



(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) 
1-0021172

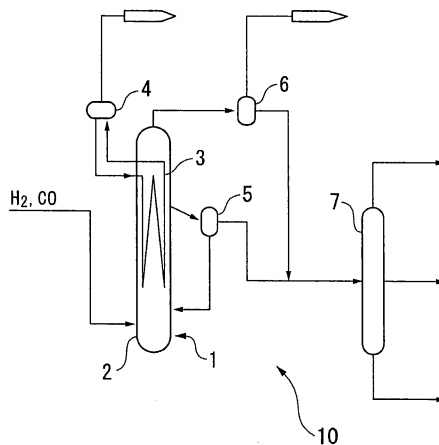
(51)⁷ **B01J 21/00, C07C 27/00, C10G 2/00, B01J** (13) **B**
21/06, 23/00, 23/75, 35/00, 37/18, 21/08

-
- (21) 1-2013-03174 (22) 14.03.2012
(86) PCT/JP2012/056567 14.03.2012 (87) WO2012/132905A1 04.10.2012
(30) 2011-079049 31.03.2011 JP
(45) 25.06.2019 375 (43) 27.01.2014 310
(73) 1. Japan Oil, Gas and Metals National Corporation (JP)
2-10-1, Toranomon, Minato-ku, Tokyo 105-0001 Japan
2. INPEX CORPORATION (JP)
5-3-1, Akasaka, Minato-ku, Tokyo 107-6332 Japan
3. JX Nippon Oil & Energy Corporation (JP)
6-3, Otemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8162 Japan
4. Japan Petroleum Exploration Co., Ltd. (JP)
7-12, Marunouchi 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-0005 Japan
5. COSMO OIL CO., LTD. (JP)
1-1-1, Shibaura, Minato-ku, Tokyo 105-8528 Japan
6. NIPPON STEEL & SUMIKIN ENGINEERING CO., LTD. (JP)
5-1, Osaki 1-chome, Shinagawa-ku, Tokyo 141-8604 Japan
(72) NAGAYASU Yoshiyuki (JP), ONO Hideki (JP), HAYASAKA Kazuaki (JP),
YOKOI Mayumi (JP)
(74) Công ty TNHH một thành viên Sở hữu trí tuệ VCCI (VCCI-IP CO.,LTD)
-

(54) **CHẤT XÚC TÁC PHẢN ỨNG TỔNG HỢP FISCHER-TROPSCH HOẠT HÓA**

(57) Sáng chế đề cập đến chất xúc tác phản ứng tổng hợp Fischer-Tropsch bao gồm chất mang xúc tác chứa silic oxit, và zircon oxit với lượng nằm trong khoảng từ 0,5% đến 14% khối lượng, tính theo khối lượng chất mang xúc tác, và coban kim loại và coban oxit được mang trên chất mang xúc tác với lượng tương đương với từ 10% đến 40% khối lượng của tricoban tetroxit, tính theo khối lượng chất xúc tác, trong đó mức độ khử của các nguyên tử coban nằm trong khoảng từ 75% đến 93%, và lượng hấp thụ khí hydro trên một đơn vị khối lượng của chất xúc tác ở 100°C nằm trong khoảng từ 0,40ml/g đến 1,0ml/g.

HƠI TRUNG ÁP



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập tới chất xúc tác hoạt hóa được sử dụng trong phản ứng tổng hợp Fischer-Tropsch, và phương pháp sản xuất hydrocacbon mà sử dụng chất xúc tác này.

Đơn này xin hưởng quyền ưu tiên trên cơ sở Đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số 2011-079049, nộp ngày 31/03/2011, nội dung của nó được kết hợp vào đây bằng cách viện dẫn.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong những năm gần đây, các quy định liên quan đến phân đoạn lưu huỳnh và phân đoạn hydrocacbon thơm trong nhiên liệu lỏng như xăng và dầu gazoin đã nhanh chóng trở nên nghiêm ngặt hơn. Do đó, quy trình sản xuất các nhiên liệu lỏng sạch thân thiện với môi trường có hàm lượng lưu huỳnh thấp và hàm lượng hydrocacbon thơm thấp đã trở nên cần thiết. Một phương pháp để sản xuất các loại nhiên liệu sạch này là phương pháp sử dụng chất xúc tác tổng hợp Fischer-Tropsch (sau đây được viết tắt là "phản ứng tổng hợp FT") trong đó cacbon monoxit được khử nhờ sử dụng hydro (sau đây phương pháp này được gọi là "phương pháp tổng hợp FT").

Chất xúc tác được sử dụng trong phản ứng tổng hợp FT (sau đây được gọi là "chất xúc tác tổng hợp FT") nói chung là chất xúc tác trong đó kim loại hoạt tính như sắt, coban hoặc ruteni, và đặc biệt là coban, được mang trên oxit vô cơ xốp như silic oxit hoặc nhôm oxit.

Chất xúc tác tổng hợp FT nêu trên nói chung được chuẩn bị theo cách được mô tả dưới đây. Tức là, hợp chất coban như coban nitrat trước hết được mang trên chất mang xúc tác tạo bởi oxit vô cơ xốp như silic oxit hoặc nhôm oxit bằng phương pháp tẩm mà sử dụng dung dịch nước của hợp chất coban. Sau

đó, sản phẩm thu được được sấy khô và nung, tạo thành chất xúc tác tổng hợp FT trong đó coban oxit được mang trên chất mang xúc tác oxit vô cơ xốp. Để đảm bảo rằng chất xúc tác thu được theo cách này thể hiện đầy đủ hoạt tính đối với phản ứng tổng hợp FT, chất xúc tác cần được khử trong môi trường khử chứa khí hydro hoặc tương tự để chuyển hóa các nguyên tử coban của kim loại hoạt tính từ trạng thái oxit sang trạng thái kim loại. Trong phần mô tả, chất xúc tác tổng hợp FT mà đã hoạt hóa bằng loại xử lý khử này được gọi là "chất xúc tác phản ứng tổng hợp Fischer-Tropsch hoạt hóa" mà sau đây cũng được viết tắt là "chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa").

Để có thể sản xuất thương mại các hydrocacbon được sử dụng trong nhiên liệu và tương tự nhờ sử dụng phương pháp tổng hợp FT, sự phát triển các chất xúc tác tổng hợp FT hoạt tính cao là cần thiết, và một số cải thiện được thực hiện đối với các chất xúc tác tạo bởi coban được mang trên oxit vô cơ xốp.

Để tăng cường hoạt tính của chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa, người ta thường cho rằng khi chất xúc tác tổng hợp FT được tiến hành xử lý khử, việc khử phải được tiến hành sao cho các nguyên tử coban mà đóng vai trò là kim loại hoạt tính được chuyển hóa từ trạng thái oxit sang trạng thái trong đó tỷ lệ của các nguyên tử coban ở trạng thái kim loại so với tổng lượng các nguyên tử coban (tức là, mức độ khử) đã được tăng một cách thỏa đáng, và các hạt coban kim loại được tạo ra bằng cách khử phải tồn tại ở trạng thái phân tán cao, tức là, sự kết tụ của các hạt coban kim loại cần được hạn chế sao cho coban kim loại tồn tại dưới dạng các hạt rất mịn.

Ví dụ, đã có báo cáo rằng nhờ sử dụng chất mang xúc tác trong đó oxit của zircon hoặc titan được mang trên oxit vô cơ xốp như silic oxit hoặc nhôm oxit, hoạt tính xúc tác có thể được tăng lên (ví dụ, xem tài liệu sáng chế 1). Người ta cho rằng việc tăng hoạt tính là do sự hoạt động của oxit của zircon hoặc titan được mang trên chất mang xúc tác gây ra sự tăng mức độ phân tán của các hạt coban kim loại.

Ngoài ra, cũng đã có báo cáo rằng nhờ sử dụng chất mang xúc tác trong đó màng mỏng của oxit của zircon hoặc titan đã được mang trên oxit vô cơ xốp như silic oxit hoặc nhôm oxit, hoạt tính xúc tác có thể được tăng lên thậm chí hơn nữa, và chất xúc tác tổng hợp FT thu được thể hiện khả năng phát triển mạch tuyệt vời trong phản ứng tổng hợp FT (ví dụ, xem tài liệu sáng chế 2).

Tuy nhiên, trong các phương pháp trong đó oxit của zircon hoặc titan được mang trên oxit vô cơ xốp như silic oxit hoặc nhôm oxit, mặc dù thu được sự cải thiện sự phân tán các hạt coban kim loại, việc gia tăng mức độ khử của các nguyên tử coban là khó khăn. Để làm tăng mức độ khử của các nguyên tử coban, nhiệt độ trong khi xử lý khử chất xúc tác nói chung cần được tăng. Tuy nhiên, trong trường hợp này, việc tăng mức độ khử có xu hướng đi kèm với việc tăng mức độ kết tụ của các hạt coban kim loại và giảm mức độ phân tán của các hạt kim loại. Do đó, các cải thiện hơn nữa về hoạt tính đã tỏ ra là khó khăn.

