



- (12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ
(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11) CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ
(51)⁷ **B01J 27/24; C01C 3/18; C01C 1/04; B01J 37/08; C01B 3/04** (13) **B**



1-0043568

-
- (21) 1-2019-05023 (22) 16/03/2018
(86) PCT/JP2018/010592 16/03/2018 (87) WO 2018/169076 20/09/2018
(30) 2017-053525 17/03/2017 JP
(45) 25/02/2025 443 (43) 25/12/2019 381A
(73) 1. JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY (JP)
4-1-8, Honcho, Kawaguchi-shi, Saitama 332-0012 Japan
2. Tokyo Institute of Technology (JP)
2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8550 Japan
(72) Hideo HOSONO (JP); Kazuhisa KISHIDA (JP); Masaaki KITANO (JP); Toshiharu YOKOYAMA (JP).
(74) Công ty TNHH một thành viên Sở hữu trí tuệ VCCI (VCCI-IP CO.,LTD)

-
- (54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT NGUYÊN LIỆU KIM LOẠI CÓ NỀN, PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT AMONIAC VÀ PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT HYĐRO

(21) 1-2019-05023

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất nguyên liệu kim loại có nền có hoạt tính xúc tác cao, chất xúc tác kim loại có nền, phương pháp sản xuất amoniac và phương pháp sản xuất hydro sử dụng chất xúc tác kim loại có nền và phương pháp sản xuất hợp chất xyanamit. Nguyên liệu kim loại có nền theo sáng chế là nguyên liệu kim loại có nền mà có kim loại chuyển tiếp được mang trên chất nền và chất nền là hợp chất xyanamit có công thức chung (1) như sau: MCN_2 (1), trong đó M là nguyên tố nhóm II trong bảng tuần hoàn và diện tích bề mặt riêng của hợp chất xyanamit là $1m^2g^{-1}$ hoặc lớn hơn.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến nguyên liệu kim loại có nền, chất xúc tác kim loại có nền, phương pháp sản xuất amoniac và phương pháp sản xuất hydro sử dụng chất xúc tác kim loại có nền này và phương pháp sản xuất hợp chất xyanamit.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Phương pháp Haber-Bosch – phương pháp tổng hợp amoniac điển hình, là phương pháp sản xuất amoniac bằng cách cho phản ứng trực tiếp hỗn hợp khí nitơ và hydro ở điều kiện nhiệt độ cao và áp suất cao có sử dụng các chất xúc tác sắt thúc đẩy kép chứa một vài phần trọng lượng K_2O và Al_2O_3 trong 100 phần trọng lượng Fe_3O_4 . Kỹ thuật này tiếp tục được sử dụng công nghiệp trong hầu hết quy trình sản xuất theo cùng cách thức như đã được hoàn thành.

Mặt khác, phương pháp tổng hợp amoniac ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ phản ứng ở phương pháp Haber-Bosch được nghiên cứu. Chất xúc tác có khả năng tổng hợp amoniac bằng cách cho tiếp xúc với nitơ và hydro được nghiên cứu, và kim loại chuyển tiếp được xem là thành phần hoạt tính xúc tác của nó. Trong số các phương pháp khác nhau, phương pháp mà trong đó rutheni (Ru) được mang trên các chất nền khác nhau là thành phần hoạt tính xúc tác và được dùng là chất xúc tác để tổng hợp amoniac được đề xuất là phương pháp hiệu quả (ví dụ, tài liệu sáng chế 1).

Đã được biết đến rằng, các chất xúc tác sử dụng các kim loại chuyển tiếp như là Ru có khả năng tổng hợp amoniac ở các điều kiện dễ dàng hơn các điều kiện phản ứng được dùng ở phương pháp Haber-Bosch bởi vì hoạt tính của chúng rất cao. Ví dụ như, đã được biết đến, phản ứng này được tiến hành ở nhiệt độ phản ứng là từ 200 đến 400°C và ở áp suất thấp từ khoảng áp suất khí quyển đến khoảng 1,1MPa.

Canxi nhôm silicat được cấu tạo từ CaO , Al_2O_3 , và SiO_2 , có cùng kiểu cấu trúc tinh thể với Mayenit được gọi là “hợp chất loại mayenit”. Thành phần đại diện cho hợp chất loại mayenit là $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ và hợp chất loại mayenit có cấu trúc bao gồm hai nguyên tử oxy là “các ion oxit tự do” trong không gian buồng được hình thành bởi khung mạng tinh thể của nó.

Các tác giả sáng chế thấy rằng chất xúc tác mà trong đó kim loại chuyển tiếp được mang là thành phần hoạt tính xúc tác trên hợp chất mayenit trong đó các ion oxit tự do trong hợp chất loại mayenit được thế bởi các electron (sau đây được nhắc đến là electrit C12A7) có hoạt tính cao là chất xúc tác để tổng hợp amoniac (tài liệu sáng chế 2, tài liệu phi sáng chế 1).

Mặt khác, các hợp chất xyanamit như là canxi xyanamit (CaCN_2) được sử dụng chủ yếu cho các phân đạm và các hóa chất nông nghiệp đã được biết đến. Canxi xyanamit thường được sản xuất theo phương pháp nitơ vôi. Phương pháp nitơ vôi là phản ứng trong đó canxi xyanamit được sản xuất bằng cách cho canxi cacbua (CaC_2) phản ứng với nitơ ở nhiệt độ cao. Thông thường, canxi xyanamit thu được là hỗn hợp (nitơ vôi) của cacbon và các sản phẩm phụ như là canxi oxit và canxi hydroxit. Hàm lượng canxi xyanamit trong nitơ vôi thường là 60% trọng lượng hoặc nhỏ hơn.

Hợp chất xyanamit cũng được sử dụng là nguyên liệu thô trong công nghiệp của các hợp chất nitơ như là xianua và là chất phản ứng, chất thấm nitơ hoặc chất khử. Trong trường hợp này, các hợp chất xyanamit có độ tinh khiết cao thường được sử dụng. Với phương pháp sản xuất hợp chất xyanamit có độ tinh khiết cao, ví dụ như, phương pháp sản xuất canxi xyanamit bằng cách cho kim loại Ca phản ứng với xyanamit (H_2CN_2) trong amoniac lỏng, hoặc phương pháp sản xuất canxi xyanamit bằng cách tổng hợp $\text{Ca}(\text{CN})_2$ theo cách cho kim loại Ca phản ứng với HCN trong amoniac lỏng và nhiệt phân $\text{Ca}(\text{CN})_2$ thu được đã được bộc lộ (tài liệu sáng chế 3). Ngoài ra, còn có phương pháp đã được báo cáo trong đó CaCO_3 phản ứng với khí amoniac hoặc khí hỗn hợp của amoniac và cacbon đioxit (tài liệu phi sáng chế 2).

Phương pháp tổng hợp amoniac sử dụng canxi xyanamit là chất xúc tác được bộc lộ. Tổng hợp amoniac là phương pháp sử dụng hỗn hợp gồm canxi xyanamit xấp thu được bằng cách nhiệt phân $\text{Ca}(\text{CN})_2$, và kim loại chuyển tiếp là chất xúc tác được bộc lộ (tài liệu sáng chế 3). Phương pháp tổng hợp amoniac sử dụng canxi xyanamit đã được xử lý trước cùng với hợp chất sắt cacbonyl là chất xúc tác cũng được bộc lộ (tài liệu sáng chế 4).

Tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: Công bố đơn sáng chế Nhật Bản chưa qua thẩm định số 2001-246251 A

Tài liệu sáng chế 2: Công bố đơn quốc tế WO 2012/077658

Tài liệu sáng chế 3: Công bố đơn sáng chế Mỹ số 1,352,178

Tài liệu sáng chế 4: Bằng sáng chế Đức số 559,170

Tài liệu phi sáng chế

Tài liệu phi sáng chế 1: Kitano, M., Inoue, Y., Yamazaki, Y., Hayashi, F., Kanbara, S., Matsuishi, S., Yokoyama, T., Kim, S. W., Hara, M., Hosono, H., et al., “Nature Chemistry” 4, 934-940 (2012).

Tài liệu phi sáng chế 2: Shoichiro Nagai, Goro Yamaguchi, Journal of Industrial Chemistry, 43 (8), 534-538 (1940)

Tổng hợp amoniac theo phương pháp Haber-Bosch chủ yếu sử dụng chất xúc tác sắt thúc đẩy kép được đưa vào sử dụng thực tiễn, nhưng do yêu cầu các điều kiện là nhiệt độ cao và áp suất cao, nên có vấn đề là tải trọng trên thiết bị và chi phí cao.

Chất xúc tác kim loại có nền như đã mô tả ở tài liệu sáng chế 1 thường sử dụng chất nền chứa cacbon như là cacbon hoạt tính hoặc chất nền oxit vô cơ. Tuy nhiên, các chất xúc tác kim loại có nền này có hoạt tính phản ứng thấp và không đủ hiệu suất cho sử dụng thực tiễn.

Tức là, cần có chất xúc tác tổng hợp amoniac có đủ hoạt tính phản ứng ngay cả ở các điều kiện nhiệt độ và áp suất thấp hơn các điều kiện phản ứng ở phương pháp Haber-Bosch.

Chất xúc tác được mô tả ở tài liệu sáng chế 2 có đủ hoạt tính phản ứng ngay cả ở các điều kiện nhiệt độ thấp và áp suất thấp. Tuy nhiên, chất xúc tác được mô tả ở tài liệu sáng chế 2 này yêu cầu các điều kiện phản ứng nhiệt độ cao trong suốt quá trình sản xuất.

Tức là, cần có chất xúc tác tổng hợp amoniac có hoạt tính phản ứng cao, mà có thể được sản xuất theo phương pháp đơn giản hơn chất xúc tác.

Phương pháp tổng hợp amoniac sử dụng CaCN_2 là chất xúc tác đã được mô tả ở các tài liệu sáng chế 3 và 4 yêu cầu thao tác phản ứng phức tạp và thiết bị sản xuất do kim loại Ca và amoniac lỏng được sử dụng để sản xuất CaCN_2 có độ tinh khiết cao được sử dụng là chất xúc tác. Đây là bất lợi về mặt chi phí sản xuất. Ngoài ra, để đảm bảo tính ổn định của CaCN_2 , cần phải có kim loại chuyển tiếp hỗn hợp để tạo thành nitrat hóa trong suốt phản ứng tổng hợp amoniac. Do đó, nhiệt độ phản ứng trong trường hợp tổng hợp amoniac sử dụng chất xúc tác này bị giới hạn là từ 400 đến 600°C, là nhiệt độ hình thành nitrit của kim loại chuyển tiếp, và có vấn đề là hiệu suất tổng hợp amoniac kém.

Mặt khác, khi sản xuất hợp chất xyanamit, bằng cách sử dụng phương pháp nitơ vôi thông thường, hỗn hợp chứa nhiều sản phẩm phụ được tạo ra, do đó nó không phù hợp để sản xuất hợp chất xyanamit có độ tinh khiết cao.

Ngoài ra, phương pháp sản xuất hợp chất xyanamit có độ tinh khiết cao cũng là bất lợi về mặt hiệu suất sản xuất do phương pháp sản xuất thường yêu cầu thiết bị phản ứng và thiết bị sản xuất phức tạp do sử dụng amoniac lỏng.

Do phương pháp sản xuất hợp chất xyanamit đã được mô tả ở tài liệu phi sáng chế 2 sử dụng khí amoniac, nên tải trọng trên lò phản ứng hoặc tương tự tương đối nhỏ. Tuy nhiên, ví dụ như, cần phải đốt nóng ở 700°C hoặc cao hơn khi sản xuất canxi xyanamit mà làm cho bất lợi về mặt năng lượng.

Cần có chất xúc tác tổng hợp amoniac mà có thể xử lý được trong không khí và được sản xuất dễ dàng, và cụ thể là, cần có phương pháp tổng hợp amoniac mà sản xuất hiệu quả amoniac ở nhiệt độ thấp và áp suất thấp.

Cũng cần có phương pháp sản xuất hợp chất xyanamit có độ tinh khiết cao, không những không yêu cầu thiết bị phản ứng đặc biệt mà còn thuận lợi về mặt năng lượng và tương tự.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Các tác giả sáng chế thấy rằng có thể thu được chất xúc tác có hoạt tính tổng hợp amoniac cao và có thuận lợi về mặt sản xuất bằng cách nạp kim loại chuyển tiếp lên hợp chất xyanamit và sử dụng chất xúc tác có diện tích bề mặt riêng lớn làm chất xúc tác mà đã đạt được theo sáng chế.

Ngoài ra, các tác giả sáng chế thấy rằng các hợp chất xyanamit có độ tinh khiết cao có thể được sản xuất một cách hiệu quả bằng cách cho các muối kim loại phản ứng với khí amoniac trong phạm vi nhiệt độ cụ thể mà đã đạt được theo sáng chế.

Tức là, sáng chế đề cập đến các vấn đề như sau.

[1] Nguyên liệu kim loại có nền mà có kim loại chuyển tiếp được mang trên chất nền,

trong đó chất nền là hợp chất xyanamit có công thức chung (1) như sau:



trong đó M là nguyên tố nhóm II trong bảng tuần hoàn, và

diện tích bề mặt riêng của hợp chất xyanamit là $1m^2g^{-1}$ hoặc lớn hơn.

[2] Sản phẩm kim loại có nền theo mục [1], trong đó M là ít nhất một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm Ca, Sr và Ba.

[3] Sản phẩm kim loại có nền theo mục [1] hoặc [2], trong đó lượng nạp của kim loại có nền chuyển tiếp là 0,01 phần trọng lượng hoặc lớn hơn và 50 phần trọng lượng hoặc nhỏ hơn trong 100 phần trọng lượng chất nền.

[4] Chất xúc tác kim loại có nền bao gồm nguyên liệu kim loại có nền theo mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [3].

[5] Chất xúc tác kim loại có nền theo [4], mà là chất xúc tác để tổng hợp amoniac.

[6] Chất xúc tác kim loại có nền theo [5], trong đó kim loại chuyển tiếp là ít nhất một kim loại được chọn từ nhóm bao gồm Ru, Co và Fe.

[7] Phương pháp sản xuất amoniac, bao gồm cho nitơ phản ứng với hydro có mặt chất xúc tác kim loại có nền theo mục bất kỳ trong số các mục từ [4] đến [6].

[8] Phương pháp sản xuất amoniac theo mục [7], trong đó nhiệt độ phản ứng tại thời điểm nitơ phản ứng với hydro là 100°C hoặc cao hơn và 600°C hoặc thấp hơn.

[9] Phương pháp sản xuất amoniac theo mục [7] hoặc [8], trong đó áp suất của phản ứng khi nitơ phản ứng với hydro là 0,01MPa hoặc cao hơn và 20MPa hoặc thấp hơn.

