



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0031794

(51)⁸ B01J 29/46; C07C 9/14; C07C 15/02;
B01J 29/40

(13) B

(21) 1-2018-03362

(22) 31/07/2017

(86) PCT/CN2017/095133 31/07/2017

(87) WO 2018/049938 22/03/2018

(30) 201610830043.1 19/09/2016 CN

(45) 25/05/2022 410

(43) 25/10/2018 367A

(73) DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES (CN)

457 Zhongshan Road Dalian, Liaoning 116023, China

(72) GE, Qingjie (CN); WEI, Jian (CN); XU, Hengyong (CN).

(74) Công ty Luật TNHH WINCO (WINCO LAW FIRM)

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT TRỰC TIẾP HYDROCACBON CỦA PHẦN CẮT XĂNG BẰNG CÁCH HYDRO HÓA CACBON DIOXIT

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất trực tiếp hydrocacbon của phần cắt xăng bằng cách hydro hóa cacbon dioxit bao gồm bước chuyển hóa dòng khí chứa cacbon dioxit và hydro thành hydrocacbon của phần cắt xăng với sự có mặt chất xúc tác đa chức trong các điều kiện phản ứng bao gồm nhiệt độ nằm trong khoảng từ 250 đến 450°C, áp suất nằm trong khoảng từ 0,01 đến 10,0MPa, vận tốc thể tích dòng khí trên giờ nằm trong khoảng từ 500 đến 50000ml/(giờ•g_{cat}), tỷ lệ mol của H₂ với CO₂ nằm trong khoảng từ 0,5 đến 8,0. Chất xúc tác đa chức bao gồm: thành phần thứ nhất là chất xúc tác trên cơ sở sắt để hydro hóa cacbon dioxit, thành phần thứ hai là một, hai hoặc nhiều zeolit tùy ý được cải biến bằng kim loại. Trong phương pháp này, hiệu suất chuyển hóa CO₂ có thể đạt mức cao hơn 33%, tính chọn lọc metan trong các sản phẩm hydrocacbon là nhỏ hơn 8%, tính chọn lọc hydrocacbon của phần cắt xăng có từ 5 đến 11 nguyên tử cacbon là cao hơn 70%. Hydrocacbon của phần cắt xăng thu được có chỉ số octan cao do thành phần chính của nó là isoparafin và chất thơm.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp hydro hóa CO_2 để tạo ra xăng, cụ thể là phương pháp hydro hóa CO_2 để tạo ra xăng có chất lượng cao.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Xăng, hydrocacbon có từ 5 đến 11 nguyên tử cacbon, là loại nhiên liệu vận tải cần thiết cho sự phát triển của xã hội hiện đại. Hiện nay, xăng được sản xuất chủ yếu từ dầu mỏ bằng quy trình chưng cất trực tiếp và crackinh xúc tác dầu thô, tuy nhiên, do sự dự trữ tài nguyên dầu mỏ có giới hạn, việc phát triển công nghệ sản xuất xăng từ các tài nguyên không phải dầu mỏ đã trở thành mục tiêu nghiên cứu của nhiều quốc gia. CO_2 là tài nguyên rẻ nhất và dồi dào nhất của các hợp chất có 1 nguyên tử cacbon, có số lượng tích trữ lớn trên trái đất. Cùng với sự phát triển liên tục của xã hội loài người và sự tăng nhanh chóng lượng sử dụng các tài nguyên năng lượng hóa thạch, nồng độ CO_2 trong khí quyển tăng mạnh, điều này không chỉ làm gia tăng hiệu ứng nhà kính mà còn tạo ra sự lãng phí lớn tài nguyên cacbon. CO_2 có nguồn gốc từ các khí thải công nghiệp hoặc thu được từ khí quyển và hydro có nguồn gốc từ nguồn năng lượng tái tạo có thể được sử dụng làm nguyên liệu để chuyển hoá xúc tác CO_2 thành hydrocacbon lỏng, quy trình này có ý nghĩa để giải quyết không chỉ vấn đề biến đổi khí hậu mà còn cả vấn đề khủng hoảng năng lượng mà con người gặp phải trong xã hội hiện đại.

Các kết quả nghiên cứu cho thấy rằng sự tổng hợp hydrocacbon bằng cách hydro hóa CO_2 thường bao gồm hai bước liên tục: Trước tiên, CO_2 phản ứng với H_2 để tạo ra CO bằng phản ứng dịch chuyển chất khí-nước ngược (Reverse water gas shift: RWGS), và sau đó, chuyển hoá CO thành hydrocacbon bằng phản ứng tổng Fischer-Tropsch (quá trình tổng hợp F-T). Đối với quá trình tổng hợp F-T truyền thống bằng cách hydro hóa CO thành hydrocacbon, tính chọn lọc của sản phẩm theo quy tắc phân bố Anderson-Schulz-Flory (ASF). Theo quy tắc ASF của sự phân bố hydrocacbon, hàm lượng hydrocacbon trong xăng (hydrocacbon có từ 5 đến 11 nguyên tử cacbon) trong các sản phẩm hydrocacbon không cao hơn 45%. Sự khác biệt trong quy trình

hydro hóa CO là có tỷ lệ C/H trên bề mặt chất xúc tác trong quá trình hydro hóa CO₂ thấp do mức độ hấp phụ của CO₂ trên bề mặt chất xúc tác thấp. Hiện tượng này trong quá trình hydro hóa CO₂ là có lợi để hydro hóa các gốc được hấp phụ và làm giảm khả năng phát triển mạch của sản phẩm, và do đó tính chọn lọc với metan được tăng thêm trong khi sự tạo thành các hydrocacbon mạch dài trở nên khó hơn. Do đó, trong số các tài liệu đã biết hiện nay nghiên cứu về sự hydro hóa CO₂, các sản phẩm đích tập trung vào các hợp chất có trọng lượng phân tử nhỏ như metanol (ví dụ, CN201110006073.8), ete dimetyl (ví dụ, CN201410495290.1), metan (ví dụ, CN201210444697.2), và các olefin nhẹ (ví dụ, CN201510102620.0), có một vài nghiên cứu về phương pháp tổng hợp hydrocacbon mạch dài bằng cách hydro hóa CO₂. Tài liệu (Y. Tan et al. Ind. Eng. Chem. Res. 38 (1999) 3225-3229) thông báo rằng có thể thu được 52% hydrocacbon C₅₊ trong tổng lượng hydrocacbon với hiệu suất chuyển hoá CO₂ là 19,5%, tuy nhiên, quy trình này có tính chọn lọc với sản phẩm phụ CO bằng 57,4%, hiệu suất của các hydrocacbon C₅₊ là rất thấp. Gần đây, M. Fujiwara và các đồng tác giả (Appl. Catal. B: Environ 179 (2015) 37-43) đã phát hiện được rằng có thể thu được các chất xúc tác lai, bao gồm chất xúc tác tổng hợp metanol Cu-Zn-Al và zeolit HB được cải biến, các hydrocacbon C₂₊ bằng cách hydro hóa CO₂, tuy nhiên, tính chọn lọc với sản phẩm phụ CO cao hơn 50%.

Nói chung, mặc dù một số quy trình nghiên cứu phương pháp hydro hóa CO₂ thành hydrocacbon của phần cất xăng đã được tiến hành, tính chọn lọc với các hydrocacbon của phần cất xăng, sản phẩm đích, vẫn thấp, và tính chọn lọc với CO và CH₄ vẫn cao, điều này vẫn chưa đáp ứng được yêu cầu sử dụng thực tế. Vì thế, nhiệm vụ cấp bách để chuyển hoá CO₂ thành xăng là tìm ra quy trình hydro hóa CO₂ thành xăng có hiệu quả cao với hiệu suất chuyển hoá CO₂ cao và tính chọn lọc với xăng cao.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế nhằm tìm ra phương pháp hydro hóa CO₂ thành xăng để giải quyết các vấn đề còn tồn tại sau đây trong các tài liệu đã biết: tính chọn lọc với sản phẩm đích hydrocacbon của phần cất xăng là thấp, tính chọn lọc với sản phẩm phụ CO và metan là thấp, và tỷ lệ sử dụng CO₂ thấp.

