



(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)



1-0040742

(51)⁷ B01J 37/18; C01C 1/04; B01J 23/58;
B01J 35/10

(13) B

(21) 1-2019-01089

(22) 08/08/2017

(86) PCT/JP2017/028739 08/08/2017

(87) WO 2018/030394 A1 15/02/2018

(30) 2016-155951 08/08/2016 JP

(45) 26/08/2024 437

(43) 27/05/2019 374A

(73) 1. TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY (JP)

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

2. Tsubame BHB Co., Ltd. (JP)

8-1, Akashi-cho, Chuo-ku, Tokyo 104-0044 Japan

(72) Hideo HOSONO (JP); Masaaki KITANO (JP); Toshiharu YOKOYAMA (JP); Jiang LI (CN); Shigeki KAWAMURA (JP); Kazuhisa KISHIDA (JP).

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

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT CHẤT XÚC TÁC TỔNG HỢP AMONIAC VÀ
PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT AMONIAC

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất chất xúc tác mà có thể thu được chất xúc tác tổng hợp ammoniac mang kim loại, trong đó có các hạn chế xét về sản xuất phương pháp và phương tiện sản xuất, và cụ thể là các hạn chế lớn về quy mô sản xuất công nghiệp, theo cách đơn giản hơn và sao cho chất xúc tác thu được hoạt tính cao. Phương pháp này sản xuất chất xúc tác tổng hợp amoniac bao gồm: bước thứ nhất là điều chế $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ có diện tích bề mặt riêng là $5\text{m}^2/\text{g}$ hoặc lớn hơn; bước thứ hai là mang hợp chất rutheni trên $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$; và bước thứ ba là thực hiện quy trình khử $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ mang hợp chất rutheni, thu được ở bước thứ hai. Sáng chế này đặc trưng ở chỗ quy trình khử được thực hiện cho đến khi đường kính hạt trung bình của rutheni sau quy trình khử tăng lên ít nhất 15% so với đường kính hạt trung bình của rutheni trước quy trình khử.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất chất xúc tác tổng hợp amoniac và phương pháp sản xuất amoniac.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các phân đạm, như amoni sulfat và urê mà được sử dụng rộng rãi trong sản xuất nông nghiệp được sản xuất bằng cách sử dụng amoniac là nguyên liệu thô chính. Do đó, amoniac được nghiên cứu là nguyên liệu hóa học thô rất quan trọng và phương pháp sản xuất amoniac được nghiên cứu.

Kỹ thuật sản xuất amoniac được sử dụng rộng rãi nhất là phương pháp Harbor-Bosch. Phương pháp Haber-Bosch là phương pháp sản xuất amoniac, và phương pháp này bao gồm bước cho nitơ và hydro là nguyên liệu thô tiếp xúc với chất xúc tác chứa sắt là thành phần chính ở nhiệt độ cao và áp suất cao.

Với phương pháp tổng hợp khác ngoài phương pháp Harbor-Bosch, phương pháp tổng hợp sử dụng chất xúc tác mang kim loại trong đó kim loại như Ru, Co, Fe hoặc tương tự được mang trên các chất mang khác nhau được nghiên cứu.

Mặt khác, có hợp chất được gọi là “hợp chất loại mayenit”, mà là canxi nhôm silicat chứa CaO , Al_2O_3 , và SiO_2 . Hợp chất này có cùng kiểu cấu trúc tinh thể với mayenit. Thành phần chủ yếu của hợp chất loại mayenit này là $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$.

Hợp chất loại mayenit này có cấu trúc như sau (tài liệu phi sáng chế 1). Trong ô đơn vị chứa hai công thức phân tử, có 66 ion oxit. Trong số 66 ion oxit này, có hai ion oxit là “ion oxit tự do” trong không gian bên trong khung được hình thành bởi bộ khung xương tinh thể.

Các tác giả sáng chế đã phát hiện thấy rằng các ion oxit tự do trong hợp chất loại mayenit có thể được thế bởi nhiều anion khác nhau. Cụ thể là, khi hợp chất loại mayenit được giữ ở nhiệt độ cao trong môi trường khử mạnh, thì có thể thay thế tất cả ion oxit tự do bằng các electron. Hợp chất loại mayenit trong đó ion oxit tự do được thế bởi các electron là hợp chất loại mayenit dẫn có tính dẫn điện cao (tài liệu phi sáng

chế 2). Ngoài ra, hợp chất loại mayenit trong đó ion oxit tự do được thế bởi các electron đôi khi được đề cập là “hợp chất mang điện tích âm C12A7 (C12A7 electride)”.

Các tác giả sáng chế phát hiện thấy rằng chất xúc tác sử dụng hợp chất mang điện tích âm C12A7 có thể được sử dụng là chất xúc tác tổng hợp amoniac (tài liệu sáng chế 1). Cụ thể là, amoniac có thể được tổng hợp bằng cách cho nitơ và hydro tiếp xúc với chất xúc tác mang kim loại, trong đó kim loại chuyển tiếp như Ru, Fe, Co hoặc tương tự được mang trên hợp chất mang điện tích âm C12A7 là chất mang xúc tác. Chất xúc tác mang kim loại có hoạt tính tổng hợp amoniac và hiệu suất tổng hợp amoniac cao hơn chất xúc tác mang kim loại tổng hợp amoniac thông thường.

Hợp chất mang điện tích âm C12A7 có thể thu được bằng cách gia nhiệt hợp chất loại mayenit trong môi trường khử. Chất xúc tác sử dụng hợp chất mang điện tích âm C12A7 có thể thu được bằng cách mang hợp chất kim loại chuyển tiếp để thành thành phần hoạt tính xúc tác trên hợp chất mang điện tích âm C12A7 và sau đó cho qua quy trình khử. Phương pháp sản xuất hợp chất loại mayenit dẫn điện cũng được nghiên cứu (tài liệu sáng chế 2). Về phương pháp cải thiện điện tích bề mặt riêng của nó, thì hợp chất loại mayenit có các lỗ nhỏ được đề xuất.

Tài liệu sáng chế 1: Công bố quốc tế WO2012/077658

Tài liệu sáng chế 2: Công bố quốc tế WO2014/034473

Tài liệu phi sáng chế 1: HB Bartl, T. Scheller and N. Jarhrb, Mineral Monatch. 1970, 547.

Tài liệu phi sáng chế 2: S. Matuishi, Y. Toda, M. Miyakawa, K. Hayashi, T. Kamiya, M. Hirano, I. Tanaka and H. Hosono, Science 301, 626-629 (2003).

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Hợp chất mang điện tích âm C12A7 thường được sản xuất bằng cách bơm các electron vào trong hợp chất loại mayenit. Bơm các electron vào trong hợp chất loại mayenit thường cần phải gia nhiệt ở nhiệt độ cao và trong môi trường khử và cần được xử lý trong vật chứa được bít kín hoặc môi trường khí trơ (Ar hoặc tương tự). Do đó, thao tác phản ứng trở nên phức tạp. Cụ thể là khi quy mô sản xuất lớn, cần phải có

thiết bị chuyên sản xuất. Có mối lo ngại rằng gánh nặng về các phương tiện sản xuất và chi phí sản xuất sẽ tăng.

Mặt khác, việc bơm các electron vào trong hợp chất loại mayenit cần phải có quy trình gia nhiệt ở nhiệt độ cao. Do đó, ngay cả khi sử dụng hợp chất loại mayenit có các lỗ cực nhỏ và có diện tích bề mặt riêng lớn, thì các lỗ cực nhỏ này sẽ bị phá hủy khi nó được đặt trong điều kiện nhiệt độ cao. Kết quả là, có vấn đề là không đạt được sự cải thiện hơn về hiệu suất do diện tích bề mặt riêng của hợp chất mang điện tích âm C12A7 thấp trong quá trình sản xuất chất xúc tác.

Trong sản xuất chất xúc tác mang kim loại sử dụng hợp chất mang điện tích âm C12A7 là chất mang xúc tác, có các vấn đề về phương pháp sản xuất và phương tiện sản xuất, trong trường hợp cố gắng cải thiện hiệu suất chất xúc tác, và cụ thể là trong trường hợp xem xét sản xuất trên quy mô công nghiệp. Do đó, đặt ra yêu cầu về phương pháp có thể sản xuất chất xúc tác có hoạt tính cao bằng cách sử dụng phương pháp thuận tiện hơn.

Các tác giả sáng chế đã tiến hành nghiên cứu chuyên sâu để giải quyết các vấn đề nêu trên, và kết quả là, họ thấy rằng khi hợp chất loại mayenit trong đó không có electron nào được bơm vào được sử dụng là chất mang xúc tác, thì chất xúc tác để tổng hợp amoniac có hoạt tính phản ứng hiệu quả có thể thu được bằng phương pháp sản xuất đơn giản hơn trong điều kiện xử lý nhất định.

Nghĩa là, các ý chính của sáng chế như sau:

[1] Phương pháp sản xuất chất xúc tác tổng hợp amoniac, phương pháp này bao gồm: bước thứ nhất là điều chế $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ có diện tích bề mặt riêng là $5\text{m}^2/\text{g}$ hoặc lớn hơn; bước thứ hai là mang hợp chất rutheni trên $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$; và bước thứ ba là thực hiện quy trình khử $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ mà hợp chất rutheni được mang trên nó (sau đây được gọi là C12A7 mang rutheni) thu được ở bước thứ hai, trong đó quy trình khử này được thực hiện cho đến khi đường kính hạt trung bình của rutheni sau quy trình khử tăng lên 15% hoặc lớn hơn so với đường kính hạt trung bình của rutheni trước quy trình khử.

[2] Phương pháp sản xuất chất xúc tác tổng hợp amoniac theo mục [1], trong đó diện tích bề mặt riêng của C12A7 mang rutheni sau quy trình khử là $5\text{m}^2/\text{g}$ hoặc lớn

hơn.

[3] Phương pháp sản xuất chất xúc tác tổng hợp amoniac theo mục [1] hoặc [2], trong đó ở bước thứ nhất, điều chế $12\text{CaO}.7\text{Al}_2\text{O}_3$ được thực hiện nhờ phương pháp tổng hợp thủy nhiệt, phương pháp sol-gel, phương pháp tổng hợp đốt cháy hoặc phương pháp đồng kết tủa.

[4] Phương pháp sản xuất chất xúc tác tổng hợp amoniac theo mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [3], trong đó ở bước thứ hai, việc mang hợp chất rutheni được thực hiện nhờ phương pháp tẩm hoặc phương pháp lắng đọng hơi.

[5] Phương pháp sản xuất chất xúc tác tổng hợp amoniac theo mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [4], trong đó ở bước thực hiện quy trình khử, thì quy trình khử được thực hiện bằng cách sử dụng khí chứa hydro.

[6] Phương pháp sản xuất chất xúc tác tổng hợp amoniac theo mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [5], phương pháp này còn bao gồm, sau bước thứ nhất, bước ép khuôn $12\text{CaO}.7\text{Al}_2\text{O}_3$ thu được ở bước thứ nhất.

[7] Phương pháp sản xuất chất xúc tác tổng hợp amoniac theo mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [5], phương pháp này còn bao gồm, sau bước thứ hai, bước ép khuôn C12A7 mang rutheni thu được ở bước thứ hai.

[8] Phương pháp sản xuất chất xúc tác tổng hợp amoniac theo mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [7], trong đó chất xúc tác tổng hợp amoniac chứa ít nhất nguyên tử kim loại kiềm hoặc nguyên tử kim loại kiềm thổ.

[9] Phương pháp sản xuất amoniac, bao gồm: bước thứ nhất là điều chế $12\text{CaO}.7\text{Al}_2\text{O}_3$ có diện tích bề mặt riêng là $5\text{m}^2/\text{g}$ hoặc lớn hơn; bước thứ hai là mang hợp chất rutheni trên $12\text{CaO}.7\text{Al}_2\text{O}_3$; bước thứ ba là thực hiện quy trình khử $12\text{CaO}.7\text{Al}_2\text{O}_3$ mà hợp chất rutheni được mang trên nó (sau đây được gọi là C12A7 mang rutheni) thu được ở bước thứ hai, trong đó quy trình khử này được thực hiện cho đến khi đường kính hạt trung bình của rutheni sau quy trình khử tăng lên 15% hoặc lớn hơn so với đường kính hạt trung bình của rutheni trước quy trình khử; và

bước sản xuất amoniac bằng cách cho khí chứa nitơ và hydro tiếp xúc với chất xúc tác tổng hợp amoniac thu được theo quy trình khử ở bước ba.

[10] Phương pháp theo [9], trong đó ở bước quy trình khử, quy trình khử được thực hiện bằng cách sử dụng khí chứa hydro.

[11] Phương pháp theo mục [9], trong đó ở bước quy trình khử, quy trình khử được thực hiện với khí chứa hydro và nitơ.

[12] Phương pháp theo mục bất kỳ trong số các mục từ [9] đến [11], trong đó chất xúc tác tổng hợp amoniac chứa ít nhất nguyên tử kim loại kiềm hoặc nguyên tử kim loại kiềm thổ.

[13] Nguyên liệu mang kim loại, chứa $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$; và nhiều loại nguyên tử kim loại được mang trên $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, trong đó diện tích bề mặt riêng của $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ là $5\text{m}^2/\text{g}$ hoặc lớn hơn; và nhiều loại nguyên tử kim loại bao gồm kim loại rutheni, và nguyên tử kim loại kiềm hoặc nguyên tử kim loại kiềm thổ.

[14] Nguyên liệu mang kim loại theo mục [13], trong đó nguyên tử kim loại kiềm hoặc nguyên tử kim loại kiềm thổ là oxit kim loại kiềm hoặc oxit kim loại kiềm thổ.

[15] Nguyên liệu mang kim loại theo mục [13] hoặc [14], trong đó nguyên tử kim loại kiềm hoặc nguyên tử kim loại kiềm thổ là bari.

[16] Chất xúc tác chứa nguyên liệu mang kim loại theo mục bất kỳ trong số các mục từ [13] đến [15].

[17] Chất xúc tác theo mục 16, trong đó chất xúc tác được sử dụng để tổng hợp amoniac.

[18] Phương pháp sản xuất amoniac, phương pháp này bao gồm:

cho khí chứa nitơ và hydro tiếp xúc với chất xúc tác theo mục [16] hoặc [17].

Bằng cách sử dụng phương pháp sản xuất chất xúc tác theo sáng chế, chất xúc tác là chất xúc tác tổng hợp amoniac có thể được sản xuất dễ dàng có hiệu suất cao hơn chất xúc tác sử dụng hợp chất mang điện tích âm C12A7 thông thường là chất mang xúc tác. Cụ thể là, chất xúc tác tổng hợp amoniac có thể được sản xuất theo phương pháp thích hợp cho sản xuất công nghiệp.

Bằng cách sử dụng phương pháp sản xuất chất xúc tác theo sáng chế, chất xúc tác có thể được sản xuất, trong đó khi chất xúc tác được sử dụng là chất xúc tác tổng hợp amoniac, thì amoniac được sản xuất ổn định ngay cả khi phản ứng tiếp tục diễn ra trong thời gian dài, và sự giảm độ hoạt động phản ứng là nhỏ. Tức là, do tuổi thọ của chất xúc tác thu được dài, nên có thuận lợi là amoniac có thể được sản xuất với hiệu quả sản xuất cao.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

FIG.1 là biểu đồ thể hiện kết quả của các phản ứng tổng hợp amoniac sử dụng các chất xúc tác tổng hợp amoniac được mô tả ở các ví dụ từ 1 đến 3.

