



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

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

(11)



1-0034445

(51)^{2017.01} C01B 3/26; C01B 15/00; C01B 3/02; (13) B
C21B 15/00; C01B 3/28; C01B 32/205;
B01J 23/745; C01B 3/24

(21) 1-2017-04210

(22) 31/03/2016

(86) PCT/AU2016/000115 31/03/2016

(87) WO/2016/154666 06/10/2016

(30) 2015901175 31/03/2015 AU

(45) 26/12/2022 417

(43) 26/02/2018 359A

(73) HAZER GROUP LIMITED (AU)

Level 9, 99 St Georges Terrace, Perth, Western Australia 6000, Australia.

(72) CORNEJO, Andrew (AU); CHUA, Hui Tong (SG).

(74) Công ty TNHH Quốc tế D&N (D&N INTERNATIONAL CO.,LTD.)

(54) QUY TRÌNH SẢN XUẤT HYDRO VÀ CACBON GRAPHIT TỪ
HYDROCACBON

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất hydro và cacbon graphit từ khí hydrocacbon bao gồm: cho chất xúc tác tiếp xúc ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 600°C đến 1000°C với khí hydrocacbon để chuyển hóa có xúc tác ít nhất một phần khí hydrocacbon này thành hydro và cacbon graphit, trong đó chất xúc tác này là sắt oxit hàm lượng thấp. Sáng chế cũng đề cập đến phương pháp làm giàu quặng chứa sắt xúc tác, phương pháp này bao gồm cho quặng chứa sắt xúc tác tiếp xúc ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 600°C đến 1000°C với khí hydrocacbon để tạo ra dạng kim loại phủ cacbon.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

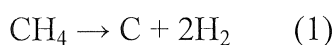
Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất hydro và cacbon graphit.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Hydro có nhiều ứng dụng trong thương mại, như làm chất thay thế cho nhiên liệu trong động cơ đốt trong mà sạch và thân thiện với môi trường. Cacbon, hoặc cụ thể hơn là graphit, được coi là nguyên liệu then chốt trong thị trường công nghệ xanh đang nổi lên. Nó đã thể hiện là hữu dụng trong dự trữ năng lượng, thiết bị dẫn điện, chất mang xúc tác, chất phụ gia bôi trơn và thiết bị điện tử hiện đại. Tất cả các tài liệu viện dẫn đến cacbon trong patent này đề cập đến dạng graphit của cacbon, do đó các thuật ngữ này được sử dụng thay thế cho nhau trong toàn bộ bản mô tả này.

Các phương pháp thông dụng để sản xuất hydro từ nhiên liệu hóa thạch tuy nhiên lại sinh ra cacbon dioxit (trùng chính khí tự nhiên bằng hơi nước và khí hóa than) là chất có hại cho môi trường.

Khí tự nhiên có thể được crackinh có xúc tác thành cả khí hydro và cacbon rắn theo phương trình phản ứng (1).



Trong quy trình này, cacbon lắng đọng lên trên bề mặt của chất xúc tác và khí hydro thoát ra. Có nhiều chất xúc tác đã biết cho quy trình này, bao gồm kim loại quý và chất xúc tác trên nền cacbon.

Trong khi quy trình trên đã được biết đến, nó chưa được khai thác về mặt thương mại vì một số lý do kinh tế. Điều này chủ yếu liên quan đến các chi phí cho chất xúc tác cơ bản, cả về chi phí ban đầu, cũng như chi phí tái chế và tái tạo chất xúc tác. Đa số các nhà nghiên cứu trong lĩnh vực này đã sử dụng chất xúc tác đắt tiền và được hỗ trợ phức tạp mà, mặc dù chúng có hoạt tính xúc tác và hiệu suất sản phẩm cao, dẫn đến chi phí quay vòng chất xúc tác rất cao. Các chi phí này là một rào cản đáng kể để thương mại hóa việc sử dụng các chất xúc tác này. Có một nhu cầu lớn về quy trình và chất xúc tác cải tiến và mới để chuyển hóa có xúc tác các hydrocacbon thành hydro và cacbon rắn một cách ổn định và có giá trị thương mại.

Bản luận trên về tình trạng kỹ thuật chỉ nhằm để hiểu rõ hơn sáng chế. Cần phải hiểu rõ rằng phần bản luận này không phải là sự công nhận hoặc thừa nhận rằng nguyên liệu bất kỳ được đề cập đến là một phần của kiến thức chung tổng quát tại Úc tại thời điểm là ngày ưu tiên của đơn sáng chế này.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Theo khía cạnh rộng nhất, sáng chế đề xuất quy trình sản xuất hydro và cacbon graphit từ khí hydrocacbon. Cụ thể, sáng chế đề xuất quy trình chuyển hóa có xúc tác khí hydrocacbon thành hydro và cacbon graphit bằng chất xúc tác hàm lượng thấp.

Trong toàn bộ bản mô tả, trừ khi ngữ cảnh yêu cầu khác, thuật ngữ "hàm lượng thấp" sẽ được hiểu hàm ý là nguyên liệu này không được tổng hợp. Như được hiểu bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này, nguyên liệu tổng hợp được tạo ra bởi phản ứng hóa học từ nguyên liệu tiền chất. Kỹ thuật tổng hợp chuẩn cho các chất xúc tác không bao gồm bởi sáng chế là, ví dụ, tẩm các yếu tố xúc tác cỡ nano lên trên chất giá nền trơ. Trong khi thuật ngữ "hàm lượng thấp" không bao gồm các nguyên liệu có trong tự nhiên, không nên hiểu là nó không bao gồm các nguyên liệu đã trải qua các quy trình làm giàu vật lý như nghiền và rây hoặc phân loại.

Trong toàn bộ bản mô tả, trừ khi được nêu khác, tất cả áp suất được nêu ở đơn vị bar (áp suất áp kế), với mức 0 bar (0Mpa) là áp suất khí quyển.

Theo sáng chế, sáng chế đề xuất quy trình sản xuất hydro và cacbon graphit từ khí hydrocacbon bao gồm:

cho chất xúc tác tiếp xúc ở nhiệt độ nằm trong khoảng 600°C đến 1000°C với khí hydrocacbon để chuyển hóa có xúc tác ít nhất một phần khí hydrocacbon thành hydro và cacbon graphit,

trong đó chất xúc tác là sắt oxit hàm lượng thấp.

Tốt hơn là, áp suất là cao hơn áp suất khí quyển.

Theo một khía cạnh của sáng chế, bước:

cho chất xúc tác tiếp xúc ở nhiệt độ nằm trong khoảng 600°C đến 1000°C với khí hydrocacbon để chuyển hóa có xúc tác ít nhất một phần khí hydrocacbon thành hydro và cacbon graphit,

cụ thể hơn bao gồm các bước:

khử ít nhất một phần sắt oxit thành sắt;

phân hủy khí hydrocacbon để tạo ra khí hydro và chất trung gian sắt carbua; và

làm lắng cacbon graphit trên bề mặt của sắt.

Theo một khía cạnh của sáng chế, bước cho chất xúc tác tiếp xúc ở nhiệt độ nằm trong khoảng 600°C đến 1000°C với khí hydrocacbon được thực hiện ở áp suất nằm trong khoảng từ 0 bar (0Mpa) đến 100 bar (10Mpa). Tốt hơn là, bước cho chất xúc tác tiếp xúc ở nhiệt độ nằm trong khoảng 600°C đến 1000°C với khí hydrocacbon được thực hiện ở áp suất nằm trong khoảng từ 0 bar (0Mpa) đến 50 bar (5Mpa). Tốt hơn nữa là, bước cho chất xúc tác tiếp xúc ở nhiệt độ nằm trong khoảng 600°C đến 1000°C với khí hydrocacbon được thực hiện ở áp suất nằm trong khoảng từ 0 bar (0Mpa) đến 20 bar (2Mpa). Tốt hơn nữa là, bước cho chất xúc tác tiếp xúc ở nhiệt độ nằm trong khoảng 600°C đến 1000°C với khí hydrocacbon được thực hiện ở áp suất nằm trong khoảng từ 2 bar (0,2Mpa) đến 10 bar (1Mpa).

Theo một khía cạnh của sáng chế, bước:

cho chất xúc tác tiếp xúc ở nhiệt độ nằm trong khoảng 600°C đến 1000°C với khí hydrocacbon để chuyển hóa có xúc tác ít nhất một phần khí hydrocacbon thành hydro và cacbon graphit,

tốt hơn là được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 700°C đến 950°C.

Theo khía cạnh thứ hai của sáng chế, bước:

cho chất xúc tác tiếp xúc ở nhiệt độ nằm trong khoảng 600°C đến 1000°C với khí hydrocacbon để chuyển hóa có xúc tác ít nhất một phần khí hydrocacbon thành hydro và cacbon graphit,

tốt hơn là được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 800°C đến 900°C.

Theo khía cạnh thứ ba của sáng chế, bước:

cho chất xúc tác tiếp xúc ở nhiệt độ nằm trong khoảng 600°C đến 1000°C với khí hydrocacbon để chuyển hóa có xúc tác ít nhất một phần khí hydrocacbon thành hydro và cacbon graphit,

tốt hơn là được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 650°C đến 750°C.

Các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng phương pháp theo sáng chế cho phép sử dụng chất xúc tác hàm lượng thấp mà vẫn thu được tỷ lệ và hiệu suất chuyển hóa cao.

Không hạn chế bởi lý thuyết, các tác giả sáng chế hiểu rằng việc sử dụng quặng sắt có thuận lợi do dạng kim loại xúc tác phản ứng phân hủy và các thành phần của quặng sẽ bộc lộ yếu tố xúc tác với khí hydrocacbon. Người nộp đơn hiểu rằng lực lắng đọng của lớp graphit trên bề mặt của thành phần xúc tác là đủ để làm gãy các hạt chất xúc tác bị phủ ra khỏi chất xúc tác, làm lộ thêm chất xúc tác sắt oxit. Chất xúc tác do đó là tự đỡ và không đòi hỏi xử lý nhiều trước khi sử dụng.

Theo một khía cạnh của sáng chế, khí hydrocacbon là metan. Tốt hơn là, khí hydrocacbon là khí tự nhiên.

Theo một khía cạnh của sáng chế, chất xúc tác được nghiền đến cỡ hạt nhỏ hơn 20mm. Tốt hơn là, chất xúc tác được nghiền đến cỡ hạt nhỏ hơn 15mm. Tốt hơn nữa là, chất xúc tác được nghiền đến cỡ hạt nhỏ hơn 10mm. Tốt hơn nữa là, chất xúc tác được nghiền đến cỡ hạt nhỏ hơn 5mm. Tốt hơn nữa là, chất xúc tác được nghiền đến cỡ hạt nhỏ hơn 1mm. Tốt hơn nữa là, chất xúc tác được nghiền đến cỡ hạt nhỏ hơn 0,5mm. Tốt hơn nữa là, chất xúc tác được nghiền đến cỡ hạt nhỏ hơn 0,1mm.

Theo một khía cạnh của sáng chế, bước cho chất xúc tác tiếp xúc ở nhiệt độ nằm trong khoảng 600°C đến 1000°C với khí hydrocacbon được tiến hành trong bình phản ứng điều áp. Tốt hơn là, bình phản ứng điều áp này được chọn từ nhóm bao gồm bình phản ứng tĩnh, động hoặc tầng sôi.

Theo một khía cạnh của sáng chế, chất xúc tác được đặt trên bề mặt gần như nằm ngang của bình phản ứng và đưa vào dòng chảy theo hướng ngang của khí hydrocacbon. Theo khía cạnh thứ hai của sáng chế, chất xúc tác được đặt lơ lửng trong bình phản ứng tầng sôi và khí hydrocacbon được cho chảy qua tầng sôi này.

Theo một khía cạnh của sáng chế, bước cho chất xúc tác tiếp xúc với khí hydrocacbon được tiến hành trong nhiều bình phản ứng điều áp bố trí liên tiếp.

Theo một khía cạnh của sáng chế, việc sắp xếp các bình phản ứng liên tiếp cho phép khí chảy từ bình phản ứng thứ nhất đến (các) bình phản ứng tiếp theo. Tốt hơn là, mỗi bình phản ứng tiếp theo trong dãy liên tiếp hoạt động ở áp suất thấp hơn so với bình phản ứng trước đó, cho phép khí di chuyển tới bình phản ứng có áp suất thấp hơn. Trong

cách bố trí liên tiếp, khí hydrocacbon chưa phản ứng bất kỳ đi tới bình phản ứng tiếp theo có áp suất thấp hơn để tiếp xúc thêm với chất xúc tác để được xử lý tiếp tục và chuyển hóa hoàn toàn hơn khí hydrocacbon thành hydro và cacbon graphit

Theo khía cạnh khác của sáng chế, việc bố trí các bình phản ứng liên tiếp cho phép chất xúc tác chảy từ bình phản ứng thứ nhất đến bình phản ứng tiếp theo. Tốt hơn là, mỗi bình phản ứng tiếp theo trong dãy liên tiếp hoạt động ở áp suất cao hơn so với bình phản ứng trước đó, cho phép chất xúc tác đi đến các bình phản ứng có áp suất cao hơn. Ở áp suất thấp, một số chất xúc tác có thể chỉ bị khử hoạt tính một phần. Trong cách bố trí liên tiếp, chất xúc tác bị khử hoạt tính một phần đi đến bình phản ứng tiếp theo có áp suất cao hơn để được tiếp xúc với khí hydrocacbon bổ sung để xử lý tiếp và tạo ra cacbon graphit tinh khiết hơn. Người nộp đơn dự tính rằng bình phản ứng tiếp theo có thể được đặt bên dưới bình phản ứng trước đó sao cho dòng chảy chất xúc tác giữa các bình phản ứng có thể được hỗ trợ bởi trọng lực. Người nộp đơn gọi đây là bố trí kiểu tầng thác.

Theo một khía cạnh của sáng chế, hai bình phản ứng điều áp được sử dụng liên tiếp.

bình phản ứng thứ nhất ở áp suất nằm trong khoảng từ 15 đến 25 bar (1,5 đến 2,5Mpa);

bình phản ứng thứ hai ở áp suất nằm trong khoảng từ 0 đến 1 bar (0 đến 0,1Mpa);

Theo khía cạnh khác của sáng chế, ba bình phản ứng điều áp được sử dụng liên tiếp. Khi ba bình phản ứng điều áp được sử dụng liên tiếp,

bình phản ứng thứ nhất ở áp suất nằm trong khoảng từ 15 đến 25 bar (1,5 đến 2,5Mpa);

bình phản ứng thứ hai ở áp suất nằm trong khoảng từ 5 đến 10 bar (0,5 đến 1Mpa);
và

bình phản ứng thứ ba ở áp suất nằm trong khoảng từ 0 đến 1 bar (0 đến 0,1Mpa).