Mặt khác, đã có báo cáo rằng trong chất xúc tác tổng hợp FT có cả coban và reni được mang trên chất xúc tác làm các kim loại hoạt tính, sự kết hợp của mức độ khử cao của các nguyên tử coban và mức độ phân tán tuyệt vời của các hạt kim loại có thể đạt được (ví dụ, xem tài liệu sáng chế 3). Tuy nhiên, reni là kim loại rất đắt tiền, và dẫn đến vấn đề tăng giá thành chất xúc tác cho phương pháp tổng hợp FT.

Do đó, đã có báo cáo rằng bằng cách bao gồm sacarit khi coban được mang trên chất mang xúc tác, nhờ vậy tăng cường khả năng phân tán của các hạt coban kim loại, sự kết hợp của mức độ khử cao của các nguyên tử coban và mức độ phân tán tuyệt vời của các hạt kim loại có thể đạt được ngay cả khi lượng reni được mang giảm đáng kể (ví dụ, xem tài liệu sáng chế 4).

Danh sách tài liệu trích dẫn

Tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản lần thứ nhất số Sho 59-102440

Tài liệu sáng chế 2: Công bố đơn quốc tế số WO 2005/099897

Tài liệu sáng chế 3: Patent Mỹ số 4,568,663

Tài liệu sáng chế 4: Bản dịch tiếng Nhật đã công bố của đơn PCT số 2002-501431

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề kỹ thuật cần được giải quyết bởi sáng chế

Tuy nhiên, trong kỹ thuật nêu trên trong đó sacarit được sử dụng làm tác nhân phân tán, để đạt được sự kết hợp của mức độ khử cao của các nguyên tử coban và mức độ phân tán tuyệt vời của các hạt kim loại, và tạo ra chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa có mức độ hoạt tính cao, reni vẫn cần phải được mang trên chất xúc tác, mặc dù ở lượng giảm. Do đó, vẫn còn vấn đề tăng giá thành chất xúc tác, và hơn nữa việc giảm giá thành chất xúc tác là điều mong muốn.

Sáng chế đã được phát triển đối với vấn đề nêu trên đi kèm với kỹ thuật thông thường, và mục đích của sáng chế là đề xuất chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa mà thể hiện hoạt tính phản ứng tuyệt vời mà không sử dụng các kim loại đắt tiền như reni, và phương pháp sản xuất các hydrocacbon sử dụng chất xúc tác này.

Phương tiện giải quyết vấn đề

Nhờ quá trình nghiên cứu sâu rộng để đạt được mục đích trên, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa có thành phần và cấu trúc cụ thể thể hiện các hoạt tính tuyệt vời đối với phản ứng tổng hợp FT, và loại chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa này có thể thu được bằng cách sử dụng phương pháp sản xuất cụ thể, và do đó có thể hoàn thành sáng chế.

Nói cách khác, chất xúc tác phản ứng tổng hợp Fischer-Tropsch hoạt hóa theo sáng chế bao gồm chất mang xúc tác chứa silic oxit và ziricon oxit với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 14% khối lượng tính theo khối lượng chất mang xúc tác, và coban kim loại và coban oxit được mang trên chất mang xúc

tác với lượng tương đương với 10 đến 40% khối lượng của tricoban tetroxit tính theo khối lượng chất xúc tác, trong đó

mức độ khử của các nguyên tử coban, được thể hiện bởi công thức (1) được thể hiện dưới đây, nằm trong khoảng từ 75 đến 93%, và

lượng hấp thụ khí hydro trên một đơn vị khối lượng của chất xúc tác ở 100°C là nằm trong khoảng từ 0,40 đến 1,0 ml/g.

$$\text{Mức độ khử của các nguyên tử coban (\%)} = \frac{100 \times [\text{khối lượng của các nguyên tử coban kim loại}]}{\text{Tổng khối lượng của tất cả các nguyên tử coban}} \dots (1)$$

Việc đo mức độ khử của các nguyên tử coban được thực hiện nhờ sử dụng phương pháp mà sử dụng phương pháp đo TPR (Temperature Programmed Reduction- Khử với nhiệt độ được lập trình), được mô tả chi tiết dưới đây. Ngoài ra, thuật ngữ "chất xúc tác" được sử dụng làm cơ sở cho lượng coban được mang và mức độ hấp thụ khí hydro chỉ chất xúc tác tổng hợp FT khi các nguyên tử coban đều ở trạng thái oxit, tức là, chất xúc tác tổng hợp FT trước khi hoạt hóa bằng cách xử lý khử trong phương pháp sản xuất nêu dưới đây.

Chất xúc tác phản ứng tổng hợp Fischer-Tropsch hoạt hóa theo sáng chế có lượng hấp thụ khí hydro cao trên một đơn vị khối lượng của chất xúc tác và chứa các hạt coban kim loại được phân tán kỹ, và do đó thể hiện hoạt tính tuyệt vời đối với phản ứng tổng hợp FT mặc dù mức độ khử của các nguyên tử coban được thể hiện bởi công thức (1) nêu trên không đặc biệt cao.

Trong chất xúc tác phản ứng tổng hợp Fischer-Tropsch của sáng chế, lượng hấp thụ khí hydro trên một đơn vị khối lượng của coban kim loại ở 100°C có thể nằm trong khoảng từ 3,4 đến 5,0 ml/g.

Nhờ đảm bảo rằng chất xúc tác phản ứng tổng hợp Fischer-Tropsch của sáng chế thỏa mãn các yêu cầu về cấu trúc nêu trên, có thể đạt được hoạt tính thậm chí tốt hơn đối với phản ứng tổng hợp FT.

Trong chất xúc tác phản ứng tổng hợp Fischer-Tropsch của sáng chế, giá trị thu được bằng cách nhân mức độ khử nêu trên của các nguyên tử coban với lượng hấp thụ khí hydro trên một đơn vị khối lượng nêu trên của coban kim loại ở 100°C có thể nằm trong khoảng từ 290 đến 350.

Nhờ đảm bảo rằng chất xúc tác phản ứng tổng hợp Fischer-Tropsch của sáng chế thỏa mãn các yêu cầu nêu trên về thành phần, có thể đạt được hoạt tính thậm chí tốt hơn đối với phản ứng tổng hợp FT.

Phương pháp sản xuất hydrocarbon theo sáng chế bao gồm bước cho nguyên liệu chứa khí cacbon monoxit và khí hydro vào phản ứng tổng hợp Fischer-Tropsch với sự có mặt của chất xúc tác phản ứng tổng hợp Fischer-Tropsch hoạt hóa nêu trên theo sáng chế.

Bởi vì phương pháp sản xuất hydrocarbon theo sáng chế sử dụng chất xúc tác tổng hợp FT hoạt tính cao nêu trên, có thể sản xuất các hydrocarbon với hiệu quả cao.

Hiệu quả của sáng chế

Sáng chế đề xuất chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa thể hiện hoạt tính phản ứng tuyệt vời mà không sử dụng các kim loại đắt tiền như reni, và cũng đề xuất phương pháp sản xuất hydrocarbon trong đó sử dụng chất xúc tác này, các hydrocarbon được sử dụng trong dầu nhiên liệu và tương tự có thể được sản xuất với hiệu quả cao.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là hình vẽ sơ lược minh họa một ví dụ về hệ thống tổng hợp FT, được sử dụng trong phương pháp sản xuất hydrocarbon theo sáng chế, và bao gồm bình phản ứng cột bọt huyền phù là bộ phận chính.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế được mô tả chi tiết dưới đây dựa vào phương án ưu tiên. Trong bản mô tả này, trừ khi được trình bày theo cách khác, hoạt tính của chất xúc tác

tổng hợp FT hoạt hóa (chất xúc tác phản ứng tổng hợp Fischer-Tropsch hoạt hóa) đối với phản ứng tổng hợp FT là để chỉ tốc độ chuyển hóa của cacbon monoxit trong giai đoạn đầu của phản ứng.

Trước tiên là phần mô tả về phương pháp sản xuất chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa theo sáng chế.