FIG.2 là biểu đồ thể hiện kết quả khảo sát (ví dụ 3A) về sự thay đổi áp suất của phản ứng tổng hợp amoniac khi sử dụng chất xúc tác tổng hợp amoniac được mô tả ở ví dụ 3.

FIG.3 là biểu đồ thể hiện kết quả của các phản ứng tổng hợp amoniac sử dụng các chất xúc tác tổng hợp amoniac được mô tả ở ví dụ 4 và ví dụ so sánh 4.

FIG.4 là biểu đồ thể hiện kết quả của các phản ứng tổng hợp amoniac sử dụng các chất xúc tác tổng hợp amoniac được mô tả ở ví dụ 2 và ví dụ 5.

FIG.5 là biểu đồ thể hiện sự thay đổi thời gian của phản ứng tổng hợp amoniac khi nguyên liệu mang kim loại được mô tả ở ví dụ 6 được sử dụng là chất xúc tác tổng hợp amoniac.

FIG.6 là biểu đồ thể hiện kết quả khảo sát (ví dụ 11) về sự thay đổi áp suất của phản ứng tổng hợp amoniac khi nguyên liệu mang kim loại được mô tả ở ví dụ 6 được sử dụng là chất xúc tác tổng hợp amoniac.

FIG.7 là biểu đồ thể hiện kết quả (ví dụ 12) về sự thay đổi nhiệt độ của phản ứng tổng hợp amoniac khi sử dụng các nguyên liệu mang kim loại được mô tả ở ví dụ 6 và ví dụ 2 là chất xúc tác tổng hợp amoniac.

Mô tả chi tiết sáng chế

Khía cạnh thứ nhất theo sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất chất xúc tác tổng hợp amoniac, và phương pháp bao gồm các bước sản xuất theo quy định được mô tả sau đây sử dụng $12\text{CaO}.7\text{Al}_2\text{O}_3$ có diện tích bề mặt riêng lớn.

Khía cạnh thứ hai theo sáng chế đề cập đến nguyên liệu mang kim loại có nhiều loại nguyên tử kim loại supported trên $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ có diện tích bề mặt riêng là $5\text{m}^2/\text{g}$ hoặc lớn hơn, trong đó các nguyên tử kim loại này là kim loại rutheni, và nguyên tử kim loại kiềm hoặc chất kiềm. Khía cạnh thứ hai theo sáng chế cũng đề cập đến chất xúc tác tổng hợp amoniac sử dụng nguyên liệu mang kim loại.

Sau đây, sáng chế sẽ được mô tả chi tiết.

Hợp chất loại mayenit

Hợp chất loại mayenit là canxi nhôm silicat chứa CaO , Al_2O_3 và SiO_2 và có cấu trúc tinh thể cùng loại với mayenit. Thành phần chủ yếu của hợp chất loại mayenit này là $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$.

Các tinh thể của các hợp chất loại mayenit bao gồm các cấu trúc dạng khung (các khung) mà các bề mặt thành tham gia và nổi ba chiều. Thông thường, các anion như O^{2-} được chứa bên trong khung của hợp chất loại mayenit, tuy nhiên, các anion này có thể được thay thế bằng các electron dẫn nhờ xử lý hóa học.

Hợp chất loại mayenit được sử dụng theo sáng chế sau đây được gọi là $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ và đôi khi được viết tắt đơn giản là “C12A7”.

Diện tích bề mặt riêng của $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ được sử dụng theo sáng chế là $5\text{m}^2/\text{g}$ hoặc lớn hơn. Bằng cách sử dụng $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ có diện tích bề mặt riêng không nhỏ hơn khoảng nêu trên, thì có thể thu được hoạt tính xúc tác cao khi sử dụng nó là chất xúc tác tổng hợp amoniac. Dưới khoảng nêu trên, có thể không thu được đủ hoạt tính xúc tác. Diện tích bề mặt riêng tốt nhất là $10\text{m}^2/\text{g}$ hoặc lớn hơn, và tốt hơn nữa là $15\text{m}^2/\text{g}$ hoặc lớn hơn. Mặc dù giới hạn trên không bị giới hạn cụ thể, nhưng tốt nhất là $200\text{m}^2/\text{g}$ hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là $100\text{m}^2/\text{g}$ hoặc nhỏ hơn. Nằm trong khoảng nêu trên, có thuận lợi về tính dễ xử lý bột của chất xúc tác hoặc về khả năng tạo khuôn.

Hình dạng của $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ được sử dụng theo sáng chế không bị giới hạn cụ thể. Thông thường, các hạt mịn, các hạt nhỏ, dạng khối lớn và tương tự có thể được sử dụng. Tốt nhất là sử dụng các hạt mịn hoặc dạng khối lớn, tốt hơn nữa là sử dụng các hạt mịn. Khi hợp chất loại mayenit được tạo thành các hạt mịn, thì diện tích bề mặt trên khối lượng tăng lên. Khoảng cách giữa các hạt không bị giới hạn cụ thể, nhưng tốt

nhất là nằm trong vùng mao quản trung bình 2nm hoặc lớn hơn và 100nm hoặc nhỏ hơn.

Trong trường hợp dạng khối lớn, mặc dù không giới hạn cụ thể, nhưng tốt hơn là thân rỗng có cấu trúc lỗ. Nhờ có cấu trúc lỗ, có thể thu được $12\text{CaO}.7\text{Al}_2\text{O}_3$ có diện tích bề mặt riêng cao hơn.

Khi hình dạng của $12\text{CaO}.7\text{Al}_2\text{O}_3$ là các hạt mịn, thì đường kính các hạt của nó không bị giới hạn cụ thể. Cỡ hạt chủ yếu là 5nm hoặc lớn hơn, tốt nhất là 10nm hoặc lớn hơn; và 500nm hoặc nhỏ hơn, tốt nhất là 100nm hoặc nhỏ hơn.

Chất xúc tác tổng hợp amoniac thu được theo sáng chế có thể thu được bằng cách mang kim loại có hoạt tính xúc tác trên hợp chất loại mayenit.

Rutheni (Ru) được sử dụng là kim loại có hoạt tính xúc tác trong chất xúc tác tổng hợp amoniac theo sáng chế. Rutheni có thể được sử dụng riêng rẽ hoặc kết hợp với nguyên tố kim loại khác ngoài rutheni.

Nguyên tố kim loại khác ngoài rutheni không bị giới hạn cụ thể chỉ cần không ức chế hoạt tính của chất xúc tác tổng hợp amoniac thu được theo sáng chế. Tốt hơn là sử dụng một hoặc nhiều hơn một kim loại chuyển tiếp được chọn từ nhóm 3, nhóm 8, nhóm 9 hoặc nhóm 10 trong bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học, tốt hơn nữa là yttri, sắt hoặc coban.

Tốt hơn là sử dụng Ru riêng rẽ, trên quan điểm thu được hoạt tính xúc tác ổn định. So sánh với trường hợp sử dụng hai hoặc nhiều hơn hai loại kim loại có hoạt tính xúc tác, thì trong trường hợp sử dụng Ru riêng rẽ, thành phần bề mặt của chất xúc tác không thay đổi khi thay đổi điều kiện của quy trình khử hoặc tương tự. Do đó, có thể dễ dàng thu được hoạt tính tổng hợp amoniac mong muốn.

Lượng Ru không bị giới hạn cụ thể. So với khối lượng của chất mang xúc tác C12A7, lượng Ru là 0,01% khối lượng hoặc lớn hơn, tốt nhất là 0,02% khối lượng hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là 0,05% khối lượng hoặc lớn hơn; và lượng Ru là 30% khối lượng hoặc nhỏ hơn, tốt nhất là 20% khối lượng hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là 10% khối lượng hoặc nhỏ hơn. Nằm trong khoảng nêu trên, chất xúc tác thu được có thể có đủ các điểm hoạt tính, có thể thu được chất xúc tác hiệu quả, và chất xúc tác có thuận

lợi xét về chi phí.

Chất xúc tác tổng hợp amoniac thu được theo sáng chế có thể chứa các thành phần khác ngoài hợp chất loại mayenit và kim loại có hoạt tính xúc tác chỉ cần chúng không gây nhiễu mục đích của sáng chế.

Ví dụ như, thành phần đóng vai trò là thành phần kết dính (chất kết dính) để tạo điều kiện thuận lợi cho sự ép khuôn chất xúc tác có thể được bổ sung.

Các ví dụ cụ thể của nó bao gồm các oxit kim loại như SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , La_2O_3 , CeO_2 , và Nb_2O_5 ; và các kim loại cacbon như cacbon hoạt tính, than chì và SiC .

Chất xúc tác tổng hợp amoniac thu được theo sáng chế có thể chứa nguyên tử kim loại kiềm hoặc nguyên tử kim loại kiềm thổ là thành phần của nó. Do các thành phần này có thể có chức năng là các chất gia tốc phản ứng trong tổng hợp amoniac khi các thành phần này có mặt trong chất xúc tác, tốt hơn là chứa các thành phần này.

Loại nguyên tử kim loại kiềm không bị giới hạn cụ thể, ví dụ như, liti, natri, kali, xêsi, rubiđi hoặc tương tự có thể được sử dụng.

Loại nguyên tử kim loại kiềm thổ không bị giới hạn cụ thể, ví dụ như, magiê, stronti, bari hoặc tương tự có thể được sử dụng.

Trong số các nguyên tử kim loại nêu trên, tốt hơn là nguyên tử bari.

Dạng của các nguyên tử kim loại kiềm và các nguyên tử kim loại kiềm thổ không bị giới hạn cụ thể.

Các ví dụ bao gồm các hydroxit của từng nguyên tử; các muối của axit vô cơ như cacbonat và nitrat; các cacboxylat như axetat và focmat; các ankoxit như etoxit; và các hợp chất hữu cơ khác chứa từng nguyên tử. Lượng bổ sung các chất gia tốc phản ứng không bị giới hạn cụ thể. Lượng bổ sung các chất gia tốc phản ứng là 0,01 lần hoặc lớn hơn; và 50 lần hoặc nhỏ hơn, tốt nhất là 20 lần hoặc nhỏ hơn xét về tỷ lệ mol của từng kim loại so với các nguyên tử rutheni được chứa trong chất xúc tác.

Phương pháp bổ sung không bị giới hạn cụ thể chỉ cần nguyên tử kim loại của các nguyên tử kim loại kiềm và các nguyên tử kim loại kiềm thổ, mà có thể được sử dụng là các chất gia tốc phản ứng, có thể có mặt trong trường phản ứng trong phản ứng tổng hợp amoniac. Các ví dụ về phương pháp bổ sung kim loại có thể bao gồm phương

pháp trộn kim loại khi điều chế hợp chất loại mayenit ở bước thứ nhất được mô tả sau đây và sản xuất hợp chất loại mayenit chứa chúng; phương pháp cùng mang nguyên tử kim loại khi mang nguồn kim loại Ru ở bước thứ hai được mô tả sau đây; phương pháp bổ sung nguyên tử kim loại khi ép khuôn chất xúc tác; và phương pháp tương tự.

Phương pháp sản xuất chất xúc tác tổng hợp amoniac

Phương pháp sản xuất chất xúc tác tổng hợp amoniac theo khía cạnh thứ nhất của sáng chế (sau đây, phương pháp sản xuất theo sáng chế) bao gồm bước thứ nhất đến bước thứ ba, sẽ được mô tả theo thứ tự này.

Bước thứ nhất: điều chế hợp chất loại mayenit ($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$)

Phương pháp sản xuất theo sáng chế bao gồm bước điều chế $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ có diện tích bề mặt riêng là $5\text{m}^2/\text{g}$ hoặc lớn hơn là bước thứ nhất.

Nguyên liệu thô để sản xuất $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ có diện tích bề mặt riêng là $5\text{m}^2/\text{g}$ hoặc lớn hơn không bị giới hạn cụ thể. Tùy thuộc vào phương pháp sản xuất, các nguyên liệu chứa canxi khác nhau (sau đây được gọi là các nguồn nguyên tử canxi) và các kim loại chứa nhôm (sau đây được gọi là các nguồn nguyên tử nhôm) có thể được sử dụng.

Các ví dụ cụ thể về nguồn nguyên tử canxi bao gồm canxi hydroxit; canxi oxit; muối canxi như canxi nitrat, canxi clorua, và canxi axetat; canxi ancoxit như canxi etoxit, canxi propoxit, canxi isopropoxit, canxi butoxit, canxi isobutoxit; và các nguồn canxi tương tự.

Các ví dụ cụ thể về nguồn nguyên tử nhôm bao gồm nhôm hydroxit; nhôm oxit; các muối nhôm như nhôm nitrat, nhôm clorua và nhôm axetat; nhôm ancoxit như nhôm etoxit, nhôm propoxit, nhôm isopropoxit, nhôm butoxit và nhôm isobutoxit; nhôm axetylaxetonat; và các nguồn nguyên tử nhôm tương tự.

Hợp chất loại mayenit ($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$) có thể chứa nguyên tử khác ngoài Ca, Al và oxy chỉ cần nó không gây nhiễu mục đích của sáng chế.

Cụ thể là, bước thứ nhất theo sáng chế có thể được thực hiện bằng cách sử dụng nguyên tử kim loại kiềm hoặc nguyên tử kim loại kiềm thổ được sử dụng là chất gia tốc phản ứng cùng với nguồn nguyên tử canxi và nguồn nguyên tử nhôm.

“Chứa các nguyên tử khác ngoài Ca, Al, và oxy” nghĩa là hợp chất loại mayenit ($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$) chứa chất có các nguyên tử khác ngoài Ca, Al, và oxy là các thành phần cấu tạo. Cụ thể là, ví dụ như, “chứa nguyên tử kim loại kiềm thổ” nghĩa là chứa đơn chất của kim loại kiềm thổ, muối của kim loại kiềm thổ, oxit kim loại kiềm thổ, hydroxit kim loại kiềm thổ, hoặc tương tự.

Phương pháp điều chế $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ có diện tích bề mặt riêng là $5\text{m}^2/\text{g}$ hoặc lớn hơn không bị giới hạn cụ thể. Ví dụ như, phương pháp tổng hợp thủy nhiệt, phương pháp sol-gel, phương pháp tổng hợp đốt cháy, hoặc phương pháp đông kết tủa có thể được sử dụng. Tốt hơn là phương pháp tổng hợp thủy nhiệt trên quan điểm đơn giản và có khả năng thu được $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ có diện tích bề mặt cao với tính tái sản xuất cao.

Phương pháp tổng hợp thủy nhiệt

Phương pháp tổng hợp thủy nhiệt đã được nghiên cứu trong thời gian dài là phương pháp tổng hợp các hạt oxit vô cơ mịn có độ kết tinh tốt. Cụ thể là, phương pháp bao gồm, thứ nhất, thu được tiền hợp chất của oxit vô cơ bằng cách đặt dung môi như nước hoặc rượu và nguyên liệu thô của oxit vô cơ trong vật chứa chịu áp suất, và sau đó gia nhiệt chúng ở nhiệt độ bằng hoặc cao hơn điểm sôi của dung môi trong vài giờ đến vài ngày; và sau đó, thu được oxit vô cơ bằng cách gia nhiệt thêm tiền hợp chất thu được.

Khi sử dụng phương pháp tổng hợp thủy nhiệt, hợp chất loại mayenit ($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$) được sản xuất bằng cách sản xuất hydroxit của $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ là tiền chất, và tiếp theo gia nhiệt trong bình chứa chịu áp suất ở nhiệt độ bằng hoặc cao hơn điểm sôi của nước.

