



(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)



1-0041657

(51)⁷ **B01J 23/02; C01B 32/40; B01J 37/08; (13) B**
C01B 3/40; B01J 23/58; B01J 32/00

(21) 1-2019-00126

(22) 05/06/2017

(86) PCT/JP2017/020835 05/06/2017

(87) WO2017/213090 14/12/2017

(30) 2016-116202 10/06/2016 JP

(45) 25/11/2024 440

(43) 25/03/2019 372A

(73) CHIYODA CORPORATION (JP)

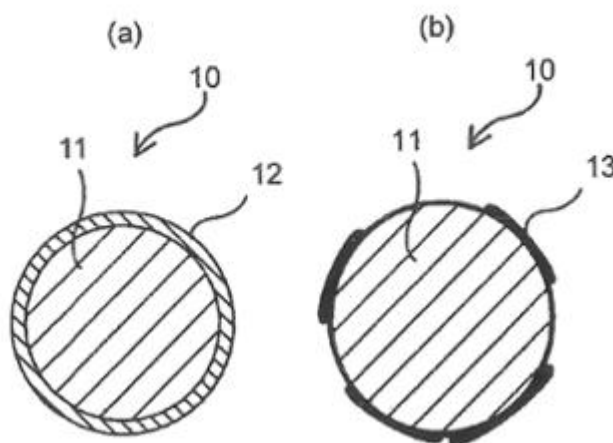
4-6-2, Minatomirai, Nishi-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 2208765, Japan

(72) YAGI Fuyuki (JP); NAGUMO Atsuro (JP); KANAI Ryuichi (JP).

(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) CHẤT XÚC TÁC DÙNG ĐỂ SẢN XUẤT KHÍ TỔNG HỢP, PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT CHẤT XÚC TÁC NÀY VÀ PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT KHÍ TỔNG HỢP

(57) Sáng chế đề cập đến chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp mà có thể ức chế sự lắng phủ cacbon và cho phép sản xuất một cách có hiệu quả khí tổng hợp trên cơ sở ổn định trong thời gian dài khi sản xuất khí tổng hợp bằng cách reforming dùng cacbon đioxit. Chất mang này là chất mang cần được sử dụng để sản xuất khí tổng hợp chứa cacbon monoxit và hydro từ nguồn khí chứa hydrocacbon nhẹ chứa metan và cacbon đioxit. Chất mang này chứa các hạt magie oxit và canxi oxit có mặt trên bề mặt của các hạt magie oxit này. Hàm lượng canxi oxit trong chất mang này nằm trong khoảng từ 0,005% khối lượng đến 1,5% khối lượng tính theo lượng Ca.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

[0001] Sáng chế đề cập đến chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp, phương pháp sản xuất chất mang này, chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp, phương pháp sản xuất chất xúc tác này và phương pháp sản xuất khí tổng hợp.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

[0002] Các chất khí tổng hợp chứa các thành phần chính là cacbon monoxit và hydro được sử dụng rộng rãi làm nguồn nguyên liệu để sản xuất dimetyl ete, metanol, dầu Fischer-Tropsch, axit axetic, diphenylmetan diisoxyanat, methyl metacrylat v.v.. Kỹ thuật dùng để sản xuất các chất khí tổng hợp như vậy bao gồm, ví dụ, reforming dùng cacbon đioxit để khiến cho hydrocacbon nhẹ chứa metan và cacbon đioxit phản ứng với nhau với sự có mặt của chất xúc tác, reforming dùng hơi nước để khiến cho hydrocacbon nhẹ chứa metan v.v.. và hơi nước phản ứng với nhau với sự có mặt của chất xúc tác và reforming dùng cacbon đioxit/hơi nước để khiến cho hydrocacbon nhẹ chứa metan v.v., cacbon đioxit và hơi nước phản ứng với nhau với sự có mặt của chất xúc tác.

[0003] Reforming dùng cacbon đioxit và reforming dùng cacbon đioxit/hơi nước phản ứng với nhau thường kèm theo vấn đề xảy ra phản ứng phụ lắng phủ cacbon do nguồn nguyên liệu hydrocacbon nhẹ và sản phẩm reforming là cacbon monoxit phản ứng với nhau. Hiện tượng ngộ độc chất xúc tác xảy ra khi cacbon lắng phủ trên chất xúc tác khiến cho hoạt tính xúc tác và tốc độ phản ứng giảm. Do đó, bằng các kỹ thuật này, khó có thể sản xuất một cách có hiệu quả khí tổng hợp trên cơ sở ổn định trong thời gian dài. Ngoài ra, sự lắng phủ cacbon có thể làm tăng mức chênh áp và làm tắc thiết bị phản ứng reforming.

[0004] Để giải quyết vấn đề về lắng phủ cacbon, đã đề xuất sử dụng chất xúc tác

reforming dùng cacbon đioxit được tạo ra bằng cách khiến cho chất mang làm bằng ít nhất một hoặc nhiều kim loại kiềm thổ oxit và nhôm oxit mang hợp chất ruteni (xem tài liệu sáng chế (PTL) 1 nêu dưới đây), chất xúc tác reforming dùng cacbon đioxit được tạo ra bằng cách khiến cho chất mang làm bằng oxit của các kim loại thuộc nhóm II đến nhóm IV hoặc oxit của các kim loại lantanit hoặc chất mang làm bằng phức chất nhôm oxit chứa oxit của các kim loại như vậy để mang rodi (xem PTL 2 nêu dưới đây) và chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp được tạo ra bằng cách khiến cho chất mang làm bằng kim loại oxit để mang ít nhất một chất xúc tác kim loại được chọn từ rodi, ruteni, iridi, paladi và platin và có diện tích bề mặt riêng không lớn hơn $25 \text{ m}^2/\text{g}$, độ âm điện của các ion kim loại trong chất mang kim loại oxit không lớn hơn 13,0 và tỷ lệ mang chất xúc tác kim loại nằm trong khoảng từ 0,0005 đến 0,1%mol so với chất mang kim loại oxit tính theo kim loại (xem PTL 3).

[0005] Tuy nhiên, vẫn cần có chất xúc tác mà còn có thể ức chế sự lắng phủ cacbon và cho phép sản xuất một cách có hiệu quả khí tổng hợp trên cơ sở ổn định trong thời gian dài.

[0006] Ngoài ra, với kỹ thuật reforming dùng cacbon đioxit/hơi nước, tỷ lệ giữa nguồn khí và khí tổng hợp thu được thay đổi phụ thuộc vào tỷ lệ tương đối của cacbon đioxit với hydrocacbon, hoặc tỷ lệ CO_2/C , và tỷ lệ tương đối của hơi nước với hydrocacbon, hoặc tỷ lệ $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$, trong nguồn khí này. Như được thể hiện trên hình vẽ, Fig.1 thể hiện mối liên quan giữa tỷ lệ tương đối (tỷ lệ mol) của cacbon đioxit (CO_2) và hơi nước (H_2O) với cacbon (C) và tỷ lệ (tỷ lệ thể tích) của nguồn khí với khí tổng hợp thu được. Theo quan điểm hiệu quả tổng hợp, mong muốn thực hiện kỹ thuật reforming với tỷ lệ CO_2/C và tỷ lệ $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ có tác dụng làm giảm đến mức tối thiểu tỷ lệ của nguồn khí với khí tổng hợp thu được. Sở dĩ như vậy là vì việc thiết lập như vậy có thể tạo điều kiện thuận lợi cho việc giảm kích thước của thiết bị reforming và giảm chi phí vận hành (số lượng nguồn khí), không kể các yếu tố khác.

[0007] Tuy nhiên, với tỷ lệ CO_2/C và tỷ lệ $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ mà làm giảm đến mức tối thiểu

tỷ của nguồn khí với khí tổng hợp thu được, cacbon có thể lắng phủ trên bề mặt chất xúc tác ở một mức độ lớn khiến gây khó khăn cho việc tiến hành reforming dùng cacbon đioxit/hơi nước một cách có hiệu quả.

Tài liệu được trích dẫn

Tài liệu sáng chế

[0008] PTL 1: Đơn yêu cầu cấp patent Nhật số 06-279003

PTL 2: Đơn yêu cầu cấp patent Nhật số 09-168740

PTL 3: Patent Nhật số 3,345,782

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề kỹ thuật cần được giải quyết

[0009] Do đó, nhằm giải quyết các vấn đề nêu trên, mục đích của sáng chế là để xuất chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp mà có thể ức chế sự lắng phủ cacbon và cho phép sản xuất một cách có hiệu quả khí tổng hợp trên cơ sở ổn định trong thời gian dài, phương pháp sản xuất chất mang này, chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp, phương pháp sản xuất chất xúc tác này và phương pháp sản xuất khí tổng hợp bằng cách sử dụng chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp này.

Các thức giải quyết vấn đề

[0010] Nhờ các nỗ lực nghiên cứu sâu rộng, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng mục đích nêu trên có thể đạt được bằng cách sử dụng chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp mà chứa các hạt magie oxit và canxi oxit có mặt trên bề mặt của các hạt magie oxit và có hàm lượng canxi oxit nằm trong khoảng từ 0,005% khối lượng đến 1,5% khối lượng tính theo lượng Ca để hoàn thành sáng chế.

[0011] Chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp theo sáng chế cần được sử dụng để sản xuất khí tổng hợp chứa cacbon monoxit và

hydro từ nguồn khí chứa hydrocacbon nhẹ chứa metan và cacbon đioxit và khác biệt ở chỗ, chất mang này chứa các hạt magie oxit và canxi oxit có mặt trên bề mặt của các hạt magie oxit và có hàm lượng canxi oxit nằm trong khoảng từ 0,005% khối lượng đến 1,5% khối lượng tính theo lượng Ca.

[0012] Tốt hơn là, canxi oxit có mặt trên bề mặt của các hạt magie oxit với lượng nằm trong khoảng từ 0,05 mg-Ca/m²-MgO đến 150 mg-Ca/m²-MgO tính theo lượng Ca. Lưu ý rằng giá trị được thể hiện bằng đơn vị “mg-Ca/m²-MgO” biểu thị đại lượng tính bằng mg canxi có mặt trên mỗi đơn vị diện tích bề mặt (1 m²) của các hạt magie oxit có trong chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp, mà bằng giá trị thu được là thương số giữa hàm lượng canxi (mg/g) trong chất mang và diện tích bề mặt riêng (m²/g) của chất mang này.

[0013] Tốt hơn là, canxi oxit có mặt trong phạm vi 10% độ sâu tính từ bề mặt của chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp. Nói cách khác, Tốt hơn là, canxi oxit có mặt trong vùng có độ sâu trong khoảng 10% độ sâu tối đa (chiều dài tối đa tính từ trọng tâm đến bề mặt) trong mỗi hạt magie oxit có trong chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp.

[0014] Tốt hơn là, các hạt magie oxit có lớp chứa canxi oxit đã được tạo ra trên các bề mặt của chúng.

[0015] Phương pháp sản xuất chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp theo sáng chế là phương pháp sản xuất chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp chứa cacbon monoxit và hydro từ nguồn khí chứa hydrocacbon nhẹ chứa metan và cacbon đioxit, khác biệt ở chỗ, chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp chứa các hạt magie oxit và canxi oxit có mặt trên bề mặt của các hạt magie oxit và có hàm lượng canxi oxit nằm trong khoảng từ 0,005% khối lượng đến 1,5% khối lượng tính theo lượng Ca thu được bằng cách nung nguồn các hạt magie oxit chứa canxi oxit ở nhiệt độ không thấp hơn 1.000°C, khiến cho các hạt magie oxit kết tụ để tạo ra các hạt magie oxit và khiến cho canxi oxit kết tủa trên bề mặt của các hạt magie oxit.

[0016] Tốt hơn là, cacbon được bổ sung vào nguồn hạt magie oxit với lượng nằm

trong khoảng từ 1% khối lượng đến 5% khối lượng tính theo lượng các hạt magie oxit và sau đó nguồn hạt magie oxit này được nung.

[0017] Tốt hơn là, canxi oxit có mặt trên bề mặt của các hạt magie oxit với lượng nằm trong khoảng từ 0,05 mg-Ca/m²-MgO đến 150 mg-Ca/m²-MgO tính theo lượng Ca có trong chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp.

[0018] Tốt hơn là, trong chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp như được xác định trên đây, canxi oxit có mặt trong phạm vi 10% độ sâu tính từ bề mặt của chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp.

[0019] Chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp theo sáng chế, khác biệt ở chỗ, ít nhất một kim loại trong số các kim loại ruteni và rodi được mang trên chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp theo sáng chế như được xác định trên đây.

[0020] Tốt hơn là, kim loại được mang bởi chất mang với lượng nằm trong khoảng từ 200 ppm khối lượng đến 2.000 ppm khối lượng so với chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp tính theo lượng kim loại này.

[0021] Tốt hơn là, kim loại có mặt trong vùng lân cận của canxi oxit trên bề mặt của các hạt magie oxit.

[0022] Tốt hơn là, kim loại có mặt trong phạm vi 10% độ sâu tính từ bề mặt của chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp.

[0023] Tốt hơn là, diện tích bề mặt riêng của chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp nằm trong khoảng từ 0,1 m²/g đến 1,0 m²/g.

[0024] Các hạt magie oxit có thể có lớp chứa canxi oxit và lớp chứa kim loại chứa kim loại này trên bề mặt của chúng.

[0025] Các hạt kim loại chứa kim loại nêu trên có thể có mặt trên bề mặt của các hạt magie oxit.

[0026] Phương pháp sản xuất chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp theo sáng chế, khác biệt ở chỗ, chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp theo sáng chế như được xác định trên đây được sử dụng để mang ít nhất một kim loại trong số các kim loại ruteni hoặc rodi bằng cách sử dụng dung dịch

nước chứa kim loại này.

[0027] Tốt hơn là, chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp được sử dụng để mang kim loại bằng cách phun dung dịch nước chứa các kim loại này lên chất mang.

[0028] Phương pháp sản xuất khí tổng hợp theo sáng chế, khác biệt ở chỗ, khí tổng hợp chứa cacbon monoxit và hydro được tạo ra từ nguồn khí chứa hydrocacbon nhẹ chứa metan và cacbon đioxit với sự có mặt của chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp theo sáng chế như được xác định trên đây.

[0029] Tốt hơn là, nguồn khí được thổi vào lớp chất xúc tác đã được điền đầy chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp để tạo ra tỷ lệ tương đối của cacbon đioxit với hydrocacbon nhẹ trong nguồn khí này, hoặc CO_2/C (CO_2 tương ứng với số mol của các phân tử cacbon đioxit, C tương ứng với số mol của nguyên tử cacbon thu được từ hydrocacbon nhẹ), nằm trong khoảng từ 0,4 đến 1,0, nhiệt độ khí ở cửa ra của lớp chất xúc tác nằm trong khoảng từ 700 đến 900°C, áp suất khí ở cửa ra của lớp chất xúc tác nằm trong khoảng từ 1,5 MPaG đến 3,0 MPaG và vận tốc không gian tính theo giờ của khí (gas hourly space velocity – GHSV) nằm trong khoảng từ 500/giờ đến 5.000/giờ.

[0030] nguồn khí này có thể còn chứa hơi nước.

Ưu điểm đạt được của sáng chế

[0031] Sự lắng phủ cacbon có thể được ức chế một cách đáng kể trong quá trình reforming như reforming dùng cacbon đioxit và reforming dùng cacbon đioxit/hơi nước bằng cách thực hiện kỹ thuật reforming với sự có mặt của chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp bằng cách sử dụng chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp theo sáng chế, để cho phép có thể sản xuất một cách có hiệu quả khí tổng hợp trên cơ sở ổn định trong thời gian dài.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

[0032] Fig.1 là đồ thị thể hiện mối liên quan giữa tỷ lệ tương đối (tỷ lệ mol) của

cacbon đioxit hoặc hơi nước với cacbon và tỷ lệ (tỷ lệ thể tích) của nguồn khí với khí tổng hợp thu được để reforming dùng cacbon đioxit/hơi nước.

Fig.2 là hình vẽ dạng sơ đồ thể hiện các mặt cắt ngang của các hạt magie oxit có mặt trong chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp theo một phương án của sáng chế.

Fig.3 là hình vẽ dạng sơ đồ thể hiện canxi oxit có mặt trên bề mặt của các hạt magie oxit có mặt trong chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp theo một phương án của sáng chế.

Fig.4 là tập hợp các hình ảnh thể hiện các kết quả phân tích EPMA của chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp trong Ví dụ 1.

Fig.5 là tập hợp các hình ảnh thể hiện các kết quả phân tích EPMA của chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp trong Ví dụ 1.

Fig.6 là tập hợp các hình ảnh thể hiện các kết quả ánh xạ phần tử bằng phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (Energy dispersive X-ray (EDX)) của chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp sau khi khử trong Ví dụ 1.

Fig.7 là tập hợp các hình ảnh thể hiện các kết quả phân tích EPMA của chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp trong Ví dụ so sánh 2.

Mô tả chi tiết sáng chế

[0033] Chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp theo sáng chế là chất mang cần được sử dụng để sản xuất khí tổng hợp chứa cacbon monoxit và hydro từ nguồn khí chứa hydrocacbon nhẹ chứa metan và cacbon đioxit. Chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp theo sáng chế chứa các hạt magie oxit và canxi oxit có mặt trên bề mặt của các hạt magie oxit và có hàm lượng canxi oxit nằm trong khoảng từ 0,005% khối lượng đến 1,5% khối lượng tính theo lượng Ca.

[0034] Nhằm mục đích của sáng chế, hình dạng của các hạt magie oxit được sử dụng không bị giới hạn một cách cụ thể. Nói cách khác, các hạt magie oxit có thể có mặt dưới dạng các hạt riêng lẻ riêng rẽ hoặc nhiều hạt có thể được kết tụ để sử

dụng. Fig.2 là hình vẽ dạng sơ đồ thể hiện các mặt cắt ngang của các hạt magie oxit có mặt trong chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp theo sáng chế. Như được thể hiện trên Fig.2, nhiều nguồn hạt magie oxit có thể được kết tụ và được ngưng tụ thành dạng cầu (a) hoặc hai nguồn hạt magie oxit có thể cùng nhau kết tụ để tạo thành hình dạng giống vỏ lạc có phần ở giữa 51 và hai phần ở hai đầu đối nhau 52 có đường kính lớn hơn phần ở giữa 51 (b). Nói cách khác, ba nguồn hạt magie oxit có thể cùng nhau kết tụ để tạo thành hình dạng như được thể hiện trên hình (c). Lưu ý rằng, nhằm mục đích của sáng chế, ở đây các hạt magie oxit cần được sử dụng. Nói cách khác, các ưu điểm của sáng chế không thể thu được bằng cách sử dụng oxit của một số khác kim loại như zircon oxit(ZrO_2) hoặc nhôm oxit (Al_2O_3).

[0035] Nhằm mục đích của sáng chế, kiểu tồn tại của canxi oxit (CaO) trên bề mặt của các hạt magie oxit (MgO) là không bị giới hạn một cách cụ thể. Ví dụ, toàn bộ bề mặt hoặc một phần bề mặt của các hạt magie oxit có thể được phủ lớp chứa canxi oxit. Lưu ý là lớp chứa canxi oxit đã được tạo ra trên bề mặt của hạt magie oxit có thể chứa magie oxit. Nói cách khác, canxi oxit có thể được phân bố không đều và cục bộ trên bề mặt của hạt magie oxit. Cụ thể hơn, ví dụ, canxi oxit có thể có mặt trong một hoặc nhiều hốc trên bề mặt của hạt magie oxit. Fig.3 là hình vẽ dạng sơ đồ thể hiện các dạng tồn tại khác nhau của canxi oxit trên bề mặt của hạt magie oxit có mặt trong chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp theo sáng chế. Như được thể hiện trên Fig.3, chất mang 10 dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp theo sáng chế có thể là lớp chứa canxi oxit 2 được tạo ra trên toàn bộ bề mặt của hạt magie oxit 11 (a) hoặc lớp canxi oxit 13 được tạo ra trên phần bề mặt của hạt magie oxit 11 (b). Nói cách khác, lớp canxi oxit có thể có mặt cục bộ trong một hoặc nhiều hốc trên bề mặt của hạt magie oxit.

[0036] Như nêu trên, chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp theo sáng chế chứa các hạt magie oxit và canxi oxit có mặt trên bề mặt của

các hạt magie oxit. Hàm lượng canxi oxit có mặt trên bề mặt của các hạt magie oxit nằm trong khoảng từ 0,005% khối lượng đến 1,5% khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,3% khối lượng đến 1,4% khối lượng tính theo lượng Ca. Với cách thiết lập như vậy, sự lắng phủ cacbon có thể được ức chế một cách đáng kể trong quá trình reforming như reforming dùng cacbon đioxit và reforming dùng cacbon đioxit/hơi nước để cho phép có thể sản xuất một cách có hiệu quả khí tổng hợp trên cơ sở ổn định trong thời gian dài. Khi hàm lượng canxi oxit có mặt trên bề mặt của các hạt magie oxit tính theo lượng Ca nhỏ hơn 0,005% khối lượng, sự lắng phủ cacbon có thể dễ dàng xảy ra trên bề mặt của chất xúc tác. Mặt khác, khi hàm lượng canxi oxit có mặt trên bề mặt của các hạt magie oxit tính theo lượng Ca lớn hơn 1,5% khối lượng, thì chất xúc tác thể hiện hoạt tính xúc tác kém nên không thể có được các ưu điểm của sáng chế.

[0037] Hàm lượng canxi oxit có mặt trên bề mặt của các hạt magie oxit tính theo lượng Ca có thể được xác định bằng kỹ thuật như được mô tả dưới đây. Tức là, tổng hàm lượng canxi oxit có mặt trong các hạt magie oxit tính theo lượng Ca có thể được xác định bằng cách hoà tan mẫu (của chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để tổng hợp chất khí) trong nước cường toan và quan sát nó bằng quang phổ kế phát xạ ICP. Tại thời điểm này, lượng Ca được xác định theo cách định lượng bằng quang phổ kế phát xạ ICP có thể được sử dụng dưới dạng hàm lượng canxi oxit có mặt trên bề mặt của các hạt magie oxit tính theo lượng Ca bằng cách phân tích sự phân bố của Ca có mặt trong các hạt magie oxit bằng phương pháp vi phân tích đầu dò điện tử (Electron probe micro-analyzer (EPMA)) và xác minh rằng không có mặt Ca bên trong các hạt magie oxit và hầu như toàn bộ Ca có mặt trên bề mặt của các hạt magie oxit cũng được xác nhận bằng phương pháp EPMA.

[0038] Tốt hơn là, trong chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp theo sáng chế, canxi oxit có mặt trên bề mặt của các hạt magie oxit với lượng nằm trong khoảng từ 0,05 mg-Ca/m²-MgO đến 150 mg-Ca/m²-MgO tính theo lượng Ca. Như nêu trên, hàm lượng canxi oxit có mặt trên bề mặt của các hạt magie oxit tính theo lượng Ca (mg-Ca/m²-MgO) có thể được xác định là thương

số giữa lượng canxi oxit có mặt trên bề mặt của các hạt magie oxit cho mỗi 1g hạt magie oxit tính theo lượng Ca (đơn vị : mg-Ca/g) và diện tích bề mặt riêng của chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp (đơn vị : m^2/g)

[0039] Tốt hơn là, đối với chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp, canxi oxit có mặt trong phạm vi 10% độ sâu tính từ bề mặt của chất mang 10 . Thuật ngữ “trong phạm vi 10% độ sâu tính từ bề mặt của chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp” như được sử dụng trong bản mô tả này dùng để chỉ vùng có độ sâu trong phạm vi 10% độ sâu tối đa (chiều dài tối đa tính từ trọng tâm đến bề mặt) trong mỗi hạt magie oxit có trong chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp, như nêu trên. Để chính xác hơn, khi khoảng cách lớn nhất từ trọng tâm đến bề mặt của hạt magie oxit có trong chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp được biểu thị bằng bán kính của hạt, hoặc r_1 , thì thuật ngữ nêu trên được dùng để chỉ độ sâu từ bề mặt mà không lớn hơn $r_1/10$ về phía trọng tâm hạt.

[0040] Kích thước, hoặc đường kính, của hạt magie oxit có trong chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp thường tối đa nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10 μm , mặc dù kích thước này không bị giới hạn một cách cụ thể. Độ dày của lớp chứa canxi oxit thường nằm trong khoảng từ 5 đến 70 nm.

[0041] Chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp có thể thường ở dạng hình tròn, nhiều lỗ, viên nén hoặc viên.

[0042] Chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp theo sáng chế có thể được sản xuất, ví dụ, bằng cách nung nguồn bột magie oxit chứa canxi oxit (các hạt) ở nhiệt độ không thấp hơn 1.000°C, khiến cho các hạt magie oxit kết tụ để tạo ra các hạt magie oxit và cũng khiến cho canxi oxit kết tủa trên bề mặt của các hạt magie oxit.

[0043] nguồn các hạt magie oxit chứa canxi oxit được dùng cho phương sản xuất nêu trên. Hàm lượng canxi oxit có trong nguồn hạt magie oxit nằm trong khoảng từ 0,005% khối lượng đến 1,5% khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,3% khối lượng đến 1,4% khối lượng. Thuật ngữ “nguồn các hạt magie oxit chứa canxi

oxit” dùng để chỉ nguồn hạt magie oxit cần được sử dụng làm nguồn nguyên liệu chứa một cách đồng nhất canxi oxit ở bên trong của chúng nằm trong khoảng từ 0,005% khối lượng đến 1,5% khối lượng. Nói cách khác, nhằm mục đích của sáng chế, magie oxit có độ tinh khiết cao như magie oxit thường có bán trên thị trường chứa canxi oxit chỉ ở mức thấp hơn khiến cho magie oxit như vậy không thể được sử dụng làm nguồn hạt magie oxit.