Đầu tiên, chất mang xúc tác được chuẩn bị. Không có giới hạn cụ thể đối với các hạt chứa silic oxit được sử dụng trong phương pháp sản xuất chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa theo phương án này, và các ví dụ bao gồm các hạt silic oxit, và các hạt silic oxit mà chứa một lượng nhỏ oxit vô cơ như nhôm oxit, bo oxit, titan oxit hoặc magie oxit, và/hoặc thành phần kim loại như kim loại kiềm, kim loại kiềm thổ hoặc hafni hoặc tương tự. Trong số đó, các hạt silic oxit được ưu tiên. Ngoài ra, mặc dù không có giới hạn cụ thể về đặc tính của các hạt chứa silic oxit, diện tích bề mặt riêng được đo bởi phương pháp hấp thụ nitơ tốt hơn là nằm trong khoảng từ 100 đến 500 m²/g, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 200 đến 400 m²/g. Ngoài ra, cỡ lỗ trung bình trong các hạt chứa silic oxit, được đo bởi phương pháp hấp thụ nitơ, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 8 đến 20 nm, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 10 đến 18 nm, và còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 11 đến 16 nm. Hơn nữa, mặc dù không có giới hạn cụ thể về hình dạng của các hạt chứa silic oxit, nếu xét đến khả năng áp dụng trong thực tế, thì các loại hình dạng hạt mà thường được sử dụng trong thiết bị tinh chế dầu mỏ hoặc thiết bị hóa dầu, bao gồm các hạt hình cầu, các hạt hình trụ tròn, và các hạt hình trụ có mặt cắt ngang cải biến có dạng cỏ ba lá hoặc bốn lá, được ưu tiên. Hơn nữa, mặc dù không có giới hạn cụ thể về cỡ hạt, từ quan điểm thực tế, tốt hơn là cỡ nêu trên nằm trong khoảng từ 10 µm đến 10 mm. Nếu chất xúc tác được sử dụng trong bình phản ứng cột bột huyền phù, mà là lý tưởng để thực hiện phản ứng tổng hợp FT, thì từ quan điểm đảm bảo độ lỏng có lợi của chất xúc tác, tốt hơn là chất xúc tác được tạo bởi các hạt hình cầu, và cỡ hạt trung bình tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 đến 300 µm, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 30 đến 150 µm.

Trong phương pháp sản xuất chất xúc tác tổng hợp Fischer-Tropsch hoạt hóa theo sáng chế, các hạt chứa silic oxit nêu trên đầu tiên được tiến hành xử lý sơ bộ bằng cách nhúng các hạt vào nước hoặc dung dịch nước chứa axit để loại bỏ bọt khí bất kỳ tồn tại trong các lỗ trống của hạt. Nước được ưu tiên là nước trao đổi ion hoặc nước cất. Ngoài ra, dung dịch nước chứa axit chỉ dung dịch nước của axit vô cơ như axit nitric, axit clohydric hoặc axit sulfuric, hoặc axit hữu cơ như axit formic, axit axetic hoặc axit xitric. Độ PH của dung dịch nước chứa axit tốt hơn là nằm trong khoảng từ 5 đến 7, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 6 đến 7. Nếu độ PH nhỏ hơn 5, thì trong khi mang hợp chất ziricon trên chất mang xúc tác mà được thực hiện sau khi xử lý sơ bộ, nồng độ của dung dịch hợp chất ziricon được sử dụng trong khi mang lượng cần thiết hợp chất ziricon cần được tăng lên, điều này là không mong muốn về mặt kinh tế.

Để loại bỏ các bọt khí tồn tại bên trong các lỗ xốp của các hạt chứa silic oxit trong khi nhúng trong nước hoặc dung dịch nước chứa axit (sau đây cũng được gọi là "chất lỏng xử lý sơ bộ"), chất lỏng xử lý sơ bộ có thể được để yên, nhưng để loại bỏ hữu hiệu hơn các bọt khí, phương pháp trong đó chất lỏng xử lý sơ bộ được khuấy, phương pháp trong đó chất lỏng xử lý sơ bộ được rung, phương pháp trong đó việc khử khí được thực hiện với chất lỏng xử lý sơ bộ dưới áp suất khử, hoặc phương pháp trong đó chất lỏng xử lý sơ bộ được chiếu siêu âm được ưu tiên. Trong số các phương pháp đó, phương pháp trong đó chất lỏng xử lý sơ bộ chiếu siêu âm làm loại bỏ một cách đảm bảo các bọt khí trong khoảng thời gian ngắn, và do đó được ưu tiên. Việc chiếu siêu âm có thể được thực hiện trong khoảng thời gian từ 1 phút đến vài giờ.

Tiếp theo, hợp chất ziricon được mang trên các hạt chứa silic oxit được ưu tiên. Tốt hơn nếu quy trình mang này được thực hiện bằng cách loại bỏ chất lỏng xử lý sơ bộ nổi trên mặt, bổ sung dung dịch của hợp chất ziricon vào thùng chứa đang chứa các hạt chứa silic oxit, và sau đó sử dụng phương pháp được gọi là hấp thụ cân bằng để hấp thụ hợp chất ziricon vào các hạt chứa silic oxit.

Các ví dụ về các hợp chất có thể được sử dụng một cách có lợi làm hợp chất zircon trải qua quy trình mang bao gồm zircon oxyclorea (ZrOCl_2), zircon hydroxy oxyclorea ($\text{ZrO}(\text{OH})\text{Cl}$), zirconyl sulfat (ZrOSO_4), zirconyl nitrat ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$), zirconyl axetat ($\text{ZrO}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$) và amoni tricarbonatoziriconat ($(\text{NH}_4)_2\text{ZrO}(\text{CO}_3)_2$). Trong số các hợp chất này, zirconyl axetat và amoni tricarbonatoziriconat được ưu tiên hơn, và amoni tricarbonatoziriconat được đặc biệt mong muốn. Dung môi được sử dụng trong dung dịch hợp chất zircon có thể là nước hoặc dung môi hữu cơ, nhưng nước được ưu tiên.

Lượng được bổ sung của dung dịch hợp chất zircon trong quy trình xử lý mang nêu trên (bao gồm nước hoặc dung dịch nước chứa axit được sử dụng trong xử lý sơ bộ) tốt hơn là đủ để ngâm hoàn toàn tổng khối lượng của các hạt chứa silic oxit, và tốt hơn là bằng ít nhất hai lần thể tích biểu kiến bị chiếm bởi các hạt chứa silic oxit. Ngoài ra, lượng hợp chất zircon được hòa tan trong dung dịch hợp chất zircon tốt hơn là dư đối với lượng zircon mà cần được mang trên các hạt chứa silic oxit. Nồng độ của dung dịch hợp chất zircon được ưu tiên điều chỉnh bằng cách đầu tiên xác định mối tương quan giữa nồng độ của dung dịch hợp chất zircon và lượng hấp thụ cân bằng của hợp chất zircon trên các hạt chứa silic oxit, và sau đó chọn lựa nồng độ mà tạo ra mức độ hấp thụ cân bằng bằng với lượng mong muốn của zircon được mang. Nồng độ của dung dịch hợp chất zircon nói chung là nằm trong khoảng từ xấp xỉ 0,03 đến 3 mol/L.

Mặc dù không có giới hạn cụ thể về nhiệt độ trong quy trình xử lý mang, nhiệt độ trong phòng hoặc nhiệt độ tương tự được ưu tiên. Không có giới hạn cụ thể về thời gian thực hiện quy trình xử lý mang, mà nó thay đổi tùy thuộc vào nhiệt độ này, nhưng tốt hơn là thời gian này dài hơn thời gian cần thiết để hấp thụ hợp chất zircon lên các hạt chứa silic oxit để đạt được sự cân bằng. Khi việc mang hợp chất zircon bằng cách hấp thụ được thực hiện ở nhiệt độ trong phòng, thời gian xấp xỉ một ngày được ưu tiên. Quy trình xử lý mang có thể được thực hiện có hoặc không có khuấy.

Lượng zircon được mang trên các hạt chứa silic oxit, tính theo khối lượng chất mang xúc tác được chuẩn bị (tức là, khối lượng kết hợp của các hạt chứa silic oxit và khối lượng của hợp chất zircon được mang trên các hạt) và được tính là lượng tương đương của zircon oxit, thường nằm trong khoảng từ 0,5 đến 14% khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 8% khối lượng, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 6% khối lượng. Nếu lượng zircon được mang này nhỏ hơn 0,5% khối lượng, thì hiệu quả đạt được bằng cách mang zircon oxit trên các hạt chứa silic oxit, tức là sự cải thiện hoạt tính của chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa, có xu hướng không thỏa mãn. Ngược lại, nếu lượng zircon được mang vượt quá 14% khối lượng, sau đó sự phân tán của các hạt coban kim loại trong chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa có xu hướng không thỏa mãn, và mức độ khử của các nguyên tử coban không có xu hướng tăng thỏa đáng, nghĩa là hoạt tính của chất xúc tác có xu hướng giảm.

Sau khi mang hợp chất zircon, dung dịch chứa hợp chất zircon được sử dụng trong quy trình xử lý mang, và các hạt chứa silic oxit có hợp chất zircon được mang trên đó được tách nhờ sử dụng kỹ thuật tách rắn-lỏng ví dụ như lọc. Sau khi tách, các hạt chứa silic oxit có hợp chất zircon được mang trên đó tốt hơn là được rửa bằng nước trao đổi ion hoặc nước cất hoặc tương tự cho đến khi nước rửa sau khi rửa có độ pH xấp xỉ 7. Tiếp theo, tốt hơn là các hạt chứa silic oxit có hợp chất zircon được mang trên đó được sấy. Không có giới hạn cụ thể về phương pháp sấy được sử dụng, và các phương pháp thích hợp bao gồm sấy nhờ nhiệt trong không khí mở, hoặc sấy và loại khí dưới áp suất khử. Việc sấy thường được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100 đến 140°C, và tốt hơn là ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 110 đến 130°C, trong khoảng thời gian từ 2 đến 24 giờ, và tốt hơn là từ 5 đến 12 giờ.

