганца в качестве промотирующей добавки предлагается в патентах RU 2170615, B01J37/04, 20.07.01 и RU 2275963, B01J37/03, 10.05.06).

Настоящее изобретение предлагает также способ осуществления процесса паровой конверсии CO с использованием указанных выше катализаторов в области температур выше 250°C.

Достоинствами предлагаемого катализатора являются: широкая область рабочих температур с высокой активностью в области 250-350°C, содержание серы не более 0,03 мас.%; содержание хрома (VI) не более 0,05 мас.%. Достоинствами предлагаемого способа приготовления катализатора являются: отсутствие выделения NO и NO₂; отсутствие хрома (VI) в стоках; быстрая отмывка, хорошая фильтруемость осадка. Достоинством способа осуществления процесса паровой конверсии монооксида углерода является возможность осуществления процесса в широком интервале температур. В том числе при температуре в начальном слое катализатора ниже, чем для традиционного катализатора.

Возможность получения гидроксосоединений со структурами гетита и гидрогематита, а также возможность и эффективность их использования в процессе паровой конверсии CO иллюстрируется примерами.

Определение структуры гидроксосоединений и их различие от гидроксоединения со структурой лепидокрокита (γ -FeOOH, Amam (2/m 2/m 2/m), ICSD 27846, Дана класс. 6.1.2.2.), а также оксидов железа со структурами гематита (Fe₂O₃, R 3c (3 2/m), ICSD 64599, Дана класс. 4.3.1.2) и магнетита (Fe₃O₄, F d3m (4/m 3 2/m), Дана класс. 7.2.2.3) может быть однозначно проведено по данным рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии, как иллюстрируется примерами.

Пример 1. Катализатор состава Fe_{0,9}Cr_{0,1} со структурой гетита.

В реакторе, снабженном лопастной мешалкой и инжектором газового потока, смешивают 9,26 г крошки чугуна с содержанием железа 0,94 мас. долей, 1,62 г хромового ангидрида CrO₃, 157 г воды, 84,7 г 46 мас.% водного раствора азотной кислоты и перемешивают при 35°C в течение 1,5 ч, затем включают барботаж смеси воздухом, повышают температуру до 45°C и интенсивно перемешивают в течение 30 мин. Полученный раствор азотнокислых солей смешивают с 10% раствором карбоната натрия путем подачи растворов солей и осадителя двумя потоками при непрерывном перемешивании в раствор буфера. В ходе осаждения поддерживают постоянными pH (8,0-8,5) и температуру (68-70°C). Осадок промывают декантацией. Катализаторную массу сушат при 90°C и прокаливают в токе смеси азота и пара в течение 1 ч при 250°C.

Дифрактограмма полученного катализатора представлена на фиг. 1. Дифрактограмму получают на дифрактометре D-500 (фирма Siemens) в Cu-K α излучении с графитовым монохроматором на отраженном пучке при напряжении 35 kV и силе тока 35 mA. Регистрацию дифракционной картины проводят сцинтилляционным счетчиком методом сканирования с шагом 0,05° 2 θ и временем накопления 5 с в каждой точке в интервале углов 2 θ = 10-75°. ИК-спектр полученного катализатора приведен на фиг. 2. ИК-спектр получают в области 250-4000 см⁻¹ на Фурье-спектрометре Bomem MB-102. Образцы готовят методом прессования в матрицу KBr.

На фиг. 1 также приведены данные модельной дифрактограммы α -FeOOH (гетита), рассчитанные согласно ICSD 28247. Наблюдаемые дифрактограмма и ИК-спектр свидетельствуют, что полученный катализатор представляет собой соединение Fe³⁺ O(OH) со структурой гетита - орторомбическая сингония, пространственная группа Pbnm (2/m 2/m 2/m), Дана класс. 6.1.1.2.].

Характеристические данные о каталитических свойствах полученного катализатора представлены в таблице.

Пример 2. Катализатор состава Fe_{0,9}Cr_{0,1} со структурой гидрогематита.

Катализатор готовят аналогично примеру 1, однако смешение чугуна, хромового ангидрида и водного раствора азотной кислоты проводят при 15°C в течение 2 ч, барботаж смеси воздухом проводят при 55°C, а осаждение - при pH (7,5-8,0). Прокаливание сухой катализаторной массы проводят при 350°C. В полученную массу добавляют 1 мас.% графита и таблетуют в цилиндрические таблетки 5 × 5 мм. Дифрактограмма полученного катализатора до введения в него графита представлена на фиг. 3. ИК-спектр полученного катализатора приведен на фиг. 4.