Sáng chế đề cập đến phương pháp hydro hóa trực tiếp CO₂ thành hydrocacbon của phần cất xăng, phương pháp này khác biệt ở chỗ: chuyển hóa trực tiếp các khí

nguyên liệu chứa cacbon dioxit và hydro thành hydrocacbon của phần cất xăng với chất lượng cao trên chất xúc tác lai đa chức. Chất xúc tác lai đa chức này bao gồm các thành phần sau: thành phần thứ nhất là chất xúc tác trên cơ sở sắt để hydro hóa cacbon dioxit, thành phần thứ hai là một, hai hoặc nhiều zeolit được cải biến hoặc không được cải biến bằng kim loại. Tỷ lệ khối lượng của thành phần thứ nhất với thành phần thứ hai nằm trong khoảng từ 1:10 đến 10:1, giá trị tối ưu là nằm trong khoảng từ 1:3 đến 3:1. Xăng chất lượng cao tạo thành có các đặc điểm sau: không chứa các chất ô nhiễm như hợp chất lưu huỳnh hoặc hợp chất nitơ, hàm lượng olefin thấp, hàm lượng isoparafin cao, và chỉ số octan cao.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế đề cập đến phương pháp hydro hóa trực tiếp CO_2 thành hydrocacbon của phần cất xăng, phương pháp này khác biệt ở chỗ: chuyển hóa trực tiếp các khí nguyên liệu chứa cacbon dioxit và hydro thành hydrocacbon của phần cất xăng với chất lượng cao trên chất xúc tác lai đa chức. Chất xúc tác lai đa chức này bao gồm các thành phần sau: thành phần thứ nhất là chất xúc tác trên cơ sở sắt để hydro hóa cacbon dioxit, thành phần thứ hai là một, hai hoặc nhiều zeolit được cải biến hoặc không được cải biến bằng kim loại. Tỷ lệ khối lượng của thành phần thứ nhất với thành phần thứ hai nằm trong khoảng từ 1:10 đến 10:1, giá trị tối ưu là nằm trong khoảng từ 1:3 đến 3:1. Xăng chất lượng cao tạo thành có các đặc điểm sau: không chứa các chất ô nhiễm như hợp chất lưu huỳnh hoặc hợp chất nitơ, hàm lượng olefin thấp, hàm lượng isoparafin cao, và chỉ số octan cao.

Theo sáng chế, các điều kiện của phản ứng hydro hóa CO_2 thành hydrocacbon của phần cất xăng là: nhiệt độ nằm trong khoảng từ 250 đến 450°C, áp suất nằm trong khoảng từ 0,01 đến 10,0MPa, tốc độ dòng nguyên liệu nằm trong khoảng từ 500 đến 50000ml/(giờ·g_{cat}), tỷ lệ mol của H_2 với CO_2 trong nguyên liệu nằm trong khoảng từ 0,5 đến 8,0.

Thành phần chính của chất xúc tác trên cơ sở Fe để hydro hóa CO_2 là Fe_3O_4 có hoặc không có các chất trợ xúc tác là oxit, tỷ lệ % trọng lượng của các chất trợ xúc tác là oxit trong thành phần chất xúc tác không quá 30%, hoặc nằm trong khoảng từ 0,5 đến 10%. Các chất trợ xúc tác là oxit bao gồm một hoặc nhiều oxit kim loại được chọn từ nhóm oxit bao gồm natri oxit, kali oxit, mangan oxit, đồng oxit, ziricon oxit, vanadi

oxit, kẽm oxit, xeri oxit.

Zeolit là ZSM-5, ZSM-22, ZSM-23, Y, Beta, MOR, MCM-22 hoặc hỗn hợp của chúng; trong đó tốt hơn nếu zeolit là ZSM-5 với tỷ lệ mol của SiO_2 với Al_2O_3 nằm trong khoảng từ 20 đến 350, và/hoặc MCM-22 với tỷ lệ mol của SiO_2 với Al_2O_3 nằm trong khoảng từ 20 đến 200. Trong đó kim loại trong zeolit được cải biến bằng kim loại là Mo, Zn, Rh, Ru, Ga, Cr, Co, Ni, Na, Cu, Pd, Pt, La hoặc hỗn hợp của chúng; Tỷ lệ % trọng lượng của các nguyên tố kim loại trong zeolit được cải biến bằng kim loại nằm trong khoảng từ 0,1 đến 20% hoặc từ 0,5 đến 10%.

Có thể thu được các thành phần chất xúc tác trên cơ sở Fe để hydro hóa CO_2 bằng một trong ba phương pháp điều chế sau:

A. Phương pháp tổng hợp trong một bình, bao gồm các bước sau:

(1) Theo tỷ lệ thành phần chất xúc tác, muối Fe(II) và muối Fe(III) dễ tan được trộn lẫn và hòa tan để tạo ra dung dịch muối-I; hoặc muối Fe(II), muối Fe(III) dễ tan, và muối của chất trợ xúc tác dễ tan được trộn lẫn và hòa tan để tạo ra dung dịch muối-II. Trong đó trong dung dịch muối-I hoặc dung dịch muối-II, nồng độ Fe(III) nằm trong khoảng từ 0,05 đến 1 mol/l, dung dịch HCl có nồng độ HCl nằm trong khoảng từ 5 đến 12,1 mol/l được cho thêm vào dung dịch muối-I và dung dịch-II để điều chỉnh độ pH đến mức nằm trong khoảng từ 0 đến 3. Tỷ lệ mol của Fe(III) với Fe(II) trong các dung dịch muối là 2: (1~3); muối Fe(II) và muối Fe(III) dễ tan là hợp chất muối có thể được hòa tan vào nước, muối này bao gồm muối clorua, nitrat, axetat, hoặc hỗn hợp của chúng. Muối của chất trợ xúc tác là hợp chất muối có thể được hòa tan vào nước, bao gồm muối clorua, nitrat, axetat, hoặc hỗn hợp của chúng.

(2) Cho thêm nhỏ giọt dung dịch kiềm vào dung dịch I và dung dịch II thu được từ bước (1) để điều chỉnh độ pH của dung dịch từ mức nằm trong khoảng từ 0 đến 3 đến mức nằm trong khoảng từ 9 đến 12. Sau khi điều chỉnh xong, dung dịch đã điều chỉnh được hóa già trong thời gian từ 1 đến 5 giờ. Dung dịch kiềm trên đây là dung dịch có thể điều chỉnh độ pH của dung dịch muối, tốt hơn nếu dung dịch này là NaOH, KOH, Na_2CO_3 , NaHCO_3 , K_2CO_3 , KHCO_3 , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, RCOONa , RCOOK , $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ hoặc hỗn hợp của chúng. Nồng độ dung dịch kiềm nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10 mol/l; Trong hợp chất RCOOK và RCOONa , R là nhóm hữu cơ bao gồm nhóm alkyl, nhóm alkenyl và nhóm aryl, hoặc tốt hơn nếu là nhóm metyl, etyl, và phenyl.

(3) Sau phản ứng trong bước (2), chất kết tủa được tách ra khỏi các dung dịch

trong bước (2) bằng cách hấp phụ bằng từ tính, ly tâm hoặc lọc hút, và được rửa hoàn toàn bằng nước cất, làm khô, nung/không nung ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 200 đến 600°C trong thời gian từ 2 đến 10 giờ để thu được chất xúc tác trên cơ sở Fe.

B. Phương pháp tổng hợp trong một bình, bao gồm các bước sau:

(1) Theo tỷ lệ thành phần chất xúc tác, muối Fe(II) và muối Fe(III) dễ tan được trộn lẫn và hòa tan để tạo ra dung dịch muối, trong đó trong dung dịch muối này, nồng độ Fe(III) nằm trong khoảng từ 0,05 đến 1 mol/l, dung dịch HCl có nồng độ HCl nằm trong khoảng từ 5 đến 12,1 mol/l được cho thêm vào dung dịch muối để điều chỉnh độ pH nằm trong khoảng từ 0 đến 3. Tỷ lệ mol của Fe(III) với Fe(II) trong dung dịch muối là 2: (1~3);

(2) Cho thêm nhỏ giọt dung dịch kiềm chứa Na hoặc K được mô tả trong phương pháp A vào dung dịch muối thu được từ bước (1) để điều chỉnh độ pH của dung dịch từ mức nằm trong khoảng từ 0 đến 3 đến mức nằm trong khoảng từ 9 đến 12. Sau khi điều chỉnh xong, dung dịch đã điều chỉnh được hóa già trong thời gian từ 1 đến 5 giờ.