Theo khía cạnh khác của sáng chế, bốn bình phản ứng điều áp được sử dụng liên tiếp. Khi bốn bình phản ứng điều áp được sử dụng liên tiếp,

bình phản ứng thứ nhất ở áp suất nằm trong khoảng từ 20 đến 30 bar (2 đến 3Mpa);

bình phản ứng thứ hai ở áp suất nằm trong khoảng từ 5 đến 15 bar (0,5 đến 1,5Mpa);

bình phản ứng thứ ba ở áp suất nằm trong khoảng từ 4 đến 6 bar (0,4 đến 0,6Mpa);
và

bình phản ứng thứ tư ở áp suất nằm trong khoảng từ 0 đến 1 bar (0 đến 0,1Mpa).

Theo khía cạnh khác của sáng chế, năm bình phản ứng điều áp được sử dụng liên tiếp. Khi năm bình phản ứng điều áp được sử dụng liên tiếp,

bình phản ứng thứ nhất ở áp suất nằm trong khoảng từ 25 đến 35 bar (2,5 đến 3,5 Mpa);

bình phản ứng thứ hai ở áp suất nằm trong khoảng từ 10 đến 20 bar (1 đến 2Mpa);

bình phản ứng thứ ba ở áp suất nằm trong khoảng từ 5 đến 10 bar (0,5 đến 1Mpa);

bình phản ứng thứ tư ở áp suất nằm trong khoảng từ 4 đến 6 bar (0,4 đến 0,6 Mpa); và

bình phản ứng thứ năm ở áp suất nằm trong khoảng từ 0 đến 1 bar (0 đến 0,1Mpa).

Động lực tiện ích và kinh tế của phản ứng chuyển hóa khí hydrocacbon thành hydro và cacbon graphit là động lực động học cạnh tranh và nhiệt động của bình phản ứng. Như bản luận ở trên, khí hydrocacbon phân hủy sau đó tạo ra cacbon graphit lắng phủ lên trên bề mặt của các hạt kim loại xúc tác. Sự lắng phủ này tiếp tục cho đến khi metan không còn có thể xuyên qua graphit phủ bên ngoài và tiếp xúc với chất xúc tác. Về mặt động học, phản ứng được thúc đẩy bởi áp suất phản ứng tăng, do nó cho phép metan phân tán nhiều hơn vào trong cấu trúc graphit bao ngoài bề mặt chất xúc tác hoạt động, khiến cho tỷ lệ sử dụng chất xúc tác cao hơn. Tỷ lệ sử dụng chất xúc tác tăng lên cũng khiến cho sản phẩm graphit có độ tinh khiết cao hơn. Yếu tố cạnh tranh là nhiệt động của phản ứng chứng tỏ ưu tiên là thực hiện phản ứng ở áp suất thấp hơn. Ở áp suất cao hơn, có sự gia tăng thể tích khí của các sản phẩm (2 mol hydro sinh ra trên mỗi mol metan nạp vào) khiến cho vị trí cân bằng ưu tiên dịch về phía chất phản ứng ban đầu hơn là về phía sản phẩm. Vị trí cân bằng này hạn chế tỷ lệ % metan nạp liệu có thể chuyển hóa thành hydro. Đã biết trong tình trạng kỹ thuật là giới hạn cân bằng nhiệt động (thermodynamic equilibrium limit - TEL) giảm khi áp suất của phản ứng tăng lên.

Bằng cách cung cấp nhiều bình phản ứng liên tiếp, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng động lực nhiệt động và động học cạnh tranh của phản ứng có thể được điều khiển bằng cách thay đổi áp suất của mỗi bình phản ứng tiếp theo. Điều này cho phép hoạt tính xúc tác cao ở áp suất cao mà còn tạo ra phản ứng chuyển hóa cao của khí hydrocacbon nạp liệu trong bình phản ứng có áp suất thấp hơn. Lợi ích của việc sử dụng nhiều bình phản ứng liên tiếp là cho phép sử dụng áp suất phản ứng tăng dần để làm tăng hiệu suất sản phẩm trên mỗi đơn vị chất xúc tác sử dụng (tỷ lệ sử dụng chất xúc tác) trong khi vẫn duy trì hiệu suất chuyển hóa metan cao (TEL).

Theo một khía cạnh của sáng chế trong đó sử dụng nhiều bình phản ứng liên tiếp cho phép khí chạy giữa các bình phản ứng, mỗi bình phản ứng được cung cấp chất xúc tác chưa phản ứng. Trong cách bố trí này, mỗi bình phản ứng được nạp chất xúc tác chưa phản ứng trước khi cho tiếp xúc với khí hydrocacbon. Một phần khí hydrocacbon được chuyển hóa thành hydro và cacbon graphit trong bình phản ứng có áp suất cao nhất. Bình phản ứng thứ nhất có TEL kết hợp, gây ra sự chuyển hóa kém khí hydrocacbon thành khí hydro và cacbon. Hỗn hợp khí hydrocacbon/hydro thu được di chuyển sang một hoặc nhiều bình phản ứng áp suất thấp hơn kế tiếp. Bình phản ứng có áp suất thấp hơn có TEL kết hợp cao hơn, cho phép chuyển hóa tiếp khí hydrocacbon thành khí hydro và cacbon. Khi cung cấp chất xúc tác chưa phản ứng vào trong mỗi bình phản ứng, người nộp đơn gọi cách bố trí này là hệ thống nhiều bình phản ứng áp suất khí song song (MPR khí song song).

Theo khía cạnh thứ hai của sáng chế khi sử dụng nhiều bình phản ứng liên tiếp cho phép khí chạy giữa các bình phản ứng, khí hydrocacbon chưa phản ứng được nạp vào mỗi bình phản ứng. Trong cách bố trí này, khí hydrocacbon được cho chảy liên tục qua bình phản ứng. Chất xúc tác chưa phản ứng được cung cấp vào trong bình phản ứng có áp suất thấp nhất, sau đó xảy ra phản ứng chuyển hóa có xúc tác của metan, tạo ra chất xúc tác bị khử hoạt tính một phần. Chất xúc tác bị khử hoạt tính một phần được chuyển vào trong bình phản ứng tiếp theo có áp suất cao hơn trong dãy liên tiếp để tiếp tục chuyển hóa có xúc tác metan. Áp suất cao hơn của bình phản ứng cho phép tiếp tục khử hoạt tính chất xúc tác. Việc chuyển chất xúc tác bị khử hoạt tính một phần lặp lại trong nhiều bình phản ứng có áp suất tăng dần. Khi khí hydrocacbon chưa phản ứng được cung cấp vào trong mỗi bình phản ứng, người nộp đơn gọi cách bố trí này là hệ thống nhiều bình phản ứng áp suất chất xúc tác song song (MPR chất xúc tác song song).

Theo khía cạnh thứ ba của sáng chế, nhiều bình phản ứng được bố trí liên tiếp cho phép cả khí hydrocacbon và chất xúc tác chảy giữa các bình phản ứng theo hướng ngược nhau. Trong cách bố trí này, chất xúc tác chưa phản ứng được cung cấp vào trong bình phản ứng có áp suất thấp nhất và khí hydrocacbon chưa phản ứng được cung cấp vào trong bình phản ứng có áp suất cao nhất. Chất xúc tác được di chuyển giữa các ngăn có áp suất tăng lên ngược dòng với luồng khí giữa các ngăn. Người nộp đơn gọi cách bố trí này là hệ thống nhiều bình phản ứng áp suất ngược dòng (MPR ngược dòng). Chất xúc tác bị khử hoạt tính một phần vẫn giữ được hoạt tính trong bình phản ứng áp suất cao hơn, và sản phẩm graphit thu được có độ tinh khiết cao hơn (theo % khối lượng) có giá trị cao hơn tương ứng.

Các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng cách bố trí MPR ngược dòng cho phép chuyển hóa hoàn toàn khí hydrocacbon và sản phẩm cacbon graphit có độ tinh khiết cao hơn. Do không có chất xúc tác chảy trong MPR khí song song hoặc không có khí chạy trong MPR chất xúc tác song song, thiết kế này đơn giản hơn nhiều so với MPR ngược dòng.

Theo một khía cạnh của sáng chế, quy trình được thiết lập để ưu tiên tạo ra hydro hoặc cacbon graphit có độ tinh khiết cao hơn. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này sẽ hiểu rằng, cả sản phẩm hydro và cacbon graphit luôn luôn được tạo ra với tỷ lệ không đổi là 1:3 (tỷ lệ hydro so với cacbon graphit) tính theo khối lượng như được xác định bởi phép tính hợp thức phản ứng cơ bản. Mặc dù vậy, có thể nhấn mạnh để làm tăng độ tinh khiết của một trong các sản phẩm so với các sản phẩm khác.

Theo một khía cạnh của sáng chế trong đó quy trình được điều chỉnh để ưu tiên tạo ra hydro có độ tinh khiết cao hơn, quy trình này bao gồm:

cho chất xúc tác tiếp xúc với khí hydrocacbon ở nhiệt độ nằm trong khoảng 800°C đến 900°C ở áp suất khí quyển để chuyển hóa có xúc tác ít nhất một phần khí hydrocacbon thành hydro và cacbon graphit.

Tốt hơn là, quy trình này được thực hiện trong bình phản ứng tầng sôi đơn.

Nếu hydro có độ tinh khiết cao hơn được ưu tiên thì có thể nhấn mạnh vào các điều kiện làm tăng hiệu suất chuyển hóa metan. Hydro có độ tinh khiết cao hơn trong bình phản ứng một bước, điều này thường có nghĩa là áp suất thấp hơn và nhiệt độ cao hơn, do điều kiện này cho phép chuyển hóa cao nhất theo nhiệt động. Tỷ lệ chuyển hóa

cao hơn là có chi phí cao hơn do mức tiêu thụ chất xúc tác cao hơn và graphite độ tinh khiết thấp hơn là kết quả của hiệu suất thấp hơn trên mỗi đơn vị chất xúc tác.

Theo một khía cạnh của sáng chế, trong đó quy trình được điều chỉnh ưu tiên tạo ra cacbon graphite có độ tinh khiết cao hơn, quy trình này bao gồm:

cho chất xúc tác tiếp xúc với khí hydrocacbon ở nhiệt độ nằm trong khoảng 650°C đến 950°C ở áp suất nằm trong khoảng từ 2 đến 100 bar (0,2 đến 10Mpa) để chuyển hóa có xúc tác ít nhất một phần khí hydrocacbon thành hydro và cacbon graphite.

Tốt hơn là, quy trình này được tiến hành trong bình phản ứng tầng sôi.

Nếu cacbon graphite có độ tinh khiết cao hơn được ưu tiên, thì có thể nhấn mạnh vào các điều kiện làm tăng tỷ lệ sử dụng chất xúc tác. Chất lượng của graphite là một hàm của độ tinh khiết đối với chất lẫn không phải cacbon và độ kết tinh. Cacbon graphite có độ tinh khiết cao hơn trong bình phản ứng một bước thường có nghĩa là khoảng nhiệt độ lớn hơn và áp suất cao hơn, do điều này cho phép có tỷ lệ sử dụng chất xúc tác cao nhất.

Theo khía cạnh mở rộng của sáng chế, sáng chế đề xuất phương pháp làm giàu quặng chứa kim loại xúc tác, phương pháp này bao gồm cho quặng chứa kim loại xúc tác ở nhiệt độ nằm trong khoảng 600°C đến 1000°C tiếp xúc với khí hydrocacbon để tạo ra dạng kim loại phủ cacbon.

Tốt hơn là, áp suất là cao hơn áp suất khí quyển.

Theo một khía cạnh của sáng chế, dạng kim loại phủ cacbon là dạng kim loại phủ graphite.

Theo một khía cạnh của sáng chế, bước:

cho quặng chứa kim loại xúc tác tiếp xúc ở nhiệt độ nằm trong khoảng 600°C đến 1000°C với khí hydrocacbon để tạo ra dạng kim loại phủ cacbon,

cụ thể hơn bao gồm các bước:

khử ít nhất một phần quặng chứa kim loại xúc tác thành dạng kim loại xúc tác;

phân hủy khí hydrocacbon để tạo ra khí hydro và chất trung gian kim loại carbua xúc tác; và

lắng cacbon graphite trên bề mặt của kim loại xúc tác

Không hạn chế bởi lý thuyết, người nộp đơn hiểu rằng lực kết lắng của lớp graphit trên bề mặt thành phần xúc tác là đủ để làm gãy các hạt chất xúc tác được phủ rời khỏi mạch quặng còn lại. Khi hạt chất xúc tác được phủ bị gãy, sẽ có thêm thành phần xúc tác trong quặng được tiếp xúc với khí hydrocacbon.

Theo một khía cạnh của sáng chế, quặng chứa kim loại xúc tác là quặng sắt.

Như đã bàn luận, dạng kim loại trong quặng sắt xúc tác phản ứng phân hủy. Phần lớn sắt trên vỏ trái đất là ở dạng có tên là ‘sự hình thành tầng sắt tạo dải (banded iron formation - BIF)’ gồm có các lớp sắt được phân tách bởi các lớp khoáng chất không phải là sắt, đặc trưng là SiO_2 . Lợi ích của cách sắp xếp này là khí luôn có thể đi vào các lớp sắt do các lớp sắt không bao giờ bị bao bọc hoàn toàn trong các dạng không phải là sắt. Ngoài ra, quặng sắt có một hàm lượng sắt tương đối cao. Ngược lại, các thành phần xúc tác trong quặng khác có hàm lượng rất thấp và không được phân tầng thành các lớp, do đó thường bao phủ bởi các dạng không xúc tác và khí xử lý không thể tiếp xúc với chúng để phản ứng.

Theo một khía cạnh của sáng chế, quy trình này được thực hiện trong bình phản ứng tạo bụi bởi áp suất. Tốt hơn là, quặng chứa kim loại xúc tác được cho tiếp xúc với khí hydrocacbon trong bình phản ứng tạo bụi bởi áp suất để tạo ra các hạt kim loại được phủ graphit cỡ nano/micron. Một cách thuận lợi, dạng quặng bản không phải chất xúc tác cỡ lớn hơn ($>1\text{mm}$) vẫn không thay đổi. Do sự chênh lệch kích thước, có thể sử dụng kỹ thuật tách vật lý để tách riêng các hạt kim loại phủ graphit với quặng bản.

Theo một khía cạnh của sáng chế, bình phản ứng tạo bụi là bình phản ứng tầng sôi. Các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng việc sử dụng bình phản ứng tầng sôi có lợi là tách đồng thời các hạt kim loại phủ graphit cỡ nano/micron ra khỏi dạng quặng bản có cỡ lớn hơn trong quá trình làm giàu. Hạt kim loại phủ graphit kích thước nhỏ hơn bị cuốn vào luồng khí xử lý và được lấy ra khỏi bình phản ứng thông qua luồng khí này, trong khi các hạt quặng bản lớn hơn sẽ được giữ lại trong bình phản ứng. Theo một khía cạnh của sáng chế, dạng kim loại phủ graphit cỡ nhỏ hơn được lấy ra khỏi luồng khí bằng thiết bị tách khí - rắn cho phép các hạt được lắng. Quặng bản có thể tiếp tục được loại ra khỏi bình phản ứng tạo bụi bằng trọng lực bằng cách trao đổi tuần hoàn.