[0044] Nếu cần, nguồn các hạt magie oxit chứa canxi oxit như nêu trên được đúc để có profin mong muốn dưới dạng chất mang dùng cho chất xúc tác, mà có thể thường ở dạng hình tròn, nhiều lỗ, viên nén hoặc viên.

[0045] Khi nguồn các hạt magie oxit chứa canxi oxit được đúc để có profin mong muốn, chất làm trơn như cacbon có thể được bổ sung vào chúng. Ví dụ, tốt hơn là cacbon được bổ sung vào nguồn hạt magie oxit nằm trong khoảng từ 1% khối lượng đến 5% khối lượng.

[0046] Chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp theo sáng chế có thể được sản xuất bằng cách nung nguồn các hạt magie oxit chứa canxi oxit, mà có thể được đúc để có profin mong muốn nếu cần, ở nhiệt độ không thấp hơn 1.000°C, khiến cho các hạt magie oxit kết tụ để tạo ra các hạt magie oxit và cũng khiến cho canxi oxit kết tủa trên bề mặt của các hạt magie oxit 11.

[0047] Khi nguồn hạt magie oxit được nung trong các điều kiện cụ thể, mà sẽ được mô tả dưới đây, nguồn hạt magie oxit được kết tụ để tạo ra các hạt magie oxit. Ngoài ra, khi nguồn hạt magie oxit được nung trong các điều kiện cụ thể, canxi oxit có mặt bên trong nguồn hạt magie oxit bị buộc phải đi ra và kết tủa trên bề mặt của các hạt magie oxit. Sau đó, cuối cùng canxi oxit tạo thành lớp chứa canxi oxit trên bề mặt của các hạt magie oxit hoặc nằm trong các hốc trên bề mặt của các hạt magie oxit.

[0048] Khi nguồn hạt magie oxit chứa canxi oxit chỉ ở mức nhỏ, chỉ canxi oxit kết tủa không đủ trên bề mặt của các hạt để có thể cho phép thu được ưu điểm của sáng chế là ức chế được sự lắng phủ cacbon.

[0049] Ngoài ra, Lưu ý là nhiệt độ nung cần phải không thấp hơn 1.000°C. Khi

hiệt độ nung thấp hơn mức nhiệt độ nêu trên, canxi oxit có mặt bên trong của nguồn hạt magie oxit sẽ không đi ra để kết tủa trên bề mặt của các hạt magie oxit nên không thể có được các ưu điểm của sáng chế. Tốt hơn là, nhiệt độ nung không cao hơn 1.400°C.

[0050] Chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp theo sáng chế có thể được sản xuất bằng phương pháp khác với phương pháp nêu trên. Cụ thể hơn, loại hạt $\text{Mg}(\text{OH})_2$ được bổ sung Ca thu được bằng cách đun sôi magie oxit có độ tinh khiết cao (ví dụ, MgO chứa CaO với lượng không lớn hơn 0,01% khối lượng tính theo lượng Ca và có độ tinh khiết không thấp hơn 99,9% khối lượng) ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 60 đến 80°C, trong khi khuấy nó, và đồng thời nhỏ dung dịch nước chứa $\text{Ca}(\text{OH})_2$ và khuấy nó. Loại hạt $\text{Mg}(\text{OH})_2$ được bổ sung Ca thu được bằng cách này về cơ bản là chứa một cách đồng nhất CaO ở bên trong của chúng. Sau đó, chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp theo sáng chế có thể được sản xuất bằng cách nung loại hạt $\text{Mg}(\text{OH})_2$ được bổ sung Ca thu được, nếu cần bổ sung chất làm trơn và đúc các hạt, ở nhiệt độ không thấp hơn 1.000°C và tốt hơn là không cao hơn 1.400°C để kết tụ loại hạt $\text{Mg}(\text{OH})_2$ được bổ sung Ca và biến đổi thành các hạt magie oxit và, đồng thời để kết tủa canxi oxit trên bề mặt của các hạt magie oxit giống như trong trường hợp sử dụng phương pháp sản xuất theo sáng chế nêu trên.

[0051] Không một phương pháp nào trong số các phương pháp sản xuất nêu trên về cơ bản bao gồm việc bổ sung canxi oxit bất kỳ vào nguồn hạt magie oxit.

[0052] Ở đây, lưu ý rằng nếu nguồn hạt magie oxit hoặc loại hạt $\text{Mg}(\text{OH})_2$ được bổ sung Ca kết tụ hoặc không kết tụ, nếu canxi oxit kết tủa trên bề mặt của các hạt magie oxit được tạo ra hoặc không và khi và đến mức mà kết tụ và kết tủa như vậy xảy ra thay đổi tùy thuộc vào các điều kiện mà nguồn hạt magie oxit, loại hạt $\text{Mg}(\text{OH})_2$ được bổ sung Ca hoặc thể đúc của chúng được nung. Cụ thể hơn, các điều kiện nêu trên bao gồm hàm lượng canxi oxit trong nguồn hạt magie oxit, các hạt loại $\text{Mg}(\text{OH})_2$ được bổ sung Ca, nhiệt độ nung, áp suất nung, thời gian nung, loại và mức độ bổ sung chất phụ gia hoặc mỗi chất phụ gia chứa chất làm trơn và

kích thước và hình dạng của thể đúc cần được nung, nếu thể đúc như vậy được sử dụng, nguồn hạt magie oxit hoặc loại hạt $\text{Mg}(\text{OH})_2$ được bổ sung Ca. Do đó, các điều kiện nung nêu trên cần được điều chỉnh một cách phối hợp nhằm mục đích tạo ra các hạt magie oxit bằng cách kết tụ nguồn hạt magie oxit hoặc loại $\text{Mg}(\text{OH})_2$ được bổ sung Ca và cũng khiến cho canxi oxit kết tủa trên bề mặt của các hạt magie oxit để tạo ra các lớp chứa canxi oxit trên bề mặt của các hạt magie oxit.

[0053] Chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp theo sáng chế là ít nhất một kim loại trong số các kim loại ruteni (Ru) và rodi (Rh) mà được mang bởi chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp theo sáng chế như được xác định trên đây. Nói cách khác, đối với chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp theo sáng chế, kim loại cần được mang bởi chất mang cần phải ít nhất là Ru hoặc Rh. Nói cách khác, các ưu điểm của sáng chế không thể thu được bằng cách làm cho kim loại khác bất kỳ như Ni, Ir hoặc Os được mang bởi chất mang.

[0054] Nhằm mục đích của sáng chế, tốt hơn là tốc độ mà tại đó hoặc là Ru hoặc Rh được mang bởi chất mang nằm trong khoảng từ 200 ppm khối lượng và 2.000 ppm khối lượng so với chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp tính theo lượng kim loại này. Khi cả Ru lẫn Rh đều cần được mang bởi chất mang, tốt hơn là chúng được mang kết hợp ở mức nằm trong khoảng từ 200 ppm khối lượng đến 2.000 ppm khối lượng. Tốc độ mà tại đó Ru hoặc Rh được mang bởi chất mang có thể được xác định bằng quang phổ kế phát xạ ICP. Cụ thể hơn, nó có thể được xác định bằng cách hoà tan mẫu chất xúc tác trong nước cường toan và chiếu xạ nó bằng ánh sáng của bước sóng đo định trước.

[0055] Tốt hơn là, diện tích bề mặt riêng của chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp theo sáng chế nằm trong khoảng từ $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$ đến $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$. Nhằm mục đích của sáng chế, “diện tích bề mặt riêng” dùng để chỉ diện tích bề mặt riêng BET được xác định bằng đẳng nhiệt hấp phụ BET trên cơ sở mức hấp phụ khí nitơ. Ví dụ, diện tích bề mặt riêng như vậy có thể được xác định bằng thiết bị đo diện tích bề mặt riêng (ví dụ “AUTOSORB-1”: tên thương mại, có bán ở Yuasa Ionics)

để đo nhiều điểm bằng cách sử dụng nitơ lỏng.

[0056] Tốt hơn là, Ru và/hoặc Rh cần được mang bởi chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp có mặt trong phạm vi 10% độ sâu tính từ bề mặt của chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp. Đối với thuật ngữ “trong phạm vi 10% độ sâu tính từ bề mặt của chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp”, khi khoảng cách lớn nhất từ trọng tâm đến bề mặt của chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp được biểu thị bằng bán kính r_2 , thuật ngữ trên đây được dùng để chỉ vị trí cách bề mặt không lớn hơn $r_2/10$ về phía trọng tâm như trong trường hợp nêu trên của chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp.

[0057] Nhằm mục đích của sáng chế, kiểu tồn tại của Ru và/hoặc Rh cần được mang bởi chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp theo sáng chế là không bị giới hạn một cách cụ thể. Tốt hơn là, Ru và/hoặc Rh có mặt trong vùng lân cận của canxi oxit trên bề mặt của các hạt magie oxit. Giống như lớp canxi oxit, lớp chứa kim loại chứa ít nhất là Ru hoặc Rh có thể bao phủ toàn bộ bề mặt hoặc một phần bề mặt của hạt magie oxit. Nói cách khác, các hạt kim loại chứa Ru và/hoặc Rh có thể có mặt đơn giản trên bề mặt của hạt magie oxit. Hơn thế nữa, Ru và/hoặc Rh có thể được phân bố không đều và cục bộ trên bề mặt của hạt magie oxit. Cụ thể hơn, ví dụ, Ru và/hoặc Rh có thể có mặt trong một hoặc nhiều hốc trên bề mặt của hạt magie oxit hoặc Ru và/hoặc Rh có thể có mặt dưới dạng lớp hoặc các hạt để bao phủ ít nhất một phần lớp canxi oxit. Nói cách khác, Ru và/hoặc Rh có mặt dưới dạng lớp hoặc các hạt và canxi oxit có mặt dưới dạng lớp hoặc các hạt có thể được nằm cạnh nhau. Ví dụ, lớp chứa kim loại có thể được tạo ra trên hoặc dưới lớp canxi oxit hoặc, Nói cách khác, lớp kim loại và lớp canxi oxit có thể được nằm cạnh nhau.

[0058] Kích thước, hoặc đường kính, của các hạt magie oxit được bao gồm trong chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp thông thường tối đa nằm trong khoảng từ 1 đến 10 μm . Nhằm mục đích của sáng chế, độ dày của lớp chứa canxi oxit thường nằm trong khoảng từ 5 đến 70 μm và độ dày của lớp chứa kim loại cũng thường nằm trong khoảng từ 5 đến 70 μm .

[0059] Các phương pháp mà có thể được sử dụng để khiến cho chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp để mang ít nhất một kim loại trong số các kim loại Ru và Rh bao gồm phương pháp sử dụng dung dịch nước chứa ít nhất một kim loại trong số các kim loại Ru và Rh và phun dung dịch nước lên chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp. Dung dịch nước chứa ít nhất một kim loại trong số các kim loại Ru và Rh có thể thu được bằng cách hoà tan nguồn nguyên liệu kim loại như nitrat, clorua hoặc một số muối vô cơ khác của Ru và/hoặc Rh hoặc axetat hoặc một số muối hữu cơ khác của Ru và/hoặc Rh trong nước. Tốt hơn là, lượng dung dịch nước như vậy cần được phun nằm trong khoảng từ 1,0 đến 1,3 lần khối lượng nước mà chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp có thể hấp thụ. Lưu ý rằng lượng nước mà chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp có thể hấp thụ có thể được xác định bằng phương pháp tầm ướt. Bằng phương pháp như vậy, nước tinh khiết được nhỏ lên chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp bằng lượng nhỏ ở một thời điểm bằng ống hút vi thể hoặc ống nhỏ giọt và lượng nước tinh khiết được nhỏ đến khi bề mặt chất xúc tác trở nên ẩm ướt được đo.

[0060] Nói cách khác, ít nhất một kim loại trong số các kim loại Ru và Rh có thể được tạo ra để được mang bởi chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp theo sáng chế bằng phương pháp tầm bao gồm việc bổ sung muối của kim loại hoặc dung dịch nước chứa muối vào dung dịch phân tán thu được bằng cách phân tán chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp trong nước và trộn chúng.

[0061] Chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp có thể thu được bằng cách làm khô và nung chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp mà được tạo ra để mang Ru và/hoặc Rh. Các điều kiện làm khô và nung không bị giới hạn một cách cụ thể. Tuy nhiên, nhiệt độ làm khô thường nằm trong khoảng từ 50 đến 150°C và thời gian làm khô thường nằm trong khoảng từ 1 đến 3 giờ, trong khi nhiệt độ nung thường nằm trong khoảng từ 300 đến 500°C và thời gian nung

thường nằm trong khoảng từ 1 đến 5 giờ.

[0062] Chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp, hoặc chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp sau khi đã được tạo ra để mang Ru và/hoặc Rh trên đó và sau đó được làm khô và được nung, tiếp đó được cho tiếp xúc với hydro và nito ở nhiệt độ không thấp hơn 350°C với tỷ lệ mol giữa hydro và nito (hydro/nito) nằm trong khoảng từ 1 đến 10. Nói cách khác, chất xúc tác này có thể được cho tiếp xúc với hydro và hơi nước ở nhiệt độ không thấp hơn 350°C với tỷ lệ mol giữa hydro và hơi nước (hydro/hơi nước) nằm trong khoảng từ 1 đến 10. Sau đó, kết quả là, việc khử (xử lý để loại bỏ clo) được thực hiện để thu được chất xúc tác đã được hoạt hoá để sản xuất khí tổng hợp.

[0063] Bằng phương pháp sản xuất khí tổng hợp theo sáng chế, khí tổng hợp chứa cacbon monoxit và hydro được tạo ra từ nguồn khí chứa hydrocacbon nhẹ chứa metan và cacbon đioxit (cùng với hơi nước) với sự có mặt của chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp theo sáng chế như được xác định trên đây. Chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp theo sáng chế có thể ức chế một cách đáng kể tốc độ mà tại đó cacbon lắng phủ. Do đó, có thể thực hiện kỹ thuật reforming dùng cacbon đioxit và việc reforming dùng cacbon đioxit/hơi nước một cách có hiệu quả trên cơ sở ổn định trong thời gian dài. Ví dụ, quả ban đầu của việc reforming như vậy có thể được duy trì sau khi thực hiện kỹ thuật reforming dùng cacbon đioxit hoặc việc reforming dùng cacbon đioxit/hơi nước trong thời gian không nhỏ hơn 700 giờ.

[0064] Hydrocacbon nhẹ mà có thể được sử dụng nhằm mục đích của sáng chế là hydrocacbon có 1 đến 6 nguyên tử cacbon trong phân tử như metan và etan. Ví dụ, nhằm mục đích của sáng chế, khí tự nhiên chứa metan làm thành phần chính có thể được sử dụng một cách thích hợp.

[0065] Phản ứng để sản xuất khí tổng hợp chứa cacbon monoxit và hydro từ nguồn khí chứa hydrocacbon nhẹ chứa metan và cacbon đioxit (reforming dùng cacbon đioxit) thường được thể hiện bằng công thức hoá học (1) được thể hiện dưới đây. Công thức hoá học (1) được thể hiện dưới đây thường đại diện cho

trường hợp, trong đó metan được sử dụng làm hydrocarbon nhẹ.



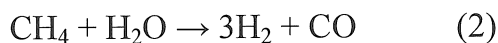
[0066] Việc reforming dùng cacbon đioxit có thể được tiến hành bằng cách sử dụng hệ thống tiếp xúc khác nhau bất kỳ bao gồm hệ thống tầng cố định, hệ thống tầng sôi, hệ thống huyền phù và hệ thống tầng chuyển động. Ví dụ, khí tổng hợp chứa hydro và cacbon monoxit có thể được sản xuất bằng cách dẫn nguồn khí chứa hydrocarbon nhẹ chứa metan và cacbon đioxit đi qua thiết bị phản ứng được lắp đặt trong lò đốt và có lớp chất xúc tác đã được điền đầy chất xúc tác.

[0067] Mặc dù các điều kiện phản ứng không bị giới hạn một cách cụ thể, nhưng thường sử dụng nhiệt độ khí nằm trong khoảng từ 700 đến 900°C ở cửa ra của lớp chất xúc tác, áp suất khí nằm trong khoảng từ 1,5 MPaG đến 3,0 MPaG ở cửa ra của lớp chất xúc tác và vận tốc không gian tính theo giờ của khí GHSV nằm trong khoảng từ 500/giờ đến 5,000/giờ là được ưu tiên.

[0068] Tốt hơn là, nguồn khí được tạo ra để thổi theo cách sao cho tỷ lệ tương đối của cacbon đioxit với hydrocarbon nhẹ chứa metan, hoặc CO_2/C (trong đó CO_2 là số mol của các phân tử cacbon đioxit và C là số mol của nguyên tử cacbon thu được từ hydrocarbon), nằm trong khoảng từ 0,4 đến 1,0. Khi nguồn khí được tạo ra để phản ứng nằm trong khoảng CO_2/C nêu trên, tỷ lệ nguồn khí/khí tổng hợp được tạo ra (tỷ lệ thể tích) có giá trị nhỏ sao cho khí tổng hợp có thể được tạo ra một cách có hiệu quả ở mức cao. Bằng kỹ thuật thông thường, vấn đề về lắng phủ cacbon lớn xảy ra khi khí tổng hợp được tạo ra với khoảng CO_2/C nêu trên. Tuy nhiên, chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp theo sáng chế có thể ức chế một cách đáng kể sự lắng phủ cacbon. Nói cách khác, với chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp theo sáng chế, khí tổng hợp có thể được tạo ra với khoảng CO_2/C nêu trên mà không kèm theo sự lắng phủ cacbon lớn làm cho việc reforming dùng cacbon đioxit có thể được tiến hành một cách có hiệu quả trên cơ sở ổn định trong thời gian dài.

[0069] Nói cách khác, nhằm mục đích của sáng chế, ngoài hydrocarbon nhẹ chứa metan và cacbon đioxit, nguồn khí chứa hơi nước có thể được sử dụng. Nói cách

khác, việc reforming dùng cacbon đioxit/hơi nước có thể được tiến hành nhằm mục đích của sáng chế. Với sự thiết lập như vậy, khí tổng hợp có thể được sản xuất bằng cả hai cách phản ứng reforming dùng cacbon đioxit và phản ứng reforming dùng hơi nước. Phản ứng mà xảy ra trong khi reforming dùng hơi nước thường được thể hiện bằng công thức hoá học (2) được thể hiện dưới đây. Công thức hoá học (2) được thể hiện dưới đây thường đại diện cho trường hợp, trong đó metan được sử dụng làm hydrocacbon nhẹ. Reforming dùng cacbon đioxit và reforming dùng hơi nước là khác nhau, đặc biệt là về tỷ lệ H_2/CO trong khí tổng hợp thu được. Do đó, có thể thu được khí tổng hợp mà chứa H_2 và Co với tỷ lệ mong muốn bằng cách điều chỉnh tỷ lệ giữa cacbon đioxit và hơi nước. Khi nguồn khí chứa hydrocacbon nhẹ chứa metan, cacbon đioxit và hơi nước được sử dụng, mong muốn dẫn nguồn khí để thổi theo cách sao cho tỷ lệ tương đối của hơi nước với hydrocacbon nhẹ H_2O/C (trong đó H_2O là số mol của hơi nước và C là số mol của nguyên tử cacbon thu được từ hydrocacbon) trong nguồn khí nằm trong khoảng từ 0,1 đến 3,0.



[0070] Khi chất xúc tác chưa được hoạt hóa để sản xuất khí tổng hợp cần được sử dụng không giống như chất xúc tác đã được hoạt hóa nêu trên để sản xuất khí tổng hợp, thì chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp như vậy được cho tiếp xúc với hydro và nitơ trong điều kiện bao gồm tỷ lệ mol giữa hydro và nitơ (hydro/nitơ) nằm trong khoảng từ 1 đến 10 và nhiệt độ không thấp hơn $350^\circ C$ hoặc chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp như vậy được cho tiếp xúc với hydro và hơi nước trong điều kiện bao gồm tỷ lệ mol giữa hydro và hơi nước (hydro/hơi nước) nằm trong khoảng từ 1 đến 10 và nhiệt độ không thấp hơn $350^\circ C$ và sau đó chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp được cho tiếp xúc với nguồn khí.

Ví dụ thực hiện sáng chế

[0071] Dưới đây, sáng chế sẽ được mô tả qua các ví dụ thực hiện sáng chế nhằm

mục đích để hiểu sáng chế được dễ hơn. Tuy nhiên, cần lưu ý rằng các ví dụ không nhằm làm giới hạn phạm vi của sáng chế. Cũng lưu ý rằng, trong khi trong phần mô tả dưới đây, đơn vị “% khối lượng” và “ppm khối lượng” được sử dụng để chỉ các nồng độ hoặc hàm lượng các thành phần, các giá trị được biểu thị bằng các đơn vị này là giống như các giá trị được biểu thị bằng “% khối lượng” và “ppm khối lượng”.

<Ví dụ 1>

[0072] Bột magie oxit (MgO) mà chứa canxi oxit (CaO) bên trong với lượng 0,3% khối lượng tính theo lượng Ca và có độ tinh khiết bằng 98,7% khối lượng (nguồn hạt magie oxit) được trộn với 3,0% khối lượng cacbon dưới dạng chất làm trơn đối với bột MgO và hỗn hợp này được sử dụng để tạo ra viên hình trụ có đường kính 1/4 in. Viên tạo ra được nung ở nhiệt độ 1.180°C trong không khí trong thời gian 3h (ba giờ) để thu được chất mang dùng cho chất xúc tác của ví dụ này.

[0073] Sau đó, chất mang dùng cho chất xúc tác thu được được phân tích bằng phương pháp phân tích phát xạ ICP (dưới đây, còn được gọi đơn giản là “ICP”) để sao cho chất mang dùng cho chất xúc tác chứa CaO với lượng 0,3% khối lượng tính theo lượng Ca. Kết quả phân tích EPMA đã xác nhận rằng không có Ca ở bên trong của chất mang dùng cho chất xúc tác và Ca chỉ có mặt trên bề mặt của các hạt MgO. Ngoài ra, các hạt MgO có mặt trong chất mang dùng cho chất xúc tác thu được lớn hơn một cách đáng kể so với nguồn hạt magie oxit. Do đó, có thể nói rằng nguồn các hạt MgO được kết tụ để tạo ra các hạt MgO và CaO có trong nguồn hạt magie oxit được kết tụ trên bề mặt của các hạt MgO. Fig.4 là hình vẽ dạng sơ đồ thể hiện một số kết quả phân tích EPMA mặt cắt của chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp trong Ví dụ 1. Bảng 1 dưới đây thể hiện các kết quả định lượng của mỗi nguyên tố thu được bằng phân tích EPMA được tiến hành trên chất mang dùng cho chất xúc tác thu được như được biểu thị bằng %mol. Lưu ý rằng các điểm phân tích từ P1 đến P10 là các điểm tương ứng được chỉ định bằng các mũi tên trên Fig.4.

[0074] Như được thể hiện trên Fig.4, chất xúc tác thu được dưới dạng các hạt hình cầu và giống như vỏ đậu phộng. Ngoài ra, mỗi chất mang cho các hạt xúc tác là sao cho một phần của bề mặt của hạt MgO được phủ lớp mà chứa CaO (lớp chứa CaO) và CaO cũng có mặt trong hốc trên bề mặt của các hạt MgO. Ngoài ra, CaO có mặt trong phạm vi 10% độ sâu tính từ bề mặt chất xúc tác. Lượng canxi oxit trên bề mặt của hạt MgO trên mỗi đơn vị diện tích của bề mặt được xác định tính theo lượng Ca ($\text{mg-Ca/m}^2\text{-MgO}$) (dưới đây, còn được gọi là “tỷ lệ tương đối của CaO trên bề mặt của hạt MgO”) để nó là $30 \text{ mg-Ca/m}^2\text{-MgO}$ tính theo lượng Ca. Như được thể hiện trên Fig.4 và Bảng 1, Ca được chứa ở phần ở giữa của hạt giống như vỏ đậu phộng chỉ với lượng rất nhỏ (xem các điểm phân tích P1 và P9) và Ca hầu như có trong các phần ở hai đầu đối nhau của chúng (xem các điểm phân tích P2 đến P8 và P10).

[0075] [Bảng 1]

Điểm phân tích	Mg	Ca	Ru	O	Si
P1	51,2	tr	-	48,7	tr
P2	57,2	0,2	-	42,5	0,2
P3	41,0	6,3	-	16,0	6,8
P4	39,0	4,6	-	50,7	5,8
P5	50,2	1,6	-	47,9	0,3
P6	48,2	1,2	-	50,5	0,2
P7	54,1	0,1	-	45,8	tr
P8	57,6	0,6	-	41,8	-
P9	52,0	tr	-	47,9	tr
P10	52,2	1,0	-	46,6	0,2

[0076] Sau đó, dung dịch nước ruteni nitrosyl nitrat chứa Ru với lượng 0,5% khối lượng được phun lên chất mang dùng cho chất xúc tác thu được ở mức 0,15cc cho mỗi 1,0g chất mang dùng cho chất xúc tác (1,0 lần hấp thụ chất mang dùng cho chất xúc tác trong nước) để thu được chất mang dùng cho chất xúc tác mang Ru.

[0077] Sau đó, chất mang dùng cho chất xúc tác mang Ru thu được được làm khô trong lò được bố trí trong không gian mở ở nhiệt độ 120°C trong thời gian 2,5 giờ và sau đó được nung trong lò điện được bố trí trong không gian mở ở nhiệt độ 400°C trong thời gian 2,0 giờ để thu được chất xúc tác thành phẩm.

[0078] Chất xúc tác thu được chứa Ru ở mức 750 ppm khối lượng so với chất xúc tác và diện tích bề mặt riêng BET của nó là 0,10 m²/g. Giống như chất mang dùng cho chất xúc tác, chất xúc tác thu được được phân tích EPMA. Fig.5 thể hiện một số kết quả phân tích EPMA được tiến hành trên chất xúc tác này. Bảng 2 cho thấy kết quả định lượng của mỗi nguyên tố thu được bằng phân tích EPMA được tiến hành trên chất xúc tác thu được như được biểu thị bằng %mol. Lưu ý là các điểm phân tích từ P1 đến P11 là các điểm tương ứng được chỉ định bằng các mũi tên trên Fig.5.

