



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ



1-0047753

(51)⁷ B01J 27/24; C01C 1/04; C01B 21/092 (13) B

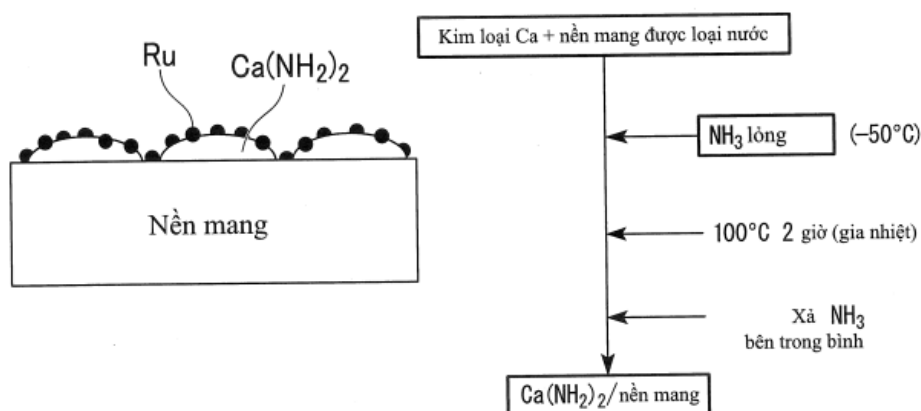
-
- (21) 1-2017-02523 (22) 04/12/2015
(86) PCT/JP2015/084207 04/12/2015 (87) WO 2016/088896 A1 09/06/2016
(30) 2014-246717 05/12/2014 JP
(45) 25/06/2025 447 (43) 25/09/2017 354A
(73) 1. JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY (JP)
4-1-8, Honcho, Kawaguchi-shi, Saitama 332-0012, Japan
2. TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY (JP)
12-1, Ookayama 2-chome, Meguro-ku, Tokyo 152-8550, Japan
(72) HOSONO Hideo (JP); HARA Michikazu (JP); KITANO Masaaki (JP);
YOKOYAMA Toshiharu (JP); INOUE Yasunori (JP).
(74) Công ty TNHH một thành viên Sở hữu trí tuệ VCCI (VCCI-IP CO.,LTD)
-

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

(21) 1-2017-02523

(57) Chất xúc tác tổng hợp amoniac có hoạt tính cao thu được bởi có hợp chất electrit hai chiều có cấu tạo tinh thể lớp mỏng như là Ca_2N mang kim loại chuyển tiếp. Tuy nhiên, vì hợp chất electrit hai chiều là không ổn định, nên tính ổn định của chất xúc tác là thấp. Ngoài ra, trong các trường hợp mà hợp chất electrit hai chiều được sử dụng làm nền mang chất xúc tác, là khó tạo hình chất xúc tác phụ thuộc vào các phản ứng vì hợp chất electrit hai chiều có khả năng gia công kém. Thở phức hợp mà bao gồm kim loại chuyển tiếp, nền mang và hợp chất amit kim loại, trong đó nền mang là oxit kim loại hoặc nền mang cacbon; và hợp chất amit kim loại là hợp chất amit kim loại được thể hiện bởi công thức chung (1). $\text{M}(\text{NH}_2)_x \cdots (1)$ (trong công thức chung (1), M là ít nhất một nguyên tử kim loại được lựa chọn từ nhóm gồm có Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Sr, Ba và Eu; và x là hóa trị của M.)

FIG. 1



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến thể phức hợp chứa kim loại chuyển tiếp, nền mang và amit kim loại, chất xúc tác mang kim loại sử dụng thể phức hợp này, chất xúc tác tổng hợp amoniac, và phương pháp tổng hợp amoniac.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các nitrua kim loại kiềm thổ như là Ca_3N_2 , Sr_3N_2 , Ba_3N_2 hoặc tương tự là các hợp chất mà được sử dụng làm các nguyên liệu thô của nhôm nitrua dùng cho các thiết bị có chất bán dẫn, các phần tử xeramic dùng cho các bộ phận trượt bằng kim loại, các vật liệu cấu thành điện cực ắc quy, các phần tử nhỏ dẫn điện, hoặc tương tự. Tài liệu sáng chế 1 mô tả phương pháp sản xuất nitrua kim loại kiềm thổ bằng cách phân hủy nhiệt amit kim loại kiềm thổ tương ứng. Ngoài ra, Tài liệu sáng chế 2 mô tả phương pháp sản xuất nitrua kim loại có độ tinh khiết cao bằng cách cho amoniac phản ứng với kim loại kiềm thổ để tạo thành pha lỏng, và sau đó phân hủy nhiệt hợp chất amit kim loại thu được.

Tài liệu sáng chế 3 mô tả phương pháp sản xuất hợp chất amit kim loại bằng cách cho hydrua kim loại hoặc hydrua kim loại trong đó kim loại ở dạng chất đơn giản hoặc hợp kim được bổ sung thêm phản ứng với amoniac lỏng. Phương pháp khác sản xuất amit kim loại như là LiNH_2 , $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ hoặc tương tự là bằng cách bọc kim loại như là Li hoặc Ca hoặc hợp chất của chúng trong bình phản ứng, và sau khi làm mát, đưa amoniac có tỷ lệ thể tích là 10 lần hoặc nhiều hơn so với kim loại và hóa lỏng amoniac vào, và sau đó cho chúng phản ứng trong khi khuấy (Tài liệu sáng chế 4).

Canxi nitrua là nitrua kim loại kiềm thổ điển hình đã được biết đến như là $\alpha\text{-Ca}_3\text{N}_2$, $\beta\text{-Ca}_3\text{N}_2$, $\gamma\text{-Ca}_3\text{N}_2$, Ca_{11}N_8 , Ca_2N , hoặc tương tự. Ca_2NH , CaNH , $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ hoặc tương tự là các hydrua của các canxi nitrua (dưới đây cũng được gọi là “các hợp chất gốc Ca-N-H”) cũng đã được biết đến.

Đã biết rằng Ca_2N là chất rất không ổn định hóa học. Chẳng hạn, nó dễ

dàng bị oxy hóa. Đã được báo cáo rằng Ca_2N có thể tồn tại ổn định ở 1000°C hoặc thấp hơn trong Ar, hoặc trong khoảng 250°C và 800°C trong nitơ (Tài liệu phi sáng chế 1).

Mặt khác, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng nitrua được thể hiện bởi AE_2N (AE là ít nhất một nguyên tố được lựa chọn từ Ca, Sr, và Ba) là “hợp chất electrit hai chiều” có tính dẫn điện cao (xem Tài liệu sáng chế 5). Hợp chất electrit hai chiều AE_2N là hợp chất được xen lớp trong đó electron (e^-) được liên kết như một anion giữa các lớp được tạo nên từ $[\text{AE}_2\text{N}]^+$. Tức là, nó có thể cũng được biểu diễn là $\text{AE}_2\text{N}^+ : e^-$ trong công thức ion.

Chẳng hạn, Ca_2N , mà là hợp chất electrit hai chiều điển hình, thu được bằng cách gia nhiệt Ca_3N_2 và kim loại Ca trong chân không. Đã được báo cáo rằng nồng độ electron dẫn điện của Ca_2N là $1,4 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ và có hàm hoạt động là 2,6 eV (Tài liệu phi sáng chế 2). Sau đó, một ví dụ trong đó electrit hai chiều này được sử dụng làm tác nhân khử dùng để kết hợp pinacol đã được báo cáo (Tài liệu phi sáng chế 3).

Đã được báo cáo rằng $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ đóng vai trò làm chất xúc tác bazơ và thể hiện hoạt tính xúc tác chống lại phản ứng đồng phân hóa của các olefin như là 2-metyl-1-buten (Tài liệu phi sáng chế 4). Ví dụ khác là một chất xúc tác trong đó hợp chất amit của Na, K, Eu, Yb được mang trên nền mang oxit như là Al_2O_3 . Nó thể hiện hoạt tính xúc tác đối với phản ứng đồng phân hóa olefin như là 2-metyl-1-buten đã được báo cáo (Tài liệu phi sáng chế 5). Đã được báo cáo rằng mỗi ví dụ có chức năng là chất xúc tác bazơ.

Để tổng hợp amoniac, phương pháp sử dụng chất xúc tác chứa Fe_3O_4 và vài % khối lượng của Al_2O_3 và K_2O trong Fe_3O_4 (phương pháp Haber-Bosch) thường được sử dụng. Ngoài ra, các chất xúc tác gốc sắt và các chất xúc tác gốc Ru (chẳng hạn, Ru/MgO, Ru/CaO, Ru-Cs/MgO) đã được nghiên cứu là các phương pháp tổng hợp khác với phương pháp Harbor-Bosch (các Tài liệu phi sáng chế 6 và 7). Các chất xúc tác này là các chất xúc tác trong đó kim loại chuyển tiếp có hoạt tính tổng hợp amoniac được mang trên nền mang, và thường được gọi là “các chất xúc tác mang kim loại”.

Các chất xúc tác mang kim loại khác dùng để tổng hợp amoniac bao gồm các kim loại chuyển tiếp của Nhóm 8 hoặc 9 của bảng tuần hoàn như là Fe, Ru, Os, Co, các nitrua của các kim loại chuyển tiếp của Nhóm 8 hoặc 6B của bảng tuần hoàn, các nitrua thể phức hợp của Co · Mo và tương tự được sử dụng (các Tài liệu sáng chế 6 đến 9). Đồng thời, chất xúc tác tổng hợp amoniac được biết trong đó Al_2O_3 , SiO_2 , Mg_2O hoặc spinel magie nhôm được sử dụng làm nền mang phụ và Ru được mang trên silicon nitrua hoặc boron nitrua được mang trên đó (Tài liệu sáng chế 10).

Sau đó, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng kim loại chuyển tiếp được mang trên electrit hai chiều trở thành chất xúc tác tổng hợp amoniac có hoạt tính cao. Cụ thể là, chất xúc tác mang kim loại trong đó kim loại chuyển tiếp như là Ru hoặc Fe được mang trên nitrua kim loại được thể hiện bởi $\text{M}_x\text{N}_y\text{H}_z$ (M là Mg, Ca, Sr, và Ba, x là số nguyên thỏa mãn $1 \leq x \leq 11$, y thỏa mãn $1 \leq y \leq 8$ và z thỏa mãn $0 \leq z \leq 4$.) hoặc hydrua của nó là chất xúc tác để tổng hợp amoniac (Tài liệu sáng chế 11). Tuy nhiên, không có báo cáo nào về thể phức hợp trong đó hợp chất amit kim loại và kim loại được mang trên nền mang, và chất xúc tác mang kim loại của nền mang.

Tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: Công bố sáng chế Nhật Bản chưa xét nghiệm số 2011-178648

Tài liệu sáng chế 2: Công bố sáng chế Nhật Bản chưa xét nghiệm số 2012-66991

Tài liệu sáng chế 3: Công bố sáng chế Nhật Bản chưa xét nghiệm số 2006-8440

Tài liệu sáng chế 4: Công bố sáng chế Nhật Bản chưa xét nghiệm số 2010-222213

Tài liệu sáng chế 5: Công bố sáng chế Nhật Bản chưa xét nghiệm số 2014-24712

Tài liệu sáng chế 6: Công bố sáng chế Nhật Bản đã xét nghiệm số 51-47674

Tài liệu sáng chế 7: Công bố sáng chế Nhật Bản đã xét nghiệm số 54-37592

Tài liệu sáng chế 8: Công bố sáng chế Nhật Bản đã xét nghiệm số 59-16816

Tài liệu sáng chế 9: Công bố sáng chế Nhật Bản chưa xét nghiệm số 2000-264625

Tài liệu sáng chế 10: Công bố sáng chế Nhật Bản chưa xét nghiệm số 2004-35399

Tài liệu sáng chế 11: WO2015/129471

Tài liệu phi sáng chế

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

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

Tài liệu phi sáng chế 3: Y. J. Kim, S. M. Kim, H. Hosono, J. W. Yang and S. W. Kim, Chemical Communications, 50, 4791-4794 (2014)

Tài liệu phi sáng chế 4: I. V. Gostunskaya, N. I. Tyun'kina and B. A. Kazanskii, Doklady Akademii Nauk SSSR, 108, 473-6 (1956)

Tài liệu phi sáng chế 5: Y. Ono and T. Baba, Catalysis Today, 38, 321-337 (1997)

Tài liệu phi sáng chế 6: K. Aika, A. Ohya, A. Ozaki, Y. Inoue, I. Yasumori, Journal of Catalysis, 92, 305-311 (1985)

Tài liệu phi sáng chế 7: F. Rosowski, A. Hornung, O. Hinrichsen, D. Herein, M. Muhler, G. Ertl, Applied Catalysis A: General, 151, 443-460 (1997)

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề kỹ thuật của sáng chế

Các hợp chất electrit hai chiều thường được sản xuất từ các nitrua kim loại và các kim loại là các nguyên liệu thô. Tuy nhiên, trong phương pháp sản xuất này, sau khi trộn các nguyên liệu thô, cần phản ứng ở nhiệt độ cao và trong thời gian dài. Cụ thể, lấy sản xuất Ca_2N làm ví dụ, Ca_2N thu được bằng cách trộn

Ca_3N_2 và kim loại Ca và gia nhiệt ở 800°C trong 100 giờ dưới các điều kiện chân không (Tài liệu phi sáng chế 2). Tức là, cần các điều kiện sản xuất rất khắc nghiệt để sản xuất các hợp chất electrit hai chiều. Do đó, cần phương pháp sản xuất đơn giản hơn để sử dụng đặc tính của hợp chất electrit hai chiều.

Mặt khác, phương pháp tổng hợp amoniac của phương pháp Haber-Bosch thường cần áp suất cao là 20 MPa hoặc cao hơn. Vì lý do này, cần thiết bị phản ứng áp suất cao, như vậy phương pháp sản xuất amoniac ở áp suất thấp hơn là cần thiết. Trong những năm gần đây, phương pháp tổng hợp amoniac sử dụng chất xúc tác mang kim loại đã được nghiên cứu, nhưng đặc tính là vẫn không đủ, và chưa thấy chất xúc tác nào có khả năng phản ứng ở áp suất thấp hơn so với phương pháp Haber-Bosch.

Các tác giả sáng chế của sáng chế này đã phát hiện ra rằng sự xúc tác trong đó kim loại chuyển tiếp được mang trên hợp chất electrit hai chiều trở thành chất xúc tác tổng hợp amoniac có hoạt tính cao. Tuy nhiên, vì bản thân hợp chất electrit hai chiều là không ổn định, nên có vấn đề là tính ổn định đối với chất xúc tác là thấp. Thêm nữa, khi hợp chất electrit hai chiều được sử dụng làm nền mang chất xúc tác, có vấn đề là khả năng gia công là kém và khó để đúc chất xúc tác theo phản ứng. Thêm nữa, diện tích bề mặt riêng BET khi Ca_2N được sử dụng làm nền mang được đo và được thấy là khoảng $1\text{m}^2/\text{g}$. Cũng có vấn đề là khi kim loại chuyển tiếp được mang, các hạt kim loại chuyển tiếp được mang trở nên lớn và không được mang với sự phân tán cao.

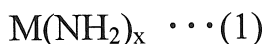
Cách thức giải quyết vấn đề

Kết quả của các nghiên cứu chuyên sâu để giải quyết các vấn đề nêu trên là các tác giả sáng chế đã phát hiện ra thể phức hợp trong đó hợp chất amit kim loại được thể hiện bởi công thức chung (1) (dưới đây đôi khi được gọi là “amit kim loại”) được mang trên nền mang cụ thể, và sau đó kim loại chuyển tiếp là kim loại xúc tác còn được mang trên đó; và phương pháp sản xuất chúng. Sáng chế đã hoàn thành dựa trên các phát hiện nêu trên.

Do đó sáng chế đề xuất:

[1] Thể phức hợp gồm kim loại chuyển tiếp, nền mang, và hợp chất amit

kim loại, trong đó nền mang là oxit kim loại hoặc nền mang cacbon, và hợp chất amit kim loại là hợp chất được thể hiện bởi công thức chung (1) dưới đây,



trong đó M là ít nhất một nguyên tử kim loại được lựa chọn từ nhóm gồm có Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Sr, Ba và Eu, và x là hóa trị của M.

[2] Thẻ phức hợp theo mục [1] ở trên, trong đó nền mang là oxit kim loại có tính bazơ, trung tính hoặc có tính axit yếu.

[3] Thẻ phức hợp theo mục [1] hoặc [2], trong đó nền mang là ít nhất một oxit kim loại được lựa chọn từ nhóm gồm có ZrO_2 , TiO_2 , CeO_2 , Al_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 và MgO .