Theo một khía cạnh của sáng chế, bước:

cho quặng chứa kim loại xúc tác tiếp xúc ở nhiệt độ nằm trong khoảng 600°C đến 1000°C với khí hydrocacbon để tạo ra dạng kim loại phủ cacbon,

tốt hơn là được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 700°C đến 950°C.

Theo một khía cạnh của sáng chế, bước:

cho quặng chứa kim loại xúc tác tiếp xúc ở nhiệt độ nằm trong khoảng 600°C đến 1000°C với khí hydrocacbon để tạo ra dạng kim loại phủ cacbon,

tốt hơn là được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 800°C đến 900°C.

Theo một khía cạnh của sáng chế, bước:

cho quặng chứa kim loại xúc tác tiếp xúc ở nhiệt độ nằm trong khoảng 600°C đến 1000°C với khí hydrocacbon để tạo ra dạng kim loại phủ cacbon,

tốt hơn là được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 650°C đến 750°C.

Theo một khía cạnh của sáng chế, bước:

cho quặng chứa kim loại xúc tác tiếp xúc ở nhiệt độ nằm trong khoảng 600°C đến 1000°C với khí hydrocacbon để tạo ra dạng kim loại phủ cacbon,

được thực hiện ở áp suất nằm trong khoảng từ 0 bar (0Mpa) đến 100 bar (10Mpa).

Theo một khía cạnh của sáng chế, bước:

cho quặng chứa kim loại xúc tác tiếp xúc ở nhiệt độ nằm trong khoảng 600°C đến 1000°C với khí hydrocacbon để tạo ra dạng kim loại phủ cacbon,

được thực hiện ở áp suất nằm trong khoảng từ 0 bar (0Mpa) đến 50 bar (5Mpa).

Theo một khía cạnh của sáng chế, bước:

cho quặng chứa kim loại xúc tác tiếp xúc ở nhiệt độ nằm trong khoảng 600°C đến 1000°C với khí hydrocacbon để tạo ra dạng kim loại phủ cacbon,

được thực hiện ở áp suất nằm trong khoảng từ 0 bar (0Mpa) đến 20 bar (2Mpa).

Theo một khía cạnh của sáng chế, bước:

cho quặng chứa kim loại xúc tác tiếp xúc ở nhiệt độ nằm trong khoảng 600°C đến 1000°C với khí hydrocacbon để tạo ra dạng kim loại phủ cacbon,

được thực hiện ở áp suất nằm trong khoảng từ 0 bar (0Mpa) đến 10 bar (1Mpa).

Theo một khía cạnh của sáng chế, graphite được loại khỏi dạng kim loại phủ graphite bằng cách cho dạng kim loại phủ graphite tiếp xúc ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 700°C đến 900°C với khí hydro. Tốt hơn là, bước cho dạng kim loại phủ graphite tiếp xúc ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 700°C đến 900°C với khí hydro được tiến hành trong bình phản ứng khử điều áp.

Theo một khía cạnh của sáng chế, việc loại graphite khỏi dạng kim loại phủ graphite được tiến hành trong bình phản ứng khử điều áp ở áp suất nằm trong khoảng từ 0 bar (0Mpa) đến 100 bar (10Mpa). Các tác giả sáng chế hiểu rằng áp suất cao hơn sẽ ưu tiên loại graphite. Theo một khía cạnh ưu tiên của sáng chế, việc loại graphite khỏi dạng kim loại phủ graphite được tiến hành trong bình phản ứng khử điều áp ở áp suất nằm trong khoảng từ 10 bar (1Mpa) đến 20 bar (2Mpa).

Bước cho dạng kim loại phủ graphite tiếp xúc ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 700°C đến 900°C với khí hydro tạo ra. Theo một khía cạnh của sáng chế, metan được quay vòng để sinh ra hydro. Cụ thể hơn, bước quay vòng metan bao gồm các bước,

cho chất xúc tác quặng sắt hàm lượng thấp tiếp xúc ở nhiệt độ nằm trong khoảng 600°C đến 1000°C với metan để chuyển hóa có xúc tác ít nhất một phần metan thành hydro và cacbon graphite.

Theo một khía cạnh của sáng chế, hydro tạo ra trong bước quay vòng metan được sử dụng trong bước cho dạng kim loại phủ graphite tiếp xúc ở nhiệt độ từ 700°C đến 900°C với khí hydro để loại graphite khỏi dạng kim loại phủ graphite.

Khi làm giàu quặng sắt, việc loại graphite trong phản ứng khử sẽ để lại dạng kim loại ở dạng tinh khiết cao, thường là kim loại sắt.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Các dấu hiệu khác của sáng chế được mô tả đầy đủ hơn trong phần mô tả sau đây về các phương án không hạn chế của sáng chế. Phần mô tả này được đưa vào hoàn toàn nhằm mục đích minh họa sáng chế. Không nên được hiểu là giới hạn đối với phần bản chất kỹ thuật của sáng chế, phần bộc lộ hoặc bản mô tả chung sáng chế như trình bày ở trên. Phần mô tả này sẽ được thực hiện có tham chiếu đến các hình vẽ đính kèm trong đó:

Fig.1 là giản đồ thể hiện quy trình sản xuất hydro và graphite theo MPR ngược dòng theo sáng chế;

Fig.2 là giản đồ thể hiện quy trình sản xuất hydro và graphit theo MPR khí song song theo sáng chế;

Fig.3 là giản đồ thể hiện quy trình sản xuất hydro và graphit theo MPR chất xúc tác song song theo sáng chế

Fig.4 là giản đồ thể hiện quy trình làm giàu quặng chứa kim loại xúc tác theo phương án thứ nhất;

Fig.5 là đồ thị XRD của mẫu sắt oxit và quặng sắt xúc tác tiêu chuẩn phân tích;

Fig.6 là đồ thị thể hiện độ tinh khiết của cacbon (% trọng lượng) và hiệu suất tạo cacbon (số gam cacbon trên số gam sắt - GC/GFe) của chất xúc tác sắt oxit sau phản ứng;

Fig.7 là giản đồ thể hiện hệ thống ngược dòng kiểu dòng thác ba bước;

Fig.8 là giản đồ thể hiện các điều kiện thí nghiệm sử dụng để kiểm tra mức chuyển hóa metan của hệ thống MPR có 3 bình phản ứng liên tiếp bằng bình phản ứng tĩnh theo tầng cố định;

Fig.9 là đồ thị thể hiện kết quả chuyển hóa metan của chất xúc tác hematit trong các áp suất phản ứng khác nhau;

Fig.10 là đồ thị thể hiện độ tinh khiết của cacbon (% trọng lượng) và hiệu suất tạo cacbon (gam cacbon trên gam sắt - GC/GFe) của chất xúc tác hematit trong các điều kiện áp suất phản ứng khác nhau;

Fig.11 là sơ đồ thể hiện các biến để tính toán cân bằng khối lượng của hệ thống MPR ngược dòng;

Fig.12 là đồ thị thể hiện kết quả tính cân bằng khối lượng của cả MPR ngược dòng và MPR song song thể hiện dòng khối lượng chất xúc tác cần thiết để hệ thống cân bằng với tốc độ sản xuất hydro là $2000 \text{ m}^3/\text{giờ}$.

Mô tả chi tiết sáng chế

Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này sẽ hiểu rõ rằng sáng chế mô tả trong đây dễ dàng được thay đổi và điều chỉnh khác với các phương án đã được mô tả. Sáng chế bao gồm tất cả các thay đổi và điều chỉnh như vậy. Sáng chế cũng bao gồm tất cả các bước, đặc điểm, công thức và hợp chất nhắc đến hoặc được nêu trong bản mô tả,

riêng biệt hoặc nói chung và bất kỳ và tất cả các kết hợp hoặc bất kỳ hai hoặc nhiều bước hoặc đặc điểm này.

Mỗi tài liệu, tài liệu tham khảo, đơn yêu cầu cấp patent hoặc patent viện dẫn trong bản mô tả này được đưa hoàn toàn vào đây bằng cách viện dẫn, điều này có nghĩa là nó nên được người đọc đọc và xem xét như một phần của bản mô tả này. Các tài liệu, tài liệu tham khảo, đơn yêu cầu cấp patent hoặc patent viện dẫn trong bản mô tả này không được lặp lại trong bản mô tả vì mục đích ngắn gọn. Tuy nhiên không tài liệu nào được nêu hoặc thông tin trong các tài liệu này, được hiểu là kiến thức chung thông thường.

Các hướng dẫn, mô tả, đặc điểm kỹ thuật sản phẩm của nhà sản xuất, và thông tin sản phẩm của sản phẩm bất kỳ nêu trên hoặc trong tài liệu bất kỳ được đưa vào đây bằng cách viện dẫn, được đưa vào đây bằng cách viện dẫn, và có thể được sử dụng trong thực hành sáng chế.

Sáng chế không bị hạn chế phạm vi ở các phương án cụ thể bất kỳ được mô tả trong đây. Các phương án này được dự tính là chỉ nhằm mục đích minh họa. Các sản phẩm, chế phẩm và phương pháp chức năng tương đương rõ ràng là nằm trong phạm vi của sáng chế được mô tả trong đây.

Sáng chế được mô tả trong đây có thể bao gồm một hoặc nhiều khoảng giá trị (ví dụ kích thước, nồng độ v.v.). Khoảng giá trị sẽ được hiểu là bao gồm tất cả các giá trị nằm trong khoảng này, bao gồm các giá trị xác định khoảng, và giá trị lân cận với khoảng này mang lại kết quả tương tự hoặc gần như giống với giá trị ngay cạnh giá trị xác định ranh giới của khoảng này.

Trong toàn bộ bản mô tả, trừ khi được nêu khác, thuật ngữ "bao gồm" hoặc các dạng thể hiện khác như "chứa" hoặc "có", sẽ được hiểu có ý là bao gồm một số nguyên hoặc nhóm các số nguyên nhưng không loại trừ số nguyên hoặc nhóm các số nguyên khác bất kỳ.

Định nghĩa khác đối với các thuật ngữ đã chọn sử dụng trong đây có thể được thấy trong phần mô tả chi tiết sáng chế và áp dụng trong toàn bộ bản mô tả. Trừ khi được định nghĩa khác, tất cả các thuật ngữ khoa học và kỹ thuật khác sử dụng trong đây có cùng ý nghĩa như được hiểu thông thường bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực sáng chế.

Các đặc điểm của sáng chế sẽ được bàn luận có tham chiếu đến bản mô tả và ví dụ không hạn chế sau đây.

Tổng quát, sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất hydro và cacbon graphit từ khí hydrocacbon. Cụ thể, sáng chế đề xuất quy trình chuyển hóa bằng xúc tác khí hydrocacbon thành hydro và cacbon graphit sử dụng chất xúc tác chứa sắt oxit hàm lượng thấp.

Khí hydrocacbon có thể là luồng khí bất kỳ chứa hydrocacbon nhẹ. Ví dụ minh họa khí hydrocacbon bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, khí tự nhiên, khí than đá, khí rác thải và khí sinh học. Thành phần của khí hydrocacbon có thể thay đổi đáng kể nhưng nó thường sẽ bao gồm một hoặc nhiều hydrocacbon nhẹ từ nhóm bao gồm metan, etan, etylen, propan và butan.

Theo một phương án ưu tiên của sáng chế, khí hydrocacbon là khí tự nhiên.

Quy trình sản xuất hydro và cacbon graphit từ khí tự nhiên bao gồm bước:

cho chất xúc tác tiếp xúc ở nhiệt độ nằm trong khoảng 600°C đến 1000°C với khí hydrocacbon để chuyển hóa có xúc tác ít nhất một phần khí hydrocacbon thành hydro và cacbon graphit,

trong đó chất xúc tác là sắt oxit có hàm lượng thấp.

Xem Fig.1, quy trình MPR ngược dòng 10, sử dụng ba bình phản ứng tầng sôi, để tạo ra hydro 12 và cacbon graphit 14 từ khí hydrocacbon, ví dụ khí tự nhiên, 16 được mô tả.

Theo phương án trình bày trên Fig.1, quy trình này sử dụng ba bình phản ứng hoạt động tại các áp suất khác nhau, bình phản ứng áp suất cao 18 ở 18 bar (1,8Mpa), bình phản ứng áp suất trung bình 20 ở 6 bar (0,6Mpa) và bình phản ứng áp suất thấp 22 ở 1 bar (0,1Mpa). Nhiệt độ của mỗi bình phản ứng là 850°C. Bình phản ứng 18, 20 và 22 được bố trí liên tiếp, sao cho hydro và khí tự nhiên hydrocacbon chưa phản ứng được chuyển giữa các bình phản ứng cạnh nhau, tức là từ bình phản ứng áp suất cao 18 đến bình phản ứng áp suất trung bình 20 và từ bình phản ứng áp suất trung bình 20 đến bình phản ứng áp suất thấp 22.

Mỗi bình phản ứng 22, 20 và 18 lần lượt được nạp chất xúc tác chứa sắt oxit hàm lượng thấp, ví dụ quặng sắt 24'', 24' và 24. Trong đó, 24 là chất xúc tác sạch chưa phản

ứng và 24', 24'' đã được sử dụng nhiều lần, có nhiều cacbon graphit gắn vào hơn và còn ít hoạt tính xúc tác tổng thể hơn. Luồng 14 chỉ chứa các lượng vết của chất xúc tác đã tiêu thụ hoàn toàn, với phần rất lớn (>90% trọng lượng ở nhiệt độ phản ứng là 850°C) của luồng này là cacbon graphit.

Lượng chất xúc tác cần thiết cho phản ứng này tỷ lệ với lượng hydro yêu cầu, các điều kiện quy trình và dạng chất xúc tác. Nhà máy sản xuất hydro mức 2000m³/giờ hoạt động trong điều kiện trên với 3 bình phản ứng sẽ đòi hỏi xấp xỉ 14 kg sắt/giờ.

Khí tự nhiên 16 được dẫn qua các bình phản ứng liên tiếp từ bình phản ứng áp suất cao 18, đến bình phản ứng áp suất trung bình 20 và bình phản ứng áp suất thấp 22. Mỗi bình phản ứng chuyển hóa một phần khí tự nhiên thành hydro, với mỗi luồng khí 28, 30, 12 liên tiếp chứa các phần hydro cao hơn. Khí tự nhiên 16 sạch ban đầu tiếp xúc với chất xúc tác 24'' trong bình phản ứng áp suất cao 18 ở nhiệt độ 850°C và áp suất 18 bar (1,8Mpa) để chuyển hóa một phần khí tự nhiên thành hydro, do đó luồng khí 28 tương ứng là hỗn hợp gồm hydro và khí tự nhiên chưa phản ứng. Bình phản ứng này cũng làm lắng đọng một phần cacbon graphit lên trên chất xúc tác 24'' góp phần vào tổng lượng cacbon graphit trong dòng khí 14.