(3) Sau phản ứng trong bước (2), chất kết tủa được tách ra khỏi các dung dịch trong bước (2) bằng cách hấp phụ bằng từ tính, ly tâm hoặc lọc hút, và được rửa sạch hoàn toàn bằng nước cất, có thể kiểm soát hàm lượng cặn Na hoặc K bằng cách kiểm soát thời gian và lượng nước dùng để rửa. Và sau đó, các chất kết tủa đã rửa được làm khô, được nung/không nung ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 200 đến 600°C trong thời gian từ 2 đến 10 giờ để thu được chất xúc tác trên cơ sở Fe cùng với chất trợ xúc tác Na hoặc K.

C. Trước tiên, tổng hợp Fe₃O₄ bằng cách đồng kết tủa, và sau đó cho thêm chất trợ xúc tác bằng phương pháp tẩm. Các phương pháp điều chế này bao gồm các bước sau:

(1) Theo tỷ lệ thành phần chất xúc tác, muối Fe(II) và muối Fe(III) dễ tan được trộn lẫn và hòa tan để tạo ra dung dịch muối, trong đó trong dung dịch muối này, nồng độ Fe(III) nằm trong khoảng từ 0,05 đến 1 mol/l, dung dịch HCl có nồng độ HCl nằm trong khoảng từ 5 đến 12,1 mol/l được cho thêm vào dung dịch muối để điều chỉnh độ pH nằm trong khoảng từ 0 đến 3. Tỷ lệ mol của Fe(III) với Fe(II) trong các dung dịch muối là 2: (1~3);

(2) Cho thêm nhỏ giọt dung dịch kiềm đã mô tả trong phương pháp A vào dung

dịch thu được từ bước (1) để điều chỉnh độ pH của dung dịch từ mức nằm trong khoảng từ 0 đến 3 đến mức nằm trong khoảng từ 9 đến 12. Sau khi điều chỉnh xong, dung dịch đã điều chỉnh được hóa già trong thời gian từ 1 đến 5 giờ.

(3) Sau phản ứng trong bước (2), các chất kết tủa được tách ra khỏi dung dịch trong bước (2) bằng cách hấp phụ bằng từ tính, ly tâm hoặc lọc hút, và được rửa sạch hoàn toàn bằng nước cất, làm khô để tạo ra thành phần có hoạt tính Fe_3O_4 .

(4) Tổng hợp chất xúc tác từ hỗn hợp của thành phần có hoạt tính Fe_3O_4 và muối của chất trợ xúc tác theo quy trình cụ thể là: theo hàm lượng chất trợ xúc tác cần thiết, tính khối lượng muối của chất trợ xúc tác, và sau đó điều chế dung dịch muối của chất trợ xúc tác, và Fe_3O_4 như thu được trong bước (3) được tẩm dung dịch muối của chất trợ xúc tác bằng phương pháp tẩm thể tích tương đương, sau khi khuấy, để yên, làm khô, nung ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 200 đến 600°C trong thời gian từ 2 đến 10 giờ, thu được chất xúc tác trên cơ sở sắt cùng với chất trợ xúc tác.

Việc cải biến zeolit có thể được tiến hành theo một trong số các phương pháp sau để mang thành phần kim loại:

(1) phương pháp tẩm thể tích tương đương, quy trình cụ thể như sau: theo hàm lượng kim loại cần thiết, tính khối lượng theo lý thuyết của muối kim loại, và sau đó điều chế dung dịch muối kim loại. Muối kim loại này có thể là một, hai hoặc nhiều muối trong số các muối sau: muối nitrat, clorua, bromua, axetat, axetyloxetonat, xitrat, oxalat. Zeolit cần được cải biến được tẩm dung dịch muối như điều chế được bằng phương pháp tẩm thể tích tương đương, sau khi khuấy, để yên, làm khô, nung ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 300 đến 700°C trong thời gian từ 2 đến 10 giờ, thu được zeolit được cải biến.

(2) phương pháp trao đổi ion, quy trình cụ thể như sau: theo hàm lượng kim loại cần thiết, tính khối lượng theo lý thuyết của muối kim loại, và sau đó điều chế dung dịch muối kim loại. Muối kim loại này có thể là một, hai hoặc nhiều muối trong số các muối sau: muối nitrat, clorua, bromua, axetat, axetyloxetonat, xitrat, oxalat. Zeolit cần được cải biến được tẩm dung dịch muối như điều chế được bằng phương pháp tẩm thể tích tương đương, sau khi khuấy, để yên, làm khô, nung ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 300 đến 700°C trong thời gian từ 2 đến 10 giờ, thu được zeolit được cải biến. Zeolit cần được cải biến được trộn với dung dịch muối kim loại như điều chế được với tỷ lệ khối lượng của chất rắn với dung dịch là 1: (10-200), và được trao đổi ion trong thời

gian từ 2 đến 24 giờ, sau khi rửa bằng nước, làm khô, nung ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 300 đến 700°C trong thời gian từ 2 đến 10 giờ, thu được zeolit được cải biến bằng kim loại.

Hai thành phần của chất xúc tác đa chức có thể được trộn theo phương pháp bất kỳ trong số ba phương pháp sau, tốt hơn là bằng phương pháp trộn hạt hoặc phương pháp nạp chất xúc tác nhiều lớp.

(1) Phương pháp trộn bột: bột của chất xúc tác trên cơ sở sắt và zeolit được nghiền và trộn lẫn với tỷ lệ khối lượng cần thiết của chất xúc tác trên cơ sở sắt với zeolit, được tạo viên, tán nhỏ, và rây để thu được chất xúc tác đa chức.

(2) Phương pháp trộn hạt: bột chất xúc tác trên cơ sở sắt và bột zeolit lần lượt được tạo viên, tán nhỏ, và rây. Hạt chất xúc tác trên cơ sở sắt và zeolit đã rây được trộn đều với tỷ lệ khối lượng cần thiết của chất xúc tác trên cơ sở sắt với zeolit để thu được chất xúc tác đa chức.

(3) Phương pháp nạp chất xúc tác nhiều lớp: các chất xúc tác được nạp vào bình phản ứng theo thứ tự gồm lớp chất xúc tác trên cơ sở sắt, và lớp zeolit, trong đó lớp chất xúc tác trên cơ sở sắt ở gần cửa nạp nguyên liệu và lớp zeolit ở xa cửa nạp nguyên liệu. Giữa lớp chất xúc tác trên cơ sở sắt và lớp zeolit, có thể có hoặc không có lớp ngăn cách chứa chất trơ, tỷ lệ khối lượng của lớp ngăn cách với chất xúc tác đa chức nằm trong khoảng từ 0,01 đến 10.

Các tính năng của chất xúc tác để hydro hóa CO₂ thành hydrocacbon của phần cắt xăng được đánh giá như sau: cho các chất xúc tác lai đa chức điều chế được vào vùng nhiệt độ không đổi của bình phản ứng tăng cố định, sau đó khử chất xúc tác trong thời gian từ 2 đến 12 giờ trong môi trường H₂ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 300 đến 400°C và tốc độ dòng H₂ nằm trong khoảng từ 10 đến 50ml/phút. Sau khi quá trình khử chất xúc tác kết thúc, điều chỉnh nhiệt độ đến nhiệt độ phản ứng và cung cấp khí khử đến nguyên liệu của phản ứng để bắt đầu phản ứng. Các sản phẩm được sắc ký khí ở trạng thái chất khí để phân tích trực tuyến, trong đó CO, N₂, CH₄ và CO₂ được phát hiện bằng thiết bị phát hiện sự dẫn nhiệt (thermal conductive detector: TCD) và các hydrocacbon được phát hiện bằng thiết bị phát hiện sự ion hóa bằng ngọn lửa (flame ionization detector: FID).

Sáng chế này có thể được áp dụng cho các chất khí chứa cacbon dioxit, các chất khí này có nghĩa là chất khí chứa cacbon dioxit, chất khí có thể là khí thải công

nghiệp, khí xả từ xe ô tô, khí xả từ việc đốt than, và cacbon dioxit trong khí quyển hoặc nước biển.

Sáng chế có thể có các ưu điểm sau:

(1) Chất xúc tác: phương pháp điều chế đơn giản, nguyên liệu ban đầu rẻ tiền và dễ kiếm, có độ bền cơ học cao, tính ổn định cao, thích hợp để sử dụng trong lò phản ứng tầng cố định, lò phản ứng tầng sôi, và lò phản ứng tầng vữa chịu lửa, thích hợp cho quy trình thương mại với quy mô lớn.