[4] Thẻ phức hợp theo mục bất kỳ trong số các mục [1] đến [3] ở trên, trong đó thẻ phức hợp có diện tích bề mặt riêng BET là $10 \text{ m}^2/\text{g}$ hoặc lớn hơn.

[5] Thẻ phức hợp theo mục bất kỳ trong số các mục [1] đến [4] ở trên, trong đó nguyên tử kim loại M là Ca.

[6] Thẻ phức hợp theo mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [5], trong đó kim loại chuyển tiếp là Ru.

[7] Chất xúc tác mang kim loại chứa thẻ phức hợp theo mục bất kỳ trong số các mục [1] đến [6] ở trên.

[8] Chất xúc tác tổng hợp amoniac chứa thẻ phức hợp theo mục bất kỳ trong số các mục [1] đến [6] ở trên.

[9] Phương pháp sản xuất thẻ phức hợp theo mục bất kỳ trong số các mục [1] đến [6] ở trên, bao gồm các bước trộn nguồn nguyên tử kim loại chứa nguyên tử kim loại M, nền mang, và amoniac lỏng, và thu được nền mang mang amit kim loại bằng cách cho nguồn nguyên tử kim loại phản ứng với amoniac lỏng để sản xuất hợp chất amit kim loại trên nền mang.

[10] Phương pháp sản xuất hợp chất kim loại chuyển tiếp theo mục [9], bao gồm các bước mang hợp chất nguyên liệu thô của kim loại chuyển tiếp (dưới đây được gọi là nguyên liệu thô kim loại chuyển tiếp) trên nền mang mang amit kim loại và làm lắng tụ kim loại chuyển tiếp bằng cách phân hủy nhiệt nguyên liệu thô kim loại chuyển tiếp.

[11] Phương pháp tổng hợp amoniac, bao gồm bước cho khí chứa nitơ và khí chứa hydro tiếp xúc với chất xúc tác tổng hợp amoniac được mô tả trong mục [8] đi tổng hợp amoniac.

[12] Phương pháp tổng hợp amoniac theo mục [11] ở trên, trong đó nhiệt độ ở thời điểm tiếp xúc với chất xúc tác tổng hợp amoniac là 100°C hoặc cao hơn và 600°C hoặc thấp hơn.

[13] Phương pháp tổng hợp amoniac theo mục [11] hoặc [12], trong đó áp suất ở thời điểm tiếp xúc với chất xúc tác tổng hợp amoniac là 10kPa hoặc cao hơn và 20 MPa hoặc thấp hơn.

Hiệu quả của sáng chế

Thể phức hợp của sáng chế có thể được sản xuất mà không cần nhiệt độ cao và thời gian phản ứng dài, và có thể sử dụng dễ dàng hơn các thuộc tính của hợp chất electrit hai chiều. Vì thể phức hợp của sáng chế có thể thu được mà không thực hiện phản ứng ở nhiệt độ cao và trong thời gian dài trong suốt quá trình sản xuất của nó, nên là thể phức hợp trong đó kim loại chuyển tiếp được mang với sự phân tán cao. Do đó, thể phức hợp của sáng chế có đặc tính cao làm chất xúc tác mang kim loại, đặc biệt là chất xúc tác tổng hợp amoniac.

Khi thể phức hợp của sáng chế được sử dụng làm chất xúc tác tổng hợp amoniac, nó thể hiện hoạt tính xúc tác cao hơn so với chất xúc tác mang kim loại được mô tả trong Tài liệu sáng chế 11. Tức là, có ưu điểm ở chỗ có thể sản xuất amoniac với hiệu suất phản ứng cao.

Khi được sử dụng làm chất xúc tác tổng hợp amoniac, thể phức hợp của sáng chế sản xuất ổn định amoniac ngay cả nếu phản ứng được tiếp tục trong thời gian dài, và hoạt tính phản ứng khó suy giảm. Vì tuổi thọ chất xúc tác là dài, nên có ưu điểm ở chỗ amoniac có thể được sản xuất với hiệu suất sản xuất cao.

Trong phương pháp sản xuất thể phức hợp của sáng chế, thể phức hợp của sáng chế có thể được sản xuất mà không cần nhiệt độ cao và thời gian phản ứng dài. Do đó, có thể thu được thể phức hợp trong đó kim loại chuyển tiếp được mang với sự phân tán cao, mà là ưu điểm trong sản xuất chất xúc tác mang kim loại, đặc biệt là chất xúc tác tổng hợp amoniac.

Trong phương pháp tổng hợp amoniac của sáng chế, amoniac có thể được tổng hợp với chất xúc tác tương đối rẻ chứa amit kim loại và nền mang bao gồm oxit kim loại hoặc nền mang cacbon rẻ. Bằng cách sử dụng thể phức hợp của sáng chế, có thể tổng hợp amoniac với áp suất phản ứng thấp. Tức là, amoniac có thể được tổng hợp với hiệu suất cao và với tính ổn định hóa học và nhiệt trong thời gian dài.

Cũng có thể thu được hoạt tính phản ứng phù hợp ngay cả khi nguyên tố kim loại chuyển tiếp như là Fe hoặc Co không phải là kim loại hiếm đắt tiền như là Ru được sử dụng làm kim loại xúc tác. Cũng là hữu ích xét trên quan điểm về việc sử dụng hiệu quả các tài nguyên.

Khi thể phức hợp của sáng chế được sử dụng làm chất xúc tác mang kim loại, nó có thể được sử dụng làm chất xúc tác trong các phản ứng khác nhau, chẳng hạn, có ưu điểm ở chỗ phản ứng phân hủy amoniac có thể được thúc đẩy.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

FIG.1 là sơ đồ giản đồ về một ví dụ cho thể phức hợp của sáng chế và sơ đồ sản xuất của một ví dụ cho thể phức hợp.

FIG.2 là ảnh chụp TEM của thể phức hợp là $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{ZrO}_2$ trong đó $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ được mang trên nền mang ZrO_2 .

FIG.3 là biểu đồ thể hiện các hoạt tính xúc tác khi thể phức hợp trong đó các lượng tải nạp khác nhau của $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ được mang trên nền mang ZrO_2 và Ru được mang thêm được sử dụng làm chất xúc tác tổng hợp amoniac.

FIG.4 là biểu đồ thể hiện các hoạt tính xúc tác khi thể phức hợp trong đó $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ được mang trên nền mang ZrO_2 và lượng tải nạp khác nhau của Ru được mang thêm được sử dụng làm chất xúc tác tổng hợp amoniac.

FIG.5 là biểu đồ thể hiện các tốc độ tổng hợp amoniac của mỗi chất xúc tác khi các thể phức hợp của sáng chế được sản xuất sử dụng các nền mang khác nhau được sử dụng làm các chất xúc tác tổng hợp amoniac.

FIG.6 là biểu đồ thể hiện các kết quả của các thử nghiệm đánh giá tính ổn định đối với các chất xúc tác của Ví dụ 1 và Ví dụ so sánh 2.

FIG.7 là biểu đồ thể hiện các kết quả của các phản ứng phân hủy

amoniac được thể hiện trong Ví dụ 14, Ví dụ so sánh 7 và Ví dụ so sánh 8.

Mô tả chi tiết sáng chế

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

<Thế phức hợp>

Thế phức hợp của sáng chế chứa kim loại chuyển tiếp, nền mang và hợp chất amit kim loại. Cụ thể là, thế phức hợp của sáng chế chứa nền mang được mô tả dưới đây, hợp chất amit kim loại được mô tả sau đây, và kim loại chuyển tiếp. Cụ thể hơn là, hợp chất amit kim loại được mang trên nền mang, và kim loại chuyển tiếp còn được mang trên hợp chất amit kim loại. Ưu tiên là, nó có cấu tạo trong đó amit kim loại và kim loại chuyển tiếp được sắp xếp theo thứ tự này trên nền mang.

Cấu tạo của thế phức hợp không bị giới hạn cụ thể. Amit kim loại và kim loại chuyển tiếp có thể được sắp xếp trên nền mang phẳng theo thứ tự này hoặc có thể là cấu tạo được gọi là dạng lõi-vỏ trong đó amit kim loại và kim loại chuyển tiếp được sắp xếp và được mang trên nền mang về cơ bản là hình cầu theo thứ tự này.

Dưới đây, thế phức hợp của sáng chế sẽ được mô tả chi tiết cho mỗi thành phần cấu thành.

<Nền mang>

Nền mang được sử dụng trong sáng chế là oxit kim loại hoặc nền mang cacbon. Oxit kim loại không bị giới hạn cụ thể. Nhưng kim loại được sử dụng cho oxit kim loại có thể là kim loại điển hình hoặc kim loại chuyển tiếp.

Oxit kim loại được sử dụng làm nền mang trong sáng chế ưu tiên là oxit kim loại có tính bazơ, trung tính hoặc có tính axit yếu. Oxit kim loại có tính bazơ, trung tính hoặc có tính axit yếu nghĩa là oxit kim loại có bề mặt thể hiện thuộc tính bazơ, trung tính hoặc có tính axit yếu, mà là khả năng để bề mặt của oxit kim loại rút ra proton (H^+) từ chất nền phản ứng, hoặc khả năng sinh ra cặp electron cho chất nền phản ứng. Chẳng hạn, oxit kim loại có tính bazơ như là MgO , CeO_2 , hoặc ZrO_2 có khả năng cao sinh ra cặp electron cho chất nền phản ứng. Mặt khác, oxit kim loại có khả năng cao cung cấp proton cho chất nền phản ứng hoặc oxit

kim loại có khả năng cao nhận cặp electron được gọi là oxit kim loại có tính axit. Al_2O_3 , TiO_2 và tương tự là các các oxit kim loại có tính axit yếu. Oxit kim loại trung tính, như là SiO_2 , là ở giữa hai loại này, hoặc nó có cả hai đặc tính.

Nền mang của sáng chế mang hợp chất amit kim loại, sẽ được mô tả sau. Xử lý thường là được thực hiện trong amoniac lỏng. Do đó, từ quan điểm về ái lực amoniac hoặc hợp chất amit kim loại được tạo ra, oxit kim loại có tính bazơ, trung tính hoặc có tính axit yếu là được ưu tiên. Không có giới hạn cụ thể nào miễn nó là oxit kim loại thỏa mãn định nghĩa ở trên. Để làm oxit kim loại có tính bazơ, trung tính hoặc có tính axit yếu cụ thể, ưu tiên là ít nhất một oxit kim loại được lựa chọn từ nhóm gồm có ZrO_2 , TiO_2 , CeO_2 , Al_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 và MgO được sử dụng trong chất xúc tác mang kim loại, từ quan điểm về tốc độ phản ứng và cụ thể là, từ quan điểm về tốc độ tổng hợp amoniac cao khi được sử dụng trong chất xúc tác tổng hợp amoniac. Ưu tiên hơn là ít nhất một oxit kim loại được lựa chọn từ nhóm gồm có ZrO_2 , TiO_2 , CeO_2 , Al_2O_3 , và MgO được sử dụng, từ quan điểm về việc thường được sử dụng và có khả năng gia công tuyệt vời. Ưu tiên nhất là ZrO_2 , TiO_2 , hoặc Al_2O_3 được sử dụng, từ quan điểm về chi phí.

Để làm nền mang được sử dụng trong sáng chế, nền mang cacbon cũng có thể được sử dụng. Nền mang cacbon đề cập đến nền mang chứa cacbon làm thành phần chính, như là graphit, muội than, cacbon hoạt hóa, các siêu vi ống cacbon (carbon nanotube), graphen hoặc tương tự. Trong số này, nền mang không có nhóm chức chứa oxy là được ưu tiên xét về ái lực với hợp chất amit kim loại. Thường là graphit được ưu tiên hơn. Nền mang có thể chứa một loại hoặc hai hoặc nhiều loại.

Để làm nền mang được sử dụng trong sáng chế, oxit kim loại là được ưu tiên. Đó là vì hoạt tính phản ứng cao khi nó được sử dụng trong chất xúc tác mang kim loại được mô tả sau đây. Được giả định rằng sự tương tác sinh ra bởi nền mang này là lớn hơn sự tương tác của nền mang cacbon. Đó là vì khi thể phức hợp của sáng chế có oxit kim loại được sử dụng làm chất xúc tác mang kim loại, thì tính ổn định là cao hơn so với tính ổn định của nền mang cacbon. Thêm nữa, khi thể phức hợp của sáng chế được sử dụng làm chất xúc tác tổng hợp

amoniac, oxit kim loại là được ưu tiên vì nền mang cacbon có khả năng sinh ra metan bởi sự phân hủy của nền mang cacbon.

Dạng của nền mang trong sáng chế không bị giới hạn cụ thể và có thể được thay đổi theo mục đích và sử dụng. Thường là bột, thể đúc, thể xốp, thể nung kết rắn, màng mỏng, tinh thể đơn rắn hoặc tương tự có thể được sử dụng. Đặc biệt là, thể đúc xốp là được ưu tiên.

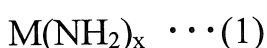
Kích thước hạt của nền mang được sử dụng trong sáng chế không bị giới hạn cụ thể. Diện tích bề mặt riêng BET của nền mang được sử dụng trong sáng chế không bị giới hạn cụ thể. Thường là $10\text{m}^2/\text{g}$ hoặc lớn hơn và $1000\text{m}^2/\text{g}$ hoặc nhỏ hơn, hoặc ưu tiên là $500\text{m}^2/\text{g}$ hoặc nhỏ hơn được sử dụng.

Nền mang oxit kim loại và cacbon mà có các loại gồm bột và các thể đúc khác nhau với các diện tích bề mặt và các cấu tạo lỗ xốp khác nhau có thể được sử dụng. Chẳng hạn, nền mang có diện tích bề mặt lớn với cấu tạo lỗ xốp được khai triển có thể được sử dụng. Trong trường hợp này vì cấu tạo gốc như vậy của nền mang có thể được duy trì, nền kim loại chuyển tiếp và hợp chất amit kim loại có thể được phân tán cao trên nền mang. Kết quả là, có thể thu được hoạt tính cao.

Đồng thời, vì nhiệt độ phản ứng tại đó hợp chất amit kim loại được tổng hợp là thấp hơn đáng kể so với nhiệt độ phản ứng tại đó sự tổng hợp amoniac được thực hiện, nên có khả năng cao là xảy ra co ngót và thu nạp hợp chất amit kim loại trong phản ứng khi kim loại chuyển tiếp được mang trên hợp chất amit kim loại. Do đó, kim loại chuyển tiếp được mang trên hợp chất amit kim loại có thể thu nạp. Khi thể phức hợp như vậy được sử dụng làm chất xúc tác mang kim loại, hoạt tính của nó có thể suy giảm. Tuy nhiên, bằng cách sử dụng thể phức hợp của sáng chế, sự thu nạp hợp chất amit kim loại có thể tự được ngăn chặn, và hoạt tính xúc tác ổn định có thể thu được trong thời gian dài.

<Hợp chất amit kim loại>

Hợp chất amit kim loại được sử dụng trong sáng chế là hợp chất amit kim loại được thể hiện bởi công thức chung (1) dưới đây.



M là nguyên tử kim loại tạo ra hợp chất amit kim loại và là ít nhất một nguyên tử kim loại được lựa chọn từ Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Sr, Ba và Eu. Ca, Sr và Ba là được ưu tiên từ quan điểm về tính ổn định nhiệt. Ca là được ưu tiên hơn từ quan điểm về độ phản ứng và khả năng hoạt động. Ngoài ra, x là hóa trị của nguyên tử kim loại M.

Hợp chất amit kim loại trong sáng chế được xem là một trong số các hợp chất electrit hai chiều, và khi nó được mang trên nền mang, hợp chất amit kim loại cũng có chức năng là loại có hoạt tính. Nó cùng hoạt động với các hạt kim loại chuyển tiếp được mang trên thể phức hợp để tăng cường chức năng là loại có hoạt tính.

Lượng tải nạp của hợp chất amit kim loại không bị giới hạn cụ thể, và thường là 1% theo khối lượng hoặc nhiều hơn, hoặc ưu tiên là 10% theo khối lượng hoặc nhiều hơn, và thường là 90% theo khối lượng hoặc ít hơn, hoặc ưu tiên là 40% theo khối lượng hoặc ít hơn so với tổng khối lượng của hợp chất amit kim loại và nền mang. Đồng thời, lượng trên mỗi 1m^2 của diện tích bề mặt riêng BET không bị giới hạn cụ thể, và thường là 0,01 % khối lượng hoặc nhiều hơn, hoặc ưu tiên là 0,1 % khối lượng hoặc nhiều hơn, và thường là 1,0 % khối lượng hoặc ít hơn, và ưu tiên là 0,5 % khối lượng hoặc ít hơn.