Luồng khí 28 được chuyển vào bình phản ứng áp suất trung bình 20 tại đó nó tiếp xúc với chất xúc tác 24' ở nhiệt độ 850°C và áp suất 6 bar (0,6Mpa) để chuyển hóa khí tự nhiên thành hydro và cacbon. Áp suất thấp hơn của bình phản ứng áp suất trung bình 20 cho phép chuyển hóa luồng khí 28, do đó góp phần vào lượng khí hydro tổng cộng 12. Quy trình này làm lắng đọng cacbon graphit lên trên chất xúc tác 24' và do đó góp phần vào luồng cacbon graphit tổng cộng 14. Một phần của khí tự nhiên trong luồng khí 28 vẫn còn chưa phản ứng và trộn với khí hydro tạo ra để tạo thành luồng khí 30.

Luồng khí 30 được chuyển đến bình phản ứng áp suất thấp 22 tại đó nó tiếp xúc với chất xúc tác 24 ở nhiệt độ 850°C và áp suất 1 bar (0,1Mpa) (áp suất khí quyển). Áp suất thấp hơn của bình phản ứng áp suất thấp 22 cho phép cân bằng nhiệt động của phản ứng ưu tiên chiều phân hủy của phản ứng, bằng cách đó cho phép chuyển hóa nhiều hơn luồng khí thứ hai 30 thành cacbon và khí hydro. Quy trình này làm lắng đọng cacbon graphit lên trên chất xúc tác 24, và do đó góp phần vào luồng cacbon graphit tổng cộng 14. Bình phản ứng này cũng góp phần vào khí hydro trong lượng khí hydro tổng cộng 12 mà nó sẽ đi ra khỏi bình phản ứng để sử dụng hoặc phản ứng tiếp.

Các tính toán lý thuyết thực nghiệm chỉ ra rằng các bình phản ứng 18, 20, 22 lần lượt có hiệu suất chuyển hóa là 54%, 75% và 94%, và tương ứng là luồng khí 28, 30 và 12 lần lượt có hàm lượng hydro là 70%, 86% và 97% khối lượng.

Tỷ lệ cacbon graphit trong luồng sắt oxit 24, 24', 24'' và 14 lần lượt là 0%, 91%, 95%, 98%.

Theo phương án nêu trên Fig.1, khí tự nhiên 16 tiếp xúc với chất xúc tác 24 ở nhiệt độ cao để tạo ra khí hydro 12 và cacbon 14, chất xúc tác 24 được tiêu thụ để tạo ra chất xúc tác bị khử hoạt tính một phần 24'. Chất xúc tác bị khử hoạt tính một phần 24' được chuyển giữa các bình phản ứng ngược dòng với dòng khí tự nhiên 16. Chất xúc tác 24 được đưa vào trong bình phản ứng áp suất thấp nhất 22, và sau đó được cho đi qua bình phản ứng áp suất cao hơn. Chất xúc tác bị khử hoạt tính một phần 24' do đó sẽ giữ hoạt tính trong bình phản ứng áp suất cao hơn 20, và cacbon graphit 14 thu được có độ tinh khiết cacbon cao hơn (theo % khối lượng) có giá trị tương ứng cao hơn.

Trên Fig.2, quy trình MPR khí song song 50 được trình bày. Quy trình MPR khí song song 50 có chung đặc điểm với quy trình MPR ngược dòng 10 và số chỉ dẫn giống nhau biểu thị các phần giống nhau.

Theo phương án nêu trên Fig.2, quy trình này sử dụng ba bình phản ứng hoạt động ở áp suất khác nhau, bình phản ứng áp suất cao 18 ở 18 bar (1,8Mpa), bình phản ứng áp suất trung bình 20 ở 6 bar (0,6Mpa) và bình phản ứng áp suất thấp 22 ở 1 bar (0,1Mpa). Nhiệt độ của mỗi bình phản ứng là 850°C. Các bình phản ứng 18, 20 và 22 được bố trí liên tiếp, sao cho khí tự nhiên hydrocacbon chưa phản ứng có thể được chuyển giữa các bình phản ứng cạnh nhau, tức là từ bình phản ứng áp suất cao 18 đến bình phản ứng áp suất trung bình 20 và từ bình phản ứng áp suất trung bình 20 đến bình phản ứng áp suất thấp 22.

Mỗi bình phản ứng 18, 20 và 22 lần lượt được nạp quặng sắt xúc tác 52. Ngược với quy trình MPR ngược dòng 10 nêu trên, mỗi bình phản ứng 22, 20 và 18 được cung cấp chất xúc tác chưa phản ứng 52 trước khi được tiếp xúc với khí hydrocacbon.

Lượng chất xúc tác yêu cầu cho phản ứng này là tỷ lệ với lượng hydro yêu cầu, các điều kiện của quy trình và loại chất xúc tác. Một nhà máy sản xuất hydro 2000m³/giờ hoạt động trong điều kiện trên với 3 bình phản ứng sẽ yêu cầu khoảng 27kg sắt/giờ.

Khí tự nhiên 16 được dẫn qua các bình phản ứng liên tiếp từ bình phản ứng áp suất cao 18, đến bình phản ứng áp suất trung bình 20 và bình phản ứng áp suất thấp 22. Mỗi bình phản ứng chuyển hóa một phần khí tự nhiên thành hydro, với mỗi luồng khí liên tiếp 28, 30, 12 chứa các phần hydro cao hơn. Khí tự nhiên chưa phản ứng 16 ban đầu tiếp xúc với chất xúc tác 34 ở nhiệt độ 850°C và áp suất 18 bar (1,8Mpa) trong bình phản ứng áp suất cao 18 để chuyển hóa một phần khí tự nhiên thành hydro, tạo ra luồng khí 28 là hỗn hợp của hydro và khí tự nhiên chưa phản ứng. Graphit cũng lắng đọng lên trên chất xúc tác 34, tạo ra luồng graphit từng phần 54.

Luồng khí 28 đi đến bình phản ứng áp suất trung bình 20 tại đó nó tiếp xúc với chất xúc tác 52 ở nhiệt độ 850°C và áp suất 6 bar (0,6Mpa) để chuyển hóa khí tự nhiên thành hydro và cacbon. Áp suất thấp hơn của bình phản ứng áp suất trung bình 20 cho phép chuyển hóa tiếp tục luồng khí 28, do đó góp phần vào lượng khí hydro tổng cộng 12. Quy trình này làm lắng đọng cacbon lên trên chất xúc tác 52, tạo ra luồng graphit từng phần 56. Một phần của khí tự nhiên trong luồng khí 28 còn lại không phản ứng và trộn với khí hydro sinh ra để tạo thành luồng khí 30.

Luồng khí 30 đi đến bình phản ứng áp suất thấp 22 tại đó nó tiếp xúc với chất xúc tác 52 ở nhiệt độ 850°C và áp suất 1 bar (0,1Mpa) (áp suất khí quyển). Áp suất thấp hơn của bình phản ứng áp suất thấp 22 cho phép cân bằng nhiệt động của phản ứng ưu tiên chiều phân hủy của phản ứng, bằng cách đó cho phép chuyển hóa khí tự nhiên trong luồng khí thứ hai 30 thành cacbon và khí hydro. Quy trình này làm lắng đọng cacbon lên trên chất xúc tác 52, sinh ra luồng graphit từng phần 58. Bình phản ứng này cũng góp khí hydro vào trong lượng khí hydro tổng cộng 12, và đi ra khỏi bình phản ứng để sử dụng hoặc phản ứng tiếp.

Luồng graphit từng phần 54, 56 và 58 chứa hỗn hợp của quặng sắt chưa phản ứng và nguyên liệu graphit. Với các áp suất khác nhau của mỗi bình phản ứng 22, 20 và 18, mỗi luồng graphit từng phần sẽ có tỷ lệ chuyển hóa khác nhau. Luồng graphit từng phần 58 sẽ có độ tinh khiết sắt cao nhất, sau đó là luồng graphit từng phần 56 và sau đó là luồng graphit từng phần 54.

Theo kinh nghiệm, các bình phản ứng 18, 20, 22 có hiệu suất chuyển hóa lần lượt là 54%, 75% và 94%, và tương ứng các luồng khí 28, 30 và 12 có hàm lượng hydro là 70%, 86% và 97% khối lượng.

Trên Fig.3, quy trình MPR chất xúc tác song song 60 được trình bày. Quy trình MPR song song 60 có chung đặc điểm với quy trình MPR ngược dòng 10 và các số chỉ dẫn giống nhau biểu thị các phần giống nhau.

Theo phương án nêu trên Fig.3, quy trình này sử dụng ba bình phản ứng hoạt động ở áp suất khác nhau, bình phản ứng áp suất cao 18 ở 18 bar (1,8Mpa), bình phản ứng áp suất trung bình 20 ở 6 bar (0,6Mpa) và bình phản ứng áp suất thấp 22 ở 1 bar (0,1Mpa). Nhiệt độ của mỗi bình phản ứng là 850°C.

Mỗi bình phản ứng 18, 20 và 22 lần lượt được nạp chất xúc tác chứa sắt oxit hàm lượng thấp, ví dụ quặng sắt 24'', 24' và 24. Trong đó, 24 là chất xúc tác chưa phản ứng và 24', 24'' đã được sử dụng nhiều lần, có nhiều cacbon gắn vào hơn và hoạt tính xúc tác tổng thể còn lại thấp hơn. Luồng 14 chỉ chứa các lượng vết của chất xúc tác đã tiêu thụ hoàn toàn, với phần rất lớn (>90% khối lượng ở nhiệt độ phản ứng là 850°C) của luồng này là graphit.

Các bình phản ứng 18, 20 và 22 được bố trí liên tiếp, sao cho chất xúc tác 24'', 24' và 24 được chuyển giữa các bình phản ứng gần nhau, tức là từ bình phản ứng áp suất thấp 22 đến bình phản ứng áp suất trung bình 20 và từ bình phản ứng áp suất trung bình 20 đến bình phản ứng áp suất cao 18.

Ngược với quy trình MPR ngược dòng 10 nêu trên, khí tự nhiên chưa phản ứng 16 được cung cấp đến mỗi bình phản ứng 22, 20 và 18.

Theo phương án nêu trên Fig.3, khi khí tự nhiên 16 tiếp xúc với chất xúc tác 24 ở nhiệt độ cao để tạo ra khí hydro 12 và cacbon 14, chất xúc tác 24 được tiêu thụ để tạo ra chất xúc tác bị khử hoạt tính một phần 24'. Chất xúc tác bị khử hoạt tính một phần 24', 24'' được chuyển giữa các bình phản ứng. Chất xúc tác 24 được đưa vào trong bình phản ứng áp suất thấp nhất 22, và sau đó được cho đi qua các bình phản ứng có áp suất cao hơn 20, 18. Chất xúc tác bị khử hoạt tính một phần 24' do đó sẽ giữ hoạt tính trong bình phản ứng áp suất cao hơn 20, và cacbon thu được 14 có độ tinh khiết cacbon cao hơn (theo % khối lượng) có giá trị cao hơn tương ứng.

Khí tự nhiên 16 tiếp xúc với chất xúc tác 24 trong bình phản ứng áp suất thấp 22 ở nhiệt độ 850°C và áp suất 18 bar (1,8Mpa) để chuyển hóa một phần khí tự nhiên 16 thành hydro để tạo ra luồng khí 68, là hỗn hợp gồm hydro và khí tự nhiên chưa phản ứng.

Cacbon graphit được lắng đọng lên trên chất xúc tác 24 để tạo ra chất xúc tác 24' góp phần vào tổng lượng cacbon trong luồng 14.

Khí tự nhiên 16 tiếp xúc với chất xúc tác 24' trong bình phản ứng áp suất trung bình 20 ở nhiệt độ 850°C và áp suất 6 bar (0,6Mpa) để chuyển hóa một phần khí tự nhiên 16 thành hydro để tạo ra luồng khí 64, là hỗn hợp của hydro và khí tự nhiên chưa phản ứng. Cacbon graphit được lắng đọng lên trên chất xúc tác 24' để tạo ra chất xúc tác 24'' góp phần vào tổng lượng cacbon trong luồng 14.

Khí tự nhiên 16 tiếp xúc với chất xúc tác 24'' trong bình phản ứng áp suất cao 18 ở nhiệt độ 850°C và áp suất 18 bar (1,8Mpa) để chuyển hóa một phần khí tự nhiên 16 thành hydro để tạo ra luồng khí 62, là hỗn hợp gồm có hydro và khí tự nhiên chưa phản ứng. Cacbon graphit lắng đọng lên trên chất xúc tác 24'' để tạo ra chất xúc tác phủ cacbon graphit 14.

Xem Fig.4, quy trình 100 để làm giàu quặng chứa kim loại xúc tác ví dụ quặng sắt 102 được mô tả.

Quặng sắt hàm lượng thấp 102 được cho đi qua thùng điều áp 104 và vào trong bình phản ứng tạo bụi 106. Trong bình phản ứng tạo bụi 106, quặng sắt 102 được cho tiếp xúc ở nhiệt độ nằm trong khoảng 850°C và áp suất nằm trong khoảng từ 10 đến 20 bar (1 đến 2Mpa) với khí hydrocacbon 108 để tạo ra luồng sắt phủ graphit 110 và luồng chất thải 112 chứa các hạt quặng bản lớn (>1mm). Sự chênh lệch kích thước giữa luồng sắt phủ graphit 110 và luồng chất thải 112 tách riêng các luồng. Luồng sắt phủ graphit 110 được cho đi qua một máy tách khí/rắn 114 để tách luồng khí 116 khỏi luồng chất rắn 118, luồng này đi đến bình phản ứng khử 120.

Trong bình phản ứng khử 120, hạt sắt phủ graphit trong luồng chất rắn 118 tiếp xúc với khí hydro 122 ở nhiệt độ nằm trong khoảng 800°C đến 900°C và áp suất nằm trong khoảng từ 10 đến 20 bar (1 đến 2Mpa) để loại lớp phủ cacbon, để lại luồng sắt mật độ cao 124. Phản ứng cũng tạo ra luồng khí metan 126, khí này được quay vòng vào các bước khác của quy trình này. Theo phương án nêu trên Fig.2, luồng khí metan 126 được tiếp xúc ở nhiệt độ nằm trong khoảng 800°C đến 900°C với thêm quặng sắt 102 đi qua thùng điều áp 130 trong bình phản ứng hydro 127 để tạo ra khí hydro 122 và bột graphit 128. Như thể hiện trên Fig.4, khí hydro 122 được chuyển ngược lại vào trong bình phản ứng khử 120.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1

Sử dụng quặng sắt làm chất xúc tác cho việc sản xuất kinh tế hydro và graphit bằng sự phân hủy metan do xúc tác - nhiệt.

