



(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)



1-0028974

(51)⁷ **B01J 27/24**; B01J 23/745; B01J 23/75; (13) **B**
C01B 21/06; B01J 35/10; B01J 23/46;
B01J 27/22

(21) 1-2016-03549

(22) 12/02/2015

(86) PCT/JP2015/053853 12/02/2015

(87) WO 2015/129471 A1 03/09/2015

(30) 2014-037370 27/02/2014 JP

(45) 25/07/2021 400

(43) 26/12/2016 345A

(73) 1. JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY (JP)

1-8, Honcho 4-chome, Kawaguchi-shi, Saitama 332-0012 Japan

2. Tokyo Institute of Technology (JP)

12-1, Ookayama 2-chome, Meguro-ku, Tokyo 152-8550 Japan

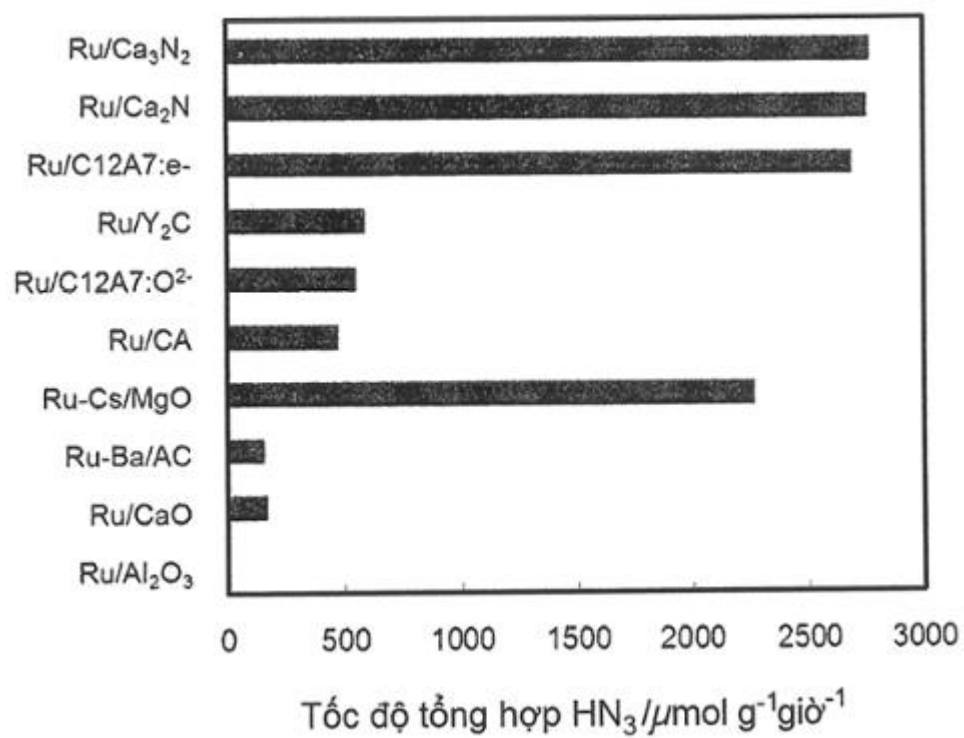
(72) HOSONO Hideo (JP); HARA Michikazu (JP); KITANO Masaaki (JP);

YOKOYAMA Toshiharu (JP); INOUE Yasunori (JP); KAMBARA Shinji (JP).

(74) Công ty TNHH một thành viên Sở hữu trí tuệ VCCI (VCCI-IP CO.,LTD)

(54) CHẤT XÚC TÁC MANG KIM LOẠI VÀ PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP
AMONIAC NHỜ CHẤT XÚC TÁC NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến chất xúc tác được sử dụng để tổng hợp liên tục amoniac bằng cách sử dụng khí chứa hydro và nitơ làm nguyên liệu thô, trong đó kim loại chuyển tiếp thể hiện hoạt tính xúc tác được mang bởi nền mang, và nền mang này là electrit hai chiều hoặc tiền chất của nó. Electrit hai chiều hoặc tiền chất của nó là nitrua kim loại được thể hiện bởi công thức $M_xN_yH_z$ (M là một hoặc hai hoặc nhiều kim loại nhóm II được chọn từ nhóm chỉ gồm Mg, Ca, Sr và Ba, và x, y và z lần lượt nằm trong các khoảng $1 \leq x \leq 11$, $1 \leq y \leq 8$ và $0 \leq z \leq 4$, trong đó x là số nguyên, và y và z không bị giới hạn ở số nguyên) hoặc M_3N_2 (M giống như được nêu trên), hoặc cacbua kim loại được chọn từ nhóm chỉ gồm Y_2C , Sc_2C , Gd_2C , Tb_2C , Dy_2C , Ho_2C và Er_2C . Các chất xúc tác này được sử dụng để tiến hành phản ứng liên tục giữa nitơ với hydro, mà là các nguyên liệu thô, trên chất xúc tác, trong đó phản ứng này được thực hiện trong hệ thống phản ứng tổng hợp amoniac ở các điều kiện ưu tiên là nhiệt độ phản ứng bằng hoặc cao hơn 100°C và thấp hơn hoặc bằng 600°C, và áp suất phản ứng bằng hoặc cao hơn 10 kPa và thấp hơn 20 MPa. Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến phương pháp tổng hợp amoniac.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

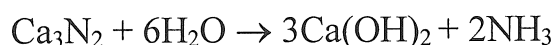
Sáng chế đề cập tới chất xúc tác trong đó kim loại được mang trên nền mang, cụ thể là sáng chế đề cập tới chất xúc tác mang kim loại để tổng hợp amoniac, mà bao gồm electrit (sản phẩm điện tử) là nền mang, trong đó electrit này là chất trong đó electron tồn tại giữa các lớp của hợp chất được tạo lớp là electron anion, và phương pháp tổng hợp amoniac bằng cách sử dụng chất xúc tác này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Nitrua kim loại kiềm thổ có công thức M_3N_2 (M là Ca, Sr hoặc Ba) được sử dụng làm nguyên liệu thô của nhôm nitrua mà được sử dụng trong thiết bị bán dẫn, các hạt gồm dùng cho chi tiết trượt bằng kim loại, vật liệu dùng để tạo điện cực của ắc quy, các hạt nhỏ dẫn điện, và tương tự (tài liệu sáng chế 1). Tài liệu sáng chế 1 bộc lộ phương pháp sản xuất M_3N_2 (M là Be, Mg, Ca, Sr hoặc Ba), M_2N (M là Be, Mg, Ca, Sr hoặc Ba) hoặc tương tự, trong đó amit kim loại nhóm II được phân hủy nhiệt, và tài liệu sáng chế 2 bộc lộ phương pháp sản xuất M_3N_2 có độ tinh khiết cao (M là Be, Mg, Ca, Sr hoặc Ba), trong đó amoniac được cho phản ứng với kim loại nhóm II được được hóa lỏng, và amit kim loại nhóm II thu được được phân hủy nhiệt.

Canxi nitrua là $\alpha\text{-Ca}_3\text{N}_2$, $\beta\text{-Ca}_3\text{N}_2$, $\gamma\text{-Ca}_3\text{N}_2$, Ca_{11}N_8 , Ca_2N và các dạng tương tự là đã biết. Ngoài ra, Ca_2NH , CaNH , $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ và tương tự (dưới đây, có thể được gọi là “hợp chất gốc Ca-N-H” trong một số trường hợp), là các hydrua của canxi nitrua cũng đã được biết đến.

Ca_3N_2 thu được bằng cách hòa tan Ca trong amoniac lỏng và thực hiện sự phân hủy nhiệt trong môi trường nitơ. Như được thể hiện trong công thức dưới đây, Ca_3N_2 phản ứng với hơi ẩm trong không khí sinh ra canxi hydroxit và amoniac. Phản ứng này cũng xảy ra trong nước.



Ngoài ra, Ca_2N được biết là chất dễ bị oxy hóa, và là nguyên liệu rất không ổn định. Ca_2N được biết là có thể tồn tại ổn định trong Ar trong khoảng

nhệt độ thấp hơn hoặc bằng 1000°C , hoặc trong nitơ trong khoảng nhiệt độ từ 250°C đến 800°C (tài liệu phi sáng chế 1).

Mặt khác, vào năm 2013, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng Ca_2N là electrit hai chiều (tài liệu phi sáng chế 2). $\text{Ca}_2\text{N}:\text{e}^-$ là hợp chất được tạo lớp, trong đó các electron được liên kết với nhau là anion giữa các lớp được tạo ra bởi $[\text{Ca}_2\text{N}]^+$, và thu được bằng cách gia nhiệt Ca_3N_2 và Ca kim loại trong chân không. Nồng độ electron dẫn điện của $\text{Ca}_2\text{N}:\text{e}^-$ là $1,39 \times 10^{22}/\text{cm}^3$, và hàm công thoát của nó là 2,6 eV là điều đã biết. Sau đó, electrit hai chiều này được bộc lộ trong tài liệu phi sáng chế 3.

Hơn nữa, đơn yêu cầu cấp bằng độc quyền sáng chế đã được nộp bởi các tác giả sáng chế cho một sáng chế liên quan đến nitrua electrit bao gồm nitrua, trong đó nitrua này có cấu trúc tinh thể được tạo lớp và được thể hiện bằng công thức ion $[\text{AE}_2\text{N}]^+\text{e}^-$ (AE là ít nhất một nguyên tố được lựa chọn từ Ca, Sr và Ba) (tài liệu sáng chế 3).

Mặt khác, một phương pháp tổng hợp amoniac trong đó khí chứa hydro và nitơ được sử dụng làm nguyên liệu thô như phương pháp Haber-Bosch sử dụng sắt oxit làm chất xúc tác và sử dụng nhôm oxit hoặc kali oxit làm chất trợ xúc tác đã được sử dụng rộng rãi, và phương pháp tổng hợp này đã không thay đổi đáng kể trong suốt 100 năm qua. Việc tổng hợp amoniac theo phương pháp Haber-Bosch được thực hiện bằng cách cho các khí nitơ và hydro phản ứng trên chất xúc tác ở điều kiện nhiệt độ cao và áp suất cao, trong khoảng nhiệt độ từ 300°C đến 500°C và trong khoảng áp suất từ 20 đến 40 MPa.

Chất xúc tác được sử dụng để tổng hợp amoniac là nitrua bậc ba của kim loại nhóm VIII và kim loại nhóm VIB (tài liệu sáng chế 4), nitrua hỗn hợp coban-molypden (tài liệu sáng chế 5) và tương tự đã được biết đến. Các tác giả sáng chế đã phát triển chất xúc tác mang kim loại trong đó hợp chất dạng mayenit được sử dụng làm nền mang của chất xúc tác tổng hợp amoniac (các tài liệu sáng chế 6 và 7, và các tài liệu phi sáng chế 4 và 5).

