



(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)



1-0051556

(51)^{2022.01} C01B 3/16; C01B 3/38; B01J 23/80

(13) B

(21) 1-2023-01603

(22) 14/09/2021

(86) PCT/GB2021/052374 14/09/2021

(87) WO 2022/074356 A1 14/04/2022

(30) 2016050.3 09/10/2020 GB

(45) 25/09/2025 450

(43) 25/09/2023 426A

(73) Johnson Matthey Public Limited Company (GB)

5th Floor, 25 Farringdon Street, London EC4A 4AB (GB)

(72) Youxin CUI (CN); Monica GARCIA (ES); Pauline Elizabeth GLEN (GB); Norman MACLEOD (GB); Neetisha MISTRY (GB); Michael Thomas NICHOLSON (GB); Simone ROLOFF-STANDRING (GB); Thomas SMITH (GB); Helen Elizabeth STANNESS (GB); Melanie Andrea STANWAY (GB); Kaamila UN DIN (GB).

(74) CÔNG TY LUẬT TNHH IP MAX (IPMAX LAW FIRM)

(54) QUY TRÌNH SẢN XUẤT HYĐRO

(21) 1-2023-01603

(57) Quy trình sản xuất hydro được mô tả bao gồm các bước: (a) tạo khí tổng hợp bao gồm hydro, cacbon monoxit, cacbon đioxit và hơi nước trong thiết bị tạo khí tổng hợp; (b) tăng hàm lượng hydro của khí tổng hợp và giảm hàm lượng cacbon monoxit bằng cách đưa nó vào một hoặc nhiều giai đoạn dịch chuyển khí than ướt trong bộ dịch chuyển khí than ướt để cung cấp khí được làm giàu hydro, (c) làm nguội khí được làm giàu hydro và phân tách nước ngưng tụ từ đó, (d) chuyển khí đã được làm giàu hydro đã khử nước thu được sang thiết bị tách cacbon đioxit để cung cấp dòng khí cacbon đioxit và dòng khí hydro, trong đó khí tổng hợp từ bước (a) được nạp mà không cần điều chỉnh hàm lượng cacbon monoxit vào lò phản ứng dịch chuyển khí than ướt, được hoạt động đoạn nhiệt hoặc làm nguội, ở nhiệt độ đầu vào trong khoảng 200 đến 280°C và nhiệt độ đầu ra dưới 360°C, và chứa chất xúc tác bao gồm 30 đến 70% khối lượng của đồng, được biểu thị bằng CuO, kết hợp với kẽm oxit, nhôm oxit và silica, chất xúc tác này có hàm lượng silica, được biểu thị bằng SiO₂, trong khoảng từ 0,1 đến 5,0% khối lượng.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất hydro, cụ thể là quy trình sản xuất hydro bao gồm giai đoạn dịch chuyển khí than ướt, được thực hiện bằng cách sử dụng đồng xúc tác.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Quy trình sản xuất hydro đã được biết đến và thường bao gồm quá trình reforming hơi nước có xúc tác của khí tự nhiên để tạo ra khí tổng hợp bao gồm hydro, cacbon đioxit, cacbon monoxit và hơi nước, sau đó là quá trình dịch chuyển khí than ướt có xúc tác để tăng hàm lượng hydro của khí tổng hợp và chuyển đổi cacbon monoxit thành cacbon đioxit, tiếp theo là loại bỏ cacbon đioxit bằng cách hấp thụ. Phản ứng dịch chuyển khí than ướt tỏa nhiệt và để đạt được nồng độ thoát khí cacbon monoxit thấp phù hợp, thường được thực hiện trong hai giai đoạn, thứ nhất là dùng chất xúc tác dịch chuyển nhiệt độ cao được xúc tác bằng sắt để giảm hàm lượng cacbon monoxit, và sau đó làm nguội, tiếp theo là giai đoạn dịch chuyển nhiệt độ thấp bằng cách sử dụng chất xúc tác đồng.

Có động lực để đạt được hiệu quả cao hơn trong quy trình và đã có những nỗ lực để thực hiện giai đoạn dịch chuyển khí than ướt bằng cách sử dụng chất xúc tác đồng ở nhiệt độ đầu vào cao hơn, theo phương pháp đoạn nhiệt hoặc làm nguội, trong điều kiện chuyển dịch ở nhiệt độ trung bình. Tuy nhiên, chất xúc tác đồng dễ bị nhiệt phân và tuổi thọ của chất xúc tác đồng được sử dụng ở nhiệt độ đầu vào cao hơn, và với nguồn cấp hàm lượng cacbon monoxit cao hơn là tương đối ngắn nên cần phải ngừng quy trình sản xuất hydro thường xuyên hơn. Người nộp đơn phát hiện ra rằng sự cải biến chất xúc tác đồng bằng silica có thể cải thiện tuổi thọ của chất xúc tác đồng ở điều kiện đòi hỏi khắt khe hơn, khiến quy trình sản xuất hydro hiệu quả hơn.

JP2000126597 đề xuất chất xúc tác phù hợp cho sự dịch chuyển ở nhiệt độ thấp bao gồm 20-65% oxit đồng, 10-70% khối lượng oxit kẽm và 0,5-5% khối lượng oxit silic, được khẳng định là có tính ổn định lâu dài. Tuy nhiên, quy trình sản xuất hydro mà trong đó giai đoạn dịch chuyển khí than ướt được hoạt động trong điều kiện đoạn

hiệt hoặc dịch chuyển ở nhiệt độ trung bình được làm nguội, mà không cần điều chỉnh trước hàm lượng cacbon monoxit của khí tổng hợp không được đề xuất.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Theo đó, sáng chế đề xuất quy trình sản xuất hydro bao gồm các bước: (a) tạo khí tổng hợp bao gồm hydro, cacbon monoxit, cacbon đioxit và hơi nước trong thiết bị tạo khí tổng hợp; (b) tăng hàm lượng hydro của khí tổng hợp và giảm hàm lượng cacbon monoxit bằng cách đưa nó vào một hoặc nhiều giai đoạn dịch chuyển khí than ướt trong bộ dịch chuyển khí than ướt để cung cấp khí được làm giàu hydro, (c) làm nguội khí được làm giàu hydro và phân tách nước ngưng tụ từ đó, (d) chuyển khí đã được làm giàu hydro đã khử nước thu được sang thiết bị tách cacbon đioxit để cung cấp dòng khí cacbon đioxit và dòng khí hydro, trong đó khí tổng hợp từ bước (a) được nạp mà không cần điều chỉnh hàm lượng cacbon monoxit vào lò phản ứng dịch chuyển khí than ướt, được hoạt động đoạn nhiệt hoặc làm nguội, ở nhiệt độ đầu vào trong khoảng 200 đến 280°C và nhiệt độ đầu ra dưới 360°C, và chứa chất xúc tác bao gồm 30 đến 70% khối lượng của đồng, được biểu thị bằng CuO, kết hợp với kẽm oxit, nhôm oxit và silica, chất xúc tác này có hàm lượng silica, được biểu thị bằng SiO₂, trong khoảng từ 0,1 đến 5,0% khối lượng.

Khí tổng hợp bao gồm hydro, cacbon monoxit, cacbon đioxit và hơi nước được cung cấp ở bước (a) có thể được tạo ra bằng phương tiện phù hợp bất kỳ. Quy trình tạo khí tổng hợp có thể bao gồm một hoặc nhiều bước được chọn từ quy trình reforming đoạn nhiệt, quy trình reforming hơi nước xúc tác trong lò reforming tăng nhiệt khí hoặc được đốt bằng khí, quy trình reforming tự điều nhiệt và quy trình oxy hóa một phần xúc tác, áp dụng cho hydrocacbon ở thể khí hoặc hydrocacbon hóa hơi như khí tự nhiên, naphta hoặc khí thải của nhà máy tinh luyện. Ngoài ra, quá trình tạo khí tổng hợp có thể bao gồm quá trình oxy hóa hoặc khí hóa một phần không xúc tác của nguyên liệu cấp chứa cacbon như than, sinh khối hoặc chất thải đô thị, sau đó là tùy chọn một hoặc nhiều giai đoạn reforming hơi nước xúc tác hoặc reforming tự điều nhiệt.

Theo một số phương án, thiết bị tạo khí tổng hợp bao gồm lò reforming tự điều nhiệt, được nạp bằng khí tổng hợp đã được chuyển hóa thu được từ lò reforming sơ bộ đoạn nhiệt dòng lên hoặc lò reforming hơi nước được đốt hoặc lò reforming tăng nhiệt khí.