[0079] Như được thể hiện trên Fig.5, Ru được mang trên bề mặt của các hạt xúc tác của chất xúc tác thu được. Ru có mặt trong phạm vi 10% độ sâu tính từ bề mặt chất xúc tác. Thực tế là các vị trí Ru về cơ bản là phù hợp với các vị trí Ca cho thấy rằng CaO có mặt trong vùng lân cận của Ru. Lưu ý rằng toàn bộ Ru và CaO có trong chất mang dùng cho chất xúc tác có mặt trên bề mặt của các hạt MgO.

[0080] Như được thể hiện trên Fig.5 và Bảng 2, Ca được chứa ở phần ở giữa của hạt giống như vỏ đậu phộng chỉ với lượng rất nhỏ (xem các điểm phân tích P3 và P10) và Ca hầu như có trong các phần ở hai đầu đối nhau của chúng (xem các điểm phân tích P1, P2, P4 đến P9 và P11).

[0081] [Bảng 2]

Điểm phân tích	Mg	Ca	Ru	O
P1	29,3	16,6	0,1	54,0
P2	37,4	11,4	0,1	51,2
P3	49,2	tr	tr	50,8
P4	54,1	0,8	0,3	44,8
P5	27,1	13,9	0,1	59,0

P6	39,6	6,2	0,1	54,2
P7	25,3	16,0	0,1	58,6
P8	30,1	10,6	0,2	59,2
P9	45,4	6,0	0,1	48,5
P10	51,0	tr	tr	49,0
P11	17,1	1,5	0,0	51,4

[0082] <Ví dụ phản ứng 1>

50cc chất xúc tác được điều chế trong ví dụ 1 được điền đầy trong lớp chất xúc tác của thiết bị phản ứng và thử nghiệm reforming dùng H_2O/CO_2 đối với metan được tiến hành. Lưu ý là thiết bị phản ứng này được thiết kế sao cho nguồn khí cần được đưa vào từ phía trên của lớp chất xúc tác và nguồn khí được đưa vào lớp chất xúc tác được buộc cho đi xuống dưới và đi qua lớp xúc tác này.

[0083] Cụ thể hơn, để bắt đầu, việc khử (hoạt hóa chất xúc tác) được tiến hành bằng cách ban đầu làm cho hỗn hợp khí có tỷ lệ mol giữa H_2 và H_2O ($H_2/H_2O = 1/0$) thổi qua lớp chất xúc tác ở nhiệt độ $500^\circ C$ trong thời gian 1 giờ để cho phép nó tiếp xúc với chất xúc tác. Sau đó, nguồn khí $CH_4:CO_2:H_2O$ (tỷ lệ mol) = 1:2,5:1,5 được xử lý trong điều kiện áp suất khí ở cửa ra của lớp chất xúc tác là 1471 kPaG, nhiệt độ khí ở cửa ra của lớp chất xúc tác là $850^\circ C$ và GHSV = 2.500/giờ bằng cách sử dụng metan làm chất khí so sánh.

[0084] Kết quả của thử nghiệm này là, 5 giờ chuyển hóa CH_4 sau khi bắt đầu phản ứng là 92,5% (chuyển hóa cân bằng $CH_4 = 92,5\%$ trong các điều kiện thử nghiệm) và mức độ chuyển hóa CH_4 sau 1.500 giờ kể từ khi bắt đầu phản ứng là 92,5%. Sau 1.500 giờ kể từ khi bắt đầu phản ứng, chất xúc tác này được chia cắt theo phương thẳng đứng thành 4 phần và thấy rằng cacbon được kết lắng trên chất xúc tác và tỷ lệ cacbon/chất xúc tác của mỗi phần lần lượt là từ trên 0,2% khối lượng (Top), 0,15% khối lượng (Md1), 0,1% khối lượng (Md2) và 0,1 wt (Btm). Mức độ chuyển hóa CH_4 được xác định bằng công thức được thể hiện dưới đây.

$$\text{mức độ chuyển hóa } CH_4 (\%) = (A-B)/A \times 100$$

A: số mol của CH_4 trong nguồn khí

B: số mol của CH_4 trong sản phẩm phản ứng (khí đi ra khỏi lớp xúc tác)

[0085] Ngoài ra, phân tích S-TEM được tiến hành trên chất xúc tác được xử lý trong các điều kiện khử như được mô tả trong Ví dụ phản ứng 1 (chất xúc tác trước khi nguồn khí được tạo ra để thổi qua đó). Fig.6 là hình vẽ dạng sơ đồ thể hiện một số kết quả ánh xạ phần tử bằng phương pháp EDX của chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp. Trên Fig.6, hàng bên trên thể hiện Ca, Mg và Ru từ bên trái. Hàng bên dưới là ảnh chụp TEM.

[0086] Kết quả là, đã xác nhận rằng Ru dạng hạt có mặt trên bề mặt chất xúc tác này. Ngoài ra, như được thể hiện trên Fig.6, đã xác nhận rằng Ru có mặt trong vùng lân cận của Ca.

[0087] <Ví dụ 2>

Bột MgO mà chứa CaO bên trong với lượng 0,3% khối lượng tính theo lượng Ca và có độ tinh khiết không thấp hơn 98,7% khối lượng được trộn với 3,0% khối lượng cacbon, mà có tác dụng như là chất làm trơn đối với bột MgO, và hỗn hợp này được sử dụng để tạo ra viên hình trụ có đường kính 1/4 in. Viên tạo ra được nung ở nhiệt độ 1.180°C trong không khí trong thời gian 3 giờ để thu được chất mang dùng cho chất xúc tác của ví dụ này.

[0088] Sau đó, chất mang dùng cho chất xúc tác thu được được phân tích bằng phương pháp ICP để sao cho chất mang dùng cho chất xúc tác chứa CaO với lượng 0,3% khối lượng tính theo lượng Ca. Kết quả phân tích EPMA đã xác nhận rằng không có Ca ở bên trong của chất mang dùng cho chất xúc tác và Ca chỉ có mặt trên bề mặt của các hạt MgO. Ngoài ra, các hạt MgO có mặt trong chất mang dùng cho chất xúc tác thu được lớn hơn một cách đáng kể so với nguồn hạt magie oxit. Do đó, có thể nói rằng nguồn các hạt MgO được kết tụ để tạo ra các hạt MgO và CaO có trong nguồn các hạt MgO được kết tụ trên bề mặt của các hạt MgO. Chất mang dùng cho chất xúc tác thu được ở dạng hạt như trong Ví dụ 1 và phần hạt MgO được phủ lớp chứa CaO trong khi CaO cũng có mặt trong hốc trên bề mặt của các hạt MgO. Ngoài ra, CaO được phát hiện trong phạm vi 10% độ sâu tính từ bề mặt của chất mang dùng cho chất xúc tác. Tỷ lệ tương đối của CaO trên

bề mặt của hạt MgO được xác định là 30 mg-Ca/m²-MgO tính theo lượng Ca. Ca được chứa ở phần ở giữa của hạt giống như vỏ đậu phộng chỉ với lượng rất nhỏ và Ca hầu như có trong các phần ở hai đầu đối nhau của chúng.

[0089] Sau đó, dung dịch nước chứa ruteni clorua hydrat (RuCl₃) chứa Ru với lượng 0,55% khối lượng được phun lên chất mang dùng cho chất xúc tác thu được ở mức 0,17cc cho mỗi 1,0g chất mang dùng cho chất xúc tác (1,1 lần mức hấp thụ nước của chất mang dùng cho chất xúc tác) để thu được chất mang dùng cho chất xúc tác mang Ru.

[0090] Sau đó, chất mang dùng cho chất xúc tác mang Ru thu được được làm khô trong lò được bố trí trong không gian mở ở nhiệt độ 120°C trong thời gian 2,5 giờ và sau đó được nung trong lò điện được bố trí trong không gian mở ở nhiệt độ 400°C trong thời gian 2,0 giờ để thu được chất xúc tác thành phẩm.

[0091] Chất xúc tác thu được chứa Ru ở mức 900 ppm khối lượng so với chất xúc tác và diện tích bề mặt riêng BET của nó là 0,10 m²/g. Chất xúc tác thu được được phân tích EPMA như trong Ví dụ 1 để khẳng định rằng Ru được mang trên bề mặt của các hạt xúc tác. Ru có mặt trong phạm vi 10% độ sâu tính từ bề mặt chất xúc tác. Ngoài ra, CaO có mặt trong vùng lân cận của Ru.

[0092] <Ví dụ phản ứng 2>

50cc chất xúc tác được điều chế trong ví dụ 2 được điền đầy trong thiết bị phản ứng tương tự với loại được sử dụng trong Ví dụ 1 và thử nghiệm reforming dùng CO₂ đối với metan được tiến hành.

[0093] Cụ thể hơn, để bắt đầu, việc khử được tiến hành bằng cách ban đầu làm cho hỗn hợp khí có tỷ lệ mol giữa H₂ và H₂O (H₂/H₂O = 1/3) thổi qua lớp chất xúc tác ở nhiệt độ 500°C trong thời gian 1 giờ để cho phép nó tiếp xúc với chất xúc tác. Sau đó, nguồn khí CH₄:CO₂:H₂O (tỷ lệ mol) = 1:1:0 được xử lý trong điều kiện áp suất khí ở cửa ra của lớp chất xúc tác là 1960 kPaG, nhiệt độ khí ở cửa ra của lớp chất xúc tác là 850°C và GHSV = 2.500/giờ bằng cách sử dụng metan làm chất khí so sánh.

[0094] Kết quả của thử nghiệm này là, 5 giờ chuyển hóa CH_4 sau khi bắt đầu phản ứng là 54,8% (chuyển hóa cân bằng $\text{CH}_4 = 54,8\%$ trong các điều kiện thử nghiệm) và mức độ chuyển hóa CH_4 1.100 giờ sau khi bắt đầu phản ứng là 53,1%. Như trong trường hợp Ví dụ 1, 1.100 giờ sau khi bắt đầu phản ứng, chất xúc tác được chia cắt theo phương thẳng đứng thành 4 phần và thấy rằng tỷ lệ cacbon/chất xúc tác của mỗi phần lần lượt là từ trên 0,25% khối lượng, 0,1% khối lượng, 0,1% khối lượng và 0,04% khối lượng. Ngoài ra, chất xúc tác mà đã được xử lý trong các điều kiện xử lý nêu trên của Ví dụ phản ứng 2 được phân tích như trong trường hợp Ví dụ 1 để khẳng định rằng Ru dạng hạt có mặt trên bề mặt chất xúc tác này.

[0095] <Ví dụ 3>

bột MgO mà chứa CaO bên trong với lượng 0,3% khối lượng tính theo lượng Ca và có độ tinh khiết không thấp hơn 98,7% khối lượng được trộn với 3,0% khối lượng cacbon, mà có tác dụng như là chất làm trơn đối với bột MgO, và hỗn hợp này được sử dụng để tạo ra viên hình trụ có đường kính 1/4 in. Viên tạo ra được nung ở nhiệt độ 1.180°C trong không khí trong thời gian 3 giờ để thu được chất mang dùng cho chất xúc tác của ví dụ này.

[0096] Sau đó, chất mang dùng cho chất xúc tác thu được được phân tích bằng phương pháp ICP để sao cho chất mang dùng cho chất xúc tác chứa CaO với lượng 0,3% khối lượng tính theo lượng Ca. Kết quả phân tích EPMA đã xác nhận rằng không có Ca ở bên trong của chất mang dùng cho chất xúc tác và Ca chỉ có mặt trên bề mặt của các hạt MgO. Ngoài ra, các hạt MgO có mặt trong chất mang dùng cho chất xúc tác thu được lớn hơn một cách đáng kể so với nguồn hạt magie oxit. Do đó, có thể nói rằng nguồn các hạt MgO được kết tụ để tạo ra các hạt MgO và CaO có trong nguồn các hạt MgO được kết tủa trên bề mặt của các hạt MgO. Chất mang dùng cho chất xúc tác thu được ở dạng hạt như trong Ví dụ 1 và phần bề mặt của hạt MgO được phủ lớp chứa CaO trong khi CaO cũng có mặt trong hốc trên bề mặt của các hạt MgO. Ngoài ra, CaO được phát hiện trong phạm vi

10% độ sâu tính từ bề mặt của chất mang dùng cho chất xúc tác. Tỷ lệ tương đối của CaO trên bề mặt của hạt MgO được xác định là $30 \text{ mg-Ca/m}^2\text{-MgO}$ tính theo lượng Ca. Ca được chứa ở phần ở giữa của hạt giống như vỏ đậu phộng chỉ với lượng rất nhỏ và Ca hầu như có trong các phần ở hai đầu đối nhau của chúng.

[0097] Sau đó, dung dịch nước chứa ruteni nitrat chứa Ru với lượng 0,17% khối lượng được phun lên chất mang dùng cho chất xúc tác thu được ở mức 0,18cc cho mỗi 1,0 g chất mang dùng cho chất xúc tác (1,2 lần mức hấp thụ nước của chất mang dùng cho chất xúc tác) để thu được chất mang dùng cho chất xúc tác mang Ru.

[0098] Sau đó, chất mang dùng cho chất xúc tác mang Ru thu được được làm khô trong lò được bố trí trong không gian mở ở nhiệt độ 120°C trong thời gian 2,5 giờ và sau đó được nung trong lò điện được bố trí trong không gian mở ở nhiệt độ 400°C trong thời gian 2,0 giờ để thu được chất xúc tác thành phẩm.

[0099] Chất xúc tác thu được chứa Ru ở mức 300 ppm khối lượng so với chất xúc tác và diện tích bề mặt riêng BET của nó là $0,10 \text{ m}^2/\text{g}$. Chất xúc tác thu được được phân tích EPMA như trong Ví dụ 1 để khẳng định rằng Ru được mang trên bề mặt của các hạt xúc tác. Ru có mặt trong phạm vi 10% độ sâu tính từ bề mặt chất xúc tác. Ngoài ra, CaO có mặt trong vùng lân cận của Ru.

[0100] <Ví dụ phản ứng 3>

50cc chất xúc tác được điều chế trong ví dụ 3 được điền đầy trong thiết bị phản ứng tương tự với loại được sử dụng trong Ví dụ 1 và a thử nghiệm reforming dùng $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ đối với metan được tiến hành.

[0101] Cụ thể hơn, để bắt đầu, việc khử được tiến hành bằng cách ban đầu làm cho hỗn hợp khí có tỷ lệ mol giữa H_2 và H_2O ($\text{H}_2/\text{H}_2\text{O} = 1/6$) thổi qua lớp chất xúc tác ở nhiệt độ 500°C trong thời gian 1 giờ để cho phép nó tiếp xúc với chất xúc tác. Sau đó, nguồn khí $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}$ (tỷ lệ mol) = 1:3:0,3 được xử lý trong điều kiện áp suất khí ở cửa ra của lớp chất xúc tác là 1471 kPaG, nhiệt độ khí ở cửa ra của lớp chất xúc tác là 900°C và GHSV = 2.500/giờ bằng cách sử dụng metan làm

chất khí so sánh.

[0102] Kết quả của thử nghiệm này là, 5 giờ chuyển hóa CH_4 sau khi bắt đầu phản ứng là 97,0% (chuyển hóa cân bằng $\text{CH}_4 = 97,0\%$ trong các điều kiện thử nghiệm) và mức độ chuyển hóa CH_4 15.000 giờ sau khi bắt đầu phản ứng là 97,0%. Như trong trường hợp Ví dụ 1, 15.000 giờ sau khi bắt đầu phản ứng, chất xúc tác được chia cắt theo phương thẳng đứng thành 4 phần và thấy rằng tỷ lệ cacbon/chất xúc tác của mỗi phần lần lượt là từ trên 0,2% khối lượng, 0,05% khối lượng, 0,03% khối lượng và 0,02% khối lượng. Ngoài ra, chất xúc tác mà đã được xử lý trong các điều kiện xử lý nêu trên của Ví dụ phản ứng 3 được phân tích như trong Ví dụ 1 để khẳng định rằng Ru dạng hạt có mặt trên bề mặt chất xúc tác này.

[0103] <Ví dụ 4>

bột MgO mà chứa CaO bên trong với lượng 0,3% khối lượng tính theo lượng Ca và có độ tinh khiết không thấp hơn 98,7% khối lượng được trộn với 3,0% khối lượng cacbon, mà có tác dụng như là chất làm trơn đối với bột MgO, và hỗn hợp này được sử dụng để tạo ra viên hình trụ có đường kính 1/4 in. Viên tạo ra được nung ở nhiệt độ 1.150°C trong không khí trong thời gian 3 giờ để thu được chất mang dùng cho chất xúc tác của ví dụ này.

[0104] Sau đó, chất mang dùng cho chất xúc tác thu được được phân tích bằng phương pháp ICP để sao cho chất mang dùng cho chất xúc tác chứa CaO với lượng 0,3% khối lượng tính theo lượng Ca. Kết quả phân tích EPMA đã xác nhận rằng không có Ca ở bên trong của chất mang dùng cho chất xúc tác và Ca chỉ có mặt trên bề mặt của các hạt MgO. Ngoài ra, các hạt MgO có mặt trong chất mang dùng cho chất xúc tác thu được lớn hơn một cách đáng kể so với nguồn hạt magie oxit. Do đó, có thể nói rằng nguồn các hạt MgO được kết tụ để tạo ra các hạt MgO và CaO có trong nguồn các hạt MgO được kết tủa trên bề mặt của các hạt MgO. Chất mang dùng cho chất xúc tác thu được ở dạng hạt như trong Ví dụ 1 và phần bề mặt của hạt MgO được phủ lớp chứa CaO trong khi CaO cũng có mặt trong hốc trên bề mặt của các hạt MgO. Ngoài ra, CaO được phát hiện trong phạm vi

10% độ sâu tính từ bề mặt của chất mang dùng cho chất xúc tác. Tỷ lệ tương đối của CaO trên bề mặt của hạt MgO được xác định là $25 \text{ mg-Ca/m}^2\text{-MgO}$ tính theo lượng Ca. Ca được chứa ở phần ở giữa của hạt giống như vỏ đậu phộng chỉ với lượng rất nhỏ và Ca hầu như có trong các phần ở hai đầu đối nhau của chúng.

[0105] Sau đó, dung dịch nước chứa rođi axetat chứa Ru ($\text{Rh}(\text{CH}_3\text{COO})_3$) với lượng 0,3% khối lượng được phun lên chất mang dùng cho chất xúc tác thu được ở mức 0,15cc cho mỗi 1,0g chất mang dùng cho chất xúc tác (1,0 lần mức hấp thụ nước của chất mang dùng cho chất xúc tác) để thu được chất mang dùng cho chất xúc tác mang Ru.

[0106] Sau đó, chất mang dùng cho chất xúc tác mang Rh thu được được làm khô trong lò được bố trí trong không gian mở ở nhiệt độ 120°C trong thời gian 2,5 giờ và sau đó được nung trong lò điện được bố trí trong không gian mở ở nhiệt độ 650°C trong thời gian 2,0 giờ để thu được chất xúc tác thành phẩm.

[0107] Chất xúc tác thu được chứa Rh ở mức 450 ppm khối lượng so với chất xúc tác và diện tích bề mặt riêng BET của nó là $0,12 \text{ m}^2/\text{g}$. Chất xúc tác thu được được phân tích EPMA như trong Ví dụ 1 để khẳng định rằng Ru được mang trên bề mặt của các hạt xúc tác. Ru có mặt trong phạm vi 10% độ sâu tính từ bề mặt chất xúc tác. Ngoài ra, CaO có mặt trong vùng lân cận của Rh.

[0108] <Ví dụ phản ứng 4>

50cc chất xúc tác được điều chế trong ví dụ 4 được điền đầy trong thiết bị phản ứng tương tự với loại được sử dụng trong Ví dụ 1 và thử nghiệm reforming dùng CO_2 đối với metan được tiến hành.

[0109] Cụ thể hơn, để bắt đầu, việc khử được tiến hành bằng cách ban đầu làm cho hỗn hợp khí có tỷ lệ mol giữa H_2 và H_2O ($\text{H}_2/\text{H}_2\text{O} = 1/6$) thổi qua lớp chất xúc tác ở nhiệt độ 500°C trong thời gian 1 giờ để cho phép nó tiếp xúc với chất xúc tác. Sau đó, nguồn khí $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}$ (tỷ lệ mol) = 1:1:0 được xử lý trong điều kiện áp suất khí ở cửa ra của lớp chất xúc tác là 1960 kPaG, nhiệt độ khí ở cửa ra của lớp chất xúc tác là 850°C và GHSV = 2.500/giờ bằng cách sử dụng metan làm chất

khí so sánh.

[0110] Kết quả của thử nghiệm này là, 5 giờ chuyển hóa CH_4 sau khi bắt đầu phản ứng là 54,8% (chuyển hóa cân bằng CH_4 = 54,8% trong các điều kiện thử nghiệm) và mức độ chuyển hóa CH_4 300 giờ sau khi bắt đầu phản ứng là 54,8% trong khi mức độ chuyển hóa CH_4 800 giờ sau khi bắt đầu phản ứng là 52,3%. Như trong trường hợp Ví dụ 1, 800 giờ sau khi bắt đầu phản ứng, chất xúc tác được chia cắt theo phương thẳng đứng thành 4 phần và thấy rằng hàm lượng cacbon trong phần này lần lượt là từ trên 0,15% khối lượng, 0,1% khối lượng, 0,05% khối lượng và 0,03% khối lượng. Ngoài ra, chất xúc tác mà đã được xử lý trong các điều kiện xử lý nêu trên của Ví dụ phản ứng 4 được phân tích như trong Ví dụ 1 để khẳng định rằng Ru dạng hạt có mặt trên bề mặt chất xúc tác này.

[0111] <Ví dụ 5>

bột MgO mà chứa CaO bên trong với lượng 0,3% khối lượng tính theo lượng Ca và có độ tinh khiết không thấp hơn 98,7% khối lượng được trộn với 3,0% khối lượng cacbon, mà có tác dụng như là chất làm trơn đối với bột MgO, và hỗn hợp này được sử dụng để tạo ra viên hình trụ có đường kính 1/4 in. Viên tạo ra được nung ở nhiệt độ 1,200°C trong không khí trong thời gian 3 giờ để thu được chất mang dùng cho chất xúc tác của ví dụ này.

[0112] Sau đó, chất mang dùng cho chất xúc tác thu được được phân tích bằng phương pháp ICP để sao cho chất mang dùng cho chất xúc tác chứa CaO với lượng 0,3% khối lượng tính theo lượng Ca. Kết quả phân tích EPMA đã xác nhận rằng không có Ca ở bên trong của chất mang dùng cho chất xúc tác và Ca chỉ có mặt trên bề mặt của các hạt MgO. Ngoài ra, các hạt MgO có mặt trong chất mang dùng cho chất xúc tác thu được lớn hơn một cách đáng kể so với nguồn hạt magie oxit. Do đó, có thể nói rằng nguồn các hạt MgO được kết tụ để tạo ra các hạt MgO và CaO có trong nguồn các hạt MgO được kết tụ trên bề mặt của các hạt MgO. Chất mang dùng cho chất xúc tác thu được ở dạng hạt như trong Ví dụ 1 và phần bề mặt của hạt MgO được phủ lớp chứa CaO trong khi CaO cũng có mặt trong

hốc trên bề mặt của các hạt MgO. Ngoài ra, CaO được phát hiện trong phạm vi 10% độ sâu tính từ bề mặt của chất mang dùng cho chất xúc tác. Tỷ lệ tương đối của CaO trên bề mặt của hạt MgO được xác định là 37,5 mg-Ca/m²-MgO tính theo lượng Ca. Ca được chứa ở phần ở giữa của hạt giống như vỏ đậu phộng chỉ với lượng rất nhỏ và Ca hầu như có trong các phần ở hai đầu đối nhau của chúng.

[0113] Sau đó, dung dịch nước ruteni nitrosyl nitrat chứa Ru với lượng 0,85% khối lượng được phun lên chất mang dùng cho chất xúc tác thu được với lượng 0,13 g (1,0 lần mức hấp thụ nước của chất mang dùng cho chất xúc tác) để thu được chất mang dùng cho chất xúc tác mang Ru.

[0114] Sau đó, chất mang dùng cho chất xúc tác mang Ru thu được được làm khô trong lò được bố trí trong không gian mở ở nhiệt độ 120°C trong thời gian 2,5 giờ và sau đó được nung trong lò điện được bố trí trong không gian mở ở nhiệt độ 400°C trong thời gian 2,0 giờ để thu được chất xúc tác thành phẩm.

[0115] Chất xúc tác thu được chứa Ru ở mức 1,100 ppm khối lượng so với chất xúc tác và diện tích bề mặt riêng BET của nó là 0,08 m²/g. Chất xúc tác thu được được phân tích EPMA như trong Ví dụ 1 để khẳng định rằng Ru được mang trên bề mặt của các hạt xúc tác. Ru có mặt trong phạm vi 10% độ sâu tính từ bề mặt chất xúc tác. Ngoài ra, CaO có mặt trong vùng lân cận của Ru.

[0116] <Ví dụ phản ứng 5>

50cc chất xúc tác được điều chế trong ví dụ 5 được điền đầy trong thiết bị phản ứng tương tự với loại được sử dụng trong Ví dụ 1 và thử nghiệm reforming dùng CO₂ đối với metan được tiến hành.

[0117] Cụ thể hơn, để bắt đầu, việc khử được tiến hành bằng cách ban đầu làm cho hỗn hợp khí có tỷ lệ mol giữa H₂ và H₂O (H₂/H₂O = 1/3) thổi qua lớp chất xúc tác ở nhiệt độ 500°C trong thời gian 1 giờ để cho phép nó tiếp xúc với chất xúc tác. Sau đó, nguồn khí CH₄:CO₂:H₂O (tỷ lệ mol) = 1:1:0 được xử lý trong điều kiện áp suất khí ở cửa ra của lớp chất xúc tác là 1960 kPaG, nhiệt độ khí ở cửa ra của lớp chất xúc tác là 880°C và GHSV = 2.500/giờ bằng cách sử dụng metan làm chất

khí so sánh.