Các tài liệu liên quan trong lĩnh vực kỹ thuật

Tài liệu sáng chế

[Tài liệu sáng chế 1] Bằng độc quyền sáng chế Nhật Bản số 4585043 (US 2012225005 A1)

[Tài liệu sáng chế 2] Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số 2012-66991 (Bằng độc quyền sáng chế Nhật Bản số 5627105)

[Tài liệu sáng chế 3] Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số 2014-24712

[Tài liệu sáng chế 4] Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số 2000-264625 (US 6235676 B1)

[Tài liệu sáng chế 5] Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số 2001-096163 (Bằng độc quyền sáng chế Nhật Bản số 4038311)

[Tài liệu sáng chế 6] WO2012/077658 (US 2013183224 A1)

[Tài liệu sáng chế 7] WO2014/034473

Tài liệu phi sáng chế

[Tài liệu phi sáng chế 1] P. Hchn, S. Hoffmann, J. Hunger, S. Leoni, F. Nitsche, W. Schnelle, and R. Kniep, "Chem.Eur.J.", 15, 3419 (2009)

[Tài liệu phi sáng chế 2] K. Lee, S.W. Kim, Y. Toda, S. Matsuishi and H. Hosono, "Nature", 494, 336-341(2013)

[Tài liệu phi sáng chế 3] A. Walsh and D.O. Scanlon, "Journal of materials Chemistry" C, 1, 3525-3528 (2013)

[Tài liệu phi sáng chế 4] M. Kitano, Y. Inoue, Y. Yamazaki, F. Hayashi, S. Kanbara, S. Matsuishi, T. Yokoyama, S.W. Kim, M. Hara and H. Hosono, "Nature Chemistry" vol.4, 934-940 (2012)

[Tài liệu phi sáng chế 5] Y. Inoue, M. Kitano, S.W. Kim, T. Yokoyama, M. Hara and H. Hosono, "ACS Catal." 4(2), 674-680 (2014)

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề cần được giải quyết bởi sáng chế

Ca_3N_2 được sử dụng làm nguyên liệu thô của nhôm nitrua mà được sử dụng cho thiết bị bán dẫn, các hạt gồm dùng cho bộ phận trượt bằng kim loại, vật liệu để tạo ra điện cực của ắc quy, các hạt nhỏ dẫn điện và tương tự. Tuy nhiên, Ca_2N được biết là vật liệu rất không ổn định, và khó phát triển việc sử dụng vật liệu này, và khó được thực hiện các nghiên cứu về cấu trúc và các đặc tính vật lý của nó.

Mặc dù chất xúc tác sử dụng các hạt Fe làm các kim loại hoạt tính chủ yếu được sử dụng làm chất xúc tác tổng hợp amoniac trong những năm gần đây, chất xúc tác Ru/C dùng than hoạt tính làm nền mang cũng đã được sử dụng. Sau khi phát hiện chất xúc tác sắt oxit, các kim loại xúc tác và các vật liệu mang khác nhau đã được nghiên cứu và được phát triển, và hầu hết các cách kết hợp các kim loại và các nền mang đã biết đã được kiểm tra kỹ lưỡng. Khó phát hiện chất xúc tác có hoạt tính cao hơn nhiều so với hoạt tính thu được bởi những cách kết hợp các kim loại và các nền mang đã biết, và đặc biệt là, phát hiện ra chất xúc tác mới có sự ổn định về hóa học và nhiệt và có hoạt tính cao mà không cần sử dụng một lượng lớn chất trợ xúc tác.

Cách thức giải quyết vấn đề

Trong nghiên cứu về cấu trúc và các đặc tính vật lý của canxi nitrua, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng, như được nêu trên, Ca_2N là hợp chất được tạo lớp, trong đó các electron được liên kết với nhau là anion ở vị trí giữa các lớp được tạo ra bởi $[\text{Ca}_2\text{N}]^+$, tức là, Ca_2N là electrit (sản phẩm điện tử) trong đó các lớp được liên kết bởi các electron tồn tại giữa các lớp. Electrit được thể hiện bởi công thức hóa học $[\text{Ca}_2\text{N}]^+ \cdot e^-$, và electrit có thể được gọi là “electrit hai chiều” vì các electron có nồng độ, mà được cho rằng từ phép tính hệ số tỷ lệ, tồn tại trong khe giữa các lớp của hợp chất được tạo lớp, tức là, khe hai chiều. Trong electrit hai chiều, các electron tồn tại trong khe không gian là các electron anion được loại bỏ định vị hai chiều, và như vậy có thể dịch chuyển rất dễ dàng trong toàn bộ chất.

Các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng, ngay cả Ca_2N như được nêu trên là chất rất không ổn định, ngoài mong đợi, các đặc tính phản ứng nhiệt độ cao của canxi nitrua là rất hiệu quả để thực hiện liên tục tổng hợp amoniac bằng cách sử dụng khí chứa hydro và nitơ làm nguyên liệu thô.

Tức là, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng, khi chất xúc tác mang kim loại được tạo ra bằng cách mang các kim loại chuyển tiếp như là Ru, Fe, và Co (dưới đây, được gọi là “các kim loại chuyển tiếp như là Ru”), mà thể hiện hoạt tính xúc tác trong tổng hợp amoniac, trên Ca_2N , các chất xúc tác tổng hợp amoniac có thể được tạo ra trong đó hoạt tính tổng hợp amoniac của nó được cải thiện đáng kể, chất xúc tác là ổn định ngay cả khi phản ứng tổng hợp được thực hiện trong khoảng thời gian dài mà không có chất trợ xúc tác như là các kim loại

kiềm không ổn định, các kim loại kiềm thổ hoặc các hợp chất của chúng, và chất xúc tác này có hiệu năng cao hơn nhiều so với giải pháp kỹ thuật trước.

Hơn nữa, đã phát hiện ra rằng trong trường hợp mà chất xúc tác các kim loại chuyển tiếp như là Ru được mang bởi Ca_3N_2 , là một loại canxi nitrua, cấu trúc của nền mang được thay đổi từ cấu trúc Ca_3N_2 thành cấu trúc Ca_2N của electrit hai chiều trong phản ứng tổng hợp amoniac, và hoạt tính xúc tác cao được thể hiện. Tức là, Ca_3N_2 có thể được sử dụng làm tiền chất của electrit hai chiều mà được tạo ra là Ca_2N .

Hoạt tính xúc tác cao như được nêu trên là đặc tính đồng nhất gây ra bởi electrit hai chiều, và có thể thu hiệu quả tương tự khi Sr_2N hoặc Ba_2N , mà là nitrua được thể hiện bởi công thức ion $[\text{AE}_2\text{N}]^+\text{e}^-$ mà giống với công thức của Ca_2N , được sử dụng làm nền mang. Ngoài ra, một phần của Ca của Ca_2N , Sr của Sr_2N , và Ba của Ba_2N có thể được thế bằng ít nhất một hoặc nhiều nguyên tố kim loại kiềm được chọn từ nhóm chỉ gồm Li, Na, K, Rb và Cs.

Ngoài ra, hoạt tính xúc tác cao như vậy được xem là đặc tính phổ quát chung thu được trong trường hợp mà electrit hai chiều, được tạo nên từ cacbua như là Y_2C , Sc_2C , Gd_2C , Tb_2C , Dy_2C , Ho_2C và Er_2C , mà là hợp chất được tạo lớp tương tự với Ca_2N , và tiền chất của chúng được sử dụng làm nền mang. Các tác giả sáng chế cũng khẳng định rằng, như được mô tả trong Ví dụ 5, hoạt tính xúc tác cao được thể hiện khi chất xúc tác được sử dụng trong đó Y_2C , là cacbua, được sử dụng làm nền mang của các kim loại chuyển tiếp như là Ru, tương tự trường hợp mà Ca_2N được sử dụng làm nền mang. Vì được cho rằng Y_2C có thể được thể hiện bởi công thức ionic $[\text{Y}_2\text{C}]^{2+}\cdot 2\text{e}^-$ tương tự Ca_2N , và một phần của các electron tồn tại giữa các lớp dễ dàng được thế bằng hydro trong phản ứng tạo ra cấu trúc hydrua, suy ra là hydrua cũng tham gia vào hoạt tính xúc tác.

Ngoài ra, Ca_2NH , CaNH , và $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ (trong một số trường hợp được gọi là “hợp chất gốc Ca-N-H”), là các hydrua của canxi nitrua, đã được biết rõ. Do đó, các hợp chất này tham gia vào hoạt tính xúc tác, và cấu trúc của các hydrua như là Ca_2NH hoặc CaNH được biết là tiền chất của Ca_2N và được sinh ra khi Ca_3N_2 thay đổi thành Ca_2N trong phản ứng tổng hợp amoniac.

Đã có tài liệu trước đây (tài liệu phi sáng chế 4) trong đó phản ứng tạo amoniac bằng cách làm cho mỗi loại trong số Sr_3N_2 , Be_3N_2 , Ca_3N_2 , Ba_3N_2 hoặc Mg_3N_2 phản ứng với hydro được tính toán trong quá khứ. Tuy nhiên, phản ứng

thể hiện trong đó là phản ứng tỷ lệ, và không thể sản xuất liên tục amoniac. Mặt khác, phương pháp sử dụng chất xúc tác theo sáng chế là phương pháp mà có thể sản xuất liên tục amoniac bằng cách sử dụng chất xúc tác, trong đó các hạt kim loại chuyển tiếp cỡ nano được mang bởi electrit hai chiều.

[Tài liệu phi sáng chế 4] Động nhiệt học tổng hợp amoniac nhờ hệ canxi nitrua-hydrua (Thermodynamics of synthesis of ammonia through a calcium nitride-hydride system), Kondrat'ev, A. V.; Beglov, B. M.; Rylov, A. A. Deposited Doc. Avail. BLLD. (1975), (VINITI 2626-75), 10 pp

Chất xúc tác mang kim loại theo sáng chế có thể được tạo ra bằng cách sử dụng phương pháp, chẳng hạn như phương pháp tẩm, phương pháp trộn vật lý, phương pháp phân hủy nhiệt, phương pháp pha lỏng và phương pháp lắng tụ bay hơi. Chất xúc tác mang kim loại tốt hơn là được tạo ra bằng cách lắng tụ các kim loại chuyển tiếp như là Ru để được mang trên bột hoặc vật thể đúc của hợp chất, mà tạo nên mang, sử dụng sự phân hủy nhiệt của phức chất kim loại chuyển tiếp như là Ru. Có thể liên tục tổng hợp amoniac với hiệu quả cao bằng cách cho nitơ phản ứng với hydro, là các nguyên liệu thô, trên chất xúc tác, trong đó phản ứng được thực hiện sử dụng chất xúc tác trong thiết bị phản ứng tổng hợp amoniac ở các điều kiện là nhiệt độ phản ứng bằng hoặc cao hơn 100°C và thấp hơn hoặc bằng 600°C, và tốt hơn là, áp suất phản ứng bằng hoặc cao hơn 10 kPa và thấp hơn 20 MPa.

Chẳng hạn, khi Ru được mang bởi electrit hai chiều như là Ca_2N hoặc Y_2C , chất xúc tác của sáng chế thể hiện hoạt tính cao hơn hoạt tính của Ru-Cs/MgO là chất xúc tác mang kim loại thể hiện mức độ hoạt tính cao nhất trong số các chất xúc tác thường được sử dụng. Hoạt tính của chất xúc tác của sáng chế thể hiện hoạt tính bằng hoặc cao hơn so với hoạt tính của Ru/C12A7:e⁻, là chất xúc tác mang kim loại được phát triển bởi các tác giả sáng chế, và chất xúc tác sử dụng hợp chất dạng mayenit chứa electron dẫn điện bằng hoặc cao hơn 10^{18} cm^{-3} là nền mang. Hơn nữa, trong trường hợp mà Ru được mang bởi Ca_3N_2 , cấu trúc của nền mang được thay đổi từ Ca_3N_2 thành Ca_2N là electrit hai chiều và thành “hợp chất gốc Ca-N-H” như là Ca_2NH , CaNH , và $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ trong phản ứng tổng hợp amoniac, và chất xúc tác thể hiện hoạt tính xúc tác gấp hai lần hoặc hơn so với Ru/C12A7:e⁻ ở vùng nhiệt độ thấp mà thấp hơn hoặc bằng 340°C.

Hiệu quả của sáng chế

Khi chất xúc tác của sáng chế được sử dụng, có thể tổng hợp được amoniac với mức tiêu thụ năng lượng thấp, bằng cách sử dụng hợp chất không đắt chỉ gồm có các nguyên tố được xếp hạng thứ tự cao về chỉ số Clarke như là canxi, nitơ và hydro, ở áp suất phản ứng thấp tốt hơn là bằng hoặc cao hơn 10 kPa và thấp hơn 20 MPa, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 10 kPa đến 10 MPa, trong phương pháp trong đó amoniac được tổng hợp liên tục bằng phản ứng của hydro và nitơ. Ngoài ra, thậm chí nếu phản ứng tổng hợp được thực hiện lặp lại, hoạt tính xúc tác không bị suy biến, và như vậy có thể tổng hợp amoniac với độ ổn định hóa học và nhiệt ở hiệu quả cao trong khoảng thời gian dài.