<Kim loại chuyển tiếp>

Kim loại chuyển tiếp được sử dụng trong sáng chế không bị giới hạn cụ thể, và thường kim loại là các nguyên tố Nhóm 4 của bảng tuần hoàn như là Ti, Zr, Hf hoặc tương tự; kim loại là các nguyên tố Nhóm 5 của bảng tuần hoàn như là V, Nb hoặc tương tự; kim loại là các nguyên tố Nhóm 6 của bảng tuần hoàn như là Cr, Mo, W hoặc tương tự; kim loại là các nguyên tố Nhóm 7 của bảng tuần hoàn như là Mn, Tc, Re hoặc tương tự; kim loại là các nguyên tố Nhóm 8 của bảng tuần hoàn như là Fe, Ru, Os, hoặc tương tự; kim loại là các nguyên tố Nhóm 9 của bảng tuần hoàn như là Co, Rh, Ir hoặc tương tự; kim loại là các nguyên tố Nhóm 10 của bảng tuần hoàn như là Ni, Pd, Pt, hoặc tương tự có thể được sử dụng. Các kim loại này có thể được sử dụng một mình hoặc ở dạng hỗn hợp của hai hoặc nhiều loại kim loại.

Khi thể phức hợp của sáng chế được sử dụng làm chất xúc tác mang kim loại được mô tả sau đây, vì kim loại chuyển tiếp thường trở thành thành phần có hoạt tính phản ứng, nên bất kỳ loại thích hợp nào đều có thể được lựa chọn theo phản ứng sử dụng chất xúc tác mang kim loại. Nó không bị giới hạn cụ thể, và ưu tiên là, Mo, Mn, Fe, Ru, Rh, Ni, Pt, Pd, Rh hoặc tương tự có thể được sử dụng.

Khi thể phức hợp của sáng chế được sử dụng làm chất xúc tác tổng hợp amoniac được mô tả sau đây, kim loại chuyển tiếp có thể được lựa chọn thích hợp từ kim loại thông thường mà có thể chuyển đổi khí chứa nitơ và hydro là nguyên liệu thô thành amoniac. Nó không bị giới hạn cụ thể, và Ru, Co, hoặc Fe thường được sử dụng. Ru là được ưu tiên từ quan điểm về hoạt tính phản ứng cao.

Lượng tải nạp của kim loại chuyển tiếp không bị giới hạn cụ thể. Thường là 0,01% theo khối lượng hoặc nhiều hơn, ưu tiên là 0,02% theo khối lượng hoặc nhiều hơn, hoặc ưu tiên hơn là 0,05% theo khối lượng hoặc nhiều hơn được sử dụng xét về tỷ lệ khối lượng so với tổng khối lượng (khối lượng kim loại chuyển tiếp / (khối lượng nền mang + khối lượng hợp chất amit kim loại + khối lượng kim loại chuyển tiếp), và thường là 30% theo khối lượng hoặc ít hơn, ưu tiên là 20% theo khối lượng hoặc ít hơn, hoặc ưu tiên hơn là 10% theo khối lượng hoặc ít hơn có thể được sử dụng.

<Các thành phần khác >

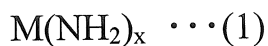
Thể phức hợp của sáng chế có thể chứa thành phần khác với kim loại chuyển tiếp, nền mang và hợp chất amit kim loại phụ thuộc vào việc sử dụng dự tính.

<Các thuộc tính vật lý của thể phức hợp>

Diện tích bề mặt riêng BET của thể phức hợp của sáng chế không bị giới hạn cụ thể, và thường là 10 m²/g hoặc lớn hơn, hoặc ưu tiên là 30 m²/g hoặc lớn hơn, và thường là 200 m²/g hoặc nhỏ hơn. Kích thước hạt trung bình của các hạt kim loại chuyển tiếp được mang trên bề mặt của thể phức hợp của sáng chế không bị giới hạn cụ thể, và thường là vài nm tới vài chục nm như được đo bởi phương pháp hấp phụ CO. Ngoài ra, các hạt kim loại chuyển tiếp thường được mang là các hạt cỡ nano có độ phân tán khoảng 10 đến 50%.

<Phương pháp sản xuất thể phức hợp>

Thể phức hợp của sáng chế thu được bằng cách trước tiên cho mang hợp chất amit kim loại được thể hiện bởi công thức chung (1) dưới đây trên nền mang được sử dụng trong sáng chế để tạo ra nền mang mang amit kim loại; và tiếp sau là cho mang kim loại chuyển tiếp trên nền mang mang amit kim loại.



Trong công thức chung (1), M là ít nhất một nguyên tử kim loại được lựa chọn từ Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Sr, Ba và Eu, và x là hóa trị của M.

Dưới đây, phương pháp sản xuất thể phức hợp của sáng chế sẽ được mô tả cụ thể. Phương pháp sản xuất thể phức hợp của sáng chế bao gồm các bước là trộn nền mang được sử dụng trong sáng chế, nguồn nguyên tử kim loại chứa nguyên tử kim loại M trong công thức chung (1) (dưới đây đôi khi đơn giản được gọi là nguồn nguyên tử kim loại), và amoniac lỏng (dưới đây được gọi là bước trộn); và cho phản ứng nguồn nguyên tử kim loại và amoniac lỏng để thu hợp chất amit kim loại trên nền mang để thu được nền mang mang amit kim loại (dưới đây được gọi là bước phản ứng). FIG.1 thể hiện dưới dạng sơ đồ bước mang $Ca(NH_2)_2$ trên nền mang là một ví dụ về thể phức hợp của sáng chế.

Nguồn nguyên tử kim loại chứa nguyên tử kim loại M là nguyên liệu thô của nguyên tử kim loại M trong hợp chất amit kim loại và không bị giới hạn cụ thể miễn nó là nguyên liệu thô của chúng. Thường là, kim loại dạng chất đơn giản M (dưới đây được gọi là kim loại M) được sử dụng. Cụ thể, là ít nhất một kim loại được lựa chọn từ kim loại Li, kim loại Na, kim loại K, kim loại Be, kim loại Mg, kim loại Ca, kim loại Sr, kim loại Ba và kim loại Eu. Các hydrua của mỗi kim loại như là CaH_2 cũng có thể được sử dụng. Ưu tiên là, kim loại M được sử dụng xét về độ phản ứng. Để làm kim loại M, kim loại Li, kim loại Na, kim loại K, và kim loại Ca là được ưu tiên, và kim loại Ca là được ưu tiên hơn xét về khả năng hoạt động và độ phản ứng.

Dạng của nguồn nguyên tử kim loại không bị giới hạn cụ thể. Nhưng ưu tiên là bột hoặc hạt để thuận lợi cho sự hòa tan trong amoniac lỏng. Kích thước hạt không bị giới hạn cụ thể và thường là 1 mm hoặc lớn hơn hoặc ưu tiên là 2

mm hoặc lớn hơn và thường là 5 mm hoặc nhỏ hơn và ưu tiên là 3 mm hoặc nhỏ hơn.

Nền mang được sử dụng trong sáng chế không bị giới hạn cụ thể trước khi được đưa tới bước trộn. Có thể thực hiện xử lý để loại bỏ các tạp chất như là cacbon dioxit hoặc các hydroxyl bề mặt được sinh ra bởi sự hấp phụ hóa học của nước trên bề mặt của nền mang (dưới đây đôi khi được gọi là xử lý loại bỏ). Phương pháp xử lý loại bỏ không bị giới hạn cụ thể. Nó có thể được thực hiện bằng phương pháp thường được sử dụng. Cụ thể là, phương pháp gia nhiệt ở nhiệt độ cao, phương pháp hút chân không, hoặc sự kết hợp các phương pháp này có thể được sử dụng và ưu tiên là sử dụng kết hợp gia nhiệt nhiệt độ cao và hút chân không. Các điều kiện để gia nhiệt nhiệt độ cao là không bị giới hạn cụ thể miễn là mục đích của việc xử lý loại bỏ đạt được. Nó có thể được thực hiện bằng phương pháp thường được sử dụng. Thường là được gia nhiệt ở 500°C hoặc cao hơn. Phương pháp hút chân không và điều kiện cũng không bị giới hạn cụ thể miễn là mục đích của việc xử lý loại bỏ đạt được, và có thể được thực hiện bằng các phương pháp được sử dụng thông thường.

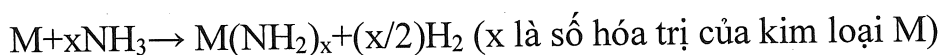
Bình phản ứng để thực hiện bước trộn hoặc bước phản ứng không bị giới hạn cụ thể. Thường là, bình áp suất được sử dụng. Bước trộn và bước phản ứng có thể được thực hiện riêng lẻ hoặc theo cách nhất quán, nhưng thường là cả hai bước được thực hiện như một quy trình nhất quán.

Trong bước trộn, nền mang, nguồn nguyên tử kim loại và amoniac lỏng được trộn trong bình phản ứng. Thứ tự trộn không bị giới hạn cụ thể. Thường là, khí amoniac được đưa vào trong bình phản ứng trong đó nền mang và nguồn nguyên tử kim loại đã có, và sau đó bình phản ứng được làm mát. Sau khi amoniac được hóa lỏng, chúng được trộn. Trong bước trộn, nguồn nguyên tử kim loại thường là được hòa tan đồng nhất trong amoniac lỏng. Thời gian trộn không bị giới hạn cụ thể, và có thể được thiết lập thích hợp trong khoảng mà mục đích hòa tan đồng nhất nguồn nguyên tử kim loại có thể đạt được. Phương pháp trộn không bị giới hạn cụ thể, và chẳng hạn, khuấy hoặc tương tự có thể được sử dụng. Trong trường hợp trộn bằng khuấy, phương pháp không bị giới hạn cụ thể, và có

thể được thực hiện bằng phương pháp thường được sử dụng.

Khi làm mát khí amoniac trong dung dịch phản ứng và hóa lỏng amoniac, nhiệt độ làm mát không bị giới hạn cụ thể miễn là khí amoniac được hóa lỏng. Thường là nhiệt độ không thấp hơn điểm nóng chảy của amoniac (-77°C) hoặc cao hơn, hoặc ưu tiên là -50°C hoặc cao hơn, và thường là không cao hơn điểm sôi (-35°C) hoặc thấp hơn, hoặc ưu tiên là -40°C hoặc thấp hơn ở áp suất bình thường. Lượng bổ sung amoniac không bị giới hạn cụ thể. Thông thường là, amoniac có tỷ lệ khối lượng từ 3 đến 30 lần lượng của nguồn nguyên tử kim loại được sử dụng.

Trong bước phản ứng, nguồn nguyên tử kim loại được phản ứng với amoniac lỏng để tạo ra hợp chất amit kim loại, và hợp chất amit kim loại được tạo ra được mang trên nền mang. Hợp chất amit kim loại được tạo ra bởi phản ứng được thể hiện bởi công thức phản ứng dưới đây.

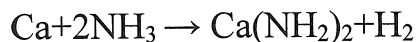


Hợp chất amit kim loại được tạo ra $\text{M}(\text{NH}_2)_x$ được mang trên nền mang mà được bổ sung trong bước trộn, và thu được nền mang mang amit kim loại. Nhiệt độ phản ứng không bị giới hạn cụ thể, và thường là -20°C hoặc cao hơn và 100°C hoặc thấp hơn có thể được thiết lập thích hợp theo sự dễ mang hợp chất amit kim loại trên nền mang. Thời gian phản ứng không bị giới hạn cụ thể, và có thể được thiết lập thích hợp tương tự với nhiệt độ phản ứng.

Không có giới hạn cụ thể nào sau khi hoàn thành bước mang trên nền mang. Thường là, sau khi nhiệt độ của bình phản ứng quay trở lại nhiệt độ trong phòng, khí amoniac và khí hydro còn lại trong bình phản ứng được tháo khỏi bình phản ứng, nhờ đó thu được nền mang mang amit kim loại trong đó hợp chất amit kim loại được mang trên nền mang. Hình dạng của nền mang mang amit kim loại thu được không bị giới hạn cụ thể. Thường là thu được ở trạng thái mà hình dạng của nền mang sử dụng được duy trì và bề mặt của nó được phủ bằng hợp chất amit kim loại.

Kim loại Ca được lấy làm một ví dụ về kim loại M và sẽ được mô tả cụ thể hơn. FIG.1 thể hiện khái quát về bước mang $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ trên nền mang. Khi

kim loại Ca được sử dụng làm nguồn nguyên tử kim loại, canxi amit được tạo ra như được thể hiện trong công thức dưới đây.



Phía ngoài của bình áp suất bằng thép không gỉ được nạp kim loại Ca và nền mang thường được làm mát tới khoảng từ -40 đến -50°C sử dụng nitơ-ethanol lỏng. Tiếp theo, khí amoniac được đưa vào bình để tạo ra amoniac được hóa lỏng, và kim loại Ca được hòa tan đồng nhất trong amoniac lỏng. Khuấy thường được thực hiện trong khoảng 1 giờ bằng khuấy từ hoặc tương tự. Sau đó, bên trong bình áp suất được giữ ở -20°C đến 100°C , và phản ứng được thực hiện có khuấy thường là trong khoảng 1 đến 3 giờ. Bằng thao tác này, thu được nền mang có $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ được cố định trên bề mặt nền mang.

Diện tích bề mặt riêng BET của nền mang mang amit kim loại không bị giới hạn cụ thể. Thường là $10\text{m}^2/\text{g}$ hoặc lớn hơn, hoặc ưu tiên là $30\text{m}^2/\text{g}$ hoặc lớn hơn, và thường là $1000\text{m}^2/\text{g}$ hoặc nhỏ hơn, và ưu tiên là $500\text{m}^2/\text{g}$ hoặc nhỏ hơn.

Phương pháp sản xuất thể phức hợp của sáng chế có thể bao gồm các bước mang hợp chất nguyên liệu thô của kim loại chuyển tiếp (dưới đây đôi khi được gọi là nguyên liệu thô kim loại chuyển tiếp) trên nền mang mang amit kim loại (dưới đây gọi là bước mang nguyên liệu thô). Thêm nữa, phương pháp này có thể bao gồm bước phân hủy nhiệt nguyên liệu thô kim loại chuyển tiếp để lắng tụ kim loại chuyển tiếp. Bước mang nguyên liệu thô và bước làm lắng tụ kim loại chuyển tiếp có thể được thực hiện riêng biệt hoặc độc lập hoặc nhất quán. Ưu tiên là thực hiện cả hai bước nhất quán. Ưu tiên hơn là thực hiện bước làm lắng tụ kim loại chuyển tiếp sau bước mang nguyên liệu thô. Các bước này ưu tiên là được thực hiện tiếp sau bước trộn và bước phản ứng.

Hợp chất nguyên liệu thô của kim loại chuyển tiếp không bị giới hạn cụ thể miễn nó là hợp chất có khả năng làm cho kim loại chuyển tiếp sử dụng trong thể phức hợp của sáng chế được mang trên thể phức hợp. Muối kim loại chuyển tiếp hoặc phức chất hữu cơ kim loại kim loại chuyển tiếp thường được sử dụng. Trong số này, vì kim loại chuyển tiếp có thể được mang trên thể phức hợp nhờ bước làm lắng tụ tiếp sau kim loại chuyển tiếp bởi sự phân hủy nhiệt nguyên liệu

thô kim loại chuyển tiếp, nên nguyên liệu thô kim loại chuyển tiếp ưu tiên là hợp chất mà phân hủy nhiệt dễ dàng bằng cách gia nhiệt. Chẳng hạn, nguyên liệu kim loại chuyển tiếp ưu tiên là hydroclorua, cacbonat hoặc muối axit hữu cơ của kim loại chuyển tiếp làm muối kim loại chuyển tiếp, và nguyên liệu kim loại chuyển tiếp cũng ưu tiên là phức chất cacbonyl, phức chất triphenylphosphin, phức chất axetylaxetonato, các phức chất metaloxen hoặc tương tự là phức chất kim loại hữu cơ.

Khi kim loại chuyển tiếp là Ru, chẳng hạn, triruteni dodecacacbonyl $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, diclotetrakis (triphenylphosphin) ruteni (II) $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4]$, dichlorotris (triphenylphosphin) ruteni (II) $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, tris (axetylaxetonato) ruteni (III) $[\text{Ru}(\text{acac})_3]$, rutenoxen $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)]$, ruteni clorua $[\text{RuCl}_3]$ hoặc tương tự có thể được sử dụng.