[10] Phương pháp sản xuất amoniac theo mục bất kỳ trong số các mục từ [7] đến [9] trong đó tỷ lệ thể tích của hydro với nitơ ($H_2/N_2 = (\text{thể tích})/(\text{thể tích})$) khi nitơ phản ứng với hydro là 0,4 hoặc lớn hơn và 3 hoặc nhỏ hơn.

[11] Chất xúc tác kim loại có nền theo mục [4], mà là chất xúc tác phân hủy.

[12] Chất xúc tác kim loại có nền theo mục [4] hoặc [11], trong đó kim loại chuyển tiếp là ít nhất một kim loại được chọn từ nhóm bao gồm Ru, Co, Fe và Ni.

[13] Phương pháp sản xuất hydro, bao gồm phản ứng amoniac có mặt chất xúc tác kim loại có nền theo mục bất kỳ trong số các mục [4], [11] hoặc [12] để phân hủy thành nitơ và hydro.

[14] Phương pháp sản xuất hydro theo [13], trong đó nhiệt độ phản ứng tại thời điểm phân hủy amoniac là 200°C hoặc cao hơn và 800°C hoặc thấp hơn.

[15] Phương pháp sản xuất hydro theo [13] hoặc [14], trong đó áp suất của phản ứng tại thời điểm phân hủy amoniac là 0,01MPa hoặc cao hơn và 1,0MPa hoặc thấp hơn.

[16] Phương pháp sản xuất hợp chất xyanamit có công thức chung (1) như sau:

MCN₂ (1)

trong đó M là nguyên tố nhóm II trong bảng tuần hoàn, và

cho khí amoniac tác dụng với cacbonat của M hoặc muối của axit hữu cơ có một hoặc nhiều nguyên tử cacbon ở nhiệt độ là 650°C hoặc thấp hơn.

[17] Phương pháp sản xuất hợp chất xyanamit theo mục [16], trong đó diện tích bề mặt riêng của hợp chất xyanamit thu được theo phương pháp sản xuất nêu trên là 1m²g⁻¹ hoặc lớn hơn.

[18] Phương pháp sản xuất hợp chất xyanamit theo mục [16] hoặc [17], trong đó M là ít nhất một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm Ca, Sr và Ba.

Nguyên liệu kim loại có nền theo sáng chế có thể được sử dụng là chất xúc tác kim loại có nền và có hoạt tính xúc tác cao khi nó được sử dụng là chất xúc tác kim loại có nền theo sáng chế.

Chất xúc tác kim loại có nền theo sáng chế đặc biệt thích hợp là chất xúc tác để tổng hợp amoniac do nó có hoạt tính tổng hợp amoniac cao ngay cả ở nhiệt độ phản ứng thấp và áp suất phản ứng thấp. Bằng cách sản xuất amoniac sử dụng chất xúc tác kim loại có nền theo sáng chế, amoniac có thể được tổng hợp bằng ít năng lượng hơn, và ngay cả nếu phản ứng tổng hợp được lặp lại, thì hoạt tính xúc tác cũng không bị thấp. Do đó, việc tổng hợp có thể được thực hiện với hiệu suất cao và tính ổn định nhiệt và hóa học kéo dài.

Khi chất xúc tác kim loại có nền theo sáng chế được sử dụng, ở phương pháp tổng hợp amoniac liên tục bằng phản ứng hydro với nitơ, thì amoniac có thể được tổng hợp không những sử dụng hợp chất giá rẻ chỉ chứa các nguyên tố có trị số Clark cao hơn như là canxi, cacbon và nitơ, mà còn tiêu thụ ít năng lượng ở áp suất phản ứng thấp. Ngoài ra, ngay cả nếu phản ứng tổng hợp được lặp lại, cũng không quan sát thấy hoạt tính xúc tác bị giảm. Do đó, việc tổng hợp có thể được thực hiện với hiệu suất cao và tính ổn định nhiệt và hóa học kéo dài.

Nguyên liệu kim loại có nền và chất xúc tác kim loại có nền theo sáng chế có thể thu được bằng cách nạp kim loại chuyển tiếp lên hợp chất xyanamit. Do hợp chất xyanamit là hợp chất có thể được xử lý tương đối dễ dàng, nên nó

có thể được sản xuất theo phương pháp đơn giản và an toàn cao, và còn có thể kỳ vọng giảm chi phí.

Nguyên liệu kim loại có nền theo sáng chế có hiệu suất cao là chất xúc tác phân hủy amoniac và do đó, thích hợp với phương pháp sản xuất hydro bằng cách phân hủy amoniac.

Phương pháp sản xuất hợp chất xyanamit theo sáng chế có thể sản xuất hiệu quả hợp chất xyanamit có độ tinh khiết cao mà không yêu cầu phương pháp hay thiết bị sản xuất phức tạp. Cụ thể là, hợp chất xyanamit có thể được sản xuất hiệu quả bằng cách chỉ nạp khí amoniac là nguyên liệu thô mà không nạp khí nguyên liệu thô phụ trợ chứa cacbon như là CO_2 .

Ngoài ra, hình dạng hoặc tương tự của hợp chất xyanamit thu được có thể điều chỉnh dễ dàng bằng cách điều chỉnh hình dạng hoặc tương tự của muối kim loại được sử dụng làm nguyên liệu thô cho hợp chất xyanamit.

Do đó, các đặc tính vật lý của nguyên liệu kim loại có nền sử dụng hợp chất xyanamit có thể được điều chỉnh dễ dàng, và ngoài ra, khi nguyên liệu kim loại có nền được sử dụng là chất xúc tác kim loại có nền, thì có thể đổ khuôn dễ dàng để thu được chất xúc tác với hình dạng mong muốn.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

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

FIG.2 là biểu đồ thể hiện tỷ lệ tổng hợp amoniac khi các phản ứng tổng hợp ở nhiều nhiệt độ phản ứng khác nhau sử dụng CaCN_2 được nạp Ru và Cs/MgO được nạp Ru.

FIG.3 là biểu đồ thể hiện các kết quả về thử nghiệm đánh giá tính ổn định của chất xúc tác ở ví dụ 1.

FIG.4 là biểu đồ thể hiện các kết quả của phản ứng phân hủy amoniac được thể hiện ở ví dụ 6, ví dụ so sánh 5 và ví dụ so sánh 6.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sau đây, sáng chế sẽ được mô tả chi tiết hơn. Tuy nhiên, sáng chế không nhất thiết chỉ giới hạn ở các phương án đã mô tả cụ thể.

Sáng chế được mô tả chi tiết dưới đây.

Khía cạnh thứ nhất theo sáng chế là nguyên liệu kim loại có nền trong đó kim loại chuyển tiếp được mang trên chất nền, trong đó chất nền là hợp chất xyanamit có công thức chung (1) như sau:



trong đó M là nguyên tố nhóm II trong bảng tuần hoàn, và trong đó diện tích bề mặt riêng của hợp chất xyanamit là $1\text{m}^2\text{g}^{-1}$ hoặc lớn hơn.

Sau đây, nguyên liệu kim loại có nền có thể được nhắc đến đơn giản là “nguyên liệu có nền”.

Khía cạnh thứ nhất theo sáng chế cũng đề cập đến chất xúc tác kim loại có nền chứa nguyên liệu kim loại có nền.

Khía cạnh thứ hai theo sáng chế đề cập đến chất xúc tác kim loại có nền, phương pháp sản xuất amoniac sử dụng chất xúc tác kim loại có nền hoặc phương pháp sản xuất hydro.

Khía cạnh thứ ba theo sáng chế là phương pháp sản xuất hợp chất xyanamit có công thức chung (1) như trên, và phương pháp bao gồm cho cacbonat của M hoặc muối của axit hữu cơ của M có một hoặc nhiều nguyên tử cacbon phản ứng với khí amoniac ở 650°C hoặc thấp hơn.

Từng khía cạnh sẽ được mô tả chi tiết dưới đây.

(Nguyên liệu kim loại có nền)

Nguyên liệu kim loại có nền theo sáng chế là nguyên liệu kim loại có nền trong đó kim loại chuyển tiếp được mang trên chất nền, trong đó chất nền là hợp chất xyanamit có công thức chung (1) như trên, và diện tích bề mặt riêng của hợp chất xyanamit là $1\text{m}^2\text{g}^{-1}$ hoặc lớn hơn.

<Hợp chất xyanamit>

Hợp chất xyanamit được sử dụng theo sáng chế là hợp chất xyanamit có công thức chung (1) như sau.



trong công thức chung (1), M là nguyên tố nhóm II trong bảng tuần hoàn.

Cụ thể hơn là, M là ít nhất một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm Be, Mg, Ca, Sr, và Ba, tốt hơn là từ nhóm bao gồm Mg, Ca, Sr và Ba và tốt hơn nữa là từ nhóm bao gồm Ca, Sr và Ba do chúng ổn định mà không phân hủy ngay cả ở các điều kiện phản ứng nhiệt độ cao. Tốt hơn nữa là Ca do số nguyên tử nhỏ và diện tích trên đơn vị trọng lượng (diện tích bề mặt riêng) có thể tăng lên dễ dàng.

Tức là, hợp chất xyanamit được sử dụng theo sáng chế cụ thể là muối xyanamit (xyanamit CN_2H_2) của nguyên tố nhóm II trong bảng tuần hoàn.

Diện tích bề mặt riêng của hợp chất xyanamit được sử dụng theo sáng chế là $1\text{m}^2\text{g}^{-1}$ hoặc lớn hơn. Diện tích bề mặt riêng lớn hơn có thuận lợi hơn, đặc biệt là khi hợp chất xyanamit được sử dụng cho chất xúc tác kim loại có nền. Diện tích bề mặt riêng tốt hơn là $3\text{m}^2\text{g}^{-1}$ hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là $5\text{m}^2\text{g}^{-1}$ hoặc lớn hơn và còn tốt hơn nữa là $10\text{m}^2\text{g}^{-1}$ hoặc lớn hơn. Giới hạn trên không bị giới hạn cụ thể nhưng thường là $200\text{m}^2\text{g}^{-1}$ hoặc nhỏ hơn, tốt hơn là $100\text{m}^2\text{g}^{-1}$ hoặc nhỏ hơn và tốt hơn nữa là $50\text{m}^2\text{g}^{-1}$ hoặc nhỏ hơn. Ở dưới giới hạn trên thì có thuận lợi về khả năng gia công.

Phương pháp sản xuất hợp chất xyanamit được sử dụng theo sáng chế không bị giới hạn cụ thể, nhưng tốt hơn là sử dụng phương pháp sản xuất được thể hiện dưới đây (khía cạnh thứ ba theo sáng chế).

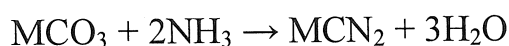
<Tổng hợp hợp chất xyanamit>

Phương pháp sản xuất hợp chất xyanamit theo khía cạnh thứ ba của sáng chế bao gồm cho khí amoniac phản ứng với cacbonat của M hoặc muối của axit hữu cơ có một hoặc nhiều nguyên tử cacbon với M (sau đây, đôi khi cả hai được nhắc đến là muối nguyên liệu thô).

Cụ thể là, thu được hợp chất xyanamit bằng cách cho khí amoniac phản ứng với cacbonat của nguyên tố nhóm II trong bảng tuần hoàn; hoặc muối của nguyên tố nhóm II trong bảng tuần hoàn và axit hữu cơ có một hoặc nhiều nguyên tử cacbon.

Theo phương pháp sản xuất theo sáng chế, hợp chất đóng vai trò là nguồn nguyên tố M và có thể bị phân hủy bởi phản ứng khí amoniac ở nhiệt độ phản ứng mà được mô tả sau đây được sử dụng. Và cụ thể là, cacbonat và các muối của axit hữu cơ có một hoặc nhiều nguyên tử cacbon mà có thể bị phân hủy tương tự như cacbonat được sử dụng.

Ví dụ, khi muối nguyên liệu thô là cacbonat, phương pháp sản xuất hợp chất xyanamit theo sáng chế được tiến hành theo công thức sau.



Muối nguyên liệu thô không bị giới hạn cụ thể, nhưng các ví dụ cụ thể về cacbonat bao gồm magiê cacbonat, canxi cacbonat, stronti cacbonat, bari cacbonat và tương tự.

Hệ tinh thể của cacbonat không bị giới hạn cụ thể nhưng có thể là đa hình tinh thể như là canxit, aragonit và vaterit; hoặc tinh thể vô định hình. Ngoài ra, bột chứa các hạt xử lý bề mặt của cacbonat với chất phân tán có thể được sử dụng.

Axit hữu cơ có số cacbon bằng 1 hoặc nhiều hơn là muối nguyên liệu thô không bị giới hạn cụ thể, nhưng tốt hơn là các axit này dễ bị phân hủy ở nhiệt độ của phản ứng với khí amoniac mô tả sau đây và tốt hơn nữa là chúng có nhiệt độ phân hủy thấp. Ngoài ra, tốt hơn là axit hữu cơ có số cacbon nhỏ.

Giới hạn trên của số cacbon không bị giới hạn cụ thể nhưng thường là 12 hoặc nhỏ hơn và tốt hơn là 6 hoặc nhỏ hơn trên quan điểm dễ điều chế.

Cụ thể là, ví dụ như, axit glycolic, axit xitric, axit malic, axit tartaric, axit lactic, axit formic, axit axetic, axit propionic, axit butyric, axit valeric, axit oxalic, axit malonic, axit succinic, axit adipic, axit fumaric, axit maleic, alanin,

arginin, asparagin, axit aspartic hoặc tương tự có thể được sử dụng. Và các muối của hỗn hợp bất kỳ các axit hữu cơ này với M có thể được sử dụng.

Các glycolat, các xitrat, các malat, các tartrat, các lactat, các format, các axetat, các propionat, hoặc các butyrat oxalat, malonat và maleat, mà là các muối của axit hữu cơ tan trong nước, được ưu tiên sử dụng xét về mặt dễ điều chế. Trong số chúng, tốt hơn nữa là xitrat, malat, lactat, axetat hoặc oxalat có thể được sử dụng, trên quan điểm dễ bị phân hủy do nhiệt.

Muối nguyên liệu thô có thể là muối chứa nước kết tinh hoặc muối khan.

Với muối nguyên liệu thô, tốt hơn là các cacbonat hoặc các muối của axit hữu cơ có từ 1 đến 6 các nguyên tử cacbon xét về khả năng xử lý và tốt hơn nữa là các cacbonat xét về mặt có sẵn để sử dụng.

Dạng của muối nguyên liệu thô không bị giới hạn cụ thể và có thể là một trong các dạng bao gồm bột, tảng, màng và tương tự, nhưng tốt hơn là bột.