Hơn nữa, các nguyên tố kim loại chuyển tiếp không phải là các kim loại hiếm đắt tiền như là Ru, chẳng hạn, Fe và Co có thể được sử dụng làm các vật liệu mang, và là hữu ích theo quan điểm về sử dụng hiệu quả các tài nguyên. Ngoài ra, không giống như nền mang thông thường như là nhôm oxit, không cần bổ sung chất trợ xúc tác như là kim loại kiềm, hợp chất kim loại kiềm và hợp chất kim loại kiềm thổ, và như vậy quy trình sản xuất là được thực hiện đơn giản và thuận tiện.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

FIG.1 là đồ thị minh họa hoạt tính xúc tác của phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện bởi chất xúc tác trong đó Ru được mang trên các loại nền mang khác nhau.

FIG.2 là đồ thị minh họa tốc độ tổng hợp amoniac (trên trục tung) khi phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện bằng cách sử dụng Ca_3N_2 mang Ru và C12A7:e⁻ mang Ru ở các nhiệt độ phản ứng khác nhau (trên trục hoành với đơn vị đo là °C).

FIG.3 là biểu đồ minh họa kết quả về phổ Raman của $\text{Ca}_3\text{N}_2(\text{a})$ và $\text{Ca}_2\text{N}(\text{b})$ mang Ru ở các điều kiện giống như các điều kiện trong phản ứng tổng hợp amoniac.

FIG.4 là đồ thị minh họa kết quả về thử nghiệm đánh giá độ ổn định đối với chất xúc tác của Ví dụ 2 (trục hoành là thời gian phản ứng, và trục tung là tốc độ tổng hợp amoniac).

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế đề cập tới chất xúc tác để tổng hợp liên tục amoniac trong đó khí chứa hydro và nitơ được sử dụng làm nguyên liệu thô trong quá trình tổng hợp. Trong chất xúc tác, kim loại chuyển tiếp thể hiện hoạt tính xúc tác được mang bởi nền mang, và nền mang là electrit hai chiều hoặc tiền chất của nó.

Electrit hai chiều hoặc tiền chất của nó được thể hiện bằng công thức $M_xN_yH_z$ (ở đây, M là một hoặc hai hoặc nhiều kim loại nhóm II được chọn từ nhóm chỉ gồm Mg, Ca, Sr và Ba, và x, y, và z lần lượt nằm trong các khoảng $1 \leq x \leq 11$, $1 \leq y \leq 8$, và $0 \leq z \leq 4$, trong đó x là số nguyên, và y và z không bị giới hạn ở số nguyên). Trong công thức được nêu ở trên, khi $z = 0$, công thức này là nitrua kim loại, và khi $0 < z$, công thức là hydrua. N có thể gây ra nhược điểm trong một số trường hợp, và do đó y không bị giới hạn ở số nguyên. Ngoài ra, hydro được kết hợp vào trong nitrua kim loại, và như vậy z không bị giới hạn ở số nguyên.

Các ví dụ điển hình về nitrua kim loại gồm có nitrua kim loại được thể hiện bởi M_3N_2 (ở đây, M là một hoặc hai hoặc nhiều kim loại nhóm II được chọn từ nhóm bao gồm Mg, Ca, Sr và Ba), khi $x = 3$, $y = 2$ và $z = 0$. Các ví dụ cụ thể về nitrua kim loại gồm có canxi nitrua được thể hiện bởi Ca_3N_2 hoặc Ca_2N trong trường hợp mà M là Ca. Electrit hai chiều hoặc tiền chất của nó không giới hạn ở nitrua kim loại, mà có thể là cacbua kim loại được chọn từ nhóm bao gồm Y_2C , Sc_2C , Gd_2C , Tb_2C , Dy_2C , Ho_2C và Er_2C , hoặc có thể là hydrua của chúng.

Dưới đây, chất xúc tác của sáng chế, phương pháp sản xuất chất xúc tác, và phương pháp tổng hợp amoniac sử dụng chất xúc tác này (dưới đây, được gọi là “phương pháp của sáng chế”) sẽ được mô tả cụ thể bằng cách lấy canxi nitrua làm ví dụ cụ thể. Đối với các hợp chất electrit hai chiều khác, việc mô tả cũng có thể được sử dụng theo cách tương tự.

Các ví dụ về hợp chất gốc canxi nitrua và hydrua của nó như $\alpha\text{-Ca}_3\text{N}_2$, $\beta\text{-Ca}_3\text{N}_2$, $\gamma\text{-Ca}_3\text{N}_2$, $Ca_{11}N_8$, Ca_2N , Ca_2NH , $CaNH$, và $Ca(NH_2)_2$ là đã biết, và Ca có thể có tới 11, N có thể có tới 8, và H có thể có tới 4. Do đó, canxi nitrua và “hợp chất gốc Ca-N-H” của các chất xúc tác của sáng chế được thể hiện hoàn toàn bởi công thức $CaxNyHz$ (ở đây, M là một hoặc hai hoặc nhiều kim loại nhóm II được chọn từ nhóm bao gồm Mg, Ca, Sr và Ba, và x, y, và z lần lượt nằm trong các khoảng $1 \leq x \leq 11$, $1 \leq y \leq 8$, và $0 \leq z \leq 4$, trong đó x là số

nguyên, và y và z không bị giới hạn ở số nguyên). Khi $0 < z$, công thức là hydrua, và trong trường hợp của hydrua, z có thể là giá trị nhỏ hơn 1, và do đó z không giới hạn là số nguyên.

Thêm nữa, được cho rằng các nitrua kim loại như là Mg_3N_2 , Sr_2N và Ba_2N không phải là canxi nitrua cũng thay đổi cấu trúc của nó tương tự cấu trúc của Ca_3N_2 trong phản ứng tổng hợp amoniac. Như vậy nitrua hoặc nitrua chứa hydro của các chất xúc tác của sáng chế có thể được thể hiện bởi công thức $M_xN_yH_z$ (ở đây, M là một hoặc hai hoặc nhiều kim loại nhóm II được chọn từ nhóm bao gồm Mg, Ca, và Sr, và Ba, và x , y , và z nằm trong các khoảng $1 \leq x \leq 11$, $1 \leq y \leq 8$, và $0 \leq z \leq 4$, lần lượt, trong đó x là số nguyên, và y và z không bị giới hạn ở số nguyên).

Tổng hợp canxi nitrua

Canxi nitrua (Ca_3N_2) có sẵn trên thị trường, và có thể thu được bằng cách sử dụng phương pháp hòa tan kim loại canxi trong amoniac lỏng, và phân hủy nhiệt canxi amit thu được trong luồng khí nitơ. Chẳng hạn, canxi nitrua (Ca_2N) thu được bằng cách gia nhiệt Ca_3N_2 với kim loại canxi ở xấp xỉ $1000^\circ C$ trong điều kiện chân không.

Tổng hợp chất xúc tác hợp chất gốc Ca-N-H

Hydrua của canxi nitrua được thể hiện bởi công thức $Ca_xN_yH_z$ (x , y , và z nằm trong các khoảng $1 \leq x \leq 11$, $1 \leq y \leq 8$, và $0 < z \leq 4$, trong đó x là số nguyên, và y và z không bị giới hạn ở số nguyên) cũng được sử dụng làm nền mang và thể hiện hoạt tính xúc tác cao tương tự Ca_2N . Các ví dụ cụ thể về hợp chất gốc Ca-N-H gồm có Ca_2NH , $CaNH$, $Ca(NH_2)_2$ và tương tự.

Khi tổng hợp amoniac được thực hiện bằng cách mang chất xúc tác nguyên tố kim loại chuyển tiếp như là Ru trên canxi nitrua (Ca_3N_2), Ca_3N_2 được khử trong phản ứng tổng hợp, và được thay đổi thành Ca_2N mang Ru, hợp chất Ca-N-H mang Ru, hoặc hợp chất hỗn hợp của chúng. Ngoài ra, phương pháp khác là Ca_3N_2 hoặc Ca_2N được gia nhiệt ở xấp xỉ $500^\circ C$ trong luồng khí hydro để thu hợp chất Ca-N-H, và hợp chất Ca-N-H thu được có chức năng là chất xúc tác bằng cách mang nguyên tố kim loại chuyển tiếp như là Ru trên đó.

Bước mang kim loại chuyển tiếp như là Ru

Nguyên tố kim loại chuyển tiếp được sử dụng cho các loại phản ứng tổng

hợp khác nhau là chất xúc tác đồng thể và chất xúc tác dị thể. Cụ thể là đã biết, kim loại chuyển tiếp nhóm VI, nhóm VIII, hoặc nhóm IX như là Fe, Ru, Os, Co và Mo được sử dụng thích hợp là chất xúc tác được sử dụng để tổng hợp amoniac bằng phản ứng trực tiếp giữa hydro và nitơ. Trong sáng chế, nguyên tố kim loại chuyển tiếp là mỗi nguyên tố của kim loại nhóm IV được lựa chọn từ Cr, Mo và W, kim loại nhóm VII được lựa chọn từ Mn, Tc và Re, kim loại nhóm VIII được lựa chọn từ Fe, Ru và Os, và kim loại nhóm IX được lựa chọn từ Co, Rh và Ir có thể được sử dụng một mình hoặc hỗn hợp của chúng. Ngoài ra, các hợp chất của các nguyên tố này như là $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$, $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$, $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ và Mo_2N có thể được sử dụng.

Trong trường hợp nếu nền mang như là canxi nitrua và hợp chất có gốc Ca-N-H được sử dụng, chất thu được trong bước tổng hợp canxi nitrua được trộn với hợp chất kim loại chuyển tiếp như là Ru bằng cách sử dụng phương pháp tắm và phương pháp trộn vật lý. Các ví dụ về phương pháp trộn vật lý gồm phương pháp được thực hiện theo cách mà phức chất của kim loại như là Ru được trộn với canxi nitrua trong khi được nghiền bằng cách sử dụng cối giã, phương pháp trộn được thực hiện bằng cách đặt chúng trong ống thủy tinh và lắc hoặc quay ống thủy tinh sau khi bịt kín ống thủy tinh, và phương pháp trộn và nghiền được thực hiện bằng máy nghiền bi.

Trong trường hợp nếu vật thể được thiêu kết rắn, màng mỏng hoặc tinh thể đơn rắn được sử dụng làm nền mang, có thể sử dụng phương pháp tắm, tương tự vật thể bột hoặc xốp, và phương pháp trong đó hợp chất kim loại chuyển tiếp như là Ru được lắng tụ trên bề mặt của nền mang bằng cách sử dụng phương pháp CVD (phương pháp lắng tụ bay hơi hóa học), phương pháp phun tóe và tương tự, và hợp chất kim loại chuyển tiếp được phân hủy nhiệt để lắng tụ các kim loại chuyển tiếp. Trong trường hợp sử dụng hợp chất được nêu ở trên của các kim loại chuyển tiếp, chẳng hạn, có thể sử dụng phương pháp trong đó mỗi loại trong số các nguyên liệu thô kim loại được lắng tụ trên nền mang bằng cách sử dụng phương pháp CVD hoặc tương tự, được phân hủy nhiệt, và sau đó được nitrua hóa bằng khí amoniac.