Trong bước refomining sơ bộ đoạn nhiệt, hỗn hợp hydrocacbon và hơi nước, thường có tỷ lệ hơi nước trên cacbon trong khoảng 1-4, được chuyển qua ở nhiệt độ đầu vào trong khoảng 300 đến 620°C và áp suất trong khoảng 10-80 bar abs với lớp cố định chất xúc tác refomining sơ bộ chứa Ni dạng viên. Chất xúc tác này thường bao gồm $\geq 40\%$ khối lượng Ni (được biểu thị bằng NiO) với nhôm oxit và hợp chất tăng xúc tác, chẳng hạn như silica và magie.

Trong lò refomining hơi nước được đốt và trong lò refomining được tăng nhiệt khí, hỗn hợp hydrocacbon và hơi nước được nạp vào nhiều ống chứa đầy chất xúc tác được gia nhiệt bên ngoài. Chất xúc tác refomining được sử dụng trong lò refomining được đốt hoặc tăng nhiệt khí thường bao gồm niken ở các mức trong khoảng 5-30% khối lượng, có trên oxit chịu lửa được định hình, chẳng hạn như nhôm oxit alpha, magie aluminat hoặc canxi aluminat. Ngoài ra, có thể sử dụng chất xúc tác có cấu trúc, trong đó chất xúc tác niken hoặc chất xúc tác kim loại quý được cung cấp dưới dạng lớp phủ trên cấu trúc gốm hoặc kim loại đã tạo hình, hoặc chất xúc tác có thể được cung cấp trong nhiều vật chứa được đặt bên trong ống. Phản ứng refomining hơi nước diễn ra trong ống trên chất xúc tác refomining hơi nước ở nhiệt độ trên 350°C, và chất lỏng xử lý thường thoát ra khỏi ống ở nhiệt độ trong khoảng 650 – 950°C. Ống được gia nhiệt bằng môi trường trao đổi nhiệt chảy xung quanh bên ngoài ống có thể có nhiệt độ trong khoảng từ 900 đến 1300°C. Trong lò refomining được đốt, nhiệt này được cung cấp bởi quá trình đốt cháy khí đốt với không khí. Trong lò refomining được tăng nhiệt khí, nhiệt có thể được cung cấp bởi khí ống khói nhưng tốt nhất là khí tổng hợp được chuyển hóa tự điều nhiệt. Áp suất trong ống có thể trong khoảng 10-80 bar abs.

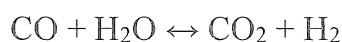
Trong lò refomining tự điều nhiệt, khí nguyên liệu được đốt cháy một phần trong thiết bị lò đốt thường được gắn gần đỉnh của lò refomining. Khí được đốt cháy một phần, sau đó được chuyển đoạn nhiệt qua lớp chất xúc tác refomining hơi nước được đặt bên dưới thiết bị lò đốt, để đưa thành phần khí về trạng thái cân bằng. Nhiệt cho phản ứng refomining hơi nước thu nhiệt được cung cấp bởi khí chuyển hóa nóng, được đốt cháy một phần. Khi khí chuyển hóa được đốt cháy một phần tiếp xúc với chất xúc tác refomining hơi nước, nó được làm nguội bằng phản ứng refomining hơi nước thu nhiệt đến nhiệt độ trong khoảng 900-1100°C. Lớp chất xúc tác refomining hơi nước trong lò refomining thứ cấp thường bao gồm niken ở mức trong khoảng 5-30% khối lượng, có trên

oxit chịu lửa định hình, nhưng các lớp phân tầng có thể được sử dụng, trong đó lớp chất xúc tác trên cùng bao gồm kim loại quý, chẳng hạn như Pt hoặc Rh, trên chất mang zirconia. Thiết bị reforming hơi nước và chất xúc tác như vậy có bán trên thị trường.

Theo quy trình ưu tiên, giai đoạn tạo khí tổng hợp bao gồm bước reforming hydrocarbon, đặc biệt là khí tự nhiên, trong lò reforming được tăng nhiệt độ để tạo ra dòng khí bao gồm hydro, cacbon monoxit, cacbon đioxit và hơi nước, cũng như giai đoạn reforming tự điều chỉnh nhiệt mà trong đó khí chuyển hóa được chuyển hóa thêm trong lò reforming tự điều chỉnh nhiệt, bằng cách sử dụng oxy để cung cấp dòng khí tổng hợp bao gồm hydro, cacbon monoxit, cacbon đioxit và hơi nước.

Khí tổng hợp bao gồm hydro, cacbon monoxit, cacbon đioxit, hơi nước và có thể chứa một lượng nhỏ metan chưa phản ứng, và các lượng nhỏ hơn gồm khí trơ, chẳng hạn như nitơ và argon. Hàm lượng hydro của khí tổng hợp, dựa trên khí ướt, tức là có tính đến hơi nước, có thể trong khoảng từ 30 đến 50% thể tích. Hàm lượng cacbon monoxit của khí tổng hợp, dựa trên khí ướt, có thể trong khoảng từ 6 đến 20% thể tích. Thành phần của khí tổng hợp cũng có thể được biểu thị dựa trên khí khô. Hàm lượng hydro của khí tổng hợp, dựa trên khí khô, tức là không tính đến hơi nước, có thể trong khoảng từ 60 đến 80% thể tích. Hàm lượng cacbon monoxit của khí tổng hợp, dựa trên khí khô, có thể trong khoảng từ 10 đến 30% thể tích.

Trong quá trình này, hàm lượng hydro của hỗn hợp khí tổng hợp tăng lên bằng cách đưa nó vào một hoặc nhiều giai đoạn dịch chuyển khí than ướt, từ đó tạo ra khí được làm giàu hydro và đồng thời chuyển đổi cacbon monoxit trong khí chuyển hóa thành cacbon đioxit. Phản ứng có thể được mô tả như sau:



Tỷ lệ mol giữa hơi nước và khí khô trong nguồn nạp liệu cho bộ dịch chuyển khí than ướt có thể trong khoảng từ 0,7 đến 2,0:1, tốt nhất là từ 0,7 đến 1,2:1, tốt hơn nữa là từ 0,7 đến 1,0:1. Khi quá trình tạo khí tổng hợp được thực hiện với lượng hơi nước dư thừa, thì sẽ không cần thiết phải thêm hơi nước vào hỗn hợp khí tổng hợp để

đảm bảo có đủ hơi nước cho phản ứng dịch chuyển khí than ướt. Tuy nhiên, hơi nước bổ sung có thể được thêm vào nếu muốn.

Khí tổng hợp có thể phải trải qua một hoặc nhiều giai đoạn dịch chuyển khí than ướt trong bộ dịch chuyển khí than ướt để tạo ra dòng khí được làm giàu hydro hoặc dòng khí “đã được dịch chuyển”.

Theo sáng chế, bộ dịch chuyển khí than ướt bao gồm ít nhất một giai đoạn dịch chuyển nhiệt độ trung bình, được hoạt động đoạn nhiệt (MTS) hoặc làm nguội (gọi là dịch chuyển đẳng nhiệt, ITS). Theo đó, trong sáng chế này, bộ dịch chuyển khí than ướt bao gồm ít nhất một lò phản ứng hoạt động đoạn nhiệt hoặc làm nguội với nhiệt độ đầu vào trong khoảng từ 200 đến 280°C và nhiệt độ đầu ra dưới 360°C. Khác với các phương pháp trước đây, giai đoạn dịch chuyển khí than ướt này không hoạt động ở dòng xuống của giai đoạn dịch chuyển nhiệt độ cao thông thường. Theo đó, trong sáng chế này, khí tổng hợp chứa hydro và cacbon monoxit được làm lạnh đến nhiệt độ đầu vào trong khoảng từ 200 đến 280°C và cho đi qua lớp chất xúc tác mà không cần điều chỉnh trước hàm lượng cacbon monoxit, theo cách đoạn nhiệt hoặc làm nguội.

