



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113747972 A

(43) 申请公布日 2021. 12. 03

(21) 申请号 202080027526.2

(22) 申请日 2020.03.05

(30) 优先权数据

2019900709 2019.03.05 AU

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.10.09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/AU2020/050206 2020.03.05

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/176944 EN 2020.09.10

(71) 申请人 联邦科学和工业研究组织

地址 澳大利亚澳大利亚首都直辖区

(72) 发明人 S·S·奇德亿 D·F·肯尼迪

A·P·库尔卡尼 D·亚历山大

K·法姆 G·M·鲍尔

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所

有限公司 11038

代理人 李跃龙

(51) Int.Cl.

B01J 29/03 (2006.01)

C01C 1/04 (2006.01)

B01J 23/46 (2006.01)

B01D 53/22 (2006.01)

B01D 71/02 (2006.01)

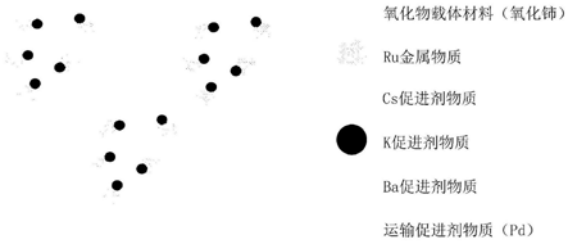
权利要求书4页 说明书28页 附图9页

(54) 发明名称

钌促催化剂组合物

(57) 摘要

本发明涉及钌促催化剂组合物。钌促催化剂组合物包含：钌金属物质；氧化物载体材料；和促进剂物质，其独立地选自以下组成的组：La、Rb、Y、Yb、K、Cs和Ba或其氢氧化物、硝酸盐或氧化物。本发明还涉及各种方法、工艺、系统、膜和/或反应器，其可以在例如氨合成中利用钌促催化剂组合物。



1. 一种催化剂组合物,其包含:钕金属物质;氧化物载体材料;和一种或多种催化促进剂物质,其各自独立地选自由以下组成的组:La、Rb、Y、Yb、K、Cs和Ba或其氢氧化物、硝酸盐或氧化物。

2. 如权利要求1所述的催化剂组合物,其中提供至少两种催化促进剂物质,所述催化促进剂物质各自独立地选自由以下组成的组:La、Rb、Y、Yb、K、Cs和Ba或其氢氧化物、硝酸盐或氧化物。

3. 如权利要求1或2所述的催化剂组合物,其中提供至少三种催化促进剂物质,所述催化促进剂物质各自独立地选自由以下组成的组:La、Rb、Y、Yb、K、Cs和Ba或其氢氧化物、硝酸盐或氧化物。

4. 如权利要求1至3中任一项所述的催化剂组合物,其中所述催化促进剂物质各自独立地选自由以下组成的组:K、Cs和Ba或其氢氧化物、硝酸盐或氧化物。

5. 如权利要求1至4中任一项所述的催化剂组合物,其中所述氧化物载体材料选自由以下组成的组:氧化镁、氧化铈、氧化硅、氧化锆、氧化钛、氧化铝和其任何组合。

6. 如权利要求1至5中任一项所述的催化剂组合物,其中所述氧化物载体材料是氧化铈。

7. 如权利要求1至6中任一项所述的催化剂组合物,其中所述氧化物载体材料包含所述钕金属物质。

8. 如权利要求1至7中任一项所述的催化剂组合物,其中所述氧化物载体材料和钕金属物质中的至少一种包含所述催化促进剂物质。

9. 如权利要求1至8中任一项所述的催化剂组合物,其中所述氧化物载体材料是多个颗粒的形式。

10. 如权利要求1至9中任一项所述的催化剂组合物,其中所述催化剂组合物包含一种或多种催化剂混合颗粒,其中每个催化剂混合颗粒包含氧化物载体颗粒,所述氧化物载体颗粒包含一种或多种钕金属颗粒和一种或多种催化促进剂物质。