Hợp chất kim loại chuyển tiếp không giới hạn cụ thể, và các ví dụ về chúng gồm hợp chất kim loại vô cơ hoặc phức chất kim loại hữu cơ như là tri-ruteni dodecacarbonyl $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, diclo tetrakis (triphenyl phosphin) ruteni

(II) $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4]$, diclo-tris (triphenyl phosphin) ruteni (II) $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, tris(axetyl axetonato) ruteni (III) $[\text{Ru}(\text{acac})_3]$, rutenoxen $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)]$, ruteni clorua $[\text{RuCl}_3]$, sắt pentacarbonyl $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, tetracarbonyl sắt iodiua $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2]$, sắt clorua $[\text{FeCl}_3]$, feroxen $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$, tris(axetyl axetonato) sắt (III) $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$, sắt ba dodecacarbonyl $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$, coban clorua $[\text{CoCl}_3]$, tris(axetyl axetonato) coban (III) $[\text{Co}(\text{acac})_3]$, coban (II) axetyl axetonat $[\text{Co}(\text{acac})_2]$, coban octacarbonyl $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, cobanoxen $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$, triosimi dodecacarbonyl $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$, và molybden hexacarbonyl $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$, mà có khả năng được phân hủy nhiệt.

Đối với phương pháp tẩm, các bước dưới đây có thể được sử dụng. Chẳng hạn, các bột nền mang, hoặc vật thể đúc được phân tán vào dung dịch hợp chất kim loại chuyển tiếp (chẳng hạn, dung dịch hexan của phức chất Ru carbonyl), và được khuấy. Ở thời điểm này, hàm lượng hợp chất kim loại chuyển tiếp là từ 0,01 đến 40% trọng lượng, tốt hơn là trong khoảng từ 0,02 đến 30% trọng lượng, và tốt hơn nữa là trong khoảng xấp xỉ từ 0,05 đến 20% trọng lượng so với các bột nền mang. Sau đó, trong các luồng khí trơ như là nitơ, argon và heli, hoặc ở trạng thái chân không, hợp chất kim loại chuyển tiếp được gia nhiệt ở nhiệt độ từ 50°C đến 200°C trong 30 phút đến 5 giờ để làm bay hơi dung môi, và nhờ đó hợp chất kim loại chuyển tiếp được làm khô và được hóa rắn. Sau đó, tiền chất xúc tác là hợp chất kim loại chuyển tiếp được sấy khô và được hóa rắn được khử. Bằng các bước được mô tả ở trên, có thể thu được chất xúc tác mang kim loại trong đó các kim loại chuyển tiếp như là Ru là các hạt mịn có đường kính hạt là từ vài nm đến vài trăm nm được mang trên các bột nền mang.

Diện tích bề mặt riêng của chất xúc tác mang kim loại nằm trong khoảng xấp xỉ 0,1 đến $200 \text{ m}^2/\text{g}$, và lượng mang các kim loại chuyển tiếp như là Ru nằm trong khoảng 0,01 đến 30% trọng lượng, tốt hơn là từ 0,02 đến 20% trọng lượng, và tốt hơn nữa là từ 0,05 đến 10% trọng lượng, so với các bột nền mang hoặc vật thể đúc.

Thêm nữa, thay vì sử dụng phương pháp được mô tả ở trên, có thể thu được cùng chất xúc tác mang kim loại bằng cách sử dụng phương pháp, trong đó, ở cùng các điều kiện như các điều kiện được mô tả trong phương pháp được mô tả ở trên, canxi nitrua hoặc hợp chất có gốc Ca-N-H và bột hợp chất kim loại chuyển tiếp như Ru là pha rắn được trộn nhờ phương pháp trộn vật lý, và sau đó

được gia nhiệt để khử và phân hủy hợp chất kim loại chuyển tiếp như là Ru thành các kim loại chuyển tiếp như là Ru.

Ngoài ra, chất xúc tác mang kim loại của sáng chế có thể được sử dụng làm vật thể đúc bằng cách sử dụng kỹ thuật đúc tiêu biểu. Cụ thể là, các ví dụ về các hình dạng của vật thể đúc gồm có dạng hình hạt, dạng hình cầu, dạng hình viên, vòng, dạng sợi ống, dạng hình cỏ bốn lá, hình dạng súc sắc, và hình dạng tổ ong. Ngoài ra, có thể sử dụng chất xúc tác mang kim loại của sáng chế sao cho chất xúc tác được phủ trên vật thể mang thích hợp.

Tổng hợp amoniac

Phương pháp tổng hợp amoniac của sáng chế là phương pháp tổng hợp amoniac trong đó nitơ được cho phản ứng với hydro trên chất xúc tác, và chất xúc tác mang kim loại được mô tả ở trên được sử dụng làm chất xúc tác. Loại phản ứng đặc trưng là phương pháp được thực hiện theo cách mà khí thu được bằng cách trộn nitơ và hydro được sử dụng làm các nguyên liệu thô được cho phản ứng trực tiếp ở bước gia nhiệt và ở áp suất, và amoniac được tạo ra bằng phản ứng $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ được làm mát hoặc được hấp thụ bởi nước sẽ được tách ra, tương tự phương pháp Haber-Bosch thông thường. Các khí nitơ và hydro được cấp tiếp xúc với chất xúc tác mang kim loại được đặt trong bình phản ứng. Các khí nitơ và hydro chưa phản ứng được tái chế và được tuần hoàn trong bình phản ứng sau khi loại bỏ amoniac được tạo ra. Trước khi cung cấp các khí nitơ và hydro, bề mặt của chất xúc tác mang kim loại tốt hơn là được cho xử lý khử bằng cách sử dụng khí hydro hoặc khí hỗn hợp của hydro và nitơ để thực hiện xử lý sơ bộ khử và loại bỏ oxit hoặc tương tự mà được tạo ra trên nên được mang kim loại chuyển tiếp như là Ru.

Khi canxi nitrua hoặc hợp chất có gốc Ca-N-H được để nguyên trong môi trường, nước được ưu tiên hấp thụ và hợp chất có khả năng được phân hủy ở lượng ẩm dư. Do đó, ưu tiên phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện trong môi trường chứa rất ít ẩm. Tức là, ưu tiên sử dụng nitơ và hydro khí có hàm lượng ẩm thấp hơn hoặc bằng 100 ppm, và tốt hơn nữa là thấp hơn hoặc bằng 50 ppm, làm các nguyên liệu thô.

Tiếp theo, chất xúc tác mang kim loại được gia nhiệt ở môi trường khí hỗn hợp của nitơ và hydro là các nguyên liệu thô để tổng hợp amoniac. Ưu tiên sử dụng điều kiện trong đó tỷ lệ mol của nitơ so với hydro là xấp xỉ 1/10 đến 1/1,

và tốt hơn là 1/5 đến 1/1. Nhiệt độ phản ứng tốt hơn là bằng hoặc cao hơn 100°C và thấp hơn 600°C , tốt hơn là trong khoảng xấp xỉ 200°C đến 500°C , và tốt hơn nữa là trong khoảng xấp xỉ 250°C đến 500°C . Khi nhiệt độ phản ứng là thấp, trạng thái cân bằng là có lợi cho sự sản xuất amoniac. Khoảng được mô tả ở trên là được ưu tiên để thực hiện sự sản xuất amoniac với tốc độ phù hợp và tạo ra trạng thái cân bằng có lợi cho sự sản xuất amoniac.

Áp suất phản ứng được sử dụng cho khí hỗn hợp nitơ và hydro ở thời điểm thực hiện phản ứng tổng hợp không giới hạn cụ thể. Tuy nhiên, áp suất phản ứng tốt hơn là bằng hoặc cao hơn 10 kPa và thấp hơn 20 MPa. Xét về mặt sử dụng thực tế, phản ứng tốt hơn là được thực hiện ở các điều kiện có áp suất, và như vậy, áp suất phản ứng tốt hơn nữa là trong khoảng xấp xỉ từ 100 kPa đến 20 MPa xét về mặt sử dụng thực tế, và ngay cả trong trường hợp là thấp hơn 3 MPa, phản ứng tổng hợp có thể được thực hiện phù hợp.

Các ví dụ về các loại phản ứng tổng hợp gồm hệ thống phản ứng kiểu theo mẻ, hệ thống phản ứng kiểu tuần hoàn kín, và hệ thống phản ứng kiểu dòng. Hệ thống phản ứng kiểu dòng tốt nhất là được sử dụng theo quan điểm thực tế. Xét về mặt trạng thái cân bằng, các điều kiện áp suất cao và nhiệt độ thấp là những ưu điểm cho phản ứng tổng hợp amoniac. Ngoài ra, vì phản ứng là phản ứng tỏa nhiệt, nên thuận lợi là phản ứng được thực hiện trong khi loại bỏ nhiệt phản ứng, và như vậy đạt được các sự cải thiện khác để gia tăng năng suất. Chẳng hạn, trong trường hợp sử dụng hệ thống phản ứng kiểu dòng, phương pháp thu hiệu suất thu hồi amoniac cao đã được đề xuất, và phương pháp đã được đề xuất trong đó các bình phản ứng mà chất xúc tác được nạp vào được nối với nhau thành hàng, bộ làm mát liên hợp được đặt ở cửa ra của mỗi bình phản ứng để loại bỏ nhiệt, và như vậy nhiệt độ cửa vào của mỗi bình phản ứng giảm đi, nhờ đó tăng hiệu suất thu hồi amoniac. Thêm nữa, phương pháp kiểm soát chính xác nhiệt độ cửa vào của mỗi lớp phản ứng cũng đã được đề xuất, và phương pháp được thực hiện bằng cách sử dụng bình phản ứng gồm nhiều lớp chất xúc tác mà nhờ đó chất xúc tác Fe và chất xúc tác có gốc Ru được nạp vào bên trong.

Trong sáng chế, tương tự phương pháp thông thường đã được thực hiện, có thể thực hiện sự tổng hợp amoniac bằng cách sử dụng một bình phản ứng hoặc nhiều bình phản ứng mà chất xúc tác được nạp vào đó. Đối với chất xúc tác

được sử dụng, chất xúc tác của sáng chế có thể được sử dụng riêng, hỗn hợp hai hoặc nhiều loại chất xúc tác được lựa chọn trong số các chất xúc tác của sáng chế có thể được sử dụng, hoặc hỗn hợp chất xúc tác của sáng chế và chất xúc tác đã biết có thể được sử dụng. Ngoài ra, phương pháp kết nối nhiều bình phản ứng với nhau, hoặc phương pháp bố trí nhiều lớp phản ứng trong cùng bình phản ứng có thể được sử dụng.

Trong sáng chế, trong trường hợp mà các chất xúc tác được sử dụng kết hợp, hoạt tính của chất xúc tác của sáng chế là cao ở nhiệt độ thấp, và như vậy tốt hơn là chất xúc tác được sử dụng trong bình phản ứng cuối. Tức là, có thể thu được hiệu suất thu hồi amoniac cao bằng cách thực hiện phản ứng cuối ở nhiệt độ thấp là có lợi cho trạng thái cân bằng.

Ở các điều kiện phản ứng ở trạng thái cân bằng đối với tổng hợp amoniac công nghiệp, do giới hạn trạng thái cân bằng, nồng độ của amoniac trong khí phản ứng ở cửa ra của bình phản ứng là thấp hơn hoặc bằng 20%. Do đó, sau khi amoniac được tạo ra trong khí phản ứng được làm nguội và được lấy ra, nguyên liệu thô chưa phản ứng có thể được tái chế và được sử dụng là nguyên liệu thô sau khi một phần của các tạp chất có trong khí phản ứng hoặc nguyên liệu thô chưa phản ứng được tách ra bằng tách màng hoặc tương tự và được lọc bỏ khỏi hệ thống.