Cụ thể là, để sản xuất hợp chất xyanamit có diện tích bề mặt riêng là $1\text{m}^2\text{g}^{-1}$ hoặc lớn hơn, hợp chất xyanamit có thể được sản xuất bằng cách sử dụng muối nguyên liệu thô có diện tích bề mặt riêng lớn nhưng không bị giới hạn cụ thể.

Khí amoniac được sử dụng trong phương pháp sản xuất theo sáng chế không bị giới hạn chỉ cần không hạn chế phản ứng có công thức phản ứng nêu trên và bất kỳ khí amoniac có sẵn trên thị trường và khí amoniac thu được từ nhiều phương pháp tổng hợp khác nhau có thể được sử dụng.

Khí amoniac được sử dụng theo sáng chế có thể là amoniac riêng rẽ cho phản ứng với muối nguyên liệu thô hoặc có thể được pha loãng với nhiều khí mang khác nhau chỉ cần không hạn chế phản ứng có công thức phản ứng này. Tốt hơn là sử dụng amoniac riêng rẽ xét về việc giảm chi phí và bước pha loãng amoniac.

Khí mang không bị giới hạn cụ thể, nhưng thường là heli, nitơ, argon hoặc tương tự có thể được sử dụng.

Theo sáng chế, khi khí được nạp vào phản ứng với muối nguyên liệu thô được sử dụng là khí nguyên liệu thô, thì nồng độ nước trong khí nguyên liệu thô không bị giới hạn cụ thể, nhưng tốt hơn là nồng độ nước thấp. Cụ thể, tốt hơn là nồng độ nước là 0,1% thể tích hoặc nhỏ hơn và tốt hơn nữa là nồng độ nước là 0,01% thể tích hoặc nhỏ hơn. Như được thể hiện ở công thức phản ứng nêu trên, khi nồng độ nước cao, sự hình thành hợp chất xyanamit có thể bị ngăn lại.

Trong phương pháp sản xuất theo sáng chế, muối nguyên liệu thô phản ứng với khí amoniac ở nhiệt độ là 650°C hoặc thấp hơn. Khi nhiệt độ vượt quá, các phản ứng phụ như là sự phân hủy muối nguyên liệu thô có thể xảy ra. Nhiệt độ phản ứng đối với khí amoniac tốt hơn là 630°C hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 610°C hoặc thấp hơn, còn tốt hơn nữa là 600°C hoặc thấp hơn. Và giới hạn dưới không bị giới hạn cụ thể nhưng thường là 450°C hoặc cao hơn, tốt hơn là 480°C hoặc cao hơn, tốt hơn nữa là 500°C hoặc cao hơn. Nếu nhiệt độ này thấp hơn giới hạn dưới, thì phản ứng đủ không xảy ra.

Trong phương pháp sản xuất theo sáng chế, áp suất của phản ứng không bị giới hạn cụ thể, nhưng tốt hơn là các phản ứng được thực hiện ở các điều kiện áp suất thấp. Như được thể hiện ở công thức phản ứng nêu trên, phương pháp sản xuất hợp chất xyanamit theo sáng chế là phản ứng tăng thể tích trong đó ba phân tử H_2O được tạo ra từ hai phân tử NH_3 . Tốt hơn nữa là, sự tổng hợp được thực hiện ở áp suất không khí. Điều này giúp loại bỏ sự cần có thiết bị điều chỉnh áp suất và tương tự mà làm cho thuận lợi xét về chi phí.

Trong phương pháp sản xuất theo sáng chế, phương pháp phản ứng của muối nguyên liệu thô và khí amoniac không bị giới hạn cụ thể chỉ cần thu được các hiệu quả theo sáng chế. Nhìn chung, khí amoniac được cho đi qua muối nguyên liệu thô. Thông thường, khí amoniac được đưa vào trong bình phản ứng chứa muối nguyên liệu thô.

Loại lò phản ứng không bị giới hạn cụ thể. Lò phản ứng mà có thể thường được sử dụng khi sử dụng khí cho phản ứng có thể được sử dụng. Với hệ phản ứng đặc biệt, ví dụ như, hệ phản ứng khối, hệ phản ứng tuần hoàn khép kín,

hệ phản ứng theo dòng chảy hoặc tương tự có thể được sử dụng. Trong số này, tốt hơn là hệ phản ứng theo dòng chảy trên quan điểm thực tiễn.

Do phản ứng tổng hợp hợp chất xyanamit được sử dụng theo sáng chế kèm theo sự hình thành nước đồng thời với sự hình thành MCN_2 như được mô tả trên đây, trạng thái cân bằng có thể được dịch chuyển bằng cách loại bỏ nước khỏi hệ phản ứng. Do đó, về việc xem xét loại bỏ nước, tốt hơn là thực hiện phản ứng mà sử dụng thiết bị phản ứng là hệ thống mở có khả năng thoát khí. Hình dạng đặc trưng không bị giới hạn cụ thể, nhưng tốt hơn là loại (ống) xylanh thích hợp với dòng khí.

Phương pháp phản ứng có thể được thực hiện sử dụng hệ phản ứng khối hoặc hệ phản ứng liên tục, nhưng trên quan điểm về hiệu suất sản xuất, thì hệ phản ứng liên tục được ưa thích hơn.

Thiết bị phản ứng thích hợp để sử dụng trong phản ứng liên tục là bộ sưởi loại dòng khí và ví dụ về nó bao gồm lò quay, lò nung quay có trục, lò nung kiểu khuấy, lò nung nhiệt sôi và tương tự. Ngoài ra, phản ứng này có thể được tiến hành mà vẫn cho muối nguyên liệu thô chảy vào. Các ví dụ về thiết bị cho muối nguyên liệu thô chảy vào bao gồm thiết bị di chuyển muối nguyên liệu thô bằng cách quay thân chính (trống), thiết bị di chuyển muối nguyên liệu thô mạnh bằng đinh vít, thiết bị đặt muối nguyên liệu thô trên bàn (đĩa nhận) và thiết bị di chuyển muối nguyên liệu thô cùng với dòng khí. Trong số này, tốt hơn nữa là thiết bị loại trống quay và thiết bị loại băng tải trục vít. Ngoài ra, khi muối nguyên liệu thô hoặc sản phẩm phản ứng dính vào, thiết bị có chức năng mà có thể loại bỏ phần kèm theo có thể được sử dụng.

Phương pháp sản xuất hợp chất xyanamit theo sáng chế không bị giới hạn cụ thể, nhưng có thể thu được hợp chất xyanamit có diện tích bề mặt riêng lớn và tốt hơn là hợp chất xyanamit có diện tích bề mặt riêng là $1\text{m}^2\text{g}^{-1}$ hoặc lớn hơn thu được. Cụ thể là, khi muối nguyên liệu thô có diện tích bề mặt riêng lớn, ví dụ như, muối nguyên liệu thô có diện tích bề mặt riêng là $1\text{m}^2\text{g}^{-1}$ hoặc lớn hơn được sử dụng, diện tích bề mặt riêng của muối nguyên liệu thô thường được duy

trì hoặc tăng thêm. Kết quả là, có thể thu được hợp chất xyanamit có diện tích bề mặt riêng lớn.

Sản phẩm phản ứng thu được theo phương pháp sản xuất hợp chất xyanamit theo sáng chế thường có hàm lượng hợp chất xyanamit cao. Cụ thể là, muối nguyên liệu thô được chuyển đổi thành hợp chất xyanamit khi phản ứng tiến hành và hỗn hợp với muối nguyên liệu thô được hình thành ban đầu, và khi phản ứng tiến hành, hàm lượng hợp chất xyanamit trong hỗn hợp tăng lên. Trong sản xuất hợp chất xyanamit theo sáng chế, sản phẩm phản ứng có thể được phân tích bằng nhiễu xạ tia X hoặc tương tự để xác nhận hàm lượng muối nguyên liệu thô, như vậy có thể điều chỉnh được hàm lượng mong muốn. Bằng cách xác nhận, có thể thu được sản phẩm phản ứng có hàm lượng hợp chất xyanamit cao. Hàm lượng hợp chất xyanamit trong sản phẩm phản ứng (sau đây, đôi khi được gọi là “độ tinh khiết của hợp chất xyanamit”) không bị giới hạn cụ thể, nhưng thường là 70% trọng lượng hoặc lớn hơn, tốt hơn là 80% trọng lượng hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là 90% trọng lượng hoặc lớn hơn và còn tốt hơn nữa là 95% trọng lượng hoặc lớn hơn.

Phân tích sự nhiễu xạ tia X của sản phẩm phản ứng không bị giới hạn cụ thể. Ví dụ như, khi phần kết tinh và phần khan trộn lẫn trong đó, thì hàm lượng này thường được xác định bằng giá trị đo được ở phần kết tinh.

Ngoài ra đối với hợp chất xyanamit mục tiêu, sản phẩm phản ứng cũng có thể chứa muối nguyên liệu thô, sản phẩm phân hủy của nó hoặc tương tự. Tốt hơn là, hàm lượng của các sản phẩm này nhỏ. Như đã mô tả ở trên, trong phương pháp sản xuất hợp chất xyanamit theo sáng chế, hàm lượng của muối nguyên liệu thô có thể giảm thích hợp và hàm lượng của sản phẩm phân hủy cũng nhỏ.

<Kim loại chuyển tiếp>

Kim loại chuyển tiếp được sử dụng theo sáng chế không bị giới hạn cụ thể nhưng thường là kim loại chuyển tiếp của nhóm 6, 7, 8, 9 hoặc 10 của bảng

tuần hoàn, tốt hơn là kim loại chuyển tiếp của nhóm 6, 8 hoặc 9 và tốt hơn nữa là kim loại chuyển tiếp của nhóm 8 hoặc 9.

Ngoài ra, các nguyên tố kim loại cụ thể không bị giới hạn cụ thể, nhưng thường là Cr, Mo, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ni, Pd hoặc Pt được sử dụng, Mo, Re, Fe, Ru, Os hoặc Co được ưu tiên xét về mặt năng lượng liên kết với nitơ cao, Ru, Co, Fe hoặc Ni được ưu tiên hơn xét về mặt hoạt tính phân hủy amoniac của chúng khi sử dụng làm chất xúc tác kim loại có nền, Ru, Co hoặc Fe được ưu tiên hơn nữa xét về mặt hoạt tính tổng hợp amoniac, và Ru được ưu tiên nhất xét về mặt hoạt tính xúc tác cao nhất.

Từng nguyên tố nêu trên có thể được sử dụng riêng rẽ hoặc kết hợp hai hoặc nhiều nguyên tố. Các hợp chất liên kim của các nguyên tố này, ví dụ như, $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$, $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$, $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$, Mo_2N hoặc tương tự cũng có thể được sử dụng. Tốt hơn là, từng nguyên tố được sử dụng riêng rẽ hoặc hoặc kết hợp hai hoặc nhiều nguyên tố và tốt hơn nữa là sử dụng riêng rẽ từng nguyên tố về mặt chi phí.

Cụ thể là, khi nguyên liệu kim loại có nền theo sáng chế được sử dụng là chất xúc tác để tổng hợp amoniac, thì tốt hơn là Ru, Co hoặc Fe và tốt hơn nữa là Ru.

Ngoài ra, khi sử dụng nguyên liệu kim loại có nền theo sáng chế này là chất xúc tác để phân hủy amoniac, tốt hơn là Ru, Co, Fe hoặc Ni và tốt hơn nữa là Ru.

<Cấu tạo của nguyên liệu kim loại có nền>

Lượng nạp kim loại chuyển tiếp so với với 100 phần trọng lượng hợp chất xyanamit trong nguyên liệu kim loại có nền theo sáng chế không bị giới hạn cụ thể, nhưng thường là 0,01 phần trọng lượng hoặc lớn hơn, tốt hơn là 0,05 phần trọng lượng hoặc lớn hơn và tốt hơn nữa là 0,1 phần trọng lượng hoặc lớn hơn; và thường là 30 phần trọng lượng hoặc nhỏ hơn, tốt hơn là 20 phần trọng lượng hoặc nhỏ hơn và tốt hơn nữa là 15 phần trọng lượng hoặc nhỏ hơn. Khi nó ở trên giá trị giới hạn dưới, thì có thể thu được hiệu quả theo sáng chế và nếu nó

ở dưới giá trị giới hạn trên, thì có thể thu được hiệu quả theo sáng chế mà hiệu quả phù hợp với lượng nạp và chi phí.

<Diện tích bề mặt riêng của nguyên liệu kim loại có nền>

Diện tích bề mặt riêng của nguyên liệu kim loại có nền theo sáng chế không bị giới hạn cụ thể, nhưng thường giống với hợp chất xyanamit được sử dụng và thường là $1,0\text{m}^2\text{g}^{-1}$ hoặc lớn hơn, tốt hơn là $5\text{m}^2\text{g}^{-1}$ hoặc lớn hơn, và tốt hơn nữa là $10\text{m}^2\text{g}^{-1}$ hoặc lớn hơn. Giới hạn trên không bị giới hạn cụ thể, nhưng thường là $200\text{m}^2\text{g}^{-1}$ hoặc nhỏ hơn, tốt hơn là $100\text{m}^2\text{g}^{-1}$ hoặc nhỏ hơn và tốt hơn nữa là $50\text{m}^2\text{g}^{-1}$ hoặc nhỏ hơn. Ở dưới giới hạn trên, thì có thuận lợi về tính dễ gia công.

< Dạng của nguyên liệu kim loại có nền >

Dạng của nguyên liệu kim loại có nền theo sáng chế không bị giới hạn cụ thể và có thể là dạng bất kỳ cụ thể như là khối, bột hoặc màng, nhưng thường là bột. Kích cỡ hạt của nguyên liệu kim loại có nền dạng bột không bị giới hạn cụ thể, nhưng thường là 10nm hoặc lớn hơn và $50\mu\text{m}$ hoặc nhỏ hơn.

Mặc dù đường kính hạt của kim loại chuyển tiếp trong nguyên liệu kim loại có nền theo sáng chế không bị giới hạn cụ thể, nhưng thường là 1nm hoặc lớn hơn và 100nm hoặc nhỏ hơn. Tốt hơn là, khi được sử dụng là chất xúc tác để tổng hợp amoniac, đường kính hạt tốt hơn là 10nm hoặc nhỏ hơn và tốt hơn nữa là 5nm hoặc nhỏ hơn, mà có thuận lợi là số lượng vị trí bước mà là các vị trí hoạt động của sự phân ly nitơ tăng lên.

(Phương pháp sản xuất nguyên liệu kim loại có nền)

Nguyên liệu kim loại có nền theo sáng chế được sản xuất bằng cách nạp kim loại chuyển tiếp lên hợp chất xyanamit. Phương pháp sản xuất không bị giới hạn cụ thể, nhưng thông thường, hợp chất xyanamit có thể được sản xuất bằng cách nạp kim loại chuyển tiếp hoặc hợp chất đóng vai trò là tiền chất của kim loại chuyển tiếp (sau đây là hợp chất kim loại chuyển tiếp).