Bằng cách áp dụng giai đoạn dịch chuyển đẳng nhiệt, nghĩa là với trao đổi nhiệt trong thiết bị chuyển đổi sao cho phản ứng tỏa nhiệt trong lớp xúc tác xảy ra khi tiếp xúc với bề mặt trao đổi nhiệt mà loại bỏ nhiệt, mang lại khả năng sử dụng dòng khí tổng hợp theo cách cực kỳ hiệu quả. Trong khi thuật ngữ “đẳng nhiệt” được sử dụng để mô tả thiết bị chuyển đổi đã được làm nguội, thì có thể có sự gia tăng tương đối nhỏ về nhiệt độ của khí giữa đầu vào và đầu ra, sao cho nhiệt độ của dòng khí được làm giàu hydro ở đầu thoát của thiết bị chuyển đổi đẳng nhiệt có thể cao hơn trong khoảng từ 1°C đến 25°C so với nhiệt độ đầu vào. Nhiệt độ đầu vào của lò phản ứng dịch chuyển đẳng nhiệt có thể cao hơn trong lò phản ứng đoạn nhiệt, ví dụ: nhiệt độ đầu vào của lò phản ứng dịch chuyển đẳng nhiệt có thể trong khoảng từ 230 đến 250°C. Chất làm nguội tốt hơn là có thể là nước dưới áp suất sao cho quá trình sôi một phần hoặc toàn bộ diễn ra. Nước có thể ở trong các ống được bao quanh bởi chất xúc tác hoặc ngược lại. Hơi nước thu được có thể được sử dụng, ví dụ, để điều khiển tuabin, ví dụ để phát điện, hoặc để tạo ra hơi nước quy trình để cung cấp cho quy trình. Theo phương án được ưu tiên, hơi nước được tạo ra từ

giai đoạn dịch chuyển đẳng nhiệt được sử dụng để bổ sung cho hơi nước được sử dụng trong quá trình reforming hơi nước. Nhờ đó, hiệu quả của quy trình sẽ được cải thiện.

Nếu muốn, giai đoạn dịch chuyển nhiệt độ thấp đoạn nhiệt có thể được đưa vào dòng xuống của giai đoạn dịch chuyển đẳng nhiệt để tối đa hóa quá trình làm giàu hydro dòng lên của giai đoạn loại bỏ cacbon đioxit. Tuy nhiên, chúng tôi đã phát hiện ra rằng hiệu suất rất tốt có thể được tạo ra bởi một thiết bị chuyển đổi đẳng nhiệt đơn lẻ.

Chất xúc tác được sử dụng trong lò phản ứng hoạt động trong điều kiện MTS hoặc ITS bao gồm 30-70% khối lượng đồng, được biểu thị bằng CuO, kết hợp với oxit kẽm, nhôm oxit và silica, chất xúc tác này có hàm lượng silica, được biểu thị bằng SiO₂, trong khoảng 0,1-5,0% khối lượng.

Hàm lượng đồng, được biểu thị bằng CuO, tốt nhất là từ 45 đến 65% khối lượng. Tỷ lệ theo khối lượng của Cu:Zn (được biểu thị bằng CuO:ZnO) có thể trong khoảng từ 1,4:1 đến 3,0:1. Hàm lượng kẽm, được biểu thị bằng ZnO, có thể trong khoảng 20-50% khối lượng, tốt nhất là 20-40% khối lượng. Hàm lượng nhôm, được biểu thị bằng Al₂O₃, có thể trong khoảng 5-40% khối lượng, tốt nhất là 8-25% khối lượng. Một hoặc nhiều oxit kim loại của chất tăng xúc tác (được chọn từ các oxit Mg, Co, Mn, V, Ti, Zr hoặc đất hiếm) có thể tùy ý hiện diện ở lượng trong khoảng 0-5% khối lượng. Chất tăng xúc tác này có thể làm ổn định đồng hoặc tăng cường đặc tính của pha hỗ trợ. Hợp chất magie và ziriconi được ưu tiên ở mức 0,1-5% khối lượng.

Chất xúc tác chứa silica và có thể có tỷ lệ nguyên tử Si:Al trong khoảng từ 0,004 đến 0,2:1. Lượng silica trong chất xúc tác dường như là tối ưu khi tỷ lệ nguyên tử Si:Al trong khoảng từ 0,03 đến 0,09:1. Do đó, lượng silica trong chất xúc tác là tương đối thấp và có thể hiện diện trong chất xúc tác đã nung với lượng trong khoảng từ 0,1 đến 5,0% khối lượng, tốt nhất là từ 0,1 đến 2,0% khối lượng, tốt hơn nữa là từ 0,2 đến 1,0% khối lượng.

Chất xúc tác được tạo ra theo phương pháp này có thể có diện tích bề mặt đồng $\geq 40 \text{ m}^2/\text{g}$ chất xúc tác, tốt hơn là $\geq 50 \text{ m}^2/\text{g}$ chất xúc tác, tốt hơn nữa là $\geq 55 \text{ m}^2/\text{g}$ chất xúc tác, tốt nhất là $\geq 60 \text{ m}^2/\text{g}$ chất xúc tác. Có thể đạt được diện tích bề mặt đồng lên đến khoảng $70 \text{ m}^2/\text{g}$ chất xúc tác. Diện tích bề mặt đồng có thể được thiết lập dễ dàng bằng sắc ký phản ứng mặt, ví dụ như được mô tả trong EP-A-0202824.

Diện tích bề mặt BET của chất xúc tác, như được xác định bằng quá trình hấp thụ vật lý nitơ (theo Phương pháp ASTM D 3663-03), có thể là $\geq 75 \text{ m}^2/\text{g}$ và tốt nhất là $\geq 100 \text{ m}^2/\text{g}$. Có thể đạt diện tích bề mặt BET lên đến khoảng $140 \text{ m}^2/\text{g}$. Diện tích bề mặt BET được xác định là phù hợp trên viên nghiên.

Chất xúc tác bao gồm CuO và ZnO, và tỷ lệ cường độ tối đa của điểm đỉnh xuất phát từ ZnO đến điểm đỉnh xuất phát từ CuO, như được đo bằng XRD, có thể là 0,26:1 trở lên, tốt nhất là 0,30:1 trở lên. Các đặc tính tinh thể học này phát sinh từ sự kết hợp của thành phần và phương pháp điều chế chất xúc tác.

Trong chất xúc tác, oxit kẽm, nhôm oxit và silica về cơ bản là không bị khử thành kim loại trong điều kiện của quá trình dịch chuyển khí than ướt và thường hiện diện dưới dạng oxit trong chất xúc tác. Ngược lại, đồng dễ bị khử thành dạng nguyên tố có hoạt tính hơn. Đồng có thể được khử ngoại vi hoặc nội vi để tạo thành các tinh thể kim loại đồng có hoạt tính xúc tác trước khi sử dụng.

Chất xúc tác có thể được điều chế bằng phương pháp kết tủa đơn hoặc phương pháp kết tủa kép với nhiều loại tiền chất silica, có thể được thêm vào tại một hoặc nhiều điểm trong quá trình điều chế chất xúc tác.

Theo một phương án, chất xúc tác có thể được điều chế bằng phương pháp bao gồm các bước: (i) tạo thành, trong môi trường nước, hỗn hợp được trộn ngẫu nhiên bao gồm chất đồng kết tủa của hợp chất đồng và kẽm, với nhôm oxit và silica, trong đó nhôm oxit được cung cấp từ dung dịch nhôm oxit, (ii) thu hồi, rửa và làm khô hỗn hợp được trộn ngẫu nhiên đó để tạo thành chế phẩm khô, cũng như (iii) nung và định hình chế phẩm đã làm khô để tạo thành chất xúc tác.

Chất đồng kết tủa có thể được điều chế bằng cách trộn dung dịch chứa nước có tính axit chứa hợp chất đồng và kẽm theo tỷ lệ thích hợp và kết hợp dung dịch này với dung dịch gây kết tủa kiềm chứa nước. Hợp chất đồng và kẽm tốt nhất là nitrat. Chất gây kết tủa kiềm có thể là cacbonat kim loại kiềm, hydroxit kim loại kiềm hoặc hỗn hợp của các chất này. Chất gây kết tủa kiềm tốt nhất là bao gồm cacbonat kim loại kiềm. Có thể sử dụng chất gây kết tủa kali hoặc natri nhưng chất gây kết tủa kali được ưu tiên hơn, vì chúng tôi nhận thấy nó dễ dàng được loại bỏ khỏi chế phẩm kết tủa bằng cách rửa hơn so với natri. Phản ứng của chất gây kết tủa kiềm với hợp chất đồng và kẽm trong

dung dịch axit sẽ tạo ra quá trình kết tủa của chất đồng kết tủa hỗn hợp đồng-kẽm. Quá trình kết tủa này có thể được thực hiện ở nhiệt độ trong khoảng từ 10 đến 80°C, nhưng tốt hơn là thực hiện ở nhiệt độ cao, nghĩa là trong khoảng từ 40 đến 80°C, tốt hơn nữa là từ 50 đến 80°C, đặc biệt là từ 60 đến 80°C, vì điều này được phát hiện là tạo ra lượng nhỏ tinh thể mà sau khi nung sẽ cung cấp diện tích bề mặt đồng cao hơn.