На дифрактограмме катализатора присутствуют два широких рефлекса при d около 2,7 Å и 2,5 Å, характеризующие соединение как сильно разупорядоченную фазу с кубической структурой. ИК-спектр полученного катализатора в области собственных колебаний близок к гидрогематиту (E. Wolska, Zeitschr. für Kristallogr. V.154, N. 1/2, 1981, p. 69-71). В ИК-спектре содержится полоса поглощения в области 920 см⁻¹, которая является отличительной для гидрогематитов от оксида α -Fe₂O₃, гематита. Дополнительно, в ИК-спектре содержатся полосы поглощения в области колебаний воды (3400 см⁻¹ и 1630 см⁻¹) и примесных анионов CO₃ и NO₃ в области 1340-1540 см⁻¹. Фазовый переход катализатора со структурой гидрогематита в структуру гематита происходит экзотермически только в области температур 560-590°C. Катализатор, прокаленный при 600°C в токе азота, имеет структуру хорошо окристаллизованного гематита.

Характеристические данные о каталитических свойствах полученного катализатора представлены в таблице.

Пример 3. Катализатор состава Fe_{0,89}Cr_{0,09}Cu_{0,02} со структурой гетита.

Катализатор готовят аналогично примеру 1, однако в смесь соединений железа, хрома и азотной кислоты дополнительно вводят 0,35 г CuO и 2 г 15 мас.% раствора азотной кислоты. Дифрактограмма полученного катализатора представлена на фиг. 5.

На фиг. 5 также приведены данные модельной дифрактограммы α -FeOOH (гетита), рассчитанные согласно ICSD 28247. Наблюдаемая дифрактограмма свидетельствует, что полученный катализатор представляет собой соединение $\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$ со структурой гетита - орторомбическая сингония, пространственная группа Pbnm (2/m 2/m 2/m), Дана класс, 6.1.1.2.).

Характеристические данные о каталитических свойствах полученного катализатора представлены в таблице.

Пример 4. Катализатор состава $\text{Fe}_{0,89}\text{Cr}_{0,09}\text{Cu}_{0,02}$ со структурой гидрогематита.

Катализатор готовят аналогично примеру 2, однако в качестве композиции, содержащей металлическое железо, используют стальные опилки в количестве 8,8 г, а в смесь соединений железа, хрома и азотной кислоты дополнительно вводят 0,35 г CuO и 2 г 15 мас.% азотной кислоты. Дифрактограмма полученного катализатора до введения в него графита представлена на фиг. 6. ИК-спектр полученного катализатора приведен на фиг. 7.

ИК-спектр полученного Fe-Cr-Cu катализатора в области собственных колебаний близко соответствует спектру гидрогематита (E.Wolska, Zeitschr. for Kristallogr. V. 154, N. 1/2, 1981, p. 69-71). Полоса в области 920 см^{-1} , которая наблюдается в спектрах гидрогематитов и отличает их от гематита, хорошо выражена. Дополнительно, в ИК-спектре содержатся полосы поглощения в области колебаний воды (3400 см^{-1} и 1630 см^{-1}) и примесных анионов CO_3 и NO_3 в области $1340\text{--}1540\text{ см}^{-1}$.

Характеристические данные о каталитических свойствах полученного катализатора представлены в таблице.

Пример 5. Катализатор состава $\text{Fe}_{0,73}\text{Cr}_{0,07}\text{Cu}_{0,2}$ со структурой гидрогематита.

Катализатор готовят аналогично примеру 2, однако смесь соединений железа, хрома и азотной кислоты дополнительно вводят 4,2 г CuO и 24 г 15 мас.% азотной кислоты. ИК-спектр полученного катализатора приведен на фиг. 8.

ИК-спектр полученного Fe-Cr-Cu катализатора в области собственных колебаний близко соответствует спектру гидрогематита (E.Wolska, Zeitschr. fur Kristallogr. V. 154, N. 1/2, 1981, p. 69-71). Полоса в области 920 см^{-1} , которая наблюдается в спектрах гидрогематитов и отличает их от гематита, хорошо выражена. Дополнительно, в ИК-спектре содержатся полосы поглощения в области колебаний воды (3400 см^{-1} и 1630 см^{-1}) и примесных анионов CO_3 и NO_3 в области $1340\text{--}1540\text{ см}^{-1}$.