Hợp chất xyanamit, mà là nguyên liệu thô của nguyên liệu kim loại có nền theo sáng chế, có thể là chất phản ứng có sẵn trên thị trường hoặc nguyên

liệu thô công nghiệp hoặc có thể là một chất thu được từ kim loại tương ứng bởi phương pháp đã biết. Tốt hơn là sử dụng hợp chất xyanamit thu được theo khía cạnh thứ ba.

Phương pháp nạp kim loại chuyển tiếp lên hợp chất xyanamit được sử dụng theo sáng chế không bị giới hạn cụ thể và các phương pháp đã biết có thể được sử dụng. Thông thường, phương pháp chuyển đổi hợp chất kim loại chuyển tiếp thành kim loại chuyển tiếp sau khi nạp hợp chất kim loại chuyển tiếp lên hợp chất xyanamit có thể được sử dụng, trong đó hợp chất kim loại chuyển tiếp là hợp chất của kim loại chuyển tiếp mà có thể chuyển đổi thành kim loại chuyển tiếp bằng cách khử, nhiệt phân hoặc tương tự.

Hợp chất kim loại chuyển tiếp không bị giới hạn cụ thể, nhưng hợp chất vô cơ của kim loại chuyển tiếp hoặc phức hữu cơ của kim loại chuyển tiếp mà đều dễ bị nhiệt phân có thể được sử dụng. Cụ thể là, phức kim loại chuyển tiếp, oxit kim loại chuyển tiếp hoặc muối kim loại chuyển tiếp như là nitrat, hydroclorua hoặc tương tự có thể được sử dụng.

Ví dụ như, với hợp chất Ru, trirutheni dodecacacbonyl $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, diclotetrakis (triphenylphosphin) rutheni (II) $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4]$, diclotris (triphenylphosphin) rutheni (II) $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, tris (axetylaxetonato) rutheni (III) $[\text{Ru}(\text{acac})_3]$, ruthenocen $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$, rutheni nitrosylnitrat $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3]$, kali ruthenat, oxit rutheni, rutheni nitrat, rutheni clorua và tương tự có thể được nhắc đến.

Với hợp chất Fe, sắt pentacacbonyl $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, sắt (III) dodecacacbonyl $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$, sắt (II) nonacacbonyl $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$, tetracacbonyl sắt iodđua $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2]$, tris (axetylaxetonato) sắt (III) $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$, ferocen $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$, sắt oxit, sắt nitrat, sắt clorua (FeCl_3) hoặc tương tự có thể được sử dụng.

Với hợp chất Co, dicoban octacacbonyl $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, tris (axetylaxetonato) coban (III) $[\text{Co}(\text{acac})_3]$, coban (II) axetylaxetonato $[\text{Co}(\text{acac})_2]$, cobanocen $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$, coban oxit, coban nitrat, coban clorua hoặc tương tự có thể được sử dụng.

Trong số các hợp chất kim loại chuyển tiếp này, tốt hơn là phức cacbonyl của kim loại chuyển tiếp như là $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$, $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ hoặc tương tự, trên quan điểm rằng việc xử lý khử được mô tả sau đây có thể được bỏ qua trong sản xuất nguyên liệu kim loại có nền theo sáng chế do kim loại chuyển tiếp có thể được nạp bằng cách nạp phức cacbonyl và sau đó, đốt nóng nó.

Lượng hợp chất kim loại chuyển tiếp được sử dụng không bị giới hạn cụ thể và lượng để đạt được lượng nạp mong muốn có thể được sử dụng thích hợp, nhưng lượng này thường là 0,01 phần trọng lượng hoặc lớn hơn so với 100 phần trọng lượng hợp chất xyanamit được sử dụng, tốt hơn là 0,05 phần trọng lượng hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là 0,1 phần trọng lượng hoặc lớn hơn; và thường là 30 phần trọng lượng hoặc nhỏ hơn, tốt hơn là 20 phần trọng lượng hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn nữa là 15 phần trọng lượng hoặc nhỏ hơn.

Với phương pháp nạp hợp chất kim loại chuyển tiếp lên hợp chất xyanamit, cụ thể là, phương pháp như là phương pháp ngâm tẩm, phương pháp trộn cơ học, phương pháp CVD (phương pháp lắng đọng hơi hóa học) hoặc phương pháp phun tóe có thể được sử dụng.

Phương pháp ngâm tẩm có thể bao gồm các bước sau. Ví dụ như, bổ sung hợp chất xyanamit vào dung dịch chứa hợp chất kim loại chuyển tiếp và khuấy hỗn hợp thu được. Dung môi lúc này không bị giới hạn cụ thể và nước và nhiều dung môi hữu cơ khác nhau có thể được sử dụng. Tốt hơn là dung môi hữu cơ để ngăn ngừa sự phân hủy của hợp chất xyanamit. Hợp chất kim loại chuyển tiếp có thể được hòa tan hoặc phân tán trong dung môi.

Sau đó, hỗn hợp được đốt nóng cho khô trong luồng khí trơ như là nitơ, argon hoặc heli; hoặc trong chân không. Nhiệt độ đốt nóng lúc này không bị giới hạn cụ thể, nhưng thường là 50°C hoặc cao hơn và 300°C hoặc thấp hơn.

Thời gian đốt nóng không bị giới hạn cụ thể nhưng thường là 30 phút hoặc nhiều hơn và 20 giờ hoặc ít hơn.

Khi hợp chất kim loại chuyển tiếp mà có thể được chuyển đổi thành kim loại chuyển tiếp bằng cách nhiệt phân được sử dụng, ở giai đoạn này, kim loại chuyển tiếp được nạp và trở thành nguyên liệu kim loại có nền theo sáng chế.

Trong trường hợp sử dụng hợp chất kim loại chuyển tiếp ngoài hợp chất kim loại chuyển tiếp đã nhắc đến ở trên mà có thể được chuyển đổi thành kim loại chuyển tiếp bằng cách nhiệt phân, hợp chất kim loại chuyển tiếp đã hóa rắn và làm khô có thể được khử để thu được nguyên liệu kim loại có nền theo sáng chế.

Phương pháp khử hợp chất kim loại chuyển tiếp (sau đây được gọi là “xử lý khử”) không bị giới hạn cụ thể chỉ cần không gây nhiều mục đích của sáng chế và các ví dụ của nó bao gồm phương pháp trong đó khử hợp chất kim loại chuyển tiếp trong không khí chứa khí khử và phương pháp trong đó chất khử như là NaBH_4 , NH_2NH_2 hoặc fomanlin được bổ sung vào dung dịch chứa hợp chất kim loại chuyển tiếp để kết tủa kim loại chuyển tiếp lên trên bề mặt hợp chất xyanamit. Tuy nhiên, tốt hơn là phương pháp mà trong đó hợp chất kim loại chuyển tiếp bị khử 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.

Trong khi xử lý khử, thành phần khác ngoài khí khử mà không hạn chế mục đích của sáng chế, cụ thể là phản ứng tổng hợp amoniac, có thể cùng tồn tại trong hệ phản ứng. Cụ thể là, tại thời điểm xử lý khử, ngoài khí khử như là hydro, khí như là agon hoặc nitơ mà không ngăn cản phản ứng có thể được phép cùng tồn tại và tốt hơn là nitơ được phép cùng tồn tại.

Khi xử lý khử được thực hiện trong khí chứa hydro, có thể thực hiện song song với việc sản xuất amoniac mô tả sau đây bằng cách cho phép nitơ cùng tồn tại với hydro. Tức là, khi nguyên liệu kim loại có nền theo sáng chế được sử dụng là chất xúc tác để tổng hợp amoniac mô tả sau đây, bằng cách đặt hợp chất kim loại chuyển tiếp đã nạp lên hợp chất xyanamit trong các điều kiện phản ứng của phản ứng tổng hợp amoniac, hợp chất kim loại chuyển tiếp có thể bị khử và chuyển đổi thành kim loại chuyển tiếp.

Nhiệt độ trong khi xử lý khử không bị giới hạn cụ thể và có thể là 200°C hoặc cao hơn, tốt hơn là 300°C hoặc cao hơn và có thể là 1000°C hoặc thấp hơn, tốt hơn là 600°C hoặc thấp hơn. Khi việc xử lý khử được thực hiện nằm trong phạm vi nhiệt độ xử lý khử ở trên, sự tăng lên kim loại chuyển tiếp xảy ra vừa đủ và nằm trong phạm vi nhiệt độ ưa thích.

Áp suất trong khi xử lý khử không bị giới hạn cụ thể, nhưng có thể là từ 0,01 đến 10MPa. Khi áp suất trong khi xử lý khử được thiết lập đến điều kiện giống như điều kiện tổng hợp amoniac mô tả sau đây, do các thao tác phức tạp là không cần thiết, nên phạm vi áp suất tốt hơn là trên quan điểm hiệu suất sản xuất.

Thời gian xử lý khử không bị giới hạn cụ thể, nhưng trong trường hợp mà xử lý khử được thực hiện ở áp suất thường, thì có thể là 1 giờ hoặc nhiều hơn và tốt hơn là 2 giờ hoặc nhiều hơn.

Trong trường hợp mà áp suất của phản ứng cao, ví dụ như, 1MPa hoặc cao hơn, thì tốt hơn là 1 giờ hoặc nhiều hơn.

Phương pháp trộn cơ học là phương pháp trong đó hợp chất xyanamit và hợp chất kim loại chuyển tiếp được trộn lẫn ở pha rắn và sau đó được đốt nóng trong luồng khí trơ như là nitơ, argon, heli hoặc trong chân không. Nhiệt độ đốt nóng và thời gian đốt nóng giống như ở phương pháp ngâm tẩm. Tiến hành xử lý khử để thu được nguyên liệu kim loại có nền.

(Chất xúc tác kim loại có nền)

Chất xúc tác kim loại có nền theo sáng chế chứa nguyên liệu kim loại có nền.

Chất xúc tác kim loại có nền theo sáng chế tốt hơn là chất xúc tác kim loại có nền trong đó kim loại chuyển tiếp được mang trên chất nền và chất nền là hợp chất xyanamit có công thức chung (1) như sau.



M là nguyên tố của nhóm II trong bảng tuần hoàn và giống với M trong nguyên liệu kim loại có nền theo sáng chế.

Chất xúc tác kim loại có nền theo sáng chế có thể sử dụng nguyên liệu kim loại có nền theo sáng chế cho phản ứng hoặc có thể thực hiện đổ khuôn hoặc tương tự theo yêu cầu. Chất xúc tác kim loại có nền có thể chứa các thành phần ngoài hợp chất xyanamit và kim loại chuyển tiếp chỉ cần các hiệu quả theo sáng chế không bị suy giảm. Tuy nhiên, tốt hơn là sử dụng nguyên liệu kim loại có nền theo sáng chế như bình thường.

Với các thành phần ngoài hợp chất xyanamit và kim loại chuyển tiếp, SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , cacbon hoạt tính, graphit, SiC hoặc tương tự còn có thể được chứa là chất nền của hợp chất xyanamit.

Lượng nạp kim loại chuyển tiếp trong chất xúc tác kim loại có nền theo sáng chế không bị giới hạn cụ thể, nhưng thường là 0,01 phần trọng lượng hoặc lớn hơn so với 100 phần trọng lượng chất nền, tốt hơn là 0,05 phần trọng lượng hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là 0,1 phần trọng lượng hoặc lớn hơn; và thường là 30 phần trọng lượng hoặc nhỏ hơn, tốt hơn là 20 phần trọng lượng hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn nữa là 15 phần trọng lượng hoặc nhỏ hơn. Khi lượng nạp ở trên giá trị giới hạn dưới, thì có thể thu được hiệu quả theo sáng chế và khi nó ở dưới giá trị giới hạn trên, thì có thể thu được hiệu quả theo sáng chế mà hiệu quả này phù hợp với lượng nạp và chi phí.

Diện tích bề mặt riêng của chất xúc tác kim loại có nền theo sáng chế không bị giới hạn cụ thể nhưng thường là $0,1\text{m}^2\text{g}^{-1}$ hoặc lớn hơn, tốt hơn là $1\text{m}^2\text{g}^{-1}$ hoặc lớn hơn và tốt hơn nữa là $3\text{m}^2\text{g}^{-1}$ hoặc lớn hơn. Giới hạn trên không bị giới hạn cụ thể nhưng thường là $200\text{m}^2\text{g}^{-1}$ hoặc nhỏ hơn, tốt hơn là $100\text{m}^2\text{g}^{-1}$ hoặc nhỏ hơn và tốt hơn nữa là $50\text{m}^2\text{g}^{-1}$ hoặc nhỏ hơn. Khi lượng nạp ở dưới giới hạn trên, thì có thuận lợi về tính dễ gia công.

Dạng của chất xúc tác kim loại có nền theo sáng chế không bị giới hạn cụ thể và có thể có dạng bất kỳ như là tảng, bột, lớp phủ hoặc tương tự, nhưng tốt hơn là bột. Kích cỡ hạt nguyên liệu kim loại có nền bột không bị giới hạn cụ thể, nhưng có thể là 10nm hoặc lớn hơn và $50\mu\text{m}$ hoặc nhỏ hơn.

Đường kính hạt kim loại chuyển tiếp trong chất xúc tác kim loại có nền theo sáng chế không bị giới hạn cụ thể nhưng có thể là 1nm hoặc lớn hơn và 100nm hoặc nhỏ hơn. Tốt hơn là 10nm hoặc nhỏ hơn và tốt hơn nữa là 5nm hoặc nhỏ hơn trên quan điểm tăng số vị trí bước, mà là vị trí hoạt động của sự phân ly nitơ.

Chất xúc tác kim loại có nền theo sáng chế có thể được sử dụng là thể định hình sử dụng các kỹ thuật tạo hình thông thường.

Cụ thể là, hình dạng này có thể là hạt, hình cầu, viên, vòng, mì ống, cỏ bốn lá, xúc xắc, tổ ong hoặc tương tự. Ngoài ra, chất xúc tác kim loại có nền cũng có thể được sử dụng sau khi phủ nó trên chất nền thích hợp.

Chất xúc tác kim loại có nền theo sáng chế có thể được sử dụng là chất xúc tác cho nhiều phản ứng khác nhau nhưng thích hợp là chất xúc tác cho phản ứng tổng hợp amoniac. Do chất xúc tác này có hoạt tính tổng hợp amoniac cao, nên nó có thể sản xuất amoniac với hiệu suất phản ứng cao.