Khi kim loại chuyển tiếp là Fe, chẳng hạn, pentacacbonyl sắt $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, tetracacbonyl sắt iodua $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2]$, sắt clorua $[\text{FeCl}_3]$, feroxen $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$, tris Axetylaxetonato) sắt (III) $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$, dodecacacbonyl triiron $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$, hoặc tương tự có thể được sử dụng.

Khi kim loại chuyển tiếp là Co, chẳng hạn, coban clorua $[\text{CoCl}_3]$, tris (axetylaxetonato) coban (III) $[\text{Co}(\text{acac})_3]$, coban (II) axetylaxetonato $[\text{Co}(\text{acac})_2]$, coban octacacbonyl $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, cobanoxen $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$, hoặc tương tự có thể được sử dụng.

Trong số các nguyên liệu thô kim loại chuyển tiếp, phức chất cacbonyl của kim loại chuyển tiếp được ưu tiên hơn từ quan điểm về sự phân hủy nhiệt dễ dàng và kiểm soát dễ dàng. Hợp chất amit kim loại có thể làm thay đổi bề mặt của nó khi hợp chất amit kim loại được ngâm trong dung môi như là rượu. Tuy nhiên, khi sử dụng hợp chất cacbonyl làm nguồn kim loại, vì kim loại chuyển tiếp có thể được mang bằng sự lắng tụ hơi mà không sử dụng dung môi, nên nguồn kim loại chuyển tiếp có thể được mang trong khi giữ được cấu tạo bề mặt. Các hợp chất cacbonyl lấy làm ví dụ khác với các hợp chất nêu ở trên bao gồm triosimi dodecacacbonyl $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$, molybden hexacacbonyl $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ hoặc tương tự.

Trong bước mang nguyên liệu thô, phương pháp mang nguyên liệu thô kim loại chuyển tiếp trên nền mang mang amit kim loại không bị giới hạn cụ thể. Phương pháp thấm, phương pháp trộn vật lý, phương pháp lắng tụ pha hơi như là lắng tụ bay hơi, hoặc tương tự có thể được sử dụng.

Trong bước mang nguyên liệu thô, thường là, trước tiên nền mang mang amit kim loại và nguyên liệu thô kim loại chuyển tiếp được trộn. Phương pháp trộn cụ thể không bị giới hạn cụ thể. Phương pháp thấm hoặc phương pháp trộn vật lý có thể được sử dụng và khi cả hai nền mang mang amit kim loại và nguyên liệu thô kim loại chuyển tiếp là chất rắn, ưu tiên là sử dụng phương pháp trộn vật lý. Khi thể nung kết rắn, màng mỏng, tinh thể đơn rắn, hoặc tương tự được sử dụng làm nền mang, có thể sử dụng phương pháp trộn thấm là cách tương tự như đối với bột hoặc thể xốp, hoặc cũng có thể sử dụng phương pháp trộn nguyên liệu thô kim loại chuyển tiếp trên bề mặt của nó bằng phương pháp lắng tụ pha hơi như là phương pháp CVD (phương pháp lắng tụ hơi hóa học- chemical vapor deposition method) hoặc phương pháp thổi.

Đối với phương pháp trộn vật lý, phương pháp thường được sử dụng, được gọi là phương pháp trộn pha rắn, có thể được thực hiện bằng cách sử dụng, chẳng hạn, cối giã, nghiền bi hoặc tương tự. Phương pháp trộn thấm, cụ thể, chẳng hạn, phương pháp phân tán nền mang mang amit kim loại vào dung dịch trong đó nguyên liệu thô kim loại chuyển tiếp được hòa tan trong dung môi và khuấy nó có thể được sử dụng. Dung môi để hòa tan nguyên liệu thô kim loại chuyển tiếp không bị giới hạn cụ thể miễn là nó có thể hòa tan đồng nhất nguyên liệu thô kim loại chuyển tiếp. Thường là dung môi như n-hexan, benzen, toluen, THF, etanol, amoniac lỏng, dimetylformamit hoặc tương tự có thể được sử dụng.

Tỷ lệ của nguyên liệu thô kim loại chuyển tiếp và nền mang mang amit kim loại trong bước mang nguyên liệu thô không bị giới hạn cụ thể. Tỷ lệ của nguyên liệu kim loại chuyển tiếp thường là 0,01% theo khối lượng hoặc nhiều hơn, ưu tiên là 0,02% theo khối lượng hoặc nhiều hơn, hoặc ưu tiên hơn là 0,05% theo khối lượng hoặc nhiều hơn, và thường là 40% theo khối lượng hoặc ít hơn, ưu tiên là 30% theo khối lượng, hoặc ít ưu tiên hơn là 20% theo khối lượng hoặc

ít hơn so với nền mang mang amit kim loại.

Nền mang mang amit kim loại trên đó nguyên liệu thô kim loại chuyển tiếp được mang có thể lắng tụ kim loại chuyển tiếp bằng sự phân hủy nhiệt. Phương pháp phân hủy nhiệt không bị giới hạn cụ thể, và phương pháp thường được thực hiện có thể được sử dụng. Thường là phân hủy nhiệt được thực hiện trong luồng khí trơ như là nitơ, argon, heli; hoặc trong chân không. Nền mang mang amit kim loại mang nguyên liệu thô kim loại chuyển tiếp trước tiên làm bay hơi dung môi bằng cách gia nhiệt và hóa rắn. Tiếp sau, bằng cách gia nhiệt nó liên tục, nguyên liệu thô kim loại chuyển tiếp được khử và kim loại chuyển tiếp được lắng tụ. Nhờ đó, thu được thể phức hợp của sáng chế. Nhiệt độ trong khi phân hủy nhiệt không bị giới hạn cụ thể. Nó thường là 50°C hoặc cao hơn và 200°C hoặc thấp hơn. Thời gian phân hủy nhiệt không bị giới hạn cụ thể, và thường là 30 phút hoặc lâu hơn và 5 giờ hoặc ngắn hơn.

<Chất xúc tác mang kim loại/chất xúc tác tổng hợp amoniac>

Chất xúc tác mang kim loại chứa thể phức hợp của sáng chế có thể được sử dụng làm chất xúc tác dùng cho các phản ứng hóa học khác nhau. Cụ thể là, bản thân thể phức hợp của sáng chế có thể được sử dụng làm chất xúc tác mang kim loại, hoặc thể phức hợp của sáng chế có thể được sử dụng trong chất xúc tác mang kim loại chứa thể phức hợp làm thành phần có hoạt tính phản ứng và thành phần khác với thể phức hợp.

Diện tích bề mặt riêng BET của chất xúc tác mang kim loại không bị giới hạn cụ thể. Nó thường là 10 m²/g hoặc lớn hơn, hoặc ưu tiên là 30 m²/g hoặc lớn hơn, và thường là 1000 m²/g hoặc nhỏ, hoặc ưu tiên là 500 m²/g hoặc nhỏ. Diện tích bề mặt riêng BET là diện tích khi nó được sử dụng làm chất xúc tác tổng hợp amoniac.

Chất xúc tác mang kim loại chứa thể phức hợp của sáng chế có thể được sử dụng làm thể đúc bằng cách sử dụng kỹ thuật đúc thông thường. Các ví dụ cụ thể bao gồm các hình dạng như là hình hạt, hình cầu, hình viên, hình nhẵn, hình ống sợi, hình bốn lá, hình súc sắc, hình rỗ tổ ong, hoặc tương tự. Thể phức hợp của sáng chế cũng có thể được sử dụng làm chất xúc tác mang kim loại thu được

bằng cách phủ thể phức hợp lên nền mang mà thường được sử dụng.

Chất xúc tác mang kim loại chứa thể phức hợp của sáng chế có thể được sử dụng làm chất xúc tác trong các phản ứng khác nhau. Cụ thể là, nó có thể được sử dụng để hydro hóa các liên kết chưa bão hòa như là các olefin, các axetylen, các vòng thơm, các nhóm aldehyt, các aldehyt chưa bão hòa α , β ; hydrocracking các hydrocarbon; phản ứng chuyển hydro, hoặc tương tự. Trong trường hợp này, kim loại chuyển tiếp được mang không bị giới hạn cụ thể. Thường là Ni, Pd, Pt, Rh, hoặc tương tự được sử dụng. Nó cũng được sử dụng làm chất xúc tác cho phản ứng phân hủy amoniac. Trong trường hợp này, kim loại chuyển tiếp được mang không bị giới hạn cụ thể. Thường là Ru, Fe, Co, Ni, Mo, Mn, Rh hoặc tương tự có thể được sử dụng, và Ru là được ưu tiên.

Chất xúc tác mang kim loại chứa thể phức hợp của sáng chế là thích hợp cho phản ứng tổng hợp amoniac. Tức là, đối với thể phức hợp của sáng chế, bản thân thể phức hợp có thể được sử dụng làm chất xúc tác tổng hợp amoniac, hoặc nó có thể được sử dụng trong chất xúc tác tổng hợp amoniac chứa thể phức hợp làm thành phần có hoạt tính phản ứng và các thành phần khác với thể phức hợp. Cụ thể là, amoniac có thể được sản xuất bằng cách cho khí chứa nitơ và hydro làm nguyên liệu thô tiếp xúc với thể phức hợp của sáng chế.

Đối với thể phức hợp của sáng chế, được giả định rằng hợp chất amit kim loại mà được mang trên nền mang trong thể phức hợp cũng có chức năng là loại hoạt hóa và tăng cường chức năng làm loại hoạt hóa khi cùng hoạt động với các hạt kim loại chuyển tiếp được mang trên thể phức hợp. Cũng được giả định rằng nền mang còn tăng cường chức năng là loại hoạt hóa bằng cách tác động để gia tăng thành phần hoạt hóa, và do đó thích hợp là thể phức hợp được sử dụng làm chất xúc tác mang kim loại. Cụ thể là, khi thể phức hợp của sáng chế được sử dụng làm chất xúc tác tổng hợp amoniac, được cho rằng chất xúc tác thể hiện hoạt tính xúc tác cao hơn so với chất xúc tác thông thường sử dụng hợp chất electrit hai chiều làm nền mang và hoạt tính xúc tác ổn định hơn có thể thu được trong thời gian dài. Nó thích hợp làm chất xúc tác tổng hợp amoniac.

Ngoài ra, chất xúc tác mang kim loại chứa thể phức hợp của sáng chế có

thể được sử dụng cho phản ứng phân hủy amoniac. Phản ứng phân hủy amoniac là phản ứng phân hủy amoniac thành nitơ và hydro, và phản ứng có thể được thực hiện bằng cách sử dụng phương pháp thông thường.

<Tổng hợp amoniac>

Phương pháp tổng hợp amoniac của sáng chế khác biệt ở chỗ khí chứa nitơ và khí chứa hydro được cho tiếp xúc với chất xúc tác tổng hợp amoniac chứa thể phức hợp của sáng chế tổng hợp amoniac (dưới đây đơn giản được gọi là chất xúc tác tổng hợp amoniac của sáng chế). Dạng phản ứng không bị giới hạn cụ thể miễn là nó thỏa mãn các đặc trưng ở trên, và phương pháp thông thường có thể được sử dụng. Dưới đây, dạng điển hình của phản ứng, phương pháp tương tự phương pháp Haber-Bosch thông thường được mô tả làm ví dụ. Phương pháp này bao gồm các bước cho phản ứng khí hỗn hợp của nitơ và hydro trực tiếp ở điều kiện gia nhiệt và áp suất, tạo ra amoniac bằng phản ứng là $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$, và sau đó tách amoniac bằng cách làm mát hoặc hấp thụ amoniac bằng nước.

Khí nitơ và khí hydro được cấp để sao cho tiếp xúc với chất xúc tác tổng hợp amoniac của sáng chế được đặt trong thiết bị phản ứng. Nó không bị giới hạn cụ thể, và được ưu tiên là thực hiện xử lý sơ bộ chất xúc tác tổng hợp amoniac, và khi xử lý sơ bộ xử lý khử được thực hiện với khí hydro hoặc khí hỗn hợp của hydro và nitơ để khử và loại bỏ các oxit và tương tự bám vào bề mặt của chất xúc tác tổng hợp amoniac. Đó là vì thể phức hợp của sáng chế có trong chất xúc tác tổng hợp amoniac dễ hấp phụ nước trong môi trường và trong một số trường hợp sự phân hủy của bản thân hợp chất diễn ra ở điều kiện ẩm quá mức.

Tương tự, ưu tiên là phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện trong môi trường mà chứa hàm lượng ẩm càng thấp càng tốt, tức là, hàm lượng ẩm là thấp. Phản ứng tổng hợp amoniac không bị giới hạn cụ thể, nhưng ưu tiên là độ ẩm trong khí nitơ và trong khí hydro là nhỏ, và thường ưu tiên là hàm lượng ẩm là 100 ppm hoặc ít hơn hoặc 50 ppm hoặc ít hơn.

Tiếp theo, amoniac được tổng hợp bằng cách gia nhiệt chất xúc tác tổng hợp amoniac của sáng chế trong môi trường khí hỗn hợp gồm nitơ và hydro là các nguyên liệu thô. Tỷ lệ mol của nitơ và hydro không bị giới hạn cụ thể.

Thường ưu tiên là thực hiện quy trình ở tỷ lệ thể tích của nitơ/hydro = 1/10 hoặc cao hơn, ưu tiên là 1/5 hoặc cao hơn, và thường là 1/1 hoặc thấp hơn. Nhiệt độ phản ứng không bị giới hạn cụ thể. Thường là được tiến hành ở 100°C hoặc cao hơn, ưu tiên là 200°C hoặc cao hơn, ưu tiên hơn là 250°C hoặc cao hơn, thường là 600°C hoặc thấp hơn, ưu tiên là 500°C hoặc thấp hơn. Thường là, nhiệt độ phản ứng thấp hơn thì có lợi hơn cho trạng thái cân bằng để tổng hợp amoniac. Tuy nhiên, khoảng nhiệt độ nêu trên là ưu tiên vì đó là khoảng nhiệt độ mà thu được tốc độ tổng hợp amoniac phù hợp và đồng thời trạng thái cân bằng có lợi cho sự sản xuất amoniac.

Áp suất phản ứng của khí hỗn hợp của nitơ và hydro không bị giới hạn cụ thể. Nó thường là 10 kPa hoặc cao hơn, ưu tiên là 100 kPa hoặc cao hơn, và thường là 20 MPa hoặc thấp hơn, ưu tiên là 10 MPa hoặc thấp hơn, ưu tiên hơn là 1 MPa hoặc thấp hơn. Trong phản ứng tổng hợp amoniac, hiệu suất phản ứng là cao hơn khi cho phản ứng ở các điều kiện có áp suất, như vậy xét về áp dụng trong thực tế, áp suất phản ứng ưu tiên là cao hơn. Mặt khác, khi áp suất phản ứng là cao, thì cần thiết bị phản ứng áp suất cao đặc biệt. Chất xúc tác tổng hợp amoniac của sáng chế có ưu điểm ở chỗ nó có thể tổng hợp thích hợp amoniac ngay cả ở áp suất thấp. Trong số khí nitơ và hydro được sử dụng cho phản ứng, khí nitơ và hydro chưa được phản ứng có thể được tái chế cho thiết bị phản ứng sau khi amoniac tạo ra được lấy ra.

Hệ thống phản ứng không bị giới hạn cụ thể. Các ví dụ về các kiểu phản ứng tổng hợp bao gồm phản ứng kiểu mẻ, phản ứng kiểu tuần hoàn kín, và hệ thống phản ứng kiểu dòng chảy. Hệ thống phản ứng kiểu dòng chảy được ưu tiên sử dụng nhất từ quan điểm thực tế. Ngoài ra, vì phản ứng tổng hợp amoniac là phản ứng tỏa nhiệt, nên có lợi là phản ứng được thực hiện trong khi loại bỏ nhiệt phản ứng và như vậy phương pháp thông thường được sử dụng để tăng về mặt công nghiệp hiệu suất thu hồi. Chẳng hạn, trong trường hợp sử dụng hệ thống phản ứng kiểu dòng chảy, phương pháp thu được hiệu suất thu hồi amoniac cao đã được đề xuất, và phương pháp đã đề xuất trong đó nhiều thiết bị phản ứng được nối với nhau thành dãy mà trong các thiết bị này chất xúc tác được nạp vào,

thiết bị làm mát được lắp ở đầu ra của mỗi thiết bị phản ứng để loại bỏ nhiệt, và như vậy nhiệt độ đầu vào của mỗi thiết bị phản ứng giảm đi, nhờ đó tăng hiệu suất thu hồi amoniac. Thêm nữa, phương pháp kiểm soát chính xác nhiệt độ đầu ra của mỗi lớp phản ứng có thể được sử dụng, và phương pháp được thực hiện bằng cách sử dụng thiết bị phản ứng bao gồm nhiều lớp chất xúc tác ở bên trong thiết bị phản ứng.