Nguồn nguyên tử canxi được sử dụng trong phương pháp tổng hợp thủy nhiệt không bị giới hạn cụ thể. Trong số các nguồn nguyên tử canxi nêu trên, canxi hydroxit, canxi oxit, hoặc muối canxi có thể được sử dụng, và tốt nhất là sử dụng canxi hydroxit.

Nguồn nguyên tử nhôm không bị giới hạn cụ thể. Trong số các nguồn nguyên tử nhôm nêu trên, nhôm hydroxit, nhôm oxit, hoặc muối nhôm có thể được sử dụng, và tốt nhất là sử dụng nhôm hydroxit.

Tỷ lệ trộn các nguyên liệu thô của các tiền chất không bị giới hạn cụ thể. Tỷ lệ trộn này có thể được điều chỉnh thích hợp theo thành phần mong muốn. Tỷ lệ trộn có thể được điều chỉnh bởi thành phần hợp thức của hợp chất loại mayenit đích ($12\text{CaO}.7\text{Al}_2\text{O}_3$).

Nhiệt độ gia nhiệt không bị giới hạn cụ thể, và nhiệt độ gia nhiệt có thể được chọn thích hợp chỉ cần có thể thu được đủ hiệu suất. Ví dụ như, nhiệt độ gia nhiệt là 100°C hoặc lớn hơn, tốt nhất là 150°C hoặc cao hơn; và 200°C hoặc thấp hơn. Nằm trong khoảng nêu trên, có thể thực hiện sản xuất bằng cách sử dụng máy phản ứng thường dùng, là thuận lợi trên quan điểm máy móc.

Thời gian gia nhiệt không bị giới hạn cụ thể, và thời gian gia nhiệt có thể được chọn thích hợp chỉ cần có thể thu được đủ hiệu suất. Ví dụ như, thời gian gia nhiệt là 2 giờ hoặc cao hơn, tốt nhất là 6 giờ hoặc cao hơn; và 100 giờ hoặc thấp hơn. Nằm trong khoảng nêu trên, có thể thu được đủ hợp chất loại mayenit đích.

$12\text{CaO}.7\text{Al}_2\text{O}_3$ có diện tích bề mặt riêng là $5\text{m}^2/\text{g}$ hoặc lớn hơn có thể thu được bằng cách gia nhiệt và khử nước $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ mà là tiền chất của hợp chất loại mayenit thu được nêu trên.

Điều kiện gia nhiệt không bị giới hạn cụ thể, và có thể được chọn thích hợp nằm trong khoảng trong đó có thể thu được C12A7 có diện tích bề mặt riêng lớn. Ví dụ như, về điều kiện gia nhiệt, gia nhiệt trong không khí có thể được sử dụng.

Nhiệt độ gia nhiệt không bị giới hạn cụ thể, nhưng có thể gia nhiệt ở 400°C hoặc cao hơn, tốt nhất là 450°C hoặc cao hơn; và 1000°C hoặc thấp hơn.

Phương pháp sol-gel

Hợp chất loại mayenit ($12\text{CaO}.7\text{Al}_2\text{O}_3$) có thể được sản xuất theo phương pháp sol-gel. Phương pháp sol-gel bao gồm hình thành sol bằng cách thủy phân hợp chất hữu cơ hoặc hợp chất vô cơ của kim loại mà là nguyên liệu thô của oxit kim loại mong muốn trong dung dịch; sau đó chuyển đổi sol thành gel bằng cách thực hiện đa trùng ngưng; và xử lý gel ở nhiệt độ cao để thu được oxit kim loại. Phương pháp sản xuất có thể được thực hiện nhờ phương pháp đã biết được mô tả trong, ví dụ như, J. Phys. D: Appl. Phys., 41, 035404 (2008) hoặc phương pháp tương tự.

Phương pháp sản xuất chất xúc tác theo sáng chế, cụ thể là, bao gồm bước hòa tan nguồn nguyên tử nhôm là nguyên liệu thô trong dung môi; điều chế sol đã thủy phân bằng cách bổ sung axit sau khi gia nhiệt và khuấy hỗn hợp này; tiếp theo, hòa tan nguồn nguyên tử canxi trong dung môi; điều chỉnh độ pH khi cần; hình thành gel bằng cách khuấy, gia nhiệt và trộn dung dịch thu được chứa nguồn nguyên tử canxi với sol chứa nguồn nguyên tử nhôm; khử nước và nung sau khi lọc gel thu được để thu được hợp chất loại mayenit.

Nguồn nguyên tử canxi được sử dụng trong phương pháp sol-gel không bị giới hạn cụ thể, và ví dụ như, canxi hydroxit, canxi oxit, muối canxi hoặc tương tự có thể được sử dụng. Tốt hơn là muối canxi. Về muối canxi, tốt hơn là canxi nitrat.

Về nguồn nguyên tử nhôm, mặc dù không bị giới hạn cụ thể, nhôm hydroxit, nhôm oxit, nhôm ancoxít hoặc tương tự có thể được sử dụng. Tốt hơn là nhôm ancoxít.

Phương pháp tổng hợp đốt cháy

Về phương pháp sản xuất hợp chất loại mayenit, cũng có thể sử dụng phương pháp tổng hợp đốt cháy. Về phương pháp sản xuất cụ thể, phương pháp đã mô tả trong J. Am. Ceram. Soc., 81, 2853-2863 (1998) có thể được sử dụng. Ví dụ như, hợp chất loại mayenit có thể thu được bằng cách sản xuất tiền chất vô định hình của hợp chất loại mayenit bằng cách hòa tan nguồn nguyên tử canxi và nguồn nguyên tử nhôm trong nước, và gia nhiệt và đốt dung dịch thu được; và tiếp theo, gia nhiệt thêm và khử nước tiền chất vô định hình.

Nguồn nguyên tử canxi và nguồn nguyên tử nhôm được sử dụng trong phương pháp tổng hợp đốt cháy không bị giới hạn cụ thể. Ví dụ như, tốt hơn là muối canxi và muối nhôm, và tốt hơn nữa là canxi nitrat và nhôm nitrat.

Cụ thể là, ví dụ như, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ có thể được sử dụng là các nguyên liệu thô. Các nguyên liệu thô có thể được hòa tan trong nước trong thành phần hợp thức, mặc dù không bị giới hạn cụ thể. Urê được bổ sung thêm vào dung dịch trong đó nguyên liệu thô được hòa tan, và gia nhiệt dung dịch thu được và đốt để thu được tiền chất vô định hình của hợp chất loại mayenit.

Nhiệt độ gia nhiệt không bị giới hạn cụ thể. Ví dụ như, nhiệt độ gia nhiệt có thể

là 500°C hoặc cao hơn.

Tiền chất vô định hình thu được có thể được gia nhiệt, không bị giới hạn cụ thể, ví dụ như, ở nhiệt độ 700°C hoặc cao hơn và 1000°C hoặc thấp hơn và khử nước để thu được hợp chất loại mayenit C12A7 dạng bột.

Phương pháp đồng kết tủa

Phương pháp đồng kết tủa là phương pháp kết tủa đồng thời các muối hầu như không tan của nhiều loại kim loại bằng cách sử dụng dung dịch chứa hai hoặc nhiều hơn hai loại ion kim loại. Phương pháp đồng kết tủa có thể điều chế bột có độ đồng đều cao.

Nguyên liệu thô được sử dụng cho phương pháp đồng kết tủa không bị giới hạn cụ thể. Muối canxi có thể được sử dụng là nguồn nguyên tử canxi, và tốt hơn là canxi nitrat. Muối nhôm có thể được sử dụng là nguồn nguyên tử nhôm, và tốt hơn là nhôm nitrat.

Cụ thể là, $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ có thể thu được bằng cách bổ sung chất kiềm như amoniac hoặc natri hydroxit vào dung dịch có nước chứa canxi nitrat và nhôm nitrat; đồng thời kết tủa muối hầu như không tan chứa canxi hydroxit và nhôm hydroxit; và tiếp theo là lọc, làm khô và nung kết tủa.

Bước thứ hai: mang hợp chất rutheni

Phương pháp sản xuất theo sáng chế bao gồm, là bước thứ hai, bước là mang hợp chất rutheni trên $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ thu được ở bước thứ nhất.

Hợp chất rutheni không bị giới hạn cụ thể chỉ cần nó có thể chuyển đổi được thành kim loại rutheni là thành phần hoạt tính của chất xúc tác tổng hợp amoniac bằng quy trình khử sau đó. Ví dụ như, muối rutheni, phức chất rutheni, hoặc tương tự có thể được sử dụng.

Các ví dụ của muối rutheni bao gồm rutheni clorua (RuCl_3), rutheni clorua ngậm nước ($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), rutheni axetat ($\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_x$), rutheni iodua ngậm nước ($\text{RuI}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), rutheni nitrosylnitrat ($\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$), nitrosyl rutheni clorua ngậm nước ($\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), rutheni trinitrat ($\text{Ru}(\text{NO}_3)_3$), hexaamin rutheni clorua ($\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$), và tương tự. Về muối rutheni, tốt hơn là rutheni clorua trên quan điểm

thu được hoạt tính tổng hợp amoniac cao mà không phá hủy cấu trúc $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ở bước mang Ru.

Với phức chất rutheni, triRutheni dodecacarbonyl ($\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$), diclorotetrakis (triphenylphosphin) rutheni (II) $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4$, diclorotris (triphenylphosphin) rutheni (II) ($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$), tris (acetylacetonato) rutheni (III) ($\text{Ru}(\text{acac})_3$), ruthenocen ($\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)$), dicloro (benzen) rutheni (II) đime ($[\text{RuCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5)]_2$), dicloro (mesitylen) rutheni (II) đime ($[\text{RuCl}_2(\text{mesitylen})]_2$), dicloro (p-cymen) rutheni (II) đime ($[\text{RuCl}_2(\text{p-cymen})]_2$), carbonyl clorohydrido tris (triphenylphosphin) rutheni (II) ($[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$), tris (dipivaloylmetanato) rutheni (III) ($[\text{Ru}(\text{dpm})_3]$), hoặc tương tự có thể được sử dụng.

Về phức chất rutheni, trên quan điểm thu được hoạt tính tổng hợp amoniac cao, tốt hơn là triRutheni dodecacarbonyl ($\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$), tris (acetylacetonato) rutheni (III) ($\text{Ru}(\text{acac})_3$), hoặc ruthenocen ($\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)$).

Trong số các hợp chất rutheni nêu trên, tốt hơn là rutheni clorua và tris (acetylacetonato) rutheni (III) khi xét về độ an toàn trong khi sản xuất chất xúc tác và chi phí sản xuất chất xúc tác.

$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ có thể được sử dụng do rutheni có thể được mang trên C12A7 đồng đều. Tuy nhiên, các hợp chất cacbonyl kim loại này có thể phân hủy ở 150°C và tạo ra CO độc. Do đó, tốt hơn là sử dụng tris (acetylacetonato) rutheni (III) ($\text{Ru}(\text{acac})_3$), ruthenocen ($\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)$), hoặc muối rutheni do thuận lợi trong việc dễ điều chế các hợp chất đó và không phải lo về độ an toàn và vệ sinh.

Do các hợp chất này dễ bị nhiệt phân, nên Ru có thể được mang bằng cách mang các hợp chất đó trên chất mang xúc tác C12A7 và tiếp theo kết tủa hợp chất mang rutheni ở trạng thái kim loại trên chất mang xúc tác sau khi trải qua xử lý nhiệt. Ngoài ra, kim loại Ru có thể được hình thành trên chất mang xúc tác bằng cách thực hiện dễ dàng quy trình khử hợp chất rutheni bằng khí hydro trong khi gia nhiệt.

Ở bước thứ hai, hợp chất kim loại khác ngoài hợp chất rutheni có thể được mang cùng với hợp chất rutheni, trong đó hợp chất kim loại được sử dụng cùng với rutheni mà được sử dụng trong chất xúc tác tổng hợp amoniac. Về hợp chất kim loại khác ngoài hợp chất rutheni, không bị giới hạn cụ thể chỉ cần không ức chế việc mang

hợp chất rutheni. Ví dụ như, tốt hơn là một hoặc nhiều hơn một hợp chất kim loại chuyển tiếp được chọn từ nhóm 3, nhóm 8, nhóm 9, hoặc nhóm 10 của bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học, và tốt hơn nữa là của yttri, sắt hoặc hợp chất coban. Về hợp chất kim loại khác ngoài hợp chất rutheni, các muối kim loại hoặc các phức kim loại của các loại kim loại tương ứng có thể được sử dụng. Các ví dụ về muối kim loại của sắt và coban bao gồm sắt clorua (FeCl_2 , FeCl_3), coban clorua (CoCl_3), sắt axetat ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$), sắt nitrat ngậm 9 nước ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), sắt oxalat ngậm nước ($\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$), sắt sulfat ngậm nước ($\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), coban axetat ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$), coban nitrat ngậm 6 nước ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), coban oxalat ngậm 2 nước ($\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), coban sulfat ngậm nước ($\text{CoSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) và tương tự. Các ví dụ về phức kim loại bao gồm sắt pentacarbonyl ($\text{Fe}(\text{CO})_5$), sắt nonacarbonyl ($\text{Fe}_2(\text{CO})_9$), tetracarbonyl sắt iodua ($\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$), ferrocene ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$), tris (acetylacetonato) sắt (III) ($\text{Fe}(\text{acac})_3$), dodecacarbonyl trisắt ($\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$), tris (acetylacetonato) coban (III) ($\text{Co}(\text{acac})_3$), coban (II) acetylacetonato ($\text{Co}(\text{acac})_2$), coban octacarbonyl ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$), cobanocen ($\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) và tương tự. Do các hợp chất cùng mang kim loại này ngoài hợp chất rutheni dễ bị nhiệt phân, nên kim loại khác ngoài rutheni có thể được cùng mang với rutheni bằng cách mang các hợp chất này trên chất mang xúc tác và thực hiện xử lý nhiệt để kết tủa kim loại chuyển tiếp đơn giản trên chất nền.

Cũng có thể cùng mang các nguyên tử kim loại kiềm hoặc các nguyên tử kim loại kiềm thổ được sử dụng là chất gia tốc phản ứng.

Cụm từ “cùng mang nguyên tử kim loại kiềm hoặc nguyên tử kim loại kiềm thổ” nghĩa là chất có nguyên tử kim loại kiềm hoặc nguyên tử kim loại kiềm thổ là thành phần cấu tạo được mang với hợp chất rutheni, trong đó chất có thể bao gồm đơn chất của nguyên tử kim loại kiềm hoặc nguyên tử kim loại kiềm thổ; hợp chất kim loại như muối, oxit, hoặc hydroxit kim loại nguyên tử kim loại kiềm hoặc nguyên tử kim loại kiềm thổ; và nguyên tử tương tự.

Chất được cùng mang không bị giới hạn cụ thể. Tốt hơn là đơn chất kim loại hoặc oxit kim loại, và tốt hơn nữa là oxit kim loại trên quan điểm độ ổn định cao khi sử dụng trong phản ứng xúc tác.

Về loại của các nguyên tử cùng được mang, tốt hơn là các nguyên tử kim loại

kiềm thổ. Cụ thể là, tốt hơn nữa là Sr và Ba, và tốt nhất là Ba do sự có mặt của nó phong phú hơn.

Về nguyên liệu cùng được mang cụ thể, tốt hơn là oxit kim loại kiềm thổ. Tốt hơn nữa là oxit của Ba do Ba không phải yếu tố cấu tạo nên C12A7 và là oxit của nguyên tố có mặt phong phú hơn.

Do oxit kim loại kiềm thổ mà được mang trên C12A7 không bị khử thành kim loại ngay cả sau quy trình khử được mô tả sau đây, nên oxit kim loại kiềm thổ tồn tại trên bề mặt của C12A7 cùng với kim loại rutheni sau quy trình khử.