Dung dịch axit và dung dịch kiềm có thể được thêm vào nhau trong bình kết tủa, nhưng tốt hơn là thêm đồng thời vào bình kết tủa sao cho độ pH trong bình kết tủa được duy trì trong khoảng từ 6 đến 9, tốt nhất là từ 6 đến 7. Sau đó, huyền phù của chất đồng kết tủa tạo thành được hóa già, tốt nhất là trong bình hóa già riêng biệt, ở nhiệt độ trong khoảng từ 10 đến 80°C, tốt nhất là trong khoảng từ 40 đến 80°C, tốt hơn nữa là từ 50 đến 80°C, đặc biệt là từ 60 đến 80°C, để tạo thành hợp chất dạng tinh thể, tốt nhất là hợp chất hydroxycacbonat dạng tinh thể, của đồng và kẽm. Quá trình đồng kết tủa và hóa già tốt nhất nên được hoạt động để tạo ra các pha malachit $[\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2]$, smithsonit $[\text{ZnCO}_3]$ và/hoặc malachit zincian $[(\text{Cu/Zn})_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2]$, mà có thể được xác định bằng XRD.

Chất xúc tác có thể được điều chế bằng cách sử dụng dung dịch nhôm oxit. Dung dịch nhôm oxit là hệ phân tán dạng keo chứa nước của nhôm hydroxit, bao gồm boehmit và boehmit giả. Độ pH của dung dịch phân tán có thể trong khoảng phù hợp là < 7 , tốt nhất là trong khoảng từ 3 đến 4. Dung dịch nhôm oxit có thể được thêm vào bình kết tủa một cách thích hợp. Tốt nhất là, dung dịch nhôm oxit được thêm vào bình kết tủa tách biệt với dung dịch kim loại có tính axit hoặc dung dịch kết tủa kiềm vì điều này đã được chứng minh là làm tăng đặc tính của chất xúc tác. Dung dịch nhôm oxit có bán trên thị trường hoặc có thể được điều chế bằng các phương pháp đã được biết đến. Nồng độ nhôm oxit trong dung dịch có thể là từ 30 đến 200 g/lít. Dung dịch nhôm oxit đặc biệt phù hợp bao gồm các hệ phân tán của boehmit phân tán dạng keo có kích thước hạt trung bình D50 trong khoảng từ 5 đến 200 nm, tốt nhất là từ 5 đến 100 nm, tốt hơn nữa là 5-50 nm, khi được phân tán. Các sol này có bán trên thị trường.

Chất xúc tác có chứa silica. Nếu được sử dụng làm nguồn silica, dung dịch silica có thể được thêm vào dung dịch kim loại có tính axit và/hoặc được thêm vào bình kết tủa và/hoặc bình hóa già và/hoặc dung dịch nhôm oxit. Dung dịch silica đặc biệt phù hợp bao gồm hệ phân tán chứa nước của silica phân tán dạng keo có kích thước hạt trong

khoảng 10-20 nm. Độ pH của dung dịch phân tán này có thể < 7 , tốt nhất là trong khoảng từ 2 đến 4. Nồng độ silica trong dung dịch có thể là 100-400 g/lít. Những sol này có bán trên thị trường, chẳng hạn như Nissan Chemicals Snowtex-O và Grace Ludox HSA.

Nếu silicat hòa tan trong nước, chẳng hạn như silicat kim loại kiềm, được sử dụng làm nguồn silica, thì nó có thể được thêm vào dung dịch kết tủa kiềm và/hoặc dung dịch nhôm oxit và/hoặc bình kết tủa và/hoặc bình hóa già. Silicat kim loại kiềm thích hợp là silicat natri hòa tan và silicat kali hòa tan. Silicat kiềm đó có bán trên thị trường, ví dụ như PQ Corporation Kasil 1, PQ Corporation Kasolv 16 hoặc Zaclon LLC Zacsil 18. Khi silicat kim loại kiềm được sử dụng làm nguồn silica trong chất xúc tác, thì kim loại kiềm trong silicat kim loại kiềm tốt nhất nên phù hợp với kim loại kiềm trong dung dịch kết tủa, vì điều này sẽ giúp cải thiện quá trình rửa, thu hồi chất xúc tác và tái xử lý dung dịch thải ở quy mô lớn. Lượng silic, được biểu thị bằng SiO_2 , trong dung dịch silicat kim loại kiềm có thể trong khoảng 15-30% khối lượng.

Nếu silicat hữu cơ, chẳng hạn như alkyl-silicat có công thức $\text{Si}(\text{OR})_4$, trong đó $\text{R} = \text{C1-C4}$ alkyl được sử dụng làm nguồn silica, vì nó sẽ thủy phân khi tiếp xúc với nước, tốt nhất là được thêm vào dung dịch nhôm oxit hoặc vào bình kết tủa và/hoặc bình hóa già.

Sau quá trình đồng kết tủa và hóa già, hỗn hợp trộn ngẫu nhiên được thu hồi, ví dụ: bằng cách tách chất lỏng mẹ bằng các phương pháp đã biết như lọc, gạn hoặc ly tâm, và được rửa để loại bỏ muối hòa tan còn sót lại.

Bước rửa hỗn hợp trộn ngẫu nhiên có thể được thực hiện bằng các thiết bị thông thường như máy lọc ép tấm và khung, ví dụ bằng cách tái huyền phù hỗn hợp một hoặc nhiều lần trong nước không có muối, hoặc bằng cách lọc dòng chéo động bằng chất làm đặc Artisan hoặc chất làm đặc Shriver trước khi thu hồi.

Hỗn hợp trộn ngẫu nhiên đã thu hồi được làm khô để tạo thành chế phẩm khô. Bước làm khô có thể bao gồm bước gia nhiệt hỗn hợp ẩm theo từng giai đoạn riêng biệt hoặc liên tục trong một thời gian dài cho đến khi đạt được nhiệt độ tối đa. Bước làm khô có thể được thực hiện ở nhiệt độ trong khoảng từ 90 đến 150°C, tốt nhất là từ 90 đến 130°C trong không khí hoặc khí trơ bằng cách sử dụng thiết bị sấy thông thường như trong lò sấy, máy sấy kiểu tang quay, máy sấy phun hoặc thiết bị tương tự.

Chế phẩm khô thường ở dạng bột. Chế phẩm khô có thể bao gồm một hoặc nhiều hydroxycacbonat của đồng và kẽm, cũng như nhôm oxit và silica.

Chế phẩm khô được nung và định hình để tạo thành chất xúc tác. Chế phẩm khô có thể được nung, tức là được gia nhiệt, để chuyển hóa các hợp chất đồng và kẽm và các hợp chất tăng xúc tác bất kỳ thành các oxit tương ứng của chúng trước khi định hình hoặc, ít tốt hơn là, chế phẩm khô có thể được tạo thành các đơn vị đã định hình trước khi nung. Phương pháp sau này ít được ưa chuộng hơn vì quá trình nung đơn vị đã định hình thường làm giảm độ bền của chúng, và việc kiểm soát mật độ viên sẽ trở nên khó khăn hơn. Quá trình nung có thể được thực hiện ở nhiệt độ trong khoảng từ 250 đến 500°C, tốt nhất là từ 280 đến 450°C.

Đơn vị đã định hình tốt nhất là có dạng viên. Do đó, bột khô hoặc bột nung có thể phải được đóng viên, tùy chọn sau bước tiền nén bột, điều này có thể cải thiện quy trình đóng viên. Viên này có thể có dạng hình trụ là phù hợp. Viên hình trụ trong quy trình chuyển hóa cacbon oxit phù hợp có đường kính trong khoảng từ 2,5 đến 10 mm, tốt nhất là 3-10 mm và tỷ lệ co (tức là chiều dài/đường kính) trong khoảng từ 0,5 đến 2,0. Ngoài ra, đơn vị đã định hình có thể ở dạng vòng. Theo một phương án đặc biệt phù hợp, đơn vị đã định hình có dạng hình trụ có hai hoặc nhiều hơn, tốt nhất là từ 3 đến 7 rãnh chạy dọc theo chiều dài của nó. Hình dạng hình trụ có vòm phù hợp có một hoặc nhiều rãnh được mô tả trong WO 2010/029325, được kết hợp vào tài liệu này bằng viện dẫn.

Viên, đặc biệt là viên hình trụ có đầu phẳng hoặc đầu vòm như mô tả ở trên, được chế tạo theo mong muốn với mật độ viên trong khoảng từ 1,8 đến 2,5 g/cm³, tốt nhất là từ 1,9 đến 2,4 g/cm³. Mật độ viên có thể dễ dàng được xác định bằng cách tính thể tích từ kích thước viên và đo khối lượng của nó. Khi mật độ tăng lên, thể tích ngoài nút trong đơn vị đã định hình bị giảm, do đó làm giảm tính thấm thấu của khí phản ứng. Do đó, đối với mật độ > 2,5 g/cm³, khả năng phản ứng của chất xúc tác có thể thấp hơn mức tối ưu, mặc dù hàm lượng đồng có thể tích cao. Đối với mật độ < 1,8 g/cm³, cường độ chịu nén có thể không đủ để sử dụng lâu dài trong quy trình chuyển hóa cacbon-oxit hiện đại.