Характеристические данные о каталитических свойствах полученного катализатора представлены в таблице.

Пример 6 (для сравнения). Катализатор состава $\text{Fe}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}$ со структурой гематита.

Катализатор готовят согласно патенту RU 2275963 путем последовательно проведенных операций (1) осаждения соединения железа (II) из раствора сульфата железа (II) смесью растворов карбоната и гидроксида натрия, (2) промывки осадка декантацией, (3) прокаливания при 250°C , (4) последовательной промывки прокаленной массой декантацией и на фильтре; (5) смешения промытой массы с хромовым ангидридом, (6) формования в экструдаты диаметром 3 мм, (7) термообработки при температуре 350°C . Дифрактограмма полученного катализатора представлена на фиг. 9. ИК-спектр полученного катализатора приведен на фиг. 10. На фиг. 9 также приведены данные модельной дифрактограммы α - Fe_2O_3 (гематита), рассчитанные согласно ICSD 64599.

Данные, представленные на фиг. 9 и фиг. 10, свидетельствуют, что полученный катализатор имеет структуру α - Fe_2O_3 (гематита).

Характеристические данные о каталитических свойствах полученного катализатора представлены в таблице.

Пример 7 (для сравнения).

Катализатор состава $\text{Fe}_{0,89}\text{Cr}_{0,09}\text{Cu}_{0,02}$ со структурой гематита.

Катализатор готовят согласно патенту RU 2275963, аналогично примеру 6, однако осаждение ведут из смеси растворов сульфата железа (II) и сульфата меди (II) в пропорциях, соответствующих составу катализатора; для облегчения формования в катализатор добавляют графит. Дифрактограмма полученного катализатора представлена на фиг. 11. Данные, представленные на фиг. 11, свидетельствуют, что полученный катализатор имеет структуру α - Fe_2O_3 (гематита).

Характеристические данные о каталитических свойствах полученного катализатора представлены в таблице.

Таблица. Константы скорости реакции паровой конверсии CO на фракции катализаторов 0,25-0,5 мм. Состав сухой газовой смеси, об.-%: CO - 9,6, CO_2 - 7,9, H_2 - 82,5. Отношение пар:газ = 0,8. Активация катализаторов проведена в два этапа: (1) подъем температуры до 200°C в токе азота; (2) подъем температуры до $300\text{--}320^\circ\text{C}$ в токе влажной реакционной смеси.

Температура, °С	Константа скорости, с ⁻¹		
	300	330	450
Пример 1	1,8	3,9	56
Пример 2	2,2	5,5	62
Пример 3	4	17	73
Пример 4	14	24	127
Пример 5	18	38	92
Пример 6 (для сравнения)	0,2	1,0	21
Пример 7 (для сравнения)	1,0	2,2	60

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Катализатор паровой конверсии монооксида углерода, содержащий железо и хром, отличающийся тем, что он содержит в своём составе фазу гидроксосоединения железа и хрома со структурой типа гётита и/или гидрогематита.

2. Катализатор по п.1, отличающийся тем, что атомное отношение содержания железа к содержанию хрома в нём составляет более 1.

3. Катализатор по п.1, отличающийся тем, что он дополнительно содержит более 1,0 мас.% меди.

4. Способ получения катализатора паровой конверсии монооксида углерода, содержащего железо и хром с использованием металлического железа, отличающийся тем, что способ включает в себя последовательность действий: смешение металлического железа или композиции, содержащей металлическое железо, с соединением хрома 6+ или его водным раствором и водным раствором азотной кислоты с начальной концентрацией 6,0-46 мас.% при температуре ниже 40°C; барботаж полученной смеси воздухом при температуре 40-60°C, смешение полученного раствора и водного раствора карбоната и/или гидроксида аммония, и/или калия, и/или натрия, отмывка осадка от маточного раствора водой, фильтрация осадка и его сушка.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что в смесь соединений железа, хрома и азотной кислоты дополнительно вводят соединения Cu^{2+} или его водного раствора.