Về các nguyên liệu thô được sử dụng cho các nguyên liệu cùng mang nêu trên, không bị giới hạn cụ thể chỉ cần các nguyên tử kim loại cùng được mang có thể mang được. Các ví dụ về các nguyên liệu thô bao gồm các hydroxit; các muối của axit vô cơ như cacbonat và nitrat; các cacboxylat như axetat và focmat; các ankoxit như etoxit; hợp chất hữu cơ chứa các nguyên tử khác; các phức kim loại như phức kim loại axetylaxetonat; và tương tự. Trong số chúng, tốt hơn là các ankoxit, phức kim loại axetylaxetonat, các muối của axit cacboxylic, và tốt hơn nữa là các ankoxit trên quan điểm dễ thực hiện phản ứng.

Phương pháp cùng mang nguyên liệu cùng mang nêu trên không bị giới hạn cụ thể, và thứ tự mang cũng không giới hạn. Cụ thể là, có thể được mang đồng thời hợp chất rutheni hoặc có thể thực hiện riêng rẽ. Tốt nhất là, tốt hơn là mang các nguyên liệu cùng mang sau khi mang hợp chất rutheni trên quan điểm nguyên liệu cùng mang có thể được mang ở độ lân cận của rutheni.

Phương pháp mang hợp chất rutheni không bị giới hạn cụ thể. Các ví dụ về phương pháp bao gồm phương pháp tắm, phương pháp nhiệt phân, phương pháp pha lỏng, phương pháp phun xạ, phương pháp lắng đọng hơi, và tương tự. Trong phương pháp mang Ru trên bột $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, phương pháp thực hiện ép khuôn sau khi mang hợp chất rutheni theo một trong phương pháp mang bất kỳ nêu trên được sử dụng thực tế. Mặt khác, trong phương pháp mang Ru trên chất mang $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ đã ép khuôn, tốt hơn là phương pháp tắm hoặc phương pháp lắng đọng hơi trong đó Ru có thể phân tán đồng đều trên đơn chất. Tốt hơn nữa là phương pháp tắm trong đó các hạt rutheni đồng đều có thể được hình thành dễ dàng. Cụ thể là, trong phương pháp

tắm, thứ nhất, phân tán $12\text{CaO}.7\text{Al}_2\text{O}_3$ trong dung dịch chứa hợp chất rutheni. Sau đó, làm bay hơi dung môi của dung dịch chứa $12\text{CaO}.7\text{Al}_2\text{O}_3$ và hợp chất rutheni đến khô. Và tiếp theo, kết quả là, thu được $12\text{CaO}.7\text{Al}_2\text{O}_3$ mà hợp chất rutheni được mang trên nó (sau đây, có thể được gọi là C12A7 mang rutheni).

Ngoài ra, cụ thể là, C12A7 mang rutheni thu được bằng cách trộn cơ học $12\text{CaO}.7\text{Al}_2\text{O}_3$ với hợp chất rutheni, gia nhiệt trong chân không, và tiếp theo lắng đọng rutheni trên $12\text{CaO}.7\text{Al}_2\text{O}_3$ bằng cách nhiệt phân hợp chất rutheni.

Bước thứ ba: bước thực hiện quy trình khử

Phương pháp sản xuất theo sáng chế bao gồm bước thứ ba là thực hiện quy trình khử C12A7 mang rutheni thu được ở bước thứ hai. Cụ thể là, bước thứ ba bao gồm thực hiện quy trình khử hợp chất rutheni đã mang trên C12A7 mang rutheni thành rutheni kim loại để thu được chất xúc tác mang rutheni.

Quy trình khử ở bước ba theo sáng chế được thực hiện cho đến khi đường kính hạt trung bình của rutheni sau quy trình khử tăng lên 15% hoặc lớn hơn so với đường kính hạt trung bình trước quy trình khử. Giới hạn trên không bị giới hạn cụ thể nhưng không được lớn hơn 200%. Bằng cách thực hiện quy trình khử này nằm trong khoảng nêu trên, C12A7 mang rutheni có thể được sử dụng là chất xúc tác tổng hợp amoniac hoạt tính cao.

Ở đây, về nguyên tắc, đường kính hạt trung bình của rutheni là đường kính hạt trung bình thu được theo phương pháp hấp phụ hóa học được mô tả sau đây. Khi khó đo theo phương pháp hấp phụ hóa học, thì đường kính hạt trung bình nghĩa là đường kính hạt trung bình theo phương pháp quan sát trực tiếp như TEM được mô tả sau đây.

Các đường kính hạt trung bình của rutheni trước quy trình khử và sau quy trình khử được xác định là các nguyên tử rutheni có mặt trên bề mặt để đo là tất cả rutheni kim loại. Hợp chất rutheni mà là nguồn nguyên tử rutheni có thể được chứa chỉ cần nó không gây nhiễu mục đích của sáng chế.

Khi hầu hết các nguồn rutheni là các hợp chất rutheni, do không thể đo được các đường kính hạt rutheni, nên đường kính hạt rutheni có thể được thu được bằng cách thực hiện quy trình khử ở nhiệt độ thấp.

Đường kính hạt trung bình của rutheni trong chất xúc tác mang rutheni sau quy trình khử, không bị giới hạn cụ thể, có thể là 2nm hoặc lớn hơn và 15nm hoặc nhỏ hơn.

Các điều kiện của quy trình khử ở bước ba theo sáng chế không bị giới hạn cụ thể chỉ cần chúng không gây nhiều mục đích của sáng chế. Các ví dụ bao gồm phương pháp thực hiện quy trình khử trong không khí chứa khí khử, và phương pháp thực hiện quy trình khử trong đó chất khử như NaBH_4 , NH_2NH_2 , hoặc fomanlin được bổ sung vào dung dịch chứa nguồn nguyên tử Ru để kết tủa kim loại Ru trên bề mặt C12A7. Phương pháp thực hiện quy trình khử tốt hơn là thực hiện trong không khí chứa khí khử. Các ví dụ về khí khử bao gồm hydro, amoniac, metanol (hơi), etanol (hơi), metan, etan và tương tự.

Ngoài ra, vào lúc diễn ra quy trình khử, các thành phần khác ngoài khí khử có thể cùng tồn tại trong hệ phản ứng. Cụ thể là, vào lúc diễn ra quy trình khử, ngoài khí khử như hydro, khí như argon hoặc nitơ không ức chế phản ứng có thể cùng tồn tại. Tốt hơn là cùng tồn tại nitơ.

Khi quy trình khử được thực hiện trong khí chứa hydro, cho phép nitơ cùng tồn tại với hydro, thì bước thứ ba có thể được thực hiện song song cùng với tổng hợp được mô tả sau đây.

Nhiệt độ của quy trình khử ở bước ba theo sáng chế không bị giới hạn cụ thể. Ví dụ như, nhiệt độ của quy trình khử là 200°C hoặc cao hơn, tốt nhất là 300°C hoặc cao hơn; và 1000°C hoặc thấp hơn, tốt nhất là 600°C hoặc thấp hơn. Nằm trong khoảng nhiệt độ nêu trên, sự tăng kích cỡ các hạt rutheni xảy ra đủ khi thực hiện quy trình khử nằm trong khoảng nêu trên. Ngoài ra, bằng cách thực hiện quy trình khử, trong phản ứng tổng hợp amoniac, cả năng lượng kích hoạt và sự phụ thuộc của tỷ lệ phản ứng vào áp suất riêng phần của hydro và nitơ gần như giống với Ru/hợp chất mang điện tích âm C12A7 hoạt tính cao.

Theo sáng chế, áp suất của quy trình khử không bị giới hạn cụ thể. Ví dụ như, áp suất của quy trình khử là 0,01MPa hoặc lớn hơn, và 10mPa hoặc nhỏ hơn. Khi áp suất trong quy trình khử được thiết lập giống với điều kiện tổng hợp amoniac được mô tả sau đây, thì các thao tác phức tạp là không cần thiết, mà là thuận lợi xét về hiệu quả sản xuất.

Theo sáng chế, thời gian của quy trình khử không bị giới hạn cụ thể. Khi quy trình khử được thực hiện ở áp suất bình thường, thời gian của quy trình khử là 20 giờ hoặc nhiều hơn, tốt nhất là 25 giờ hoặc nhiều hơn. Khi áp suất phản ứng cao, ví dụ như, 1MPa hoặc lớn hơn, thời gian của quy trình khử tốt nhất là 5 giờ hoặc nhiều hơn.

Chất có rutheni được mang trên C12A7, mà thu được sau quy trình khử, có thể được sử dụng là chất xúc tác có hoạt tính tổng hợp amoniac (sau đây đôi khi được nhắc đến đơn giản là “chất xúc tác”).

Diện tích bề mặt riêng BET của chất xúc tác thu được theo phương pháp sản xuất theo sáng chế không bị giới hạn cụ thể. Ví dụ như, diện tích bề mặt riêng BET là $5\text{m}^2/\text{g}$ hoặc lớn hơn, tốt nhất là $10\text{m}^2/\text{g}$ hoặc lớn hơn; và $200\text{m}^2/\text{g}$ hoặc nhỏ hơn, tốt nhất là $100\text{m}^2/\text{g}$ hoặc nhỏ hơn.

Diện tích bề mặt riêng của C12A7 mang rutheni thu được sau quy trình khử gần giống với C12A7 không mang rutheni và được sử dụng là nguyên liệu thô để sản xuất C12A7 mang rutheni.

Chất xúc tác thu được theo phương pháp sản xuất theo sáng chế có thể được sử dụng thích hợp là thân khuôn bằng cách sử dụng kỹ thuật ép khuôn thông thường. Các ví dụ cụ thể của nó bao gồm hạt nhỏ, hình cầu, dạng viên, dạng vòng, dạng mì ống, hình bốn lá, hình hạt lựu, hình tổ ong, và tương tự. Chất mang cũng có thể được sử dụng sau khi phủ chất xúc tác mang kim loại.

Bước ép khuôn chất xúc tác được thực hiện ở bước bất kỳ trong phương pháp sản xuất theo sáng chế, và không giới hạn. Ép khuôn có thể được thực hiện sau một bước bất kỳ trong phương pháp sản xuất theo sáng chế.

Cụ thể là, phương pháp sản xuất theo sáng chế có thể bao gồm, ví dụ như, sau bước thứ nhất, bước ép khuôn $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ thu được ở bước thứ nhất.

Ngoài ra, phương pháp sản xuất theo sáng chế có thể bao gồm, sau bước thứ hai, bước ép khuôn C12A7 mang rutheni thu được ở bước thứ hai.

Ngoài ra, phương pháp sản xuất theo sáng chế có thể bao gồm, sau bước thứ ba, bước ép khuôn chất xúc tác thu được ở bước ba.

Trong số đó, tốt hơn là phương pháp bao gồm bước ép khuôn sau bước thứ

nhất hoặc bước thứ hai, trong đó Ru đã phân tán đồng đều trên chất mang và thu được hoạt tính tổng hợp amoniac cao.

Ngoài ra, khi nguyên tử kim loại kiềm hoặc nguyên tử kim loại kiềm thổ được sử dụng là chất gia tốc phản ứng nêu trên, thì các nguyên tử kim loại đó có thể được bổ sung trong khi ép khuôn và sau đó thực hiện bước ép khuôn. Các nguyên tử có thể kim loại đó cũng có thể được bổ sung vào bề mặt của chất xúc tác sau khi ép khuôn.

Bằng cách sử dụng phương pháp sản xuất theo khía cạnh thứ nhất của sáng chế, thu được nguyên liệu mang kim loại. Nguyên liệu mang kim loại là nguyên liệu trong đó nhiều loại nguyên tử kim loại được mang trên $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, trong đó $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ có diện tích bề mặt riêng là $5\text{m}^2/\text{g}$ hoặc lớn hơn, và các nguyên tử kim loại bao gồm kim loại rutheni, và nguyên tử kim loại kiềm hoặc nguyên tử kim loại kiềm thổ.

Nguyên liệu mang kim loại có hoạt tính rất cao, cụ thể là khi được sử dụng là chất xúc tác trong phản ứng tổng hợp amoniac. Nguyên liệu mang kim loại là nguyên liệu rất hữu ích khi là chất xúc tác tổng hợp amoniac. Không bơm các electron vào trong C12A7, cũng có thể thu được chất xúc tác có hoạt tính bằng hoặc cao hơn hợp chất mang điện tích âm C12A7.

Sau đây, nguyên liệu mang kim loại của phương án thứ hai theo sáng chế (sau đây được gọi là nguyên liệu mang kim loại theo sáng chế) và chất xúc tác tổng hợp amoniac được sử dụng giống nhau sẽ được mô tả.

Cụ thể là, nguyên liệu mang kim loại theo sáng chế là nguyên liệu mang kim loại trong đó $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ có diện tích bề mặt riêng là $5\text{m}^2/\text{g}$ hoặc lớn hơn được sử dụng là chất mang xúc tác, và kim loại rutheni cũng như nguyên tử kim loại kiềm hoặc nguyên tử kim loại kiềm thổ được mang trên chất mang xúc tác. Tốt nhất là, nguyên tử kim loại kiềm thổ được mang, tốt hơn nữa là, nguyên tử Sr hoặc Ba được mang, và tốt nhất là, nguyên tử Ba được mang.

Khi nguyên tử kim loại kiềm hoặc nguyên tử kim loại kiềm thổ được mang, mặc dù không bị giới hạn cụ thể, nhưng tốt hơn là các oxit của mỗi nguyên tử được mang trên quan điểm độ ổn định cao khi được sử dụng là chất xúc tác trong phản ứng.

Cụ thể là, tốt hơn là trên C12A7 có diện tích bề mặt riêng là $5\text{m}^2/\text{g}$ hoặc lớn hơn, kim loại rutheni và kim loại kiềm thổ oxit cùng được mang. Tốt hơn nữa là kim loại rutheni và oxit của Ba cùng được mang do Ba không phải yếu tố cấu tạo C12A7 và oxit của Ba có mặt nhiều trên trái đất.

Phương pháp sản xuất nguyên liệu mang kim loại theo sáng chế không bị giới hạn chỉ cần thu được hiệu quả. Tốt hơn là sản xuất theo phương pháp sản xuất theo khía cạnh thứ nhất của sáng chế. Khi phương pháp sản xuất theo sáng chế được sử dụng, phương pháp sản xuất cụ thể, các điều kiện phản ứng và tương tự giống nhau như đã mô tả nêu trên.

Nguyên liệu mang kim loại theo sáng chế có thể được sử dụng là chất xúc tác, cụ thể là chất xúc tác tổng hợp amoniac. Chất xúc tác chứa nguyên liệu mang kim loại theo sáng chế hoặc chất xúc tác để tổng hợp amoniac thì tốt hơn xét về hoạt tính phản ứng cao. Cụ thể là, khi so sánh với chất xúc tác không có nguyên tử kim loại kiềm hoặc nguyên tử kim loại kiềm thổ, tốt hơn là chất xúc tác do amoniac có thể được sản xuất hiệu quả ở nhiệt độ thấp hơn.

Phương pháp sản xuất amoniac

Chất xúc tác thu được theo phương pháp sản xuất theo sáng chế và chất xúc tác chứa nguyên liệu mang kim loại theo sáng chế có thể được sử dụng cho phản ứng tổng hợp amoniac để sản xuất amoniac.

Cụ thể là, phương pháp sản xuất amoniac có thể bao gồm, sau bước thứ nhất đến bước thứ ba trong phương pháp sản xuất chất xúc tác tổng hợp amoniac nêu trên, bước thứ tư là cho khí chứa hydro và nitơ tiếp xúc với chất xúc tác thu được.