Theo một phương án khác, chất xúc tác có thể được điều chế bằng phương pháp bao gồm các bước: (a) kết hợp dung dịch chứa đồng có tính axit với dung dịch cacbonat kim loại kiềm trong bước kết tủa thứ nhất để tạo thành chất kết tủa thứ nhất, (b) kết

hợp dung dịch chứa nhôm có tính axit, còn bao gồm một hoặc nhiều hợp chất kim loại được chọn từ hợp chất đồng, hợp chất kẽm và hợp chất của chất tăng xúc tác, với dung dịch kết tủa có tính bazơ trong bước kết tủa thứ hai để tạo thành chất kết tủa thứ hai, (c) cho chất kết tủa thứ nhất và thứ hai tiếp xúc với nhau trong bước trộn tiếp theo để tạo thành tiền chất xúc tác và (d) rửa, làm khô và nung tiền chất xúc tác để tạo thành chất xúc tác chứa đồng, trong đó tiền chất silica được đưa vào bước kết tủa thứ nhất, bước kết tủa thứ hai hoặc bước trộn kết tủa. Bước rửa, làm khô, nung và tạo hình có thể được thực hiện như mô tả ở trên.

Theo một phương án khác nữa, chất xúc tác có thể được điều chế bằng phương pháp bao gồm các bước: (a) kết hợp dung dịch chứa đồng có tính axit với dung dịch kết tủa có tính bazơ trong bước kết tủa thứ nhất để tạo thành chất kết tủa thứ nhất, (b) kết hợp dung dịch aluminat kim loại kiềm với dung dịch có tính axit trong bước kết tủa thứ hai để tạo thành chất kết tủa thứ hai, (c) cho chất kết tủa thứ nhất và thứ hai tiếp xúc với nhau trong bước trộn chất kết tủa tiếp theo để tạo thành tiền chất xúc tác, và (d) rửa, làm khô và nung tiền chất xúc tác để tạo chất xúc tác chứa đồng, trong đó ít nhất 70% khối lượng của đồng trong chất xúc tác có trong chất kết tủa thứ nhất và tiền chất silica được đưa vào bước kết tủa thứ nhất, bước kết tủa thứ hai hoặc bước trộn chất kết tủa. Bước rửa, làm khô, nung và tạo hình có thể được thực hiện như mô tả ở trên.

Sau một hoặc nhiều giai đoạn dịch chuyển, khí được làm giàu hydro được làm nguội, ví dụ: về nhiệt độ thấp hơn điểm sương để hơi nước ngưng tụ trong thiết bị thu hồi nhiệt. Sau đó, phần ngưng tụ nước lỏng có thể được tách ra bằng cách sử dụng một hoặc nhiều, thiết bị phân tách khí – lỏng, giữa chúng có thể có một hoặc nhiều giai đoạn làm nguội tiếp theo. Có thể sử dụng chất làm nguội bất kỳ. Tốt nhất là, bước làm nguội dòng khí được làm giàu hydro trước tiên được thực hiện trong quy trình trao đổi nhiệt với phần ngưng tụ xử lý. Do đó, dòng nước đã được gia nhiệt, mà có thể được sử dụng để cung cấp một phần hoặc toàn bộ hơi nước cần để reforming, được tạo ra. Vì thế, theo một phương án, phần ngưng tụ được thu hồi từ khí đã làm giàu hydro được sử dụng để cung cấp ít nhất một phần hơi nước dành cho bước reforming hơi nước. Do phần ngưng tụ có thể chứa amoniac, metanol, hydro xyanua và CO₂, việc điều hướng lại phần ngưng tụ để tạo ra hơi nước đem đến một phương thức hữu ích để điều hướng lại hydro và cacbon vào quy trình.

Có thể cần có thêm một hoặc nhiều giai đoạn làm nguội tiếp theo. Việc làm nguội có thể được thực hiện trong quá trình trao đổi nhiệt trong một hoặc nhiều giai đoạn bằng cách sử dụng nước được khử khoáng, không khí hoặc sự kết hợp của chúng. Theo một phương án được ưu tiên, việc làm nguội được thực hiện trong quá trình trao đổi nhiệt với một hoặc nhiều chất lỏng trong thiết bị tách CO_2 . Theo cách sắp xếp được ưu tiên đặc biệt, dòng khí đã làm giàu hydro được làm nguội trong quy trình trao đổi nhiệt với phần ngưng tụ, sau đó là làm nguội với chất lỏng nổi hơi CO_2 . Khí đã được chuyển đổi được làm nguội sau đó có thể được cấp vào thiết bị tách khí – lỏng thứ nhất, khí đã được tách được làm nguội thêm với nước và/hoặc không khí và được cấp vào thiết bị tách thứ hai, trước khi làm nguội thêm với nước và/hoặc không khí và cấp vào thiết bị tách thứ ba. Hai hoặc ba giai đoạn tách phần ngưng tụ được ưu tiên. Một phần hoặc toàn bộ phần ngưng tụ có thể được sử dụng để tạo ra hơi nước để cải tạo hơi nước. Bất kỳ phần ngưng tụ nào không được sử dụng để tạo ra hơi nước đều có thể được đưa đi xử lý nước dưới dạng nước thải.

Thông thường, dòng khí được làm giàu hydro chứa từ 10% đến 30% thể tích cacbon đioxit (trên cơ sở khô). Theo sáng chế này, sau khi tách nước ngưng tụ, cacbon đioxit được tách ra khỏi dòng khí đã làm giàu hydro được khử nước tạo thành.

Giai đoạn tách cacbon đioxit có thể được thực hiện bằng cách sử dụng hệ thống rửa vật lý hoặc hệ thống rửa phản ứng, tốt hơn là hệ thống rửa phản ứng, đặc biệt là hệ thống rửa bằng amin. Khí cacbonic có thể được tách ra bằng quy trình thu hồi khí axit (AGR). Trong quy trình AGR, dòng khí được làm giàu hydro đã khử nước (tức là khí dịch chuyển đã khử nước) được tiếp xúc với dòng chất lỏng hấp thụ thích hợp, chẳng hạn như dung dịch amin, đặc biệt là metyl dietanolamin (MDEA) để cacbon đioxit được hấp thụ vào chất lỏng và tạo ra chất lỏng hấp thụ nặng và dòng khí có hàm lượng cacbon đioxit giảm. Chất lỏng hấp thụ nặng sau đó được tái tạo bằng cách gia nhiệt, để khử hấp thụ cacbon đioxit và tạo ra chất lỏng hấp thụ tái sinh, sau đó được tái tuần hoàn sang giai đoạn hấp thụ cacbon đioxit. Ngoài ra, metanol hoặc glycol có thể được sử dụng để thu cacbon đioxit theo cách tương tự như amin. Theo cách sắp xếp được ưu tiên, ít nhất một phần nhiệt này trao đổi nhiệt với dòng khí được làm giàu hydro. Nếu bước tách cacbon đioxit được vận hành như một quy trình áp suất duy nhất, nghĩa là về cơ bản, áp suất giống nhau được sử dụng trong các bước hấp thụ và tái tạo, thì chỉ cần tái nén cacbon đioxit tái chế một chút.

Cacbon đioxit thu hồi, ví dụ như từ AGR, có thể được nén và sử dụng để sản xuất các hóa chất, hoặc gửi đi lưu trữ hoặc cô lập hoặc được sử dụng trong các quy trình thu hồi dầu tăng cường (EOR).

Sau khi tách cacbon đioxit, quy trình này cung cấp dòng khí hydro thô. Dòng hydro thô có thể chứa 90-99% thể tích hydro, tốt hơn là 95-99% thể tích hydro với sự cân bằng bao gồm metan, cacbon monoxit, cacbon đioxit và khí trơ. Hàm lượng metan có thể trong khoảng 0,25-1,5% thể tích, tốt nhất là 0,25-0,5% thể tích. Hàm lượng cacbon monoxit có thể trong khoảng 0,5-2,5% thể tích, tốt nhất là 0,5-1,0% thể tích. Hàm lượng cacbon đioxit có thể trong khoảng 0,01-0,5% thể tích, tốt nhất là 0,01-0,1% thể tích.