Đối với nguyên liệu thô hydro được sử dụng cho phương pháp tổng hợp amoniac, có thể sử dụng các nguyên liệu thô hydro mà có thể được tạo ra nhờ các phương pháp sản xuất khác nhau được trình bày dưới đây. Các phương pháp sản xuất, trong đó than đá, dầu mỏ hoặc khí thiên nhiên được sử dụng làm nguyên liệu thô, như là phương pháp trùng chĩnh hơi nước, phương pháp trùng chĩnh oxy hóa một phần, phương pháp trùng chĩnh nhiệt tự động mà thu được bằng cách kết hợp trùng chĩnh hơi nước và oxy hóa một phần, và các phương pháp trong đó các phương pháp này được kết hợp với phản ứng dịch chuyển, và các phương pháp sản xuất như là phương pháp sử dụng sinh khối làm nguyên liệu thô, phương pháp được thực hiện bằng cách điện phân nước, và phương pháp phân hủy nước được thực hiện bằng chất xúc tác quang có thể được sử dụng để sinh ra hydro.

Trong trường hợp nếu nguyên liệu thô là khí thiên nhiên được sử dụng làm nguyên liệu thô cho phương pháp tổng hợp amoniac, khí hydro và khí nitơ

được tạo ra nhờ các bước gồm bước trùng chỉnh hơi nước khí thiên nhiên, bước trùng chỉnh oxy hóa một phần, bước phản ứng dịch chuyển CO, bước loại bỏ CO₂, và bước loại bỏ CO tiếp theo được thực hiện bởi metan hóa CO liên tục. Vì phản ứng trùng chỉnh hơi nước là phản ứng thu nhiệt, nên nhiệt phản ứng sinh ra trong phản ứng nhiệt tự động được sử dụng, và tỷ lệ H/N trong trường hợp mà không khí được sử dụng làm nguyên liệu thô khí nitơ nằm trong khoảng tỷ lệ mol xấp xỉ từ 1,7 đến 2,5. Khí chưa phản ứng của phương pháp trùng chỉnh hơi nước chứa khí hydro, và như vậy tốt hơn là được sử dụng làm khí tái chế bằng cách tuần hoàn trong bước trùng chỉnh. Các phương pháp thực hiện phản ứng một cách có hiệu quả bằng cách kiểm soát tỷ lệ của khí sạch so với khí tái chế đã được phát triển, và trong sáng chế, phương pháp được mô tả ở trên cũng có thể được sử dụng.

Mặt khác, về phương pháp thu nguyên liệu thô có tỷ lệ H/N cao, phương pháp sử dụng không khí giàu oxy đã được phát triển. Khi nguyên liệu thô như vậy được sử dụng, lượng khí được tái chế giảm đi, và như vậy phương pháp nêu trên được ưu tiên hơn. Thêm nữa, phương pháp trong đó, sau khi bước nén và tách không khí được thực hiện, oxy được sử dụng để sản xuất hydro nhờ phương pháp nhiệt tự động và nitơ được sử dụng cho khí phản ứng hoặc nitơ công nghiệp là phương pháp được ưu tiên xét về mặt tiết kiệm năng lượng, và có thể được sử dụng làm phương pháp sản xuất nguyên liệu thô được sử dụng trong sáng chế.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Dưới đây, sáng chế sẽ được mô tả cụ thể dựa vào các ví dụ. Sự đánh giá hoạt tính tổng hợp amoniac của các chất xúc tác trong sáng chế và ví dụ so sánh được thực hiện bằng cách thu gom lượng NH₃ được tạo ra bằng cách sử dụng sắc ký khí, hoặc bằng cách hòa tan NH₃ được tạo ra vào dung dịch nước axit sulfuric, và định lượng dung dịch này bằng cách sử dụng sắc ký ion để thu tỷ lệ tổng hợp amoniac.

Ví dụ 1

Sản xuất Ca₃N₂ mang Ru

1 g bột Ca₃N₂ (diện tích bề mặt BET: khoảng 1 m² g⁻¹) là chất phản ứng có sẵn trên thị trường được trộn với 0,042 g bột Ru₃(CO)₁₂ trong hộp kín có

găng tay thao tác ở môi trường Ar, và hỗn hợp được bao kín trong thủy tinh thạch anh chân không. Mẫu bao kín thủy tinh được gia nhiệt ở 250°C trong 15 giờ trong khi được quay. Bằng cách này, thu được chất xúc tác Ca_3N_2 trên đó 2% trọng lượng các hạt kim loại Ru được mang. Diện tích bề mặt BET của chất xúc tác nêu trên là khoảng $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, và diện tích bề mặt BET khó thay đổi sau khi được mang. Mức độ phân tán (%) của Ru được đo bằng cách sử dụng phương pháp hấp phụ CO là 3,0.

Phản ứng tổng hợp amoniac

Phản ứng tổng hợp trong đó khí nitơ (N_2) phản ứng với khí hydro (H_2) để sản xuất khí amoniac (NH_3) được thực hiện. 0,2 g chất xúc tác thu được bằng cách sử dụng phương pháp được mô tả ở trên được xếp trong ống thủy tinh trong trường hợp mà nhiệt độ phản ứng là 400°C, và 0,1 g chất xúc tác thu được bằng cách sử dụng phương pháp được mô tả ở trên được xếp trong ống thủy tinh trong trường hợp mà nhiệt độ phản ứng là 340°C, để thực hiện phản ứng tổng hợp bằng cách sử dụng thiết bị phản ứng dòng loại tầng cố định. Phản ứng được thực hiện bằng cách thiết lập tốc dòng của khí N_2 là 15 mL/phút và H_2 là 45 mL/phút, mà tổng là 60 mL/phút, và thiết lập áp suất là áp suất khí quyển. Khí được xả ra từ hệ thống bình phản ứng kiểu dòng được cho tạo bọt khí trong dung dịch nước axit sulfuric 0,005 M để hòa tan amoniac được tạo ra trong dung dịch, và sự định lượng ion amoniac tạo ra được thực hiện sử dụng sắc ký ion. Tốc độ sản xuất amoniac ở 400°C là $2760 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ giờ}^{-1}$ như được minh họa trên Fig.1. Tốc độ sản xuất amoniac ở 340°C là $3164 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ giờ}^{-1}$ như được minh họa trên Bảng 1. TOF ($\times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) là 164,2.

Ví dụ 2

2% trọng lượng chất xúc tác Ru/ Ca_2N được điều chế bằng cách sử dụng phương pháp tương tự như phương pháp trong Ví dụ 1 và phản ứng sản xuất amoniac được thực hiện ở cùng các điều kiện như điều kiện trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc Ca_2N (diện tích bề mặt BET là $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) được sử dụng thay vì Ca_3N_2 được sử dụng trong Ví dụ 1. Tốc độ sản xuất amoniac ở 400°C là $2750 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ giờ}^{-1}$ như được minh họa trên Fig.1. Tốc độ sản xuất amoniac ở 340°C là $3386 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ giờ}^{-1}$ như được minh họa trên Bảng 1. TOF ($\times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) là 171,2.

Ví dụ 3

2% trọng lượng chất xúc tác Ru/Ca(NH₂)₂ được điều chế bằng cách sử dụng phương pháp tương tự như phương pháp trong Ví dụ 1 và phản ứng sản xuất amoniac được thực hiện ở cùng các điều kiện như điều kiện trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc Ca(NH₂)₂ (diện tích bề mặt BET là 120 m² g⁻¹) được sử dụng thay vì Ca₃N₂ được sử dụng trong Ví dụ 1. Tốc độ sản xuất amoniac ở 340°C là 2118 μmol g⁻¹ giờ⁻¹ như được minh họa trên Bảng 1. TOF (× 10⁻³ s⁻¹) là 3,2.

Ví dụ 4

2% trọng lượng chất xúc tác Ru/CaNH được điều chế bằng cách sử dụng phương pháp tương tự như phương pháp trong Ví dụ 1 và phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện ở cùng các điều kiện như điều kiện trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc CaNH (diện tích bề mặt BET là 1 m² g⁻¹) được sử dụng thay vì Ca₃N₂ được sử dụng trong Ví dụ 1. Tốc độ sản xuất amoniac ở 340°C là 1107 μmol g⁻¹ giờ⁻¹ như được minh họa trên Bảng 1. TOF (× 10⁻³ s⁻¹) là 38,4.

Ví dụ 5

2% trọng lượng chất xúc tác Ru/Y₂C được điều chế bằng cách sử dụng phương pháp tương tự như phương pháp trong Ví dụ 1 và phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện ở cùng các điều kiện như điều kiện trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc Y₂C (diện tích bề mặt BET là 0,2 m² g⁻¹) được sử dụng thay vì Ca₃N₂ được sử dụng trong Ví dụ 1. Tốc độ sản xuất amoniac ở 400°C là 580 μmol g⁻¹ giờ⁻¹ như được minh họa trên Fig.1. Tốc độ sản xuất amoniac ở 340°C là 1101 μmol g⁻¹ giờ⁻¹ như được minh họa trên Bảng 1. TOF (× 10⁻³ s⁻¹) là 59,4.

Bảng 1 chỉ ra các kết quả của các phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện sử dụng các chất xúc tác trong đó Ru được mang trên các loại nền mang khác nhau (nhiệt độ phản ứng: 340°C, tốc độ dòng: 60 mL giây⁻¹, áp suất : 0,1 MPa, và N₂: H₂ = 1:3).

Bảng 1

Ví dụ số Ví dụ so sánh số	Chất xúc tác	Diện tích bề mặt chất xúc tác ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Độ phân tán Ru (%)	Tốc độ sản xuất NH_3 ($\mu\text{mol g}^{-1}$ giờ^{-1})	TOF ($\times 10^{-3} \text{s}^{-1}$)
Ví dụ so sánh 7	Ru/ γ - Al_2O_3	170	20	10	0,1
Ví dụ so sánh 6	Ru/CaO	3	4,9	261	7,5
Ví dụ so sánh 5	Ba-Ru/Than hoạt tính	310	25,2	29	0,2
Ví dụ so sánh 4	Cs-Ru/MgO	12	25	2367	13,3
Ví dụ so sánh 3	Ru/CaOAl ₂ O ₃	1	4,5	22	0,7
Ví dụ so sánh 2	Ru/C12A7:O ²⁻	1	4,6	88	2,7
Ví dụ so sánh 1	Ru/C12A7:e ⁻	1	4,7	1571	52,1
Ví dụ 5	Ru/Y ₂ C	0,2	2,6	1101	59,4
Ví dụ 4	Ru/CaNH	1	4,5	1107	38,4
Ví dụ 3	Ru/Ca(NH ₂) ₂	120	93,6	2118	3,2
Ví dụ 2	Ru/Ca ₂ N	1	3,1	3386	171,2
Ví dụ 1	Ru/Ca ₃ N ₂	1	3,0	3164	164,2

Ví dụ 6

0,5% trọng lượng chất xúc tác Ru/Ca₃N₂ được điều chế bằng cách sử dụng phương pháp tương tự như phương pháp trong Ví dụ 1 và phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện ở cùng các điều kiện như điều kiện trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc lượng Ru được mang trên Ca₃N₂ trong Ví dụ 1 được thiết lập là 0,5% trọng lượng. Tốc độ tổng hợp amoniac ở 340°C là 2009 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{ giờ}^{-1}$ như được minh họa trên Bảng 2.

Ví dụ 7

1,0% trọng lượng chất xúc tác Ru/Ca₃N₂ được điều chế bằng cách sử dụng phương pháp tương tự như phương pháp trong Ví dụ 1 và phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện ở cùng các điều kiện như điều kiện trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc lượng Ru được mang trên Ca₃N₂ trong Ví dụ 1 được thiết lập là 1,0% trọng lượng. Tốc độ sản xuất amoniac ở 340°C là 2399 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{ giờ}^{-1}$ như được minh họa trên Bảng 2.

Ví dụ 8

3,0% trọng lượng chất xúc tác Ru/Ca₃N₂ được điều chế bằng cách sử dụng phương pháp tương tự như phương pháp trong Ví dụ 1 và phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện ở cùng các điều kiện như điều kiện trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc lượng Ru được mang trên Ca₃N₂ trong Ví dụ 1 được thiết lập là 3,0% trọng lượng. Tốc độ sản xuất amoniac ở 340°C là 3446 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{ giờ}^{-1}$ như được minh họa trên Bảng 2.