Về phương pháp sản xuất amoniac, có thể sản xuất amoniac bằng cách chỉ nạp khí hydro ở bước ba theo phương pháp sản xuất chất xúc tác tổng hợp amoniac, và tiếp theo, sau khi thu được chất xúc tác hoạt tính cao, thì nạp nitơ cùng với hydro. Cũng có thể sản xuất amoniac bằng cách nạp hỗn hợp khí chứa hydro và nitơ từ đầu, và sau đó tiếp tục thực hiện quy trình khử chất xúc tác. Ngoài ra, khí chưa phản ứng thu hồi được từ lò phản ứng lúc này có thể được sử dụng bằng cách tuần hoàn vào lò phản ứng.

Phương pháp sản xuất amoniac theo sáng chế không bị giới hạn cụ thể. Khi khí

chứa hydro và nitơ tiếp xúc với chất xúc tác, amoniac có thể được sản xuất bằng cách gia nhiệt chất xúc tác.

Nhiệt độ phản ứng không bị giới hạn cụ thể. Ví dụ như, nhiệt độ phản ứng là 200°C hoặc cao hơn, tốt nhất là 250°C hoặc cao hơn; và 600°C hoặc thấp hơn, tốt nhất là 500°C hoặc thấp hơn. Do tổng hợp amoniac là phản ứng tỏa nhiệt, nên vùng nhiệt độ thấp thuận lợi hơn cho sự hình thành amoniac theo lý thuyết cân bằng hóa học. Tuy nhiên, để thu được đủ tỷ lệ hình thành amoniac, tốt nhất là khoảng nhiệt độ nêu trên.

Tỷ lệ mol của nitơ và hydro tiếp xúc với chất xúc tác không bị giới hạn cụ thể. Ví dụ như, tỷ lệ mol của hydro với nitơ (H_2/N_2 (/thể tích/thể tích)) là 1 hoặc lớn hơn và 10 hoặc nhỏ hơn, tốt nhất là 5 hoặc nhỏ hơn.

Áp suất phản ứng trong thực hiện phản ứng tổng hợp amoniac theo sáng chế không bị giới hạn cụ thể. Áp suất phản ứng là 0,01MPa hoặc lớn hơn, tốt nhất là 0,1MPa hoặc lớn hơn; và 20MPa hoặc nhỏ hơn, dưới áp suất của hỗn hợp khí chứa nitơ và hydro.

Tốt hơn là loại bỏ độ ẩm và oxit bám vào chất xúc tác bằng cách sử dụng khí hydro hoặc tương tự trước khi cấp hỗn hợp khí chứa nitơ và hydro. Về phương pháp loại bỏ, có thể sử dụng quy trình khử. Mặc dù chất xúc tác ổn định với độ ẩm, để thu được hiệu suất amoniac tốt hơn, không bị giới hạn cụ thể, tốt hơn là tổng hàm lượng độ ẩm trong hỗn hợp khí nitơ và hydro là 100ppm hoặc nhỏ hơn, tốt nhất là 50ppm hoặc nhỏ hơn.

Hình thức của bình phản ứng không bị giới hạn cụ thể. Có thể sử dụng bình phản ứng thường được sử dụng cho phản ứng tổng hợp amoniac. Các ví dụ về các dạng phản ứng cụ thể bao gồm loại phản ứng theo mẻ, loại phản ứng tuần hoàn khép kín, loại phản ứng dòng chảy và tương tự. Trên quan điểm sử dụng thực tế, tốt hơn là loại phản ứng dòng chảy. Bất kỳ một phương pháp nào sử dụng một loại lò phản ứng đã nạp chất xúc tác, thì phương pháp sử dụng nhiều lò phản ứng nối với nhau, và phương pháp sử dụng lò phản ứng có nhiều lớp phản ứng trong cùng một lò có thể được sử dụng.

Phản ứng tổng hợp amoniac từ hỗn hợp khí hydro và nitơ là phản ứng tỏa nhiệt kiểu co thể tích. Do đó, để tăng hiệu suất, có thể sử dụng máy phản ứng được sử dụng

công nghiệp để loại bỏ nhiệt phản ứng. Cụ thể là, ví dụ như, phương pháp trong đó nhiều lò phản ứng nạp đầy các chất xúc tác được nối thành chuỗi và các bộ làm mát trung gian được lắp đặt ở đầu ra của từng lò để loại bỏ nhiệt, hoặc tương tự có thể được sử dụng.

Trong phương pháp sản xuất amoniac theo sáng chế, chất xúc tác tổng hợp amoniac thu được theo phương pháp sản xuất theo sáng chế có thể được sử dụng riêng rẽ, hoặc được sử dụng kết hợp với các chất xúc tác đã biết khác thường được sử dụng để tổng hợp amoniac.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sau đây, sáng chế sẽ được mô tả chi tiết hơn dựa trên các ví dụ.

Phân tích diện tích bề mặt riêng BET

Trong các ví dụ và ví dụ so sánh sau đây, đo diện tích bề mặt riêng BET được thực hiện bằng cách hấp phụ khí nitơ ở nhiệt độ nitơ lỏng trên bề mặt đối tượng và đo lượng nitơ hấp phụ đơn phân tử. Các điều kiện phân tích như sau.

Điều kiện đo

Máy: BELSORP-mini II do Microtrac Bell Inc sản xuất

Khí hấp phụ: nitơ 99,99995% thể tích

Nhiệt độ hấp phụ: nhiệt độ nitơ lỏng -196°C

Đo đường kính hạt trung bình Ru

Đo cỡ hạt trung bình của Ru bao gồm phương pháp hấp phụ hóa học sử dụng CO và phương pháp quan sát trực tiếp sử dụng kính hiển vi điện tử. Đường kính hạt trung bình của Ru trong sáng chế thông thường được xác định theo phương pháp hấp phụ hóa học. Nếu khó đo theo phương pháp hấp phụ, có thể sử dụng phương pháp quan sát trực tiếp.

Phương pháp hấp phụ hóa học

Số lượng các nguyên tử kim loại lộ ra trên bề mặt được ước tính từ lượng đã hấp phụ của CO hấp phụ, và thu được diện tích bề mặt kim loại (Am) trên khối lượng của kim loại được mang. Diện tích bề mặt kim loại được thể hiện bằng công thức

chung (1) sau đây.

Giữa diện tích bề mặt kim loại (A_m) và đường kính hạt trung bình (d) của các hạt nano kim loại được mang, mối quan hệ được thể hiện bằng công thức chung (1) sau đây. Do đó, đường kính hạt trung bình của Ru đã mang có thể thu được từ diện tích bề mặt kim loại (A_m) dựa trên công thức chung (2).

$$A_m = (V_{\text{Chem}} \times (SF/22414) \times 6,02 \times 10^{23} \times \sigma_m \times 10^{-18}) / c \quad (1)$$

V_{Chem} : lượng hấp thụ CO (cm^3)

SF (yếu tố hợp thức): $\text{CO} / \text{Ru} = 1$

σ_m : diện tích mặt cắt kim loại của một nguyên tử (nm^2)

c : khối lượng của kim loại được mang trên mẫu thử (g)

$$A_m = 4\pi(d/2)^2 \times (\alpha/c) \quad (2)$$

d : đường kính hạt trung bình của các hạt nano kim loại (m)

α : số lượng các hạt kim loại

c : khối lượng của kim loại được mang trên mẫu thử (g)

Điều kiện đo

Máy: BELCAT-A do Microtrac Bell Co sản xuất

Khí hấp phụ: hỗn hợp khí CO / He nồng độ CO 9,5% thể tích

Nhiệt độ hấp phụ: 50°C

Trong cách đo bằng phương pháp hấp phụ hóa học, mẫu đo được đo sau khi thực hiện xử lý sơ bộ sau đây.

Điều kiện xử lý sơ bộ mẫu thử

Mẫu đo được gia nhiệt trong 20 phút từ nhiệt độ phòng đến 400°C trong dòng khí He và tiếp theo giữ ở 400°C trong 30 phút trong dòng khí hydro và tiếp theo để ở 400°C trong 15 phút trong dòng khí He và tiếp theo làm mát về 50°C .

Phương pháp quan sát trực tiếp

Quan sát các hạt nano kim loại bằng kính hiển vi điện tử như TEM. Đo kích cỡ

của một trăm hoặc nhiều hơn một trăm hạt nano kim loại, và tiếp theo thu được giá trị trung bình.

Điều kiện đo

Máy: JEOL-ARM 200 F do JASCO Corporation sản xuất

Điện áp gia tốc: 200kV

Đo năng lượng kích hoạt

Năng lượng kích hoạt là năng lượng cần có để kích thích sự bắt đầu nguyên liệu phản ứng từ trạng thái cơ bản sang trạng thái chuyển tiếp. Nếu năng lượng thấp, nó thể hiện phản ứng dễ xảy ra. Có thể thu được năng lượng kích hoạt bằng cách đo sự phụ thuộc của tỷ lệ phản ứng vào nhiệt độ và tính độ dốc khi vẽ biểu đồ log tự nhiên của tỷ lệ phản ứng với nghịch đảo nhiệt độ.

Đánh giá chất xúc tác tổng hợp amoniac theo sáng chế được thực hiện bằng cách đánh giá hoạt tính tổng hợp amoniac dựa trên tỷ lệ tổng hợp amoniac tính được bằng cách sử dụng lượng NH_3 đã sản xuất sử dụng chất xúc tác tổng hợp amoniac theo sáng chế. Lượng NH_3 được đo bằng cách hòa tan NH_3 đã sản xuất trong dung dịch axit sulfuric có nước và xác định dung dịch đã hòa tan theo sắc ký ion.

Phân tích sắc ký ion

Các lượng amoniac được sản xuất ở các ví dụ và ví dụ so sánh sau đây được xác định bằng cách hòa tan khí amoniac sản xuất ra trong dung dịch axit sulfuric có nước 0,05M và xác định dung dịch đã hòa tan theo phân tích sắc ký ion sử dụng phương pháp đường cong hiệu chỉnh tuyệt đối.

Điều kiện đo

Máy: HPLC Prominence do Shimadzu Corporation sản xuất

Cột: Shim-pack IC-C4 do Shimadzu Corporation sản xuất

Độ cao: 150mm, đường kính trong 4,6mm

Dung môi rửa giải hấp: dung dịch hỗn hợp có nước của axit oxalic (3mm), 18-crown-6-ete (2,0mm)

Cột nhiệt độ: 40°C

Lưu lượng dòng chảy: 1,0 mL/phút

Ví dụ 1

Tổng hợp hợp chất loại mayenit

Cân Ca (OH)₂ và Al (OH)₃ và trộn để thu được bột hỗn hợp sao cho tỷ lệ mol của nguyên tử Ca với nguyên tử Al là Ca: Al = 12: 14. Bỏ sung nước chung cất vào bột hỗn hợp sao cho lượng bột hỗn hợp là 10% khối lượng. Và thu được dung dịch hỗn hợp có tổng khối lượng là 160g. Sau đó, khuấy và trộn dung dịch hỗn hợp này trong máy nghiền bi hành tinh ở nhiệt độ phòng trong 4 giờ. Đặt dung dịch hỗn hợp thu được trong bình kín chịu áp suất trong khi khuấy, và gia nhiệt (xử lý thủy nhiệt) ở 150°C trong 6 giờ.

Khoảng 20g bột tiền chất của hợp chất loại mayenit: Ca₃Al₂(OH)₁₂ thu được bằng cách lọc, làm khô và tán thành bột kết tủa thu được bằng cách xử lý thủy nhiệt. Bột của hợp chất loại mayenit (sau đây được gọi là HT-C12A7) thu được bằng cách gia nhiệt và khử nước bột tiền chất trong không khí ở 600°C trong 5 giờ. Hợp chất loại mayenit thu được là hợp chất có diện tích bề mặt riêng lớn. Diện tích bề mặt riêng là hợp chất loại mayenit là 50 đến 60m²/g.

Mang hợp chất Rutheni trên hợp chất loại mayenit

Tổng hợp 1g bột HT-C12A7 theo phương pháp nêu trên, và đặt 0,042g Ru₃(CO)₁₂ trong ống thủy tinh Pyrex (đã đăng ký nhãn hiệu) và bít kín bằng chân không.

Bột HT-C12A7 mang Ru 2% khối lượng (sau đây được gọi là Ru/HT-C12A7) thu được bằng cách quay ống thủy tinh đã bít kín chân không trong lò điện và gia nhiệt ống thủy tinh theo chương trình nhiệt độ sau đây.

Chương trình nhiệt độ

(1) Nhiệt độ tăng lên từ nhiệt độ phòng đến 40°C trong 20 phút, và tiếp theo duy trì ở 40°C trong 60 phút;

(2) Sau (1), sau đó nhiệt độ tăng lên từ 40°C đến 70°C trong 120 phút, và tiếp theo duy trì ở 70°C trong 60 phút;

(3) Sau (2), sau đó nhiệt độ tăng lên từ 70°C đến 120°C trong 120 phút, và tiếp theo duy trì ở 120°C trong 60 phút;

(4) Sau (3), sau đó nhiệt độ tăng lên từ 120°C đến 250°C trong 150 phút và tiếp theo duy trì ở 250°C trong 120 phút.

Quy trình khử và phản ứng tổng hợp amoniac sau đó

Phản ứng sản xuất khí amoniac (NH_3) được thực hiện bằng cách cho khí nitơ (N_2) phản ứng với khí hydro (H_2).

0,1g Ru/HT-C12A7, là chất xúc tác, thu được theo bước trên được nạp vào ống thủy tinh thạch anh và đặt vào lò phản ứng dòng chảy tầng cố định để tiến hành phản ứng. Phản ứng được thực hiện trong điều kiện lưu lượng dòng khí được thiết lập là N_2 : 15mL/phút, H_2 : 45mL/phút và tổng là 60mL/phút; áp suất phản ứng được thiết lập là áp suất khí quyển; và nhiệt độ phản ứng được thiết lập là 400°C. Khí từ lò phản ứng nêu trên được sủi bọt qua dung dịch axit sulfuric có nước 0,005M, và amoniac tạo ra được hòa tan trong dung dịch. Định lượng ion amoni thu được bằng sắc ký ion. Các kết quả được thể hiện ở bảng 1 và FIG.1.

Như được thể hiện ở FIG.1, hoạt tính xúc tác được cải thiện rất nhiều cùng với thời gian phản ứng.

Như được thể hiện ở bảng 1, tỷ lệ tổng hợp amoniac ban đầu ở 400°C là 1,2 mmol/g.giờ. Tỷ lệ tổng hợp amoniac là 2,9 mmol/g.giờ sau khoảng 24 giờ phản ứng.

Đường kính hạt trung bình của Ru được xác định theo phương pháp hấp phụ hóa học nêu trên là 7,2nm trước phản ứng và 9,0nm sau phản ứng. Theo quy trình khử này, đường kính hạt trung bình của Ru tăng lên lớn hơn. Sau đó, mặc dù thời gian phản ứng kéo dài, nhưng không quan sát thấy sự giảm hoạt tính xúc tác.

Ví dụ 2

Điều chế Ru/HT-C12A7 5% khối lượng theo cách giống như ở ví dụ 1 ngoại trừ sử dụng lượng Ru đã mang là 5% khối lượng. Nguyên liệu thu được được sử dụng là chất xúc tác tổng hợp amoniac phản ứng trong các điều kiện giống như ở ví dụ 1. Tổng hợp amoniac trong các điều kiện giống như ở ví dụ 1. Các kết quả được thể hiện ở bảng 1 và FIG.1.