Hoạt tính phản ứng không bị giới hạn cụ thể khi chất xúc tác kim loại có nền được sử dụng là chất xúc tác để tổng hợp amoniac, nhưng ví dụ như, tỷ lệ phản ứng của amoniac ở nhiệt độ phản ứng là 340°C và áp suất phản ứng là 0,1MPa thì tốt hơn là $0,5 \times 10^3 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{giờ}^{-1}$ hoặc cao hơn, tốt hơn nữa là $1,0 \times 10^3 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{giờ}^{-1}$ hoặc cao hơn để phù hợp với các điều kiện sản xuất thực tế và còn tốt hơn nữa là $2,0 \times 10^3 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{giờ}^{-1}$ hoặc cao hơn do nó phù hợp với các điều kiện sản xuất hiệu quả hơn và tốt nhất là $3,0 \times 10^3 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{giờ}^{-1}$ hoặc cao hơn để phù hợp với các điều kiện sản xuất hiệu quả hơn nữa.

Ngoài ra, chất xúc tác kim loại có nền theo sáng chế thích hợp là chất xúc tác cho phân hủy amoniac. Chất xúc tác này cũng có hoạt tính cao trong phản ứng phân hủy amoniac, là phản ứng nghịch của tổng hợp amoniac và hydro có thể được sản xuất với hiệu suất phản ứng cao.

Ngoài ra, chất xúc tác kim loại có nền theo sáng chế có thể được sử dụng trong phản ứng hydro hóa các hợp chất cacbon chưa bão hòa, ví dụ như, các

phản ứng hydro hóa các olefin, các hợp chất axetylen, các hợp chất cacbonyl; và các phản ứng hydro hóa hạt nhân các hợp chất thơm và các hợp chất dị vòng.

Phương pháp sản xuất amoniac sử dụng chất xúc tác kim loại có nền theo sáng chế được mô tả dưới đây.

(Phương pháp sản xuất amoniac)

Phương pháp sản xuất amoniac theo sáng chế là phương pháp tổng hợp amoniac bằng cách cho hydro phản ứng với nitơ trên chất xúc tác, trong đó chất xúc tác kim loại có nền theo sáng chế được sử dụng là chất xúc tác.

Phương pháp sản xuất cụ thể không bị giới hạn, chỉ cần là phương pháp cho hydro và nitơ tiếp xúc với chất xúc tác và phương pháp sản xuất có thể được thực hiện thích hợp theo phương pháp sản xuất đã biết.

Trong phương pháp sản xuất amoniac theo sáng chế, amoniac thường được sản xuất bằng cách đốt nóng chất xúc tác này khi cho hydro và nitơ tiếp xúc với chất xúc tác.

Nhiệt độ phản ứng ở phương pháp sản xuất theo sáng chế không bị giới hạn cụ thể nhưng thường là 200°C hoặc cao hơn, tốt hơn là 250°C hoặc cao hơn, tốt hơn nữa là 300°C hoặc cao hơn; và thường là 600°C hoặc thấp hơn, tốt hơn là 500°C hoặc thấp hơn, và tốt hơn nữa là 450°C hoặc thấp hơn. Do tổng hợp amoniac là phản ứng tỏa nhiệt, nên phạm vi nhiệt độ thấp là thuận lợi để tổng hợp amoniac về mặt cân bằng hóa học, nhưng để thu được tỷ lệ tổng hợp vừa đủ, tốt hơn là thực hiện phản ứng nằm trong phạm vi nhiệt độ trên.

Trong phương pháp sản xuất amoniac theo sáng chế, tỷ lệ phản ứng của nitơ và hydro phải tiếp xúc với chất xúc tác không bị giới hạn cụ thể, nhưng tỷ lệ của hydro so với nitơ (H_2/N_2 (thể tích/thể tích)) thường là 0,4 hoặc lớn hơn, tốt hơn là 0,5 hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là 1 hoặc lớn hơn; và thường là 10 hoặc nhỏ hơn, tốt hơn là 5 hoặc nhỏ hơn.

Áp suất của phản ứng trong phương pháp sản xuất amoniac theo sáng chế không bị giới hạn cụ thể, nhưng thường là 0,01MPa hoặc cao hơn về mặt áp suất của khí hỗn hợp chứa nitơ và hydro, tốt hơn là 0,1MPa hoặc cao hơn; và

thường là 20MPa hoặc thấp hơn, tốt hơn là 15MPa hoặc thấp hơn, và tốt hơn nữa là 10MPa hoặc thấp hơn.

Ngoài ra, xét về mặt sử dụng thực tiễn, tốt hơn là thực hiện phản ứng ở điều kiện áp suất cao hơn áp suất không khí.

Trong phương pháp sản xuất amoniac theo sáng chế, tốt hơn là loại bỏ nước và các oxit bám vào chất xúc tác bằng cách sử dụng khí hydro hoặc tương tự trước khi cho nitơ và hydro tiếp xúc với chất xúc tác. Về phương pháp loại bỏ này, xử lý khử có thể được nhắc đến.

Ở phương pháp sản xuất theo sáng chế, để thu được hiệu suất amoniac cao hơn, tốt hơn là hàm lượng nước trong nitơ và hydro được sử dụng trong phương pháp sản xuất theo sáng chế là nhỏ và không có giới hạn cụ thể. Tổng hàm lượng nước trong khí hỗn hợp chứa nitơ và hydro là 100ppm hoặc nhỏ hơn và tốt hơn là 50ppm hoặc nhỏ hơn.

Trong phương pháp sản xuất amoniac theo sáng chế, hệ bình phản ứng không bị giới hạn cụ thể và hệ bình phản ứng mà có thể sử dụng được cho phản ứng tổng hợp amoniac có thể được sử dụng. Với hệ phản ứng đặc biệt, ví dụ như, hệ phản ứng khối, hệ phản ứng tuần hoàn khép kín, hệ phản ứng theo dòng chảy, hoặc tương tự có thể được sử dụng. Trong số này, tốt hơn là hệ phản ứng theo dòng chảy trên quan điểm thực tế. Ngoài ra, bất kỳ phương pháp nào sử dụng lò phản ứng đơn đã lên chất xúc tác hoặc nối nhiều lò phản ứng và sử dụng lò phản ứng có nhiều lớp phản ứng trong lò có thể được sử dụng.

Do phản ứng tổng hợp amoniac từ hydro và nitơ là phản ứng tỏa nhiệt kèm theo sự co thể tích, tốt hơn là từ quan điểm về mặt công nghiệp nên loại bỏ nhiệt phản ứng để tăng hiệu suất amoniac. Và các phản ứng đã biết có cách loại bỏ nhiệt thường được sử dụng có thể được sử dụng. Ví dụ như, cụ thể là, nhiều lò phản ứng chứa đầy chất xúc tác có thể được nối tiếp nhau và bộ làm mát trung gian có thể được lắp đặt ở đầu ra của mỗi lò phản ứng để loại bỏ nhiệt.

Trong phương pháp sản xuất amoniac theo sáng chế, chất xúc tác tổng hợp amoniac được sản xuất theo phương pháp theo sáng chế có thể được sử

dùng riêng rẽ hoặc kết hợp với các chất xúc tác đã biết khác mà có thể được sử dụng để tổng hợp amoniac.

Amoniacc thu được từ phương pháp sản xuất amoniacc theo sáng chế cũng có thể được sử dụng trong phương pháp sản xuất hợp chất xyanamid theo khía cạnh thứ ba của sáng chế.

(Phương pháp sản xuất hydro)

Sau đây, phương pháp phân hủy amoniacc để tạo thành hydro sử dụng chất xúc tác kim loại có nền theo sáng chế sẽ được mô tả.

Phương pháp sản xuất hydro theo sáng chế là phương pháp sử dụng chất xúc tác kim loại có nền theo sáng chế là chất xúc tác và phản ứng amoniacc trên chất xúc tác để phân hủy nó thành hydro và nitơ.

Phản ứng có công thức (2) sau đây.



Phương pháp sản xuất cụ thể không bị giới hạn cụ thể chỉ cần amoniacc được cho tiếp xúc với chất xúc tác và phân hủy để tạo thành hydro. Và sự sản xuất có thể được tiến hành thích hợp theo các phương pháp sản xuất đã biết.

Trong phương pháp sản xuất hydro theo sáng chế, thông thường, khi cho amoniacc tiếp xúc với chất xúc tác, thì chất xúc tác được đốt nóng để tạo thành hydro và nitơ.

Nhiệt độ phản ứng trong phương pháp sản xuất theo sáng chế không bị giới hạn cụ thể, nhưng thường là 200°C hoặc cao hơn, tốt hơn là 250°C hoặc cao hơn, tốt hơn nữa là 300°C hoặc cao hơn và thông thường 800°C hoặc thấp hơn, tốt hơn là 600°C hoặc thấp hơn, và tốt hơn nữa là 500°C hoặc thấp hơn. Do phản ứng phân hủy amoniacc này là phản ứng cân bằng và thu nhiệt, nên phạm vi nhiệt độ cao là thuận lợi, nhưng để thu được tỷ lệ phản ứng phân hủy amoniacc vừa đủ, tốt hơn là thực hiện phản ứng trong phạm vi nhiệt độ ở trên.

Trong phạm vi nhiệt độ này, phản ứng phân hủy tiến triển đủ và cũng có thuận lợi về mặt thiết bị.

Khi sử dụng Ru là kim loại chuyển tiếp, nhiệt độ phản ứng tốt hơn nữa là 400°C hoặc cao hơn và 600°C hoặc thấp hơn. Khi sử dụng đồng thời Ni hoặc Co, nhiệt độ phản ứng tốt hơn nữa là 500°C hoặc cao hơn và 750°C hoặc thấp hơn.

Áp suất của phản ứng trong phương pháp sản xuất hydro theo sáng chế không bị giới hạn cụ thể, nhưng thường là 0,01MPa hoặc cao hơn, tốt hơn là 0,05MPa hoặc cao hơn; và thường là 1,0MPa hoặc thấp hơn, tốt hơn là 0,5MPa hoặc thấp hơn, và tốt hơn nữa là 0,1MPa hoặc thấp hơn.

Do phản ứng phân hủy amoniac là phản ứng cân bằng và phản ứng trong đó thể tích tăng lên, các điều kiện áp suất thấp là thuận lợi, nhưng để thu được tỷ lệ phản ứng phân hủy amoniac vừa đủ, phản ứng này nên được thực hiện trong khoảng áp suất ưu tiên nêu trên. Cũng như vậy, về mặt thiết bị, sẽ là thuận lợi để thực hiện phản ứng ở 0,1MPa.

Amoniacc được sử dụng trong phương pháp sản xuất hydro theo sáng chế không bị giới hạn cụ thể nhưng có thể là amoniacc riêng rẽ hoặc amoniacc được pha loãng với khí cân bằng. Tức là, khí amoniacc với một phần thể tích là 0,1 đến 100% có thể được sử dụng.

Trong phương pháp sản xuất hydro theo sáng chế, do cần phải tách riêng sản xuất hydro và nitơ, không có giới hạn cụ thể, nhưng tốt hơn là một phần thể tích amoniacc cao và một phần thể tích này tốt hơn là 5% hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là 20% hoặc lớn hơn, và còn tốt hơn nữa là 70% hoặc lớn hơn.

Tốc độ không gian trọng lượng tính theo đơn vị thời gian giờ (WHSV) của amoniacc không bị giới hạn cụ thể, nhưng có thể thu được sự chuyển đổi NH_3 cao bằng cách thực hiện phản ứng này thường là ở tốc độ $500\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}\text{giờ}^{-1}$ hoặc cao hơn.

Trong phương pháp sản xuất hydro theo sáng chế, tốt hơn là phơi sáng chất xúc tác ở không khí có khí khử như là hydro để hoạt hóa kim loại chuyển tiếp mà là thành phần hoạt tính xúc tác trước khi cho amoniacc tiếp xúc với chất xúc tác. Mặc dù, nhiệt độ tại thời điểm phơi sáng không bị giới hạn cụ thể, nhưng nhiệt độ này thường là 300°C hoặc cao hơn và 700°C hoặc thấp hơn trên

quan điểm cải thiện sự chuyển đổi xúc tác. Ngoài ra, thời gian phơi sáng không bị giới hạn cụ thể và thường là 30 phút hoặc nhiều hơn và 2 giờ hoặc ít hơn.

Trong phương pháp sản xuất hydro theo sáng chế, loại lò phản ứng không bị giới hạn cụ thể và lò phản ứng thường được sử dụng cho phản ứng phân hủy amoniac có thể được sử dụng. Với hệ phản ứng đặc biệt, ví dụ như, hệ phản ứng khối, hệ phản ứng tuần hoàn khép kín, hệ phản ứng theo dòng chảy hoặc tương tự có thể được sử dụng và trong số này, tốt hơn là hệ phản ứng theo dòng chảy trên quan điểm thực tế.

Do phản ứng phân hủy amoniac là phản ứng thu nhiệt, đây là thuận lợi khi thực hiện phản ứng mà vẫn cung cấp nhiệt phản ứng, và các phương pháp công nghiệp đã biết nhằm cung cấp nhiệt phản ứng có thể được sử dụng để tăng hiệu suất. Ví dụ như, phương pháp tiến hành phản ứng phân hủy amoniac trong khi oxy hóa phần nguyên liệu amoniac thô bởi không khí để thu được nhiệt lượng cháy có thể được sử dụng.

Ngoài ra, vật liệu của lò phản ứng không bị giới hạn cụ thể và các vật liệu đã biết cho phản ứng phân hủy amoniac có thể được sử dụng. Ví dụ như, thiết bị phản ứng tiếp xúc pha khí – pha rắn sử dụng vật liệu chống ăn mòn như là thép không gỉ có thể được sử dụng.

Theo sáng chế, phản ứng phân hủy amoniac có thể được thực hiện bằng cách sử dụng một loại lò phản ứng đã chứa đầy chất xúc tác hoặc nhiều lò phản ứng, như trong phương pháp thông thường. Ngoài ra, bất kỳ phương pháp nối các lò phản ứng hoặc phương pháp với các lò phản ứng có nhiều lớp phản ứng trong cùng lò phản ứng có thể được sử dụng.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sau đây, sáng chế sẽ được mô tả chi tiết hơn qua các ví dụ, nhưng sáng chế không bị giới hạn ở các ví dụ này.

(Đo diện tích bề mặt riêng BET)

Tiến hành đo diện tích bề mặt riêng BET bằng cách hấp thụ khí nitơ trên bề mặt đối tượng ở nhiệt độ nitơ lỏng và đo lượng nitơ được hấp thụ trên lớp đơn. Các điều kiện đo được mô tả sau đây.