[0118] Kết quả của thử nghiệm này là, 5 giờ chuyển hóa CH_4 sau khi bắt đầu phản ứng là 54,8% (chuyển hóa cân bằng CH_4 = 54,8% trong các điều kiện thử nghiệm) và mức độ chuyển hóa CH_4 300 giờ sau khi bắt đầu phản ứng là 54,8% trong khi mức độ chuyển hóa CH_4 700 giờ sau khi bắt đầu phản ứng là 53,5%. Như trong trường hợp Ví dụ 1, 700 giờ sau khi bắt đầu phản ứng, chất xúc tác được chia cắt theo phương thẳng đứng thành 4 phần và thấy rằng hàm lượng cacbon trong phần này lần lượt là từ trên 0,15% khối lượng, 0,04% khối lượng, 0,03% khối lượng và 0,01% khối lượng. Ngoài ra, chất xúc tác mà đã được xử lý trong các điều kiện xử lý nêu trên của Ví dụ phản ứng 5 được phân tích như trong trường hợp Ví dụ 1 để khẳng định rằng Ru dạng hạt có mặt trên bề mặt chất xúc tác này.

[0119] <Ví dụ 6>

Bột MgO mà chứa CaO bên trong với lượng 0,3% khối lượng tính theo lượng Ca và có độ tinh khiết không thấp hơn 98,7% khối lượng được trộn với 3,0% khối lượng cacbon, mà có tác dụng như là chất làm trơn đối với bột MgO , và hỗn hợp này được sử dụng để tạo ra viên hình trụ có đường kính 1/4 in. Viên tạo ra được nung ở nhiệt độ 1,130°C trong không khí trong thời gian 3 giờ để thu được chất mang dùng cho chất xúc tác của ví dụ này.

[0120] Sau đó, chất mang dùng cho chất xúc tác thu được được phân tích bằng phương pháp ICP để sao cho chất mang dùng cho chất xúc tác chứa CaO với lượng 0,3% khối lượng tính theo lượng Ca . Kết quả phân tích EPMA đã xác nhận rằng không có Ca ở bên trong của chất mang dùng cho chất xúc tác và Ca chỉ có mặt trên bề mặt của các hạt MgO . Ngoài ra, các hạt MgO có mặt trong chất mang dùng cho chất xúc tác thu được lớn hơn một cách đáng kể so với nguồn hạt magie oxit. Do đó, có thể nói rằng nguồn các hạt MgO được kết tụ để tạo ra các hạt MgO và CaO có trong nguồn các hạt MgO được kết tụ trên bề mặt của các hạt MgO . Chất mang dùng cho chất xúc tác thu được ở dạng hạt như trong Ví dụ 1 và phần bề mặt của hạt MgO được phủ lớp chứa CaO trong khi CaO cũng có mặt trong

hóc trên bề mặt của các hạt MgO. Ngoài ra, CaO được phát hiện trong phạm vi 10% độ sâu tính từ bề mặt của chất mang dùng cho chất xúc tác. Tỷ lệ tương đối của CaO trên bề mặt của hạt MgO được xác định là 20 mg-Ca/m²-MgO tính theo lượng Ca. Ca được chứa ở phần ở giữa của hạt giống như vỏ đậu phộng chỉ với lượng rất nhỏ và Ca hầu như có trong các phần ở hai đầu đối nhau của chúng.

[0121] Sau đó, dung dịch nước chứa ruteni nitrat chứa Ru với lượng 0,6% khối lượng được phun lên chất mang dùng cho chất xúc tác thu được với lượng 0,18 g (1,2 lần mức hấp thụ nước của chất mang dùng cho chất xúc tác) để thu được chất mang dùng cho chất xúc tác mang Ru.

[0122] Sau đó, chất mang dùng cho chất xúc tác mang Ru thu được được làm khô trong lò được bố trí trong không gian mở ở nhiệt độ 120°C trong thời gian 2,5 giờ và sau đó được nung trong lò điện được bố trí trong không gian mở ở nhiệt độ 400°C trong thời gian 2,0 giờ để thu được chất xúc tác thành phẩm.

[0123] Chất xúc tác thu được chứa Ru ở mức 780 ppm khối lượng so với chất xúc tác và diện tích bề mặt riêng BET của nó là 0,15 m²/g. Chất xúc tác thu được được phân tích EPMA như trong Ví dụ 1 để khẳng định rằng Ru được mang trên bề mặt của các hạt xúc tác. Ru có mặt trong phạm vi 10% độ sâu tính từ bề mặt chất xúc tác. Ngoài ra, CaO có mặt trong vùng lân cận của Ru.

[0124] <Ví dụ phản ứng 6>

50cc chất xúc tác được điều chế trong ví dụ 6 được điền đầy trong thiết bị phản ứng tương tự với loại được sử dụng trong Ví dụ 1 và thử nghiệm reforming dùng H₂O/CO₂ đối với metan được tiến hành.

[0125] Cụ thể hơn, để bắt đầu, việc khử được tiến hành bằng cách ban đầu làm cho hỗn hợp khí có tỷ lệ mol giữa H₂ và H₂O (H₂/H₂O = 1/2) thổi qua lớp chất xúc tác ở nhiệt độ 500°C trong thời gian 1 giờ để cho phép nó tiếp xúc với chất xúc tác. Sau đó, nguồn khí CH₄:CO₂:H₂O (tỷ lệ mol) = 1:0,4:1 được xử lý trong điều kiện áp suất khí ở cửa ra của lớp chất xúc tác là 1960 kPaG, nhiệt độ khí ở cửa ra của lớp chất xúc tác là 880°C và GHSV = 2.500/giờ bằng cách sử dụng metan làm

chất khí so sánh.

[0126] Kết quả của thử nghiệm này là, 5 giờ chuyển hóa CH_4 sau khi bắt đầu phản ứng là 66,7% (chuyển hóa cân bằng $\text{CH}_4 = 66,7\%$ trong các điều kiện thử nghiệm) và mức độ chuyển hóa CH_4 13.000 giờ sau khi bắt đầu phản ứng là 66,7%. Như trong trường hợp Ví dụ 1, 13.000 giờ sau khi bắt đầu phản ứng, chất xúc tác được chia cắt theo phương thẳng đứng thành 4 phần và thấy rằng hàm lượng cacbon trong phần này lần lượt là từ trên 0,11% khối lượng, 0,05% khối lượng, 0,03% khối lượng và 0,01% khối lượng. Ngoài ra, chất xúc tác mà đã được xử lý trong các điều kiện xử lý nêu trên của Ví dụ phản ứng 6 được phân tích như trong trường hợp Ví dụ 1 để khẳng định rằng Ru dạng hạt có mặt trên bề mặt chất xúc tác này.

[0127] <Ví dụ 7>

Trong khi tiến hành việc đun sôi và khuấy bột MgO chứa CaO với hàm lượng không lớn hơn 0,001% khối lượng tính theo lượng Ca và có độ tinh khiết không thấp hơn 99,9% khối lượng để tạo ra $\text{Mg}(\text{OH})_2$, loại hạt $\text{Mg}(\text{OH})_2$ được bổ sung Ca thu được bằng cách đồng thời nhỏ dung dịch nước chứa $\text{Ca}(\text{OH})_2$ và khuấy hỗn hợp này. Sau đó, sản phẩm bổ sung này được trộn với 3,0% khối lượng cacbon, mà có tác dụng như là chất làm trơn đối với sản phẩm bổ sung này, và viên hình trụ có đường kính 1/4 inch được tạo ra từ hỗn hợp này. Viên tạo ra này còn được nung ở nhiệt độ 1.180°C trong không khí trong thời gian 3 giờ để thu được chất mang dùng cho chất xúc tác.

[0128] Sau đó, chất mang dùng cho chất xúc tác thu được được phân tích bằng phương pháp ICP như trong Ví dụ 1 để khẳng định rằng chất mang dùng cho chất xúc tác chứa CaO với lượng 0,5% khối lượng tính theo lượng Ca . Kết quả phân tích EPMA đã xác nhận rằng không có Ca ở bên trong của chất mang dùng cho chất xúc tác và Ca chỉ có mặt trên bề mặt của các hạt MgO . Ngoài ra, các hạt MgO có mặt trong chất mang dùng cho chất xúc tác thu được lớn hơn một cách đáng kể so với loại hạt $\text{Mg}(\text{OH})_2$ được bổ sung Ca . Do đó, có thể nói rằng loại hạt

Mg(OH)₂ được bổ sung Ca được kết tụ để tạo ra các hạt MgO và CaO có trong loại hạt Mg(OH)₂ được bổ sung Ca được kết tụ trên bề mặt của các hạt MgO. Chất mang dùng cho chất xúc tác thu được ở dạng hạt như trong Ví dụ 1 và phần bề mặt của hạt MgO được phủ lớp chứa CaO trong khi CaO cũng có mặt trong hốc trên bề mặt của các hạt MgO. Ngoài ra, CaO được phát hiện trong phạm vi 10% độ sâu tính từ bề mặt của chất mang dùng cho chất xúc tác. Tỷ lệ tương đối của CaO trên bề mặt của hạt MgO được xác định là 50 mg-Ca/m²-MgO tính theo lượng Ca. Ca được chứa ở phần ở giữa của hạt giống như vỏ đậu phộng chỉ với lượng rất nhỏ và Ca hầu như có trong các phần ở hai đầu đối nhau của chúng.

[0129] Sau đó, dung dịch nước chứa ruteni nitrat mà chứa Ru với lượng 0,8% khối lượng được phun lên chất mang dùng cho chất xúc tác thu được ở mức 0,15cc cho mỗi 1,0g chất mang dùng cho chất xúc tác (1,0 lần mức hấp thụ nước của chất mang dùng cho chất xúc tác) để thu được chất mang dùng cho chất xúc tác mang Ru.

[0130] Sau đó, chất mang dùng cho chất xúc tác mang Ru thu được được làm khô trong lò được bố trí trong không gian mở ở nhiệt độ 120°C trong thời gian 2,5 giờ và sau đó được nung trong lò điện được bố trí trong không gian mở ở nhiệt độ 400°C trong thời gian 2,0 giờ để thu được chất xúc tác thành phẩm.

[0131] Chất xúc tác thu được chứa Ru ở mức 1.000 ppm khối lượng so với chất xúc tác và diện tích bề mặt riêng BET của nó là 0,10 m²/g. Chất xúc tác thu được được phân tích EPMA như trong Ví dụ 1 để khẳng định rằng Ru được mang trên bề mặt của các hạt xúc tác. Ru có mặt trong phạm vi 10% độ sâu tính từ bề mặt chất xúc tác. Ngoài ra, CaO có mặt trong vùng lân cận của Ru.

[0132] <Ví dụ phản ứng 7>

50cc chất xúc tác được điều chế trong ví dụ 7 được điền đầy trong thiết bị phản ứng tương tự với loại được sử dụng trong Ví dụ 1 và thử nghiệm reforming dùng H₂O/CO₂ đối với metan được tiến hành.

[0133] Cụ thể hơn, để bắt đầu, việc khử được tiến hành bằng cách ban đầu làm

cho hỗn hợp khí có tỷ lệ mol giữa H_2 và H_2O ($H_2/H_2O = 1/2$) thổi qua lớp chất xúc tác ở nhiệt độ $500^\circ C$ trong thời gian 1 giờ để cho phép nó tiếp xúc với chất xúc tác. Sau đó, nguồn khí $CH_4:CO_2:H_2O$ (tỷ lệ mol) = 1:0,4:1 được xử lý trong điều kiện áp suất khí ở cửa ra của lớp chất xúc tác là 1960 kPaG, nhiệt độ khí ở cửa ra của lớp chất xúc tác là $880^\circ C$ và GHSV = 2.500/giờ bằng cách sử dụng metan làm chất khí so sánh.

[0134] Kết quả của thử nghiệm này là, 5 giờ chuyển hóa CH_4 sau khi bắt đầu phản ứng là 66,7% (chuyển hóa cân bằng $CH_4 = 66,7\%$ trong các điều kiện thử nghiệm) và mức độ chuyển hóa CH_4 13.000 giờ sau khi bắt đầu phản ứng là 66,7%. Như trong trường hợp Ví dụ 1, sau 13.000 giờ, chất xúc tác được chia cắt theo phương thẳng đứng thành 4 phần và thấy rằng hàm lượng cacbon trong phần này lần lượt là từ trên 0,15% khối lượng, 0,08% khối lượng, 0,05% khối lượng và 0,01% khối lượng. Ngoài ra, chất xúc tác mà đã được xử lý trong các điều kiện xử lý nêu trên của Ví dụ phản ứng 7 được phân tích như trong trường hợp Ví dụ 1 để khẳng định rằng Ru dạng hạt có mặt trên bề mặt chất xúc tác này.

[0135] <Ví dụ 8>

Trong khi tiến hành việc đun sôi và khuấy bột MgO chứa CaO với hàm lượng không lớn hơn 0,001% khối lượng tính theo lượng Ca và có độ tinh khiết không thấp hơn 99,9% khối lượng để tạo ra $Mg(OH)_2$, loại hạt $Mg(OH)_2$ được bổ sung Ca thu được bằng cách đồng thời nhỏ dung dịch nước chứa $Ca(OH)_2$ và khuấy hỗn hợp này. Sau đó, sản phẩm bổ sung này được trộn với 3,0% khối lượng cacbon, mà có tác dụng như là chất làm trơn đối với sản phẩm bổ sung này, và viên có đường kính 1/4 inso được tạo ra từ hỗn hợp này. Viên tạo ra này còn được nung ở nhiệt độ $1.180^\circ C$ trong không khí trong thời gian 3 giờ để thu được chất mang dùng cho chất xúc tác.

[0136] Sau đó, chất mang dùng cho chất xúc tác thu được được phân tích bằng phương pháp ICP như trong Ví dụ 1 để khẳng định rằng chất mang dùng cho chất xúc tác chứa CaO với lượng 1,4% khối lượng tính theo lượng Ca. Kết quả phân

tích EPMA đã xác nhận rằng không có Ca ở bên trong của chất mang dùng cho chất xúc tác và Ca chỉ có mặt trên bề mặt của các hạt MgO. Ngoài ra, các hạt MgO có mặt trong chất mang dùng cho chất xúc tác thu được lớn hơn một cách đáng kể so với loại hạt $\text{Mg}(\text{OH})_2$ được bổ sung Ca. Do đó, có thể nói rằng loại hạt $\text{Mg}(\text{OH})_2$ được bổ sung Ca được kết tụ để tạo ra các hạt MgO và CaO có trong loại hạt $\text{Mg}(\text{OH})_2$ được bổ sung Ca được kết tụ trên bề mặt của các hạt MgO. Chất mang dùng cho chất xúc tác thu được ở dạng hạt như trong Ví dụ 1 và phần bề mặt của hạt MgO được phủ lớp chứa CaO trong khi CaO cũng có mặt trong hốc trên bề mặt của các hạt MgO. Ngoài ra, CaO được phát hiện trong phạm vi 10% độ sâu tính từ bề mặt của chất mang dùng cho chất xúc tác. Tỷ lệ tương đối của CaO trên bề mặt của hạt MgO được xác định là $140 \text{ mg-Ca/m}^2\text{-MgO}$ tính theo lượng Ca. Ca được chứa ở phần ở giữa của hạt giống như vỏ đậu phộng chỉ với lượng rất nhỏ và Ca hầu như có trong các phần ở hai đầu đối nhau của chúng.

[0137] Sau đó, dung dịch nước chứa ruteni nitrat mà chứa Ru với lượng 0,7% khối lượng được phun lên chất mang dùng cho chất xúc tác thu được ở mức 0,15cc cho mỗi 1,0g chất mang dùng cho chất xúc tác (1,0 lần mức hấp thụ nước của chất mang dùng cho chất xúc tác) để thu được chất mang dùng cho chất xúc tác mang Ru.

[0138] Sau đó, chất mang dùng cho chất xúc tác mang Ru thu được được làm khô trong lò được bố trí trong không gian mở ở nhiệt độ 120°C trong thời gian 2,5 giờ và sau đó được nung trong lò điện được bố trí trong không gian mở ở nhiệt độ 400°C trong thời gian 2,0 giờ để thu được chất xúc tác thành phẩm.

Chất xúc tác thu được chứa Ru ở mức 910 ppm khối lượng so với chất xúc tác và diện tích bề mặt riêng BET của nó là $0,10 \text{ m}^2/\text{g}$. Chất xúc tác thu được được phân tích EPMA như trong Ví dụ 1 để khẳng định rằng Ru được mang trên bề mặt của các hạt xúc tác. Ru có mặt trong phạm vi 10% độ sâu tính từ bề mặt chất xúc tác. Ngoài ra, CaO có mặt trong vùng lân cận của Ru.

[0139] <Ví dụ phản ứng 8>

50cc chất xúc tác được điều chế trong ví dụ 8 được điền đầy trong thiết bị phản ứng tương tự với loại được sử dụng trong Ví dụ 1 và thử nghiệm reforming dùng $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ đối với metan được tiến hành.

[0140] Cụ thể hơn, để bắt đầu, việc khử được tiến hành bằng cách ban đầu làm cho hỗn hợp khí có tỷ lệ mol giữa H_2 và H_2O ($\text{H}_2/\text{H}_2\text{O} = 1/1$) thổi qua lớp chất xúc tác ở nhiệt độ 500°C trong thời gian 1 giờ để cho phép nó tiếp xúc với chất xúc tác. Sau đó, nguồn khí $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}$ (tỷ lệ mol) = 1:0,4:1 được xử lý trong điều kiện áp suất khí ở cửa ra của lớp chất xúc tác là 1960 kPaG, nhiệt độ khí ở cửa ra của lớp chất xúc tác là 880°C và GHSV = 2.500/giờ bằng cách sử dụng metan làm chất khí so sánh.

[0141] Kết quả của thử nghiệm này là, 5 giờ chuyển hóa CH_4 sau khi bắt đầu phản ứng là 66,7% (chuyển hóa cân bằng $\text{CH}_4 = 66,7\%$ trong các điều kiện thử nghiệm) và mức độ chuyển hóa CH_4 9,000 giờ sau khi bắt đầu phản ứng là 66,7%. Như trong trường hợp Ví dụ 1, sau 9,000 giờ, chất xúc tác được chia cắt theo phương thẳng đứng thành 4 phần và thấy rằng hàm lượng cacbon trong phần này lần lượt là từ trên 0,21% khối lượng, 0,15% khối lượng, 0,08% khối lượng và 0,01% khối lượng. Ngoài ra, chất xúc tác mà đã được xử lý trong các điều kiện xử lý nêu trên của Ví dụ phản ứng 8 được phân tích như trong trường hợp Ví dụ 1 để khẳng định rằng Ru dạng hạt có mặt trên bề mặt chất xúc tác này.

[0142] <Ví dụ 9>

bột MgO mà chứa CaO bên trong với lượng 0,3% khối lượng tính theo lượng Ca và có độ tinh khiết không thấp hơn 98,7% khối lượng được trộn với 3,0% khối lượng cacbon, mà có tác dụng như là chất làm trơn đối với bột MgO, và hỗn hợp này được sử dụng để tạo ra viên hình trụ có đường kính 1/4 in. Viên tạo ra được nung ở nhiệt độ 1.150°C trong không khí trong thời gian 3 giờ để thu được chất mang dùng cho chất xúc tác của ví dụ này.

[0143] Sau đó, chất mang dùng cho chất xúc tác thu được được phân tích bằng phương pháp ICP như trong Ví dụ 1 để khẳng định rằng chất mang dùng cho chất

xúc tác chứa CaO với lượng 0,3% khối lượng tính theo lượng Ca. Kết quả phân tích EPMA đã xác nhận rằng không có Ca ở bên trong của chất mang dùng cho chất xúc tác và Ca chỉ có mặt trên bề mặt của các hạt MgO. Ngoài ra, các hạt MgO có mặt trong chất mang dùng cho chất xúc tác thu được lớn hơn một cách đáng kể so với nguồn hạt magie oxit. Do đó, có thể nói rằng nguồn các hạt MgO được kết tụ để tạo ra các hạt MgO và CaO có trong nguồn các hạt MgO được kết tụ trên bề mặt của các hạt MgO. Chất mang dùng cho chất xúc tác thu được ở dạng hạt như trong Ví dụ 1 và phần bề mặt của hạt MgO được phủ lớp chứa CaO trong khi CaO cũng có mặt trong hốc trên bề mặt của các hạt MgO. Ngoài ra, CaO được phát hiện trong phạm vi 10% độ sâu tính từ bề mặt của chất mang dùng cho chất xúc tác. Tỷ lệ tương đối của CaO trên bề mặt của hạt MgO được xác định là $25 \text{ mg-Ca/m}^2\text{-MgO}$ tính theo lượng Ca. Ca được chứa ở phần ở giữa của hạt giống như vỏ đậu phộng chỉ với lượng rất nhỏ và Ca hầu như có trong các phần ở hai đầu đối nhau của chúng.

[0144] Sau đó, dung dịch nước chứa rođi axetat chứa Rh với lượng 0,81% khối lượng được phun lên chất mang dùng cho chất xúc tác thu được với lượng 0,17cc (1,1 lần mức hấp thụ nước của chất mang dùng cho chất xúc tác) so với 1,0 g chất mang dùng cho chất xúc tác để thu được a chất mang dùng cho chất xúc tác mang Rh.

[0145] Sau đó, chất mang dùng cho chất xúc tác mang Rh thu được được làm khô trong lò được bố trí trong không gian mở ở nhiệt độ 120°C trong thời gian 2,5 giờ và sau đó được nung trong lò điện được bố trí trong không gian mở ở nhiệt độ 650°C trong thời gian 2,0 giờ để thu được chất xúc tác thành phẩm.

[0146] Chất xúc tác thu được chứa Rh ở mức 1,350 ppm khối lượng so với chất xúc tác và diện tích bề mặt riêng BET của nó là $0,12 \text{ m}^2/\text{g}$. Chất xúc tác thu được được phân tích EPMA như trong Ví dụ 1 để khẳng định rằng Rh được mang trên bề mặt của các hạt xúc tác. Rh có mặt trong phạm vi 10% độ sâu tính từ bề mặt chất xúc tác. Ngoài ra, CaO có mặt trong vùng lân cận của Rh.

[0147] <Ví dụ phản ứng 9>

50cc chất xúc tác được điều chế trong ví dụ 9 được điền đầy trong thiết bị phản ứng tương tự với loại được sử dụng trong Ví dụ 1 và thử nghiệm reforming dùng $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ đối với metan được tiến hành.

[0148] Cụ thể hơn, để bắt đầu, việc khử được tiến hành bằng cách ban đầu làm cho hỗn hợp khí có tỷ lệ mol giữa H_2 và H_2O ($\text{H}_2/\text{H}_2\text{O} = 1/0$) thổi qua lớp chất xúc tác ở nhiệt độ 500°C trong thời gian 1 giờ để cho phép nó tiếp xúc với chất xúc tác. Sau đó, nguồn khí $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}$ (tỷ lệ mol) = 1:0,4:1 được xử lý trong điều kiện áp suất khí là 1960 kPaG, nhiệt độ khí là 880°C và GHSV = 2.500/giờ bằng cách sử dụng metan làm chất khí so sánh.

[0149] Kết quả của thử nghiệm này là, 5 giờ chuyển hóa CH_4 sau khi bắt đầu phản ứng là 66,7% (chuyển hóa cân bằng $\text{CH}_4 = 66,7\%$ trong các điều kiện thử nghiệm) và mức độ chuyển hóa CH_4 8.000 giờ sau khi bắt đầu phản ứng là 66,7%. Như trong trường hợp Ví dụ 1, 8.000 giờ sau khi bắt đầu phản ứng, chất xúc tác được chia cắt theo phương thẳng đứng thành 4 phần và thấy rằng hàm lượng cacbon trong phần này lần lượt là từ trên 0,15% khối lượng, 0,07% khối lượng, 0,05% khối lượng và 0,01% khối lượng. Ngoài ra, chất xúc tác mà đã được xử lý trong các điều kiện xử lý nêu trên của Ví dụ phản ứng 9 được phân tích như trong trường hợp Ví dụ 1 để khẳng định rằng dạng hạt Rh có mặt trên bề mặt chất xúc tác này.

[0150] <Ví dụ 10>

Trong khi tiến hành việc đun sôi và khuấy bột MgO chứa CaO với hàm lượng không lớn hơn 0,001% khối lượng tính theo lượng Ca và có độ tinh khiết không thấp hơn 99,9% khối lượng để tạo ra $\text{Mg}(\text{OH})_2$, loại hạt $\text{Mg}(\text{OH})_2$ được bổ sung Ca thu được bằng cách đồng thời nhỏ dung dịch nước chứa $\text{Ca}(\text{OH})_2$ và khuấy hỗn hợp này. Sau đó, sản phẩm bổ sung này được trộn với 3,0% khối lượng cacbon, mà có tác dụng như là chất làm trơn đối với sản phẩm bổ sung này, và viên có đường kính 1/4 inso được tạo ra từ hỗn hợp này. Viên tạo ra này còn được

nung ở nhiệt độ 1.180°C trong thời gian 3 giờ trong không khí để thu được chất mang dùng cho chất xúc tác.