Như được thể hiện ở FIG.1, hoạt tính xúc tác được cải thiện rất nhiều cùng với thời gian phản ứng.

Cũng như vậy, như được thể hiện ở bảng 1, tỷ lệ tổng hợp amoniac ban đầu ở 400°C là 2,1 mmol/g.giờ, và tỷ lệ hình thành amoniac sau khoảng 24 giờ phản ứng là 3,6 mmol/g.giờ.

Đường kính hạt trung bình của Ru được xác định theo phương pháp hấp phụ hóa học nêu trên là 8,9nm trước phản ứng và là 12,6nm sau phản ứng. Theo quy trình khử này, đường kính hạt trung bình của Ru tăng lên lớn hơn.

Sau đó, mặc dù thời gian phản ứng kéo dài, nhưng không quan sát thấy sự giảm hoạt tính xúc tác.

Ví dụ 3

Điều chế Ru/HT-C12A7 10% khối lượng theo cách giống như ở ví dụ 1 ngoại trừ sử dụng lượng Ru đã mang là 10% khối lượng. Nguyên liệu thu được được sử dụng là chất xúc tác tổng hợp amoniac phản ứng trong các điều kiện giống như ở ví dụ 1. Tổng hợp amoniac trong các điều kiện giống như ở ví dụ 1. Các kết quả được thể hiện ở bảng 1 và FIG.1.

Như được thể hiện ở FIG.1, hoạt tính xúc tác được cải thiện rất nhiều cùng với thời gian phản ứng.

Cũng vậy, như được thể hiện ở bảng 1, tỷ lệ tổng hợp amoniac ban đầu ở 400°C là 2,1 mmol/g.giờ, và tỷ lệ hình thành amoniac sau khoảng 24 giờ phản ứng là 3,9 mmol/g.giờ.

Đường kính hạt trung bình của Ru được xác định theo phương pháp hấp phụ hóa học nêu trên là 10,7nm trước phản ứng và là 14,0nm sau phản ứng. Theo quy trình khử này, đường kính hạt trung bình của Ru tăng lên lớn hơn.

Sau đó, mặc dù thời gian phản ứng kéo dài, nhưng không quan sát thấy sự giảm hoạt tính xúc tác.

Ví dụ 3A

Sự phụ thuộc vào áp suất của phản ứng tổng hợp amoniac

Khảo sát sự phụ thuộc vào áp suất của phản ứng tổng hợp amoniac bằng cách quan sát sự thay đổi trong hoạt tính xúc tác bằng cách tăng áp suất phản ứng khi chất xúc tác được sử dụng ở ví dụ 3 được sử dụng và nhiệt độ phản ứng (400°C) duy trì không đổi. Các phản ứng được thực hiện theo cách giống như ở ví dụ 3 ngoại trừ nhiệt độ phản ứng và áp suất phản ứng. Các kết quả được thể hiện ở FIG.2. Tỷ lệ tổng hợp amoniac ở từng áp suất phản ứng thu được bằng cách tiếp tục phản ứng cho đến khi giá trị đo được của hoạt tính trở nên ổn định, và sử dụng các giá trị đã đo ở trạng thái ổn định. Thời gian đạt trạng thái ổn định nêu trên là từ 1 đến 2 giờ.

Như được thể hiện ở FIG.2, hoạt tính xúc tác của chất xúc tác Ru/HT-C12A7 10% khối lượng được cải thiện rất nhiều khi áp suất phản ứng tăng lên. Tỷ lệ tổng hợp amoniac trong điều kiện áp suất 0,9MPa là 10 mmol/g.giờ. Kết quả thể hiện rằng không xảy ra sự nhiễm độc hydro giống như hợp chất mang điện tích âm C12A7 mang Ru.

Ví dụ so sánh 1

Bột C12A7 thu được bằng cách trộn bột CaCO_3 và bột Al_2O_3 sao cho tỷ lệ Ca và Al là 12:7, và gia nhiệt bột đã trộn trong chén nung nhôm ở 1300°C trong 6 giờ theo phương pháp pha rắn. Tổng hợp chất xúc tác C12A7 mang Ru 2% khối lượng bằng cách mang Ru trên bột C12A7 thu được theo cách giống như ở ví dụ 1. Diện tích bề mặt riêng của chất xúc tác Ru/C12A7 2% khối lượng là $1\text{m}^2/\text{g}$.

Hoạt tính tổng hợp amoniac của chất xúc tác ở 400°C là $7,2 \times 10^{-1}$ mmol/g.giờ. Khi thời gian phản ứng trôi qua, không quan sát thấy sự cải thiện hoạt tính xúc tác đáng chú ý.

Ví dụ so sánh 2

Điều chế chất xúc tác Fe/HT-C12A7 5% khối lượng theo cách giống như ở ví dụ 2 ngoại trừ 5% khối lượng Fe được mang thay vì Ru. Phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện trong các điều kiện giống như ở ví dụ 1.

Như được thể hiện ở bảng 2, tỷ lệ tổng hợp amoniac ban đầu ở 400°C là $1,6 \times 10^{-1}$ mmol/g.giờ. Tỷ lệ hình thành amoniac sau phản ứng trong 24 giờ là $1,5 \times 10^{-1}$

mmol/g.giờ. Khi Fe được mang là chất xúc tác, khác với trường hợp Ru, không quan sát thấy sự cải thiện hoạt tính xúc tác.

Ví dụ so sánh 3

Điều chế chất xúc tác Co/HT-C12A7 5% khối lượng theo cách giống như ở ví dụ 2 ngoại trừ 5% khối lượng Co được mang thay vì Ru. Phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện trong các điều kiện giống như ở ví dụ 1.

Như được thể hiện ở bảng 2, tỷ lệ tổng hợp amoniac ban đầu ở 400°C là 0 mmol/g.giờ. Tỷ lệ hình thành amoniac sau phản ứng trong 24 giờ là 0 mmol/g.giờ. Khi Co được mang là chất xúc tác, khác với trường hợp Ru, không quan sát thấy sự cải thiện hoạt tính xúc tác.

Ví dụ 4

Mang Ru trên hợp chất loại mayenit

RuCl_3 được tắm và mang trên bề mặt của HT-C12A7 bằng cách cân 1,0g HT-C12A7 nêu trên, mà được tổng hợp theo cách giống như ở ví dụ 1, và 0,05g $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (được sản xuất bởi Aldrich, 99,9%) sao cho lượng Ru đã mang là 2% khối lượng, bổ sung hỗn hợp vào etanol (do Kanto Chemical Co., Ltd. sản xuất, 99,5%), khuấy, và tiếp theo loại bỏ dung môi dưới áp suất đã giảm ở 40°C sử dụng máy bay hơi quay. Do Ru đã mang tồn tại dưới dạng RuCl_3 thay vì kim loại Ru sau khi mang RuCl_3 , nên không thể đo được đường kính hạt. Do đó, quy trình khử hydro sơ bộ được thực hiện ở 250°C để đo đường kính hạt Ru. Kết quả là, HT-C12A7 mang Ru 2% khối lượng thu được bằng cách thực hiện quy trình khử trong 6 giờ ở 250°C sử dụng khí hydro/khí nitơ 20% thể tích.

Lúc này, đường kính hạt trung bình của Ru được đo bằng TEM và thấy là 1,8nm.

Phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện trong các điều kiện giống như ở ví dụ 1 sử dụng HT-C12A7 mang Ru 2% khối lượng. Như được thể hiện trên FIG.3, hoạt tính xúc tác được cải thiện rất nhiều cùng với thời gian phản ứng. Như được thể hiện ở bảng 1, tỷ lệ tổng hợp amoniac ở giờ thứ hai ở 400°C là $1,4 \times 10^{-1}$ mmol/g.giờ. Tỷ lệ hình thành amoniac sau 50 giờ phản ứng, là 2,8 mmol/g.giờ. Sau đó, hạ nhiệt độ xuống

320°C và khảo sát hoạt tính tổng hợp amoniac, và là $4,0 \times 10^{-1}$ mmol/g.giờ. Năng lượng kích hoạt E_a là 57kJ/mol. Tỷ lệ tổng hợp amoniac ở 300°C, được ước tính từ năng lượng kích hoạt, là $3,0 \times 10^{-1}$ mmol/g.giờ.

Lúc này, đường kính hạt trung bình của Ru tăng lên 2,2nm sau phản ứng và đường kính hạt trung bình tăng lên lớn hơn.

Sau đó, mặc dù thời gian phản ứng kéo dài, nhưng không quan sát thấy sự giảm hoạt tính xúc tác.

Ví dụ so sánh 4

Bằng cách sử dụng chất xúc tác giống ở ví dụ 4, phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện theo cách giống như ở ví dụ 4 ngoại trừ nhiệt độ phản ứng của phản ứng hình thành amoniac là 300°C. Như được thể hiện ở FIG.3, tỷ lệ tổng hợp amoniac ở giờ thứ hai ở 300°C là $1,3 \times 10^{-2}$ mmol/g.giờ. Tỷ lệ hình thành amoniac sau 50 giờ phản ứng là $3,5 \times 10^{-2}$ mmol/g.giờ. Hầu như không quan sát thấy sự tăng hoạt tính.

Lúc này, đường kính hạt trung bình của Ru là 1,9nm sau phản ứng.

Ví dụ so sánh 5

Điều chế chất xúc tác HT-C12A7 mang Ru 2% khối lượng theo cách giống như ở ví dụ 4, ngoại trừ xử lý sơ bộ chất xúc tác trước phản ứng gia nhiệt ở 400°C trong 6 giờ trong khí oxy. Phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện trong các điều kiện giống như ở ví dụ 1.

Tỷ lệ hình thành amoniac ban đầu ở 400°C là $5,2 \times 10^{-1}$ mmol/g.giờ. Hoạt tính xúc tác được cải thiện cùng với thời gian phản ứng, và tỷ lệ tổng hợp amoniac sau khoảng 24 giờ phản ứng là 2,0 mmol/g.giờ. Sau đó, thời gian phản ứng kéo dài, tuy nhiên, không quan sát thấy sự cải thiện hơn của hoạt tính xúc tác.

[Bảng 1]

	Kim loại xúc tác	Lượng mang (% khối lượng)	Chất mang xúc tác	Tỷ lệ tổng hợp NH ₃ (mmol/g.giờ)		Đường kính hạt Ru (nm)	
				Ban đầu (thời gian của quá trình)	Sau phản ứng (thời gian phản ứng)	Ban đầu	Sau phản ứng (thời gian phản ứng)

Ví dụ 1	Ru	2	HT-C12A7	1,2 (1 giờ)	2,9 (24 giờ)	7,2	9,0 (24 giờ)
Ví dụ 2	Ru	5	HT-C12A7	2,1 (1 giờ)	3,6 (24 giờ)	8,9	12,6 (24 giờ)
Ví dụ 3	Ru	10	HT-C12A7	2,1 (1 giờ)	3,9 (24 giờ)	10,7	14,0 (24 giờ)
Ví dụ 4	Ru	2	HT-C12A7	$1,4 \times 10^{-1}$ (2 giờ)	2,8 (50 giờ)	1,8	2,2 (50 giờ)
Ví dụ so sánh 1	Ru	2	Phương pháp pha rắn C12A7	$7,2 \times 10^{-1}$ (1 giờ)	$7,2 \times 10^{-1}$ (24 giờ)	34,9	34,9 (24 giờ)

[Bảng 2]

	Kim loại xúc tác	Lượng mang (% khối lượng)	Chất mang xúc tác	Tỷ lệ tổng hợp NH ₃ (mmol/g.giờ)	
				Ban đầu (thời gian của quá trình)	Sau phản ứng (thời gian phản ứng)
Ví dụ 2	Ru	5	HT-C12A7	2,1 (1 giờ)	3,6 (24 giờ)
Ví dụ so sánh 2	Fe	5	HT-C12A7	$1,6 \times 10^{-1}$ (1 giờ)	$1,5 \times 10^{-1}$ (24 giờ)
Ví dụ so sánh 3	Co	5	HT-C12A7	0 (1 giờ)	0 (24 giờ)

Ví dụ 5

Cân hợp chất loại mayenit đã tổng hợp ngoại trừ Ca(OH)₂, Al(OH)₃, và Ba(OH)₂ và trộn để có tỷ lệ Ca:Al:Ba=11.75:14:0,25. Ngoài ra, theo cách giống như ở ví dụ 1, Ru được mang và thực hiện tổng hợp amoniac.

Như được thể hiện ở FIG.4, hoạt tính xúc tác được cải thiện rất nhiều cùng với thời gian phản ứng, và tỷ lệ tổng hợp amoniac sau khoảng 20 giờ phản ứng là 5,1 mmol/g.giờ. Đường kính hạt trung bình của Ru được xác định theo phương pháp hấp phụ CO là 9,6nm trước phản ứng, và sau phản ứng, đường kính hạt trung bình của Ru tăng lên rất nhiều là 13,7nm.

Sau đó, mặc dù thời gian phản ứng kéo dài, nhưng không quan sát thấy sự giảm hoạt tính xúc tác.

Như được thể hiện ở các ví dụ 1 đến 5, HT-C12A7 mang Ru được cải thiện rất nhiều hoạt tính xúc tác trong phản ứng tổng hợp amoniac và thể hiện tỷ lệ tổng hợp amoniac so với Ru/hợp chất mang điện tích âm C12A7. FIG.1 thể hiện mối quan hệ giữa các ví dụ 1 đến 3 và ví dụ so sánh 2, và hợp chất mang điện tích âm C12A7 mang Ru 2% khối lượng (thu được theo phần mô tả ở ví dụ so sánh 3 trong WO2014/034473). Tiếp theo, trước và sau phản ứng tổng hợp amoniac, quan sát thấy sự tăng lên của các hạt Ru của chất xúc tác được sử dụng. Do đó, được mong chờ là các hạt Ru được cố định chắc chắn trên chất mang C12A7 khi các hạt Ru lớn hơn trong phản ứng. Lúc này, các ion O^{2-} gần giao diện giữa các hạt nano Ru và các khung C12A7 được giải phóng nhờ hoạt tính xúc tác của Ru. Kết quả là, các electron được xem là được hình thành trong khung và hoạt tính xúc tác được cải thiện rất nhiều. Thực tế, chất xúc tác Ru/HT-C12A7 có hoạt tính được cải thiện thể hiện khoảng 0,5 với bậc của N_2 và 0,9 với bậc của H_2 . Trong chất xúc tác Ru/C12A7 không chứa các electron và được tổng hợp theo phương pháp pha rắn của ví dụ so sánh 4, bậc của phản ứng là khoảng 1,0 với bậc của N_2 và 0 với bậc của H_2 . Với Ru/hợp chất mang điện tích âm C12A7, bậc của phản ứng là khoảng 0,5 với bậc của N_2 và 1,0 với bậc của H_2 . Các kết quả này cho thấy rằng chất xúc tác Ru/HT-C12A7 có hoạt tính tổng hợp amoniac với cơ chế hầu như giống với Ru/hợp chất mang điện tích âm C12A7.

Ngoài ra, khi chất xúc tác trong đó $RuCl_3 \cdot xH_2O$ là nguồn Ru được mang trên HT-C12A7 được sử dụng, hiện tượng tương tự xảy ra như trường hợp trong đó $Ru_3(CO)_{12}$ được sử dụng là nguồn Ru. Hoạt tính xúc tác có thể được cải thiện rất nhiều trong phản ứng.