Chi tiết thử nghiệm

Sáng chế đề xuất phương pháp cho phép sử dụng sắt oxit hàm lượng thấp làm chất xúc tác để phân hủy metan. Để chứng minh hoạt tính xúc tác của chất xúc tác chứa sắt oxit hàm lượng thấp theo sáng chế, các mẫu sắt oxit hàm lượng thấp được so sánh với các mẫu sắt oxit hàm lượng cao. Hai kiểu sắt oxit hàm lượng cao được thử nghiệm là: hematit (99%, <5 μ m, Sigma-Aldrich) và magnetit (95%, <5 μ m, Sigma-Aldrich); cũng như hai mẫu quặng sắt là: quặng hematit (mỏ Pilbara) và quặng goetit (mỏ Yandi). Các mẫu quặng được nghiền đến cỡ <150 μ m nhưng không xử lý gì khác. Số liệu thành phần 'như nhận được', độ phân bố cỡ hạt, và diện tích bề mặt của tất cả các mẫu được nêu chi tiết trong bảng 1.

Kiểu sắt oxit	Fe %	P %	Si %	Al %	Ca Oxit %	Mn Oxit %	Mg Oxit %	Ti Dioxid %	S %	K Oxit %	Cl %	Cân bằng Oxit %	D ₁₀ um	D ₅₀ um	D ₉₀ um	Diện tích bề mặt m ² /g
Fe ₂ O ₃ tiêu chuẩn phân tích	69,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30,1	0,2	0,4	1,65	5,37
Fe ₃ O ₄ tiêu chuẩn phân tích	72,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	27,7	0,17	1,42	3,24	6,24
Quặng hematit (Pilbrara)	62,9	0,1	4,0	2,2	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	30,5	3,2	44,5	141,0	7,62
Quặng goëtit (mỏ Yandi)	57,9	0,0	5,5	1,4	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	34,9	3,1	47,8	156,8	29,76

Bảng 1 – Thành phần, cỡ hạt và diện tích bề mặt của các mẫu sắt oxit.

Mỗi mẫu được đặt vào trong bình phản ứng một bước riêng biệt. Bình phản ứng là ống thép không gỉ đường kính 1/2" (1,27cm) theo chiều dọc (SS316 Swagelok), có lớp lót bên trong ống bằng thạch anh cỡ 3/8" (0,95cm). Lớp lót bên trong ống bằng thạch anh làm giảm hiệu quả xúc tác của thành bình phản ứng thép không gỉ do hạn chế sự tiếp xúc với khí metan của phản ứng. 20g Mẫu xúc tác được đặt trong buồng thạch anh 3/8" (0,95cm) 'giống như ống - thử nghiệm'.

Đồ thị XRD của các mẫu chất xúc tác chứa sắt oxit hàm lượng cao, cụ thể là tiêu chuẩn phân tích (hematit và magnetit) và các mẫu chất xúc tác chứa sắt oxit hàm lượng thấp (quặng hematit và quặng goetit) được trình bày trên Fig.5.

Mỗi mẫu được cho phản ứng ở nhiệt độ nằm trong khoảng 750-950°C, sử dụng 10 sccm metan tinh khiết (UHP), và áp suất phản ứng nằm trong khoảng từ 1-9 bar (0,1 đến 0,9 Mpa) (tuyệt đối). Sau khi khử hoạt tính hoàn toàn (khoảng 19 giờ), phản ứng được kết thúc và các mẫu được làm mát bằng 20 sccm nitơ tinh khiết (UHP). Cacbon thu được (và các hạt chất xúc tác dính vào) được cân để xác định hiệu suất tạo cacbon tổng cộng trên mỗi gam sắt xúc tác sử dụng.

Fig.6 trình bày kết quả của các thử nghiệm này ở các điều kiện phản ứng 850°C và áp suất khí quyển. Kết quả thể hiện rằng các mẫu quặng sắt hàm lượng thấp phản ứng hầu hết cũng như oxit hàm lượng cao, với hiệu suất tạo cacbon nằm trong khoảng từ 9,2 đến 8,9 gam cacbon trên mỗi gam sắt, lần lượt tương ứng với độ tinh khiết cacbon là 90% trọng lượng đến 89% trọng lượng. Các giá trị này được thể hiện là có tương quan chặt chẽ với các giá trị từ XRD định lượng, với độ chênh lệch nhỏ hơn 2% trọng lượng (được thể hiện là các hình rỗng trên Fig.6).

Như được hiểu bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này, cách thông thường để làm tăng hoạt tính của chất xúc tác là khiến cho nó có độ tinh khiết rất cao để làm tăng diện tích phản ứng. Chất xúc tác sắt oxit, như mẫu sắt oxit hàm lượng cao được thử nghiệm phải được tổng hợp một cách chuyên biệt để có độ tinh khiết >99%. Các kết quả của thử nghiệm này chỉ ra rằng điều kiện của quy trình cụ thể theo sáng chế cho phép sử dụng chất xúc tác hàm lượng thấp, trong khi đó vẫn thu được tỷ lệ chuyển hóa và hiệu suất cao.

Ví dụ 2

Sự phân hủy metan bởi nhiệt - xúc tác bằng MPR ngược dòng.

MPR ngược dòng ba bình phản ứng được bố trí theo kiểu bố trí tầng như trình bày trong sơ đồ của Fig.7.

Việc đánh giá trên thực nghiệm hệ thống MPR ngược dòng được tiến hành bằng hệ thống tĩnh (không liên tục). Điều này được thực hiện bằng cách kiểm tra ảnh hưởng của áp suất lên hiệu quả chuyển hóa metan và hiệu suất tạo cacbon. Kết quả xác nhận rằng sự tăng áp suất làm giảm hiệu quả chuyển hóa metan, và làm tăng hiệu suất tạo cacbon, và ngược lại áp suất thấp hơn làm tăng hiệu quả chuyển hóa metan và giảm hiệu suất tạo cacbon tổng cộng.

Chi tiết thử nghiệm

Ảnh hưởng của áp suất phản ứng lên giới hạn chuyển hóa metan.

Bố trí bình phản ứng bao gồm bình phản ứng ba bước độc lập (3x 1/2" (1,27cm) OD 316SS Swagelok, chiều dài 700mm) với áp suất giảm dần khác nhau (12 bar (1,2Mpa), 4 bar (0,4 Mpa) và áp suất khí quyển) và nhiệt độ không đổi là 850°C. Thay vì nối các bình phản ứng liên tiếp, mỗi bình được nạp liệu và phân tích độc lập để đánh giá hiệu suất riêng của chúng. Thành phần khí nạp liệu của mỗi bình phản ứng được đặt để mô phỏng kiểu chúng hoạt động liên tiếp, trong đó mỗi bình phản ứng được hoạt động ở mức khả năng chuyển hóa tối đa có thể của chúng theo lý thuyết ở áp suất phản ứng (bảng 2). Hiệu suất của mỗi bước của bình phản ứng được xác định bằng cách giám sát dòng khí đi ra từ mỗi bình phản ứng bằng sắc ký khí (GC - Gas Chromatograph). Sơ đồ của quy trình này được trình bày trên Fig.8. Lượng dư sắt oxit được sử dụng để mô phỏng điều kiện dòng chất xúc tác liên tục trong hệ thống tĩnh này để cho quy trình hoạt động liên tục trạng thái ổn định mong muốn một cách tạm thời.

Số bước của bình phản ứng	R1	R2	R3
Áp suất (bar)	1 (0,1Mpa)	4 (0,4Mpa)	12 (1,2Mpa)
Nhiệt độ (°C)	850	850	850
TEL lý thuyết (%)	91,9	72,3	54,4
Dòng metan đưa vào (sccm)	2,8	4,8	10
Dòng hydro đi ra (sccm)	14,4	10,4	0

Bảng 2 – Các điều kiện áp suất của thử nghiệm MPR thực nghiệm

Kết quả thu được từ thử nghiệm này được trình bày trên Fig.9 và có mối tương quan chặt chẽ với dự đoán lý thuyết và khẳng định lý thuyết này. Cả ba giai đoạn của bình phản ứng có mối tương quan chặt chẽ với giới hạn cân bằng nhiệt động dự đoán (thể hiện là đường đứt nét) trong khoảng thời gian trên 20 giờ, sau đó phản ứng được kết thúc. Rõ ràng là nồng độ hydro cao không ảnh hưởng đến khả năng để phản ứng đạt được sự chuyển hóa tại giới hạn cân bằng nhiệt động khi sử dụng hệ thống MPR.

Các kết quả này chỉ ra rằng hệ thống MPR liên tục có thể duy trì mức độ chuyển hóa ổn định tại giới hạn cân bằng nhiệt động bất kể mức độ của hydro.

Ảnh hưởng của áp suất lên hiệu suất sản phẩm

Ảnh hưởng của áp suất phản ứng được thử nghiệm bằng cách sử dụng 20mg chất xúc tác tại các khoảng áp suất là 1 bar (0,1Mpa), với tất cả các điều kiện phản ứng khác giống với các thí nghiệm trên (cụ thể là 850°C, 20 sccm metan, tự khử, thời gian 19 giờ).

Các kết quả chỉ ra rằng có mối quan hệ tuyến tính dương giữa áp suất phản ứng và hiệu suất tạo cacbon tổng cộng. Profin này, như trình bày trên Fig.10 thể hiện rằng hiệu suất tạo cacbon trên mỗi gam sắt tăng từ ~9g đến 22g theo khoảng áp suất từ áp suất khí quyển đến 9 bar (0,9Mpa) tuyệt đối, lần lượt tương ứng với độ tinh khiết ~90-96%.

Tính toán tốc độ dòng chất xúc tác trong thực nghiệm

Mức khả thi tổng thể của hệ MPR phụ thuộc vào trạng thái cân bằng của dòng khối lượng. Điều này là đặc biệt quan trọng đối với MPR ngược dòng do sự phụ thuộc chặt chẽ của dòng khối lượng chất xúc tác với (1) số lượng bước áp suất của bình phản ứng, (2) khoảng áp suất, và (3) profin khả năng xúc tác tạo cacbon của chất xúc tác. Phương pháp tính cân bằng khối lượng trong thực nghiệm được thực hiện để xác định độ khả thi của cân bằng đạt được.

Tốc độ dòng chất xúc tác trong mỗi bình phản ứng có thể được xác định bằng cách chia tốc độ lắng cacbon cho tỷ lệ sử dụng chất xúc tác của mỗi bình phản ứng; cả hai đều bị giới hạn bởi khoảng áp suất của bình phản ứng.

$$\dot{M}_{cat(Rn)} = \frac{\dot{M}_{c(Rn)}}{\Delta C_{(Rn)}}$$

trong đó $\dot{M}_{cat(Rn)}$ là tốc độ dòng khối lượng của chất xúc tác, $\dot{M}_{c(Rn)}$ là tốc độ lắng đọng cacbon, và $\Delta C_{(Rn)}$ là tỷ lệ sử dụng chất xúc tác trong bình phản ứng 'Rn'.

MPR song song

MPR dòng song song có thuận lợi về sự đơn giản trong thiết kế và ít điều kiện ràng buộc về giới hạn áp suất và số bước của bình phản ứng.

MPR ngược dòng

Điều kiện ràng buộc lớn nhất của bố trí MPR ngược dòng là cân bằng dòng khối lượng chất xúc tác giữa tất cả các bước của bình phản ứng để có thể hoạt động liên tục. Tốc độ dòng chất xúc tác đòi hỏi ở mỗi bước của bình phản ứng là phụ thuộc vào (1) số lượng bước của bình phản ứng và (2) profin khả năng xúc tác tạo cacbon của chất xúc tác so với áp suất. Sự cân bằng này được minh họa trên Fig.11.

Mục đích của việc tính toán này là xác định số bước của bình phản ứng áp suất mà cân bằng tốc độ dòng chất xúc tác giữa tất cả các bước của bình phản ứng, đối với profin khả năng xúc tác tạo cacbon của chất xúc tác và nhiệt độ phản ứng (giả thiết các điều kiện đẳng nhiệt).

Nếu tốc độ dòng khối lượng chất xúc tác được chọn để cho nó bị bất hoạt hoàn toàn khi rời khỏi mỗi bước của bình phản ứng, tỷ lệ sử dụng chất xúc tác ở mỗi bước của bình phản ứng là khác nhau giữa tổng tỷ lệ sử dụng chất xúc tác tại áp suất của bình phản ứng và bình phản ứng có áp suất thấp hơn bên cạnh. Do đó:

$$\Delta C_{Rn} = C_n - C_{n-1}$$

Trong đó 'n' là số bình phản ứng (n=1 là bình phản ứng áp suất thấp nhất).

Tốc độ dòng khối lượng chất xúc tác qua mỗi bước của bình phản ứng sau đó tính là:

$$\dot{M}_{cat(Rn)} = \frac{\left(\frac{P}{RT}\right)_{STP} \cdot \dot{Q}_{CH_4(I)} \cdot [\xi_{Rn} - \xi_{Rn+1}] \cdot 12}{\left[\alpha \cdot \frac{K_T}{4} \cdot \left(\frac{1}{\xi_{Rn}^2} - 1\right) + \beta \right] - \left[\alpha \cdot \frac{K_T}{4} \cdot \left(\frac{1}{\xi_{Rn-1}^2} - 1\right) + \beta \right]}$$

Trong đó P, R, và T lần lượt là áp suất STP, hằng số khí và nhiệt độ, $\dot{Q}_{CH_4(I)}$ là tốc độ nạp liệu metan ban đầu, ξ_{Rn} là TEL tại bình phản ứng 'n', α và β là hệ số liên quan đến ảnh hưởng của áp suất lên hiệu suất sinh cacbon, K_T là hằng số cân bằng tại nhiệt độ 'T'.

Đối với hệ thống bình phản ứng chỉ có một bình phản ứng ($n=1$), không có bước của bình phản ứng ($n-1$) và ($n+1$); do đó có thể đơn giản như sau:

$$\dot{M}_{cat(R1)} = \frac{\left(\frac{P}{RT}\right)_{STP} \cdot \dot{Q}_{CH_4(I)} \cdot \xi_{R1} \cdot 12}{\alpha \cdot \frac{K_T}{4} \cdot \left(\frac{1}{\xi_{R1}^2} - 1\right) + \beta}$$

Tương tự đối với bình phản ứng hai bước, bình phản ứng ($n-1$) và bình phản ứng ($n+2$) là không có, và đối với bình phản ứng ba bước thì không có bình phản ứng ($n-1$) và ($n+3$).