Tiếp theo, các hạt chứa silic oxit có hợp chất zircon được mang trên đó được tiến hành nung để chuyển hóa hợp chất zircon thành zircon oxit và thu được chất mang xúc tác. Không có giới hạn cụ thể về phương pháp nung, nhưng tốt hơn là việc nung được tiến hành trong môi trường chứa oxy phân tử, và tốt hơn nữa là trong môi trường không khí. Nhiệt độ nung thường nằm trong

khoảng từ 200 đến 600°C, và thời gian nung thường nằm trong khoảng từ 1 đến 10 giờ. Nếu nhiệt độ nung nhỏ hơn 200°C, thì hợp chất zircon được mang trên các hạt chứa silic oxit có xu hướng không được phân huỷ oxy hóa thỏa đáng, và do đó không được chuyển hóa một cách thỏa đáng thành zircon oxit. Ngược lại, nếu nhiệt độ nung vượt quá 600°C, thì không đạt được sự phân tán có lợi của các hạt coban kim loại trong chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa được tạo thành từ chất mang xúc tác thu được, và không đạt được sự cải thiện thỏa đáng về hoạt tính của chất xúc tác đối với phản ứng tổng hợp FT.

Trên chất mang xúc tác được chuẩn bị theo cách nêu trên và chứa zircon oxit được mang trên các hạt chứa silic oxit, cho rằng zircon oxit không kết tụ, mà đúng hơn là được mang dưới dạng màng mỏng đồng đều trên các bề mặt của các lỗ xốp của các hạt chứa silic oxit. Nhờ sử dụng chất mang xúc tác này, trong đó cho rằng zircon oxit được mang trên các hạt chứa silic oxit theo kết cấu màng mỏng nêu trên, việc mang coban trên chất mang xúc tác dưới dạng kim loại hoạt tính để chuẩn bị chất xúc tác tổng hợp FT, và sau đó khử chất xúc tác tổng hợp FT để tạo ra chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa, chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa có thể thu được mà có hoạt tính phản ứng tổng hợp FT tuyệt vời, và trong đó các hạt coban kim loại được phân tán kỹ càng.

Tiếp theo, coban mà đóng vai trò kim loại hoạt tính được mang trên chất mang xúc tác để chuẩn bị tiền chất của chất xúc tác. Hợp chất coban được sử dụng trong quy trình xử lý mang coban này. Không có giới hạn cụ thể về hợp chất coban được sử dụng để mang coban trên chất mang xúc tác, và các ví dụ về các hợp chất có thể được sử dụng bao gồm các muối của các oxit vô cơ và hữu cơ của coban và các phức chất coban. Các ví dụ cụ thể về hợp chất coban bao gồm coban nitrat, coban clorua, coban format, coban axetat, coban propionat, và coban axetylaxetonat. Trong số đó, coban nitrat được ưu tiên.

Lượng hợp chất coban được mang trên chất mang xúc tác, tức là lượng coban được mang, tính theo khối lượng chất xúc tác tổng hợp FT được chuẩn bị và được tính dưới dạng đương lượng của tricoban tetroxit, nằm trong khoảng từ

10 đến 40% khối lượng. Nếu lượng này nhỏ hơn 10% khối lượng, thì hoạt tính của chất xúc tác có xu hướng thiếu. Ngược lại, nếu lượng này vượt quá 40% khối lượng, thì sự kết tụ của các hạt coban kim loại có khả năng tăng lên trong chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa thu được, nghĩa là hoạt tính của chất xúc tác đối với phản ứng tổng hợp FT có xu hướng giảm. Không có giới hạn cụ thể về phương pháp được sử dụng để mang hợp chất coban, và ví dụ, phương pháp tẩm điển hình là phương pháp chớm thấm ướt (Incipient Wetness) có thể được sử dụng, trong đó dung dịch, và tốt hơn là dung dịch nước, của hợp chất coban nêu trên được sử dụng làm dung dịch tẩm.

Các kim loại khác ngoài coban có thể được mang trên chất mang xúc tác trong hỗn hợp với coban dưới dạng kim loại hoạt tính, bao gồm các kim loại khác mà thể hiện hoạt tính phản ứng tổng hợp FT như sắt hoặc ruteni, và các thành phần kim loại khác như reni và hafni mà đã biết là có các tác dụng cụ thể đối với việc cải thiện hoạt tính xúc tác, hạn chế sự giảm hoạt tính xúc tác theo thời gian, hoặc nâng cao khả năng phát triển mạch của hydrocacbon tạo thành. Tuy nhiên, nếu các kim loại rất đắt tiền như reni được mang trên chất mang xúc tác, thì giá thành của chất xúc tác thu được sẽ tăng lên, làm cho khó đạt được mục đích cụ thể của sáng chế, và do đó tốt hơn là các loại kim loại đắt tiền này hoặc là không được sử dụng, hoặc được sử dụng với lượng rất nhỏ.

Sau khi mang hợp chất coban trên chất mang xúc tác, việc sấy được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100 đến 150°C, và tốt hơn là 110 đến 130°C, trong khoảng thời gian từ 2 đến 24 giờ, và tốt hơn là từ xấp xỉ 5 đến 10 giờ, nhờ đó tạo thành tiền chất của chất xúc tác.

Tiếp theo, tiền chất của chất xúc tác được nung trong môi trường chứa oxy phân tử, và tốt hơn là môi trường không khí, ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 250 đến 600°C trong khoảng thời gian từ xấp xỉ 1 đến 10 giờ, nhờ vậy chuyển hóa hợp chất coban thành oxit của coban (coban oxit). Theo cách này, thu được chất xúc tác tổng hợp FT.

Chất xúc tác tổng hợp FT thu được theo cách này, có các nguyên tử coban ở trạng thái oxit, thể hiện hoạt tính tương đối thấp đối với phản ứng tổng hợp FT mà không cải biến thêm. Do đó, việc xử lý hoạt hóa được thực hiện bằng cách khử chất xúc tác tổng hợp FT này để chuyển hóa ít nhất một phần của coban oxit thành coban kim loại (coban kim loại), và chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa thu được có thể được sử dụng sau đó trong phản ứng tổng hợp FT. Nói cách khác, theo phương án này, bằng cách khử chất xúc tác tổng hợp FT nêu trên, chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa chứa cả coban kim loại và coban oxit được mang trên chất mang xúc tác nêu trên, tức là chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa theo một phương án của sáng chế, có thể được chuẩn bị.

Việc khử chất xúc tác tổng hợp FT tốt hơn là được thực hiện trong môi trường chứa khí hydro. Các ví dụ về môi trường chứa khí hydro này bao gồm môi trường khí hydro và môi trường khí chứa khí hydro được pha loãng bằng khí trơ như khí nitơ. Môi trường khí hydro được ưu tiên.

Nhiệt độ trong quá trình xử lý khử thường nằm trong khoảng từ 300 đến 380°C, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 330 đến 370°C. Nếu nhiệt độ này thấp hơn 300°C, thì khó có thể thu được mức độ khử cần thiết của các nguyên tử coban theo cách hữu hiệu. Ngược lại, nếu nhiệt độ này vượt quá 380°C, thì có xu hướng xảy ra sự kết tụ của các hạt coban kim loại được tạo ra bằng cách khử, dẫn tới làm giảm hoạt tính.

Thời gian xử lý khử thường được xác định theo nhiệt độ, nhưng cũng tùy thuộc vào kết cấu của thiết bị được sử dụng, và do đó không được định sẵn. Tuy nhiên, nói chung là thời gian nằm trong khoảng từ 1 đến 20 giờ, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 10 giờ. Ở đây, thuật ngữ "thời gian xử lý khử" chỉ thời gian từ thời điểm mà chất xúc tác đạt đến nhiệt độ định trước.

E ngại rằng chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa thu được theo cách nêu trên có thể mất hoạt tính khi tiếp xúc với không khí do sự oxy hóa của coban kim loại. Do đó, trong các trường hợp mà chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa có thể bị tiếp xúc với không khí, như các trường hợp mà thiết bị sản xuất chất xúc

tác và thiết bị thực hiện phương pháp tổng hợp FT nhờ sử dụng chất xúc tác là xa nhau và việc hoạt hóa chất xúc tác bằng cách khử được thực hiện trong thiết bị sản xuất chất xúc tác, tốt hơn là chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa được tiến hành xử lý làm ổn định, trước khi vận chuyển, điều này ngăn ngừa sự giảm hoạt tính của chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa nếu bị tiếp xúc với không khí. Các ví dụ cụ thể về việc xử lý làm ổn định này bao gồm phương pháp trong đó bề mặt ngoài của chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa được phủ bằng sáp hoặc tương tự để ngăn ngừa sự tiếp xúc với không khí, và phương pháp trong đó bề mặt ngoài của chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa được cho oxy hóa nhẹ, nhờ vậy tạo thành một lớp oxit giúp ngăn ngừa sự oxy hóa thêm khi tiếp xúc với không khí. Chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa theo sáng chế bao gồm chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa mà đã được tiến hành các phương pháp xử lý làm ổn định này.