Trong phương pháp tổng hợp amoniac của sáng chế, tương tự với phương pháp thông thường mà đã được thực hiện, có thể thực hiện tổng hợp amoniac bằng cách sử dụng một thiết bị phản ứng hoặc nhiều thiết bị phản ứng mà chất xúc tác đã được nạp vào đó. Đối với chất xúc tác được sử dụng, chất xúc tác tổng hợp amoniac của sáng chế có thể được sử dụng một mình, kết hợp hai hoặc nhiều loại chất xúc tác được lựa chọn trong số các chất xúc tác tổng hợp amoniac của sáng chế có thể được sử dụng, hoặc kết hợp chất xúc tác của sáng chế và chất xúc tác đã biết có thể được sử dụng. Ngoài ra, một trong số phương pháp nối nhiều thiết bị phản ứng với nhau, hoặc thiết bị phản ứng có nhiều lớp phản ứng trong cùng thiết bị phản ứng có thể được sử dụng.

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

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

Đối với nguyên liệu thô hydro được sử dụng cho phương pháp tổng hợp

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

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

Mặt khác, đối với phương pháp thu được nguyên liệu thô có tỷ lệ H/N cao, phương pháp sử dụng khí giàu oxy đã được triển khai. Khi nguyên liệu thô như vậy được sử dụng, lượng khí được tái chế giảm đi, và như vậy phương pháp nêu trên được ưu tiên mạnh. Thêm nữa, phương pháp trong đó, sau khi bước nén và tách không khí được thực hiện, oxy được sử dụng để tạo ra hydro nhờ phương pháp nhiệt tự động và nitơ được sử dụng cho khí phản ứng hoặc xử lý nitơ là phương pháp được ưu tiên xét về việc tiết kiệm năng lượng. Một trong các phương pháp này có thể được sử dụng làm phương pháp sản xuất nguyên liệu thô

cho sáng chế này.

Ví dụ thực hiện sáng chế

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

(Phân tích diện tích bề mặt riêng BET)

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

Điều kiện đo

Thiết bị: BELSORP-mini II được sản xuất bởi Microtrac Bell Inc.

Khí được hấp phụ: nitơ (99,99995%)

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

(Đo độ phân tán)

Phân tử CO được hấp phụ trên bề mặt của đối tượng, số lượng các nguyên tử kim loại phơi lộ ở bề mặt được ước tính từ trọng lượng phân tử CO được hấp phụ, và độ phân tán kim loại có thể thu được bằng cách chia cho tổng lượng nguyên tử kim loại. Cụ thể là, có thể thu được bằng công thức sau. Các điều kiện phân tích là như sau.

(Độ phân tán kim loại) = (số lượng các nguyên tử kim loại phơi lộ trên bề mặt) / (số lượng tất cả các nguyên tử kim loại được mang) $\times$ 100 (%) (Số lượng các nguyên tử kim loại được ước tính với CO/Ru = 1)

Điều kiện đo

Thiết bị: BELCAT-A được sản xuất bởi Microtrac Bell Co.

Khí được hấp phụ: khí hỗn hợp CO - He (CO: 9,5%)

Nhiệt độ hấp phụ: 50°C

Khí mang: He

Phát hiện CO: TCD

(Đo năng lượng hoạt hóa)

Năng lượng hoạt hóa đề cập đến năng lượng cần để kích thích nguyên liệu ban đầu của phản ứng từ trạng thái cơ bản sang trạng thái chuyển tiếp. Năng

lượng thấp hơn thì phản ứng dễ hơn. Sự phụ thuộc nhiệt độ của tốc độ phản ứng được đo và được tính toán từ độ dốc khi vẽ đồ thị logarit tự nhiên các tốc độ phản ứng so với nghịch đảo nhiệt độ.

Đánh giá thể phức hợp của sáng chế là chất xúc tác tổng hợp amoniac được thực hiện bằng cách đánh giá hoạt tính tổng hợp amoniac dựa trên tốc độ tổng hợp của nó mà được xác định bằng cách định lượng lượng của NH_3 sinh ra sử dụng chất xúc tác tổng hợp amoniac của sáng chế bằng cách sử dụng sắc ký khí hoặc sử dụng sắc ký ion khi hòa tan NH_3 được tạo ra trong dung dịch nước axit sulfuric.

(Phân tích sắc ký khí (GC))

Các lượng tạo ra amoniac trong các Ví dụ và các Ví dụ so sánh dưới đây được xác định bằng phân tích sắc ký khí (GC) sử dụng phương pháp đường chuẩn tuyệt đối. Các điều kiện phân tích là như sau.

Điều kiện đo

Thiết bị: GC-14A được sản xuất bởi Shimadzu Corporation

Cột: Porapak Q 4 1000 mm được sản xuất bởi GL Sciences Inc.

Khí mang: Khí He

Nhiệt độ cột: 80°C

(Phân tích sắc ký ion)

Các lượng tạo ra amoniac trong các Ví dụ và các Ví dụ so sánh dưới đây được xác định bằng cách hòa tan khí amoniac được sản xuất trong dung dịch nước axit sulfuric 0,05M và xác định dung dịch được hòa tan bằng phân tích sắc ký ion sử dụng phương pháp đường chuẩn tuyệt đối. Các điều kiện phân tích là như sau.

Điều kiện đo

Thiết bị: HPLC Prominence được sản xuất bởi Shimadzu Corporation

Cột: Shim-pack IC-C4 Độ dài: 150 mm, đường kính trong 4,6 mm được sản xuất bởi Shimadzu Corporation

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

Nhiệt độ cột: 40°C

Tốc độ chảy: 1,0 mL/phút

(Ví dụ 1)

<Tổng hợp $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{ZrO}_2$ mang Ru >

Làm nền mang, 0,7g bột ZrO_2 (SZ31164, NorPro, được sản xuất bởi Saint-Gobain) có diện tích bề mặt riêng là $100\text{m}^2/\text{g}$ được loại nước bằng cách được hút chân không trong 5 giờ trong bình thủy tinh thạch anh ở 500°C. Trong hộp lắp gang tay trong môi trường Ar, bột ZrO_2 được loại nước và 0,243g bột kim loại Ca được đặt trong bình áp suất được làm bằng thép không gỉ thể tích 30ml. Lượng bổ sung của kim loại Ca được thiết lập sao cho lượng tải nạp của $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ là 40% theo khối lượng so với tổng lượng của $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ và ZrO_2 .

Sau khi lấy bình áp suất bằng thép không gỉ được hàn kín ra khỏi hộp lắp gang tay, khí amoniac được đưa vào bình áp suất trong khi được làm lạnh đến khoảng -50°C, và amoniac lỏng được nạp vào. Chất lỏng trong bình áp suất được khuấy bằng bộ khuấy từ trong 1 giờ; bình áp suất được ngâm tiếp sau trong bể dầu và được gia nhiệt ở bể dầu ở nhiệt độ là 100°C trong 2 giờ để phản ứng. Sau đó, bình áp suất được làm mát tới nhiệt độ trong phòng, và khí amoniac còn lại trong vật chứa được xả khỏi bình áp suất. Bột ZrO_2 trên đó canxi amit được mang (dưới đây được gọi là $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{ZrO}_2$) trong bình áp suất được thu hồi trong hộp lắp gang tay trong môi trường Ar.

Bột thu được của $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{ZrO}_2$ là khoảng 1g, và diện tích bề mặt riêng BET được đo bằng phương pháp hấp phụ nitơ (NOVA 4200e, được sản xuất bởi Quantachrome) là $60\text{m}^2/\text{g}$.

Tiếp theo, bột $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{ZrO}_2$ và bột $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ được đảo trong cối giã agat để làm cho lượng tải nạp Ru là 5% khối lượng so với tổng lượng của Ru và $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{ZrO}_2$ bằng phương pháp trộn vật lý, và bột hỗn hợp được bịt kín trong ống thủy tinh thạch anh chân không. Ống thủy tinh thạch anh trong đó bột hỗn hợp được bịt kín được gia nhiệt tới 250°C và được phản ứng trong 15 giờ thu được bột của thể phức hợp trong đó kim loại Ru được mang trên $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{ZrO}_2$ (dưới đây đôi khi được gọi là $\text{Ru}/\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{ZrO}_2$).

FIG.2 thể hiện hình ảnh TEM của bột thu được của thể phức hợp này. Mặc dù bề mặt của ZrO_2 là mịn, có thể khẳng định được rằng bột của thể phức hợp thu được là ở trạng thái mà $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ được phủ lên bề mặt. Diện tích bề mặt BET của thể phức hợp này được đo bằng phương pháp hấp phụ nitơ là $64 \text{ m}^2/\text{g}$. Độ phân tán Ru được đo bằng phương pháp hấp phụ CO là 27,6%, và đường kính hạt trung bình Ru được đo bằng phương pháp hấp phụ CO là 4,8 nm.

<Phản ứng tổng hợp amoniac>

Phản ứng là việc cho khí nitơ (N_2) phản ứng với khí hydro (H_2) để sản xuất khí amoniac (NH_3) được thực hiện. Đối với chất xúc tác tổng hợp amoniac, 0,1g bột thể phức hợp thu được được nạp trong ống thủy tinh và phản ứng được thực hiện trong thiết bị phản ứng dòng chảy tầng cố định. Tốc độ chảy của khí được thiết lập là $\text{N}_2:15\text{mL/phút}$ và $\text{H}_2:45\text{mL/phút}$, sao cho tổng tốc độ chảy là 60 mL/phút ở áp suất môi trường và ở nhiệt độ phản ứng là 340°C .

Khí xả của thiết bị phản ứng của hệ thống dòng chảy được sục khí thành dung dịch nước axit sulfuric 0,005M, và amoniac được sản xuất được hòa tan trong dung dịch. Và sau đó, ion amoni thu được được định lượng bằng sắc ký ion. Như được thể hiện trong FIG.3, tốc độ tổng hợp của amoniac ở 340°C là $7383 \mu\text{mol/g}\cdot\text{giờ}$. TOF là $16,7 \times 10^{-3}/\text{giây}$. Năng lượng hoạt hóa ở 340°C đến 250°C là 65 kJ/mol .

(Ví dụ 2)

Thể phức hợp $\text{Ru}/\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{ZrO}_2$ được điều chế theo cách tương tự như trong Ví dụ 1 ngoại trừ rằng lượng tải nạp của $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ trong Ví dụ 1 được thiết lập là 20% theo khối lượng và lượng được bổ sung của kim loại Ca được thay đổi thành 0,118 g. Diện tích bề mặt riêng của nền mang mang amit kim loại thu được $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{ZrO}_2$ là $105 \text{ m}^2/\text{g}$. Diện tích bề mặt riêng của bột $\text{Ru}/\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{ZrO}_2$ thể phức hợp thu được là $81 \text{ m}^2/\text{g}$. Sử dụng thể phức hợp thu được làm chất xúc tác tổng hợp amoniac, phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện theo cách tương tự như trong Ví dụ 1. Tốc độ tổng hợp của amoniac ở 340°C là $3559 \mu\text{mol/g}\cdot\text{giờ}$.

(Ví dụ 3)

$\text{Ru}/\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{ZrO}_2$ được tổng hợp theo cách tương tự như trong Ví dụ 1

ngoại trừ rằng lượng tải nạp của $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ trong Ví dụ 1 được thiết lập là 30% theo khối lượng và lượng của kim loại Ca được bổ sung được thay đổi thành 0,177 g. Diện tích bề mặt riêng của $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{ZrO}_2$ thu được là $92,2\text{m}^2/\text{g}$. Diện tích bề mặt riêng của bột $\text{Ru}/\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{ZrO}_2$ thể phức hợp thu được là $72\text{m}^2/\text{g}$. Sử dụng thể phức hợp thu được làm chất xúc tác tổng hợp amoniac, phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện theo cách tương tự như trong Ví dụ 1. Tốc độ tổng hợp amoniac ở 340°C là $4229\mu\text{mol}/\text{g}\cdot\text{giờ}$.

(Ví dụ 4)

Thể phức hợp $\text{Ru}/\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{ZrO}_2$ được điều chế theo cách tương tự như trong Ví dụ 1 ngoại trừ rằng lượng tải nạp của $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ trong Ví dụ 1 được thiết lập là 50% theo khối lượng và lượng của kim loại Ca được bổ sung được thay đổi thành 0,295g. Diện tích bề mặt riêng của $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{ZrO}_2$ thu được là $55\text{m}^2/\text{g}$. Diện tích bề mặt riêng của thể phức hợp $\text{Ru}/\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{ZrO}_2$ thu được là $42\text{m}^2/\text{g}$. Sử dụng thể phức hợp thu được làm chất xúc tác tổng hợp amoniac, phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện theo cách tương tự như trong Ví dụ 1. Tốc độ tổng hợp amoniac ở 340°C là $5082\mu\text{mol}/\text{g}\cdot\text{giờ}$.

(Ví dụ 5)

Thể phức hợp $\text{Ru}/\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{ZrO}_2$ được tổng hợp theo cách tương tự như trong Ví dụ 1 ngoại trừ rằng lượng tải nạp của Ru trong Ví dụ 1 được thay đổi thành 2% theo khối lượng. Sử dụng thể phức hợp thu được làm chất xúc tác tổng hợp amoniac, phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện theo cách tương tự như trong Ví dụ 1. Tốc độ tổng hợp amoniac ở 340°C là $2930\mu\text{mol}/\text{g}\cdot\text{giờ}$.

(Ví dụ 6)

Thể phức hợp $\text{Ru}/\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{ZrO}_2$ được tổng hợp theo cách tương tự như trong Ví dụ 1 ngoại trừ rằng lượng tải nạp của Ru trong Ví dụ 1 được thay đổi thành 8% theo khối lượng. Sử dụng thể phức hợp thu được làm chất xúc tác tổng hợp amoniac, phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện theo cách tương tự như trong Ví dụ 1. Tốc độ tổng hợp amoniac ở 340°C là $7420\mu\text{mol}/\text{g}\cdot\text{giờ}$.

[Bảng 1]

		Lượng tải nạp Ru (% khối lượng)	Lượng tải nạp $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ (% khối lượng)	Tốc độ tổng hợp NH_3 ($\mu\text{mol/g}\cdot\text{giờ}$)
Ví dụ 1	$\text{Ru}/\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{ZrO}_2$	5	40	7388
Ví dụ 2	$\text{Ru}/\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{ZrO}_2$	5	20	3559
Ví dụ 3	$\text{Ru}/\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{ZrO}_2$	5	30	4229
Ví dụ 4	$\text{Ru}/\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{ZrO}_2$	5	50	5092
Ví dụ 5	$\text{Ru}/\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{ZrO}_2$	2	40	2930
Ví dụ 6	$\text{Ru}/\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{ZrO}_2$	8	40	7420
Ví dụ so sánh 1	Ru/ZrO_2	5	--	506
Ví dụ so sánh 2	$\text{Ru}/\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$	5	40	2481

* Nhiệt độ phản ứng: 340°C , tốc độ dòng chảy phản ứng: 60 mL/phút, áp suất phản ứng 0,1MPa, $\text{N}_2:\text{H}_2 = 1:3$ (tỷ lệ mol).

(Ví dụ 7)

CeO_2 trên đó canxi amit được mang (dưới đây được gọi là $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{CeO}_2$) thu được theo cách tương tự như trong Ví dụ 1 ngoại trừ rằng CeO_2 (diện tích bề mặt riêng: $81,4 \text{ m}^2/\text{g}$, JRC-CEO-3) được sử dụng làm nền mang. Diện tích bề mặt riêng của $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{CeO}_2$ là $109 \text{ m}^2/\text{g}$.

Bột thể phức hợp thu được bằng cách mang kim loại Ru trên $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{CeO}_2$ (dưới đây được gọi là $\text{Ru}/\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{CeO}_2$) bằng phương pháp tương tự như trong Ví dụ 1. Diện tích bề mặt riêng của $\text{Ru}/\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{CeO}_2$ là $76 \text{ m}^2/\text{g}$. Độ phân tán Ru của $\text{Ru}/\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{CeO}_2$ là 20,5%, và đường kính hạt trung bình Ru là 18,3 nm.

Phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện theo cách tương tự như trong Ví dụ 1 ngoại trừ rằng thể phức hợp được sử dụng làm chất xúc tác tổng hợp amoniac là $\text{Ru}/\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{CeO}_2$. Tốc độ tổng hợp amoniac ở 340°C là 5255

$\mu\text{mol/g}\cdot\text{giờ}$. TOF là $15,2 \times 10^{-3}$ giây⁻¹. Năng lượng hoạt hóa ở 340°C đến 250°C là 59 kJ/mol.

[Bảng 2]

		Lượng tải nạp Ru (% khối lượng)	Lượng tải nạp Ca(NH ₂) ₂ (% khối lượng)	Tốc độ tổng hợp NH ₃ ($\mu\text{mol/g}\cdot\text{giờ}$)
Ví dụ 1	Ru/Ca(NH ₂) ₂ /ZrO ₂	5	40	7388
Ví dụ 7	Ru/Ca(NH ₂) ₂ /CeO ₂	5	40	5255
Ví dụ 8	Ru/Ca(NH ₂) ₂ /TiO ₂	5	40	5557
Ví dụ 9	Ru/Ca(NH ₂) ₂ /MgO	5	40	6904
Ví dụ 10	Ru/Ca(NH ₂) ₂ /Ta ₂ O ₅	5	40	6370
Ví dụ 11	Ru/Ca(NH ₂) ₂ /Nb ₂ O ₅	5	40	4995
Ví dụ 12	Ru/Ca(NH ₂) ₂ /Al ₂ O ₃	5	40	5094
Ví dụ 13	Ru/Ca(NH ₂) ₂ /Gra	5	40	2909
Ví dụ so sánh 1	Ru/ZrO ₂	5	--	506
Ví dụ so sánh 2	Ru/Ca(NH ₂) ₂	5	40	2481
Ví dụ so sánh 3	Ru/Ca(NH ₂) ₂ /SnO ₂	5	40	182
Ví dụ so sánh 4	Ru/C12A7:e ⁻	2	--	2221
Ví dụ so sánh 5	Ru/Ca ₃ N ₂	2	--	3164
Ví dụ so sánh 6	Ru-Cs/MgO	6	--	4303

* Nhiệt độ phản ứng: 340°C, tốc độ dòng chảy phản ứng: 60 mL/phút, áp suất phản ứng: 0,1 MPa, N₂: H₂ = 1: 3 (tỷ lệ mol)

(Ví dụ 8)

TiO₂ trên đó canxi amit được mang (dưới đây được gọi là

$\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{TiO}_2$) thu được theo cách tương tự như trong Ví dụ 1 ngoại trừ rằng TiO_2 (diện tích bề mặt riêng 50 m^2/g , P-25 được sản xuất bởi degussa) được sử dụng làm nền mang. Diện tích bề mặt riêng của $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{TiO}_2$ là 105 m^2/g . Bột thể phức hợp thu được bằng cách mang kim loại Ru trên $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{TiO}_2$ (dưới đây được gọi là $\text{Ru}/\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{TiO}_2$) theo cách tương tự như trong Ví dụ 1. Diện tích bề mặt riêng của $\text{Ru}/\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{TiO}_2$ là 71 m^2/g . Độ phân tán Ru của thể phức hợp này là 21,6%. Đường kính hạt trung bình Ru là 6,2 nm.

Phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện theo cách tương tự như trong Ví dụ 1 ngoại trừ rằng thể phức hợp được sử dụng làm chất xúc tác tổng hợp amoniac là $\text{Ru}/\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{TiO}_2$. Tốc độ tổng hợp của amoniac ở 340°C là 5557 $\mu\text{mol}/\text{g} \cdot \text{giờ}$. TOF là $14,4 \times 10^{-3} \text{ giây}^{-1}$. Năng lượng hoạt hóa ở 340°C đến 250°C là 61 kJ/mol.

(Ví dụ 9)

MgO trên đó canxi amit được mang (dưới đây được gọi là $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{MgO}$) thu được theo cách tương tự như trong Ví dụ 1 ngoại trừ rằng MgO (diện tích bề mặt riêng 30 m^2/g , 500 A được sản xuất bởi Ube Industries, Ltd.) được sử dụng làm nền mang. Diện tích bề mặt riêng của $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{MgO}$ là 91 m^2/g . Bột thể phức hợp thu được bằng cách mang kim loại Ru trên $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{MgO}$ (dưới đây được gọi là $\text{Ru}/\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{MgO}$) theo cách tương tự như trong Ví dụ 1. Diện tích bề mặt riêng của $\text{Ru}/\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{MgO}$ là 44 m^2/g . Độ phân tán Ru của thể phức hợp này là 28,6%. Đường kính hạt trung bình Ru là 4,6 nm.

Phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện theo cách tương tự như trong Ví dụ 1 ngoại trừ rằng thể phức hợp được sử dụng làm chất xúc tác tổng hợp amoniac là $\text{Ru}/\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{MgO}$. Tốc độ tổng hợp amoniac ở 340°C là 6904 $\mu\text{mol}/\text{g} \cdot \text{giờ}$. TOF là $13,8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Năng lượng hoạt hóa ở 340°C đến 250°C là 67 kJ/mol.

(Ví dụ 10)

Ta_2O_5 trên đó canxi amit được mang (dưới đây được gọi là $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$) thu được theo cách tương tự như trong Ví dụ 1 ngoại trừ rằng

Ta₂O₅ (diện tích bề mặt riêng 20 m²/g) được sử dụng làm nền mang. Bột thể phức hợp thu được bằng cách mang kim loại Ru trên Ca(NH₂)₂/Ta₂O₅ (dưới đây được gọi là Ru/Ca(NH₂)₂/Ta₂O₅) theo cách tương tự như trong Ví dụ 1. Diện tích bề mặt riêng của Ru/Ca(NH₂)₂/Ta₂O₅ là 18 m²/g.

Phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện theo cách tương tự như trong Ví dụ 1 ngoại trừ rằng thể phức hợp được sử dụng làm chất xúc tác tổng hợp amoniac là Ru/Ca(NH₂)₂/Ta₂O₅. Tốc độ tổng hợp amoniac ở 340°C là 6370 μmolg⁻¹giờ⁻¹.

(Ví dụ 11)

Nb₂O₅ trên đó canxi amit được mang (dưới đây được gọi là Ca(NH₂)₂/Nb₂O₅) thu được theo cách tương tự như trong Ví dụ 1 ngoại trừ rằng nền mang Nb₂O₅ (diện tích bề mặt riêng 50 m²/g) được sử dụng làm nền mang. Bột thể phức hợp thu được bằng cách mang kim loại Ru trên Ca(NH₂)₂/Nb₂O₅ (dưới đây được gọi là Ru/Ca(NH₂)₂/Nb₂O₅) theo cách tương tự như trong Ví dụ 1. Diện tích bề mặt riêng của Ru/Ca(NH₂)₂/Nb₂O₅ là 60 m²/g.

Phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện theo cách tương tự như trong Ví dụ 1 ngoại trừ rằng thể phức hợp được sử dụng làm chất xúc tác tổng hợp amoniac là Ru/Ca(NH₂)₂/Nb₂O₅. Tốc độ tổng hợp amoniac ở 340°C là 4995 μmolg⁻¹giờ⁻¹.

(Ví dụ 12)

Al₂O₃ trên đó canxi amit được mang (dưới đây được gọi là Ca(NH₂)₂/Al₂O₃) thu được theo cách tương tự như trong Ví dụ 1 ngoại trừ rằng Al₂O₃ (diện tích bề mặt riêng: 80 m²/g, được sản xuất bởi Alfa Aesar) được sử dụng làm nền mang. Diện tích bề mặt riêng của Ca(NH₂)₂/Al₂O₃ là 50 m²/g. Bột thể phức hợp thu được bằng cách mang kim loại Ru trên Ca(NH₂)₂/Al₂O₃ (dưới đây được gọi là Ru/Ca(NH₂)₂/Al₂O₃) theo cách tương tự như trong Ví dụ 1. Diện tích bề mặt riêng của Ru/Ca(NH₂)₂/Al₂O₃ là 35 m²/g.

Phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện theo cách tương tự như trong Ví dụ 1 ngoại trừ rằng thể phức hợp được sử dụng làm chất xúc tác tổng hợp amoniac là Ru/Ca(NH₂)₂/Al₂O₃. Tốc độ tổng hợp amoniac ở 340°C là

5094 $\mu\text{mol g}^{-1}\text{giờ}^{-1}$.

(Ví dụ 13)

Graphit trên đó canxi amit được mang (dưới đây được gọi là $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{Gra}$) thu được theo cách tương tự như trong Ví dụ 1 ngoại trừ rằng graphit (HSAG) (diện tích bề mặt riêng: 300 m^2/g) được sử dụng làm nền mang. Bột thể phức hợp thu được bằng cách mang kim loại Ru trên $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{Gra}$ (dưới đây được gọi là $\text{Ru}/\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{Gra}$) theo cách tương tự như trong Ví dụ 1. Diện tích bề mặt riêng của $\text{Ru}/\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{Gra}$ là 250 m^2/g .

Phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện theo cách tương tự như trong Ví dụ 1 ngoại trừ rằng thể phức hợp được sử dụng làm chất xúc tác tổng hợp amoniac là $\text{Ru}/\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{Gra}$. Tốc độ tổng hợp amoniac ở 340°C là 2909 $\mu\text{mol g}^{-1}\text{giờ}^{-1}$.

(Ví dụ so sánh 1)

Bột của ZrO_2 trên đó kim loại Ru được mang (dưới đây được gọi là Ru/ZrO_2) thu được theo cách tương tự như trong Ví dụ 1 ngoại trừ rằng $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ không được mang trên nền mang ZrO_2 .

Phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện theo cách tương tự như trong Ví dụ 1 ngoại trừ rằng Ru/ZrO_2 được sử dụng làm chất xúc tác tổng hợp amoniac. Tốc độ tổng hợp amoniac ở 340°C là 506 $\mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$ như được thể hiện trong FIG.3.

(Ví dụ so sánh 2)

0,236g bột kim loại Ca được đặt trong bình áp suất làm bằng thép không gỉ trong Ví dụ 1, và thao tác tương tự như trong Ví dụ 1 được thực hiện thu được bột $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$. Bột $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ trên đó kim loại Ru được mang (dưới đây được gọi là $\text{Ru}/\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$) thu được theo cách tương tự như trong Ví dụ 1.

Phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện theo cách tương tự như trong Ví dụ 1 ngoại trừ rằng $\text{Ru}/\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ được sử dụng làm chất xúc tác tổng hợp amoniac. Tốc độ tổng hợp amoniac ở 340°C là 2481 $\mu\text{mol/g}\cdot\text{giờ}$ như được thể hiện trong FIG.3. Diện tích bề mặt riêng của bột amit kim loại được thể hiện bởi $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ là 127 m^2/g .

(Ví dụ so sánh 3)

SnO_2 trên đó canxi amit được mang (dưới đây được gọi là $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{SnO}_2$) thu được theo cách tương tự như trong Ví dụ 1 ngoại trừ rằng SnO_2 (diện tích bề mặt riêng: $46 \text{ m}^2/\text{g}$, được sản xuất bởi Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) được sử dụng làm nền mang. Diện tích bề mặt riêng của bột được mang amit kim loại được thể hiện bởi $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{SnO}_2$ là $85 \text{ m}^2/\text{g}$. Bột thể phức hợp thu được bằng cách mang kim loại Ru trên $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{SnO}_2$ (dưới đây được gọi là $\text{Ru}/\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{SnO}_2$) theo cách tương tự như trong Ví dụ 1. Diện tích bề mặt riêng của $\text{Ru}/\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{SnO}_2$ là $65 \text{ m}^2/\text{g}$.

Phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện theo cách tương tự như trong Ví dụ 1 ngoại trừ rằng thể phức hợp được sử dụng làm chất xúc tác tổng hợp amoniac là $\text{Ru}/\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{SnO}_2$. Tốc độ tổng hợp amoniac ở 340°C là $182 \mu\text{mol}/\text{g} \cdot \text{giờ}$ như được thể hiện trong FIG.5.

(Ví dụ so sánh 4)

<Tổng hợp bột hợp chất dạng mayenit >

Các bột CaCO_3 và Al_2O_3 được trộn sao cho tỷ lệ của Ca so với Al là 11:14, và toàn bộ 30g hỗn hợp được gia nhiệt ở 1300°C trong sáu giờ trong cốc nung alumin. Bột thu được được cho vào ống thủy tinh silic oxit và được gia nhiệt ở 1100°C trong 15 giờ trong chân không là $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ để thu được bột hợp chất dạng mayenit là nguyên liệu thô. Diện tích bề mặt riêng ở giai đoạn này là $1 \text{ m}^2/\text{g}$ hoặc thấp hơn.

<Phun electron bằng xử lý khử >

3g bột thu được như được mô tả ở trên được cho vào ống thủy tinh silic oxit cùng với 0,18g bột kim loại Ca, và được gia nhiệt ở 700°C trong 15 giờ để phản ứng với các bột bằng cách thiết lập bên trong của ống thủy tinh silic oxit là ở trạng thái môi trường hơi kim loại Ca. Mẫu được bọc kín ở trạng thái chân không sau đó được lấy ra, được nghiền bằng cách sử dụng cối giã, và được nạp vào ống thủy tinh silic oxit lần nữa và bước bịt kín được thực hiện trong khi ở trạng thái chân không. Mẫu được gia nhiệt ở 1100°C trong hai giờ để thu được bột hợp chất dạng mayenit dẫn điện C12A7:e^- có nồng độ electron dẫn điện là

$2 \times 10^{21} \text{ cm}^3$ và diện tích bề mặt riêng là $1 \text{ m}^2/\text{g}$. Bột chất xúc tác mang kim loại được điều chế ở cùng các điều kiện như trong Ví dụ 1 ngoại trừ rằng C12A7:e⁻ được sử dụng làm nền mang. Bột chất xúc tác mang kim loại này là Ru/C12A7:e⁻ trên đó Ru 2% theo khối lượng được mang. Độ phân tán Ru được đo bằng cách phương pháp hấp phụ CO là 4,7%, và đường kính hạt trung bình Ru được đo bằng phương pháp hấp phụ CO là 28,7 nm.

Sử dụng bột chất xúc tác mang kim loại này, phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện theo cách tương tự như trong Ví dụ 1. Như được thể hiện trong FIG.5, tốc độ tổng hợp amoniac ở 340°C là $2221 \mu\text{mol}/\text{g} \cdot \text{giờ}$. TOF là $73,7 \times 10^{-3} \text{ giây}^{-1}$. Năng lượng hoạt hóa ở 340°C đến 250°C là 91 kJ/mol .

(Ví dụ so sánh 5)

Bột chất xúc tác mang kim loại được thể hiện bởi Ru/Ca₃N₂ trên đó 2% khối lượng Ru được mang được điều chế ở cùng các điều kiện như trong Ví dụ 1 ngoại trừ rằng Ca₃N₂ được sử dụng làm nền mang. Độ phân tán Ru được đo bằng phương pháp hấp phụ CO là 3,0%, và đường kính hạt trung bình Ru được đo bằng phương pháp hấp phụ CO là 44 nm.

Sử dụng bột chất xúc tác mang kim loại này, phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện theo cách tương tự như trong Ví dụ 1. Như được thể hiện trong FIG.5, tốc độ tổng hợp amoniac ở 40°C là $3164 \mu\text{mol}/\text{g} \cdot \text{giờ}$. TOF là $167 \times 10^{-3} \text{ giây}^{-1}$. Năng lượng hoạt hóa ở 340°C đến 250°C là 66 kJ/mol .

(Ví dụ so sánh 6)

Phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện ở cùng các điều kiện như trong Ví dụ 1 ngoại trừ rằng Ru-Cs/MgO (lượng tải nạp Ru: 6% khối lượng) được sử dụng làm bột chất xúc tác mang kim loại. Tốc độ tổng hợp amoniac ở 340°C là $4303 \mu\text{mol}/\text{g} \cdot \text{giờ}$ như được thể hiện trong FIG.5.

[So sánh tốc độ tổng hợp amoniac]

FIG.3 thể hiện các kết quả tổng hợp amoniac bằng cách sử dụng chất xúc tác Ru/Ca(NH₂)₂/ZrO₂ với các lượng tải nạp Ca(NH₂)₂ khác nhau. Khi lượng tải nạp của Ca(NH₂)₂ tăng lên, hoạt tính xúc tác được cải thiện đáng kể và đã thấy rằng hoạt tính cao nhất được thể hiện khi lượng tải nạp là 40% khối lượng.