[Điều kiện đo]

Thiết bị đo: do MicrotracBEL sản xuất, thiết bị đo sự phân bố diện tích bề mặt riêng/kích cỡ lỗ, BELSORP-mini II

Khí được hấp thụ: nitơ (99,99995% thể tích)

Nhiệt độ hấp thụ: nhiệt độ nitơ lỏng (-196°C)

(Đánh giá hàm lượng hợp chất xyanamid trong sản phẩm phản ứng)

Hàm lượng hợp chất xyanamid trong sản phẩm phản ứng tổng hợp được xác định bằng cách phân tích kết quả đo nhiễu xạ tia X bột theo phương pháp Rietveld. Thu hàm lượng bằng cách khớp mẫu nhiễu xạ của mẫu thử tổng hợp theo phương pháp nhiễu xạ tia X bột và mẫu nhiễu xạ lý thuyết giả định mẫu hỗn hợp chứa CaCN_2 , CaCO_3 và CaO theo phương pháp bình phương tối thiểu để tinh chỉnh các thông số liên quan đến cấu trúc tinh thể.

[Điều kiện đo]

Thiết bị đo: do BRUKER sản xuất, nhiễu xạ kế tia X, D8 ADVANCE

Nguồn tia X: $\text{CuK}\alpha$

Nhiệt độ đo: nhiệt độ xung quanh

Phạm vi góc đo: 10 đến 80°

Tốc độ quét: $0,2$ giây/bước

Bước quét: $0,02^{\circ}$

Chương trình phân tích: RIETAN-FP (F. Izumi and K. Momma, "Three-dimensional visualization in powder diffraction," Solid State Phenom., 130, 15-20 (2007).)

(Đo độ phân tán Ru)

Đo độ phân tán Ru được xác định theo phương pháp hấp thụ xung sử dụng các phân tử cacbon monoxit (CO). Giả định rằng các phân tử CO được hấp

thụ trên bề mặt của đối tượng và một phân tử CO được hấp thụ hóa học trên nguyên tử Ru, số nguyên tử Ru phoi sáng trên bề mặt được ước tính theo số phân tử CO đã hấp thụ. Sau đó số nguyên tử Ru phoi sáng trên bề mặt được chia cho tổng số các nguyên tử Ru được mang trên chất nền. Cụ thể là, nó thu được theo phương trình sau. Các điều kiện đo được mô tả như sau.

$$(\text{Độ phân tán Ru}) = (\text{số nguyên tử Ru phoi sáng trên bề mặt}) / (\text{tổng số các nguyên tử Ru được mang}) \times 100 (\%)$$

(Số nguyên tử Ru phoi sáng trên bề mặt được ước tính là $\text{CO/Ru} = 1$)

[Điều kiện đo]

Thiết bị đo: do MicrotracBEL sản xuất, máy phân tích chất xúc tác, BELCAT-A

Khí hấp thụ: khí hỗn hợp CO-He (nồng độ khí CO: 9,5% by thể tích)

Nhiệt độ hấp thụ: 50°C

Khí mang: He

Máy phát hiện khí: TCD

Trong đánh giá chất xúc tác kim loại có nền theo sáng chế là chất xúc tác tổng hợp amoniac, lượng NH_3 được sản xuất bằng cách sử dụng chất xúc tác tổng hợp amoniac theo sáng chế được đo bằng cách sử dụng trực tiếp phương pháp sắc ký khí hoặc phương pháp bao gồm hòa tan NH_3 đã tạo ra trong dung dịch chứa nước của axit sulfuric và sau đó định lượng nó bằng cách sử dụng sắc ký ion. Tỷ lệ tổng hợp amoniac được xác định bằng cách sử dụng kết quả thu được từ lượng NH_3 đã tạo ra và đánh giá hoạt tính tổng hợp amoniac bằng cách sử dụng tỷ lệ tổng hợp amoniac thu được.

(Phân tích sắc ký khí (GC))

Lượng amoniac được sản xuất ở các ví dụ và các ví dụ so sánh sau đây được xác định bằng phép phân tích sắc ký khí (GC) sử dụng phương pháp đường cong hiệu chỉnh tuyệt đối. Các điều kiện đo như sau.

[Điều kiện đo]

Thiết bị đo: do Shimadzu Corporation sản xuất, sắc ký khí, GC-14B

Cột: do GL Science sản xuất, Porapak Q4 1000mm

Nhiệt độ cột: 80°C

Khí mang: He

Máy phát hiện khí: TCD

(Phân tích sắc ký ion)

Lượng amoniac được sản xuất ở các ví dụ và các ví dụ so sánh sau đây được xác định bằng cách hòa tan khí amoniac đã sản xuất này trong dung dịch axit sulfuric chứa nước 0,05M và sử dụng phép phân tích sắc ký ion của dung dịch bằng cách sử dụng phương pháp đường cong hiệu chỉnh tuyệt đối. Các điều kiện đo được mô tả như sau.

[Điều kiện đo]

Thiết bị đo: do Shimadzu Corporation sản xuất, sắc ký lỏng hiệu năng cao HPLC, Prominence

Cột: do Shimadzu sản xuất, Shim-pack IC-C4, chiều dài 150mm, đường kính trong 4,6mm

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

Nhiệt độ cột: 40°C

Tốc độ dòng: 1,0mL/phút

(Phương pháp đo TOF)

Tần số luân chuyển (TOF) là số liệu cho biết số lần trung bình mà một vị trí hoạt động đã đóng góp vào phản ứng trên đơn vị thời gian trong phản ứng xúc tác. Và tần số luân chuyển thu được bằng số phân tử phản ứng được tạo ra trên đơn vị thời gian chia cho số vị trí hoạt tính xúc tác. Ở ví dụ này, do kim loại chuyển tiếp là Ru và vị trí hoạt động là Ru, nên số nguyên tử Ru phơi sáng trên bề mặt chất xúc tác được xác định theo độ hấp thụ CO và tần số luân chuyển mà

thu được bằng cách chia số lượng phân tử amoniac được tạo ra trên đơn vị thời gian cho số lượng nguyên tử Ru.

Ví dụ 1

<Tổng hợp CaCN_2 >

Tổng hợp CaCN_2 bằng cách đốt nóng CaCO_3 (do Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd. sản xuất, bột, diện tích bề mặt riêng BET: $3,1\text{m}^2\text{g}^{-1}$) ở 550°C trong 20 giờ trong luồng khí NH_3 (100mL/phút). CaCN_2 thu được ở dạng bột và diện tích bề mặt riêng BET là $6,4\text{m}^2\text{g}^{-1}$. Độ tinh khiết của CaCN_2 (hàm lượng CaCN_2 trong sản phẩm phản ứng) là 98,7% trọng lượng. Và với các thành phần khác, hàm lượng CaCO_3 là 0,6% trọng lượng và hàm lượng CaO là 0,7% trọng lượng là các thành phần khác.

<Điều chế CaCN_2 mang Ru>

Trộn 1g CaCN_2 tổng hợp theo phương pháp ở trên với $0,042\text{g Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (do Aldrich sản xuất, dạng bột) trong hộp găng tay trong khí Ar và sau đó làm kín trong ống silic đioxit chân không. Tăng dần dần nhiệt độ của hỗn hợp đã được làm kín ở trên đến 250°C trong khi quay và sau đó đốt nóng ở cùng nhiệt độ trong 2 giờ. 2 phần trọng lượng các hạt kim loại Ru đã được mang trên CaCN_2 so với 100 phần trọng lượng CaCN_2 (sau đây được nhắc đến là Ru 2% trọng lượng/ CaCN_2 , và hợp chất xyanamit mà Ru được mang trên đó có thể được nhắc đến đơn giản là “nguyên liệu mang Ru”). Diện tích bề mặt riêng BET của nguyên liệu mang Ru là $7,0\text{m}^2\text{g}^{-1}$. Độ phân tán Ru được đo theo phương pháp hấp thụ CO là 9,4%.

<Phản ứng tổng hợp amoniac>

Cho khí nitơ (N_2) và khí hydro (H_2) tiếp xúc với chất xúc tác để thực hiện phản ứng tổng hợp amoniac (NH_3). Với chất xúc tác, lên 0,1g nguyên liệu mang Ru vào trong ống thủy tinh và được sử dụng, và phản ứng tổng hợp được thực hiện trong lò phản ứng tầng khí cố định là lò phản ứng. Tốc độ dòng khí tại thời điểm phản ứng là 60mL/phút cho tổng thời gian bao gồm N_2 : 15mL/phút và H_2 : 45mL/phút . Áp suất của phản ứng là áp suất không khí và nhiệt độ phản ứng

là 340°C. Sục khí được xả ra từ lò phản ứng tầng khí cố định vào dung dịch axit sulfuric có nước 0,05M và khí amoniac đã tạo ra được hòa tan trong dung dịch và sau đó định lượng các ion amoni đã tạo ra bằng sắc ký ion. Tỷ lệ tổng hợp amoniac ở 340°C là $3,0 \times 10^3 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \text{giờ}^{-1}$. TOF là $48,9 \times 10^{-3} \text{giây}^{-1}$. Các kết quả được thể hiện ở các bảng 1 và 2.

(Ví dụ 2)

Tổng hợp CaCN_2 theo cách giống như ở ví dụ 1, ngoại trừ việc thay thế CaCO_3 được sử dụng ở ví dụ 1, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (do Kanto Chemical Co., Ltd. sản xuất, dạng bột) được đốt nóng ở 550°C trong 20 giờ trong luồng khí NH_3 . CaCN_2 thu được ở dạng bột và diện tích bề mặt riêng BET của nó là $15,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Chất xúc tác Ru 2% trọng lượng/ CaCN_2 được điều chế theo cách giống như ở Ví dụ 1 sử dụng CaCN_2 thu được. Diện tích bề mặt riêng BET của chất xúc tác là $18,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Đo độ phân tán Ru theo phương pháp hấp thụ CO là 16,3%.

Phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện ở các điều kiện giống như ở ví dụ 1 sử dụng nguyên liệu mang Ru là chất xúc tác. Tỷ lệ tổng hợp amoniac ở 340°C là $2,9 \times 10^3 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \text{giờ}^{-1}$. TOF là $24,6 \times 10^{-3} \text{giây}^{-1}$. Các kết quả được thể hiện ở bảng 1.

(Ví dụ so sánh 1)

Điều chế Ru 2% trọng lượng/ CaCN_2 theo cách giống như ở ví dụ 1 ngoại trừ sử dụng CaCN_2 có sẵn trên thị trường (do Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. sản xuất, diện tích bề mặt riêng BET là $0,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) thay vì CaCN_2 được sử dụng ở ví dụ 1. Diện tích bề mặt riêng BET của nguyên liệu mang Ru là $0,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện ở các điều kiện giống như ở ví dụ 1, nhưng không thu được amoniac và tỷ lệ tổng hợp amoniac ở 340°C là $0,0 \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1} \text{giờ}^{-1}$. Các kết quả được thể hiện ở bảng 1.

(Ví dụ so sánh 2)

Đốt nóng MgO (do Ube Materials Co., Ltd. sản xuất, 500A, diện tích bề mặt riêng BET $40,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ở 500°C trong 6 giờ trong chân không để loại bỏ các phân tử hấp thụ bề mặt như là nước. Tiếp theo, bổ sung MgO vào dung dịch THF (60mL) trong đó $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ được hòa tan trong hộp găng tay trong khí Ar và khuấy trong 4 giờ. Vào lúc này, lượng bổ sung $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ được điều chỉnh sao cho lượng nạp Ru là 5 phần trọng lượng so với 100 phần trọng lượng MgO. Sau đó, loại bỏ THF trong áp suất đã giảm và còn thực hiện đốt nóng ở 450°C trong 1 giờ trong chân không để thu được MgO trong đó 5 phần trọng lượng các hạt kim loại Ru mịn được mang (sau đây gọi là, Ru 5% trọng lượng/MgO).

Phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện ở các điều kiện giống như ở ví dụ 1 sử dụng Ru 5% trọng lượng/MgO ở trên là chất xúc tác. Tỷ lệ tổng hợp amoniac ở 340°C là $0,5 \times 10^3 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \text{ giờ}^{-1}$ và TOF là $1,7 \times 10^{-3} \text{ giây}^{-1}$. Các kết quả được thể hiện ở bảng 1.

(Ví dụ so sánh 3)

Điều chế $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ trong đó 5 phần trọng lượng các hạt kim loại Ru mịn so với 100 phần trọng lượng $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ được mang (sau đây gọi là, Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 5% trọng lượng) theo cách giống như ở ví dụ so sánh 1, ngoại trừ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (do Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd. sản xuất, diện tích bề mặt riêng BET $91,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) được sử dụng thay cho MgO ở ví dụ so sánh 2.

Phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện ở các điều kiện giống như ở ví dụ 1. Tỷ lệ tổng hợp amoniac ở 340°C là $0,2 \times 10^3 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \text{ giờ}^{-1}$ và TOF là $0,3 \times 10^{-3} \text{ giây}^{-1}$. Các kết quả được thể hiện ở bảng 1.

(Ví dụ so sánh 4)

Điều chế Ru 2% trọng lượng/MgO (xem lại 2% của chất nào) theo cách giống như ở ví dụ so sánh 1 ngoại trừ lượng nạp Ru ở ví dụ so sánh 1 được thay đổi thành 2 phần trọng lượng. Đặt Ru 2% trọng lượng/MgO trong dung dịch etanol nguyên chất (100mL) trong đó CsNO_3 được hòa tan và khuấy trong 12 giờ. Vào lúc này, lượng bổ sung CsNO_3 được điều chỉnh sao cho lượng Cs nhiều gấp đôi lượng Ru về mặt tỷ lệ nguyên tố. Sau đó, loại bỏ etanol nguyên chất

trong áp suất đã giảm để thu được MgO trong đó 2% trọng lượng các hạt kim loại Ru mịn đã bổ sung với Cs được mang (sau đây gọi là, Cs-Ru 2% trọng lượng/MgO).

Phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện ở các điều kiện giống như ở ví dụ 1 sử dụng Cs-Ru 2% trọng lượng/MgO đã thu được ở trên là chất xúc tác. Tỷ lệ tổng hợp amoniac ở 340°C là $2,0 \times 10^3 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \text{giờ}^{-1}$ và TOF là $5,3 \times 10^{-3} \text{giây}^{-1}$. Các kết quả được thể hiện ở bảng 1.