Cân bằng dòng khối lượng chất xúc tác

Đối với quy trình nhiều bước để liên tục, tốc độ dòng chất xúc tác phải được tính là:

$$\dot{M}_{cat(R1)} = \dot{M}_{cat(R2)}$$

Do đó đối với bình phản ứng hai bước:

$$\frac{\left(\frac{P}{RT}\right)_{STP} \cdot \dot{Q}_{CH_4(I)} \cdot [\xi_{R1} - \xi_{R2}] \cdot 12}{\alpha \cdot \frac{K_T}{4} \cdot \left(\frac{1}{\xi_{R1}^2} - 1\right) + \beta} = \frac{\left(\frac{P}{RT}\right)_{STP} \cdot \dot{Q}_{CH_4(I)} \cdot \xi_{R2} \cdot 12}{\left[\alpha \cdot \frac{K_T}{4} \cdot \left(\frac{1}{\xi_{R2}^2} - 1\right) + \beta \right] - \left[\alpha \cdot \frac{K_T}{4} \cdot \left(\frac{1}{\xi_{R1}^2} - 1\right) + \beta \right]}$$

Đối với điều kiện đẳng nhiệt, phương trình có thể đơn giản hóa là:

$$\frac{\xi_{R1} - \xi_{R2}}{\left(\frac{1}{\xi_{R1}^2} - 1\right) + \frac{\beta \cdot 4}{K_T \cdot \alpha}} = \frac{\xi_{R2}}{\frac{1}{\xi_{R2}^2} - \frac{1}{\xi_{R1}^2}}$$

Nếu bình phản ứng 'R1' hoạt động tại áp suất khí quyển và hoạt động tại TEL thì ξ_{R1} đã biết, và ξ_{R2} có thể được giải bằng cách sử dụng phương trình phản ứng trên. Việc giải phân tử này sẽ tính được áp suất yêu cầu cho bình phản ứng 2 để tính được tốc độ dòng chất xúc tác.

Có thể làm tương tự với số lượng bình phản ứng lớn hơn:

Bình phản ứng ba bước:

$$\frac{\xi_{R1} - \xi_{R2}}{\left(\frac{1}{\xi_{R1}^2} - 1\right) + \frac{\beta.4}{K_T.\alpha}} = \frac{\xi_{R2} - \xi_{R3}}{\frac{1}{\xi_{R2}^2} - \frac{1}{\xi_{R1}^2}} = \frac{\xi_{R3}}{\frac{1}{\xi_{R3}^2} - \frac{1}{\xi_{R2}^2}}$$

Bình phản ứng bốn bước:

$$\frac{\xi_{R1} - \xi_{R2}}{\left(\frac{1}{\xi_{R1}^2} - 1\right) + \frac{\beta.4}{K_T.\alpha}} = \frac{\xi_{R2} - \xi_{R3}}{\frac{1}{\xi_{R2}^2} - \frac{1}{\xi_{R1}^2}} = \frac{\xi_{R3} - \xi_{R4}}{\frac{1}{\xi_{R3}^2} - \frac{1}{\xi_{R2}^2}} = \frac{\xi_{R4}}{\frac{1}{\xi_{R4}^2} - \frac{1}{\xi_{R3}^2}}$$

Sau đó có thể ngoại suy phương trình trên cho số bước của bình phản ứng thêm nữa.

Kết quả

Kết quả thực nghiệm sử dụng giá trị ngoại suy tuyến tính đối với áp suất trên mức 9 bar (0,9Mpa) (tuyệt đối) được chứng minh bằng biểu đồ trên Fig.12. Các kết quả này thể hiện rằng MPR ngược dòng sẽ dùng khá ít chất xúc tác so với quy trình dòng song song trong tất cả các điều kiện. Quy trình ngược dòng có bình phản ứng 5 bước chỉ đòi hỏi 19% chất xúc tác so với bình phản ứng đơn, trong khi quy trình dòng song song đòi hỏi 42% với cùng số bước của bình phản ứng. Tuy nhiên, quy trình ngược dòng chỉ có thể có tối đa bình phản ứng 5 bước để cho dòng khối lượng chất xúc tác là không đổi trong tất cả các bước của bình phản ứng. Ngược lại, số lượng bước của bình phản ứng trong quy trình dòng song song là không giới hạn; tuy nhiên có thể thấy là mỗi bước của bình phản ứng có lượng chất quay trở lại giảm dần và tổng thể đòi hỏi tương đối nhiều chất xúc tác hơn lựa chọn kiểu ngược dòng. Tốc độ dòng khối lượng chất xúc tác được tính toán dựa trên dòng hydro đi ra theo giả thiết là 2000m³/giờ.

Ví dụ 3

Làm giàu quặng sắt.

Chi tiết thí nghiệm

Đá quặng sắt hàm lượng thấp thông thường gồm có các tầng khác nhau chứa sắt oxit hàm lượng cao và chất tương tự hàm lượng thấp. Kiểu đá này đã biết là sự hình thành tầng sắt tạo dải (BIF). 6,39g mẫu quặng sắt BIF được chuẩn bị, phân tích về đặc điểm được trình bày trong bảng 3.

OXIT	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mn ₃ O ₄	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂	SrO	ZnO	CuO	NiO	BaO	PbO	L.O.I.	Tổng
Tàng quặng sắt giàu	10,62	0,06	0,11	88,8	0,01	0,12	0,02	0,23	0,01	0,03	<0,01	0,13	0,02	0,01	<0,01	0,01	0,27	<0,01	<0,01	1,98	102,43
Tàng quặng sắt nghèo	84,1	0,04	0,14	12,9	<0,01	0,07	0,21	0,11	0,03	0,02	<0,01	0,21	<0,21	<0,01	<0,01	<0,01	0,43	<0,01	<0,01	1	99,26

Bảng 3 – Phân tích mẫu

Mẫu được nạp vào trong tầng phản ứng tĩnh và được tiếp xúc ở 900°C với khí metan và áp suất khí quyển trong thời gian 4 giờ. Sau phản ứng, dải sắt oxit hàm lượng cao vụn ra trong khi chất tương tự hàm lượng thấp không bị ảnh hưởng nghiêm trọng.

Không hạn chế bởi lý thuyết, các tác giả sáng chế hiểu rằng phản ứng đầu tiên diễn ra là phản ứng khử quặng dạng sắt oxit kết tụ thành sắt carbua, tạo ra hơi nước, H_2 , CO_2 và vết CO . Phản ứng tiếp tục khiến cho sắt carbua kết tụ vụn ra thành các bụi kim loại (như mô tả trên) và khi không có mặt oxit, hệ thống này chỉ sinh khí H_2 . Bụi này khiến cho tất cả dạng sắt phân rã thành các mảnh cỡ micron và nano do lớp graphit bao ngoài. Quặng bản của quặng sắt (điển hình là lớp khoáng có độ ổn định cao chứa SiO_2 và Al_2O_3) không bị ảnh hưởng bởi các điều kiện phản ứng này và vẫn còn nguyên vẹn và không thay đổi. Sản phẩm của quy trình này do đó vẫn còn lại các khối kết tụ lớn của quặng bản và các hạt bé li ti của sắt feric/sắt carbua phủ graphit. Sự chênh lệch kích thước và mật độ giữa dạng sắt và quặng bản sau đó có thể được lợi dụng để tách hai thành phần này trong máy tách kiểu xoáy.

Số liệu thành phần của các mẫu sau phản ứng và kết quả tách vật lý theo kích thước được trình bày trong bảng 4.

OXIT	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mn ₃ O ₄	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂	SrO	ZnO	NiO	BaO	PbO	CuO	Tổng
% TRỌNG LƯỢNG																				
Mẫu A	11	0,05	0,12	89,05	<0,01	0,13	0,02	0,21	0,02	0,04	<0,01	0,05	0,02	0,01	<0,03	0,08	<0,01	<0,01	0,07	100,87
Mẫu B	79,13	<0,01	0,14	19,72	<0,01	0,11	0,06	0,08	0,05	0,03	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	99,29

Bảng 4 – Phân tích mẫu

Phân tích chỉ ra rằng bước phân tách theo kích thước có thể tách phần lớn dạng sắt, với mẫu A tương ứng với phần lớn sắt. Số liệu thành phần được xác định bởi phân tích XRF, việc này đòi hỏi mẫu được oxy hóa trước đó, do đó thể hiện tất cả các dạng sắt là oxit thay vì ferit. Phân tích quang phổ tia X tán năng lượng trước khi nung thể hiện dạng sắt là ferit. Theo thực nghiệm, việc loại oxit từ chế phẩm sắt, chúng ta có thể tính rằng quy trình này có thể chiết sản phẩm có 85% trọng lượng sắt từ toàn bộ đá ban đầu chứa khoảng 35% trọng lượng

Dự tính rằng cacbon graphit sau đó có thể được loại khỏi sắt feric/sắt carbua phủ graphit bằng quy trình có tên là metan hóa. Trong phản ứng này, các hạt sắt/cacbon được tiếp xúc với khí hydro ở nhiệt độ tăng dần, để tạo ra khí metan theo phản ứng 2 sau.



Do các hạt sắt rất nhỏ và phản ứng này là tỏa nhiệt, các hạt sắt kết tụ để tạo ra các hạt sắt to hơn chứa sắt nguyên chất.

Dự tính rằng cacbon graphit sau đó có thể được loại khỏi sắt feric/sắt carbua phủ graphit bằng cách cho sắt feric/sắt carbua phủ graphit tiếp xúc ở 800°C và 20 bar (2Mpa) với khí hydro.

Ưu điểm của phương pháp làm giàu theo sáng chế so với các phương pháp truyền thống làm giàu quặng sắt là tạo ra dạng sắt oxit khử (khử oxy để lại sắt feric) ngoài quặng bần được loại. Sắt đã khử là sắt 90-95% khối lượng trong khi quặng sắt hàm lượng cao thường là 55-63% khối lượng (70% tối đa theo lý thuyết). Sắt đã khử là một sản phẩm cao cấp so với quặng sắt và do đó có giá trị cao hơn. Cũng như vậy, sản phẩm sắt đã khử có khả năng có chi phí vận chuyển thấp hơn do không vận chuyển oxy nén - tiết kiệm 30 - 40% về khối lượng và ~50% về thể tích. Quy trình làm giàu truyền thống trong công nghiệp đối với quặng sắt bao gồm nghiền, tách từ, phương pháp làm nổi, cô trọng lực, làm đặc/lọc và kết tụ.

Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này sẽ biết rõ rằng sáng chế được mô tả trong đây là dễ dàng được thay đổi và điều chỉnh khác với các phương án đã được mô tả. Sáng chế bao gồm tất cả các phương pháp điều chỉnh hoặc thay đổi này. Sáng chế cũng bao gồm tất cả các bước, đặc điểm, công thức và hợp chất được nhắc đến hoặc được nêu trong bản mô tả, cụ thể hoặc nói chung và bất kỳ và tất cả.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình sản xuất hydro và cacbon graphit từ khí hydrocacbon, quy trình này bao gồm các bước:

cho chất xúc tác tiếp xúc ở nhiệt độ nằm trong khoảng 600°C đến 1000°C với khí để chuyển hóa có xúc tác ít nhất một phần khí thành hydro và cacbon graphit,

trong đó chất xúc tác là sắt oxit có trong tự nhiên; và

trong đó khí hydrocarbon là metan, etan, etylen, propan và/hoặc butan.

2. Quy trình sản xuất hydro và cacbon graphit theo điểm 1, trong đó quy trình này được thực hiện ở áp suất cao hơn áp suất khí quyển.

3. Quy trình sản xuất hydro và cacbon graphit theo điểm 1, trong đó áp suất nằm trong khoảng từ 0 barg (0Mpag) đến 100 barg (10Mpag).

4. Quy trình sản xuất hydro và cacbon graphit theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó quy trình này được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng 700°C đến 950°C.

5. Quy trình sản xuất hydro và cacbon graphit theo điểm 1, trong đó nhiệt độ nằm trong khoảng 800°C đến 900°C.

6. Quy trình sản xuất hydro và cacbon graphit theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó nhiệt độ nằm trong khoảng 650°C đến 750°C.

7. Quy trình sản xuất hydro và cacbon graphit theo điểm 1, trong đó khí hydrocacbon là metan.

8. Quy trình sản xuất hydro và cacbon graphit theo điểm 1, trong đó, bước cho chất xúc tác tiếp xúc với khí được tiến hành trong nhiều bình phản ứng điều áp bố trí liên tiếp.

9. Quy trình sản xuất hydro và cacbon graphit theo điểm 8, trong đó việc sắp xếp các bình phản ứng liên tiếp cho phép khí chạy từ bình phản ứng thứ nhất đến bình phản ứng tiếp theo và mỗi bình phản ứng tiếp theo trong dãy liên tiếp hoạt động ở áp suất thấp hơn so với bình phản ứng trước đó, cho phép khí di chuyển đến các bình phản ứng có áp suất thấp hơn.

10. Quy trình sản xuất hydro và cacbon graphit theo điểm 9, trong đó mỗi bình phản ứng được cung cấp chất xúc tác chưa phản ứng.

11. Quy trình sản xuất hydro và cacbon graphit theo điểm 8, trong đó việc sắp xếp các bình phản ứng liên tiếp cho phép chất xúc tác chảy từ bình phản ứng thứ nhất đến bình phản ứng tiếp theo và mỗi bình phản ứng tiếp theo trong dãy liên tiếp hoạt động ở áp suất cao hơn so với bình phản ứng trước đó, cho phép chất xúc tác di chuyển đến các bình phản ứng có áp suất cao hơn.

12. Quy trình sản xuất hydro và cacbon graphit theo điểm 11, trong đó khí chưa phản ứng được cung cấp tới mỗi bình phản ứng.

13. Quy trình sản xuất hydro và cacbon graphit theo điểm 8, trong đó việc sắp xếp các bình phản ứng liên tiếp cho phép cả khí và chất xúc tác chạy giữa các bình phản ứng theo hướng ngược nhau.

14. Quy trình sản xuất hydro và cacbon graphit theo điểm 13, trong đó chất xúc tác chưa phản ứng được cung cấp trong bình phản ứng áp suất thấp nhất và khí chưa phản ứng được cung cấp trong bình phản ứng có áp suất cao nhất và chất xúc tác được chuyển giữa các ngăn có áp suất tăng dần ngược dòng với dòng khí giữa các ngăn.

15. Phương pháp làm giàu quặng chứa kim loại xúc tác bao gồm kim loại xúc tác và các dạng quặng bản không xúc tác, phương pháp này bao gồm các bước:

cho quặng chứa kim loại xúc tác tiếp xúc ở nhiệt độ nằm trong khoảng 600°C đến 1000°C với khí để tạo ra các hạt kim loại phủ graphit và các dạng quặng bản không xúc tác không biến đổi, trong đó khí này là khí hydrocacbon, và khí hydrocacbon này là metan, etan, etylen, propan, và/hoặc butan;

tách riêng các hạt kim loại phủ graphit ra khỏi các dạng quặng bản không xúc tác không biến đổi; và

loại bỏ graphit ra khỏi các hạt kim loại phủ graphit bằng cách cho các hạt kim loại phủ graphit tiếp xúc ở nhiệt độ nằm trong khoảng 700°C đến 900°C với khí hydro để tạo ra kim loại xúc tác.