Trong trường hợp Ví dụ 1, diện tích bề mặt riêng BET của nền mang ZrO_2 là $100 \text{ m}^2/\text{g}$. Lượng tải nạp của amit kim loại là 40% theo khối lượng so với tổng lượng của nền mang và amit kim loại, do đó, lượng của $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ phủ lên nền mang trên diện tích bề mặt của mỗi $1 \text{ m}^2/\text{g}$ là 0,4% theo khối lượng. Lượng tối thiểu cần thiết cho $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ để phủ nền mang trên diện tích bề mặt là $1 \text{ m}^2/\text{g}$ là 0,07% theo khối lượng. Lượng tải nạp trong mỗi ví dụ là lớn hơn nhiều so với lượng đó. Được ước tính rằng vì có ít nhất một lượng nhất định trên mỗi $1 \text{ m}^2/\text{g}$ của diện tích bề mặt của nền mang, nên amit kim loại có thể bao phủ đủ bề mặt của nền mang, và kết quả là, hoạt tính xúc tác được cải thiện. Mặt khác, nếu lượng tải nạp tăng quá mức, được đề xuất rằng hiệu quả sử dụng nền mang không thu được.

FIG.4 thể hiện các kết quả tổng hợp amoniac khi lượng tải nạp Ru so với tổng lượng của Ru và $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{ZrO}_2$ là 2% khối lượng, 5% khối lượng, và 8% khối lượng. Như được thể hiện trong FIG.4, trong trường hợp 5% theo khối lượng, hoạt tính là cao hơn đáng kể so với trong trường hợp 2% theo khối lượng, nhưng trong trường hợp 8% theo khối lượng, không có khác biệt đáng kể như 5% theo khối lượng và được thấy rằng hoạt tính thích hợp được thể hiện khi lượng tải nạp là 5% theo khối lượng được sử dụng.

FIG.5 thể hiện sự so sánh các tốc độ tổng hợp amoniac do các nền mang khác nhau. Từ quan điểm về tốc độ tổng hợp amoniac, khi so sánh với sự xúc tác trong đó Ru được mang trên C12A7:e^- hoặc Ca_3N_2 , thể phức hợp của sáng chế, mà thu được bằng cách mang $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ và Ru trên nền mang oxit kim loại như là ZrO_2 , CeO_2 , TiO_2 , MgO hoặc tương tự, thể hiện đặc tính xúc tác tuyệt vời, bằng tác dụng hiệp đồng của các hạt của nền mang, hợp chất amit kim loại và kim loại chuyển tiếp Ru.

Mặt khác, như trong Ví dụ so sánh 2, chất xúc tác trong đó Ru được mang trên $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ mà không được mang trên nền mang cũng thể hiện đặc tính xúc tác có thể so sánh được với Ru/C12A7:e^- hoặc $\text{Ru/Ca}_3\text{N}_2$. Tuy nhiên, như trong Ví dụ so sánh 3, chất xúc tác trong đó $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ và Ru được mang trên SnO_2 có hoạt tính xúc tác thấp hơn so với sự xúc tác trong đó $\text{Ru/Ca}(\text{NH}_2)_2$

không được mang trên nền mang như trong Ví dụ so sánh 2. Từ đó, rõ ràng là khi oxit kim loại được sử dụng làm nền mang, oxit kim loại có tính bazơ hoặc trung tính là thích hợp hơn làm nền mang so với bề mặt oxit kim loại có bề mặt nền mang có tính axit.

Đồng thời, sự xúc tác sử dụng graphit làm nền mang thể hiện tốc độ tổng hợp amoniac cao. Thông thường, khi chất xúc tác mang kim loại trong đó kim loại Ru được mang trên nền mang cacbon như là graphit được sử dụng, amoniac khó được sản xuất ngay cả cùng phản ứng được thực hiện. Nó không thể hiện hoạt tính xúc tác. Mặt khác, bằng cách sử dụng thể phức hợp của sáng chế, ngay cả nếu nền mang cacbon được sử dụng, nó có thể áp dụng cho sản xuất amoniac. Chất xúc tác của sáng chế đã thể hiện hoạt tính tổng hợp amoniac cao hơn so với Ru-Cs/MgO của Ví dụ so sánh 6 mà thông thường được cho là có hoạt tính cao.

Phản ứng tổng hợp amoniac được tiếp tục ở nhiệt độ phản ứng 340°C trong thời gian dài để đánh giá tính ổn định của chất xúc tác. FIG.6 thể hiện các kết quả tổng hợp amoniac sử dụng chất xúc tác mang kim loại được tăng cường amit được thể hiện bởi Ru/Ca(NH₂)₂/ZrO₂ trong Ví dụ 1 và các kết quả của Ru/Ca(NH₂)₂ của Ví dụ so sánh 2. Chất xúc tác được thể hiện bởi Ru/Ca(NH₂)₂ trong Ví dụ so sánh 2 trong đó Ca(NH₂)₂ không được mang trên nền mang, hoạt tính chất xúc tác giảm đi theo thời gian phản ứng. Mặt khác, phát hiện ra rằng chất xúc tác mang kim loại được tăng cường amit của Ví dụ 1 được mang trên ZrO₂ sản xuất ổn định amoniac trong 24 giờ, và hoạt tính phản ứng khó suy giảm.

Thêm nữa, chất xúc tác mang kim loại được tăng cường amit của sáng chế thể hiện hoạt tính tổng hợp amoniac tốt hơn nhiều so với Ru/Ca₂N hoặc Ru/C12A7:e⁻, mà là các chất xúc tác mang kim loại sử dụng các hợp chất dạng mayenit chứa các electron dẫn điện là 10^{18}cm^{-3} hoặc cao hơn được phát triển bởi các tác giả sáng chế là nền mang. Nó cũng thể hiện hoạt tính cao hơn so với chất xúc tác Ru-Cs/MgO, mà đã được coi là thể hiện hoạt tính cao.

Bảng 2 thể hiện các kết quả so sánh các thuộc tính vật lý của mỗi chất xúc tác và các hoạt tính tổng hợp amoniac. Chất xúc tác mang kim loại được tăng cường amit của Ví dụ 1 được thể hiện bởi Ru/Ca(NH₂)₂/ZrO₂ có diện tích bề mặt

riêng lớn hơn, và đường kính hạt trung bình của Ru được mang là nhỏ hơn so với chất xúc tác mang kim loại của Ví dụ so sánh 4 được thể hiện bởi Ru/C12A7:e⁻ thông thường hoặc chất xúc tác mang kim loại của Ví dụ so sánh 5 được thể hiện bởi Ru/Ca₃N₂. Do đó, ngay cả khi lượng tải nạp của Ru được mang tăng lên, Ru được mang với sự phân tán tốt và sự xúc tác thể hiện hoạt tính xúc tác cao. Thêm nữa, vì năng lượng hoạt hóa của sự tổng hợp amoniac trong mỗi ví dụ là tương đương với chất xúc tác mang kim loại được thể hiện bởi Ru/Ca₃N₂ của Ví dụ so sánh 5, nên phản ứng tổng hợp amoniac sử dụng amit Ca làm sự xúc tác có hầu như cùng cơ chế như phản ứng sử dụng nitrua Ca làm xúc tác.

Trong chất xúc tác tổng hợp amoniac thông thường, quy trình cắt các liên kết mạnh của các phân tử nitơ được coi như bước xác định tốc độ. Tuy nhiên, bằng cách sử dụng hợp chất amit kim loại được sử dụng trong sáng chế, sự cho electron bền từ nền mang sang ruteni xảy ra. Do đó, liên kết ba nitơ-nitơ có thể được cắt một cách hiệu quả. Kết quả là, có thể thu được hoạt tính cao đối với sự tổng hợp amoniac. Ngay cả khi Fe hoặc Co được sử dụng, hiệu quả tương tự có thể được mong muốn bất kể loại kim loại.

(Ví dụ 14)

(Phản ứng phân hủy amoniac)

Phản ứng để phân hủy amoniac và tạo ra nitơ và hydro được thực hiện sử dụng thể phức hợp được điều chế trong Ví dụ 1, Ru/Ca(NH₂)₂/ZrO₂ làm chất xúc tác mang kim loại. 0,1g bột của thể phức hợp thu được như được mô tả ở trên được nạp vào ống thủy tinh làm chất xúc tác phân hủy amoniac và phản ứng được thực hiện trong thiết bị phản ứng dòng chảy tầng cố định. Tốc độ chảy của khí được thiết lập là NH₃: 5mL/phút, và phản ứng được thực hiện ở áp suất 0,1 MPa. Các kết quả được thể hiện trên FIG.7. Khí đi ra khỏi thiết bị phản ứng của hệ thống phân phối được định lượng bằng sắc ký khí. Hiệu suất phân hủy của amoniac ở 400°C là 93%.

(Ví dụ so sánh 7)

Phản ứng phân hủy amoniac được thực hiện theo cách tương tự như trong Ví dụ 14, sử dụng Ru/Ca(NH₂)₂ được điều chế trong Ví dụ so sánh 2 làm

chất xúc tác. Các kết quả được thể hiện trên FIG.7. Hiệu suất phân hủy của amoniac ở 400°C là 38%.

(Ví dụ so sánh 8)

Al_2O_3 (diện tích bề mặt riêng 80 m^2/g , được sản xuất bởi Alfa Aesar) được gia nhiệt ở 500°C trong 6 giờ ở các điều kiện chân không để loại bỏ nước được hấp phụ trên bề mặt và tương tự. Sau đó, trong hộp lắp gắng tay ở môi trường Ar, Al_2O_3 được loại nước được đặt trong dung dịch THF (60 mL) trong đó $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ được hòa tan và được khuấy trong 4 giờ. Ở thời điểm này, lượng của $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ được điều chỉnh sao cho lượng tải nạp của Ru là 2% khối lượng. Dung môi được làm khô ở điều kiện áp suất giảm và được đưa đi xử lý nhiệt ở 450°C trong 1 giờ ở điều kiện chân không trong 8 giờ thu được Ru/ Al_2O_3 trong đó Ru được mang trên Al_2O_3 .

Phản ứng phân hủy amoniac được thực hiện theo cách tương tự như trong Ví dụ 14, sử dụng Ru/ Al_2O_3 thu được ở trên làm chất xúc tác. Các kết quả được thể hiện trên FIG.7. Hiệu suất phân hủy của amoniac ở 400°C là 17%.

Như được thể hiện trong Ví dụ 14, khi thể phức hợp của sáng chế, là chất xúc tác mang kim loại, được sử dụng làm chất xúc tác phân hủy amoniac, Ru/ $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2/\text{ZrO}_2$ có thể phân hủy với hiệu suất cao. So sánh với chất xúc tác phân hủy amoniac thông thường của Ví dụ so sánh 8, quan sát thấy hoạt tính phân hủy cao. Hơn nữa, từ sự so sánh với Ví dụ so sánh 7, khi thể phức hợp sử dụng oxit kim loại làm nền mang được sử dụng làm chất xúc tác mang kim loại, phản ứng phân hủy amoniac tiến hành ở nhiệt độ thấp hơn so với chất xúc tác không sử dụng nền mang. Tức là, rất có lợi ở chỗ năng lượng có thể giảm đi trong phản ứng phân hủy amoniac.

Trong thể phức hợp của sáng chế, sự chuyển electron bền từ nền mang sang kim loại xảy ra. Do đó, khi thể phức hợp của sáng chế được sử dụng làm chất xúc tác mang kim loại, được cho rằng hoạt tính xúc tác cao được thể hiện đối với các phản ứng khác nhau. Bằng cách sử dụng thể phức hợp của sáng chế, tính ổn định của chất xúc tác mang kim loại được cải thiện. Đồng thời, đối với chất xúc tác mang kim loại, có thể mong đợi được sử dụng làm các chất xúc tác khác

nhau.

Khả năng ứng dụng trong công nghiệp

Thế phức hợp của sáng chế có độ phản ứng cao làm chất xúc tác mang kim loại. Do đó, thế phức hợp của sáng chế có thể sử dụng làm các chất xúc tác phản ứng khác nhau. Đặc biệt là, thế phức hợp của sáng chế có thể được sử dụng làm chất xúc tác dùng để tổng hợp amoniac, mà có tuổi thọ chất xúc tác dài và có thể sản xuất ngay cả ở áp suất phản ứng thấp.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Thể phức hợp chứa RU, nền mang, và hợp chất amit kim loại, trong đó:

nền mang là ít nhất một oxit kim loại được lựa chọn từ nhóm gồm có ZrO_2 , TiO_2 , CeO_2 , và MgO , và

hợp chất amit kim loại là $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$.

2. Thể phức hợp theo điểm 1, trong đó thể phức hợp có diện tích bề mặt riêng BET là $10 \text{ m}^2/\text{g}$ hoặc lớn hơn.

3. Chất xúc tác mang kim loại chứa thể phức hợp theo điểm 1.

4. Chất xúc tác tổng hợp amoniac chứa thể phức hợp theo điểm 1.

5. Phương pháp sản xuất thể phức hợp theo điểm 1, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

trộn nguồn nguyên tử kim loại gồm Ca, nền mang mà là ít nhất một oxit kim loại được lựa chọn từ nhóm gồm có ZrO_2 , TiO_2 , CeO_2 , và MgO , và amoniac lỏng,

cho nguồn nguyên tử kim loại phản ứng với amoniac lỏng để tạo ra nền mang mang amit kim loại gồm hợp chất amit kim loại mà là $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ trên nền mang, và

mang Ru trên nền mang mang amit kim loại.

6. Phương pháp sản xuất thể phức hợp theo điểm 5, trong đó bước mang Ru trên nền mang mang amit kim loại bao gồm:

mang nguyên liệu thô Ru trên nền mang mang amit kim loại, và

làm lắng tụ Ru bằng cách phân hủy nhiệt nguyên liệu thô Ru.

7. Phương pháp tổng hợp amoniac bao gồm bước cho khí chứa nitơ và khí chứa hydro tiếp xúc với chất xúc tác tổng hợp amoniac theo điểm 4 để tổng hợp amoniac.

8. Phương pháp tổng hợp amoniac theo điểm 7, trong đó nhiệt độ tại đó chất xúc

tác tổng hợp amoniac được cho tiếp xúc với chất xúc tác tổng hợp amoniac là 100°C hoặc cao hơn và 600°C hoặc thấp hơn.

9. Phương pháp tổng hợp amoniac theo điểm 7, trong đó áp suất khí cho tiếp xúc với chất xúc tác tổng hợp amoniac là 10 kPa hoặc cao hơn và 20 MPa hoặc thấp hơn.