[Bảng1]

Số	Chất xúc tác	Chất xúc tác diện tích bề mặt riêng ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Độ phân tán Ru (%)	Tỷ lệ tổng hợp NH_3 ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \text{giờ}^{-1}$)	TOF ($\times 10^{-3} \text{giây}^{-1}$)
Ví dụ 1	Ru 2% trọng lượng/ CaCN_2	7,0	9,4	3012	48,9
Ví dụ 2	Ru 2% trọng lượng/ CaCN_2	16,3	18,1	2913	24,6
Ví dụ so sánh 1	Ru 2% trọng lượng/ CaCN_2	0,2	0,1	0	0
Ví dụ so sánh 2	Ru 5% trọng lượng/MgO	32,9	28,0	471	1,7
Ví dụ so sánh 3	Ru 5% trọng lượng/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	69,5	17,0	151	0,3
Ví dụ so sánh 4	Cs - Ru 2% trọng lượng/MgO	32,6	58,3	2030	5,3

Lượng chất xúc tác: 0,1 g, nhiệt độ phản ứng: 340°C, tốc độ dòng khí phản ứng: 60mL/phút, thành phần khí phản ứng: $\text{N}_2/\text{H}_2 = 1/3$, áp suất phản ứng: 0,1MPa

Bảng 1 thể hiện các kết quả của phản ứng tổng hợp amoniac bằng chất xúc tác trong đó Ru được mang trên các chất nền khác nhau (các điều kiện phản ứng được thể hiện như sau: lượng chất xúc tác: 0,1g, nhiệt độ phản ứng: 340°C, tốc độ dòng khí phản ứng: 60mL/phút, thành phần khí phản ứng: $\text{N}_2/\text{H}_2 = 1/3$, áp suất phản ứng: 0,1MPa).

(Ví dụ 3)

Điều chế Ru 0,5% trọng lượng/ CaCN_2 theo cách giống ở ví dụ 1 ngoại trừ lượng nạp Ru của nguyên liệu mang Ru đã mô tả ở ví dụ 1 được thay đổi thành 0,5 phần trọng lượng.

Phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện ở các điều kiện giống như ở ví dụ 1 sử dụng nguyên liệu mang Ru này là chất xúc tác. Tỷ lệ tổng hợp amoniac ở 340°C là $0,5 \times 10^3 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \text{giờ}^{-1}$. Các kết quả được thể hiện ở bảng 2.

(Ví dụ 4)

Điều chế Ru 1,0% trọng lượng/ CaCN_2 theo cách giống như ở ví dụ 1 ngoại trừ lượng nạp Ru của nguyên liệu mang Ru đã mô tả ở ví dụ 1 là 1,0 phần trọng lượng.

Phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện ở các điều kiện giống như ở ví dụ 1 sử dụng nguyên liệu mang Ru này là chất xúc tác. Tỷ lệ tổng hợp amoniac ở 340°C là $0,6 \times 10^3 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \text{giờ}^{-1}$. Các kết quả được thể hiện ở bảng 2.

(Ví dụ 5)

Điều chế Ru 5,0% trọng lượng/ CaCN_2 theo cách giống như ở ví dụ 1 ngoại trừ lượng nạp Ru của nguyên liệu mang Ru đã mô tả ở ví dụ 1 là 5,0 phần trọng lượng.

Phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện ở các điều kiện giống như ở ví dụ 1 sử dụng nguyên liệu mang Ru này là chất xúc tác. Tỷ lệ tổng hợp amoniac ở 340°C là $2,6 \times 10^3 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \text{giờ}^{-1}$. Các kết quả được thể hiện ở bảng 2.

[Bảng 2]

Số	Chất xúc tác	Chất xúc tác diện tích bề mặt riêng ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Độ phân tán Ru (%)	Tỷ lệ tổng hợp NH_3 ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \text{giờ}^{-1}$)	TOF ($\times 10^{-3} \text{ giây}^{-1}$)
Ví dụ 3	Ru 0,5% trọng lượng / CaCN_2	8,5	30,7	544	10,8

Ví dụ 4	Ru 1% trọng lượng /CaCN ₂	9,1	16,3	634	11,9
Ví dụ 1	Ru 2% trọng lượng /CaCN ₂	7,0	9,4	3012	48,9
Ví dụ 5	Ru 5% trọng lượng /CaCN ₂	6,8	2,8	2575	57,1

Lượng chất xúc tác: 0,1 g, nhiệt độ phản ứng: 340°C, tốc độ dòng khí phản ứng: 60mL/phút, thành phần khí phản ứng: N₂/H₂ = 1/3, áp suất phản ứng: 0,1MPa

(So sánh tỷ lệ tổng hợp amoniac bởi các chất nền khác nhau)

Khi chất xúc tác trong đó Ru được mang trên CaCN₂ (ví dụ 1) được tổng hợp theo phương pháp theo sáng chế và chất xúc tác trong đó Ru được mang trên CaCN₂ thương mại (ví dụ so sánh 1) được so sánh, sự tổng hợp amoniac được xác nhận ở ví dụ 1. Tuy nhiên, ở ví dụ so sánh 1, sự tổng hợp amoniac không được xác nhận. Do đó, nhận thấy rằng phương pháp tổng hợp theo sáng chế có hiệu quả khi sử dụng CaCN₂ là chất mang xúc tác để tổng hợp amoniac. Ngoài ra, CaCN₂ mang Ru có tỷ lệ tổng hợp ammoniac trên trọng lượng cao và giá trị TOF cao khi so sánh với chất mang xúc tác thông thường (MgO, γ -Al₂O₃ hoặc Cs/MgO) mang Ru. Người ta thấy rằng, chất xúc tác theo sáng chế là chất xúc tác rất tốt.

[Thử nghiệm đánh giá 1]

Đánh giá phản ứng tổng hợp amoniac được tiến hành ở các điều kiện giống như ở ví dụ 1 ngoại trừ nhiệt độ phản ứng và nhiệt độ phản ứng phụ thuộc vào chất xúc tác. Tiến hành phản ứng này bằng cách sử dụng 0,1g chất xúc tác với tổng tốc độ dòng khí là 60mL/phút bao gồm N₂: 15mL/phút và H₂: 45mL/phút và ở áp suất không khí. FIG.2 thể hiện các kết quả của các phản ứng tổng hợp amoniac ở nhiều nhiệt độ phản ứng khác nhau sử dụng Ru 2% trọng lượng/CaCN₂ và Cs-Ru 2% trọng lượng/MgO là các chất xúc tác. Như đã thể

hiện ở các kết quả, Ru 2% trọng lượng/ CaCN_2 có hoạt tính xúc tác cao trong tất cả các phạm vi nhiệt độ so với Cs-Ru 2% trọng lượng/MgO.

[Thử nghiệm đánh giá 2]

Phản ứng tổng hợp amoniac được tiếp tục ở nhiệt độ phản ứng là 400°C trong 92,5 giờ để đánh giá tính ổn định của chất xúc tác. FIG.3 thể hiện các kết quả tổng hợp amoniac mà sử dụng Ru 2% trọng lượng/ CaCN_2 ở ví dụ 1 là chất xúc tác. Hoạt tính xúc tác được đánh giá dần dần từ lúc bắt đầu phản ứng và đã cho thấy giá trị không đổi trong khoảng 70 giờ. Không có sự giảm hoạt tính xúc tác được xác nhận trong quá trình phản ứng và người ta thấy rằng amoniac được tạo ra ổn định ngay cả ở phản ứng trong 90 giờ hoặc nhiều hơn.

(Ví dụ 6)

<Phản ứng phân hủy amoniac >

Sử dụng Ru 2% trọng lượng/ CaCN_2 đã điều chế ở ví dụ 1 là chất xúc tác kim loại có nền, phản ứng phân hủy amoniac để sản xuất nitơ và hydro được thực hiện. 0,1g nguyên liệu mang Ru được lên trong ống thủy tinh là chất xúc tác phân hủy amoniac và phản ứng này được thực hiện trong lò phản ứng tầng khí cố định. Thiết lập tốc độ dòng khí NH_3 : 5mL/phút và áp suất của phản ứng là 0,1MPa. Khí được xả ra từ lò phản ứng tầng luồng khí cố định được định lượng bằng sắc ký khí. Sự chuyển đổi phân hủy amoniac ở 400°C là 76,4%. Các kết quả được thể hiện ở FIG.4.

(Ví dụ so sánh 5)

Ru 2% trọng lượng/MgO được điều chế theo phương pháp giống như ví dụ so sánh 2 ngoại trừ lượng nạp Ru của Ru/MgO đã mô tả ở ví dụ so sánh 2 là 2 phần trọng lượng.

Sử dụng chất này là chất xúc tác, phản ứng phân hủy amoniac được thực hiện ở các điều kiện giống như ở ví dụ 6. Sự chuyển đổi phân hủy amoniac ở 400°C là 47,3%. Các kết quả được thể hiện ở FIG.4.

(Ví dụ so sánh 6)

Ru 2% trọng lượng/ γ - Al_2O_3 được điều chế theo cách giống như ở ví dụ so sánh 3 ngoại trừ lượng nạp Ru của Ru/ γ - Al_2O_3 đã mô tả ở ví dụ so sánh 3 được thay đổi thành 2 phần trọng lượng.

Sử dụng chất này là chất xúc tác, phản ứng phân hủy amoniac được thực hiện ở các điều kiện giống như ở ví dụ 6. Sự chuyển đổi phân hủy amoniac ở 400°C là 25,9%. Các kết quả được thể hiện ở FIG.4.

Từ ví dụ 6, người ta thấy rằng khi nguyên liệu kim loại có nền theo sáng chế được sử dụng là chất xúc tác kim loại có nền trong phản ứng phân hủy amoniac, thì amoniac có thể bị phân hủy với hiệu suất cao.

(Ví dụ 7)

<Điều chế CaCN_2 mang Co>

Trộn 1g CaCN_2 bột đã chứa ở ví dụ 1 với 0,059g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bột trong hộp găng tay trong khí Ar và được làm kín trong ống silic đioxit chân không. Nhiệt độ tăng từng bậc đến 250°C trong lúc quay mẫu thử đã được làm kín mô tả ở trên và sau đó được đốt nóng ở cùng nhiệt độ trong 2 giờ. Kết quả là thu được CaCN_2 mà mang kim loại Co 2% trọng lượng (sau đây đôi khi được nhắc đến là nguyên liệu được mang Co). Diện tích bề mặt riêng BET nguyên liệu được mang Co là $6,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện ở các điều kiện giống như ở ví dụ 1 sử dụng nguyên liệu được mang Co mô tả ở trên là chất xúc tác. Tỷ lệ tổng hợp amoniac ở 340°C là $0,2 \times 10^3 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \text{ giờ}^{-1}$. Các kết quả được thể hiện ở bảng 3.

(Ví dụ 8)

<Điều chế CaCN_2 mang Fe>

Điều chế CaCN_2 mang kim loại Fe 2% trọng lượng (sau đây gọi là, nguyên liệu mang Fe) theo cách giống như ở ví dụ 7 ngoại trừ việc sử dụng 0,066g $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ thay vì sử dụng $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Diện tích bề mặt riêng BET của nguyên liệu mang Fe là $7,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện ở các điều kiện giống như ở ví dụ 1 sử dụng nguyên liệu mang Fe là chất xúc tác. Tỷ lệ tổng hợp amoniac ở 340°C là $0,4 \times 10^3 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \text{ giờ}^{-1}$. Các kết quả được thể hiện ở bảng 3.

[Bảng3]

Số	Chất xúc tác	Chất xúc tác diện tích bề mặt riêng ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Tỷ lệ tổng hợp NH_3 ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \text{ giờ}^{-1}$)
Ví dụ 1	Ru 2% trọng lượng/ CaCN_2	7,0	3012
Ví dụ 7	2% trọng lượng Co/ CaCN_2	6.9	231
Ví dụ 8	2% trọng lượng Fe/ CaCN_2	7,0	418

Lượng chất xúc tác: 0,1 g, nhiệt độ phản ứng: 340°C, tốc độ dòng khí phản ứng: 60mL/phút, thành phần khí phản ứng: $\text{N}_2/\text{H}_2 = 1/3$, áp suất phản ứng: 0,1MPa

(Ví dụ 9)

<Tổng hợp SrCN_2 >

SrCN_2 được tổng hợp bằng cách đốt nóng SrCO_3 (do Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd.sản xuất, dạng bột, diện tích bề mặt riêng BET: $6,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ở 600°C trong 20 giờ trong luồng khí NH_3 (100mL/phút). SrCN_2 đã thu được là ở dạng bột và diện tích bề mặt riêng BET là $2,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

<Điều chế SrCN_2 mang Ru >

Ru 2% trọng lượng/ SrCN_2 được điều chế theo cách giống như ở ví dụ 1 ngoại trừ SrCN_2 đã thu được được sử dụng. Diện tích bề mặt riêng BET của nguyên liệu mang Ru này là $3,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện ở các điều kiện giống như ở ví dụ 1 sử dụng chất nền nêu trên là chất xúc tác. Tỷ lệ tổng hợp amoniac ở

340°C là $3,5 \times 10^3 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \text{giờ}^{-1}$. TOF là $74,4 \times 10^{-3} \text{giây}^{-1}$. Các kết quả được thể hiện ở bảng 4.

[Bảng 4]

Số	Chất xúc tác	Chất xúc tác diện tích bề mặt riêng ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Độ phân tán Ru (%)	Tỷ lệ tổng hợp NH_3 ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ giờ^{-1})	TOF ($\times 10^{-3}$ giây^{-1})
Ví dụ 1	Ru 2% trọng lượng/ CaCN_2	7,0	9,4	3012	48,9
Ví dụ 9	2% trọng lượng Ru/ SrCN_2	3,6	7,3	3545	74,4

Lượng chất xúc tác: 0,1 g, nhiệt độ phản ứng: 340°C, tốc độ dòng khí phản ứng: 60mL/phút, thành phần khí phản ứng: $\text{N}_2/\text{H}_2 = 1/3$, áp suất phản ứng: 0,1MPa

[Thử nghiệm đánh giá 3]

Bảng 3 thể hiện hoạt tính tổng hợp amoniac khi sử dụng nguyên liệu kim loại có nền trong đó Co hoặc Fe, thay vì Ru, được mang trên CaCN_2 là chất xúc tác. So sánh với nguyên liệu kim loại có nền ở ví dụ 1, nguyên liệu kim loại có nền mang Co hoặc Fe (các ví dụ 7 và 8) kém hơn khi là chất xúc tác, nhưng nó cho thấy hiệu suất xúc tác khi so sánh với các chất xúc tác Ru thông thường ngoại trừ Ru-Cs/MgO ở ví dụ so sánh 4.

Bảng 4 cho thấy hoạt tính tổng hợp amoniac khi sử dụng nguyên liệu kim loại có nền trong đó Ru được mang trên SrCN_2 là chất xúc tác. Khi so sánh với nguyên liệu kim loại có nền ở ví dụ 1, nguyên liệu kim loại có nền ở ví dụ 9 thể hiện hiệu suất xúc tác cao ở cả tỷ lệ tổng hợp amoniac và TOF. Nguyên liệu kim loại có nền ở ví dụ 9 thể hiện hiệu suất xúc tác ở TOF cao hơn bất kỳ chất xúc tác Ru thông thường nào và nguyên liệu kim loại có nền ở ví dụ 9 cũng thể

hiệu suất xúc tác trong tỷ lệ tổng hợp ammoniac cao hơn bất kỳ chất xúc tác Ru thông thường nào.