Phương pháp nêu trên tạo ra chất xúc tác tổng hợp Fischer-Tropsch hoạt hóa theo phương án này.

Đối với chất xúc tác tổng hợp Fischer-Tropsch hoạt hóa theo phương án này, lượng hấp thụ khí hydro trên một đơn vị khối lượng của chất xúc tác ở 100°C tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,40 đến 1,0 ml/g, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,50 đến 0,85 ml/g. Lượng hấp thụ khí hydro này là chỉ báo về sự phân tán của các hạt coban kim loại có trong chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa, và giá trị của lượng này càng lớn chỉ ra rằng càng có nhiều khí hydro được hấp thụ lên bề mặt của các hạt coban kim loại, và dẫn đến là sự phân tán có lợi hơn nữa của các hạt coban kim loại.

Việc đo mức độ hấp thụ khí hydro ở 100°C đối với chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa theo phương án này được thực hiện theo cách được mô tả dưới đây, nhờ sử dụng thiết bị phân tích mức độ phân tán kim loại (BEL-METAL-3, được sản xuất bởi Bel Japan, Inc.). Đầu tiên, chất xúc tác cần được đo (chất xúc tác tổng hợp FT thu được sau khi mang hợp chất coban và nung, nhưng trước quá trình xử lý khử) được cân và được đặt trong thiết bị phân tích mức độ phân tán kim loại, và sau đó việc xử lý khử được thực hiện trong môi trường khí hydro

dưới cùng điều kiện như được sử dụng trong quá trình xử lý khử được sử dụng để sản xuất chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa. Mẫu thử chất xúc tác tổng hợp Fischer-Tropsch hoạt hóa được chuẩn bị bên trong thiết bị phân tích mức độ phân tán kim loại sau đó được làm mát đến nhiệt độ trong phòng, và sau đó gia nhiệt lần nữa đến nhiệt độ đo 100°C, khí hydro được hấp thụ lên chất xúc tác, và lượng khí hydro được hấp thụ được đo. Lượng khí hydro được hấp thụ được chia cho khối lượng của chất xúc tác tổng hợp FT được cân ban đầu để tính lượng hấp thụ khí hydro trên một đơn vị khối lượng của chất xúc tác.

Mức độ khử của các nguyên tử coban được chứa trong chất xúc tác tổng hợp Fischer-Tropsch hoạt hóa theo phương án này, tức là mức độ khử của các nguyên tử coban được thể hiện bởi công thức (1) dưới đây tốt hơn là nằm trong khoảng từ 75 đến 93%, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 80 đến 93%.

$$\text{Mức độ khử của các nguyên tử coban (\%)} = \frac{100 \times [\text{khối lượng của các nguyên tử coban kim loại}]}{\text{Tổng khối lượng của tất cả các nguyên tử coban}} \dots (1)$$

Nếu mức độ khử này nhỏ hơn 75%, thì hoạt tính của chất xúc tác tổng hợp Fischer-Tropsch hoạt hóa có xu hướng hạ thấp. Ngược lại, để thực hiện xử lý khử để tạo ra mức độ khử vượt quá 93%, cần phải xử lý ở nhiệt độ cao hoặc xử lý trong thời gian rất dài, nhưng nếu quá trình khử được thực hiện dưới các điều kiện như vậy, thì các hạt coban kim loại có trong chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa có xu hướng kết tụ, làm giảm hoạt tính xúc tác.

Mức độ khử của các nguyên tử coban có trong chất xúc tác tổng hợp Fischer-Tropsch hoạt hóa được đo theo cách mô tả dưới đây, sử dụng thiết bị đo TPR. Đầu tiên, chất xúc tác tổng hợp FT chưa được khử (trong đó các nguyên tử coban ở trạng thái oxit, mức độ khử: 0%) mà đóng vai trò mẫu chuẩn được tiến hành đo TPR sử dụng thiết bị đo TPR, và lượng khối lượng 18 (Mass 18) (H₂O) được tạo ra được đo. Trong các trường hợp mà chất xúc tác cần được đo là chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa mà đã qua xử lý làm ổn định, việc đo TPR của mẫu thử chất xúc tác được thực hiện nhờ sử dụng thiết bị đo TPR dưới các điều

kiện giống như các điều kiện được sử dụng cho chất xúc tác chưa được khử, và lượng khối lượng 18 được đo. Sau đó, mức độ khử của các nguyên tử coban được tính từ tỷ lệ giá trị khối lượng 18 đo được và giá trị khối lượng 18 thu được từ chất xúc tác chưa được khử. Mặt khác, nếu chất xúc tác cần được đo là chất xúc tác mà chưa qua xử lý làm ổn định, thì chất xúc tác tổng hợp FT cơ bản chưa được khử trước hết được tiến hành xử lý khử bên trong thiết bị đo TPR dưới các điều kiện khử tương ứng, và sau đó thiết bị đo được làm mát trong khi việc đo TPR được thực hiện. Sau đó, lượng khối lượng 18 được đo theo cách tương tự nêu trên, và mức độ khử của các nguyên tử coban được tính toán từ tỷ lệ giữa giá trị đo được và giá trị đối với mẫu chuẩn.

Trong chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa theo phương án này, lượng hấp thụ khí hydro trên một đơn vị khối lượng của coban kim loại ở 100°C tốt hơn là nằm trong khoảng từ 3,4 đến 5,0 ml/g. Bằng cách sử dụng loại cấu trúc này, chất xúc tác có thể thể hiện mức độ hoạt tính tổng hợp FT thậm chí cao hơn.

Lượng hấp thụ khí hydro trên một đơn vị khối lượng của coban kim loại ở 100°C được tính bằng cách chia lượng hấp thụ khí hydro trên một đơn vị khối lượng của chất xúc tác ở 100°C nêu trên cho khối lượng của coban kim loại (coban kim loại được khử) có trong mỗi đơn vị khối lượng của chất xúc tác. Khối lượng của coban kim loại có trong mỗi đơn vị khối lượng của chất xúc tác được tính bằng cách nhân khối lượng của Co_3O_4 được mang trên một đơn vị khối lượng của chất xúc tác với mức độ khử của các nguyên tử coban.

Trong chất xúc tác phản ứng tổng hợp Fischer-Tropsch theo phương án này, giá trị thu được bằng cách nhân mức độ khử nêu trên của các nguyên tử coban cho lượng hấp thụ khí hydro trên một đơn vị khối lượng của coban kim loại ở 100°C nêu trên tốt hơn là nằm trong khoảng từ 290 đến 350, và nhờ sử dụng loại cấu trúc này, chất xúc tác có thể thể hiện mức độ hoạt tính tổng hợp FT thậm chí cao hơn.

Như được mô tả ở trên, thông thường, thấy rằng để chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa thể hiện mức độ hoạt tính cao đối với phản ứng tổng hợp FT, mức

độ khử của các nguyên tử coban cần phải cao và sự phân tán của các nguyên tử coban kim loại cần phải tốt. Tuy nhiên, trong chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa thu được theo phương án này, mặc dù sự phân tán của các hạt coban kim loại, như được chỉ báo bởi mức độ hấp thụ khí hydro, là cực kỳ tốt, mức độ khử của các nguyên tử coban không đặc biệt cao so với các kỹ thuật thông thường. Theo phương án này, bằng cách mang hợp chất ziricon trên các hạt chứa silic oxit trong các điều kiện nhất định, và sau đó nung sản phẩm thu được, chất mang xúc tác thu được trong đó một lượng lớn ziricon oxit được mang một cách đồng đều, và ở dạng màng mỏng, trên các hạt chứa silic oxit, và tiếp theo bằng cách mang hợp chất coban trên chất mang xúc tác này, thực hiện việc nung để thu được chất xúc tác tổng hợp FT, và sau đó thực hiện xử lý khử trong các điều kiện nhiệt độ cụ thể, thu được chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa. Mặc dù chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa thu được nhờ sử dụng phương pháp loại này không có mức độ khử đặc biệt cao đối với các nguyên tử coban so với chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa thu được nhờ sử dụng các kỹ thuật thông thường, các tác giả sáng chế dự đoán rằng bởi vì sự phân tán của các nguyên tử coban kim loại là cực kỳ tốt, chất xúc tác này có khả năng thể hiện hoạt tính tuyệt vời đối với phản ứng tổng hợp FT.

Không có giới hạn cụ thể về phương pháp sản xuất hydrocacbon bằng cách cho nguyên liệu chứa khí cacbon monoxit và khí hydro tiến hành phản ứng tổng hợp Fischer-Tropsch với sự có mặt của chất xúc tác phản ứng tổng hợp Fischer-Tropsch hoạt hóa theo phương án này, và các ví dụ về các phương pháp mà có thể được sử dụng một cách có lợi bao gồm phương pháp trong đó phản ứng tổng hợp FT được thực hiện bằng chất xúc tác được nạp vào thiết bị phản ứng tầng cố định, và phương pháp sử dụng thiết bị phản ứng tầng huyền phù sử dụng huyền phù đặc chất xúc tác được chuẩn bị bằng cách tạo huyền phù chất xúc tác trong dầu hydrocacbon.