(2) Sản phẩm: nhiên liệu xăng sạch chất lượng cao và không chứa lưu huỳnh, không chứa nitơ, hàm lượng olefin thấp, hàm lượng isoparafin cao, sản phẩm xăng có chỉ số octan cao có thể được sử dụng trực tiếp cho các sản phẩm là nhiên liệu lỏng nặng, cũng có thể được sử dụng làm thành phần trộn với xăng, hoặc được sử dụng làm thành phần bổ sung cho các sản phẩm xăng khác.

(3) Phản ứng: quá trình tổng hợp xăng theo một bước, việc bố trí phản ứng đơn giản, quy trình công nghệ ngắn, chi phí đầu tư thiết bị thấp, mức tiêu thụ năng lượng thấp.

(4) Sử dụng: sáng chế sử dụng CO_2 , một loại khí nhà kính làm tài nguyên cacbon, điều này có lợi cho việc tái sử dụng tài nguyên cacbon, làm giảm sự phụ thuộc vào các tài nguyên năng lượng hóa thạch, đồng thời làm giảm gánh nặng của việc bảo vệ môi trường.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Phần chi tiết kỹ thuật của sáng chế có thể được mô tả đầy đủ hơn qua các ví dụ sau. Cần lưu ý rằng các ví dụ này được đưa ra để minh họa mà không làm giới hạn phạm vi của sáng chế.

Ví dụ 1

Trộn lẫn và hòa tan 31,62g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và 12,54g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ vào 150ml H_2O để tạo ra dung dịch muối sắt, và sau đó 5,1ml axit clohydric có nồng độ HCl 12,1 mol/l được cho thêm vào dung dịch muối sắt nêu trên. Sau đó, khoảng 360ml dung dịch NaOH 1,5 mol/l được cho thêm với tốc độ không đổi vào dung dịch muối sắt kèm theo khuấy ở nhiệt độ 60°C , độ pH của dung dịch sẽ được điều chỉnh đến 10,0 trong khoảng 1,5 giờ. Sau khi điều chỉnh, dung dịch này được khuấy liên tục trong 1 giờ ở

nhệt độ 60°C, và sau đó được làm nguội đến nhiệt độ trong phòng. Sau phản ứng, các chất kết tủa được tách khỏi dung dịch bằng cách hấp phụ bằng từ tính, và được rửa một lần bằng 800ml nước đã loại ion, và làm khô ở nhiệt độ 60°C để thu được chất xúc tác Na/Fe₃O₄, chất này được nghiền thêm, tạo viên, và rây để sử dụng.

Xử lý sơ bộ zeolit: các zeolit được nung ở nhiệt độ 500°C trong 4 giờ, và sau đó được nghiền, tạo viên và rây để sử dụng. Ở đây, các zeolit bao gồm các zeolit từ công ty zeolit của trường đại học Nankai, ví dụ, HY (SiO₂/Al₂O₃=5), HMCM-22 (SiO₂/Al₂O₃=30, HZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃=27, 150, 300, tương ứng), các zeolit thu được từ quá trình tổng hợp trong phòng thí nghiệm, ví dụ, HZSM-23 (SiO₂/Al₂O₃=80) và zeolit từ công ty Zeolyst, ví dụ, HBEA (SiO₂/Al₂O₃=25), HMOR (SiO₂/Al₂O₃=20).

0,5g hạt Na/Fe₃O₄ điều chế được nêu trên và 0,5g hạt zeolit loại HY hoặc HBEA hoặc HMOR hoặc HZSM-23 hoặc HMCM-22 hoặc HZSM-5 nêu trên được trộn đều để đánh giá chất xúc tác trong lò phản ứng tầng cố định dùng cho phản ứng hydro hóa CO₂. Các điều kiện khử: áp suất 1 atm (101,3kPa), tốc độ dòng H₂ tinh khiết (25ml/phút), và nhiệt độ 350°C trong 8 giờ. Các điều kiện phản ứng: tỷ lệ H₂/CO₂ = 3,0, nhiệt độ 320°C, áp suất 3,0MPa, và GHSV (vận tốc thể tích dòng khí trên giờ): 4000ml/(giờ·g_{cat}). Tiến hành đánh giá mức độ ảnh hưởng của các zeolit khác nhau đối với chất xúc tác Fe-Na/Zeolit để hydro hóa CO₂, các kết quả (Bảng 1) cho thấy rằng sự phân bố sản phẩm hydrocacbon của quá trình hydro hóa CO₂ bị ảnh hưởng bởi cạnh và cấu trúc lỗ xốp, chất xúc tác chứa ZSM-5 có các tính năng rất tốt trong quá trình hydro hóa CO₂ do cấu trúc của HZSM-5: mạng lưới lỗ xốp ba chiều có hai nhóm có 10 cạnh trong vòng được liên kết với nhau: elipsoit 5,3 × 5,6 Å và đường hình sin 5,1 × 5,5 Å và không có các khoảng trống ở chỗ giao nhau. Hàm lượng hydrocacbon của phần cất xăng trong các hydrocacbon thay đổi theo các loại zeolit khác nhau: HZSM-5 > HMCM-22 > HZSM-23 > HY > HBEA > HMOR. Ngoài ra, sự phân bố sản phẩm của quá trình hydro hóa CO₂ cũng bị ảnh hưởng bởi độ bền với axit của zeolit, HZSM-5 có tỷ lệ SiO₂/Al₂O₃=150 và các vị trí có tính axit thích hợp và độ bền, tạo thành chất xúc tác Na-Fe₃O₄/HZSM-5 có tính năng hydro hóa CO₂ tốt nhất và tính chọn lọc cao nhất với hydrocacbon của phần cất xăng.

Bảng 1: mức độ ảnh hưởng của zeolit đối với các chất xúc tác lai FeNa/Zeolit

để hydro hóa CO₂

Zeolit	Conv.* CO ₂ (%)	Selec.* CO (%)	Sự phân bố hydrocacbon (C- % mol)				O/P ^a	i-C ₅ / n-C ₅ ^b
			CH ₄	C ₂ ~C ₄	C ₅ ~C ₁₁	C ₁₂ +		
---- ^c	34,0	14,3	11,7	48,4	37,9	2,0	6,2	1,4
HMOR	35,0	12,0	9,8	47,2	42,8	0,2	4,5	1,2
HBEA	35,3	11,8	10,7	44,7	43,9	0,7	2,0	3,5
HY	34,1	13,7	10,0	40,5	47,9	1,6	1,2	4,1
HZSM-23	33,7	14,7	10,6	37,8	51,0	0,6	3,2	1,1
HMCM-22	34,8	13,4	11,0	31,3	56,8	0,9	0,5	6,7
HZSM-5 (27)	33,6	13,9	7,3	24,5	64,4	3,7	0,0	4,3
HZSM-5 (150)	33,6	15,0	7,9	18,4	73,0	0,7	0,1	3,0
HZSM-5 (300)	33,0	15,0	8,6	23,2	67,3	0,9	1,2	1,7

^a O/P để chỉ tỷ lệ mol của olefin với parafin trong C₂₋₄ hydrocacbon. Nếu không có mô tả riêng, O/P có cùng nghĩa trong các bảng tiếp theo.

^b i-C₅/n-C₅ để chỉ tỷ lệ mol của iso-pentan với pentan mạch thẳng. Nếu không có mô tả riêng, i-C₅/n-C₅ có cùng nghĩa trong các bảng tiếp theo.

^c để chỉ việc chỉ nạp Na/Fe₃O₄ và không nạp zeolit.

*: “Conv.” để chỉ sự chuyển hoá và “Selec.” để chỉ tính chọn lọc, nếu không có mô tả riêng, chúng có cùng nghĩa trong dạng tiếp theo.

Ví dụ 2

Theo tỷ lệ khối lượng khác nhau, cân lượng Na/Fe₃O₄ và HZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ = 150) điều chế được trong ví dụ 1, và trộn đều chúng để tạo ra 1g chất xúc tác lai dạng hạt dùng cho phản ứng hydro hóa CO₂. Các điều kiện khử: áp suất 1 atm (101,3kPa), tốc độ dòng H₂ tinh khiết (25ml/phút), và nhiệt độ 350°C trong 8 giờ. Các điều kiện phản ứng: tỷ lệ H₂/CO₂ = 3,0, nhiệt độ 320°C, áp suất 3,0MPa, và vận tốc GHSV: 4000ml/(giờ·g_{cat}). Tiến hành đánh giá mức độ ảnh hưởng của tỷ lệ khối lượng của Na/Fe₃O₄ với HZSM-5 đối với chất xúc tác Fe-Na/Zeolit để hydro hóa CO₂, các kết quả (Bảng 2) cho thấy rằng chất xúc tác lai có các tính năng đa chức và còn có

tác dụng hiệp đồng giữa Na/Fe₃O₄ và HZSM-5. Chất xúc tác lai này có khả năng phản ứng tối ưu và tính chọn lọc cao nhất với hydrocacbon của phần cất xăng khi tỷ lệ khối lượng của Na-Fe₃O₄ với ZSM-5 bằng 1.