[0151] Sau đó, chất mang dùng cho chất xúc tác thu được được phân tích bằng phương pháp ICP như trong Ví dụ 1 để khẳng định rằng chất mang dùng cho chất xúc tác chứa CaO với lượng 0,01% khối lượng tính theo lượng Ca. Kết quả phân tích EPMA đã xác nhận rằng không có Ca ở bên trong của chất mang dùng cho chất xúc tác và Ca chỉ có mặt trên bề mặt của các hạt MgO. Ngoài ra, các hạt MgO có mặt trong chất mang dùng cho chất xúc tác thu được lớn hơn một cách đáng kể so với loại hạt Mg(OH)₂ được bổ sung Ca. Do đó, có thể nói rằng loại hạt Mg(OH)₂ được bổ sung Ca được kết tụ để tạo ra các hạt MgO và CaO có trong loại hạt Mg(OH)₂ được bổ sung Ca được kết tủa trên bề mặt của các hạt MgO. Chất mang dùng cho chất xúc tác thu được ở dạng hạt như trong Ví dụ 1 và phần bề mặt của hạt MgO được phủ lớp chứa CaO trong khi CaO cũng có mặt trong hốc trên bề mặt của các hạt MgO. Ngoài ra, CaO được phát hiện trong phạm vi 10% độ sâu tính từ bề mặt của chất mang dùng cho chất xúc tác. Tỷ lệ tương đối của CaO trên bề mặt của hạt MgO được xác định là 1 mg-Ca/m²-MgO tính theo lượng Ca. Ca được chứa ở phần ở giữa của hạt giống như vỏ đậu phộng chỉ với lượng rất nhỏ và Ca hầu như có trong các phần ở hai đầu đối nhau của chúng.

[0152] Sau đó, dung dịch nước chứa ruteni nitrat mà chứa Ru với lượng 0,6% khối lượng được phun lên chất mang dùng cho chất xúc tác thu được ở mức 0,15cc cho mỗi 1,0g chất mang dùng cho chất xúc tác (1,0 lần mức hấp thụ nước của chất mang dùng cho chất xúc tác) để thu được chất mang dùng cho chất xúc tác mang Ru.

[0153] Sau đó, chất mang dùng cho chất xúc tác mang Ru thu được được làm khô trong lò được bố trí trong không gian mở ở nhiệt độ 120°C trong thời gian 2,5 giờ và sau đó được nung trong lò điện được bố trí trong không gian mở ở nhiệt độ 400°C trong thời gian 2,0 giờ để thu được chất xúc tác thành phẩm.

[0154] Chất xúc tác thu được chứa Ru ở mức 780 ppm khối lượng so với chất xúc tác và diện tích bề mặt riêng BET của nó là 0,10 m²/g. Chất xúc tác thu được được

phân tích EPMA như trong Ví dụ 1 để khẳng định rằng Ru được mang trên bề mặt của các hạt xúc tác. Ru có mặt trong phạm vi 10% độ sâu tính từ bề mặt chất xúc tác. Ngoài ra, CaO có mặt trong vùng lân cận của Ru.

[0155] <Ví dụ phản ứng 10>

50cc chất xúc tác được điều chế trong ví dụ 10 được điền đầy trong thiết bị phản ứng tương tự với loại được sử dụng trong Ví dụ 1 và thử nghiệm reforming dùng $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ đối với metan được tiến hành.

[0156] Cụ thể hơn, để bắt đầu, việc khử được tiến hành bằng cách ban đầu làm cho hỗn hợp khí có tỷ lệ mol giữa H_2 và H_2O ($\text{H}_2/\text{H}_2\text{O} = 1/1$) thổi qua lớp chất xúc tác ở nhiệt độ 500°C trong thời gian 1 giờ để cho phép nó tiếp xúc với chất xúc tác. Sau đó, nguồn khí $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}$ (tỷ lệ mol) = 1:0,4:1 được xử lý trong điều kiện áp suất khí ở cửa ra của lớp chất xúc tác là 1960 kPaG, nhiệt độ khí ở cửa ra của lớp chất xúc tác là 880°C và GHSV = 2.500/giờ bằng cách sử dụng metan làm chất khí so sánh.

[0157] Kết quả của thử nghiệm này là, 5 giờ chuyển hóa CH_4 sau khi bắt đầu phản ứng là 66,7% (chuyển hóa cân bằng $\text{CH}_4=66,7\%$ trong các điều kiện thử nghiệm) và mức độ chuyển hóa CH_4 5,000 giờ sau khi bắt đầu phản ứng là 66,7%. Như trong trường hợp Ví dụ 1, sau 5,000 giờ, chất xúc tác được chia cắt theo phương thẳng đứng thành 4 phần và thấy rằng hàm lượng cacbon trong phần này lần lượt là từ trên 0,28% khối lượng, 0,17% khối lượng, 0,09% khối lượng và 0,01% khối lượng. Ngoài ra, chất xúc tác mà đã được xử lý trong các điều kiện xử lý nêu trên của Ví dụ phản ứng 10 được phân tích như trong trường hợp Ví dụ 1 để khẳng định rằng Ru dạng hạt có mặt trên bề mặt chất xúc tác này.

[0158] <Ví dụ so sánh 1>

Bột MgO mà chứa CaO bên trong với lượng 0,3% khối lượng tính theo lượng Ca và có độ tinh khiết không thấp hơn 98,7% khối lượng được trộn với 3,0% khối lượng cacbon, mà có tác dụng như là chất làm trơn đối với bột MgO, và hỗn hợp

này được sử dụng để tạo ra viên hình trụ có đường kính 1/4 in. Viên tạo ra được nung ở nhiệt độ 1.110°C trong không khí trong thời gian 3 giờ để thu được chất mang dùng cho chất xúc tác của ví dụ so sánh này.

[0159] Sau đó, chất mang dùng cho chất xúc tác thu được được phân tích bằng phương pháp ICP như trong Ví dụ 1 để khẳng định rằng chất mang dùng cho chất xúc tác chứa CaO với lượng 0,3% khối lượng tính theo lượng Ca. Kết quả phân tích EPMA đã xác nhận rằng không có Ca ở bên trong của chất mang dùng cho chất xúc tác và Ca chỉ có mặt trên bề mặt của các hạt MgO. Ngoài ra, các hạt MgO có mặt trong chất mang dùng cho chất xúc tác thu được lớn hơn một cách đáng kể so với nguồn hạt magie oxit. Do đó, có thể nói rằng nguồn các hạt MgO được kết tụ để tạo ra các hạt MgO và CaO có trong nguồn các hạt MgO được kết tụ trên bề mặt của các hạt MgO. Chất mang dùng cho chất xúc tác thu được ở dạng hạt như trong Ví dụ 1 và phần bề mặt của hạt MgO được phủ lớp chứa CaO trong khi CaO cũng có mặt trong hốc trên bề mặt của các hạt MgO. Ngoài ra, CaO được phát hiện trong phạm vi 10% độ sâu tính từ bề mặt của chất mang dùng cho chất xúc tác. Tỷ lệ tương đối của CaO trên bề mặt của hạt MgO được xác định là 15 mg-Ca/m²-MgO tính theo lượng Ca. Ca được chứa ở phần ở giữa của hạt giống như vỏ đậu phộng chỉ với lượng rất nhỏ và Ca hầu như có trong các phần ở hai đầu đối nhau của chúng.

[0160] Sau đó, dung dịch nước chứa niken nitrat hydrat chứa Ni với lượng 8,0% khối lượng được phun lên chất mang dùng cho chất xúc tác thu được với lượng 0,15cc (1,0 lần mức hấp thụ nước của chất mang dùng cho chất xúc tác) so với 1,0 g chất mang dùng cho chất xúc tác để thu được chất mang dùng cho chất xúc tác mang Ni.

[0161] Sau đó, chất mang dùng cho chất xúc tác mang Ni thu được được làm khô trong lò được bố trí trong không gian mở ở nhiệt độ 120°C trong thời gian 2,5 giờ và sau đó được nung trong lò điện được bố trí trong không gian mở ở nhiệt độ 650°C trong thời gian 2,0 giờ để thu được chất xúc tác thành phẩm.

[0162] Chất xúc tác thu được chứa Ni ở mức 10.000 ppm khối lượng so với chất

xúc tác và diện tích bề mặt riêng BET của nó là $0,20 \text{ m}^2/\text{g}$. Chất xúc tác thu được được phân tích EPMA như trong Ví dụ 1 để khẳng định rằng Ni được mang trên bề mặt của các hạt xúc tác. Ca và Ni có mặt trong phạm vi 10% độ sâu tính từ bề mặt chất xúc tác.

[0163] <Ví dụ phản ứng so sánh 1>

50cc chất xúc tác được điều chế trong ví dụ so sánh 1 được điền đầy trong thiết bị phản ứng tương tự với loại được sử dụng trong Ví dụ 1 và thử nghiệm reforming dùng CO_2 đối với metan được tiến hành.

[0164] Cụ thể hơn, để bắt đầu, việc khử được tiến hành bằng cách ban đầu làm cho hỗn hợp khí có tỷ lệ mol giữa H_2 và H_2O ($\text{H}_2/\text{H}_2\text{O} = 1/1$) thổi qua lớp chất xúc tác ở nhiệt độ 500°C trong thời gian 1 giờ để cho phép nó tiếp xúc với chất xúc tác. Sau đó, nguồn khí $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}$ (tỷ lệ mol) = 1:1:0 được xử lý trong điều kiện áp suất khí ở cửa ra của lớp chất xúc tác là 1960 kPaG, nhiệt độ khí ở cửa ra của lớp chất xúc tác là 880°C và GHSV = 2.500/giờ bằng cách sử dụng metan làm chất khí so sánh.

[0165] Kết quả của thử nghiệm này là, 5 giờ chuyển hóa CH_4 sau khi bắt đầu phản ứng là 15,3% (chuyển hóa cân bằng $\text{CH}_4 = 54,8\%$ trong các điều kiện thử nghiệm). Như trong trường hợp Ví dụ 1, 5 giờ sau khi bắt đầu phản ứng, chất xúc tác được chia cắt theo phương thẳng đứng thành 4 phần và thấy rằng hàm lượng cacbon trong phần này lần lượt là từ trên 3,1% khối lượng, 2,3% khối lượng, 3,3% khối lượng và 2,8% khối lượng. Ngoài ra, chất xúc tác mà đã được xử lý trong các điều kiện xử lý nêu trên của Ví dụ phản ứng so sánh 1 được phân tích như trong trường hợp Ví dụ 1 để khẳng định rằng large Ni các hạt có mặt trên bề mặt chất xúc tác này.

[0166] <Ví dụ so sánh 2>

bột MgO mà chứa CaO bên trong với lượng 0,3% khối lượng tính theo lượng Ca và có độ tinh khiết không thấp hơn 98,7% khối lượng được trộn với 3,0% khối

lượng cacbon, mà có tác dụng như là chất làm trơn đối với bột MgO, và hỗn hợp này được sử dụng để tạo ra viên hình trụ có đường kính 1/4 in. Viên tạo ra được nung ở nhiệt độ 600°C trong không khí trong thời gian 3 giờ để thu được chất mang dùng cho chất xúc tác của ví dụ so sánh này.

[0167] Sau đó, chất mang dùng cho chất xúc tác thu được được phân tích bằng phương pháp ICP như trong Ví dụ 1 để khẳng định rằng chất mang dùng cho chất xúc tác chứa CaO với lượng 0,3% khối lượng tính theo lượng Ca. Fig.7 thể hiện một số kết quả phân tích EPMA đối với phần chất mang dùng cho chất xúc tác. Như được thể hiện trên Fig.7, chất mang dùng cho chất xúc tác thu được ở dạng hạt và CaO được phân bố đồng đều bên trong của các hạt MgO nhưng kết tủa CaO trên bề mặt của các hạt MgO không thể xác nhận được. Nói cách khác, CaO không có mặt trên bề mặt của các hạt MgO của chất mang dùng cho chất xúc tác này.

[0168] Sau đó, dung dịch nước chứa rođi axetat chứa Rh với lượng 3,9% khối lượng được phun lên chất mang dùng cho chất xúc tác thu được với lượng 0,39cc (1,1 lần mức hấp thụ nước của chất mang dùng cho chất xúc tác) so với 1,0 g chất mang dùng cho chất xúc tác để thu được chất mang dùng cho chất xúc tác mang Rh.

[0169] Sau đó, chất mang dùng cho chất xúc tác mang Rh thu được được làm khô trong lò được bố trí trong không gian mở ở nhiệt độ 120°C trong thời gian 2,5 giờ và sau đó được nung trong lò điện được bố trí trong không gian mở ở nhiệt độ 950°C trong thời gian 2,0 giờ để thu được chất xúc tác thành phẩm.

[0170] Chất xúc tác thu được chứa Rh ở mức 15.000 ppm khối lượng so với chất xúc tác và diện tích bề mặt riêng BET của nó là 32,0 m²/g. Chất xúc tác thu được được phân tích EPMA như trong Ví dụ 1 để khẳng định rằng Rh được mang trên bề mặt của các hạt xúc tác. Rh có mặt trong phạm vi 10% độ sâu tính từ bề mặt chất xúc tác. Ca được phân bố đồng đều bên trong của các hạt MgO và đã xác nhận không có kết tủa Ca trên bề mặt của các hạt. Không có lớp chứa CaO có mặt trên bề mặt. Rh không có mặt trong vùng lân cận của Ca.

[0171] <Ví dụ phản ứng so sánh 2>

50cc chất xúc tác được điều chế trong ví dụ so sánh 2 được điền đầy trong thiết bị phản ứng tương tự với loại được sử dụng trong Ví dụ 1 và thử nghiệm reforming dùng CO_2 đối với metan được tiến hành.

[0172] Cụ thể hơn, để bắt đầu, việc khử được tiến hành bằng cách ban đầu làm cho hỗn hợp khí có tỷ lệ mol giữa H_2 và H_2O ($\text{H}_2/\text{H}_2\text{O} = 1/3$) thổi qua lớp chất xúc tác ở nhiệt độ 500°C trong thời gian 1 giờ để cho phép nó tiếp xúc với chất xúc tác. Sau đó, nguồn khí $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}$ (tỷ lệ mol) = 1:1:0 được xử lý trong điều kiện áp suất khí ở cửa ra của lớp chất xúc tác là 1960 kPaG, nhiệt độ khí ở cửa ra của lớp chất xúc tác là 880°C và GHSV = 2.500/giờ bằng cách sử dụng metan làm chất khí so sánh. Mức độ chuyển hóa CH_4 5 giờ sau khi bắt đầu phản ứng là 54,8% (chuyển hóa cân bằng $\text{CH}_4 = 54,8\%$ trong các điều kiện thử nghiệm) và mức độ chuyển hóa CH_4 30 giờ sau khi bắt đầu phản ứng là 47,3%. Như trong trường hợp Ví dụ 1, 30 giờ sau khi bắt đầu phản ứng, chất xúc tác được chia cắt theo phương thẳng đứng thành 4 phần và thấy rằng hàm lượng cacbon trong phần này lần lượt là từ trên 3,2% khối lượng, 2,3% khối lượng, 2,2% khối lượng và 2,1% khối lượng. Ngoài ra, chất xúc tác mà đã được xử lý trong các điều kiện xử lý nêu trên của Ví dụ phản ứng so sánh 2 được phân tích như trong trường hợp Ví dụ 1 để khẳng định rằng các hạt Rh có mặt trên bề mặt chất xúc tác này.

[0173] <Ví dụ so sánh 3>

bột MgO mà chứa CaO bên trong với lượng 0,3% khối lượng tính theo lượng Ca và có độ tinh khiết bằng 98,7% khối lượng được trộn với 3,0% khối lượng cacbon, mà có tác dụng như là chất làm trơn đối với bột MgO và hỗn hợp này được sử dụng để tạo ra viên hình trụ có đường kính 1/4 in. Viên tạo ra được nung ở nhiệt độ 1.110°C trong không khí trong thời gian 3 giờ để thu được chất mang dùng cho chất xúc tác của ví dụ so sánh này.

[0174] Sau đó, chất mang dùng cho chất xúc tác thu được được phân tích bằng

phương pháp ICP như trong Ví dụ 1 để khẳng định rằng chất mang dùng cho chất xúc tác chứa CaO với lượng 0,3% khối lượng tính theo lượng Ca. Kết quả phân tích EPMA đã xác nhận rằng không có Ca ở bên trong của chất mang dùng cho chất xúc tác và Ca chỉ có mặt trên bề mặt của các hạt MgO. Ngoài ra, các hạt MgO có mặt trong chất mang dùng cho chất xúc tác thu được lớn hơn một cách đáng kể so với nguồn hạt magie oxit. Do đó, có thể nói rằng nguồn các hạt MgO được kết tụ để tạo ra các hạt MgO và CaO có trong nguồn các hạt MgO được kết tụ trên bề mặt của các hạt MgO. Chất mang dùng cho chất xúc tác thu được ở dạng hạt như trong Ví dụ 1 và phần bề mặt của hạt MgO được phủ lớp chứa CaO trong khi CaO cũng có mặt trong hốc trên bề mặt của các hạt MgO. Ngoài ra, CaO được phát hiện trong phạm vi 10% độ sâu tính từ bề mặt của chất mang dùng cho chất xúc tác. Tỷ lệ tương đối của CaO trên bề mặt của hạt MgO được xác định là $15 \text{ mg-Ca/m}^2\text{-MgO}$ tính theo lượng Ca. Ca được chứa ở phần ở giữa của hạt giống như vỏ đậu phộng chỉ với lượng rất nhỏ và Ca hầu như có trong các phần ở hai đầu đối nhau của chúng.

[0175] Sau đó, dung dịch nước chứa iridi clorua chứa Ir với lượng 2,7% khối lượng được phun lên chất mang dùng cho chất xúc tác thu được với lượng 0,15cc (1,0 lần mức hấp thụ nước của chất mang dùng cho chất xúc tác) so với 1,0g chất mang dùng cho chất xúc tác để thu được chất mang dùng cho chất xúc tác mang Ir.

[0176] Sau đó, chất mang dùng cho chất xúc tác mang Ir thu được được làm khô trong lò được bố trí trong không gian mở ở nhiệt độ 120°C trong thời gian 2,5 giờ và sau đó được nung trong lò điện được bố trí trong không gian mở ở nhiệt độ 650°C trong thời gian 2,0 giờ để thu được chất xúc tác thành phẩm.

[0177] Chất xúc tác thu được chứa Ir ở mức 3.500 ppm khối lượng so với chất xúc tác và diện tích bề mặt riêng BET của nó là $0,20 \text{ m}^2/\text{g}$. Chất xúc tác thu được được phân tích EPMA như trong Ví dụ 1 để khẳng định rằng Ir được mang trên bề mặt của các hạt xúc tác. Ca và Ir có mặt trong phạm vi 10% độ sâu tính từ bề mặt chất xúc tác.

[0178] <Ví dụ phản ứng so sánh 3>

50cc chất xúc tác được điều chế trong ví dụ so sánh 3 được điền đầy trong thiết bị phản ứng tương tự với loại được sử dụng trong Ví dụ 1 và thử nghiệm reforming dùng CO_2 đối với metan được tiến hành.

[0179] Cụ thể hơn, để bắt đầu, việc khử được tiến hành bằng cách ban đầu làm cho hỗn hợp khí có tỷ lệ mol giữa H_2 và H_2O ($\text{H}_2/\text{H}_2\text{O} = 1/1$) thổi qua lớp chất xúc tác ở nhiệt độ 500°C trong thời gian 1 giờ để cho phép nó tiếp xúc với chất xúc tác. Sau đó, nguồn khí $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}$ (tỷ lệ mol) = 1:1:0 được xử lý trong điều kiện áp suất khí ở cửa ra của lớp chất xúc tác là 1960 kPaG, nhiệt độ khí ở cửa ra của lớp chất xúc tác là 880°C và GHSV = 2.500/giờ bằng cách sử dụng metan làm chất khí so sánh. Mức độ chuyển hóa CH_4 5 giờ sau khi bắt đầu phản ứng là 45,3% (chuyển hóa cân bằng $\text{CH}_4 = 54,8\%$ trong các điều kiện thử nghiệm) và mức độ chuyển hóa CH_4 50 giờ sau khi bắt đầu phản ứng là 38,2%. Như trong trường hợp Ví dụ 1, 50 giờ sau khi bắt đầu phản ứng, chất xúc tác được chia cắt theo phương thẳng đứng thành 4 phần và thấy rằng hàm lượng cacbon trong phần này lần lượt là từ trên 0,8% khối lượng, 0,5% khối lượng, 0,3% khối lượng và 0,4% khối lượng. Ngoài ra, chất xúc tác mà đã được xử lý trong các điều kiện xử lý nêu trên của Ví dụ phản ứng so sánh 3 được phân tích như trong trường hợp Ví dụ 1 để khẳng định rằng các hạt Ir có mặt trên bề mặt chất xúc tác này.

[0180] <Ví dụ so sánh 4>

bột MgO mà chứa CaO bên trong với lượng 0,3% khối lượng tính theo lượng Ca và có độ tinh khiết không thấp hơn 98,7% khối lượng được trộn với 3,0% khối lượng cacbon, mà có tác dụng như là chất làm trơn đối với bột MgO, và hỗn hợp này được sử dụng để tạo ra viên hình trụ có đường kính 1/4 in. Viên tạo ra được nung ở nhiệt độ 1.110°C trong không khí trong thời gian 3 giờ để thu được chất mang dùng cho chất xúc tác của ví dụ so sánh này.

[0181] Sau đó, chất mang dùng cho chất xúc tác thu được được phân tích bằng phương pháp ICP như trong Ví dụ 1 để khẳng định rằng chất mang dùng cho chất

xúc tác chứa CaO với lượng 0,3% khối lượng tính theo lượng Ca. Kết quả phân tích EPMA đã xác nhận rằng không có Ca ở bên trong của chất mang dùng cho chất xúc tác và Ca chỉ có mặt trên bề mặt của các hạt MgO. Ngoài ra, các hạt MgO có mặt trong chất mang dùng cho chất xúc tác thu được lớn hơn một cách đáng kể so với nguồn hạt magie oxit. Do đó, có thể nói rằng nguồn các hạt MgO được kết tụ để tạo ra các hạt MgO và CaO có trong nguồn các hạt MgO được kết tụ trên bề mặt của các hạt MgO. Chất mang dùng cho chất xúc tác thu được ở dạng hạt như trong Ví dụ 1 và phần bề mặt của hạt MgO được phủ lớp chứa CaO trong khi CaO cũng có mặt trong hốc trên bề mặt của các hạt MgO. Ngoài ra, CaO được phát hiện trong phạm vi 10% độ sâu tính từ bề mặt của chất mang dùng cho chất xúc tác. Tỷ lệ tương đối của CaO trên bề mặt của các hạt MgO được xác định là $15 \text{ mg-Ca/m}^2\text{-MgO}$ tính theo lượng Ca. Ca được chứa ở phần ở giữa của hạt giống như vỏ đậu phộng chỉ với lượng rất nhỏ và Ca hầu như có trong các phần ở hai đầu đối nhau của chúng.

[0182] Sau đó, dung dịch nước chứa osmi oxit chứa Os với lượng 1,6% khối lượng được phun lên chất mang dùng cho chất xúc tác thu được với lượng 0,15cc (1,0 lần mức hấp thụ nước của chất mang dùng cho chất xúc tác) so với 1,0 g chất mang dùng cho chất xúc tác để thu được chất mang dùng cho chất xúc tác mang Os.

[0183] Sau đó, chất mang dùng cho chất xúc tác mang Os thu được được làm khô trong lò được bố trí trong không gian mở ở nhiệt độ 120°C trong thời gian 2,5 giờ và sau đó được nung trong lò điện được bố trí trong không gian mở ở nhiệt độ 650°C trong thời gian 2,0 giờ để thu được chất xúc tác thành phẩm.

[0184] Chất xúc tác thu được chứa Os ở mức 3.500 ppm khối lượng so với chất xúc tác và diện tích bề mặt riêng BET của nó là $0,20 \text{ m}^2/\text{g}$. Chất xúc tác thu được được phân tích EPMA như trong Ví dụ 1 để khẳng định rằng Os được mang trên bề mặt của các hạt xúc tác. Ca và Os có mặt trong phạm vi 10% độ sâu tính từ bề mặt chất xúc tác.

[0185] <Ví dụ phản ứng so sánh 5>

50cc chất xúc tác được điều chế trong ví dụ so sánh 4 được điền đầy trong thiết bị phản ứng tương tự với loại được sử dụng trong Ví dụ 1 và thử nghiệm reforming dùng CO_2 đối với metan được tiến hành.

[0186] Cụ thể hơn, để bắt đầu, việc khử được tiến hành bằng cách ban đầu làm cho hỗn hợp khí có tỷ lệ mol giữa H_2 và H_2O ($\text{H}_2/\text{H}_2\text{O} = 1/6$) thổi qua lớp chất xúc tác ở nhiệt độ 500°C trong thời gian 1 giờ để cho phép nó tiếp xúc với chất xúc tác. Sau đó, nguồn khí $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}$ (tỷ lệ mol) = 1:1:0 được xử lý trong điều kiện áp suất khí ở cửa ra của lớp chất xúc tác là 1960 kPaG, nhiệt độ khí ở cửa ra của lớp chất xúc tác là 880°C và GHSV = 2.500/giờ bằng cách sử dụng metan làm chất khí so sánh.

[0187] Kết quả là, 5 giờ chuyển hóa CH_4 sau khi bắt đầu phản ứng là 6,3% (chuyển hóa cân bằng $\text{CH}_4 = 54,8\%$ trong các điều kiện thử nghiệm) và mức độ chuyển hóa CH_4 20 giờ sau khi bắt đầu phản ứng là 3,5%. Như trong trường hợp Ví dụ 1, 20 giờ sau khi bắt đầu phản ứng, chất xúc tác được chia cắt theo phương thẳng đứng thành 4 phần và thấy rằng hàm lượng cacbon trong phần này lần lượt là từ trên 28,7% khối lượng, 12,3% khối lượng, 8,5% khối lượng và 7,8% khối lượng. Ngoài ra, chất xúc tác mà đã được xử lý trong các điều kiện xử lý nêu trên của Ví dụ phản ứng so sánh 4 được phân tích như trong trường hợp Ví dụ 1 để khẳng định rằng các hạt Os có mặt trên bề mặt chất xúc tác này.

[0188] <Ví dụ so sánh 5>

Bánh ép silic oxit nhôm oxit đang có trên thị trường có hàm lượng CaO không lớn hơn 0,01% khối lượng tính theo lượng Ca được nung trong không khí ở nhiệt độ 950°C trong thời gian 3 giờ để thu được chất mang dùng cho chất xúc tác.