Phương pháp sản xuất hydrocacbon sử dụng chất xúc tác tổng hợp Fischer-Tropsch hoạt hóa theo phương án này được mô tả dưới đây nhờ sử dụng một ví dụ sử dụng thiết bị phản ứng tầng huyền phù.

Hệ thống tổng hợp FT 10 được thể hiện trên Fig.1, chứa bình phản ứng cột bọt huyền phù 1 là bộ phận chính, có thể được sử dụng làm thiết bị phản ứng. Bình phản ứng cột bọt huyền phù 1 được sử dụng để tổng hợp các hợp chất hydrocacbon từ khí tổng hợp sử dụng phản ứng tổng hợp FT, và bao gồm cột phản ứng 2 và đường ống làm mát 3. Cột phản ứng 2 là thùng chứa gần như hình trụ tròn làm bằng kim loại, bên trong chứa huyền phù đặc được chuẩn bị bằng cách tạo huyền phù chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa thu được theo phương án nêu trên trong dầu hydrocacbon mà là chất lỏng ở nhiệt độ phản ứng (thường là dầu hydrocacbon được tạo ra bằng phản ứng tổng hợp FT trong cùng thiết bị phản ứng). Khí hỗn hợp chứa khí cacbon monoxit và khí hydro (thường là khí tổng hợp thu được bằng cách reforming các hydrocacbon của khí thiên nhiên hoặc tương tự) được đưa vào trong cột phản ứng 2 từ vị trí gần đáy cột. Khí hỗn hợp tạo thành các bọt khí mà hòa tan dần vào trong dầu hydrocacbon trong khi chúng nâng lên bên trong cột, và được chuyển hóa thành các hydrocacbon bằng cách tiếp xúc với chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa.

Nói cách khác, khí cacbon monoxit và khí hydro có trong khí hỗn hợp hòa tan trong dầu hydrocacbon lỏng, và sau đó trải qua phản ứng với nhau khi tiếp xúc với các hạt chất xúc tác, do đó tạo thành các hợp chất hydrocacbon (phản ứng tổng hợp FT). Ngoài ra, bởi vì khí hỗn hợp tạo thành các bọt khí mà nâng lên bên trong cột phản ứng 2, hành trình nâng lên (nâng bằng không khí) được tạo ra bên trong huyền phù đặc chất xúc tác bên trong cột phản ứng 2. Việc nâng bằng không khí này làm tuần hoàn huyền phù đặc chất xúc tác. Các khí hỗn hợp chưa phản ứng chạm tới đỉnh bên trong cột phản ứng 2 được xả ra từ đỉnh cột phản ứng 2 và được cấp vào thiết bị tách khí-lỏng 6.

Trong thiết bị tách khí-lỏng 6, nước mà được gia nhiệt bằng cách cho đi qua đường ống làm mát 3 được bố trí bên trong cột phản ứng 2 được tách thành hơi nước (hơi trung áp) và nước lỏng.

Thiết bị tách 5 được nối với vùng giữa của cột phản ứng 2, và tách các hạt chất xúc tác và các sản phẩm hydrocacbon lỏng từ huyền phù đặc chất xúc tác.

Thiết bị tách khí-lỏng 6 được nối với đỉnh của cột phản ứng 2, và làm mát khí xả ra từ cột phản ứng 2, mà chứa khí hỗn hợp chưa phản ứng và các hydrocacbon nhẹ được tạo ra bằng phản ứng tổng hợp FT mà thoát ra ở trạng thái khí dưới các điều kiện bên trong cột phản ứng 2, nhờ vậy thực hiện tách khí-lỏng cho khí được xả ra thành phần hydrocacbon lỏng và thành phần khí chứa khí tổng hợp chưa phản ứng và các hydrocacbon dạng khí có 4 nguyên tử cacbon hoặc ít hơn.

Trong thiết bị cất phân đoạn 7, các hydrocacbon lỏng mà được cung cấp từ cột phản ứng 2 qua thiết bị tách 5 và thiết bị tách khí-lỏng 6 được cất phân đoạn thành các phân đoạn khác nhau theo điểm sôi tương ứng của chúng.

Nhờ sử dụng hệ thống tổng hợp FT 10 loại này chứa bình phản ứng cột bọt huyền phù 1 làm bộ phận chính, các hydrocacbon có thể được sản xuất một cách hữu hiệu nhờ sử dụng chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa hoạt tính cao theo phương án này.

Trong các trường hợp mà chất xúc tác được sử dụng được cấp ở dạng chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa đã được cho xử lý làm ổn định, chất xúc tác có thể được sử dụng nguyên như vậy, mà không xử lý thêm. Ngay cả trong trường hợp chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa đã được cho xử lý làm ổn định bằng cách phủ bằng sáp hoặc tương tự, sáp hoặc tương tự hòa tan trong dầu hydrocacbon, cho phép thể hiện hoạt tính của chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa. Mặt khác, trong các trường hợp mà chất xúc tác được sử dụng không trải qua xử lý khử, và được cấp ở dạng chất xúc tác tổng hợp FT trong đó các nguyên tử coban ở trạng thái oxit, phương pháp sản xuất chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa nêu trên theo sáng chế có thể được sử dụng để thực hiện xử lý khử và tạo ra chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa của sáng chế, hoặc bên trong thiết bị phản ứng tổng hợp FT, hoặc bên trong thiết bị tách được lắp vào thiết bị phản ứng tổng hợp FT. Chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa thu được như vậy sau đó được cấp cho phản ứng.

Nhiệt độ phản ứng có thể được xác định theo mức độ chuyển hóa cacbon monoxit dự định, nhưng tốt hơn là nằm trong khoảng từ 150 đến 300°C, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 170 đến 250°C.

Tốt hơn là áp suất phản ứng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 5,0 MPa, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 2,0 đến 4,0 MPa. Nếu áp suất phản ứng nhỏ hơn 0,5 MPa, thì có xu hướng khó đạt được mức độ chuyển hóa cacbon monoxit cao một cách thỏa đáng, trái lại nếu áp suất phản ứng vượt quá 5,0 MPa, thì có xu hướng xảy ra sự nung nóng cục bộ, đó là điều không mong muốn.

Tỷ lệ khí hydro/ khí cacbon monoxit (tỷ lệ mol) trong khí nguyên liệu tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 4,0, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1,0 đến 2,5. Nếu tỷ lệ mol này nhỏ hơn 0,5, thì nhiệt độ phản ứng có xu hướng tăng lên, làm khử hoạt tính của chất xúc tác, trái lại nếu tỷ lệ mol vượt quá 4,0, thì lượng metan được tạo ra, là sản phẩm phụ không mong muốn, có xu hướng tăng lên.

Tốc độ trong không gian của khí nguyên liệu tốt hơn là nằm trong khoảng từ 500 đến 5000 h⁻¹, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1000 đến 2500 h⁻¹. Nếu tốc độ không gian của khí này nhỏ hơn 500 h⁻¹, thì khả năng sản xuất được một lượng bằng nhau của chất xúc tác có xu hướng kém đi, trái lại nếu tốc độ không gian của khí vượt quá 5000 h⁻¹, thì có xu hướng khó đạt được sự tăng thỏa đáng đối với mức độ chuyển hóa cacbon monoxit.

Nhờ sử dụng chất xúc tác tổng hợp Fischer-Tropsch hoạt hóa được sản xuất bằng cách sử dụng phương pháp theo phương án này, chất xúc tác có khả năng thể hiện mức độ hoạt tính cao từ các giai đoạn ban đầu của phản ứng. Do đó, phương pháp sản xuất hydrocacbon theo sáng chế, mà sử dụng chất xúc tác này, có thể tạo ra các hydrocacbon với hiệu suất cao từ các giai đoạn ban đầu của phản ứng.

Sáng chế không bị giới hạn ở các phương án ưu tiên nêu trên, và các cải biến khác nhau có thể được thực hiện mà không vượt quá phạm vi của sáng chế. Ví dụ, phương pháp sản xuất hydrocacbon bằng phản ứng tổng hợp FT có thể

được thực hiện nhờ sử dụng thiết bị phản ứng tầng cố định thay vì thiết bị phản ứng tầng huyền phù nêu trên. Khi thiết bị phản ứng tầng cố định được sử dụng, chất xúc tác được ưu tiên sử dụng kết hợp với chất kết dính và được đúc thành hình dạng mong muốn. Trong trường hợp này, chất xúc tác có thể được chuẩn bị bằng cách đúc hỗn hợp chứa các hạt chứa silic oxit và chất kết dính, mang hợp chất ziricon lên khối đúc thu được này để tạo thành chất mang xúc tác, tiếp theo mang coban trên chất mang xúc tác để chuẩn bị chất xúc tác tổng hợp FT, và sau đó hoạt hóa chất xúc tác bằng cách thực hiện xử lý khử. Các ví dụ về chất kết dính bao gồm các chất kết dính điển hình như nhôm oxit, magie oxit, bo oxit và titan oxit, và lượng chất kết dính cũng có thể là lượng điển hình.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế được mô tả chi tiết hơn dưới đây dựa vào một loạt các ví dụ và các ví dụ so sánh, nhưng cần lưu ý rằng sáng chế không bị giới hạn ở các ví dụ được nêu dưới đây.