Bảng 2: mức độ ảnh hưởng của tỷ lệ khối lượng của Na/Fe₃O₄ với HZSM-5 đối với chất xúc tác FeNa/HZSM-5(150) dùng để hydro hóa CO₂

Fe/ZSM* (theo trọng lượng)	Conv. CO ₂ (%)	Selec. CO (%)	Sự phân bố hydrocacbon (C-% mol)				O/P	i-C ₅ / n-C ₅
			CH ₄	C ₂ ~C ₄	C ₅ ~C ₁₁	C ₁₂ +		
1: 7	29,0	19,4	6,7	22,9	68,7	1,7	0,2	3,8
1: 3	32,9	15,4	7,1	20,6	71,3	1,0	0,1	3,4
1: 1	33,6	15,2	7,9	18,4	73,0	0,7	0,1	3,0
3: 1	35,0	14,5	9,2	20,4	70,1	0,3	0,6	2,4
7: 1	35,8	14,0	10,0	24,0	65,7	0,3	1,4	2,0

*: “Fe/ZSM” để chỉ “Na-Fe₃O₄/HZSM-5”, nếu không có mô tả riêng, ký hiệu này có cùng nghĩa trong các bảng tiếp theo.

Ví dụ 3

Cân lần lượt 0,5g Na/Fe₃O₄ và 0,5g HZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃= 150) điều chế được trong Ví dụ 1. Trộn đều hỗn hợp này để tạo ra 1g chất xúc tác lai dạng hạt dùng cho phản ứng hydro hóa CO₂. Các điều kiện khử: áp suất 1 atm (101,3kPa), tốc độ dòng H₂ tinh khiết (25ml/phút), và nhiệt độ 350°C trong 8 giờ. Các điều kiện phản ứng: tỷ lệ H₂/CO₂ = 3,0, nhiệt độ 280-380°C, 3,0MPa, và vận tốc GHSV: 2000ml/(giờ·g_{cat}). Tiến hành đánh giá mức độ ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đối với chất xúc tác Fe-Na/Zeolit để hydro hóa CO₂, các kết quả (Bảng 3) cho thấy rằng khi tăng nhiệt độ từ 280 đến 380°C, hiệu suất chuyển hoá CO₂ tăng lên và hàm lượng hydrocacbon của phần cất xăng trong các hydrocacbon tăng lên trước khi nhiệt độ đạt 320°C và sau đó giảm đi. Chất xúc tác này có các tính năng xúc tác rất tốt để hydro hóa CO₂ thành hydrocacbon của phần cất xăng ở các nhiệt độ đánh giá.

Bảng 3: mức độ ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đối với chất xúc tác FeNa/HZSM-5(150) để hydro hóa CO₂

Nhiệt độ (°C)	Conv. CO ₂ (%)	Selec. CO (%)	Sự phân bố hydrocacbon (C-% mol)				O/P	i-C ₅ /n-C ₅
			CH ₄	C ₂ ~C ₄	C ₅ ~C ₁₁	C ₁₂ +		
280	25,2	14,3	9,8	22,1	67,9	0,2	0,3	1,8
300	34,5	9,1	8,7	22,0	69,3	0,1	0,2	2,5
320	40,1	8,2	8,0	21,6	69,7	0,7	0,1	3,3
340	44,1	9,2	8,6	25,1	66,2	0,0	0,1	4,0
360	46,3	10,5	9,2	27,1	63,4	0,4	0,1	4,6
380	48,4	11,9	12,0	30,3	57,4	0,3	0,1	5,0

Ví dụ 4

Cân lần lượt 0,5g Na/Fe₃O₄ và 0,5g HZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃= 150), là các chất điều chế được trong ví dụ 1. Trộn đều chúng để tạo ra 1g chất xúc tác lai dạng hạt dùng cho phản ứng hydro hóa CO₂. Các điều kiện khử: 1 atm (101,3kPa), tốc độ dòng H₂ tinh khiết (25ml/phút), và nhiệt độ 350°C trong 8 giờ. Các điều kiện phản ứng: tỷ lệ H₂/CO₂ = 3,0, nhiệt độ 320°C, áp suất 1,0-5,0MPa, và vận tốc GHSV: 2000ml/(giờ.g_{cat}). Tiến hành đánh giá mức độ ảnh hưởng của áp suất phản ứng đối với chất xúc tác Fe-Na/Zeolit để hydro hóa CO₂, các kết quả (Bảng 4) cho thấy rằng khi tăng áp suất từ 1,0 đến 5,0MPa, tỷ lệ chuyển hoá CO₂ tăng lên và hàm lượng hydrocacbon của phần cất xăng trong các hydrocacbon tăng lên trước khi áp suất đạt 3,0MPa và sau đó giảm đi, và tính chọn lọc với CO giảm đi. Chất xúc tác này có tính năng xúc tác rất tốt để hydro hóa CO₂ thành hydrocacbon của phần cất xăng ở áp suất đánh giá.

Bảng 4: mức độ ảnh hưởng của áp suất phản ứng đối với chất xúc tác FeNa/HZSM-5(150) để hydro hóa CO₂

P (MPa)	Conv. CO ₂ (%)	Selec. CO (%)	Sự phân bố hydrocacbon (C-% mol)				O/P	i-C ₅ /n-C ₅
			CH ₄	C ₂ ~C ₄	C ₅ ~C ₁₁	C ₁₂ +		
1,0	31,2	24,3	8,9	28,4	60,7	2,0	0,4	3,8
2,0	33,8	16,5	9,5	24,4	63,2	2,9	0,2	3,5
3,0	38,6	10,4	8,5	21,0	69,8	0,8	0,2	3,3
4,0	40,7	8,0	10,4	22,9	65,9	0,8	0,2	3,2
5,0	42,2	7,1	12,7	24,8	61,4	1,2	0,1	3,1

Ví dụ 5

Cân lần lượt 0,5g Na/Fe₃O₄ và 0,5g HZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃= 150), là các chất điều chế được trong ví dụ 1. Trộn đều chúng để tạo ra 1g chất xúc tác lai dạng hạt dùng cho phản ứng hydro hóa CO₂. Các điều kiện khử: áp suất 1 atm (101,3kPa), tốc độ dòng H₂ tinh khiết (25ml/phút), và nhiệt độ 350°C trong 8 giờ. Các điều kiện phản ứng: tỷ lệ H₂/CO₂ = 3,0, nhiệt độ 320°C, áp suất 3,0MPa, và vận tốc GHSV: 1000-10000ml/(giờ·g_{cat}). Tiến hành đánh giá mức độ ảnh hưởng của vận tốc GHSV của nguyên liệu phản ứng của đối với chất xúc tác Fe-Na/Zeolit để hydro hóa CO₂, các kết quả (Bảng 5) cho thấy rằng khi tăng vận tốc GHSV từ 1000 lên 10000ml/(giờ·g_{cat}), tỷ lệ chuyển hoá CO₂ giảm đi và hàm lượng hydrocacbon của phần cất xăng trong các hydrocacbon tăng lên trước khi vận tốc đạt 4000ml/(giờ·g_{cat}) và sau đó giảm đi. Đối với chất xúc tác lai, tỷ lệ chuyển hoá CO₂ cao (28,7%) và hàm lượng C₅₋₁₁ hydrocacbon cao (63,3%) khi vận tốc GHSV của nguyên liệu bằng 10000ml/(giờ·g_{cat}).