[0189] Sau đó, chất mang dùng cho chất xúc tác thu được được phân tích bằng phương pháp ICP như trong Ví dụ 1 để khẳng định rằng chất mang dùng cho chất xúc tác chứa CaO với lượng không lớn hơn 0,01% khối lượng tính theo lượng Ca. Không có Ca trên bề mặt của chất mang dùng cho chất xúc tác thu được.

[0190] Sau đó, dung dịch nước chứa rodi axetat chứa Rh với lượng 0,48% khối lượng được phun lên chất mang dùng cho chất xúc tác thu được với lượng 0,58cc (1,2 lần mức hấp thụ nước của chất mang dùng cho chất xúc tác) so với 1,0 g chất mang dùng cho chất xúc tác để thu được chất mang dùng cho chất xúc tác silic oxit nhôm oxit mang Rh.

[0191] Sau đó, chất mang dùng cho chất xúc tác mang Rh thu được được làm khô trong lò được bố trí trong không gian mở ở nhiệt độ 120°C trong thời gian 2,5 giờ và sau đó được nung trong lò điện được bố trí trong không gian mở ở nhiệt độ 950°C trong thời gian 2,0 giờ để thu được chất xúc tác thành phẩm.

[0192] Chất xúc tác thu được chứa Rh ở mức 850 ppm khối lượng so với chất xúc tác và diện tích bề mặt riêng BET của nó là 24,0 m²/g. Chất xúc tác thu được được phân tích EPMA như trong Ví dụ 1 để khẳng định rằng Ca không có mặt trong vùng lân cận của Rh.

[0193] <Ví dụ phản ứng so sánh 5>

50cc chất xúc tác được điều chế trong ví dụ so sánh 5 được điền đầy trong thiết bị phản ứng tương tự với loại được sử dụng trong Ví dụ 1 và thử nghiệm reforming dùng CO₂ đối với metan được tiến hành.

[0194] Cụ thể hơn, để bắt đầu, việc khử được tiến hành bằng cách ban đầu làm cho hỗn hợp khí có tỷ lệ mol giữa H₂ và H₂O (H₂/H₂O = 1/0) thổi qua lớp chất xúc tác ở nhiệt độ 500°C trong thời gian 1 giờ để cho phép nó tiếp xúc với chất xúc tác. Sau đó, nguồn khí CH₄:CO₂:H₂O (tỷ lệ mol) = 1:1:0 được xử lý trong điều kiện áp suất khí ở cửa ra của lớp chất xúc tác là 1960 kPaG, nhiệt độ khí ở cửa ra của lớp chất xúc tác là 880°C và GHSV = 2.500/giờ bằng cách sử dụng metan làm chất khí so sánh. Mức độ chuyển hóa CH₄ 5 giờ sau khi bắt đầu phản ứng là 35,3% (chuyển hóa cân bằng CH₄ = 54,8% trong các điều kiện thử nghiệm) và mức độ chuyển hóa CH₄ 20 giờ sau khi bắt đầu phản ứng là 28,2%. Như trong trường hợp Ví dụ 1, 20 giờ sau khi bắt đầu phản ứng, chất xúc tác được chia cắt theo phương thẳng đứng thành 4 phần và thấy rằng hàm lượng cacbon trong phần này lần lượt

là từ trên 1,8% khối lượng, 1,3% khối lượng, 0,8% khối lượng và 0,5% khối lượng. Ngoài ra, chất xúc tác mà đã được xử lý trong các điều kiện xử lý nêu trên của Ví dụ phản ứng so sánh 5 được phân tích như trong trường hợp Ví dụ 1 để khẳng định rằng các hạt Ru có mặt trên bề mặt chất xúc tác này.

[0195] <Ví dụ so sánh 6>

Bánh ép ZnO đang có trên thị trường có hàm lượng CaO không lớn hơn 0,01% khối lượng tính theo lượng Ca được nung trong không khí ở nhiệt độ 950°C trong thời gian 3 giờ để thu được chất mang dùng cho chất xúc tác.

[0196] Sau đó, chất mang dùng cho chất xúc tác thu được được phân tích bằng phương pháp ICP như trong Ví dụ 1 để khẳng định rằng chất mang dùng cho chất xúc tác chứa CaO với lượng không lớn hơn 0,01% khối lượng tính theo lượng Ca. Không có Ca trên bề mặt của chất mang dùng cho chất xúc tác thu được.

[0197] Sau đó, dung dịch nước chứa rođi axetat chứa Rh với lượng 0,37% khối lượng được phun lên chất mang dùng cho chất xúc tác thu được với lượng 0,37cc (1,0 lần mức hấp thụ nước của chất mang dùng cho chất xúc tác) so với 1,0 g chất mang dùng cho chất xúc tác để thu được chất mang dùng cho chất xúc tác mang Rh ZnO. Kết quả của việc đo được tiến hành trên chất mang dùng cho chất xúc tác mang Rh thu được đã thấy rằng diện tích bề mặt riêng BET của nó là 1,5 m²/g. Ngoài ra, chất mang dùng cho chất xúc tác mang Rh thu được được phân tích EPMA như trong Ví dụ 1 để khẳng định rằng Ca được phân bố đồng đều trên bề mặt của chất mang dùng cho chất xúc tác.

[0198] Sau đó, chất mang dùng cho chất xúc tác mang Rh thu được ZnO được làm khô trong lò được bố trí trong không gian mở ở nhiệt độ 120°C trong thời gian 2,5 giờ và sau đó được nung trong lò điện được bố trí trong không gian mở ở nhiệt độ 950°C trong thời gian 2,0 giờ để thu được chất xúc tác thành phẩm.

[0199] Chất xúc tác thu được chứa Rh ở mức 900 ppm khối lượng so với chất xúc tác và diện tích bề mặt riêng BET của nó là 1,50 m²/g. Chất xúc tác thu được được phân tích EPMA như trong Ví dụ 1 để khẳng định rằng Ca không có mặt trong

vùng lân cận của Rh.

[0200] <Ví dụ phản ứng so sánh 6>

50cc chất xúc tác được điều chế trong ví dụ so sánh 6 được điền đầy trong thiết bị phản ứng tương tự với loại được sử dụng trong Ví dụ 1 và thử nghiệm reforming dùng CO₂ đối với metan được tiến hành.

[0201] Cụ thể hơn, để bắt đầu, việc khử được tiến hành bằng cách ban đầu làm cho hỗn hợp khí có tỷ lệ mol giữa H₂ và H₂O (H₂/H₂O = 1/2) thổi qua lớp chất xúc tác ở nhiệt độ 500°C trong thời gian 1 giờ để cho phép nó tiếp xúc với chất xúc tác. Sau đó, nguồn khí CH₄:CO₂:H₂O (tỷ lệ mol) = 1:1:0 được xử lý trong điều kiện áp suất khí ở cửa ra của lớp chất xúc tác là 1960 kPaG, nhiệt độ khí ở cửa ra của lớp chất xúc tác là 880°C và GHSV = 2.500/giờ bằng cách sử dụng metan làm chất khí so sánh. Mức độ chuyển hóa CH₄ 5 giờ sau khi bắt đầu phản ứng là 15,8% (chuyển hóa cân bằng CH₄ = 54,8% trong các điều kiện thử nghiệm) và mức độ chuyển hóa CH₄ 40 giờ sau khi bắt đầu phản ứng là 10,2%. Như trong trường hợp Ví dụ 1, 40 giờ sau khi bắt đầu phản ứng, chất xúc tác được chia cắt theo phương thẳng đứng thành 4 phần và thấy rằng hàm lượng cacbon trong phần này lần lượt là từ trên 5,5% khối lượng, 5,1% khối lượng, 3,2% khối lượng và 2,1% khối lượng. Ngoài ra, chất xúc tác mà đã được xử lý trong các điều kiện xử lý nêu trên của Ví dụ phản ứng so sánh 6 được phân tích như trong trường hợp Ví dụ 1 để khẳng định rằng các hạt Rh có mặt trên bề mặt chất xúc tác này.

[0202] <Ví dụ so sánh 7>

Bánh ép CaO đang có trên thị trường được nung trong không khí ở nhiệt độ 950°C trong thời gian 3 giờ để thu được chất mang dùng cho chất xúc tác.

Sau đó, chất mang dùng cho chất xúc tác thu được được phân tích bằng phương pháp ICP như trong Ví dụ 1 để khẳng định rằng CaO là thành phần duy nhất của chất mang dùng cho chất xúc tác thu được.

[0203] Sau đó, dung dịch nước chứa rodi axetat chứa Rh với lượng 0,3% khối

lượng được phun lên chất mang dùng cho chất xúc tác thu được với lượng 0,25cc (1,1 lần mức hấp thụ nước của chất mang dùng cho chất xúc tác) so với 1,0 g chất mang dùng cho chất xúc tác để thu được chất mang dùng cho chất xúc tác mang Rh.

[0204] Sau đó, chất mang dùng cho chất xúc tác mang Rh thu được được làm khô trong lò được bố trí trong không gian mở ở nhiệt độ 120°C trong thời gian 2,5 giờ và sau đó được nung trong lò điện được bố trí trong không gian mở ở nhiệt độ 950°C trong thời gian 2,0 giờ để thu được chất xúc tác thành phẩm.

[0205] Chất xúc tác thu được chứa Rh ở mức 780 ppm khối lượng so với chất xúc tác và diện tích bề mặt riêng BET của nó là 8,90 m²/g. Chất xúc tác thu được được phân tích EPMA như trong Ví dụ 1 để khẳng định rằng Rh được mang trên bề mặt của chất mang CaO.

[0206] <Ví dụ phản ứng so sánh 7>

50cc chất xúc tác được điều chế trong ví dụ so sánh 7 được điền đầy trong thiết bị phản ứng tương tự với loại được sử dụng trong Ví dụ 1 và thử nghiệm reforming dùng CO₂ đối với metan được tiến hành.

[0207] Cụ thể hơn, để bắt đầu, việc khử được tiến hành bằng cách ban đầu làm cho hỗn hợp khí có tỷ lệ mol giữa H₂ và H₂O (H₂/H₂O = 1/5) thổi qua lớp chất xúc tác ở nhiệt độ 500°C trong thời gian 1 giờ để cho phép nó tiếp xúc với chất xúc tác. Sau đó, nguồn khí CH₄:CO₂:H₂O (tỷ lệ mol) = 1:1:0 được xử lý trong điều kiện áp suất khí ở cửa ra của lớp chất xúc tác là 1960 kPaG, nhiệt độ khí ở cửa ra của lớp chất xúc tác là 880°C và GHSV = 2.500/giờ bằng cách sử dụng metan làm chất khí so sánh. Mức độ chuyển hóa CH₄ 5 giờ sau khi bắt đầu phản ứng là 25,3% (chuyển hóa cân bằng CH₄ = 54,8% trong các điều kiện thử nghiệm) và mức độ chuyển hóa CH₄ 70 giờ sau khi bắt đầu phản ứng là 18,2%. Như trong trường hợp Ví dụ 1, 70 giờ sau khi bắt đầu phản ứng, chất xúc tác được chia cắt theo phương thẳng đứng thành 4 phần và thấy rằng hàm lượng cacbon trong phần này lần lượt là từ trên 17,4% khối lượng, 10,3% khối lượng, 5,1% khối lượng và 4,7% khối

lượng. Ngoài ra, chất xúc tác mà đã được xử lý trong các điều kiện xử lý nêu trên của Ví dụ phản ứng so sánh 7 được phân tích như trong trường hợp Ví dụ 1 để khẳng định rằng các hạt Rh có mặt trên bề mặt chất xúc tác này.

[0208] <Ví dụ so sánh 8>

Bánh ép ZrO_2 đang có trên thị trường có hàm lượng CaO không lớn hơn 0,01% khối lượng tính theo lượng Ca được nung trong không khí ở nhiệt độ 950°C trong thời gian 3 giờ để thu được chất mang dùng cho chất xúc tác.

[0209] Sau đó, chất mang dùng cho chất xúc tác thu được được phân tích bằng phương pháp ICP như trong Ví dụ 1 để khẳng định rằng chất mang dùng cho chất xúc tác chứa CaO với lượng không lớn hơn 0,01% khối lượng tính theo lượng Ca. Không có Ca trên bề mặt của chất mang dùng cho chất xúc tác thu được.

[0210] Sau đó, dung dịch nước chứa rođi axetat chứa Rh với lượng 0,28% khối lượng được phun lên chất mang dùng cho chất xúc tác thu được với lượng 0,22cc (1,2 lần mức hấp thụ nước của chất mang dùng cho chất xúc tác) so với 1,0 g chất mang dùng cho chất xúc tác để thu được chất mang dùng cho chất xúc tác mang Rh.

[0211] Sau đó, chất mang dùng cho chất xúc tác mang Rh thu được được làm khô trong lò được bố trí trong không gian mở ở nhiệt độ 120°C trong thời gian 2,5 giờ và sau đó được nung trong lò điện được bố trí trong không gian mở ở nhiệt độ 950°C trong thời gian 2,0 giờ để thu được chất xúc tác thành phẩm.

[0212] Chất xúc tác thu được chứa Rh ở mức 900 ppm khối lượng so với chất xúc tác và diện tích bề mặt riêng BET của nó là 4,20 m²/g. Chất xúc tác thu được được phân tích EPMA như trong Ví dụ 1 để khẳng định rằng Ru dạng hạt có mặt trên bề mặt chất xúc tác này.

[0213] <Ví dụ phản ứng so sánh 8>

50cc chất xúc tác được điều chế trong ví dụ so sánh 8 được điền đầy trong thiết bị phản ứng tương tự với loại được sử dụng trong Ví dụ 1 và thử nghiệm reforming

dùng CO₂ đối với metan được tiến hành.

[0214] Cụ thể hơn, để bắt đầu, việc khử được tiến hành bằng cách ban đầu làm cho hỗn hợp khí có tỷ lệ mol giữa H₂ và H₂O (H₂/H₂O = 1/3) thổi qua lớp chất xúc tác ở nhiệt độ 500°C trong thời gian 1 giờ để cho phép nó tiếp xúc với chất xúc tác. Sau đó, nguồn khí CH₄:CO₂:H₂O (tỷ lệ mol) = 1:1:0 được xử lý trong điều kiện áp suất khí ở cửa ra của lớp chất xúc tác là 1960kPaG, nhiệt độ khí ở cửa ra của lớp chất xúc tác là 880°C và GHSV = 2.500/giờ bằng cách sử dụng metan làm chất khí so sánh. Mức độ chuyển hóa CH₄ 5 giờ sau khi bắt đầu phản ứng là 37,8% (chuyển hóa cân bằng CH₄=54,8% trong các điều kiện thử nghiệm) và mức độ chuyển hóa CH₄ 10 giờ sau khi bắt đầu phản ứng là 30,2%. Như trong trường hợp Ví dụ, 10 giờ sau khi bắt đầu phản ứng, chất xúc tác được chia cắt theo phương thẳng đứng thành 4 phần và thấy rằng hàm lượng cacbon trong phần này lần lượt là từ trên 1,5% khối lượng, 2,3% khối lượng, 3,2% khối lượng và 3,2% khối lượng. Ngoài ra, chất xúc tác mà đã được xử lý trong các điều kiện xử lý nêu trên của Ví dụ phản ứng so sánh 8 được phân tích như trong trường hợp Ví dụ 1 để khẳng định rằng các hạt Rh có mặt trên bề mặt chất xúc tác này.

[0215] <Ví dụ so sánh 9>

Bánh ép Al₂O₃ đang có trên thị trường có hàm lượng CaO không lớn hơn 0,01% khối lượng tính theo lượng Ca được nung trong không khí ở nhiệt độ 950°C trong thời gian 3 giờ để thu được chất mang dùng cho chất xúc tác.

[0216] Sau đó, chất mang dùng cho chất xúc tác thu được được phân tích bằng phương pháp ICP như trong Ví dụ 1 để khẳng định rằng chất mang dùng cho chất xúc tác chứa CaO với lượng không lớn hơn 0,01% khối lượng tính theo lượng Ca. Không có Ca trên bề mặt của chất mang dùng cho chất xúc tác thu được.

[0217] Sau đó, dung dịch nước chứa rodi axetat chứa Rh với lượng 0,16% khối lượng được phun lên chất mang dùng cho chất xúc tác thu được với lượng 0,75cc (1,0 lần mức hấp thụ nước của chất mang dùng cho chất xúc tác) so với 1,0 g chất mang dùng cho chất xúc tác để thu được chất mang dùng cho chất xúc tác mang

Rh.

[0218] Sau đó, chất mang dùng cho chất xúc tác mang Rh thu được được làm khô trong lò được bố trí trong không gian mở ở nhiệt độ 120°C trong thời gian 2,5 giờ và sau đó được nung trong lò điện được bố trí trong không gian mở ở nhiệt độ 950°C trong thời gian 2,0 giờ để thu được chất xúc tác thành phẩm.

[0219] Chất xúc tác thu được chứa Rh ở mức 1,200 ppm khối lượng so với chất xúc tác và diện tích bề mặt riêng BET của nó là 110,0 m²/g. Chất xúc tác thu được được phân tích EPMA như trong Ví dụ 1 để khẳng định rằng Ca không có mặt một cách có chọn lọc trong vùng lân cận của Rh.

[0220] <Ví dụ phản ứng so sánh 9>

50cc chất xúc tác được điều chế trong ví dụ so sánh 9 được điền đầy trong thiết bị phản ứng tương tự với loại được sử dụng trong Ví dụ 1 và thử nghiệm reforming dùng CO₂ đối với metan được tiến hành.

[0221] Cụ thể hơn, để bắt đầu, việc khử được tiến hành bằng cách ban đầu làm cho hỗn hợp khí có tỷ lệ mol giữa H₂ và H₂O (H₂/H₂O = 1/1) thổi qua lớp chất xúc tác ở nhiệt độ 500°C trong thời gian 1 giờ để cho phép nó tiếp xúc với chất xúc tác. Sau đó, nguồn khí CH₄:CO₂:H₂O (tỷ lệ mol) = 1:1:0 được xử lý trong điều kiện áp suất khí ở cửa ra của lớp chất xúc tác là 1960 kPaG, nhiệt độ khí ở cửa ra của lớp chất xúc tác là 880°C và GHSV = 2.500/giờ bằng cách sử dụng metan làm chất khí so sánh. Mức độ chuyển hóa CH₄ 5 giờ sau khi bắt đầu phản ứng là 54,8% (chuyển hóa cân bằng CH₄ = 54,8% trong các điều kiện thử nghiệm) và mức độ chuyển hóa CH₄ 50 giờ sau khi bắt đầu phản ứng là 51,2%. Như trong trường hợp Ví dụ 1, 50 giờ sau khi bắt đầu phản ứng, chất xúc tác được chia cắt theo phương thẳng đứng thành 4 phần và thấy rằng hàm lượng cacbon trong phần này lần lượt là từ trên 16,1% khối lượng, 10,3% khối lượng, 5,2% khối lượng và 4,8% khối lượng. Ngoài ra, chất xúc tác mà đã được xử lý trong các điều kiện xử lý nêu trên của Ví dụ phản ứng so sánh 9 được phân tích như trong trường hợp Ví dụ 1 để khẳng định rằng các hạt Rh có mặt trên bề mặt chất xúc tác này.

[0222] <Ví dụ so sánh 10>

bột MgO mà chứa CaO với lượng không lớn hơn 0,001% khối lượng tính theo lượng Ca và có độ tinh khiết không thấp hơn 99,9% khối lượng được trộn với 3,0% khối lượng cacbon, mà có tác dụng như là chất làm trơn đối với bột MgO, và hỗn hợp này được sử dụng để tạo ra viên hình trụ có đường kính 1/4 in. Viên tạo ra được nung ở nhiệt độ 1.110°C trong không khí trong thời gian 3 giờ để thu được chất mang dùng cho chất xúc tác của ví dụ so sánh này.

[0223] Sau đó, chất mang dùng cho chất xúc tác thu được được phân tích bằng phương pháp ICP như trong Ví dụ 1 để khẳng định rằng chất mang dùng cho chất xúc tác chứa CaO với lượng không lớn hơn 0,001% khối lượng tính theo lượng Ca và diện tích bề mặt riêng BET của nó là 0,2 m²/g. Đã xác nhận rằng không có kết tủa CaO trên bề mặt của chất mang dùng cho chất xúc tác và không có CaO trên bề mặt của chất mang dùng cho chất xúc tác.

[0224] Sau đó, dung dịch nước chứa rodi axetat chứa Rh với lượng 0,73% khối lượng được phun lên chất mang dùng cho chất xúc tác thu được với lượng 0,18cc (khối lượng gấp 1,2 lần mức hấp thụ nước của chất mang dùng cho chất xúc tác) so với 1,0 g chất mang dùng cho chất xúc tác để thu được chất mang dùng cho chất xúc tác mang Rh.

[0225] Sau đó, chất mang dùng cho chất xúc tác mang Rh thu được được làm khô trong lò được bố trí trong không gian mở ở nhiệt độ 120°C trong thời gian 2,5 giờ và sau đó được nung trong lò điện được bố trí trong không gian mở ở nhiệt độ 950°C trong thời gian 2,0 giờ để thu được chất xúc tác thành phẩm.

[0226] Chất xúc tác thu được chứa Rh ở mức 1.300 ppm khối lượng so với chất xúc tác và diện tích bề mặt riêng BET của nó là 0,20 m²/g. Chất xúc tác thu được được phân tích EPMA như trong Ví dụ 1 để khẳng định rằng Ca không có mặt trong vùng lân cận của Rh.

[0227] <Ví dụ phản ứng so sánh 10>

50cc chất xúc tác được điều chế trong ví dụ so sánh 10 được điền đầy trong thiết bị phản ứng tương tự với loại được sử dụng trong Ví dụ 1 và thử nghiệm reforming dùng CO_2 đối với metan được tiến hành.

[0228] Cụ thể hơn, để bắt đầu, việc khử được tiến hành bằng cách ban đầu làm cho hỗn hợp khí có tỷ lệ mol giữa H_2 và H_2O ($\text{H}_2/\text{H}_2\text{O} = 1/3$) thổi qua lớp chất xúc tác ở nhiệt độ 500°C trong thời gian 1 giờ để cho phép nó tiếp xúc với chất xúc tác. Sau đó, nguồn khí $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}$ (tỷ lệ mol) = 1:1:0 được xử lý trong điều kiện áp suất khí ở cửa ra của lớp chất xúc tác là 1960 kPaG, nhiệt độ khí ở cửa ra của lớp chất xúc tác là 880°C và GHSV = 2.500/giờ bằng cách sử dụng metan làm chất khí so sánh.

[0229] Kết quả là, 5 giờ chuyển hóa CH_4 sau khi bắt đầu phản ứng là 54,8% (chuyển hóa cân bằng $\text{CH}_4 = 54,8\%$ trong các điều kiện thử nghiệm) và mức độ chuyển hóa CH_4 70 giờ sau khi bắt đầu phản ứng là 52,3%. Như trong trường hợp Ví dụ 1, 70 giờ sau khi bắt đầu phản ứng, chất xúc tác được chia cắt theo phương thẳng đứng thành 4 phần và thấy rằng hàm lượng cacbon trong phần này lần lượt là từ trên 6,5% khối lượng, 3,5% khối lượng, 3,2% khối lượng và 2,4% khối lượng. Ngoài ra, chất xúc tác được phân tích như trong trường hợp Ví dụ 1 để khẳng định rằng các hạt Rh có mặt trên bề mặt chất xúc tác này.

[0230] <Ví dụ phản ứng so sánh 11>

bột MgO mà chứa CaO với lượng không lớn hơn 0,001% khối lượng tính theo lượng Ca và có độ tinh khiết không thấp hơn 99,9% khối lượng được trộn với 3,0% khối lượng cacbon, mà có tác dụng như là chất làm trơn đối với bột MgO, và hỗn hợp này được sử dụng để tạo ra viên hình trụ có đường kính 1/4 in. Viên tạo ra được nung ở nhiệt độ 1.110°C trong không khí trong thời gian 3 giờ để thu được chất mang dùng cho chất xúc tác của ví dụ so sánh này.

[0231] Sau đó, chất mang dùng cho chất xúc tác thu được được phân tích bằng phương pháp ICP như trong Ví dụ 1 để khẳng định rằng chất mang dùng cho chất xúc tác chứa CaO với lượng không lớn hơn 0,001% khối lượng tính theo lượng Ca.

Đã xác nhận rằng không có kết tủa CaO trên bề mặt của chất mang dùng cho chất xúc tác thu được. Nói cách khác, không có CaO trên bề mặt của chất mang dùng cho chất xúc tác.

[0232] Sau đó, dung dịch nước chứa rođi axetat chứa Rh với lượng 0,87% khối lượng được phun lên chất mang dùng cho chất xúc tác thu được với lượng 0,15cc (1,0 lần mức hấp thụ nước của chất mang dùng cho chất xúc tác) so với 1,0 g chất mang dùng cho chất xúc tác để thu được chất mang dùng cho chất xúc tác mang Rh.

[0233] Sau đó, chất mang dùng cho chất xúc tác mang Rh thu được được làm khô trong lò được bố trí trong không gian mở ở nhiệt độ 120°C trong thời gian 2,5 giờ và ngoài ra dung dịch nước chứa axit cloplatinic chứa Pt với lượng 0,5% khối lượng được phun với lượng 0,15cc (1,0 lần mức hấp thụ nước của chất mang dùng cho chất xúc tác) so với 1,0g chất mang để thu được chất mang dùng cho chất xúc tác mang cả Rh lẫn Pt.

[0234] Chất mang dùng cho chất xúc tác thu được mà được mang cả Rh lẫn Pt được nung trong lò điện được bố trí trong không gian mở ở nhiệt độ 950°C trong thời gian 2,0 giờ để thu được chất xúc tác thành phẩm.