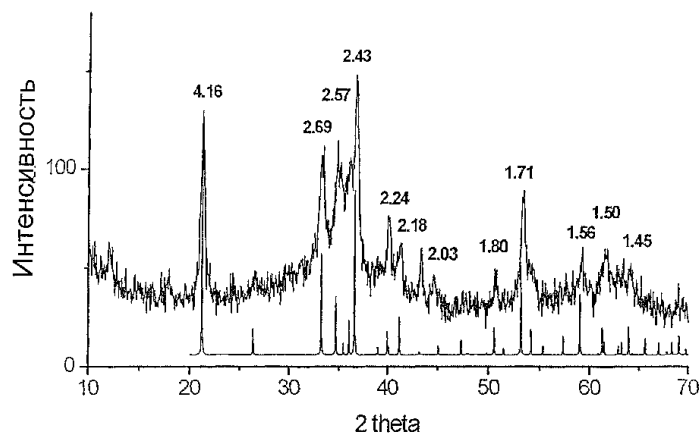
6. Способ по п.4, отличающийся тем, что в качестве композиции, содержащей металлическое железо, используют чугун или сталь.

7. Способ по пп.4, 5, отличающийся тем, что дополнительно проводят стадии прокаливания катализатора при температуре 150-250°C в токе воздуха и/или 150-450°C в токе инертного газа, азота или смеси их с паром.

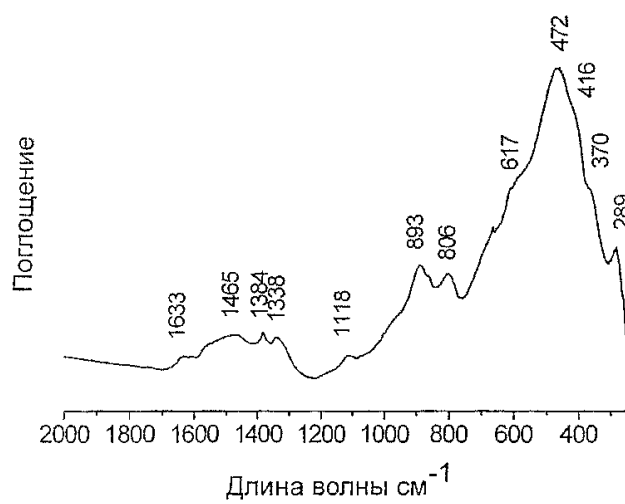
8. Способ по п.7 отличающийся тем, что дополнительно проводят стадии смешения осадка с графитом и формования или таблетирования.

9. Способ паровой конверсии монооксида углерода с использованием катализатора, содержащего железо и хром, отличающийся тем, что его осуществляют с использованием катализатора по пп.1-3.

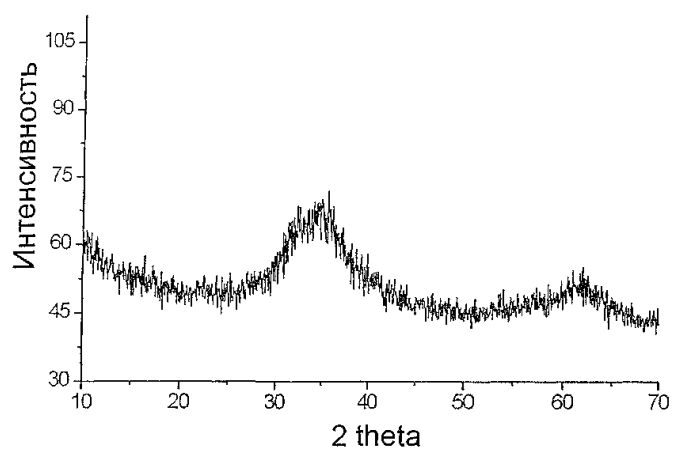
10. Способ паровой конверсии монооксида углерода по п.9, отличающийся тем, что его осуществляют в области температур выше 250°C.



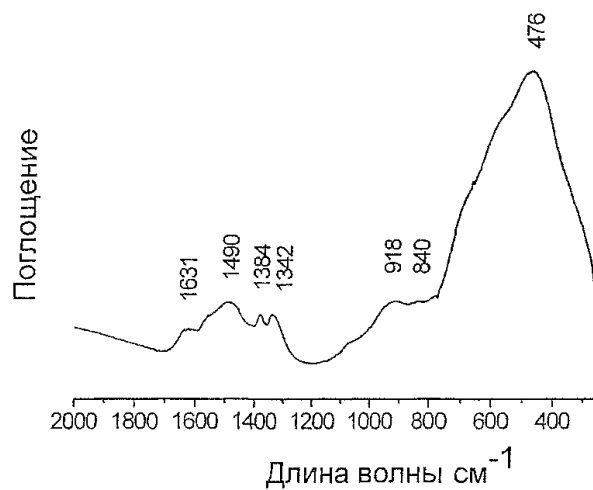
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4