Bảng 5: mức độ ảnh hưởng của vận tốc GHSV của nguyên liệu đối với chất xúc tác FeNa/HZSM-5(150) để hydro hóa CO₂

GHSV (ml·g ⁻¹ ·giờ ⁻¹)	Conv. CO ₂ (%)	Selec. CO (%)	Sự phân bố hydrocacbon (C-mol %)				O/P	i-C ₅ /n-C ₅
			CH ₄	C ₂ ~C ₄	C ₅ ~C ₁₁	C ₁₂ +		
1000	43,1	9,4	10,5	25,4	63,4	0,7	0,1	3,9
2000	37,2	11,2	8,3	21,3	69,7	0,7	0,1	3,5
4000	33,2	17,0	7,8	19,0	72,1	1,1	0,2	3,0
6000	31,7	19,0	8,0	20,2	70,4	1,5	0,3	2,7
8000	30,3	22,3	8,2	20,6	69,2	2,0	0,5	2,5
10000	28,7	25,0	8,4	21,4	68,0	2,2	0,7	2,3

Ví dụ 6

Cân lần lượt 0,5g Na/Fe₃O₄ và 0,5g HZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃= 150), là các chất điều chế được trong ví dụ 1. Trộn đều chúng để tạo ra 1g chất xúc tác lai dạng hạt dùng cho phản ứng hydro hóa CO₂. Các điều kiện khử: áp suất 1 atm (101,3kPa), tốc độ dòng H₂ tinh khiết (25ml/phút), và nhiệt độ 350°C trong 8 giờ. Các điều kiện phản ứng: tỷ lệ H₂/CO₂ = 1,0-6,0, nhiệt độ 320°C, áp suất 3,0MPa, và vận tốc GHSV: 2000ml/(giờ·g_{cat}). Tiến hành đánh giá mức độ ảnh hưởng của tỷ lệ H₂/CO₂ trong

nguyên liệu đối với chất xúc tác Fe-Na/Zeolit để hydro hóa CO₂, các kết quả (Bảng 6) cho thấy rằng khi tăng tỷ lệ H₂/CO₂ từ 1,0 lên 6,0, tỷ lệ chuyển hoá CO₂ tăng lên rõ ràng, hàm lượng hydrocacbon của phần cất xăng trong các hydrocacbon duy trì ở mức cao trong khoảng tỷ lệ H₂/CO₂ được đánh giá.

Bảng 6: mức độ ảnh hưởng của tỷ lệ H₂/CO₂ trong nguyên liệu đối với chất xúc tác FeNa/HZSM-5(150) để hydro hóa CO₂

Tỷ lệ H ₂ /CO ₂	Conv. CO ₂ (%)	Selec. CO (%)	Sự phân bố hydrocacbon (C-mol %)				O/P	i-C ₅ /n-C ₅
			CH ₄	C ₂ ~C ₄	C ₅ ~C ₁₁	C ₁₂ +		
1,0	22,0	17,6	4,3	19,5	75,0	1,2	0,1	3,4
2,0	27,1	16,5	6,5	20,3	72,3	1,0	0,1	3,4
3,0	36,0	13,1	8,6	20,8	70,0	0,7	0,1	3,4
4,0	45,0	9,7	10,5	21,3	68,0	0,2	0,1	3,4
5,0	53,1	7,4	11,5	21,4	66,7	0,4	0,1	3,4
6,0	59,5	5,7	12,9	22,2	64,6	0,3	0,1	3,4

Ví dụ 7

Cân 0,72g Ga(NO₃)₃•9H₂O và hòa tan vào 7,2ml nước đã loại ion để tạo ra dung dịch Ga(NO₃)₃; sau đó, cân 6,0g HZSM-5(SiO₂/Al₂O₃=150) và tắm dung dịch Ga(NO₃)₃ nêu trên. Sau khi khuấy, để yên 12 giờ, sấy khô ở nhiệt độ 60°C, nung ở nhiệt độ 500°C trong 4 giờ, thu được zeolit được cải biến bằng Ga sau khi nghiền, tạo viên, và rây. Phương pháp điều chế zeolit được cải biến bằng kim loại khác (MZSM-5) tương tự với phương pháp điều chế Ga-ZSM-5.

Cân lần lượt 0,5g Na/ Fe₃O₄ điều chế được trong ví dụ 1 và 0,5g MZSM-5 2% như điều chế được. Trộn đều chúng để tạo ra 1g chất xúc tác lai dạng hạt dùng cho phản ứng hydro hóa CO₂. Các điều kiện khử: áp suất 1 atm (101,3kPa), tốc độ dòng H₂ tinh khiết (25ml/phút), và nhiệt độ 350°C trong 8 giờ. Các điều kiện phản ứng: tỷ lệ H₂/CO₂ = 3,0, nhiệt độ 320°C, áp suất 3,0MPa, và vận tốc GHSV: 4000ml/(giờ·g_{cat}). Tiến hành đánh giá mức độ ảnh hưởng của sự cải biến HZSM-5 bằng kim loại đối với chất xúc tác Fe-Na/Zeolit để hydro hóa CO₂, các kết quả (Bảng 7) cho thấy rằng sự cải biến HZSM-5 zeolit bằng kim loại ảnh hưởng rất ít đến sự chuyển hoá CO₂ nhưng có ảnh hưởng rõ ràng đến thành phần của sản phẩm, hàm lượng hydrocacbon của phần

cắt xăng trong các hydrocacbon giảm đi ở mức độ khác nhau khi cải biến bằng kim loại khác nhau.

Bảng 7: mức độ ảnh hưởng của sự cải biến HZSM-5 bằng kim loại đối với chất xúc tác FeNa/HZSM-5(150) để hydro hóa CO₂

M	Conv. CO ₂ (%)	Selec. CO (%)	Sự phân bố hydrocacbon (C- % mol)				O/P	i-C ₅ /n-C ₅
			CH ₄	C ₂ ~C ₄	C ₅ ~C ₁₁	C ₁₂ +		
--- ^a	33,6	15,2	7,9	18,4	73,0	0,7	0,1	3,0
Mo	33,6	16,8	7,9	18,8	72,4	0,9	0,1	2,9
Cr	35,0	14,3	8,4	20,5	70,9	0,2	0,4	2,5
La	35,7	13,8	8,6	20,7	70,6	0,1	0,5	2,3
Ga	35,6	14,0	7,9	20,2	70,1	1,8	0,1	3,4
Zn	35,0	13,9	8,6	22,8	68,1	0,4	1,3	1,8
Cu	35,9	13,6	8,1	24,1	67,7	0,1	0,2	3,0
Co	34,4	12,0	22,0	44,4	33,5	0,1	0,0	1,2

^a zeolit không được cải biến

Ví dụ 8

Cân lần lượt 0,5g Na/Fe₃O₄ và 0,5g HZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃= 150), là các chất điều chế được trong ví dụ 1. Nạp Na/Fe₃O₄ và HZSM-5 vào lò phản ứng theo thứ tự: lớp chất xúc tác trên cơ sở sắt, và lớp zeolit, trong đó lớp chất xúc tác trên cơ sở sắt ở gần cửa nạp nguyên liệu, có một lớp ngăn cách chứa cát thạch anh trơ ở giữa lớp chất xúc tác trên cơ sở sắt và lớp zeolit. Sau đó, tiến hành thử nghiệm tính ổn định xúc tác của phản ứng hydro hóa CO₂ với lò phản ứng có chất xúc tác lai. Các điều kiện khử: 1 atm (101,3kPa), tốc độ dòng H₂ tinh khiết (25ml/phút), và nhiệt độ 350°C trong thời gian 8 giờ. Các điều kiện phản ứng: tỷ lệ H₂/CO₂ = 3,0, nhiệt độ 320°C, áp suất 3,0 MPa, và vận tốc GHSV: 4000ml/(giờ.g_{cat}). Các kết quả (Bảng 8) cho thấy rằng việc nạp chất xúc tác lai có các tính năng hydro hóa CO₂ rất tốt trong khoảng thời gian 1000 giờ phản ứng, không phát hiện thấy sự bất hoạt rõ ràng của chất xúc tác lai này. Phân tích thành phần của các sản phẩm xăng (Bảng 9) cho thấy rằng các hydrocacbon của phần cắt xăng chủ yếu bao gồm các isoparafin và chất thơm, hàm lượng olefin trong xăng thấp, thành phần của sản phẩm xăng đáp ứng yêu cầu của tiêu chuẩn xăng V-Trung Quốc.