[0235] Chất xúc tác thu được chứa Rh và Pt với các mức tương ứng 1.300 ppm khối lượng và 750 ppm khối lượng so với chất xúc tác và diện tích bề mặt riêng BET của nó là 0,20 m²/g. Chất xúc tác thu được được phân tích EPMA như trong Ví dụ 1 để khẳng định rằng Ca không có mặt trong vùng lân cận của Rh và Pt.

[0236] <Ví dụ phản ứng so sánh 11>

50cc chất xúc tác được điều chế trong ví dụ so sánh 11 được điền đầy trong thiết bị phản ứng tương tự với loại được sử dụng trong Ví dụ 1 và thử nghiệm reforming dùng CO₂ đối với metan được tiến hành.

[0237] Cụ thể hơn, để bắt đầu, việc khử được tiến hành bằng cách ban đầu làm cho hỗn hợp khí có tỷ lệ mol giữa H₂ và H₂O (H₂/H₂O = 1/3) thổi qua lớp chất xúc tác ở nhiệt độ 500°C trong thời gian 1 giờ để cho phép nó tiếp xúc với chất xúc tác.

Sau đó, nguồn khí $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}$ (tỷ lệ mol) = 1:1:0 được xử lý trong điều kiện áp suất khí ở cửa ra của lớp chất xúc tác là 1960 kPaG, nhiệt độ khí ở cửa ra của lớp chất xúc tác là 880°C và GHSV = 2.500/giờ bằng cách sử dụng metan làm chất khí so sánh. Mức độ chuyển hóa CH_4 5 giờ sau khi bắt đầu phản ứng là 54,8% (chuyển hóa cân bằng CH_4 = 54,8% trong các điều kiện thử nghiệm) và mức độ chuyển hóa CH_4 15 giờ sau khi bắt đầu phản ứng là 54,8%. Như trong trường hợp Ví dụ 1, 15 giờ sau khi bắt đầu phản ứng, chất xúc tác được chia cắt theo phương thẳng đứng thành 4 phần và thấy rằng hàm lượng cacbon trong phần này lần lượt là từ trên 1,6% khối lượng, 2,3% khối lượng, 3,2% khối lượng và 2,7% khối lượng. Ngoài ra, chất xúc tác mà đã được xử lý trong các điều kiện xử lý nêu trên của Ví dụ phản ứng so sánh 11 được phân tích như trong trường hợp Ví dụ 1 để khẳng định rằng các hạt Rh có mặt trên bề mặt chất xúc tác này.

[0238] <Ví dụ so sánh 12>

bột MgO mà chứa CaO với lượng không lớn hơn 0,001% khối lượng tính theo lượng Ca và có độ tinh khiết không thấp hơn 99,9% khối lượng được trộn với 3,0% khối lượng cacbon, mà có tác dụng như là chất làm trơn đối với bột MgO, và hỗn hợp này được sử dụng để tạo ra viên hình trụ có đường kính 1/4 in. Dung dịch nước chứa lantan nitrat chứa La với lượng 5,1% khối lượng được phun lên viên tạo ra để khiến cho viên này mang La và viên này được nung ở nhiệt độ 1.110°C trong không khí trong thời gian 3 giờ để thu được chất mang dùng cho chất xúc tác của ví dụ so sánh này.

[0239] Sau đó, chất mang dùng cho chất xúc tác thu được được phân tích bằng phương pháp ICP như trong Ví dụ 1 để khẳng định rằng chất mang dùng cho chất xúc tác chứa La với lượng 1,5% khối lượng và còn chứa CaO với lượng không lớn hơn 0,001% khối lượng tính theo lượng Ca. Đã xác nhận rằng không có kết tủa CaO trên bề mặt của chất mang dùng cho chất xúc tác thu được. Nói cách khác, không có CaO trên bề mặt của chất mang dùng cho chất xúc tác.

[0240] Sau đó, dung dịch nước chứa rođi axetat chứa Rh với lượng 0,67% khối

lượng được phun lên chất mang dùng cho chất xúc tác thu được với lượng 0,20cc (1,3 lần mức hấp thụ nước của chất mang dùng cho chất xúc tác) so với 1,0 g chất mang dùng cho chất xúc tác để thu được chất mang dùng cho chất xúc tác mang Rh.

[0241] Sau đó, chất mang dùng cho chất xúc tác mang Rh thu được được làm khô trong lò được bố trí trong không gian mở ở nhiệt độ 120°C trong thời gian 2,5 giờ và được nung trong lò điện được bố trí trong không gian mở ở nhiệt độ 950°C trong thời gian 2,0 giờ để thu được chất xúc tác thành phẩm.

[0242] Chất xúc tác thu được chứa Rh ở mức 1.300 ppm khối lượng so với chất xúc tác và diện tích bề mặt riêng BET của nó là 0,20 m²/g. Chất xúc tác thu được được phân tích EPMA như trong Ví dụ 1 để khẳng định rằng cả Ca lẫn La đều không có mặt trong vùng lân cận của Rh.

[0243] <Ví dụ phản ứng so sánh 12>

50cc chất xúc tác được điều chế trong ví dụ so sánh 12 được điền đầy trong thiết bị phản ứng tương tự với loại được sử dụng trong Ví dụ 1 và thử nghiệm reforming dùng CO₂ đối với metan được tiến hành.

[0244] Cụ thể hơn, để bắt đầu, việc khử được tiến hành bằng cách ban đầu làm cho hỗn hợp khí có tỷ lệ mol giữa H₂ và H₂O (H₂/H₂O = 1/0) thổi qua lớp chất xúc tác ở nhiệt độ 500°C trong thời gian 1 giờ để cho phép nó tiếp xúc với chất xúc tác. Sau đó, nguồn khí CH₄:CO₂:H₂O (tỷ lệ mol) = 1:1:0 được xử lý trong điều kiện áp suất khí ở cửa ra của lớp chất xúc tác là 1960 kPaG, nhiệt độ khí ở cửa ra của lớp chất xúc tác là 880°C và GHSV = 2.500/giờ bằng cách sử dụng metan làm chất khí so sánh. Mức độ chuyển hóa CH₄ 5 giờ sau khi bắt đầu phản ứng là 54,8% (chuyển hóa cân bằng CH₄ = 54,8% trong các điều kiện thử nghiệm) và mức độ chuyển hóa CH₄ 50 giờ sau khi bắt đầu phản ứng là 54,8%. Như trong trường hợp Ví dụ 1, 50 giờ sau khi bắt đầu phản ứng, chất xúc tác được chia cắt theo phương thẳng đứng thành 4 phần và thấy rằng hàm lượng cacbon trong phần này lần lượt là từ trên 7,2% khối lượng, 5,1% khối lượng, 2,1% khối lượng và 1,2% khối

lượng. Ngoài ra, chất xúc tác mà đã được xử lý trong các điều kiện xử lý nêu trên của Ví dụ phản ứng so sánh 12 được phân tích như trong trường hợp Ví dụ 1 để khẳng định rằng các hạt Rh có mặt trên bề mặt chất xúc tác này.

[0245] <Ví dụ so sánh 13>

Trong khi bột MgO mà chứa CaO với lượng không lớn hơn 0,001% khối lượng tính theo lượng Ca và có độ tinh khiết không thấp hơn 99,9% khối lượng được nung ở nhiệt độ °C và được khuấy để biến đổi nó thành $Mg(OH)_2$, dung dịch nước chứa $Ca(OH)_2$ được nhỏ lên hệ phản ứng này và hỗn hợp dung dịch này được khuấy để thu được loại hạt $Mg(OH)_2$ được bổ sung Ca. Sau đó, 3,0% khối lượng cacbon, mà có tác dụng như là chất làm trơn, được trộn với các hạt được bổ sung và viên hình trụ có đường kính 1/4 inch được tạo ra từ đó. Viên tạo ra này còn được nung trong không khí ở nhiệt độ 1.180°C trong thời gian 3 giờ để thu được chất mang dùng cho chất xúc tác.

[0246] Sau đó, chất mang dùng cho chất xúc tác thu được được phân tích bằng phương pháp ICP như trong Ví dụ 1 để khẳng định rằng chất mang dùng cho chất xúc tác chứa CaO với lượng 1,8% khối lượng. Kết quả phân tích EPMA đã xác nhận rằng không có Ca ở bên trong của chất mang dùng cho chất xúc tác và Ca chỉ có mặt trên bề mặt của các hạt MgO. Ngoài ra, các hạt MgO có mặt trong chất mang dùng cho chất xúc tác thu được lớn hơn một cách đáng kể so với loại hạt $Mg(OH)_2$ được bổ sung Ca. Do đó, có thể nói rằng loại hạt $Mg(OH)_2$ được bổ sung Ca được kết tụ để tạo ra các hạt MgO và CaO có trong loại hạt $Mg(OH)_2$ được bổ sung Ca được kết tụ trên bề mặt của các hạt MgO. Chất mang dùng cho chất xúc tác thu được ở dạng hạt như trong Ví dụ 1 và phần bề mặt của hạt MgO được phủ lớp chứa CaO trong khi CaO có mặt trong hốc trên bề mặt của các hạt MgO. Ngoài ra, CaO được phát hiện trong phạm vi 10% độ sâu tính từ bề mặt của chất mang dùng cho chất xúc tác. Tỷ lệ tương đối của CaO trên bề mặt của hạt MgO được xác định là 180 mg-Ca/m²-MgO tính theo lượng Ca. Ca được chứa ở phần ở giữa của hạt giống như vỏ đậu phộng chỉ với lượng rất nhỏ và Ca hầu như

có trong các phần ở hai đầu đối nhau của chúng.

[0247] Sau đó, dung dịch nước chứa rođi axetat chứa Rh với lượng 0,87% khối lượng được phun lên chất mang dùng cho chất xúc tác thu được với lượng 0,15cc (1,0 lần mức hấp thụ nước của chất mang dùng cho chất xúc tác) so với 1,0 g chất mang dùng cho chất xúc tác để thu được chất mang dùng cho chất xúc tác mang Rh.

[0248] Sau đó, chất mang dùng cho chất xúc tác mang Rh thu được được làm khô trong lò được bố trí trong không gian mở ở nhiệt độ 120°C trong thời gian 2,5 giờ và được nung trong lò điện được bố trí trong không gian mở ở nhiệt độ 950°C trong thời gian 2,0 giờ để thu được chất xúc tác thành phẩm.

[0249] Chất xúc tác thu được chứa Rh ở mức 1.300 ppm khối lượng so với chất xúc tác và diện tích bề mặt riêng BET của nó là 0,10 m²/g. Chất xúc tác thu được được phân tích EPMA như trong Ví dụ 1 để khẳng định rằng Rh được mang trên bề mặt của các hạt xúc tác. Rh có mặt trong phạm vi 10% độ sâu tính từ bề mặt chất xúc tác. Bên cạnh, CaO có mặt trong vùng lân cận của Rh. Tỷ lệ tương đối của CaO trên bề mặt của hạt MgO được xác định là 180 mg-Ca/m²-MgO tính theo lượng Ca. Ru và CaO có trong chất mang dùng cho chất xúc tác đều có mặt trên bề mặt của các hạt MgO. Ca được chứa ở phần ở giữa của hạt giống như vỏ đậu phộng chỉ với lượng rất nhỏ và Ca hầu như có trong các phần ở hai đầu đối nhau của chúng.

[0250] <Ví dụ phản ứng so sánh 13>

50cc chất xúc tác được điều chế trong ví dụ so sánh 13 được điền đầy trong thiết bị phản ứng tương tự với loại được sử dụng trong Ví dụ 1 và thử nghiệm reforming dùng CO₂ đối với metan được tiến hành.

[0251] Cụ thể hơn, để bắt đầu, việc khử được tiến hành bằng cách ban đầu làm cho hỗn hợp khí có tỷ lệ mol giữa H₂ và H₂O (H₂/H₂O = 1/0) thổi qua lớp chất xúc tác ở nhiệt độ 500°C trong thời gian 1 giờ để cho phép nó tiếp xúc với chất xúc tác. Sau đó, nguồn khí CH₄:CO₂:H₂O (tỷ lệ mol) = 1:1:0 được xử lý trong điều kiện áp

suất khí ở cửa ra của lớp chất xúc tác là 1960 kPaG, nhiệt độ khí ở cửa ra của lớp chất xúc tác là 880°C và GHSV = 2.500/giờ bằng cách sử dụng metan làm chất khí so sánh. Mức độ chuyển hóa CH_4 5 giờ sau khi bắt đầu phản ứng là 53,9% (chuyển hóa cân bằng CH_4 = 54,8% trong các điều kiện thử nghiệm) và mức độ chuyển hóa CH_4 50 giờ sau khi bắt đầu phản ứng là 53,1%. Như trong trường hợp Ví dụ 1, 50 giờ sau khi bắt đầu phản ứng, chất xúc tác được chia cắt theo phương thẳng đứng thành 4 phần và thấy rằng hàm lượng cacbon trong phần này lần lượt là từ trên 0,6% khối lượng, 0,4% khối lượng, 0,1% khối lượng và 0,05% khối lượng. Ngoài ra, chất xúc tác mà đã được xử lý trong các điều kiện xử lý nêu trên của Ví dụ phản ứng so sánh 13 được phân tích như trong trường hợp Ví dụ 1 để khẳng định rằng các hạt Rh có mặt trên bề mặt chất xúc tác này.

[0252] <Ví dụ so sánh 14>

Trong khi bột MgO mà chứa CaO với lượng không lớn hơn 0,001% khối lượng tính theo lượng Ca và có độ tinh khiết không thấp hơn 99,9% khối lượng được đun sôi ở nhiệt độ 100°C và được khuấy để biến đổi nó thành $\text{Mg}(\text{OH})_2$, dung dịch nước chứa Ca $(\text{OH})_2$ được nhỏ lên hệ phản ứng này và hỗn hợp dung dịch này được khuấy để thu được loại hạt $\text{Mg}(\text{OH})_2$ được bổ sung Ca. Sau đó, 3,0% khối lượng cacbon, mà có tác dụng như là chất làm trơn, được bổ sung vào các hạt được bổ sung và viên có đường kính 1/4 inơ được tạo ra từ đó. Viên tạo ra này còn được nung trong không khí ở nhiệt độ 1.060°C trong thời gian 3 giờ để thu được chất mang dùng cho chất xúc tác.

[0253] Sau đó, chất mang dùng cho chất xúc tác thu được được phân tích bằng phương pháp ICP như trong Ví dụ 1 để khẳng định rằng chất mang dùng cho chất xúc tác chứa CaO với lượng 0,001% khối lượng tính theo lượng Ca. Kết quả phân tích EPMA đã xác nhận rằng không có Ca ở bên trong của chất mang dùng cho chất xúc tác và Ca chỉ có mặt trên bề mặt của các hạt MgO. Ngoài ra, các hạt MgO có mặt trong chất mang dùng cho chất xúc tác thu được lớn hơn một cách đáng kể so với loại hạt $\text{Mg}(\text{OH})_2$ được bổ sung Ca. Do đó, có thể nói rằng loại hạt

Mg(OH)₂ được bổ sung Ca được kết tụ để tạo ra các hạt MgO và CaO có trong loại hạt Mg(OH)₂ được bổ sung Ca được kết tụ trên bề mặt của các hạt MgO. Chất mang dùng cho chất xúc tác thu được ở dạng hạt như trong Ví dụ 1 và phần bề mặt của hạt MgO được phủ lớp chứa CaO trong khi CaO có mặt trong hốc trên bề mặt của các hạt MgO. Ngoài ra, CaO được phát hiện trong phạm vi 10% độ sâu tính từ bề mặt của chất mang dùng cho chất xúc tác. Tỷ lệ tương đối của CaO trên bề mặt của hạt MgO được xác định là 0,02 mg-Ca/m²-MgO tính theo lượng Ca. Ca được chứa ở phần ở giữa của hạt giống như vỏ đậu phộng chỉ với lượng rất nhỏ và Ca hầu như có trong các phần ở hai đầu đối nhau của chúng.

[0254] Sau đó, dung dịch nước chứa ruteni nitrat chứa Ru với lượng 0,7% khối lượng được phun lên chất mang dùng cho chất xúc tác thu được với lượng 0,15cc (1,0 lần mức hấp thụ nước của chất mang dùng cho chất xúc tác) so với 1,0 g chất mang dùng cho chất xúc tác để thu được chất mang dùng cho chất xúc tác mang Ru.

[0255] Sau đó, chất mang dùng cho chất xúc tác mang Ru thu được được làm khô trong lò được bố trí trong không gian mở ở nhiệt độ 120°C trong thời gian 2,5 giờ và sau đó được nung trong lò điện được bố trí trong không gian mở ở nhiệt độ 400°C trong thời gian 2,0 giờ để thu được chất xúc tác thành phẩm.

[0256] Chất xúc tác thu được chứa Ru ở mức 910 ppm khối lượng so với chất xúc tác và diện tích bề mặt riêng BET của nó là 0,50 m²/g. Chất xúc tác thu được được phân tích EPMA như trong Ví dụ 1 để khẳng định rằng Ru được mang trên bề mặt của các hạt xúc tác. Ru có mặt trong phạm vi 10% độ sâu tính từ bề mặt chất xúc tác. Bên cạnh, CaO có mặt trong vùng lân cận của Ru.

[0257] <Ví dụ phản ứng so sánh 14>

50cc chất xúc tác được điều chế trong ví dụ so sánh 14 được điền đầy trong thiết bị phản ứng tương tự với loại được sử dụng trong Ví dụ 1 và thử nghiệm reforming dùng CO₂ đối với metan được tiến hành.

[0258] Cụ thể hơn, để bắt đầu, việc khử được tiến hành bằng cách ban đầu làm

cho hỗn hợp khí có tỷ lệ mol giữa H_2 và H_2O ($H_2/H_2O = 1/0$) thổi qua lớp chất xúc tác ở nhiệt độ $500^\circ C$ trong thời gian 1 giờ để cho phép nó tiếp xúc với chất xúc tác. Sau đó, nguồn khí $CH_4:CO_2:H_2O$ (tỷ lệ mol) = 1:1:0 được xử lý trong điều kiện áp suất khí ở cửa ra của lớp chất xúc tác là 1960 kPaG, nhiệt độ khí ở cửa ra của lớp chất xúc tác là $880^\circ C$ và GHSV = 2.500/giờ bằng cách sử dụng metan làm chất khí so sánh. Mức độ chuyển hóa CH_4 5 giờ sau khi bắt đầu phản ứng là 53,9% (chuyển hóa cân bằng $CH_4 = 54,8\%$ trong các điều kiện thử nghiệm) và mức độ chuyển hóa CH_4 50 giờ sau khi bắt đầu phản ứng là 53,3%. Như trong trường hợp Ví dụ 1, 50 giờ sau khi bắt đầu phản ứng, chất xúc tác được chia cắt theo phương thẳng đứng thành 4 phần và thấy rằng hàm lượng cacbon trong phần này lần lượt là từ trên 0,5% khối lượng, 0,5% khối lượng, 0,1% khối lượng và 0,05% khối lượng. Ngoài ra, chất xúc tác mà đã được xử lý trong các điều kiện xử lý nêu trên của Ví dụ phản ứng so sánh 14 được phân tích như trong trường hợp Ví dụ 1 để khẳng định rằng các hạt Rh có mặt trên bề mặt chất xúc tác này.

[0259] Bảng 3 cho thấy các điều kiện mà trong đó chất mang dùng cho chất xúc tác trong các ví dụ từ 1 đến 10 và các ví dụ so sánh từ 1 đến 14 được điều chế và cả các tính chất của chất mang thu được và các tính chất của chất xúc tác thu được. Bảng 4 cho thấy các điều kiện và các kết quả của các thử nghiệm reforming trong các ví dụ phản ứng từ 1 đến 10 và các ví dụ phản ứng so sánh từ 1 đến 14.

[0260] Như được thể hiện trong các bảng 3 và 4, sự lắng phủ cacbon là tương đối nhỏ trong các phản ứng reforming dùng CO_2 bằng cách sử dụng chất xúc tác được nêu trong các ví dụ từ 1 đến 10 của sáng chế. Ngoài ra, trong mỗi ví dụ từ 1 đến 10, mức độ chuyển hóa metan ban đầu được duy trì sau thời gian thông gió dài. Nói cách khác, chất xúc tác này hoạt động một cách có hiệu quả để sản xuất khí tổng hợp trên cơ sở ổn định trong thời gian dài.

[0261] Trái lại, cacbon được lắng phủ một cách đáng kể trong thời gian ngắn trong các ví dụ so sánh 1, 3 và 4, trong đó cả Rh và Ru đều không được mang, trong ví dụ so sánh 2, trong đó nhiệt độ nung là thấp và CaO không kết tủa trên bề mặt của các hạt MgO, trong các ví dụ so sánh từ 5 đến 9, trong đó các chất mang

này không chứa MgO và trong các ví dụ so sánh từ 10 đến 14, trong đó hàm lượng Cao nằm ngoài khoảng được xác định theo sáng chế. Ngoài ra, mức độ chuyển hóa trong các ví dụ so sánh 1 và từ 3 đến 8 là thấp hơn mức độ chuyển hóa trong các ví dụ từ 1 đến 10.

[0262] Bảng 3

CHẤT MANG															CHẤT XÚC TÁC										Diện tích bề mặt riêng của chất xúc tác m ² /g
Chất mang kim loại	*2 % khối lượng	thời gian nung giờ	nhiệt độ nung °C	*3 % khối lượng	*4 mg-Ca/m ² -MgO	chất mang kim loại	nguồn kim loại	dung dịch mang	phương pháp mang	Nhiệt độ làm khô °C	Thời gian làm khô giờ	Thời giannung °C	khí được sử dụng	Nồng độ dung dịch nước% khối lượng.	Nồng độ chất xúc tác kim loại ppm khối lượng	Diện tích bề mặt riêng của chất xúc tác m ² /g									
Vd1	MgO	0,3	3	1180	0,3	Ru	Ru nitrosyl nitrat	H2O	phun	120	2,5	2	Không khí	0,5	750	0,10									
Vd2	MgO	0,3	3	1180	0,3	Ru	Ru clorua	H2O	phun	120	2,5	2	Không khí	0,55	900	0,10									
Vd3	MgO	0,3	3	1180	0,3	Ru	Ru nitrat	H2O	phun	120	2,5	2	Không khí	0,17	300	0,10									
Vd4	MgO	0,3	3	1150	0,3	Rh	Rh axetat	H2O	phun	120	2,5	2	Không khí	0,3	450	0,12									
Vd5	MgO	0,3	3	1200	0,3	Ru	Ru nitrosyl nitrat	H2O	phun	120	2,5	2	Không khí	0,85	1100	0,08									
Vd6	MgO	0,3	3	1130	0,3	Ru	Ru nitrat	H2O	phun	120	2,5	2	Không khí	0,6	780	0,15									
Vd7	MgO	0,5 *1	3	1180	0,5	Ru	Ru nitrat	H2O	phun	120	2,5	2	Không khí	0,8	1000	0,10									
Vd8	MgO	1,4 *1	3	1180	1,4	Ru	Ru nitrat	H2O	phun	120	2,5	2	Không khí	0,7	910	0,10									
Vd9	MgO	0,3	3	1150	0,3	Rh	Rh axetat	H2O	phun	120	2,5	2	Không khí	0,81	1350	0,12									
Vd10	MgO	0,01 *1	3	1180	0,01	Ru	Ru nitrat	H2O	phun	120	2,5	2	Không khí	0,6	780	0,10									
Vdss 1	MgO	0,3	3	1100	0,3	Ni	Ni nitrat	H2O	phun	120	2,5	2	Không khí	8,0	10000	0,20									
Vdss 2	MgO	0,3	3	600	0,3	Rh	Rh axetat	H2O	phun	120	2,5	2	Không khí	3,9	15000	32,0									
Vdss 3	MgO	0,3	3	1100	0,3	Ir	Ir clorua	H2O	phun	120	2,5	2	Không khí	2,7	3500	0,20									
Vdss 4	MgO	0,3	3	1100	0,3	Os	Os oxit	H2O	phun	120	2,5	2	Không khí	1,6	3500	0,20									
Vdss 5	SiO2/ Al2O3	0,01≥	3	950	0,01≥	Rh	Rh axetat	H2O	phun	120	2,5	2	Không khí	0,48	850	24,0									
Vdss 6	ZnO	0,01≥	3	950	0,01≥	Rh	Rh axetat	H2O	phun	120	2,5	2	Không khí	0,37	900	1,50									
Vdss 7	CaO	100	3	950	100	-	Rh axetat	H2O	phun	120	2,5	2	Không khí	0,3	780	8,90									
Vdss 8	ZrO2	0,01≥	3	950	0,01≥	Rh	Rh axetat	H2O	phun	120	2,5	2	Không khí	0,28	900	4,20									
Vdss 9	Al2O3	0,01≥	3	950	0,01≥	Rh	Rh axetat	H2O	phun	120	2,5	2	Không khí	0,16	1200	110,0									
Vdss 10	MgO	0,001≥	3	1100	0,001≥	Rh	Rh axetat	H2O	phun	120	2,5	2	Không khí	0,73	1300	0,20									
Vdss 11	MgO	0,001≥	3	1100	0,001≥	Rh/Pt	Rh axetat cloplatinic acid	H2O	phun	120	2,5	2	Không khí	0,87	1300	0,20									
Vdss 12	MgO	0,001≥	3	1100	0,001≥	Rh	Rh axetat	H2O	phun	120	2,5	2	Không khí	0,5	750	0,20									
Vdss 13	MgO	1,8 *1	3	1180	1,8	Rh	Rh axetat	H2O	phun	120	2,5	2	Không khí	0,67	1300	0,20									
Vdss 14	MgO	0,001 *1	3	1060	0,001	Ru	Ru nitrat	H2O	phun	120	2,5	2	Không khí	0,87	1300	0,10									

*1: Hàm lượng CaO có trong các hạt Mg(OH)2 được bổ sung Ca thu được *2: hàm lượng CaO trong nguồn MgO (tính theo lượng Ca) *3: hàm lượng CaO trong chất mang (tính theo lượng Ca), *4: nồng độ CaO trên mỗi đơn vị diện tích bề mặt của các hạt MgO (tính theo lượng Ca)