Ví dụ 9

5,0% trọng lượng chất xúc tác Ru/Ca₃N₂ được điều chế bằng cách sử dụng phương pháp tương tự như phương pháp trong Ví dụ 1 và phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện ở cùng các điều kiện như điều kiện trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc tải lượng Ru được mang trên Ca₃N₂ trong Ví dụ 1 được thiết lập là 5,0% trọng lượng. Tốc độ sản xuất amoniac ở 340°C là 3922 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{ giờ}^{-1}$ như được minh họa trên Bảng 2.

Bảng 2 chỉ ra các kết quả của các phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện sử dụng Ca₃N₂ có tải lượng Ru khác biệt (nhiệt độ phản ứng: 340°C, tốc độ dòng: 60 mL phút⁻¹, áp suất: 0,1 MPa, và N₂: H₂ = 1:3).

Bảng 2

Ví dụ số Ví dụ so sánh số	Tải lượng Ru (% trọng lượng)	Diện tích bề mặt ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Tốc độ sản xuất amoniac ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{giờ}^{-1}$)
Ví dụ 6	0,5	1,0	2009
Ví dụ 7	1	1,0	2399
Ví dụ 1	2	1,0	3164
Ví dụ 8	3	1,0	3446
Ví dụ 9	5	1,0	3922

Ví dụ 10

Tổng hợp Ca_3N_2 mang Co

1 g bột Ca_3N_2 , là chất phản ứng có sẵn trên thị trường, được trộn với 0,058 g bột $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ trong hộp kín có găng tay thao tác ở môi trường Ar, và hỗn hợp được bao kín trong thủy tinh thạch anh chân không. Mẫu bao kín thủy tinh được gia nhiệt ở 250°C trong 15 giờ. Bằng cách này, thu được chất xúc tác Ca_3N_2 trên đó 2% trọng lượng kim loại Co được mang. Diện tích bề mặt BET của chất xúc tác nêu trên là khoảng $1 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$. Phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện sử dụng chất xúc tác được tổng hợp ở cùng các điều kiện như điều kiện trong Ví dụ 1. Tốc độ sản xuất amoniac ở 340°C là $439 \mu\text{mol g}^{-1} \text{giờ}^{-1}$ như được minh họa trên Bảng 3.

Ví dụ 11

Tổng hợp Ca_3N_2 mang Fe

1 g bột Ca_3N_2 là chất phản ứng có sẵn trên thị trường được trộn với 0,065g bột $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ trong hộp kín có găng tay thao tác ở môi trường Ar, và hỗn hợp được bao kín trong thủy tinh thạch anh chân không. Mẫu bao kín thủy tinh được gia nhiệt ở 250°C trong 15 giờ. Bằng cách này, thu được chất xúc tác Ca_3N_2 trên đó 2% trọng lượng kim loại Fe được mang. Diện tích bề mặt BET của chất xúc tác nêu trên là khoảng $1 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$. Phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện bằng cách sử dụng chất xúc tác được tổng hợp ở cùng các điều kiện như điều kiện trong Ví dụ 1. Tốc độ sản xuất amoniac ở 340°C là $284 \mu\text{mol g}^{-1} \text{giờ}^{-1}$ như được minh họa trên Bảng 3.

Bảng 3 chỉ ra các kết quả của các phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện sử dụng Ca_3N_2 trên đó các loại kim loại chuyển tiếp khác nhau được mang (nhiệt độ phản ứng: 340°C , tốc độ dòng: 60 mL phút^{-1} , áp suất: $0,1\text{ MPa}$, và N_2 : $\text{H}_2 = 1:3$).

Bảng 3

Ví dụ số Ví dụ so sánh số	Chất xúc tác	Diện tích bề mặt ($\text{m}^2\text{ g}^{-1}$)	Tốc độ sản xuất amoniac ($\mu\text{mol g}^{-1}\text{ giờ}^{-1}$)
Ví dụ 1	$\text{Ru}/\text{Ca}_3\text{N}_2$	1,0	3164
Ví dụ 10	$\text{Co}/\text{Ca}_3\text{N}_2$	1,0	439
Ví dụ 11	$\text{Fe}/\text{Ca}_3\text{N}_2$	1,0	284

Ví dụ 12

2% trọng lượng chất xúc tác $\text{Ru}/\text{Mg}_3\text{N}_2$ được điều chế bằng cách sử dụng phương pháp tương tự như phương pháp trong Ví dụ 1 và phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện ở các điều kiện trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc Mg_3N_2 (diện tích bề mặt BET là $1\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) được sử dụng thay vì Ca_3N_2 được sử dụng trong Ví dụ 1. Tốc độ sản xuất amoniac ở 340°C là $365\text{ }\mu\text{mol g}^{-1}\text{ giờ}^{-1}$ như được minh họa trên Bảng 4. TOF ($\times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$) là 16,9.

Ví dụ 13

2% trọng lượng chất xúc tác $\text{Ru}/\text{Sr}_2\text{N}$ được điều chế bằng cách sử dụng phương pháp tương tự như phương pháp trong Ví dụ 1 và phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện ở các điều kiện trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc Sr_2N (diện tích bề mặt BET là $1\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) được sử dụng thay vì Ca_3N_2 được sử dụng trong Ví dụ 1. Tốc độ sản xuất amoniac ở 340°C là $1520\text{ }\mu\text{mol g}^{-1}\text{ giờ}^{-1}$ như được minh họa trên Bảng 4. TOF ($\times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$) là 70,2.

Ví dụ 14

2% trọng lượng chất xúc tác $\text{Ru}/\text{Ba}_2\text{N}$ được điều chế bằng cách sử dụng phương pháp tương tự như phương pháp trong Ví dụ 1 và phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện ở các điều kiện trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc Ba_2N (diện tích bề mặt BET là $1\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) được sử dụng thay vì Ca_3N_2 được sử dụng trong Ví dụ 1. Tốc độ sản xuất amoniac ở 340°C là $566\text{ }\mu\text{mol g}^{-1}\text{ giờ}^{-1}$ như được minh họa trên Bảng 4. TOF ($\times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$) là 26,1.

Bảng 4 thể hiện các kết quả của các phản ứng tổng hợp amoniac được

thực hiện sử dụng chất xúc tác trong đó Ru (2% trọng lượng) được mang trên các loại nền mang nitrua kim loại khác nhau (nhiệt độ phản ứng: 340°C, tốc độ dòng: 60 mL phút⁻¹, áp suất: 0,1 MPa, và N₂: H₂ = 1:3).

Bảng 4

Ví dụ số Ví dụ so sánh số	Chất xúc tác	Diện tích bề mặt (m ² g ⁻¹)	Tốc độ sản xuất amoniac (μmol g ⁻¹ giờ ⁻¹)	TOF (x10 ³ s ⁻¹)
Ví dụ 1	Ru/Ca ₃ N ₂	1,0	3164	164,0
Ví dụ 2	Ru/Ca ₂ N	1,0	3368	171,0
Ví dụ 12	Ru/Mg ₃ N ₂	1,0	365	16,9
Ví dụ 13	Ru/Sr ₂ N	1,0	1520	70,2
Ví dụ 14	Ru/Ba ₂ N	1,0	566	26,1

Ví dụ so sánh 1

Tổng hợp bột hỗn hợp dạng mayenit

Bột CaCO₃ và Al₂O₃ được trộn sao cho tỷ lệ của Ca so với Al là 11:14, và 30 g hỗn hợp toàn phần được gia nhiệt ở 1300°C trong sáu giờ trong nồi nấu nhôm oxit. Bột thu được được cho vào ống thủy tinh silic oxit và được gia nhiệt ở 1100°C trong 15 giờ trong chân không là 1×10^{-4} Pa để thu các bột hợp chất dạng mayenit là nguyên liệu thô. Diện tích bề mặt riêng ở giai đoạn này là thấp hơn hoặc bằng 1 m² g⁻¹.

Phun electron bằng quá trình xử lý khử

3 g bột thu được như được nêu trên được cho vào ống thủy tinh silic oxit cùng với 0,18 g bột Ca kim loại, và được gia nhiệt ở 700°C trong 15 giờ để phản ứng với các bột bằng thiết lập bên trong của ống thủy tinh silic oxit ở trạng thái môi trường bay hơi Ca kim loại. Mẫu được bao kín ở trạng thái chân không sau đó được lấy ra, được đập vỡ bằng cách sử dụng cối giã, và được xếp trong ống thủy tinh silic oxit lần nữa và bước bịt kín được thực hiện trong khi ở trạng thái chân không. Mẫu được gia nhiệt ở 1100°C trong hai giờ để thu bột hợp chất dẫn điện dạng mayenit C12A7: e⁻ có nồng độ electron dẫn điện là 2×10^{21} cm⁻³ và diện tích bề mặt riêng là 1 m² g⁻¹. 2% trọng lượng Ru được mang và phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện ở cùng các điều kiện như điều kiện trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc C12A7: e⁻ được sử dụng. Tốc độ sản xuất amoniac ở 400°C là 2684 μmol g⁻¹ giờ⁻¹ như được minh họa trên Fig.1. Tốc độ sản xuất amoniac ở

340°C là 1571 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{ giờ}^{-1}$ như được minh họa trên Bảng 1. TOF ($\times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) là 52,1.

Ví dụ so sánh 2

2% trọng lượng chất xúc tác Ru/C12A7 được điều chế bằng cách sử dụng phương pháp tương tự như phương pháp trong Ví dụ 1 và phản ứng sản xuất amoniac được thực hiện ở cùng các điều kiện như điều kiện trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc C12A7 (không kích thích), có hợp phần dương lượng hóa học trong đó không có electron dẫn điện, được sử dụng thay vì hợp chất dạng mayenit dẫn điện được sử dụng trong Ví dụ so sánh 1. Tốc độ sản xuất amoniac ở 400°C là 546 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{ giờ}^{-1}$ như được minh họa trên Fig.1. Tốc độ sản xuất amoniac ở 340°C là 88 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{ giờ}^{-1}$ như được minh họa trên Bảng 1. TOF ($\times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) là 2,7.

Ví dụ so sánh 3

2% trọng lượng chất xúc tác Ru/CA được điều chế bằng cách sử dụng phương pháp tương tự như phương pháp trong Ví dụ 1 và phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện ở cùng các điều kiện như điều kiện trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (được biểu thị bởi CA) (diện tích bề mặt BET là 1 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) được sử dụng thay vì Ca_3N_2 được sử dụng trong Ví dụ 1. Tốc độ sản xuất amoniac ở 400°C là 467 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{ giờ}^{-1}$ như được minh họa trên Fig.1. Tốc độ sản xuất amoniac ở 340°C là 22 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{ giờ}^{-1}$ như được minh họa trên Bảng 1. TOF ($\times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) là 0,7.

Ví dụ so sánh 4

2% trọng lượng chất xúc tác Ru-Cs/MgO (tỷ lệ nguyên tố Cs/Ru = 1) được điều chế bằng cách sử dụng phương pháp tương tự như phương pháp trong Ví dụ 1 và phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện ở cùng các điều kiện như điều kiện trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc MgO được bổ sung Cs (được biểu thị bởi Cs/MgO) (diện tích bề mặt BET là 12 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) được sử dụng thay vì Ca_3N_2 trong Ví dụ 1. Tốc độ sản xuất amoniac ở 400°C là 2264 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{ giờ}^{-1}$ như được minh họa trên Fig.1. Tốc độ tổng hợp amoniac ở 340°C là 2367 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{ giờ}^{-1}$ như được minh họa trên Bảng 1. TOF ($\times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) là 13,3.