Ví dụ 6

Tổng hợp Ru/HT-C12A7 bổ sung Ba

Hòa tan 35,5mg bari dietoxit ($Ba(OC_2H_5)_2$: do Wako Pure Chemical Industries sản xuất, độ tinh khiết 99,5%) trong 45mL etanol và khuấy trong khoảng 20 phút. Tiếp theo, bổ sung 11,3mg nước và 5mL etanol vào dung dịch, và khuấy thêm hỗn hợp trong khoảng 15 phút để điều chế dung dịch hỗn hợp. Bổ sung 0,3g Ru/HT-C12A7

được mô tả ở ví dụ 2 vào dung dịch hỗn hợp thu được, và khuấy hỗn hợp trong khoảng 20 phút. Bột Ru/HT-C12A7 (Ru:Ba=1:1 (tỷ lệ mol)) bổ sung Ba (sau đây được gọi là Ba-Ru/HT-C12A7) thu được bằng cách loại bỏ dung môi khỏi dung dịch thu được sử dụng máy bay hơi quay và làm khô sản phẩm.

Nguyên liệu mang kim loại, Ba-Ru/HT-C12A7 là chất xúc tác. Cho chất xúc tác tiếp xúc với hỗn hợp khí gồm nitơ và hydro, và phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện. Phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện theo cách giống như ở ví dụ 1 ngoại trừ nhiệt độ phản ứng là 340°C. Các kết quả được thể hiện ở bảng 3.

Như được thể hiện ở bảng 3, tỷ lệ tổng hợp amoniac sau 30 giờ phản ứng ở 340°C là 4,7 mmol/g.giờ. Tỷ lệ tổng hợp amoniac ban đầu ở 400°C là 4,4 mmol/g.giờ, và tỷ lệ tổng hợp amoniac sau 30 giờ phản ứng ở 400°C là 6,9 mmol/g.giờ.

Đường kính hạt trung bình của Ru thu được theo phương pháp quan sát trực tiếp TEM là 1,6nm trước phản ứng và 2,2nm sau phản ứng. Đường kính hạt trung bình của Ru tăng lên rất nhiều nhờ quy trình khử.

Sau đó, mặc dù thời gian phản ứng kéo dài, nhưng không quan sát thấy sự giảm hoạt tính xúc tác.

Ví dụ 7

Hòa tan 47,6mg Ba(C₅H₇O₂)₂.xH₂O (độ tinh khiết Aldrich: 98%) trong 100mL ethanol và khuấy trong khoảng 20 phút. Bột Ru/HT-C12A7 bổ sung Ba (Ru: Ba = 1: 1 (tỷ lệ mol)) được điều chế theo cách giống như ở ví dụ 6 ngoại trừ 0,3g Ru/HT-C12A7 được bổ sung vào dung dịch này.

Phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện trong các điều kiện giống như ở ví dụ 6, ngoại trừ nguyên liệu mang kim loại được sử dụng là chất xúc tác, và các kết quả được thể hiện ở bảng 3.

Như được thể hiện ở bảng 3, tỷ lệ hình thành amoniac sau 30 giờ phản ứng ở 340°C là 3,1 mmol/g.giờ. Tỷ lệ sản xuất amoniac ban đầu ở 400°C là 4,3 mmol/g.giờ, và tỷ lệ hình thành amoniac sau 30 giờ phản ứng ở 400°C là 6,8 mmol/g.giờ.

Đường kính hạt trung bình của Ru giống ở ví dụ 6, và đường kính hạt trung bình của Ru tăng lên rất nhiều do quy trình khử.

Sau đó, mặc dù thời gian phản ứng kéo dài, nhưng không quan sát thấy sự giảm hoạt tính xúc tác.

Ví dụ 8

Bột Ba-Ru/HT-C12A7 thu được theo cách giống ở ví dụ 7 ngoại trừ tetrahydrofuran (THF) được sử dụng thay cho etanol trong số các nguyên liệu được sử dụng ở ví dụ 7.

Phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện trong các điều kiện giống như ở ví dụ 6 ngoại trừ Ba-Ru/HT-C12A7 được sử dụng là chất xúc tác, và các kết quả được thể hiện ở bảng 3.

Như được thể hiện ở bảng 3, tỷ lệ hình thành amoniac sau 30 giờ phản ứng ở 340°C là 2,7 mmol/g.giờ. Tỷ lệ sản xuất amoniac ban đầu ở 400°C là 4,0 mmol/g.giờ, và tỷ lệ hình thành amoniac sau 30 giờ phản ứng ở 400°C là 5,9 mmol/g.giờ.

Đường kính hạt trung bình của Ru giống ở ví dụ 6, và đường kính hạt trung bình của Ru tăng lên rất nhiều do quy trình khử.

Sau đó, mặc dù thời gian phản ứng kéo dài, nhưng không quan sát thấy sự giảm hoạt tính xúc tác.

Ví dụ 9

Bột Ba-Ru/HT-C12A7 (Ru: Ba = 1: 2 (tỷ lệ mol)) thu được theo cách giống ở ví dụ 6 ngoại trừ 271,1mg Ba(OC₂H₅)₂ và 22,5mg nước được sử dụng.

Phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện trong các điều kiện giống như ở ví dụ 6 ngoại trừ Ba-Ru/HT-C12A7 được sử dụng là chất xúc tác, và các kết quả được thể hiện ở bảng 3.

Như được thể hiện ở bảng 3, tỷ lệ hình thành amoniac sau 30 giờ phản ứng ở 340°C là 3,8 mmol/g.giờ. Tỷ lệ sản xuất amoniac ban đầu ở 400°C là 3,7 mmol/g.giờ, và tỷ lệ hình thành amoniac sau 30 giờ phản ứng ở 400°C là 6,3 mmol/g.giờ.

Đường kính hạt trung bình của Ru giống ở ví dụ 6, và đường kính hạt trung bình của Ru tăng lên rất nhiều do quy trình khử.

Sau đó, mặc dù thời gian phản ứng kéo dài, nhưng không quan sát thấy sự giảm

hoạt tính xúc tác.

Ví dụ 10

Phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện trong các điều kiện giống như ở ví dụ 6, ngoại trừ Ru/HT-C12A7 được mô tả ở ví dụ 2 được sử dụng là chất xúc tác, và các kết quả được thể hiện ở bảng 3.

Như được thể hiện ở bảng 3, tỷ lệ hình thành amoniac sau 30 giờ phản ứng ở 340°C là 2,3 mmol/g.giờ. Tỷ lệ sản xuất amoniac ban đầu ở 400°C là 3,7 mmol/g.giờ, và tỷ lệ hình thành amoniac sau 30 giờ phản ứng ở 400°C là 4,3 mmol/g.giờ.

[Bảng 3]

	Tỷ lệ tổng hợp NH ₃ (mmol/g.giờ)		
	340°C Sau 30 giờ phản ứng	400°C Ban đầu	400°C Sau 30 giờ phản ứng
Ví dụ 6	4,7	4,4	6,9
Ví dụ 7	3,1	4,3	6,8
Ví dụ 8	2,7	4,0	5,9
Ví dụ 9	3,8	3,7	6,3
Ví dụ 10	2,3	3,7	4,3

FIG.5 thể hiện sự thay đổi thời gian của tổng hợp amoniac khi nguyên liệu mang kim loại được mô tả ở ví dụ 6 được sử dụng là chất xúc tác tổng hợp amoniac. Các điều kiện phản ứng được thể hiện như sau: nhiệt độ phản ứng là 400°C và áp suất phản ứng là áp suất không khí (0,1MPa). Từ FIG.5, có thể thấy rằng hoạt tính xúc tác được cải thiện theo thời gian phản ứng và hoạt tính xúc tác được cải thiện để gần với sự cân bằng chuyển hóa. Tương tự, các nguyên liệu mang kim loại được mô tả ở các ví dụ khác (các ví dụ 7 đến 10) đã bổ sung Ba cải thiện các hoạt tính xúc tác đến giá trị gần với cân bằng chuyển hóa. Kết quả là, không thể thực hiện so sánh hiệu suất của từng chất xúc tác ở 400°C. Do đó, nhiệt độ phản ứng được giảm xuống 340°C và so sánh được.

Ví dụ 11

Sự phụ thuộc vào áp suất của phản ứng tổng hợp amoniac

Chất xúc tác giống như đã sử dụng ở ví dụ 6 được sử dụng và nhiệt độ phản ứng (400°C) được duy trì không đổi. Sự phụ thuộc vào áp suất của phản ứng tổng hợp amoniac được khảo sát bằng cách quan sát sự thay đổi trong hoạt tính xúc tác khi áp suất phản ứng tăng lên. Các kết quả được thể hiện ở FIG.6.

FIG.6 là biểu đồ thể hiện sự thay đổi trong hoạt tính xúc tác khi áp suất phản ứng tăng lên bằng cách giữ nhiệt độ phản ứng (400°C) không đổi khi nguyên liệu mang kim loại được mô tả ở ví dụ 6 được sử dụng là chất xúc tác tổng hợp amoniac. Các kết quả được đo theo cách giống ở ví dụ 3A.

Như được thể hiện ở FIG.6, người ta thấy rằng hoạt tính xúc tác ở ví dụ 6 được cải thiện rất nhiều khi tăng áp suất phản ứng. Tỷ lệ tổng hợp amoniac trong điều kiện áp suất $0,9\text{MPa}$ là 28 mmol/g.giờ . Kết quả này thể hiện rằng nó không bị nhiễm độc hydro giống như hợp chất mang điện tích âm C12A7 mang Ru.

Ví dụ 12

Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của phản ứng tổng hợp amoniac

Chất xúc tác giống như đã sử dụng ở ví dụ 6 được sử dụng, và áp suất phản ứng ($0,9\text{MPa}$) được giữ không đổi.

Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của phản ứng tổng hợp amoniac được nghiên cứu bằng cách quan sát các thay đổi trong hoạt tính xúc tác khi nhiệt độ phản ứng tăng lên. Các kết quả được thể hiện ở FIG.7.

Như được thể hiện trên FIG.7, khi Ba-Ru/HT-C12A7, mà là nguyên liệu mang kim loại thu được theo ví dụ 6, được sử dụng là chất xúc tác tổng hợp amoniac, khi nhiệt độ phản ứng tăng, hoạt tính phản ứng tăng lên rất nhiều. Khi so sánh với Ru/HT-C12A7 mà không bổ sung Ba, thu được theo ví dụ 2, hoạt tính tổng hợp amoniac cao hơn nhiều đã thể hiện nằm trong khoảng toàn bộ nhiệt độ từ 280°C đến 400°C . Cụ thể là, trong vùng nhiệt độ thấp 340°C hoặc thấp hơn, nó thể hiện hoạt tính xúc tác cao hơn 5 lần so với Ru/HT-C12A7 không bổ sung Ba.

Phương pháp sản xuất chất xúc tác tổng hợp amoniac theo sáng chế là phương pháp sản xuất đơn giản và có thể sản xuất chất xúc tác có hoạt tính tổng hợp amoniac

cao. Chất xúc tác này có thể tổng hợp amoniac ở nhiệt độ thấp so với phương pháp Haber-Bosch. Ngoài ra, tổng hợp amoniac có thể được thực hiện thuận tiện hơn.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất chất xúc tác tổng hợp amoniac, phương pháp này được khác biệt nhờ bao gồm các bước:

bước thứ nhất là điều chế $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ có diện tích bề mặt riêng là $5\text{m}^2/\text{g}$ hoặc lớn hơn;

bước thứ hai là mang hợp chất rutheni trên $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$; và

bước thứ ba là thực hiện quy trình khử $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ mà hợp chất rutheni được mang trên nó (sau đây được gọi là C12A7 mang rutheni) thu được ở bước thứ hai,

trong đó quy trình khử được thực hiện cho đến khi đường kính hạt trung bình của rutheni sau quy trình khử tăng lên khoảng từ 15% đến 200% so với đường kính hạt trung bình của rutheni trước quy trình khử;

trong đó, trong chất xúc tác tổng hợp amoniac, lượng Ru nằm trong khoảng từ 0,01% đến 30 % theo khối lượng so với khối lượng của $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$; và

trong đó đường kính hạt trung bình được xác định theo phần mô tả.

2. Phương pháp sản xuất chất xúc tác tổng hợp amoniac theo điểm 1, phương pháp này được khác biệt ở chỗ diện tích bề mặt riêng của C12A7 mang rutheni sau quy trình khử là $5\text{m}^2/\text{g}$ hoặc lớn hơn.

3. Phương pháp sản xuất chất xúc tác tổng hợp amoniac theo điểm 1 hoặc 2, phương pháp này được khác biệt ở chỗ trong bước thứ nhất, việc điều chế $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ được thực hiện nhờ phương pháp tổng hợp thủy nhiệt, phương pháp sol-gel, phương pháp tổng hợp đốt cháy hoặc phương pháp đồng kết tủa.

4. Phương pháp sản xuất chất xúc tác tổng hợp amoniac theo điểm bất kỳ trong số các điểm 1 đến 3, phương pháp này được khác biệt ở chỗ trong bước thứ hai, việc mang hợp chất rutheni được thực hiện nhờ phương pháp tẩm hoặc phương pháp lắng đọng hơi.

5. Phương pháp sản xuất chất xúc tác tổng hợp amoniac theo điểm bất kỳ trong số các điểm 1 đến 4, phương pháp này được khác biệt ở chỗ trong bước thực hiện quy trình khử, quy trình khử được thực hiện bằng cách sử dụng khí chứa hydro.

6. Phương pháp sản xuất chất xúc tác tổng hợp amoniac theo điểm bất kỳ trong số các điểm 1 đến 5, phương pháp này được khác biệt nhờ còn bao gồm, sau bước thứ nhất, bước ép khuôn $12\text{CaO}.7\text{Al}_2\text{O}_3$ thu được ở bước thứ nhất.

7. Phương pháp sản xuất chất xúc tác tổng hợp amoniac theo điểm bất kỳ trong số các điểm 1 đến 5, phương pháp này được khác biệt nhờ còn bao gồm, sau bước thứ hai, bước ép khuôn $\text{C}12\text{A}7$ mang rutheni thu được ở bước thứ hai.

8. Phương pháp sản xuất chất xúc tác tổng hợp amoniac theo điểm bất kỳ trong số các điểm 1 đến 7, phương pháp này được khác biệt ở chỗ chất xúc tác tổng hợp amoniac chứa ít nhất nguyên tử kim loại kiềm hoặc nguyên tử kim loại kiềm thổ.

9. Phương pháp sản xuất amoniac, phương pháp này được khác biệt nhờ bao gồm các bước:

sản xuất chất xúc tác tổng hợp amoniac bằng cách sử dụng phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7; và

sản xuất amoniac bằng cách cho khí chứa nitơ và hydro tiếp xúc với chất xúc tác tổng hợp amoniac, ở nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 200°C đến 600°C , và dưới áp suất phản ứng nằm trong khoảng từ 0,01 MPa đến 20 MPa.

10. Phương pháp theo điểm 9, phương pháp này được khác biệt nhờ bước thực hiện quy trình khử, quy trình khử này được thực hiện bằng cách sử dụng khí chứa hydro.

11. Phương pháp theo điểm 9, phương pháp này được khác biệt nhờ bước thực hiện quy trình khử, quy trình khử này được thực hiện với khí chứa hydro và nitơ.

12. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm 9 đến 11, phương pháp này được khác biệt ở chỗ chất xúc tác tổng hợp amoniac chứa ít nhất nguyên tử kim loại kiềm hoặc nguyên tử kim loại kiềm thổ.