*2 VD – Ví dụ

*3: Vdss = Ví dụ số khác

*1: Hàm lượng CaO có trong các hạt Mg(OH)₂ được bổ sung Ca thu được *2: hàm lượng CaO trong nguồn MgO (tính theo lượng Ca) *3: hàm lượng CaO trong chất mang (tính theo lượng Ca), *4: nồng độ CaO trên mỗi đơn vị diện tích bề mặt của các hạt MgO (tính theo lượng Ca)

*2 VD – Ví dụ

*3: Vdss = Ví dụ so sánh

Bảng 4

Chất xúc tác	Nhiệt độ phản ứng °C	GHSV l/giờ	Áp suất phản ứng kPaG	CO ₂ /CH ₄ /H ₂ O mol	Mức chuyển hóa CH ₄ *1 %	Mức chuyển hóa CH ₄ *2 %	Mức độ hóa CH ₄ %	Mức độ cân bằng chuyển hóa CH ₄ %	Thời gian đi qua của khí (Giờ)	C Top % khối lượng	C Md1 % khối lượng	C Md2 % khối lượng	C Btm % khối lượng
Ví dụ phản ứng 1	850	2,500	1471	2,5/1/1,5	92,5	92,5	92,5	92,5	1500	0,2	0,15	0,1	0,1
Ví dụ phản ứng 2	850	2,500	1960	1/1/0	54,8	53,1	54,8	54,8	1100	0,25	0,1	0,1	0,04
Ví dụ phản ứng 3	900	2,500	1471	3/1/0,3	97,0	97,0	97,0	97,0	15000	0,2	0,05	0,03	0,02
Ví dụ phản ứng 4	850	2,500	1960	1/1/0	54,8	52,3	54,8	54,8	800	0,15	0,1	0,05	0,03
Ví dụ phản ứng 5	880	2,500	1960	1/1/0	54,8	53,5	54,8	54,8	700	0,15	0,04	0,03	0,01
Ví dụ phản ứng 6	880	2,500	1960	0,4/1/1	66,7	66,7	66,7	66,7	13000	0,11	0,05	0,03	0,01
Ví dụ phản ứng 7	880	2,500	1960	0,4/1/1	66,7	66,7	66,7	66,7	13000	0,15	0,08	0,05	0,01
Ví dụ phản ứng 8	880	2,500	1960	0,4/1/1	66,7	66,7	66,7	66,7	9000	0,21	0,15	0,08	0,01
Ví dụ phản ứng 9	880	2,500	1960	0,4/1/1	66,7	66,7	66,7	66,7	8000	0,15	0,07	0,05	0,01
Ví dụ phản ứng 10	880	2,500	1960	0,4/1/1	66,7	66,7	66,7	66,7	5000	0,28	0,17	0,09	0,01
Ví dụ phản ứng ss 1	880	2,500	1960	1/1/0	15,3	-	54,8	54,8	5	3,1	2,3	3,3	2,8
Ví dụ phản ứng ss 2	880	2,500	1960	1/1/0	54,8	47,3	54,8	54,8	30	3,2	2,3	2,2	2,1
Ví dụ phản ứng ss 3	880	2,500	1960	1/1/0	45,3	38,2	54,8	54,8	50	0,8	0,5	0,3	0,4
Ví dụ phản ứng ss 4	880	2,500	1960	1/1/0	6,3	3,5	54,8	54,8	20	28,7	12,3	8,5	7,8
Ví dụ phản ứng ss 5	880	2,500	1960	1/1/0	35,3	28,2	54,8	54,8	20	1,8	1,3	0,8	0,5

CHIYODA50WO

Ví dụ phản ứng ss 6	Ví dụ ss 6	880	2,500	1960	1/1/0	15,8	10,2	54,8	40	5,5	5,1	3,2	2,1
Ví dụ phản ứng ss 7	Ví dụ ss 7	880	2,500	1960	1/1/0	25,3	18,2	54,8	70	17,4	10,3	5,1	4,7
Ví dụ phản ứng ss 8	Ví dụ ss 8	880	2,500	1960	1/1/0	37,8	30,2	54,8	10	1,5	2,3	3,2	3,2
Ví dụ phản ứng ss 9	Ví dụ ss 9	880	2,500	1960	1/1/0	54,8	51,2	54,8	50	16,1	10,3	5,2	4,8
Ví dụ phản ứng ss 10	Ví dụ ss 10	880	2,500	1960	1/1/0	54,8	52,3	54,8	70	6,5	3,5	3,2	2,4
Ví dụ phản ứng ss 11	Ví dụ ss 11	880	2,500	1960	1/1/0	54,8	54,8	54,8	15	1,6	2,3	3,2	2,7
Ví dụ phản ứng ss 12	Ví dụ ss 12	880	2,500	1960	1/1/0	54,8	54,8	54,8	50	7,2	5,1	2,1	1,2
Ví dụ phản ứng ss 13	Ví dụ ss 13	880	2,500	1960	1/1/0	53,9	53,1	54,8	50	0,6	0,4	0,1	0,05
Ví dụ phản ứng ss 14	Ví dụ ss 14	880	2,500	1960	1/1/0	53,9	53,3	54,8	50	0,5	0,5	0,1	0,05

*1: mức độ chuyển hóa CH₄ sau khi bắt đầu phản ứng được 5 giờ *2: mức độ chuyển hóa CH₄ sau thời gian đã được mô tả trong cột “thời gian đi qua của khí”

“Ví dụ phản ứng ss”: Ví dụ phản ứng so sánh

“Ví dụ ss”: Ví dụ so sánh

[0263] [0264] Đơn này xin hưởng quyền ưu tiên của Đơn yêu cầu cấp patent Nhật số 2016-116202, nộp ngày 10.06.2016, mà nội dung của nó được đưa vào bản mô tả này bằng cách viện dẫn.

[0265] **Danh mục số chỉ dẫn**

10: Chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp

11: Hạt magie oxit

12, 13: Lớp chứa canxi oxit

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp chứa cacbon monoxit và hydro từ nguồn khí chứa hydrocacbon nhẹ chứa metan và cacbon đioxit, khác biệt ở chỗ, chất xúc tác này bao gồm ít nhất một trong số các kim loại ruteni và rodi được mang trên chất mang chứa các hạt magie oxit và canxi oxit có mặt trên bề mặt của các hạt magie oxit với lượng nằm trong khoảng từ $0,05 \text{ mg-Ca/m}^2\text{-MgO}$ đến $150 \text{ mg-Ca/m}^2\text{-MgO}$ tính theo lượng Ca và có hàm lượng canxi oxit nằm trong khoảng từ $0,005 \%$ khối lượng đến $1,5 \%$ khối lượng tính theo lượng Ca, trong đó chất xúc tác có thể thu được bằng cách nung bột magie oxit chứa canxi oxit với lượng nằm trong khoảng từ $0,005 \%$ khối lượng đến $1,5 \%$ khối lượng ở nhiệt độ không thấp hơn 1.000°C để tạo ra chất mang và phun dung dịch nước chứa ít nhất một trong số các kim loại ruteni hoặc rodi vào chất mang này sao cho kim loại này được mang trên chất mang.

2. Chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, kim loại được mang bởi chất mang với lượng nằm trong khoảng từ 200 ppm khối lượng đến 2.000 ppm khối lượng so với chất mang dùng cho chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp tính theo lượng kim loại.

3. Chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp theo điểm 1 hoặc 2, khác biệt ở chỗ, diện tích bề mặt riêng của chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp nằm trong khoảng từ $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$ đến $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$.

4. Phương pháp sản xuất chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, khác biệt ở chỗ, phương pháp này bao gồm bước

tạo ra chất mang bằng cách nung bột magie oxit chứa canxi oxit với lượng nằm trong khoảng từ 0,005 % khối lượng đến 1,5 % khối lượng ở nhiệt độ không thấp hơn 1000°C và phun dung dịch nước chứa ít nhất một trong số các kim loại ruteni hoặc rodi lên chất mang này sao cho kim loại này được mang trên chất mang.

5. Phương pháp sản xuất khí tổng hợp chứa cacbon monoxit và hydro, khác biệt ở chỗ, khí tổng hợp này được tạo ra từ nguồn khí chứa hydrocacbon nhẹ chứa metan và cacbon đioxit với sự có mặt của chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3.

6. Phương pháp theo điểm 5, khác biệt ở chỗ, nguồn khí được thổi vào lớp chất xúc tác đã được điền đầy chất xúc tác dùng để sản xuất khí tổng hợp để tạo ra tỷ lệ tương đối của cacbon đioxit với hydrocacbon nhẹ trong nguồn khí này, hoặc CO_2/C (CO_2 tương ứng với số mol của các phân tử cacbon đioxit, C tương ứng với số mol của nguyên tử cacbon thu được từ hydrocacbon nhẹ) nằm trong khoảng từ 0,2 đến 1,0, nhiệt độ khí ở cửa ra của lớp chất xúc tác nằm trong khoảng từ 700 đến 900°C, áp suất khí ở cửa ra của lớp chất xúc tác nằm trong khoảng từ 1,5 MPaG đến 3,0 MPaG và vận tốc không gian tính theo giờ của khí (gas hourly space velocity – GHSV) nằm trong khoảng từ 500/giờ đến 5.000/giờ.

7. Phương pháp theo điểm 5 hoặc 6, khác biệt ở chỗ, nguồn khí này còn chứa hơi nước.

FIG. 1

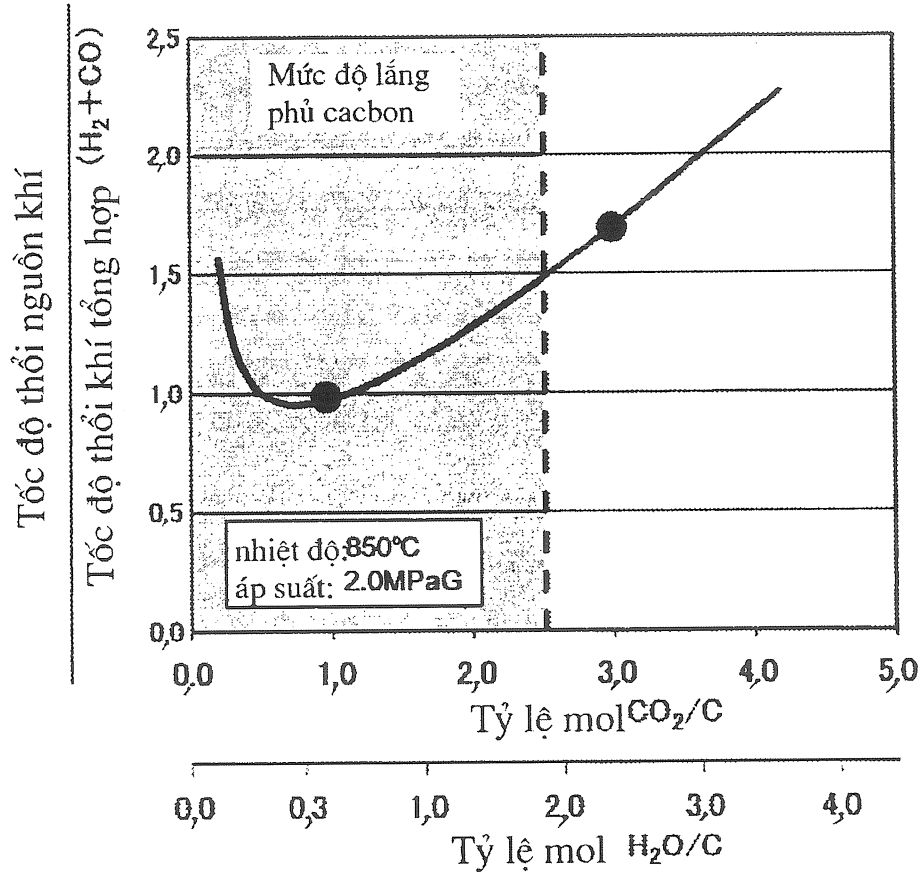


FIG. 2

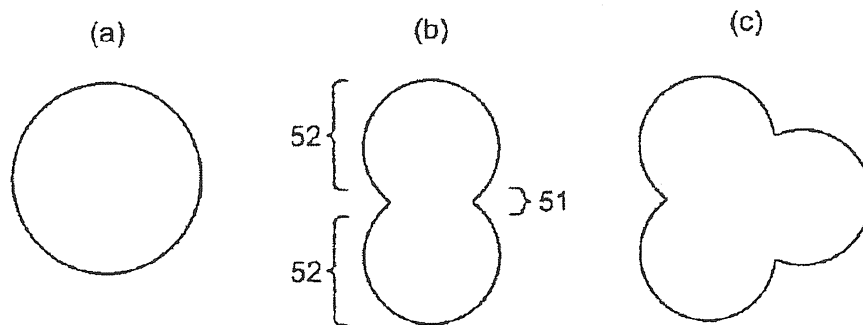


FIG. 3

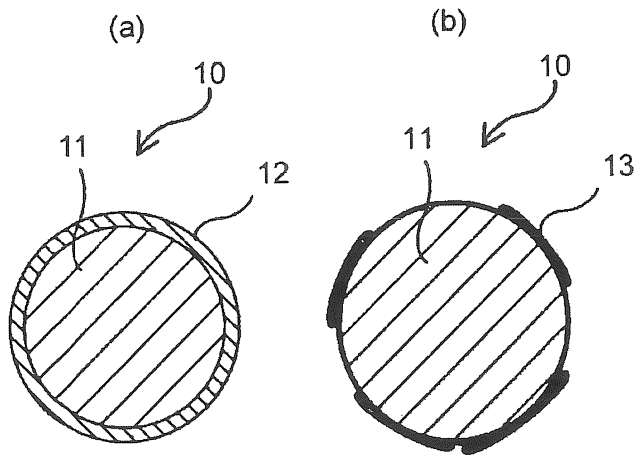
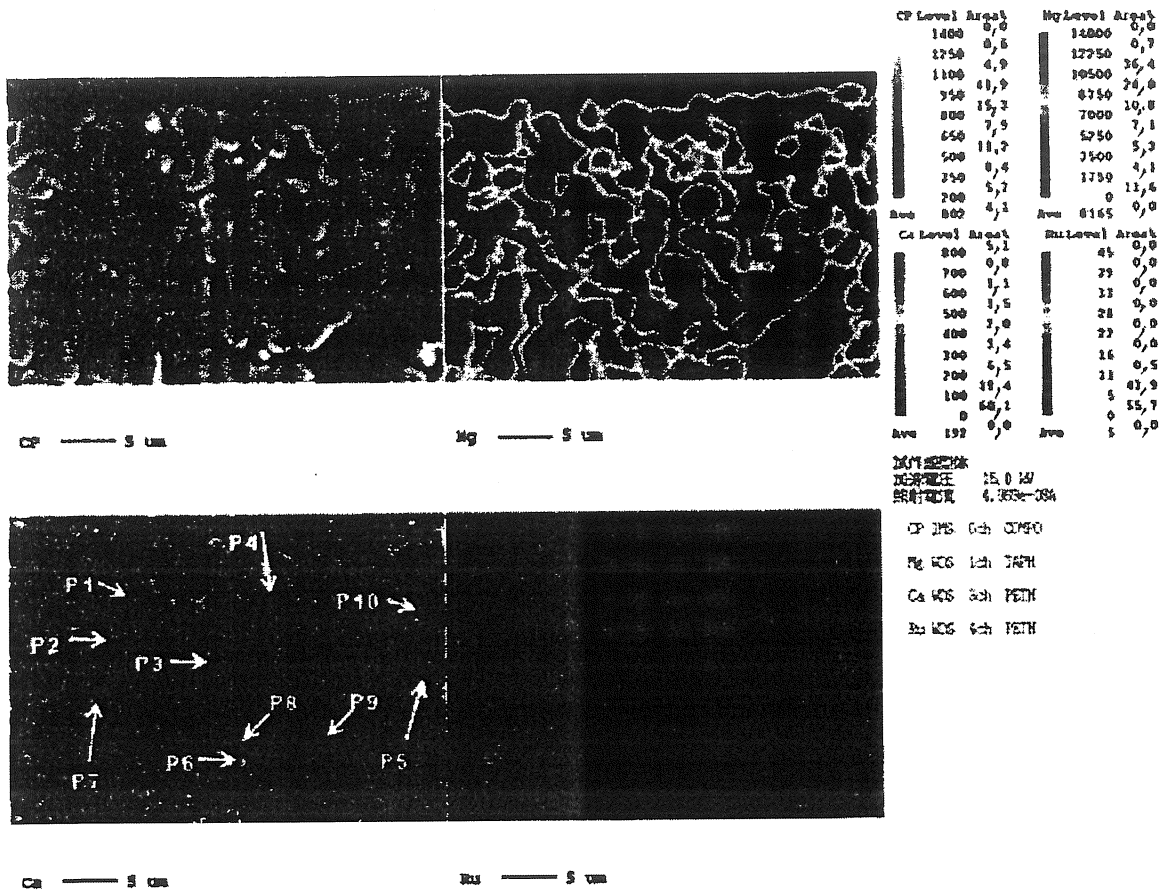


FIG. 4



3/4

FIG. 5

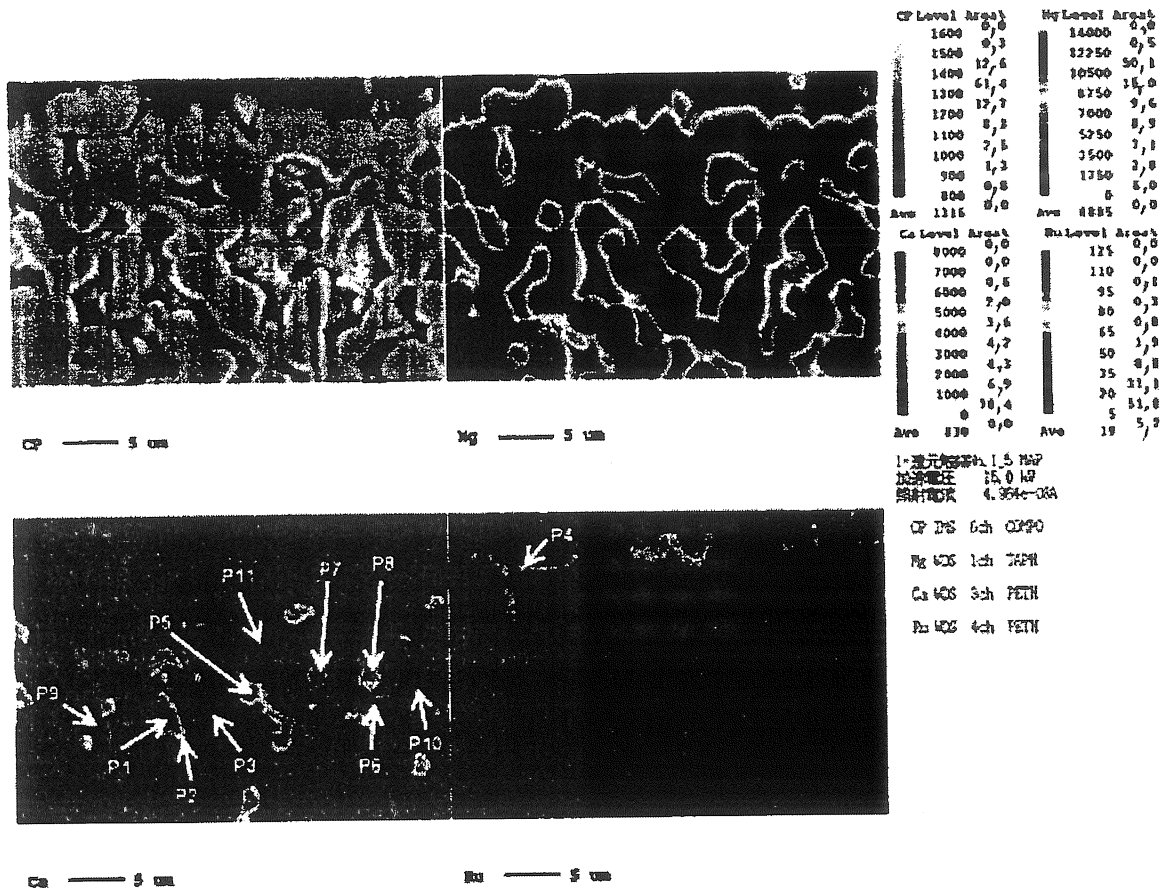
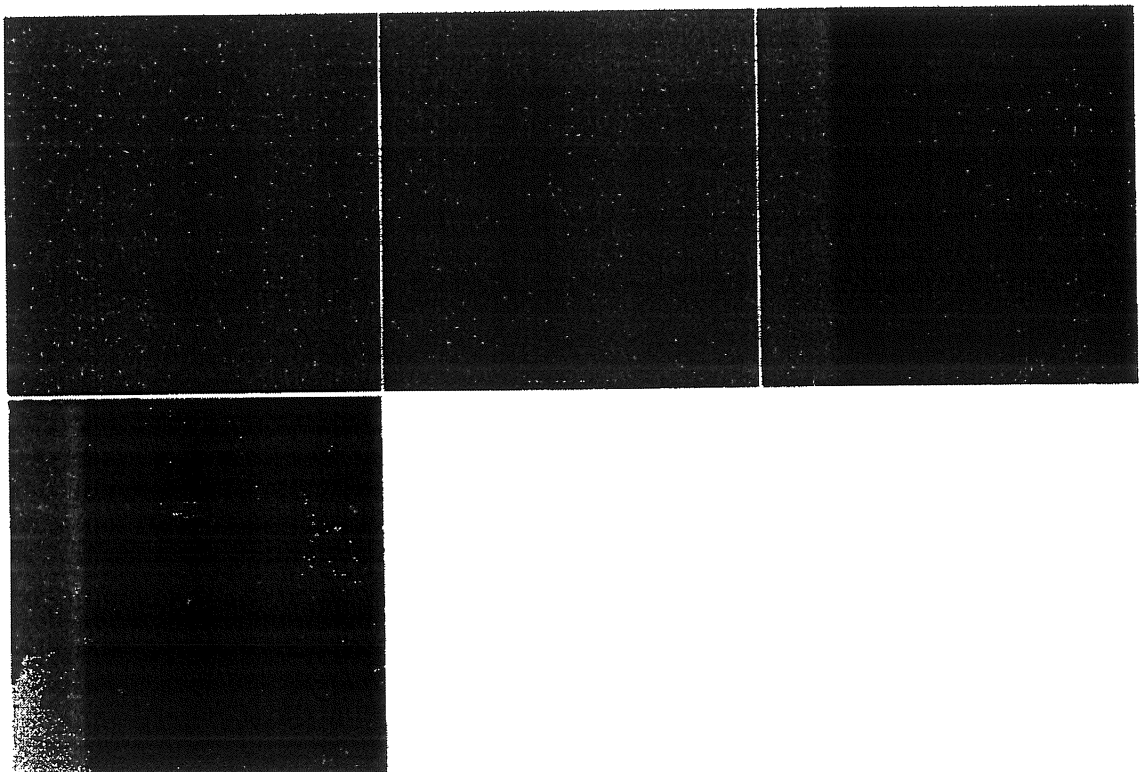
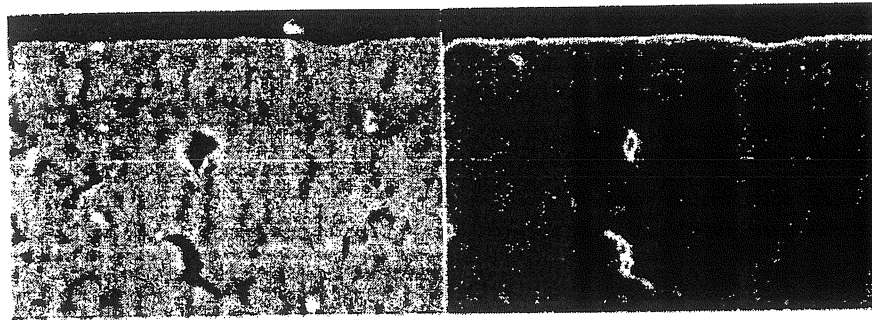


FIG. 6



4/4

FIG. 7



CP — 5 um

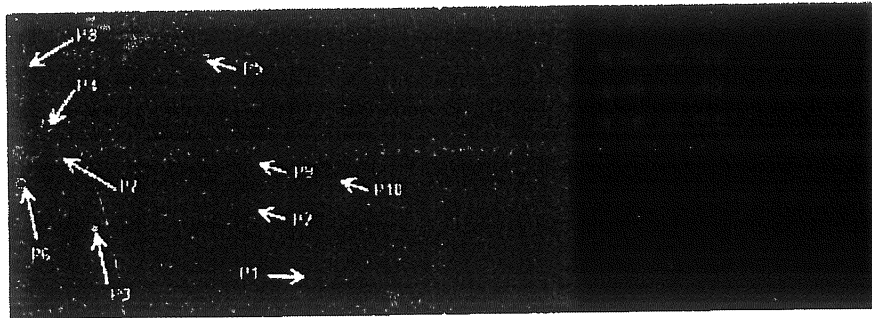
Mg — 5 um

CP Level	Area%	Mg Level	Area%
1400	0,0	14000	0,0
1250	0,2	12250	0,0
1100	21,1	10500	60,0
950	44,6	8750	70,2
800	2,5	7000	1,6
650	2,4	5250	0,6
500	2,3	3500	0,5
350	2,0	1750	0,7
200	0,0	0	0,4
Ave	1019	Ave	9483

Co Level	Area%	Ni Level	Area%
800	0,0	95	0,0
700	0,0	40	0,0
600	0,0	25	0,0
500	0,0	10	0,0
400	0,1	75	0,0
300	0,3	20	0,0
200	0,9	15	0,0
100	21,4	10	4,7
0	11,2	5	66,8
Ave	87	Ave	28,4

PSD MAP
 MAGNETIC 15,0 MW
 SQUID 8.944-06A

CP 2% 5ch 0020
 Mg 50% 1ch 1000
 Co 50% 5ch 1000
 Ni 50% 4ch 1000



Co — 5 um

Ni — 5 um