Ví dụ 1

Điều chế chất xúc tác

30 g các hạt silic oxit hình cầu (cỡ lỗ trung bình: 10 nm, cỡ hạt trung bình: 70 μm) được đóng vào chai thủy tinh 250 ml, 100 ml dung dịch nước của axit nitric có độ pH bằng 6,6 được bổ sung vào chai, và hỗn hợp này được chiếu siêu âm trong 10 phút ở nhiệt độ 40°C. Tiếp theo, khoảng 50 ml dịch nổi ở trên được loại bỏ bằng cách sử dụng pipet tiết trùng, 150 ml dung dịch nước của amoni tricarbonatoziriconat có nồng độ 0,3 mol/L được bổ sung vào chai, và chai này được để yên trong 24 giờ ở nhiệt độ trong phòng. Sau đó, hỗn hợp được lọc nhờ sử dụng giấy lọc để thu gom (tách) các hạt silic oxit mang ziricon, và các hạt này được rửa nhiều lần bằng nước trao đổi ion cho đến khi độ PH của dịch lọc đạt đến giá trị 7. Các hạt được sấy trong chân không, và sau đó được nung trong môi trường không khí, tạo ra chất mang xúc tác. Hàm lượng ziricon oxit, tính theo khối lượng chất mang xúc tác, là 5,3% khối lượng.

Nhờ sử dụng phương pháp chớm thấm ướt, chất mang xúc tác thu được như vậy được tẩm một lượng dung dịch nước của coban nitrat tương đương với 30,1% khối lượng của tricoban tetroxit tính theo tổng khối lượng của chất xúc tác tổng hợp FT được chuẩn bị. Sau khi tẩm, các hạt được sấy trong 12 giờ ở nhiệt độ 120°C, và sau đó được nung trong môi trường không khí để thu được chất xúc tác tổng hợp FT. Các nguyên tử coban được mang trên chất xúc tác tổng hợp FT thu được tồn tại dưới dạng tricoban tetroxit (coban oxit), và như nêu trên, khối lượng của chất xúc tác tổng hợp FT này có tricoban tetroxit (coban oxit) được mang trên đó được sử dụng làm cơ sở để tính toán khi mang coban nitrat (hợp chất coban).

Chất xúc tác tổng hợp FT nêu trên được cho xử lý khử trong dòng hydro trong 7 giờ ở nhiệt độ 350°C để thu được chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa. Mức độ khử của các nguyên tử coban trong chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa được đo bằng cách lấy mẫu một lượng nhỏ chất xúc tác tổng hợp FT chưa khử nêu trên, cho mẫu này vào xử lý sơ bộ (khử hydro) bên trong thiết bị đo TPR trong cùng điều kiện xử lý khử như nêu trên, và sau đó thực hiện đo nhờ sử dụng phương pháp nêu trên. Ngoài ra, lượng hấp thụ khí hydro trên một đơn vị khối lượng của chất xúc tác ở 100°C được đo nhờ sử dụng phương pháp nêu trên, nhờ sử dụng thiết bị phân tích mức độ phân tán kim loại BEL-METAL-3, được sản xuất bởi Bel Japan, Inc. Hơn nữa, lượng hấp thụ khí hydro trên một đơn vị khối lượng của coban kim loại ở 100°C, và giá trị thu được bằng cách nhân mức độ khử của các nguyên tử coban với lượng hấp thụ khí hydro trên một đơn vị khối lượng của coban kim loại ở 100°C nêu trên được tính toán nhờ sử dụng các phương pháp tính toán nêu trên. Các kết quả được thể hiện trong bảng 1.

Phản ứng tổng hợp FT

5 g chất xúc tác tổng hợp Fischer-Tropsch hoạt hóa thu được sau bước xử lý khử nêu trên được thu gom trong hộp làm khô trong môi trường trơ để ngăn ngừa oxy hóa, chất xúc tác này được chuyển, cùng với 30 ml xetan, vào bình phản ứng dạng nồi hấp bằng thép không gỉ có dung tích bên trong 100 ml, và

phản ứng tổng hợp Fischer-Tropsch được thực hiện. Khí hỗn hợp có tỷ lệ (tỷ lệ mol) của khí hydro / khí cacbon monoxit bằng 2/1 được sử dụng làm nguyên liệu, và phản ứng được khơi mào trong các điều kiện bao gồm giá trị W (khối lượng chất xúc tác) / F (tốc độ dòng của khí tổng hợp) là 3 g·h/mol, nhiệt độ 230°C, áp suất 2,3 MPa và tốc độ khuấy 1000 rpm. Thành phần khí ở đầu ra của bình phản ứng được phân tích định kỳ bằng sắc ký khí và dựa vào dữ liệu phân tích thu được, mức độ chuyển hóa cacbon monoxit (mức độ chuyển hóa CO) được tính toán. Các kết quả được thể hiện trên bảng 1.

Ví dụ 2

Ngoại trừ việc thay đổi nhiệt độ quá trình xử lý khử được sử dụng để thu được chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa từ chất xúc tác tổng hợp FT thành 330°C, chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa được tạo ra theo cách giống như được mô tả đối với ví dụ 1. Nhờ sử dụng chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa này, phản ứng tổng hợp FT sau đó được tiến hành theo cách giống như ví dụ 1. Các kết quả được thể hiện trong bảng 1.

Ví dụ 3

Ngoại trừ việc thay đổi nồng độ của dung dịch nước của amoni tricarbonatoziriconat được sử dụng khi mang amoni tricarbonatoziriconat trên các hạt silic oxit sao cho lượng ziricon oxit được mang, tính theo khối lượng chất mang xúc tác, là 7,9% khối lượng, chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa được tạo ra theo cách giống như được mô tả đối với ví dụ 1. Nhờ sử dụng chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa này, phản ứng tổng hợp FT sau đó được tiến hành theo cách giống như ví dụ 1. Các kết quả được thể hiện trong bảng 1.

Ví dụ 4

Ngoại trừ việc sử dụng zirconyl nitrat thay cho amoni tricarbonatoziriconat để mang ziricon trên chất mang xúc tác trong khi chuẩn bị chất mang xúc tác, chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa được tạo ra theo cách giống như được mô tả đối với ví dụ 1. Nhờ sử dụng chất xúc tác tổng hợp FT

hoạt hóa này, phản ứng tổng hợp FT sau đó được tiến hành theo cách giống như ví dụ 1. Các kết quả được thể hiện trong bảng 1.

Ví dụ 5

Ngoại trừ việc thay đổi nồng độ của dung dịch nước của coban nitrat được sử dụng khi mang coban trên chất mang xúc tác sao cho lượng coban được mang oxit (tricoban tetraoxit) là 19,4% khối lượng, chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa được tạo ra theo cách giống như được mô tả đối với ví dụ 1. Nhờ sử dụng chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa này, phản ứng tổng hợp FT sau đó được tiến hành theo cách giống như ví dụ 1. Các kết quả được thể hiện trong bảng 1.

Ví dụ so sánh 1

Ngoại trừ việc thay đổi nhiệt độ quá trình xử lý khử được sử dụng để thu được chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa từ chất xúc tác tổng hợp FT thành 400°C, chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa được tạo ra theo cách giống như được mô tả đối với ví dụ 1. Nhờ sử dụng chất xúc tác tổng hợp Fischer-Tropsch hoạt hóa này, phản ứng tổng hợp FT sau đó được tiến hành theo cách giống như ví dụ 1. Các kết quả được thể hiện trong bảng 1.

Ví dụ so sánh 2

Ngoại trừ việc thay đổi nhiệt độ quá trình xử lý khử được sử dụng để thu được chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa từ chất xúc tác tổng hợp FT thành 290°C, chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa được tạo ra theo cách giống như được mô tả đối với ví dụ 1. Nhờ sử dụng chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa này, phản ứng tổng hợp FT sau đó được tiến hành theo cách giống như ví dụ 1. Các kết quả được thể hiện trong bảng 1.

Ví dụ so sánh 3

Ngoại trừ việc sử dụng các hạt silic oxit không có zircon oxit được mang trên đó làm chất mang xúc tác, chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa được tạo ra theo cách giống như được mô tả đối với ví dụ 1. Nhờ sử dụng chất xúc tác tổng

hợp FT hoạt hóa này, phản ứng tổng hợp FT sau đó được tiến hành theo cách giống như ví dụ 1. Các kết quả được thể hiện trong bảng 1.