Ví dụ so sánh 5

2% trọng lượng chất xúc tác Ru-Ba/C (tỷ lệ nguyên tố Ba/Ru = 1) được

điều chế bằng cách sử dụng phương pháp tương tự như phương pháp trong Ví dụ 1 và phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện ở cùng các điều kiện như điều kiện trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc than hoạt tính được bổ sung Ba (được biểu thị bởi Ba/AC) (diện tích bề mặt BET là $310 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) được sử dụng thay vì Ca_3N_2 được sử dụng trong Ví dụ 1. Tốc độ sản xuất amoniac ở 400°C là $148 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1} \text{ giờ}^{-1}$ như được minh họa trên Fig.1. Tốc độ sản xuất amoniac ở 340°C là $29 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1} \text{ giờ}^{-1}$ như được minh họa trên Bảng 1. TOF ($\times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) là 0,2.

Ví dụ so sánh 6

2% trọng lượng chất xúc tác Ru/CaO được điều chế bằng cách sử dụng phương pháp tương tự như phương pháp trong Ví dụ 1 và phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện ở cùng các điều kiện như điều kiện trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc CaO (diện tích bề mặt BET là $3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) được sử dụng thay vì Ca_3N_2 trong Ví dụ 1. Tốc độ sản xuất amoniac ở 400°C là $158 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1} \text{ giờ}^{-1}$ như được minh họa trên Fig.1. Tốc độ sản xuất amoniac ở 340°C là $261 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1} \text{ giờ}^{-1}$ như được minh họa trên Bảng 1. TOF ($\times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) là 7,5.

Ví dụ so sánh 7

2% trọng lượng chất xúc tác Ru/ Al_2O_3 được điều chế bằng cách sử dụng phương pháp tương tự như phương pháp trong Ví dụ 1 và phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện ở cùng các điều kiện như điều kiện trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc Al_2O_3 (diện tích bề mặt BET là $170 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) được sử dụng thay vì Ca_3N_2 trong Ví dụ 1. Tốc độ sản xuất amoniac ở 400°C là $8,5 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1} \text{ giờ}^{-1}$ như được minh họa trên Fig.1. Tốc độ sản xuất amoniac ở 340°C là $10 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1} \text{ giờ}^{-1}$ như được minh họa trên Bảng 1. TOF ($\times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) là 0,1.

So sánh các tốc độ tổng hợp amoniac

Từ các tốc độ sản xuất amoniac được thể hiện trong Bảng 1, phát hiện ra rằng, như được so sánh với các chất xúc tác trong đó Ru được mang trên các nền mang chất xúc tác đã biết (Al_2O_3 , CaO, Ba/AC, Cs/MgO, và CA), Ca_3N_2 và Ca_2N trên đó Ru được mang là các chất xúc tác rất tuyệt vời có hoạt tính xúc tác cao trên cùng trọng lượng, và thể hiện giá trị TOF cao mặc dù có diện tích bề mặt riêng nhỏ. Cũng đã phát hiện ra rằng hoạt tính xúc tác nêu trên là cao hơn hoạt tính xúc tác của C12A7: e^- trên đó Ru được mang.

Mặt khác, Y_2C trên đó Ru được mang được sử dụng trong Ví dụ 5 có tốc

độ sản xuất amoniac kém trên mỗi đơn vị trọng lượng so với Ru/C12A7: e⁻. Tuy nhiên, xét về diện tích bề mặt BET của nó là 0,2 m²/g⁻¹, khẳng định được rằng chất xúc tác có đặc tính xúc tác là có thể so sánh được với Ru/C12A7: e⁻ về hoạt tính xúc tác trên diện tích bề mặt.

Thử nghiệm đánh giá 1

Tính phụ thuộc nhiệt độ phản ứng của chất xúc tác được đánh giá bằng cách thực hiện phản ứng tổng hợp amoniac ở cùng các điều kiện như điều kiện trong Ví dụ 1 ngoại trừ về nhiệt độ phản ứng. Phản ứng được thực hiện bằng cách thiết lập lượng chất xúc tác là 0,1 g, tốc độ dòng khí N₂ là 15 mL/phút và H₂ là 45 mL/phút, mà tổng là 60 mL/phút, và áp suất là áp suất khí quyển. Fig.2 minh họa các kết quả thu được bằng cách thực hiện các phản ứng tổng hợp amoniac bằng cách sử dụng 2% trọng lượng Ru/Ca₃N₂ và 2% trọng lượng Ru/C12A7: e⁻ là chất xúc tác ở các nhiệt độ phản ứng khác nhau. Hoạt tính hầu như giống nhau ở 400°C. Tuy nhiên, trong vùng nhiệt độ thấp thấp hơn hoặc bằng 340°C, rõ ràng là 2% trọng lượng Ru/Ca₃N₂ có hoạt tính xúc tác xấp xỉ gấp hai lần so với 2% trọng lượng Ru/C12A7: e⁻.

Thử nghiệm đánh giá 2

Fig.3 minh họa các kết quả thu được bằng cách kiểm tra thay đổi về các cấu trúc chất xúc tác (a) có 2% trọng lượng Ru/Ca₃N₂ và chất xúc tác (b) có 2% trọng lượng Ru/Ca₂N dựa trên phổ Raman trong khi thực hiện phản ứng tổng hợp amoniac ở cùng các điều kiện như điều kiện trong Ví dụ 1 ngoại trừ về nhiệt độ phản ứng. Khi nhiệt độ phản ứng tăng lên, đỉnh thu được từ sự dao động kéo giãn Ca-N được thể hiện ở 258 cm⁻¹ giảm ở 2% trọng lượng Ru/Ca₃N₂, và khi nhiệt độ phản ứng đạt 350°C, hai đỉnh được thể hiện ở 180 cm⁻¹ và 322 cm⁻¹.

Mặt khác, khi 2% trọng lượng Ru/Ca₂N được gia nhiệt ở dòng khí nitơ và hydro, mà là điều kiện tổng hợp amoniac, tương tự, hai đỉnh được thể hiện ở 180 cm⁻¹ và 322 cm⁻¹. Từ các kết quả được mô tả ở trên, rõ ràng là khi 2% trọng lượng Ru/Ca₃N₂ được gia nhiệt ở 350°C ở các điều kiện của phản ứng tổng hợp amoniac, cấu trúc của nó thay đổi thành cấu trúc tương tự Ca₂N, và hoạt tính xúc tác cao được thể hiện.

Thử nghiệm đánh giá 3

Độ ổn định của chất xúc tác được đánh giá bằng cách liên tục thực hiện

phản ứng tổng hợp ở nhiệt độ phản ứng 340°C trong 20 giờ. Fig.4 minh họa các kết quả tổng hợp amoniac được thực hiện bằng cách sử dụng 2% trọng lượng Ru/ Ca_2N của Ví dụ 2 làm chất xúc tác. Đã phát hiện ra rằng amoniac được tạo ra ổn định ngay cả với phản ứng khoảng 20 giờ, và hoạt tính phản ứng khó bị suy biến.

Hoạt tính tổng hợp amoniac của chất xúc tác, trong đó Co hoặc Fe không phải là Ru được mang trên Ca_3N_2 , được đánh giá ở nhiệt độ phản ứng 340°C được chỉ ra trên Bảng 2. Hiệu năng của chất xúc tác trên đó Co hoặc Fe được mang (Ví dụ 6 và Ví dụ 7) là kém so với hiệu năng của 2% trọng lượng Ru/ Ca_3N_2 được sử dụng trong Ví dụ 1. Tuy nhiên, chất xúc tác nêu trên thể hiện hiệu năng chất xúc tác mà so sánh được với chất xúc tác Ru đã biết không phải là Ru-Cs/MgO được sử dụng trong Ví dụ so sánh 4, hoặc thể hiện hiệu năng chất xúc tác thậm chí là cao hơn.

Hoạt tính của chất xúc tác tổng hợp amoniac trong đó 2% trọng lượng Ru được mang trên canxi nitrua (Ca_3N_2 và Ca_2N), magie nitrua, stronti nitrua và bari nitrua (Mg_3N_2 , Sr_2N , và Ba_2N), được đánh giá ở nhiệt độ phản ứng 340°C được chỉ ra trên Bảng 3. Hiệu năng của các chất xúc tác có 2% trọng lượng Ru/ Mg_3N_2 trong Ví dụ 8, 2% trọng lượng Ru/ Sr_2N trong Ví dụ 9 và 2% trọng lượng Ru/ Ba_2N trong Ví dụ 10 là kém so với 2% trọng lượng Ru/ Ca_3N_2 hoặc 2% trọng lượng Ru/ Ca_2N . Tuy nhiên, các chất xúc tác được nêu ở trên thể hiện hiệu năng chất xúc tác cao hơn so với chất xúc tác Ru đã biết không phải là Ru-Cs/MgO được sử dụng trong Ví dụ so sánh 4.

Khả năng ứng dụng trong công nghiệp

Hiện nay, phương pháp tổng hợp (phương pháp Haber-Bosch) được thực hiện bằng cách sử dụng chất xúc tác sắt được thúc đẩy gấp đôi chứa vài % trọng lượng của Al_2O_3 và K_2O trong Fe_3O_4 , mà được sử dụng rộng rãi trong quá trình sản xuất amoniac, cần áp suất cao khoảng bằng hoặc cao hơn 20 MPa. Mặt khác, trong phương pháp của sáng chế, không cần áp suất cao, và phản ứng tổng hợp có thể được thực hiện phù hợp ở áp suất thấp hơn 20 MPa, hoặc ở áp suất tương đối thấp là thấp hơn 3 MPa. Hơn nữa, có thể thấy rằng phương pháp của sáng chế là phương pháp ưu tiên xét về mặt đơn giản hóa quy trình sản xuất, và giảm mức tiêu thụ năng lượng. Ngoài ra, có thể sản xuất amoniac với chi phí rẻ cùng với hiệu quả cao hơn nhiều so với chất xúc tác Ru thông thường.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chất xúc tác mang kim loại chứa:

kim loại chuyển tiếp mà thể hiện hoạt tính xúc tác,

trong đó kim loại chuyển tiếp được mang bởi nền mang, và nền mang này là electrit hai chiều hoặc tiền chất của nó,

trong đó electrit hai chiều hoặc tiền chất của nó là nitrua kim loại có công thức $M_xN_yH_z$ hoặc hydrua của nó,

trong đó M là một hoặc hai hoặc nhiều kim loại nhóm II được chọn từ nhóm chỉ gồm Mg, Ca, Sr và Ba, và x, y và z lần lượt nằm trong khoảng $1 \leq x \leq 11$, $1 \leq y \leq 8$ và $0 \leq z \leq 4$, trong đó x là số nguyên, và y và z không bị giới hạn ở số nguyên.

2. Chất xúc tác mang kim loại theo điểm 1, trong đó chất xúc tác mang kim loại là chất xúc tác phù hợp để tổng hợp amoniac.

3. Chất xúc tác mang kim loại theo điểm 1, trong đó chất xúc tác mang kim loại là chất xúc tác phù hợp để tổng hợp amoniac, trong đó khí chứa hydro và nito được dùng làm nguyên liệu thô.

4. Chất xúc tác mang kim loại theo điểm 2, trong đó amoniac được tổng hợp liên tục.

5. Chất xúc tác mang kim loại theo điểm 1, trong đó electrit hai chiều hoặc tiền chất của nó là nitrua kim loại có công thức M_3N_2 .

6. Chất xúc tác mang kim loại theo điểm 1, trong đó electrit hai chiều hoặc tiền chất của nó ít nhất là một trong số Ca_3N_2 và Mg_3N_2 .

7. Chất xúc tác mang kim loại theo điểm 1, trong đó electrit hai chiều hoặc tiền chất của nó là hợp chất trên cơ sở Ca-N-H.

8. Chất xúc tác mang kim loại theo điểm 1, trong đó kim loại chuyển tiếp ít nhất là một kim loại được chọn từ nhóm chỉ gồm Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh và Ir.