Bảng 8: kết quả thử nghiệm tính ổn định xúc tác trong 1000 giờ của chất xúc tác FeNa/HZSM-5(150) với phương pháp nạp chất xúc tác nhiều lớp để hydro hóa CO₂

Thời gian thử nghiệm (giờ)	Conv. CO ₂ (%)	Selec. CO (%)	Sự phân bố hydrocacbon (C-mol %)				O/P	i-C ₅ /n-C ₅
			CH ₄	C ₂ ~C ₄	C ₅ ~C ₁₁	C ₁₂ +		
4	33,2	14,6	9,3	24,0	66,2	0,5	0,1	3,3
100	32,2	14,9	8,8	22,4	67,7	1,1	0,1	3,1
200	29,6	17,5	8,8	21,9	67,6	1,6	0,1	3,1
300	28,1	18,1	9,6	23,0	66,4	1,1	0,1	3,2
400	27,4	19,0	9,7	23,2	65,9	1,2	0,1	3,2
500	27,5	18,7	10,0	23,7	65,3	1,0	0,2	3,2
600	27,0	19,2	10,1	24,4	65,0	0,5	0,2	3,1
700	27,3	18,9	10,1	24,1	65,1	0,7	0,2	3,1
800	26,8	19,6	10,1	24,2	64,9	0,8	0,2	3,1
900	26,7	19,9	10,1	24,5	64,5	0,8	0,2	3,1
1000	26,8	19,8	10,2	24,6	64,3	0,9	0,2	3,1

Bảng 9: thành phần của sản phẩm xăng khi thử nghiệm trong 1000 giờ

Hydrocacbon của phần cất xăng	Hàm lượng (C- % mol)
Parafin mạch thẳng	8,0
Olefin	5,4
Isoparafin	44,0
Xyclan	12,6
Chất thơm	30,0

Theo phương pháp hydro hóa CO₂ thành xăng theo sáng chế, có thể đạt được hiệu suất chuyển hoá CO₂ một lần là cao hơn 33%, trong các sản phẩm hydrocacbon, tính chọn lọc với metan thấp hơn 8%, tính chọn lọc với C₅₋₁₁ hydrocacbon của phần cất xăng là cao hơn 70%, và các sản phẩm xăng có chỉ số octan cao chủ yếu bao gồm isoparafin và chất thơm. Đây là phương pháp mới để sản xuất xăng từ cacbon dioxit trong lĩnh vực này.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất trực tiếp hydrocacbon của phần cất xăng bằng cách hydro hóa cacbon dioxit, phương pháp này bao gồm bước chuyển hóa dòng khí chứa cacbon dioxit và hydro thành hydrocacbon của phần cất xăng với sự có mặt của chất xúc tác đa chức, trong đó chất xúc tác đa chức bao gồm thành phần thứ nhất là chất xúc tác trên cơ sở sắt để hydro hóa cacbon dioxit và thành phần thứ hai là ít nhất một hoặc hai loại zeolit tùy ý được cải biến bằng kim loại; và tỷ lệ khối lượng của thành phần thứ nhất với thành phần thứ hai nằm trong khoảng từ 1:10 đến 10:1, và thành phần thứ nhất và thành phần thứ hai được trộn lẫn theo phương pháp bất kỳ trong số ba phương pháp sau :

(1) phương pháp trộn bột bao gồm các bước: nghiền và trộn lẫn bột của chất xúc tác trên cơ sở sắt và zeolit với tỷ lệ khối lượng cần thiết của chất xúc tác trên cơ sở sắt với zeolit, tạo viên, tán nhỏ, và rây để thu được chất xúc tác đa chức;

(2) phương pháp trộn hạt bao gồm các bước: tạo viên từ bột chất xúc tác trên cơ sở sắt và bột zeolit, tán nhỏ và rây; trộn đều các hạt chất xúc tác trên cơ sở sắt và zeolit đã rây với tỷ lệ khối lượng cần thiết của chất xúc tác trên cơ sở sắt với zeolit để thu được chất xúc tác đa chức;

(3) phương pháp nạp chất xúc tác nhiều lớp bao gồm các bước: nạp chất xúc tác vào bình phản ứng theo thứ tự gồm lớp chất xúc tác trên cơ sở sắt và lớp zeolit, trong đó lớp chất xúc tác trên cơ sở sắt ở gần cửa nạp nguyên liệu và lớp zeolit ở xa cửa nạp nguyên liệu; trong đó giữa lớp chất xúc tác trên cơ sở sắt và lớp zeolit có lớp ngăn cách tùy ý, lớp này chứa chất trơ; và trong đó tỷ lệ khối lượng của lớp ngăn cách với chất xúc tác đa chức nằm trong khoảng từ 0,01 đến 10.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó bước chuyển hóa được tiến hành trong các điều kiện sau: nhiệt độ nằm trong khoảng từ 250 đến 450°C, áp suất nằm trong khoảng từ 0,01 đến 10,0MPa, vận tốc thể tích dòng khí trên giờ nằm trong khoảng từ 500 đến 50000ml/((giờ·g_{cat}), tỷ lệ mol của hydro với cacbon dioxit trong dòng khí nằm trong khoảng từ 0,5 đến 8,0.

3. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chất xúc tác trên cơ sở sắt để hydro hóa cacbon dioxit chứa thành phần chính là Fe_3O_4 , và tùy ý, chất trợ xúc tác là oxit được chọn từ nhóm bao gồm natri oxit, kali oxit, mangan oxit, đồng oxit, ziricon oxit, vanadi oxit, kẽm oxit, xeri oxit, và hỗn hợp của chúng, với lượng không quá 30% trọng lượng.

4. Phương pháp theo điểm 1, trong đó các zeolit được chọn từ nhóm bao gồm ZSM-5, ZSM-22, ZSM-23, Y, Beta, MOR, MCM-22, và hỗn hợp của chúng, và kim loại được chọn từ nhóm bao gồm Mo, Zn, Rh, Ru, Ga, Cr, Co, Ni, Na, Cu, Pd, Pt, La và hỗn hợp của chúng, với lượng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 20% trọng lượng.

5. Phương pháp theo điểm 1, trong đó phương pháp này bao gồm bước tạo ra thành phần chất xúc tác trên cơ sở sắt để hydro hóa CO_2 bằng một trong ba phương pháp điều chế sau:

A. phương pháp tổng hợp trong một bình, bao gồm các bước sau:

(1) trộn lẫn và hòa tan muối Fe(II) dễ tan và muối Fe(III) dễ tan để tạo ra dung dịch muối-I; hoặc trộn lẫn và hòa tan muối Fe(II) dễ tan, muối Fe(III) , và muối của chất trợ xúc tác dễ tan để tạo ra dung dịch muối-II; trong đó trong dung dịch muối-I hoặc dung dịch muối-II, nồng độ Fe(III) nằm trong khoảng từ 0,05 đến 1 mol/l, và cho thêm dung dịch HCl có nồng độ HCl nằm trong khoảng từ 5 đến 12,1 mol/l vào dung dịch muối-I hoặc dung dịch-II để điều chỉnh độ pH nằm trong khoảng từ 0 đến 3; tỷ lệ mol của Fe(III) với Fe(II) trong các dung dịch muối I và II là 2: (1-3);

trong đó muối Fe(II) và Fe(III) dễ tan là các hợp chất muối tan được trong nước, và muối của chất trợ xúc tác dễ tan là hợp chất muối tan được trong nước;

(2) cho thêm nhỏ giọt dung dịch kiềm vào dung dịch muối I hoặc dung dịch muối II thu được từ bước (1) để điều chỉnh độ pH từ mức nằm trong khoảng từ 0 đến 3 đến mức nằm trong khoảng từ 9 đến 12; và để dung dịch này lão hóa trong thời gian từ 1 đến 5 giờ sau khi điều chỉnh xong; trong đó dung dịch kiềm là dung dịch có thể điều chỉnh độ pH của dung dịch muối I hoặc dung dịch muối II; nồng độ dung dịch kiềm nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10mol/l;

(3) tách các chất kết tủa ra khỏi dung dịch thu được trong bước (2) bằng cách hấp phụ bằng từ tính, ly tâm hoặc lọc hút, và sau đó rửa toàn bộ các chất kết tủa bằng

nước cất, làm khô, và tùy ý nung ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 200 đến 600°C trong thời gian từ 2 đến 10 giờ để thu được chất xúc tác trên cơ sở sắt;

B. phương pháp tổng hợp trong một bình, bao gồm các bước sau:

(1) trộn lẫn và hòa tan muối Fe(II) dễ tan và muối Fe(III) dễ tan để tạo ra dung dịch muối, trong đó trong dung dịch muối, nồng độ Fe(III) nằm trong khoảng từ 0,05 đến 1 mol/l, và cho thêm dung dịch HCl có nồng độ HCl nằm trong khoảng từ 5 đến 12,1 mol/l vào dung dịch muối để điều chỉnh độ pH nằm trong khoảng từ 0 đến 3; tỷ lệ mol của Fe(III) với Fe(II) trong dung dịch muối là 2: (1-3);