Trong khi dòng khí hydro này có thể đủ tinh khiết cho nhiều mục đích, thì mong muốn chuyển hydro đến thiết bị tinh chế để cung cấp khí hydro tinh khiết và khí đốt, để khí đốt này có thể được sử dụng trong quy trình thay thế cho nguồn khí đốt bên ngoài nhằm giảm thiểu lượng khí thải CO₂ từ quy trình.

Thiết bị tinh chế có thể bao gồm hệ thống màng, hệ thống hấp thụ nhiệt chuyển đổi, hoặc hệ thống hấp thụ áp suất chuyển đổi. Hệ thống như vậy có sẵn trên thị trường. Tốt nhất là, thiết bị tinh chế là thiết bị hấp thụ áp suất chuyển đổi. Các thiết bị như vậy bao gồm các vật liệu hấp thụ xốp có thể tái tạo để bẫy chọn lọc các khí không phải hydro và do đó làm sạch khí. Thiết bị tinh chế tạo ra dòng hydro tinh khiết tốt hơn là có độ tinh khiết lớn hơn 99,5% thể tích, tốt hơn là lớn hơn 99,9% thể tích, có thể được nén và sử dụng trong quá trình cấp điện hoặc gia nhiệt ở phía hạ lưu, ví dụ, bằng cách sử dụng nó làm nhiên liệu trong khí tuabin (GT) hoặc bằng cách phun vào hệ thống đường ống khí nối mạng hộ gia đình hoặc công nghiệp. Hydro tinh khiết cũng có thể được sử dụng trong quy trình tổng hợp hóa học ở phía hạ lưu. Do đó, dòng hydro tinh khiết có thể được sử dụng để sản xuất amoniac bằng phản ứng với nitơ trong thiết bị tổng hợp amoniac. Ngoài ra, hydro tinh khiết có thể được sử dụng với khí chứa cacbon đioxit để sản xuất metanol trong thiết bị sản xuất metanol. Ngoài ra, hydro tinh khiết có thể được sử dụng với khí chứa cacbon-monoxit để tổng hợp hydrocacbon trong thiết bị sản xuất Fischer-Tropsch. Có thể sử dụng công nghệ sản xuất amoniac, metanol hoặc Fischer-Tropsch đã biết bất kỳ. Ngoài ra, hydro có thể được sử dụng để nâng cấp hydrocacbon, ví dụ bằng cách xử lý

hydro hoặc crackinh hydro hydrocacbon trong nhà máy tinh chế hydrocacbon, hoặc trong bất kỳ quy trình nào khác mà hydro tinh khiết có thể được sử dụng.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Sáng chế được minh họa bằng cách tham chiếu đến hình vẽ kèm theo, trong đó:

Hình 1 là bảng quy trình dạng sơ đồ theo một phương án của sáng chế.

Hình 2 là mẫu nhiễu xạ tia X (X-ray diffraction - XDR) của chất xúc tác CuO/ZnO dạng bột được sử dụng trong sáng chế; và

Hình 3 là biểu đồ mô tả tỷ lệ X/X_i theo khoảng thời gian trên đường ống (giờ) cho các chất xúc tác khác.

Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này sẽ hiểu rằng hình vẽ này là dạng sơ đồ và các thành phần khác của thiết bị như thùng ngưng hồi lưu, máy bơm, máy bơm chân không, cảm biến nhiệt độ, cảm biến áp suất, van giảm áp, van điều khiển, bộ điều khiển lưu lượng, bộ điều khiển mức, thùng chứa, thùng lưu trữ, và các thành phần khác có thể được yêu cầu trong nhà máy sản xuất thương mại. Việc cung cấp các thành phần phụ trợ của thiết bị không phải là một phần của sáng chế và phù hợp với thực tiễn kỹ thuật hóa học thông thường.

Theo Hình 1, dòng chứa khí metan 10, hơi nước 12 và dòng oxy 14 được nạp vào thiết bị tạo khí tổng hợp 16 bao gồm lò reforming được tăng nhiệt khí và lò reforming tự điều nhiệt. Khí tự nhiên là hơi nước được chuyển hóa trong các ống chứa đầy chất xúc tác được gia nhiệt bên ngoài và khí chuyển hóa trải qua quá trình reforming tự điều nhiệt trong lò reforming tự điều nhiệt với oxy để tạo ra hỗn hợp khí tổng hợp bao gồm hydro, cacbon đioxit, cacbon monoxit và hơi nước. Hỗn hợp khí tổng hợp được làm nguội đến nhiệt độ đầu vào mong muốn trong quá trình trao đổi nhiệt với nước để tạo hơi nước (không được minh họa) và được nạp đường ống 18 đến bộ dịch chuyển khí than ướt 20 bao gồm lò phản ứng dịch chuyển đẳng nhiệt có chứa lớp chất xúc tác dịch chuyển khí than ướt như được mô tả trong tài liệu này để tạo hỗn hợp khí được làm giàu hydro, mà trong đó hàm lượng hydro và cacbon đioxit được tăng lên, đồng thời hàm lượng hơi nước và cacbon monoxit giảm xuống. Theo tùy chọn, khí được làm giàu hydro có thể được nạp vào lò phản ứng dịch chuyển ở nhiệt độ thấp có trong bộ dịch chuyển khí than ướt ở dòng xuống

của lò phản ứng dịch chuyển đẳng nhiệt. Hỗn hợp khí được làm giàu hydro được nạp từ bộ dịch chuyển khí than ướt 20 qua đường ống 22 đến thiết bị thu hồi nhiệt 24 làm nguội khí được làm giàu hydro để ngưng tụ hơi nước. Phần ngưng tụ được tách ra trong một hoặc nhiều thiết bị tách khí-lông và được thu hồi từ thiết bị 24 qua đường ống 26. Phần ngưng tụ được tái tuần hoàn qua đường ống 26 đến thiết bị tạo khí tổng hợp 16 để tạo hơi nước cho lò reforming được tăng nhiệt khí và/hoặc lò reforming tự điều nhiệt. Khí được làm giàu hydro đã khử nước được nạp từ thiết bị thu hồi nhiệt 24 qua đường ống 28 đến thiết bị loại bỏ cacbon đioxit 30 hoạt động bằng phương pháp hấp thụ phản ứng. Dòng cacbon đioxit được thu hồi từ thiết bị phân tách 30 theo đường ống 32. Dòng hydro được thu hồi từ thiết bị loại bỏ cacbon đioxit 30 qua đường ống 34 và được chuyển đến thiết bị tinh chế hydro tùy chọn 36 có chứa hệ thống màng, hệ thống hấp phụ nhiệt chuyển đổi hoặc hệ thống hấp phụ áp suất chuyển đổi, trong đó tạp chất trong hydro được loại bỏ để cung cấp dòng hydro có độ tinh khiết cao 38 chứa hơn 99,5% thể tích H_2 .

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế được minh họa thêm bằng cách tham khảo Ví dụ sau.

Ví dụ 1

Công thức $CuO/ZnO/Al_2O_3/MgO/SiO_2$ được tạo ra bằng cách cho kết tủa hỗn hợp dung dịch nitrat kim loại chứa nitrat Cu, Zn và Mg với dung dịch kali cacbonat ở độ pH từ 6,3-6,8 và nhiệt độ trong khoảng 65-70°C, đồng thời thêm hỗn hợp phân tán keo có chứa cả boehmit và silica (Snowtex ST-O) ở tốc độ dòng và nồng độ cần thiết để đạt được thành phần cuối cùng như trình bày trong Bảng 1 bên dưới. Sau quá trình kết tủa, huyền phù tạo thành được hóa già trong 2 giờ ở 65-70°C, được lọc, rửa, làm khô và nung ở 350°C. Cuối cùng, bột nung được tạo viên đến mật độ viên cuối cùng là 2,32 g/ml.

Mẫu nhiễu xạ tia X (XRD) thu được trên chất xúc tác dạng bột bằng nhiễu xạ kế Bruker D8 được trang bị gương Göbel, máy dò Lynxeye và ống tia X bằng đồng. Sự nhận dạng pha đã được hoàn tất bằng cách sử dụng phần mềm Bruker EVA v5.1.0.5. Mẫu nhiễu xạ thu được được minh họa trong Hình 2. Tỷ lệ cường độ của điểm đỉnh ZnO ở khoảng 32,5° so với điểm đỉnh CuO ở 35° là 0,47:1.

Ví dụ so sánh 1

Phương pháp trong Ví dụ 1 được lặp lại với ngoại lệ là sự phân tán keo không chứa Snowtex ST-O.

Bảng 1.