Ví dụ so sánh 4

Ngoại trừ việc thay đổi nồng độ của dung dịch nước của amoni tricarbonatoziriconat được sử dụng khi mang amoni tricarbonatoziriconat trên các hạt silic oxit sao cho lượng ziricon oxit được mang, tính theo khối lượng chất mang xúc tác, là 15,6% khối lượng, chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa được tạo ra theo cách giống như được mô tả đối với ví dụ 1. Nhờ sử dụng chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa này, phản ứng tổng hợp FT sau đó được tiến hành theo cách giống như ví dụ 1. Các kết quả được thể hiện trong bảng 1.

Ví dụ so sánh 5

Ngoại trừ việc mang ziricon trên chất mang xúc tác nhờ phương pháp chớm thấm ướt nhờ sử dụng dung dịch nước của zirconyl nitrat, thay vì phương pháp hấp thụ cân bằng nhờ sử dụng dung dịch nước của amoni tricarbonatoziriconat, chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa được tạo ra theo cách giống như được mô tả đối với ví dụ 1. Nhờ sử dụng chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa này, phản ứng tổng hợp FT sau đó được tiến hành theo cách giống như ví dụ 1. Các kết quả được thể hiện trong bảng 1.

Bảng 1

Ví dụ		1	2	3	4	5
Chất mang xúc tác	Nguồn Zr	Amoni tricarbonatoziriconat	Amoni tricarbonatoziriconat	Amoni tricarbonatoziriconat	Zirconyl nitrat	Amoni tricarbonatoziriconat
	Lượng ZrO_2 được mang tính theo khối lượng của chất mang xúc tác (% khối lượng)	5,3	5,3	7,9	5,3	5,3
Tiền chất	Co_3O_4 (% khối lượng)	30,1	30,1	30,1	30,1	19,4
	ZrO_2 (% khối lượng)	3,7	3,7	9,2	3,7	4,3
	SiO_2 (% khối lượng)	66,2	66,2	60,7	66,2	76,3
Chất xúc tác	Các điều kiện khử	$350^\circ C \times 7h$	$330^\circ C \times 7h$	$350^\circ C \times 7h$	$350^\circ C \times 7h$	$350^\circ C \times 7h$
	Mức độ khử Co (%)	87	84	78	83	88
	Mức độ hấp thụ hydro (ml/g chất xúc tác, $100^\circ C$)	0,68	0,85	0,91	0,54	0,41
	Mức độ hấp thụ hydro (ml/g-Co, $100^\circ C$)	3,5	4,6	5,3	2,9	3,3
	ZrO_2/Co_3O_4 (khối lượng/khối lượng)	0,12	0,12	0,31	0,12	0,22
	Mức độ khử Co $\times$ Lượng hấp thụ hydro	308	385	412	244	288
	Mức độ chuyển hóa Co (%)	86,0	87,0	78,3	76,7	75,3

(1/2)

Ví dụ so sánh		1	2	3	4	5
Chất mang xúc tác	Nguồn Zr	Amoni tricarbonatoziriconat	Amoni tricarbonatoziriconat	–	Amoni tricarbonatoziriconat	Zirconyl nitrat (phương pháp chồm thấm ướt)
	Lượng ZrO ₂ được mang tính theo khối lượng của chất mang xúc tác (% khối lượng)	5,3	5,3	–	15,6	5,3
Tiền chất	Co ₃ O ₄ (% khối lượng)	30,1	30,1	30,0	26,6	30,1
	ZrO ₂ (% khối lượng)	3,7	3,7	0	11,4	3,7
	SiO ₂ (% khối lượng)	66,2	66,2	70,0	61,9	66,2
	Các điều kiện khử	400°C × 7h	290°C × 7h	350°C × 7h	350°C × 7h	350°C × 7h
Chất xúc tác	Mức độ khử Co (%)	92	70	97	71	87
	Mức độ hấp thụ hydro (ml/g chất xúc tác)	0,31	0,81	0,31	0,71	0,30
	Mức độ hấp thụ hydro (ml/g-Co, 100°C)	1,5	5,2	1,5	5,1	1,6
	ZrO ₂ /Co ₃ O ₄ (khối lượng/khối lượng)	0,12	0,12	0	0,43	0,12
	Mức độ khử Co × Lượng hấp thụ hydro	140	367	141	364	136
	Mức độ chuyển hóa Co (%)	72,0	70,0	71,2	73,1	73,5

Có thể thấy rõ từ các kết quả được thể hiện trong bảng 1, chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa của sáng chế thể hiện mức độ phân tán cao đối với các hạt coban kim loại, và do đó, phản ứng tổng hợp FT có thể được thực hiện với mức độ chuyển hóa CO cao (mức độ chuyển hóa cacbon monoxit), xác nhận rằng chất xúc tác này thể hiện hoạt tính phản ứng tổng hợp FT tuyệt vời.

Ngược lại, các chất xúc tác được tạo ra trong các ví dụ so sánh 1 đến 5 đều không thỏa mãn các điều kiện cần thiết đối với chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa của sáng chế, hoặc là đối với mức độ khử Co (mức độ khử của các nguyên tử coban) hoặc lượng hấp thụ hydro, và trong các phản ứng tổng hợp FT được thực hiện nhờ sử dụng các chất xúc tác này, mức độ chuyển hóa cacbon monoxit là thấp đáng kể so với khi quan sát các chất xúc tác tổng hợp FT hoạt hóa của sáng chế được tạo ra trong các ví dụ từ 1 đến 5.

Khả năng ứng dụng trong công nghiệp

Sáng chế đề cập tới chất xúc tác phản ứng tổng hợp Fischer-Tropsch bao gồm chất mang xúc tác chứa silic oxit và zircon oxit với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 14% khối lượng tính theo khối lượng chất mang xúc tác, và coban kim loại và coban oxit được mang trên chất mang xúc tác với lượng tương đương với 10 đến 40% khối lượng của tricoban tetroxit tính theo khối lượng chất xúc tác, trong đó mức độ khử của các nguyên tử coban nằm trong khoảng từ 75 đến 93%, và lượng hấp thụ khí hydro trên một đơn vị khối lượng của chất xúc tác ở 100°C nằm trong khoảng từ 0,40 đến 1,0 ml/g. Theo sáng chế này, hydrocacbon có thể được sản xuất mà không sử dụng các kim loại đắt tiền như reni.

Danh mục các số chỉ dẫn

- 1: Bình phản ứng cột bột huyền phù
- 2: Cột phản ứng
- 3: Đường ống làm mát

4, 6: Thiết bị tách khí-lỏng

5: Thiết bị tách

7: Thiết bị cất phân đoạn

10: Hệ thống tổng hợp FT

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chất xúc tác phản ứng tổng hợp Fischer-Tropsch hoạt hóa, chất xúc tác này bao gồm:

chất mang xúc tác bao gồm silic oxit, và ziricon oxit với lượng nằm trong khoảng từ 0,5% đến 14% khối lượng, tính theo khối lượng của chất mang xúc tác, và

coban kim loại và coban oxit, mà được mang trên chất mang xúc tác với lượng tương đương với từ 18,0% đến 40% khối lượng của tricoban tetroxit, tính theo khối lượng của chất xúc tác, trong đó chất xúc tác này được tạo ra bằng cách khử coban kim loại và coban oxit bằng cách gia nhiệt ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 300°C đến 380°C sao cho mức độ khử của các nguyên tử coban, theo công thức (1) được thể hiện dưới đây, nằm trong khoảng từ 75% đến 93%, và

lượng hấp thụ khí hydro trên một đơn vị khối lượng của chất xúc tác ở 100°C nằm trong khoảng từ 0,40ml/g đến 1,0ml/g

$$\text{Mức độ khử của các nguyên tử coban (\%)} = \frac{100 \times [\text{khối lượng của các nguyên tử coban kim loại}]}{\text{Tổng khối lượng của tất cả các nguyên tử coban}} \quad (1)$$

2. Chất xúc tác phản ứng tổng hợp Fischer-Tropsch theo điểm 1, trong đó lượng hấp thụ khí hydro trên một đơn vị khối lượng của coban kim loại ở 100°C nằm trong khoảng từ 3,4ml/g đến 5,0ml/g.

3. Chất xúc tác phản ứng tổng hợp Fischer-Tropsch theo điểm 1, trong đó giá trị thu được bằng cách nhân mức độ khử của các nguyên tử coban với lượng hấp thụ khí hydro trên một đơn vị khối lượng của coban kim loại ở 100°C nằm trong khoảng từ 290 đến 350.

4. Chất xúc tác phản ứng tổng hợp Fischer-Tropsch theo điểm 2, trong đó giá trị thu được bằng cách nhân mức độ khử của các nguyên tử coban với lượng hấp

thụ khí hydro trên một đơn vị khối lượng của coban kim loại ở 100°C nằm trong khoảng từ 290 đến 350.

FIG. 1

HƠI TRUNG ÁP