(2) cho thêm nhỏ giọt dung dịch kiềm được mô tả trong phương pháp A vào dung dịch muối thu được từ bước (1) để điều chỉnh độ pH của dung dịch muối ở mức nằm trong khoảng từ 0 đến 3 đến mức nằm trong khoảng từ 9 đến 12; và để dung dịch đã điều chỉnh hóa già trong thời gian từ 1 đến 5 giờ;

(3) sau phản ứng trong bước (2), tách chất kết tủa ra khỏi dung dịch thu được trong bước (2) bằng cách hấp phụ bằng từ tính, ly tâm hoặc lọc hút, rửa sạch hoàn toàn chất kết tủa này bằng nước cất, trong đó hàm lượng cặn Na hoặc K được kiểm soát bằng cách kiểm soát thời gian và lượng nước dùng để rửa; và làm khô chất kết tủa đã rửa, tùy ý nung ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 200 đến 600°C trong thời gian từ 2 đến 10 giờ để thu được chất xúc tác trên cơ sở sắt cùng với chất trợ xúc tác Na hoặc K;

C. trước tiên, tổng hợp Fe₃O₄ bằng cách đồng kết tủa, và sau đó cho thêm chất trợ xúc tác bằng cách tẩm:

(1) trộn lẫn và hòa tan muối Fe(II) và muối Fe(III) dễ tan để tạo ra dung dịch muối, trong đó trong dung dịch muối, nồng độ Fe(III) nằm trong khoảng từ 0,05 đến 1 mol/l, cho thêm dung dịch HCl có nồng độ HCl nằm trong khoảng từ 5 đến 12,1 mol/l vào dung dịch muối để điều chỉnh độ pH đến mức nằm trong khoảng từ 0 đến 3; tỷ lệ mol của Fe(III) với Fe(II) trong dung dịch muối là 2: (1-3);

(2) cho thêm nhỏ giọt dung dịch kiềm được mô tả trong phương pháp A vào dung dịch muối thu được từ bước (1) để điều chỉnh độ pH của dung dịch muối ở mức nằm trong khoảng từ 0 đến 3 đến mức nằm trong khoảng từ 9 đến 12; để cho dung dịch muối hóa già trong thời gian từ 1 đến 5 giờ sau khi điều chỉnh xong;

(3) sau phản ứng trong bước (2), tách chất kết tủa ra khỏi các dung dịch muối bằng cách hấp phụ bằng từ tính, ly tâm hoặc lọc hút, và rửa sạch hoàn toàn chất kết tủa bằng nước cất, và làm khô để tạo ra thành phần có hoạt tính Fe₃O₄;

(4) tổng hợp chất xúc tác từ hỗn hợp của thành phần có hoạt tính Fe_3O_4 và muối của chất trợ xúc tác bằng cách tẩm theo quy trình như được mô tả dưới đây: tính khối lượng muối của chất trợ xúc tác để xác định hàm lượng chất trợ xúc tác cần thiết, và điều chế dung dịch muối của chất trợ xúc tác, tẩm Fe_3O_4 như thu được bằng dung dịch muối của chất trợ xúc tác bằng cách tẩm thể tích tương đương, và khuấy, để yên, làm khô, và nung ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 200 đến 600°C trong thời gian từ 2 đến 10 giờ để thu được chất xúc tác trên cơ sở sắt.

6. Phương pháp theo điểm 1, trong đó sự cải biến zeolit được tiến hành theo một trong số các phương pháp sau để mang thành phần kim loại:

(1) phương pháp tẩm thể tích tương đương bao gồm các bước: tính khối lượng theo lý thuyết của muối kim loại để xác định hàm lượng kim loại cần thiết, điều chế dung dịch muối kim loại; trong đó muối kim loại này là một, hai hoặc nhiều muối trong số các muối sau: muối nitrat, clorua, bromua, axetat, axetylaxetonat, xitrat và oxalat; tẩm zeolit cần được cải biến bằng dung dịch muối như điều chế được bằng cách tẩm thể tích tương đương, và khuấy, để yên, làm khô, và nung ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 300 đến 700°C trong thời gian từ 2 đến 10 giờ để thu được zeolit được cải biến;

(2) phương pháp trao đổi ion bao gồm các bước: tính khối lượng theo lý thuyết của muối kim loại để xác định hàm lượng kim loại cần thiết, điều chế dung dịch muối kim loại; muối kim loại này là một, hai hoặc nhiều muối trong số các muối sau: muối nitrat, clorua, bromua, axetat, axetylaxetonat, xitrat và oxalat; trộn lẫn zeolit cần được cải biến với dung dịch muối kim loại như điều chế được với tỷ lệ khối lượng của chất rắn với dung dịch là 1: (10-200), và trao đổi ion trong thời gian từ 2 đến 24 giờ, và rửa bằng nước, làm khô, nung ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 300 đến 700°C trong thời gian từ 2 đến 10 giờ để thu được zeolit được cải biến bằng kim loại.

7. Phương pháp theo điểm 1, trong đó dòng khí bao gồm khí chứa cacbon dioxit được chọn từ nhóm bao gồm khí thải công nghiệp, khí xả từ xe ô tô, khí xả từ việc đốt than, cacbon dioxit trong khí quyển hoặc nước biển, và hỗn hợp của chúng.

8. Phương pháp theo điểm 1, trong đó tỷ lệ khối lượng của thành phần thứ nhất

với thành phần thứ hai nằm trong khoảng từ 1:3 đến 3:1.

9. Phương pháp theo điểm 3, trong đó chất xúc tác trên cơ sở sắt chứa chất trợ xúc tác là oxit với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 10% trọng lượng.

10. Phương pháp theo điểm 4, trong đó các zeolit là một hoặc nhiều thành phần trong số ZSM-5 với tỷ lệ mol của SiO_2 với Al_2O_3 nằm trong khoảng từ 20 đến 350, và MCM-22 với tỷ lệ mol của SiO_2 với Al_2O_3 nằm trong khoảng từ 20 đến 200.

11. Phương pháp theo điểm 4, trong đó zeolit chứa kim loại với lượng nằm trong khoảng từ 5% đến 10% trọng lượng.

12. Phương pháp theo điểm 5, trong đó muối Fe(II) và Fe(III) dễ tan là các hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm các muối clorua, nitrat, axetat, và hỗn hợp của chúng.

13. Phương pháp theo điểm 5, trong đó muối của chất xúc tác dễ tan là muối được chọn từ nhóm bao gồm các muối clorua, nitrat, axetat, và hỗn hợp của chúng.

14. Phương pháp theo điểm 5 trong đó dung dịch kiềm được chọn từ các dung dịch NaOH , KOH , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , K_2CO_3 , KHCO_3 , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, RCOONa , RCOOK , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, và hỗn hợp của chúng.

15. Phương pháp theo điểm 14, trong đó trong hợp chất RCOOK và RCOONa , R là nhóm metyl, etyl, hoặc phenyl.

16. Phương pháp theo điểm 7, trong đó hai thành phần của chất xúc tác đa chức được trộn bằng phương pháp trộn hạt hoặc phương pháp nạp chất xúc tác nhiều lớp.

17. Phương pháp sản xuất trực tiếp hydrocacbon của phân cắt xăng bằng cách hydro hóa cacbon dioxid bao gồm các bước:

a) tạo ra chất xúc tác đa chức chứa chất xúc tác trên cơ sở sắt để hydro hóa

cacbon dioxit làm thành phần thứ nhất và ít nhất một hoặc hai loại zeolit tùy ý được cải biến bằng kim loại làm thành phần thứ hai, trong đó tỷ lệ khối lượng của thành phần thứ nhất với thành phần thứ hai nằm trong khoảng từ 1:10 đến 10:1, và chất xúc tác trên cơ sở sắt để hydro hóa cacbon dioxit chứa Fe_3O_4 làm thành phần chính;

b) tải chất xúc tác đa chức thu được trong bước a) vào bình phản ứng; và

c) nạp dòng khí chứa cacbon dioxit và hydro vào bình phản ứng đã được tải chất xúc tác đa chức trong bước b) để chuyển hóa dòng khí này thành phân cắt xăng.

18. Phương pháp theo điểm 17, trong đó chất xúc tác trên cơ sở sắt để hydro hóa cacbon dioxit chứa $\text{Na/Fe}_3\text{O}_4$, và thành phần thứ hai là HZSM-5.