Chất xúc tác	% khối lượng CuO	% khối lượng ZnO	% khối lượng Al ₂ O ₃	% khối lượng MgO	% khối lượng SiO ₂	Diện tích bề mặt Cu m ² /g chất xúc tác
Ví dụ 1	62,8	24,8	10,5	1,1	0,39	58
Ví dụ so sánh 1	63,7	23,4	11,2	0,86	0,00	54

Thử nghiệm chất xúc tác được tiến hành bằng cách dùng lò phản ứng Micro-Berty, được hoạt động đoạn nhiệt. Dòng khí tổng hợp được nạp vào lò phản ứng thông qua bộ điều khiển lưu lượng theo khối lượng. Khí khô được trộn với nước cấp trong bình hóa hơi đã đóng gói và khí ướt được chuyển đến lò phản ứng được gia nhiệt và khuấy qua đường ống gia nhiệt. Hệ thống ngưng tụ ở dòng xuống của lò phản ứng đã loại bỏ nước thừa ra khỏi dòng khí. Dòng khí khô được nạp vào máy phân tích hồng ngoại đã hiệu chuẩn để đo nồng độ CO, CO₂ và H₂.

Quy trình giảm chất xúc tác. Trong mỗi thử nghiệm, 0,8 g chất xúc tác được nạp vào giỏ lò phản ứng. Thử nghiệm được thực hiện ở 31 barg. Để khử chất xúc tác, 2% hydro trong nitơ được đưa vào ở 100 l/h và 120°C, sau đó lò phản ứng được tăng tốc lên 280°C trong 14 giờ, rồi giữ nguyên trong 6 giờ.

Thử nghiệm. Sau khi khử, thành phần khí khô được đặt thành 71% H₂, 17% CO, 12% CO₂, duy trì lưu lượng là 100 l/h. Đồng thời, nước được bắt đầu thêm vào để tạo tỷ lệ mol hơi nước:khí khô là 0,8:1 và chất xúc tác được thử nghiệm trong 120 giờ ở 280°C trong khi giám sát sự chuyển hóa CO. Kết quả thu được được minh họa trong Hình 3, là tỷ lệ của X/X_i được chia cho từng chất xúc tác, trong đó X_i được xác định là sự chuyển hóa CO ban đầu được đo trong từng trường hợp, và X là sự chuyển hóa tương ứng sau khoảng thời gian xác định trên đường ống. E1 là Ví dụ 1, CE1 là Ví dụ so sánh 1. Biểu đồ này cho thấy rõ độ ổn định được cải thiện của chất xúc tác có chứa một lượng nhỏ silica.

Trong thử nghiệm tiếp theo, phương pháp được mô tả ở trên được lặp lại với thời gian hóa già ban đầu là 5 ngày ở 280°C, tiếp theo là giai đoạn hóa già tiếp theo là 5 ngày ở 300°C để tăng tốc độ hóa già. Trong trường hợp này, vào cuối cả giai đoạn hóa già thứ nhất và thứ hai, quá trình quét dòng được thực hiện ở 220°C trên cả hai chất xúc tác để tạo đường cong chuyển hóa so với tốc độ dòng. Sau đó, những đường cong này được sử dụng để ước tính các hoạt động tương đối bằng cách lấy tỷ lệ của tốc độ dòng cần thiết trên từng chất xúc tác để đạt được sự chuyển hóa nhất định. Kết quả thu được được tóm tắt trong Bảng 2.

Chất xúc tác	Hoạt tính tương đối so với CE1 sau 5 ngày hóa già ở 280°C	Hoạt tính tương đối so với CE1 sau 5 ngày hóa già tiếp theo ở 300°C
Ví dụ 1	1,21	1,35

Một lần nữa, thử nghiệm này chứng minh rõ ràng hiệu quả được cải thiện của chất xúc tác chứa silica.

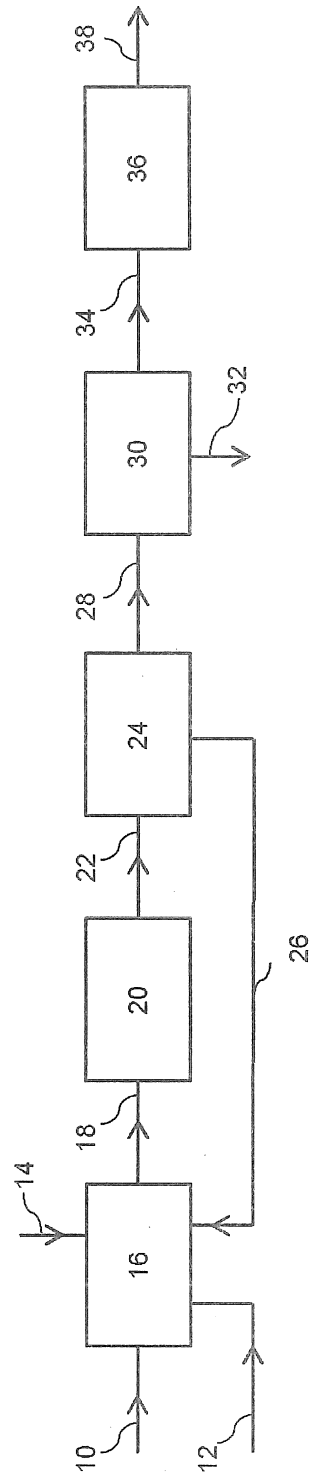
Yêu cầu bảo hộ

1. Quy trình sản xuất hydro bao gồm các bước: (a) tạo khí tổng hợp bao gồm hydro, cacbon monoxit, cacbon đioxit và hơi nước trong thiết bị tạo khí tổng hợp; (b) tăng hàm lượng hydro của khí tổng hợp và giảm hàm lượng cacbon monoxit bằng cách đưa nó vào một hoặc nhiều giai đoạn dịch chuyển khí than ướt trong bộ dịch chuyển khí than ướt, trong đó bộ dịch chuyển khí than ướt bao gồm giai đoạn dịch chuyển nhiệt độ trung bình hoặc dịch chuyển đẳng nhiệt, để cung cấp khí được làm giàu hydro, (c) làm nguội khí được làm giàu hydro và phân tách nước ngưng tụ từ đó, (d) chuyển khí đã được làm giàu hydro đã khử nước thu được sang thiết bị tách cacbon đioxit để cung cấp dòng khí cacbon đioxit và dòng khí hydro, trong đó khí tổng hợp từ bước (a) được nạp mà không cần điều chỉnh hàm lượng cacbon monoxit vào lò phản ứng dịch chuyển khí than ướt, được hoạt động đoạn nhiệt hoặc làm nguội, ở nhiệt độ đầu vào trong khoảng 200 đến 280°C và nhiệt độ đầu ra dưới 360°C, và chứa chất xúc tác bao gồm 30 đến 70% khối lượng của đồng, được biểu thị bằng CuO, kết hợp với kẽm oxit, nhôm oxit và silica, chất xúc tác này có hàm lượng silica, được biểu thị bằng SiO₂, trong khoảng từ 0,1 đến 5,0% khối lượng.
2. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình tạo khí tổng hợp bao gồm một hoặc nhiều bước được chọn từ bước reforming sơ cấp đoạn nhiệt, bước reforming hơi nước xúc tác trong lò reforming được đốt hoặc tăng nhiệt khí, bước reforming tự điều nhiệt và quy trình oxy hóa một phần xúc tác, áp dụng cho hydrocarbon ở thể khí hoặc hóa hơi như khí tự nhiên, naphta hoặc khí thải của nhà máy tinh luyện.
3. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình tạo khí tổng hợp bao gồm quy trình oxy hóa hoặc khí hóa một phần không xúc tác của nguyên liệu cấp chứa cacbon như than, sinh khối hoặc chất thải đô thị, sau đó tùy chọn một hoặc nhiều giai đoạn reforming hơi nước xúc tác hoặc reforming tự điều nhiệt.
4. Quy trình theo điểm 1 hoặc điểm 2, trong đó thiết bị tạo khí tổng hợp bao gồm lò reforming tự điều nhiệt, được nạp khí tổng hợp đã chuyển hóa thu được từ lò