16. Phương pháp theo điểm 15, trong đó quặng chứa kim loại xúc tác là quặng sắt.

17. Phương pháp theo điểm 15 hoặc 16, trong đó bước cho tiếp xúc được thực hiện ở áp suất cao hơn áp suất khí quyển.

18. Phương pháp theo điểm 15 hoặc 16, trong đó bước cho tiếp xúc được thực hiện ở áp suất nằm trong khoảng từ 0 barg (0Mpag) đến 100 barg (10Mpag).

19. Phương pháp theo điểm 15, trong đó phương pháp này bao gồm bước cho quặng chứa kim loại xúc tác tiếp xúc ở nhiệt độ nằm trong khoảng 700°C đến 950°C với khí để tạo ra các hạt kim loại phủ graphit và các dạng quặng bản không xúc tác không biến đổi.
20. Phương pháp theo điểm 15, trong đó bước loại graphit ra khỏi các hạt kim loại phủ graphit được thực hiện trong bình phản ứng khử điều áp ở áp suất nằm trong khoảng từ 0 barg (0Mpag) đến 100 barg (10Mpag).
21. Phương pháp theo điểm 15, trong đó bước cho các hạt kim loại phủ graphit tiếp xúc ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 700°C đến 900°C, với khí hydro tạo ra metan, khí này được quay vòng để tạo ra hydro.
22. Phương pháp theo điểm 21, trong đó hydro tạo ra trong bước quay vòng metan được sử dụng trong bước cho các hạt kim loại phủ graphit tiếp xúc ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 700°C đến 900°C với khí hydro để loại bỏ graphit khỏi các hạt kim loại phủ graphit.