9. Chất xúc tác mang kim loại theo điểm 1, trong đó kim loại chuyển tiếp ít nhất là một kim loại được chọn từ nhóm chỉ gồm Ru, Co và Fe.

10. Chất xúc tác mang kim loại theo điểm 1, trong đó lượng kim loại chuyển tiếp nằm trong khoảng từ 0,01% đến 30% trọng lượng so với trọng lượng nền mang.

11. Phương pháp tổng hợp amoniac bao gồm các bước: điều chế (a) chất xúc tác mang kim loại theo điểm 1, và (b) khí chứa hydro và nitơ, mà được sử dụng làm nguyên liệu thô; và cho nitơ phản ứng với hydro trên chất xúc tác trong thiết bị phản ứng tổng hợp amoniac, trong đó chất xúc tác mang kim loại được cung cấp, để tổng hợp amoniac.

12. Phương pháp theo điểm 11, trong đó phản ứng của nitơ và hydro được thực hiện ở nhiệt độ phản ứng là bằng hoặc cao hơn 100°C và thấp hơn hoặc bằng 600°C.

13. Phương pháp theo điểm 11, trong đó phản ứng của nitơ và hydro được thực hiện ở áp suất phản ứng bằng hoặc cao hơn 10 kPa và thấp hơn 20 MPa.

14. Chất xúc tác mang kim loại, chất xúc tác này chứa:

kim loại chuyển tiếp có hoạt tính xúc tác,

trong đó kim loại chuyển tiếp được mang bởi nền mang, và nền mang này là electrit hai chiều hoặc tiền chất của nó,

trong đó electrit hai chiều hoặc tiền chất của nó được chọn từ các hợp chất từ (a) đến (c):

(a) ít nhất một hợp chất được chọn từ nhóm chỉ gồm Ca_2N , Sr_2N , Ba_2N , Ca_2NH , CaNH , $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$, Y_2C , Sc_2C , Gd_2C , Tb_2C , Dy_2C , Ho_2C và Er_2C ;

(b) ít nhất một hợp chất được chọn từ nhóm chỉ gồm Ca_2N , Sr_2N và Ba_2N , trong đó phần Ca của Ca_2N , Sr của Sr_2N , và Ba của Ba_2N được thế bằng ít nhất một hoặc nhiều nguyên tố trong số các nguyên tố kim loại kiềm được chọn từ nhóm chỉ gồm Li, Na, K, Rb và Cs; và

(c) cacbua kim loại được chọn từ nhóm chỉ gồm Y_2C , Sc_2C , Gd_2C , Tb_2C , Dy_2C , Ho_2C và Er_2C , hoặc là hydrua của nó.

15. Phương pháp tổng hợp amoniac bao gồm các bước:

điều chế (a) chất xúc tác mang kim loại theo điểm 14, và (b) khí chứa hydro và nitơ, mà được sử dụng làm nguyên liệu thô; và

cho nitơ phản ứng với hydro trên chất xúc tác trong thiết bị phản ứng tổng hợp amoniac, trong đó chất xúc tác mang kim loại được cung cấp, để tổng hợp amoniac.

16. Phương pháp theo điểm 15, trong đó phản ứng của nitơ và hydro được thực hiện ở nhiệt độ phản ứng bằng hoặc cao hơn 100°C và thấp hơn hoặc bằng 600°C .

17. Phương pháp theo điểm 15, trong đó phản ứng của nitơ và hydro được thực hiện ở áp suất phản ứng bằng hoặc cao hơn 10 kPa và thấp hơn 20 MPa.

18. Chất xúc tác mang kim loại theo điểm 14, trong đó kim loại chuyển tiếp ít nhất là một kim loại được chọn từ nhóm chỉ gồm Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh và Ir.

19. Chất xúc tác mang kim loại theo điểm 14, trong đó kim loại chuyển tiếp ít nhất là một kim loại được chọn từ nhóm chỉ gồm Ru, Co và Fe.

20. Chất xúc tác mang kim loại theo điểm 14, trong đó lượng kim loại chuyển tiếp nằm trong khoảng từ 0,01% đến 30% trọng lượng so với trọng lượng nền mang.

FIG. 1

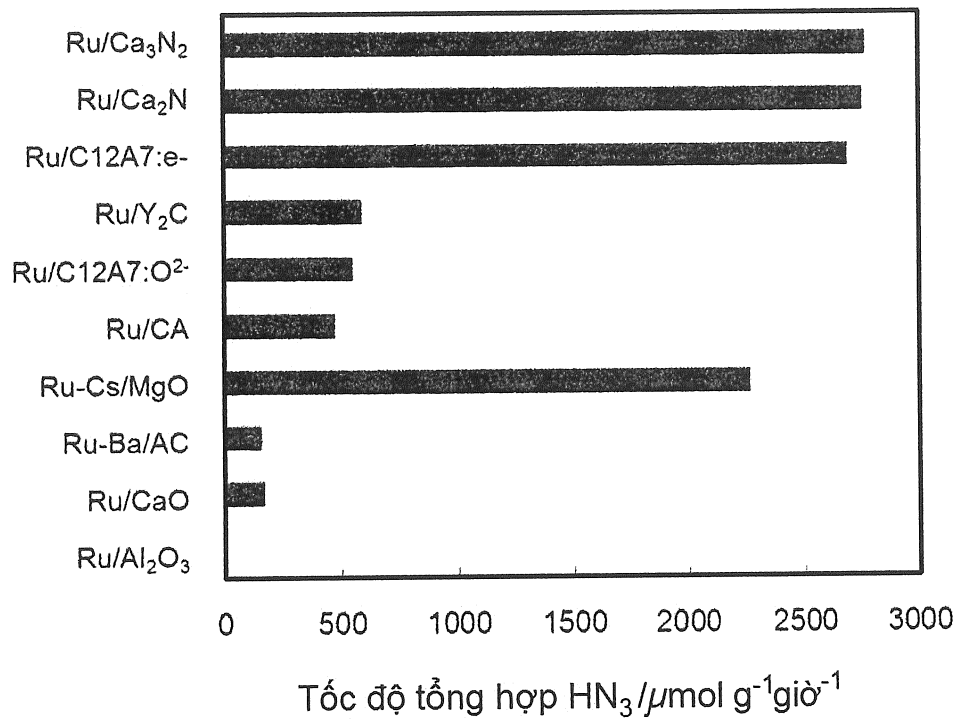


FIG. 2

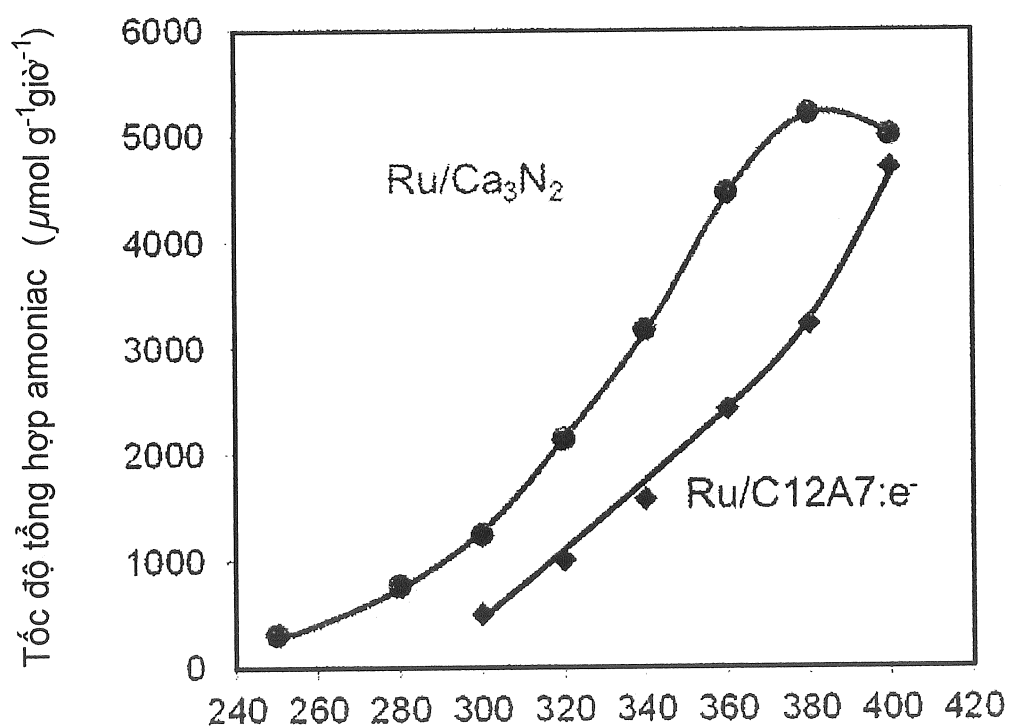


FIG. 3

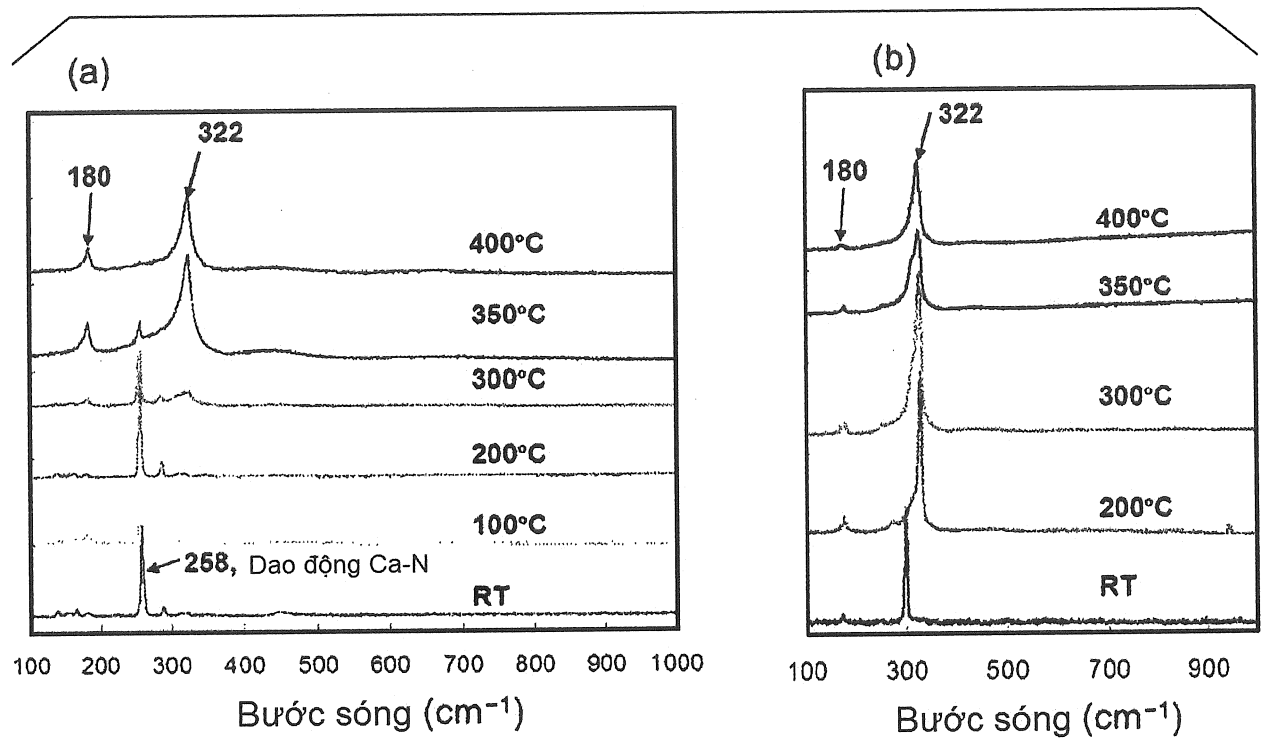


FIG. 4