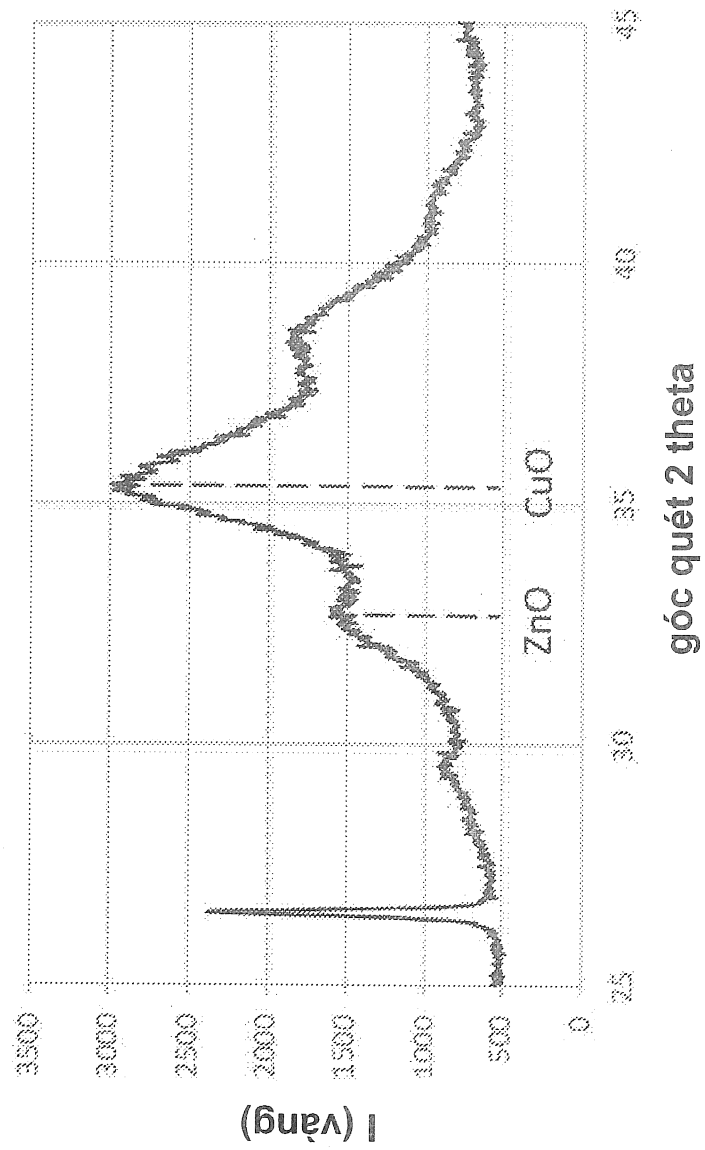
refominh sơ bộ đoạn nhiệt dòng lên, lò refominh hơi nước được đốt hoặc lò refominh được tăng nhiệt khí.

5. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó hàm lượng hydro của khí tổng hợp được nạp vào lò phản ứng dịch chuyển khí than ướt, dựa trên khí than ướt, nằm trong khoảng 30-50% thể tích và hàm lượng cacbon monoxit của khí tổng hợp được nạp vào lò phản ứng dịch chuyển khí than ướt, dựa trên khí than ướt, nằm trong khoảng 6-20% thể tích.
6. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó bộ dịch chuyển khí than ướt bao gồm giai đoạn dịch chuyển đẳng nhiệt, và tùy chọn là giai đoạn dịch chuyển nhiệt độ thấp dòng xuống.
7. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó chất xúc tác có hàm lượng đồng, được biểu thị bằng CuO, trong khoảng từ 45 đến 65% khối lượng.
8. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, trong đó chất xúc tác có hàm lượng kẽm, được biểu thị bằng ZnO, trong khoảng 20-50% khối lượng, tốt nhất là 20-40% khối lượng,
9. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8, trong đó chất xúc tác có hàm lượng nhôm, được biểu thị bằng Al_2O_3 , trong khoảng 5-40% khối lượng, tốt nhất là 8-25% khối lượng.
10. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 9, trong đó chất xúc tác có một hoặc nhiều oxit kim loại của chất tăng xúc tác, được chọn từ các oxit gồm Mg, Co, Mn, V, Ti, Zr hoặc đất hiếm, hiện diện ở lượng trong khoảng 0,1-5% khối lượng.
11. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 10, trong đó chất xúc tác có hàm lượng silica, được biểu thị bằng SiO_2 , trong khoảng từ 0,1 đến 2,0% khối lượng, tốt nhất là 0,2-1,0% khối lượng.

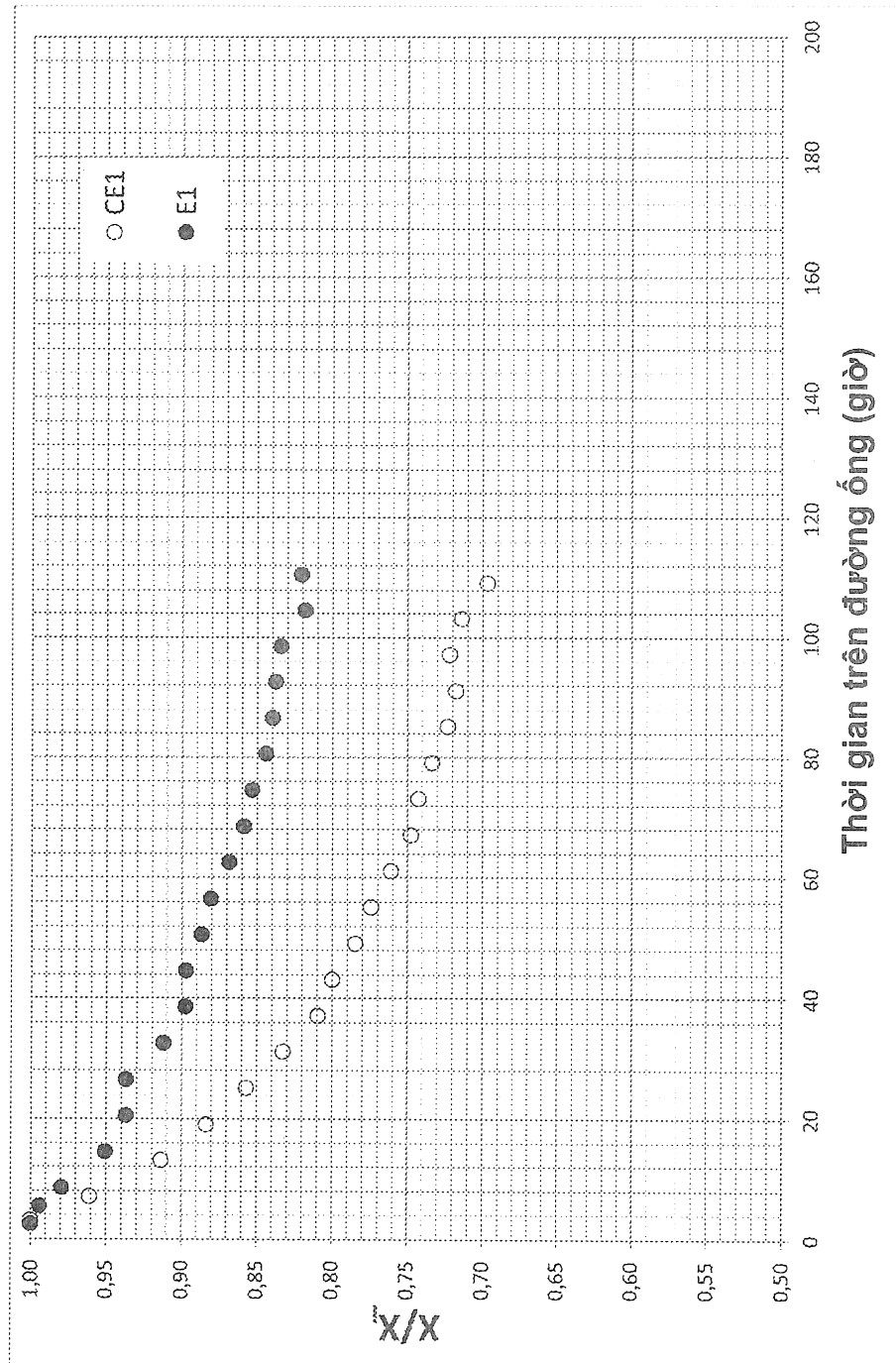
12. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 11, trong đó giai đoạn loại bỏ cacbon đioxit được thực hiện bằng cách sử dụng hệ thống rửa vật lý hoặc hệ thống rửa phản ứng, tốt nhất là hệ thống rửa phản ứng, đặc biệt là hệ thống rửa bằng amin.
13. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 12, trong đó một hoặc nhiều dòng trong thiết bị loại bỏ cacbon đioxit được gia nhiệt trong quá trình trao đổi nhiệt với dòng khí được làm giàu hydro.
14. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 13, trong đó quy trình này còn bao gồm bước chuyển dòng khí hydro đến thiết bị tinh chế để tạo ra khí hydro tinh khiết.
15. Quy trình theo điểm 14, trong đó thiết bị tinh chế là thiết bị hấp phụ áp suất chuyển đổi hoặc thiết bị hấp phụ nhiệt chuyển đổi, tốt nhất là thiết bị hấp phụ áp suất chuyển đổi.



Hình 1



Hình 2



Hình 3