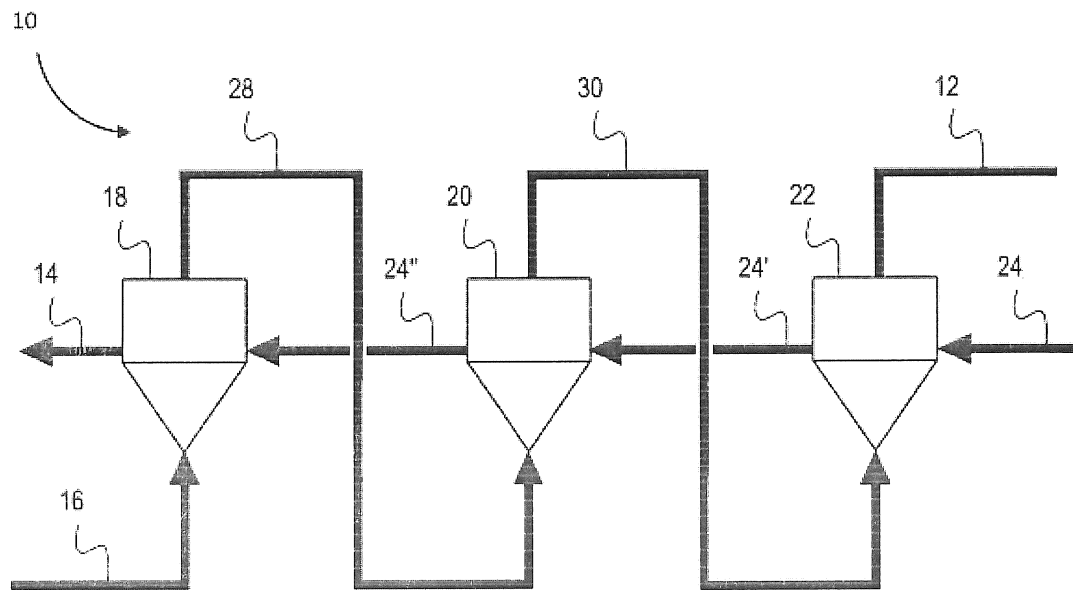


FIG.1

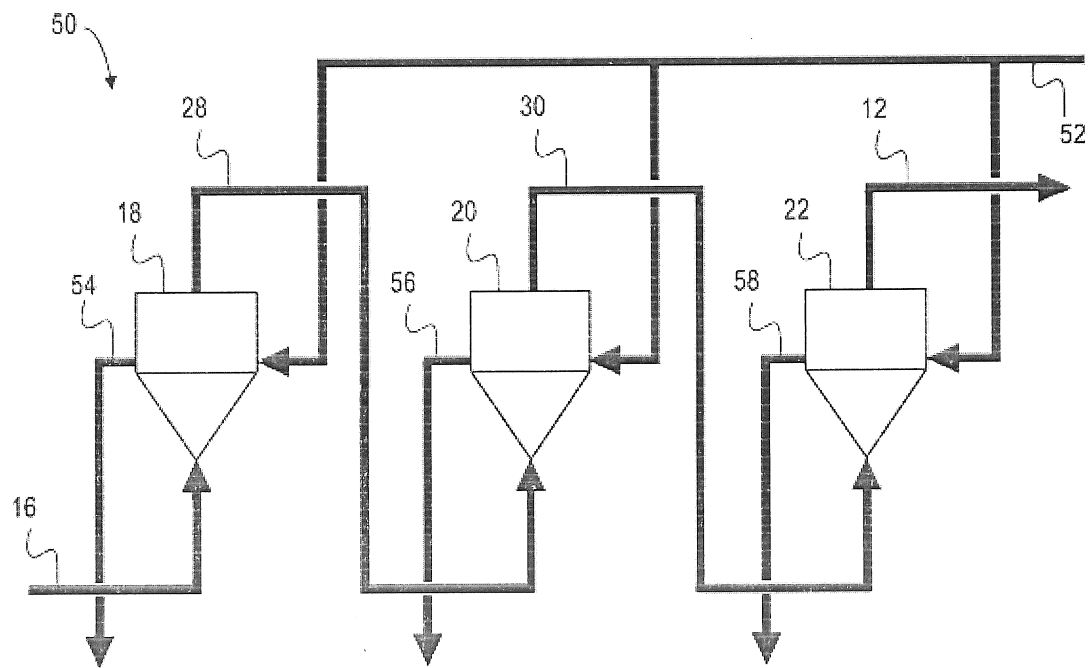


FIG.2

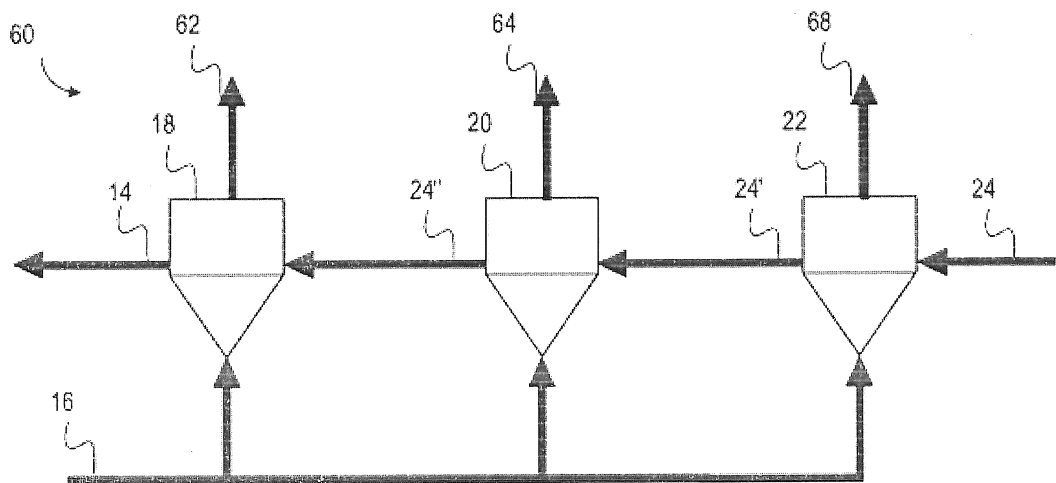


FIG.3

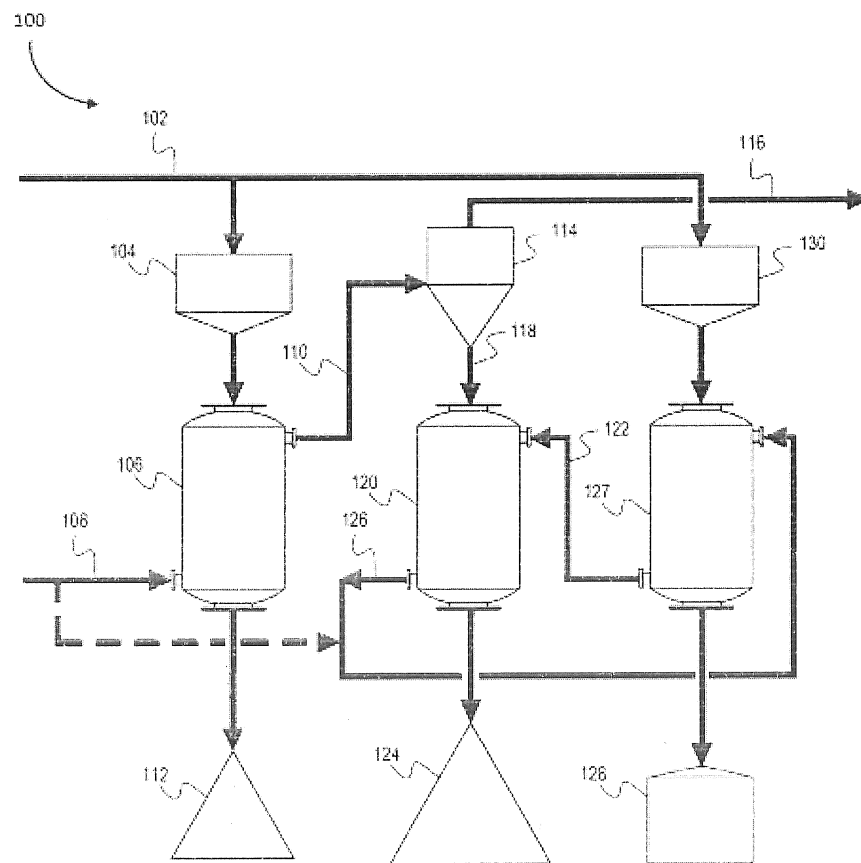


FIG.4

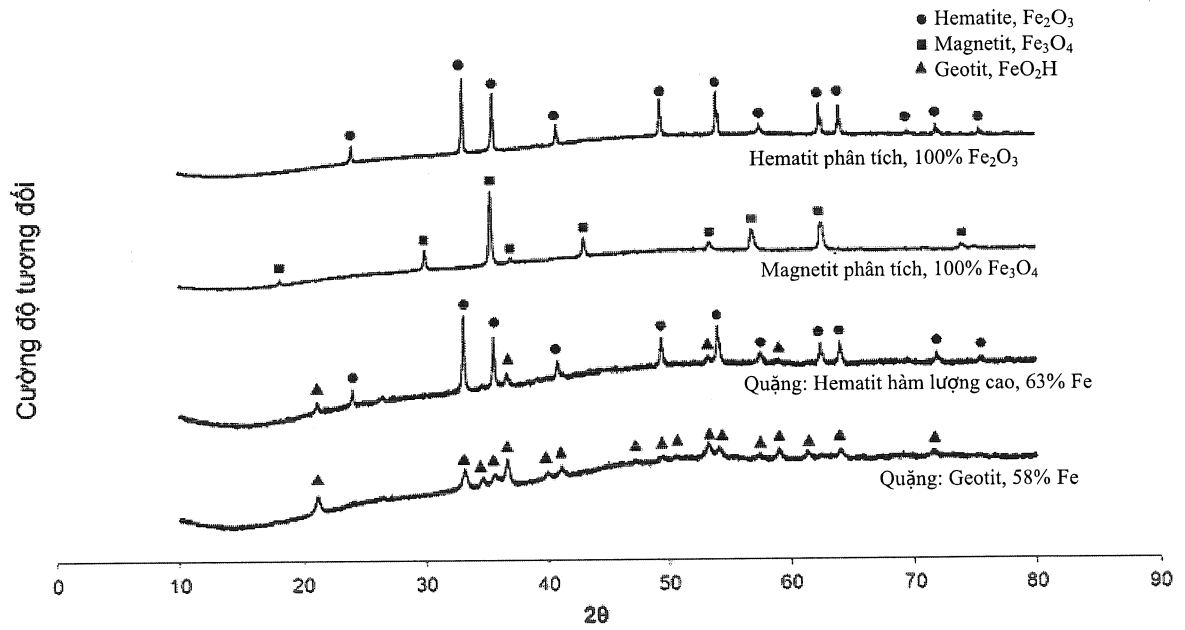


FIG.5

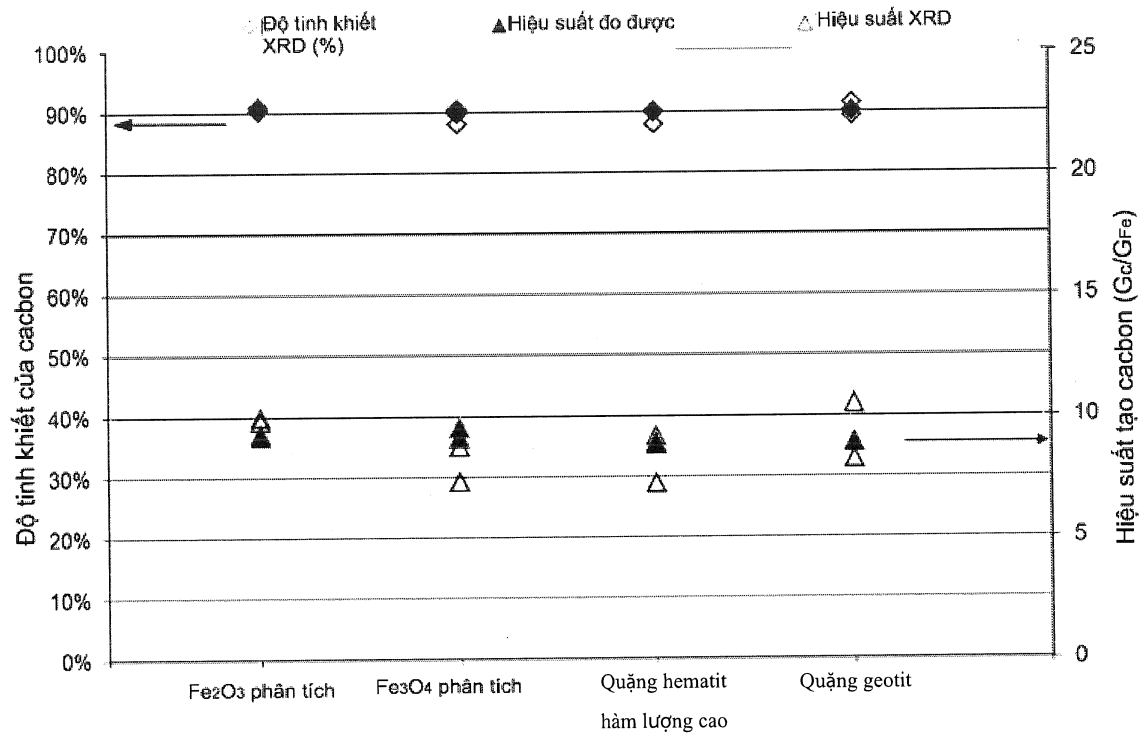


FIG.6

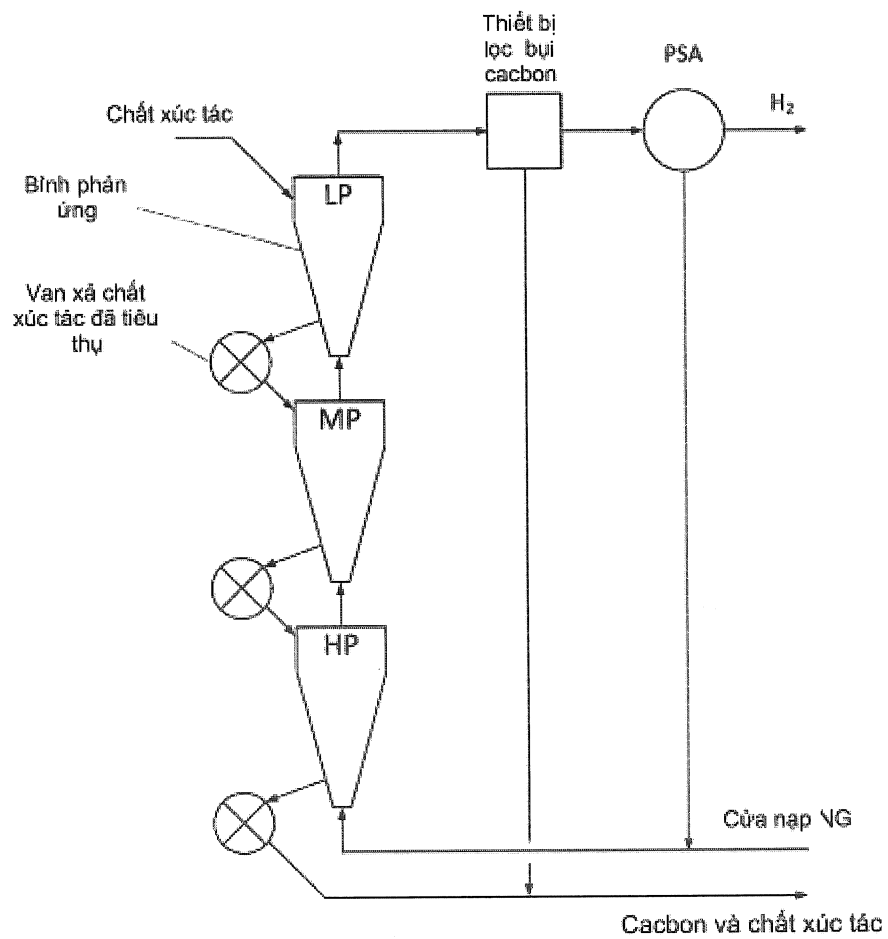
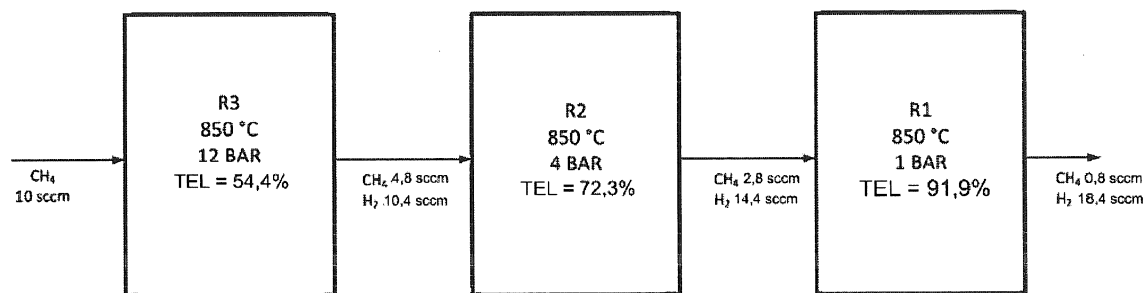
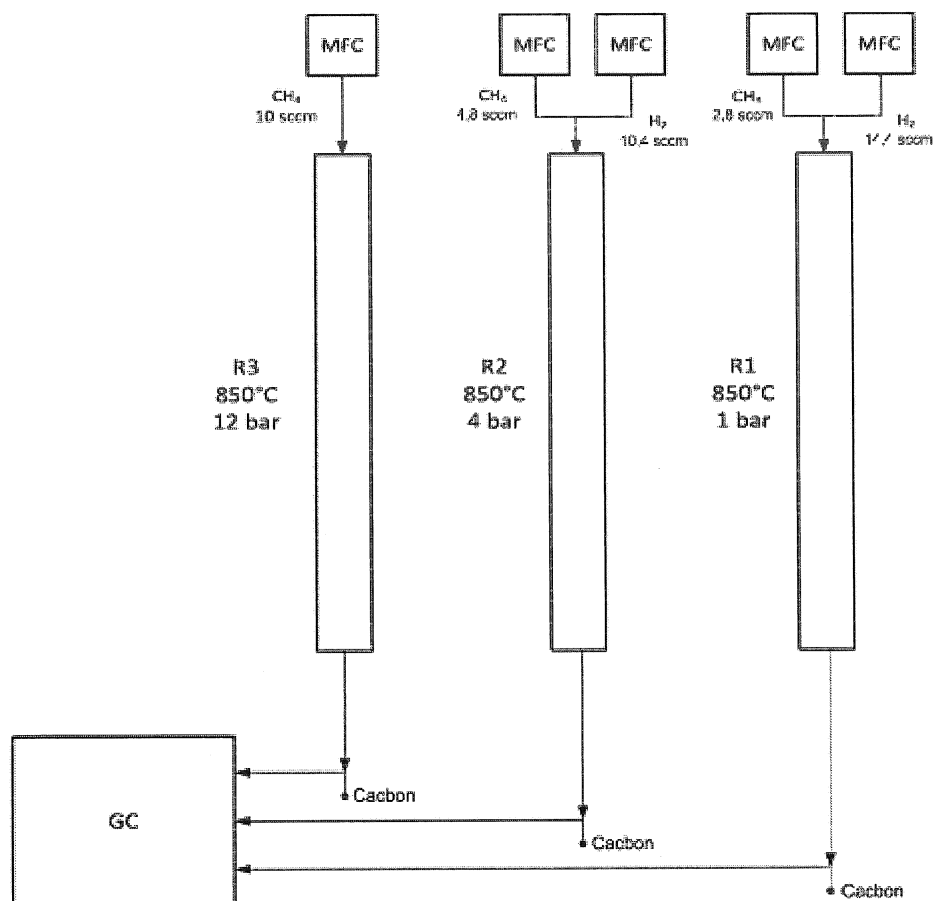


FIG.7



(a)



(b)

FIG.8

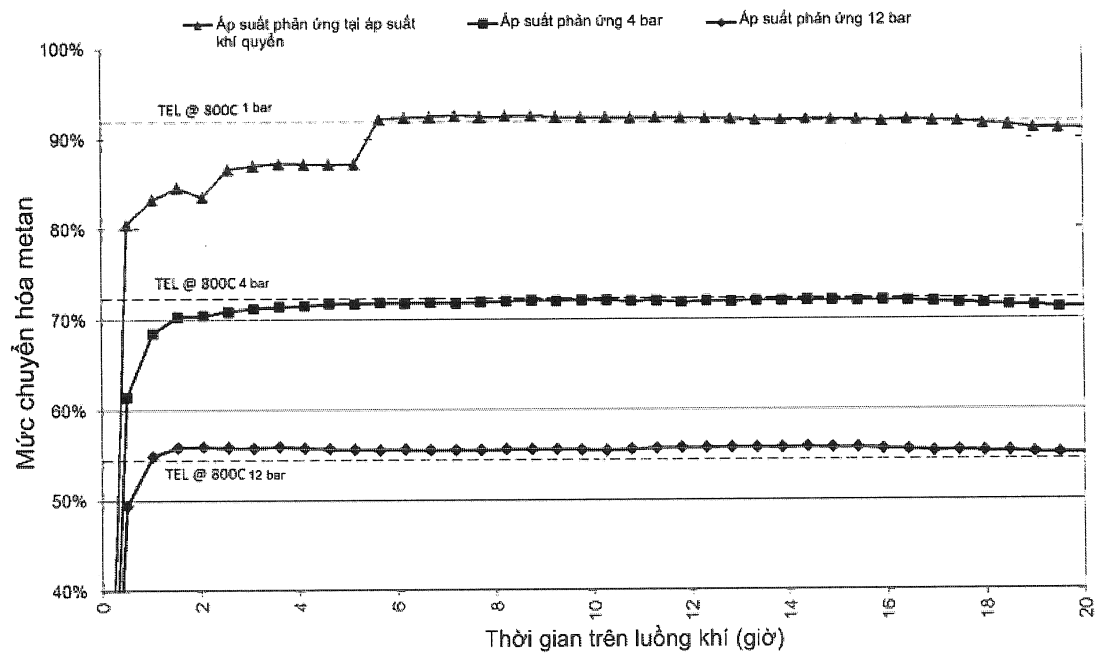


FIG.9

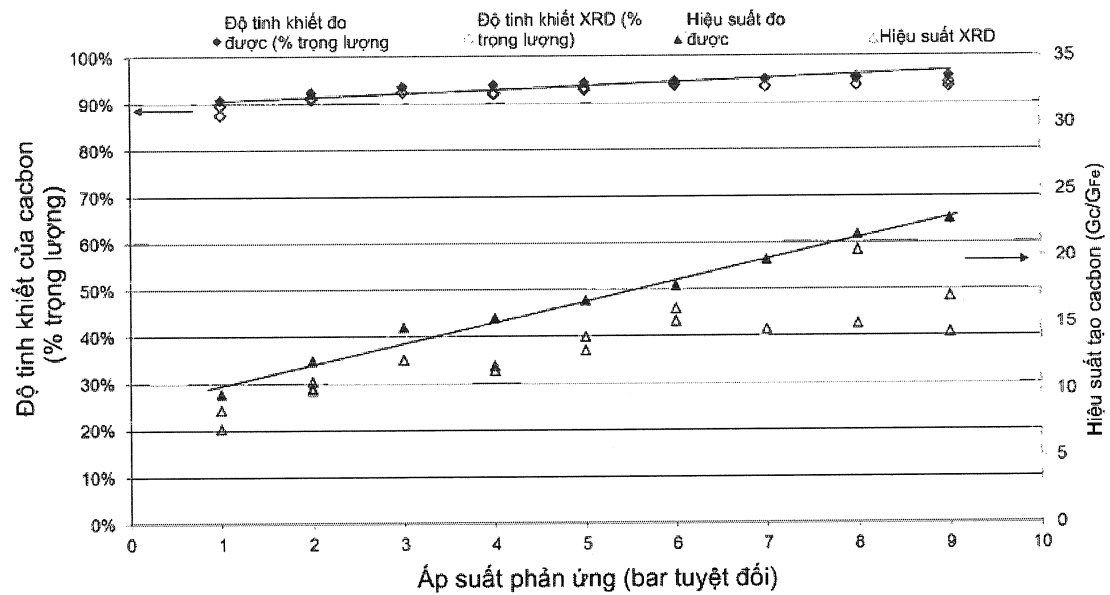


FIG.10

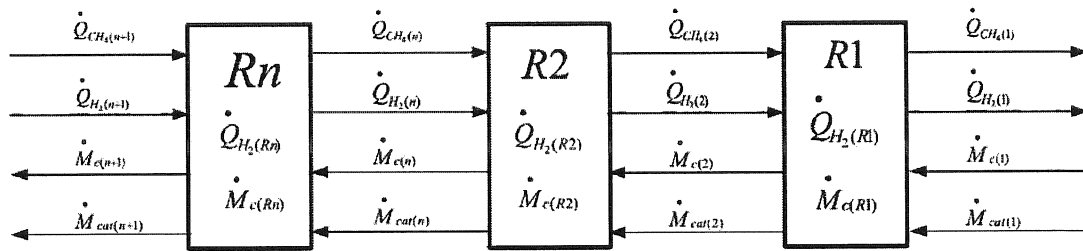


FIG.11

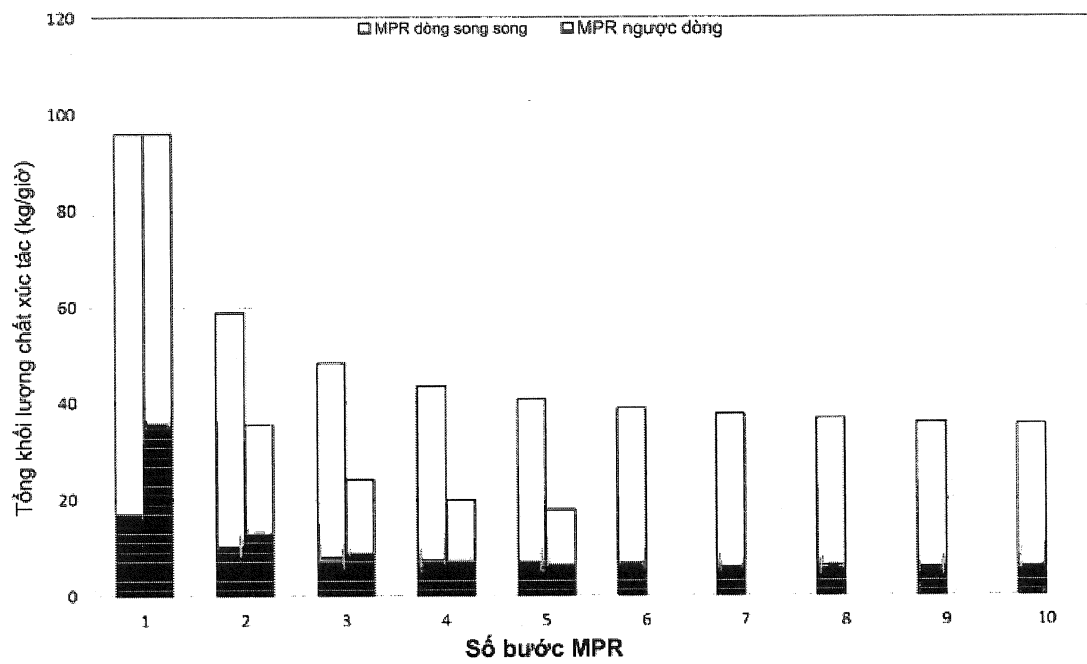


FIG.12