Khả năng áp dụng công nghiệp

Nguyên liệu kim loại có nền theo sáng chế có thể được sử dụng là chất xúc tác kim loại có nền và có hoạt tính xúc tác cao khi chất xúc tác kim loại có nền theo sáng chế được sử dụng.

Chất xúc tác kim loại có nền theo sáng chế đặc biệt thích hợp là chất xúc tác để tổng hợp amoniac do nó có hoạt tính tổng hợp amoniac cao ngay cả ở nhiệt độ phản ứng thấp và áp suất phản ứng thấp. Khi sản xuất amoniac mà sử dụng chất xúc tác kim loại có nền theo sáng chế, thì có thể tổng hợp được amoniac với ít năng lượng hơn và ngay cả nếu lặp lại phản ứng tổng hợp, thì hoạt tính xúc tác không bị giảm. Do đó, sự tổng hợp có thể được thực hiện với hiệu suất cao với tính ổn định nhiệt và hóa học kéo dài.

Nguyên liệu kim loại có nền và chất xúc tác kim loại có nền theo sáng chế có thể thu được bằng cách nạp kim loại chuyển tiếp lên hợp chất xyanamit. Do hợp chất xyanamit là hợp chất mà có thể được xử lý tương đối dễ dàng, nên nó có thể được sản xuất theo cách đơn giản và an toàn cao và sự giảm chi phí hơn cũng được mong đợi.

Nguyên liệu kim loại có nền theo sáng chế có hiệu suất cao là chất xúc tác phân hủy amoniac và do đó thích hợp với phương pháp sản xuất hydro bằng cách phân hủy amoniac.

YÊU CẦU BẢO HỘ

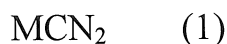
1. Phương pháp sản xuất nguyên liệu kim loại có nền trong đó kim loại chuyển tiếp được mang trên chất nền và diện tích bề mặt riêng của nguyên liệu kim loại có nền này là $5\text{m}^2\text{g}^{-1}$ hoặc lớn hơn,

phương pháp này bao gồm:

(1) bước tạo ra hợp chất xyanamit có công thức chung (1), có diện tích bề mặt riêng là từ $1\text{m}^2\text{g}^{-1}$ đến $50\text{m}^2\text{g}^{-1}$, bằng cách phun khí amoniac, ở 600°C hoặc thấp hơn, vào cacbonat của Sr hoặc Ba, hoặc muối của axit hữu cơ của Sr hoặc Ba,

trong đó muối của axit hữu cơ có số nguyên tử cacbon là 1 hoặc nhiều hơn, và

trong đó cacbonat và muối của axit hữu cơ có diện tích bề mặt riêng là $1\text{m}^2\text{g}^{-1}$ hoặc lớn hơn,



trong đó, trong công thức, M là Sr hoặc Ba; và

(2) bước nạp ít nhất một kim loại chuyển tiếp được chọn từ nhóm bao gồm Ru, Co và Ni lên hợp chất xyanamit thu được trong bước (1) làm chất nền.

2. Phương pháp sản xuất nguyên liệu kim loại có nền theo điểm 1, trong đó lượng nạp kim loại chuyển tiếp là 0,01 phần trọng lượng hoặc lớn hơn và 50 phần trọng lượng hoặc nhỏ hơn so với 100 phần trọng lượng chất nền.

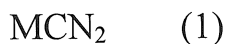
3. Phương pháp sản xuất nguyên liệu kim loại có nền theo điểm 1 hoặc 2, trong đó kim loại chuyển tiếp là Ru.

4. Phương pháp sản xuất amoniac, trong đó phương pháp này bao gồm:

(1) bước tạo ra hợp chất xyanamit có công thức chung (1), có diện tích bề mặt riêng là từ $1\text{m}^2\text{g}^{-1}$ đến $50\text{m}^2\text{g}^{-1}$, bằng cách phun khí amoniac, ở 600°C hoặc thấp hơn, vào cacbonat của Sr hoặc Ba, hoặc muối của axit hữu cơ của Sr hoặc Ba,

trong đó muối của axit hữu cơ có số nguyên tử cacbon là 1 hoặc nhiều hơn, và

trong đó cacbonat và muối của axit hữu cơ có diện tích bề mặt riêng là $1\text{m}^2\text{g}^{-1}$ hoặc lớn hơn,



trong đó, trong công thức, M là Sr hoặc Ba,

(2) bước tạo ra nguyên liệu kim loại có nền mà có diện tích bề mặt riêng là $5\text{m}^2\text{g}^{-1}$ hoặc lớn hơn bằng cách nạp ít nhất một kim loại chuyển tiếp được chọn từ nhóm bao gồm Ru, Co và Ni lên hợp chất xyanamit thu được trong bước (1) làm chất nền; và

(3) bước cho nito phản ứng với hydro với sự có mặt của nguyên liệu kim loại có nền thu được trong bước (2).

5. Phương pháp sản xuất amoniac theo điểm 4, trong đó nhiệt độ phản ứng tại thời điểm nito phản ứng với hydro là 100°C hoặc cao hơn và 600°C hoặc thấp hơn.

6. Phương pháp sản xuất amoniac theo điểm 4 hoặc 5, trong đó áp suất phản ứng tại thời điểm nito phản ứng với hydro là $0,01\text{MPa}$ hoặc cao hơn và 20MPa hoặc thấp hơn.

7. Phương pháp sản xuất amoniac theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 4 đến 6, trong đó tỷ lệ thể tích của hydro với nito ($\text{H}_2/\text{N}_2 = (\text{thể tích})/(\text{thể tích})$) khi nito phản ứng với hydro là 0,4 hoặc lớn hơn và 3 hoặc nhỏ hơn.

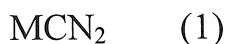
8. Phương pháp sản xuất amoniac theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 4 đến 7, trong đó kim loại chuyển tiếp là Ru.

9. Phương pháp sản xuất hydro, trong đó phương pháp này bao gồm:

(1) bước tạo ra hợp chất xyanamit có công thức chung (1), có diện tích bề mặt riêng là từ $1\text{m}^2\text{g}^{-1}$ đến $50\text{m}^2\text{g}^{-1}$, bằng cách phun khí amoniac, ở 600°C hoặc thấp hơn, vào cacbonat của Sr hoặc Ba, hoặc muối của axit hữu cơ của Sr hoặc Ba,

trong đó muối của axit hữu cơ có số nguyên tử cacbon là 1 hoặc nhiều hơn, và

trong đó cacbonat và muối của axit hữu cơ có diện tích bề mặt riêng là $1\text{m}^2\text{g}^{-1}$ hoặc lớn hơn,



trong đó, trong công thức, M là Sr hoặc Ba;

(2) bước tạo ra nguyên liệu kim loại có nền mà có diện tích bề mặt riêng là $5\text{m}^2\text{g}^{-1}$ hoặc lớn hơn bằng cách nạp ít nhất một kim loại chuyển tiếp được chọn từ nhóm bao gồm Ru, Co và Ni lên hợp chất xyanamit thu được trong bước (1) làm chất nền; và

(3) bước cho amoniac phản ứng với sự có mặt của nguyên liệu kim loại có nền thu được trong bước (2) để được phân hủy thành nitơ và hydro.

10. Phương pháp sản xuất hydro theo điểm 9, trong đó nhiệt độ phản ứng tại thời điểm phân hủy amoniac là 200°C hoặc cao hơn và 800°C hoặc thấp hơn.

11. Phương pháp sản xuất hydro theo điểm 9 hoặc 10, trong đó áp suất phản ứng tại thời điểm phân hủy amoniac là $0,01\text{MPa}$ hoặc cao hơn và $1,0\text{MPa}$ hoặc thấp hơn.

1/2

FIG. 1

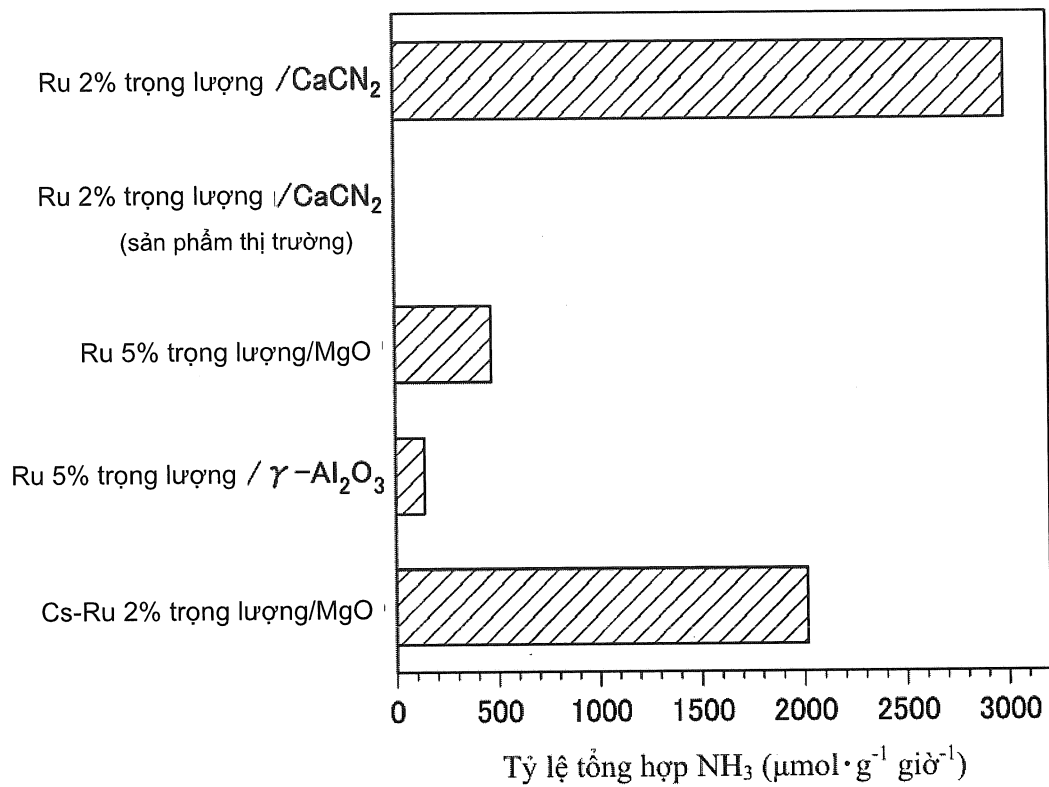
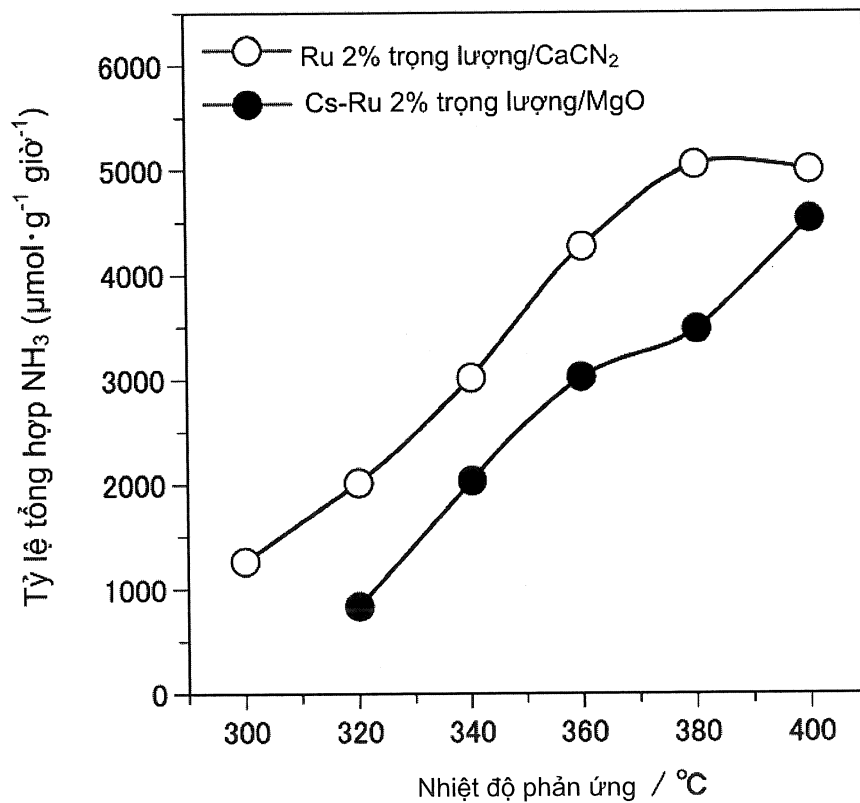


FIG. 2



2/2

FIG. 3

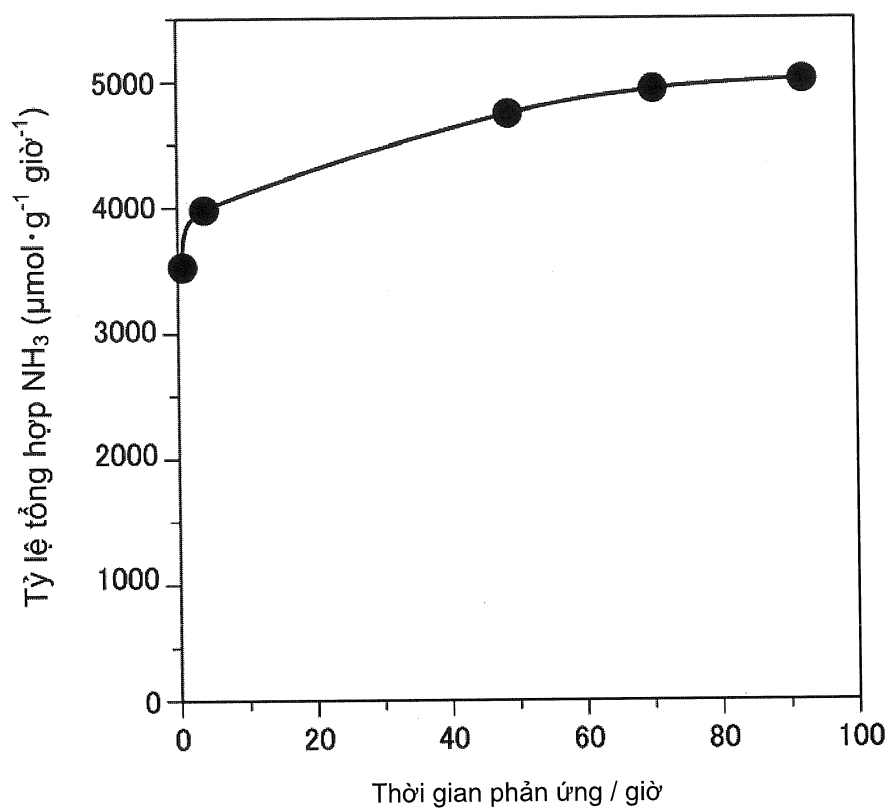


FIG. 4