13. Nguyên liệu mang kim loại, nguyên liệu này được khác biệt nhờ chứa

$12\text{CaO}.7\text{Al}_2\text{O}_3$; và

nhiều loại nguyên tử kim loại được mang trên $12\text{CaO}.7\text{Al}_2\text{O}_3$,

trong đó diện tích bề mặt riêng là $12\text{CaO}.7\text{Al}_2\text{O}_3$ là $5\text{m}^2/\text{g}$ hoặc lớn hơn; và

nhiều loại nguyên tử kim loại chứa

kim loại rutheni, và

nguyên tử kim loại kiềm hoặc nguyên tử kim loại kiềm thổ.

14. Nguyên liệu mang kim loại theo điểm 13, nguyên liệu này được khác biệt nhờ nguyên tử kim loại kiềm hoặc nguyên tử kim loại kiềm thổ là oxit kim loại kiềm hoặc oxit kim loại kiềm thổ.

15. Nguyên liệu mang kim loại theo điểm 13 hoặc 14, nguyên liệu này được khác biệt nhờ nguyên tử kim loại kiềm hoặc nguyên tử kim loại kiềm thổ là bari.

16. Chất xúc tác mà được khác biệt nhờ chứa nguyên liệu mang kim loại theo điểm bất kỳ trong số các điểm 13 đến 15.

17. Chất xúc tác theo điểm 16, trong đó chất xúc tác được sử dụng để tổng hợp amoniac.

1/4

FIG. 1

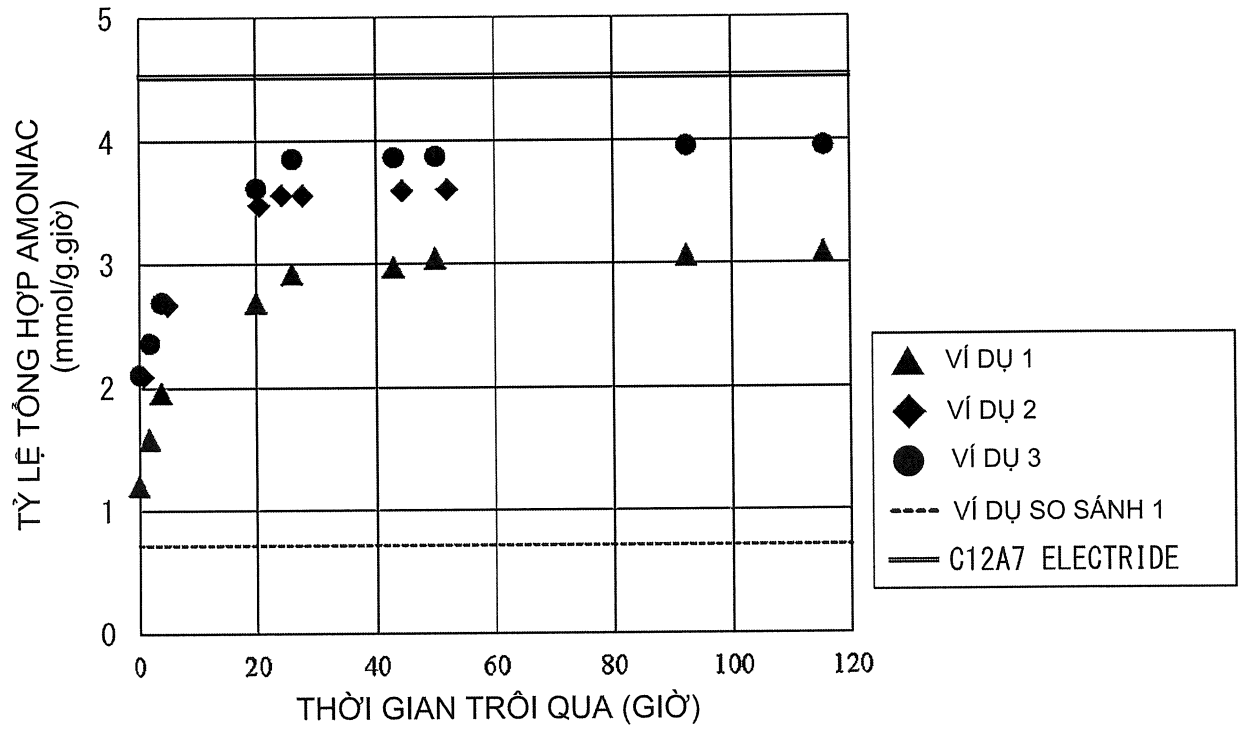
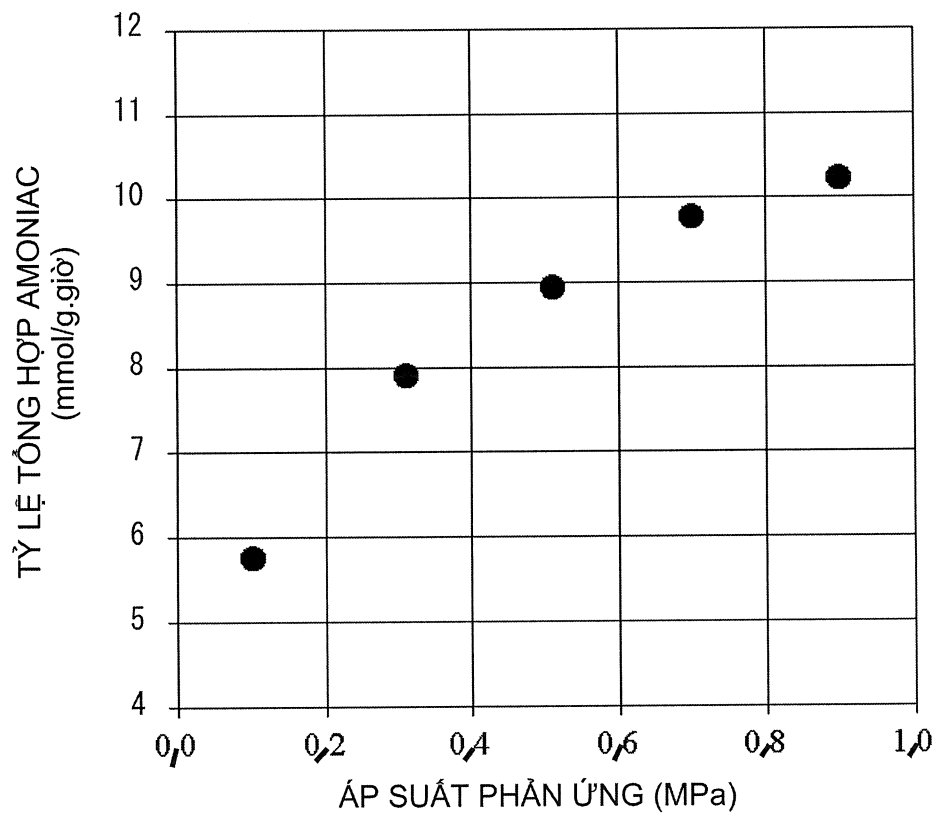


FIG. 2



2/4

FIG. 3

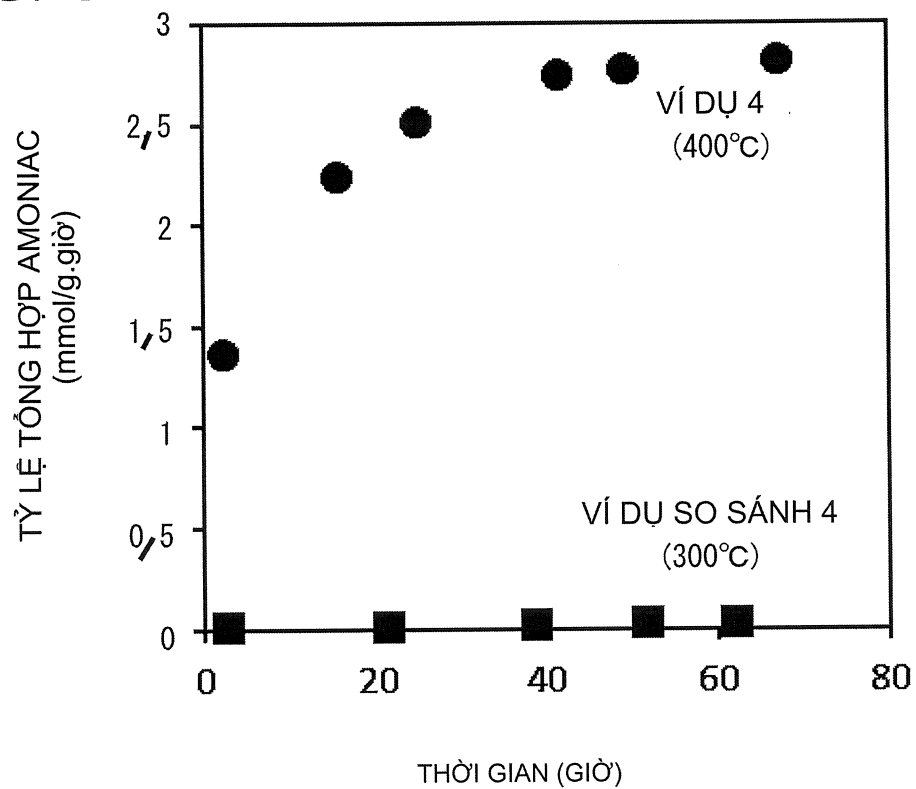
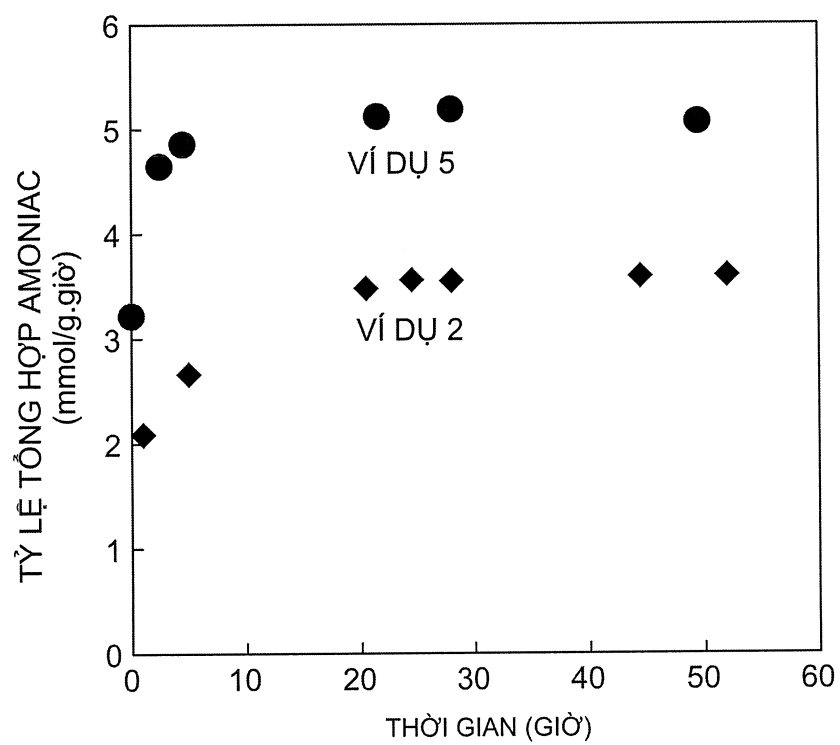


FIG. 4



3/4

FIG. 5

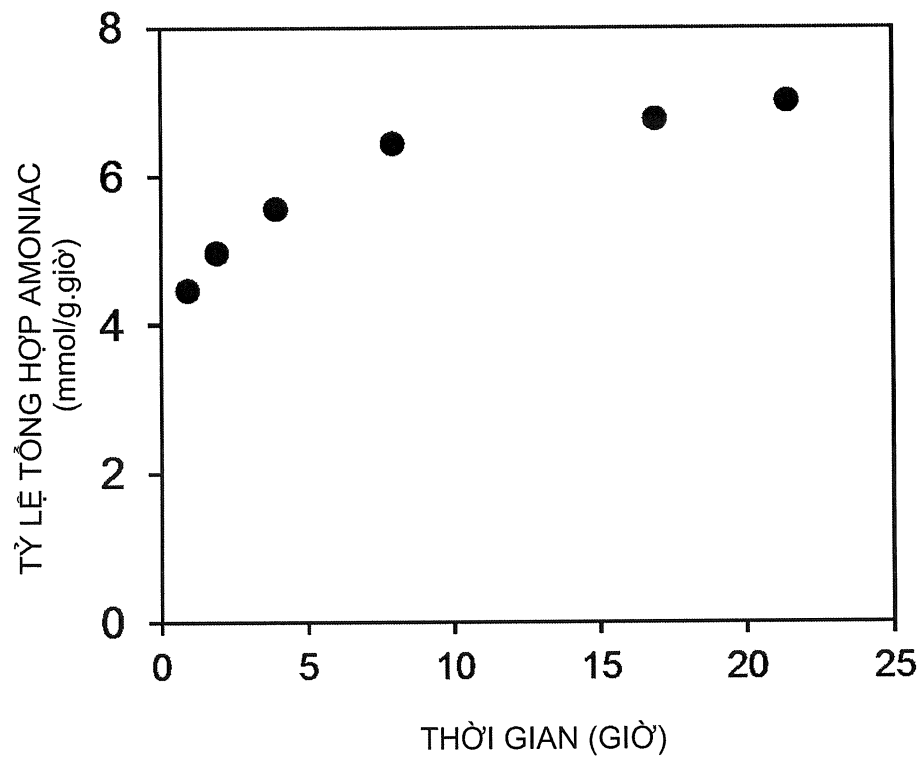
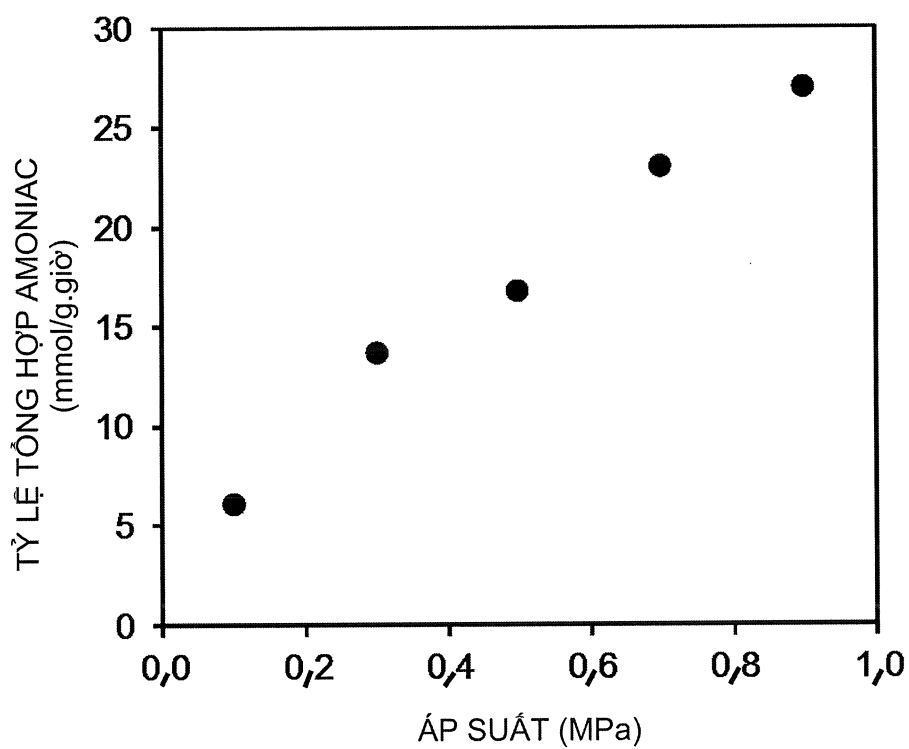


FIG. 6



4/4

FIG. 7