FIG. 1

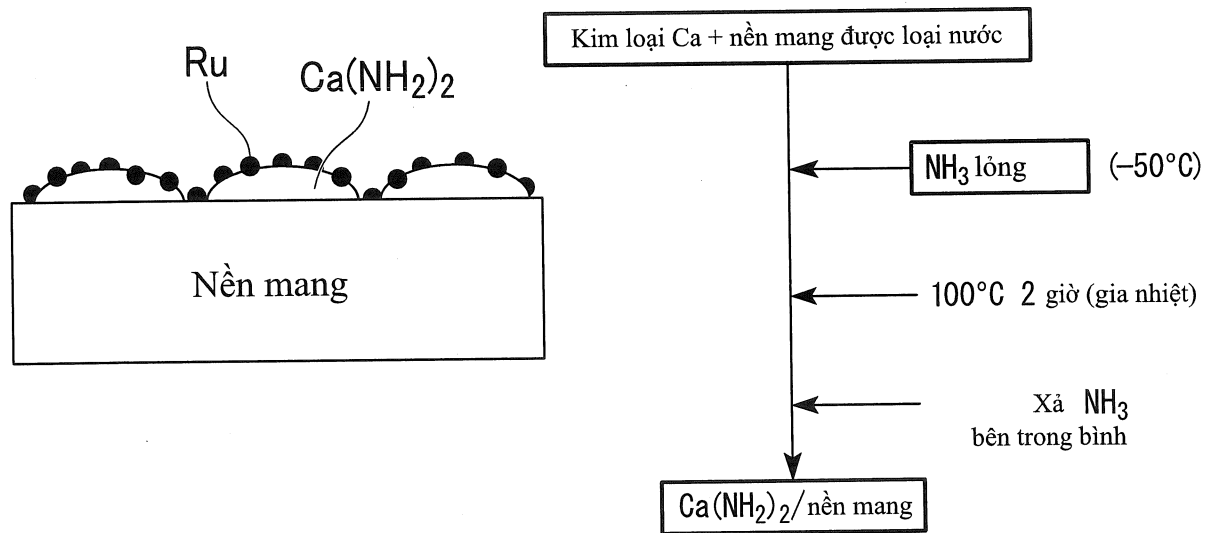


FIG. 2

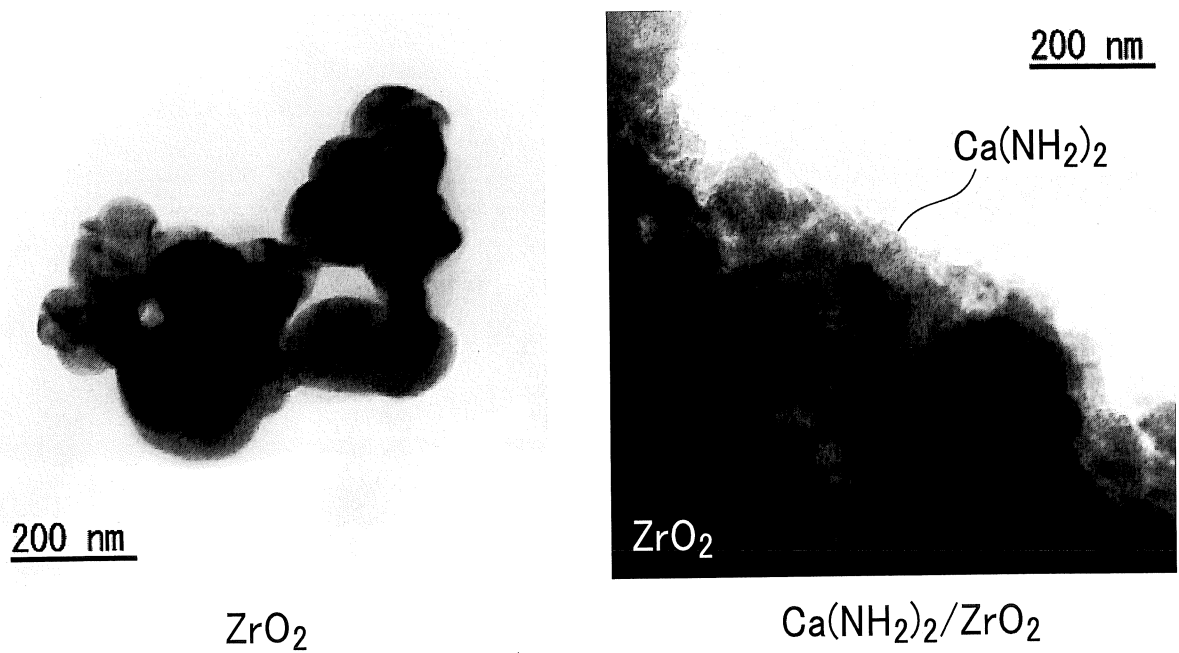


FIG. 3

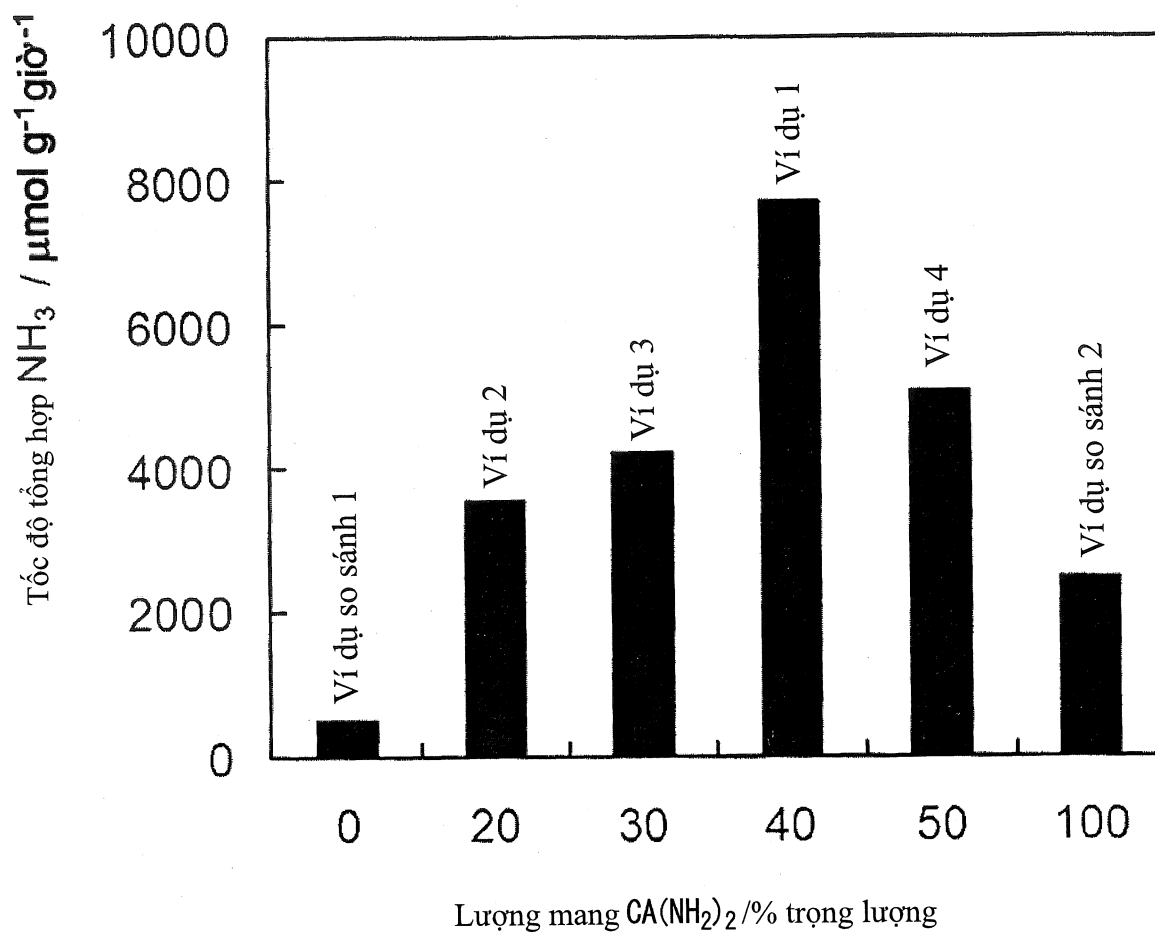


FIG. 4

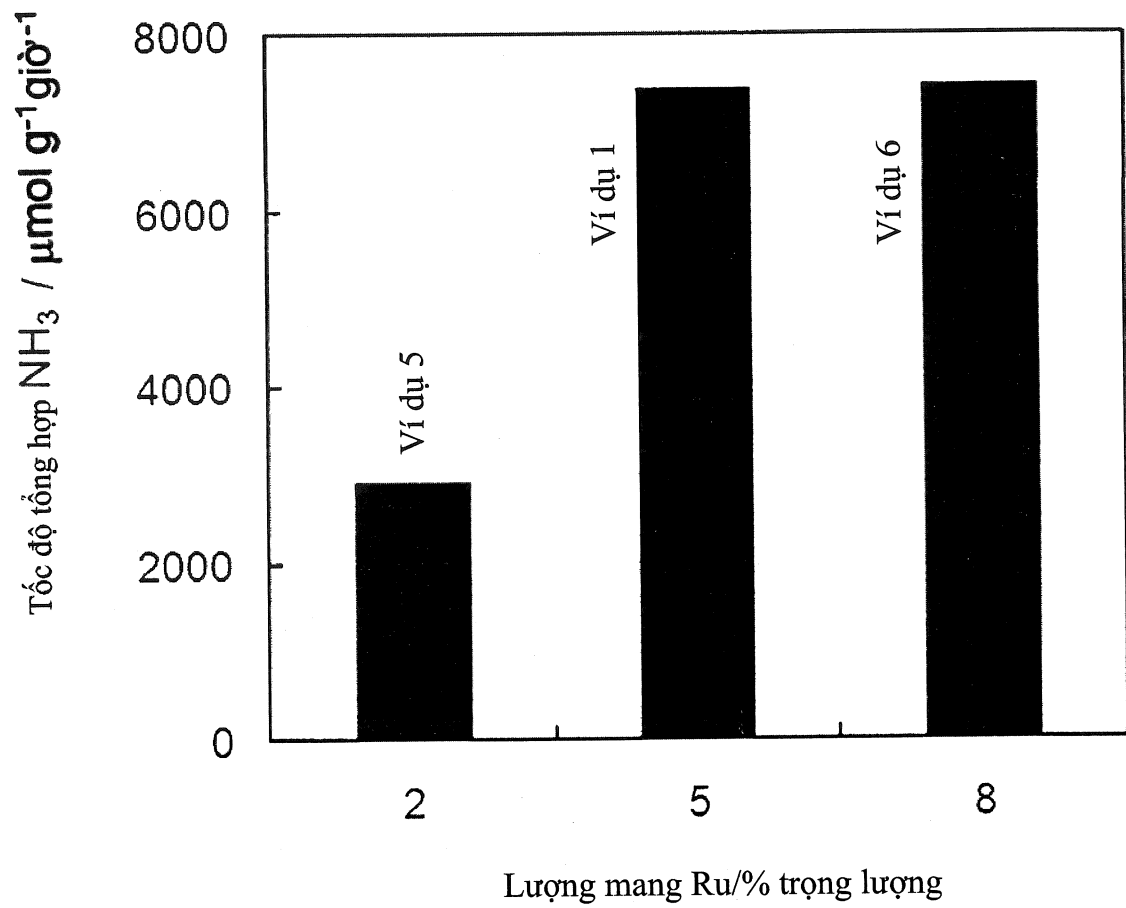


FIG. 5

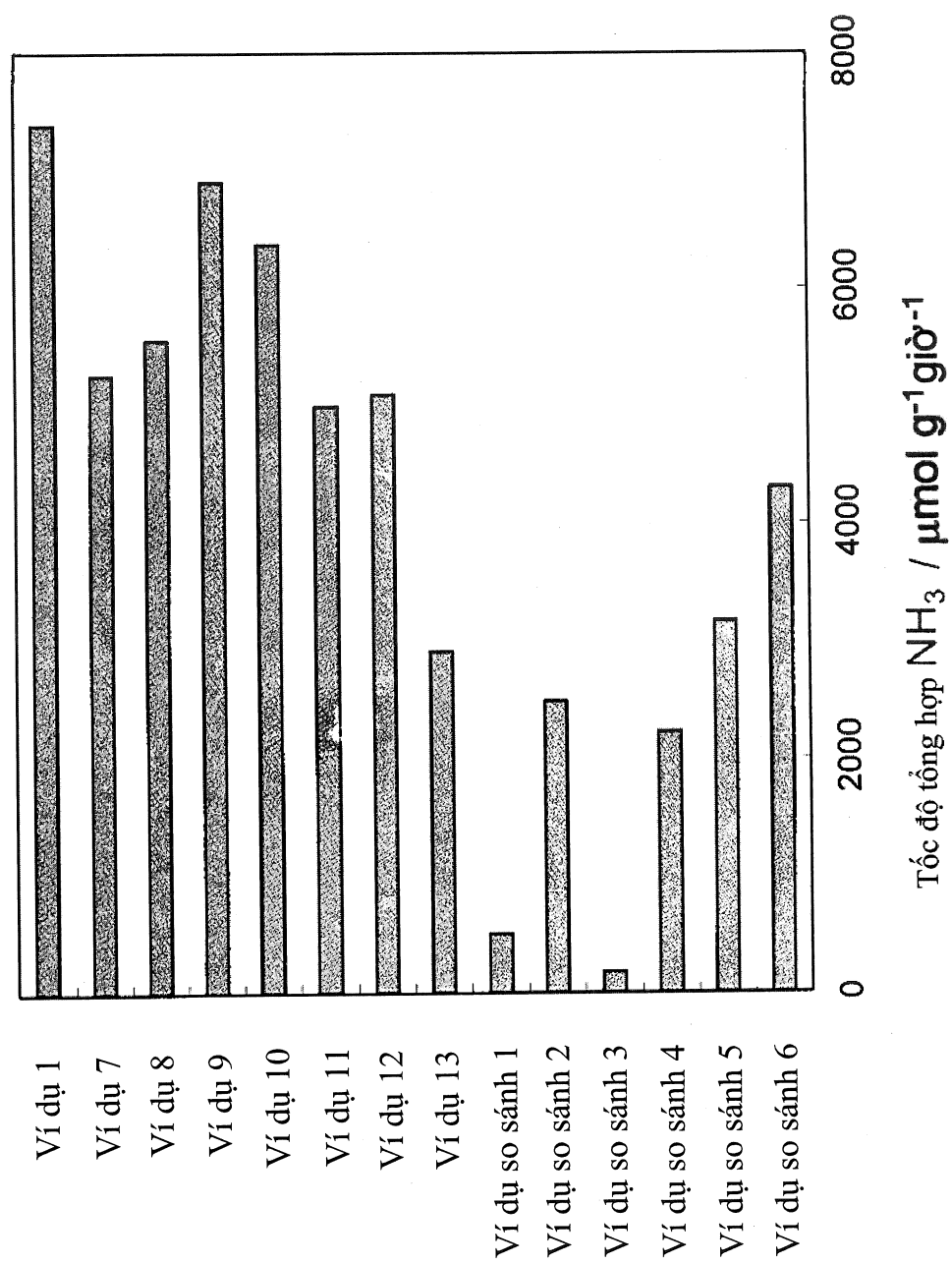


FIG. 6

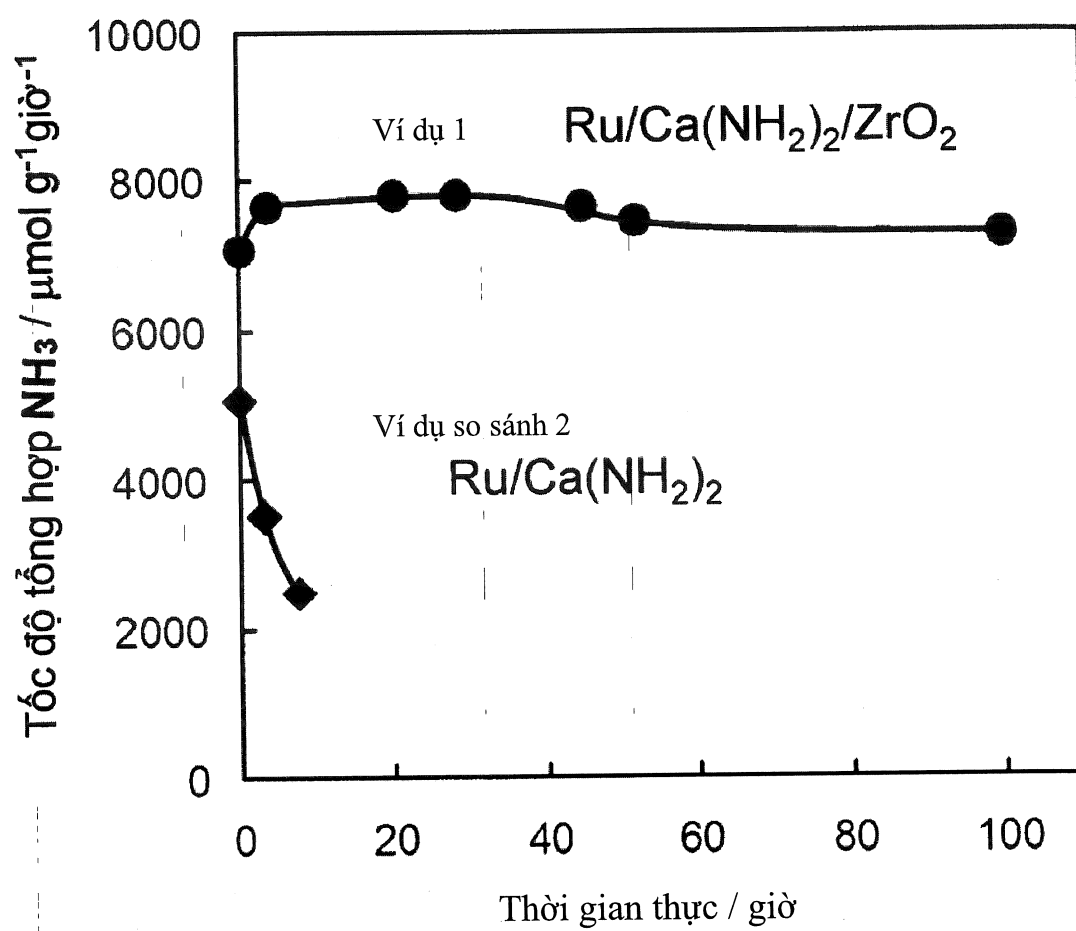


FIG. 7