11. 如权利要求1至10中任一项所述的催化剂组合物,其中所述催化剂组合物包含一种或多种催化剂混合颗粒,其中每个催化剂混合颗粒包含氧化物载体颗粒,所述氧化物载体颗粒包含一种或多种钕金属颗粒和两种或多种催化促进剂物质。

12. 如权利要求1至11中任一项所述的催化剂组合物,其中所述催化剂组合物包含一种或多种催化剂混合颗粒,其中每个催化剂混合颗粒包含氧化物载体颗粒,所述氧化物载体颗粒包含一种或多种钕金属颗粒和三种或多种催化促进剂物质。

13. 如权利要求10至12中任一项所述的催化剂组合物,其中每个催化剂混合颗粒包含氧化铈载体颗粒,所述氧化铈载体颗粒包含一种或多种钕金属颗粒和催化促进剂物质,所述催化促进剂物质独立地选自K、Cs和Ba的或其氢氧化物、硝酸盐或氧化物。

14. 如权利要求1至13中任一项所述的催化剂组合物,其中所述催化促进剂物质与所述钕金属颗粒接触或紧邻。

15. 如权利要求1至14中任一项所述的催化剂组合物,其中所述氧化物载体材料具有从约5nm至约10 μ m的平均粒度。

16. 如权利要求1至15中任一项所述的催化剂组合物,其中所述氧化物载体材料具有约10nm至约50nm的平均粒度。

17. 如权利要求1至16中任一项所述的催化剂组合物, 其中所述钌金属物质以与氧化物载体材料的重量相比约1至15wt%的量提供在所述氧化物载体材料上。

18. 如权利要求1至17中任一项所述的催化剂组合物, 其中所述钌金属物质以与氧化物载体材料的重量相比约5至10wt%的量提供在所述氧化物载体材料上。

19. 如权利要求1至18中任一项所述的催化剂组合物, 其中所述促进剂物质与所述钌金属物质的摩尔比在约1:10至约1:1之间。

20. 如权利要求1至19中任一项所述的催化剂组合物, 其中所述促进剂物质与所述钌金属物质的摩尔比在约1:2至约2:3之间。

21. 如权利要求1至20中任一项所述的催化剂组合物, 其中所述钌金属物质是钌金属纳米颗粒。

22. 如权利要求21所述的催化剂组合物, 其中所述钌金属纳米颗粒具有约1nm至约30nm的平均粒度。

23. 如权利要求1至22中任一项所述的催化剂组合物, 其中所述催化剂组合物进一步包含运输促进剂物质。

24. 如权利要求23所述的催化剂组合物, 其中所述运输促进剂物质包含选自以下组成的组的金属物质: 钼、钨、铁、钴、硼、铬、钽、钨、钼、铂、镍和其组合。

25. 如权利要求23或权利要求24所述的催化剂组合物, 其中所述运输促进剂物质是钨金属物质。

26. 如权利要求25所述的催化剂, 其中所述催化物质是氧化钨。

27. 如权利要求23至26中任一项所述的催化剂组合物, 其中所述运输促进剂物质为与至少一种颗粒接触和/或紧邻的多个颗粒的形式, 所述颗粒选自自由以下组成的组: 钌金属颗粒、催化促进剂物质颗粒和氧化物载体材料颗粒。

28. 一种由氮可渗透材料形成的氮物质选择性可渗透固体膜 (NSPM), 其中所述膜在其至少一侧上包含涂层, 所述涂层包含根据权利要求1至27中任一项所述的催化剂组合物。

29. 一种由氢可渗透材料形成的氢物质选择性可渗透固体膜 (HSPM), 其中所述膜在其至少一侧上包含涂层, 所述涂层包含根据权利要求1至27中任一项所述的催化剂组合物。

30. 一种由氮和氢源合成氨的方法, 所述方法包括使用根据权利要求28所述的NSPM或根据权利要求29所述的HSPM。

31. 如权利要求1至27中任一项所述的催化剂组合物用于催化氨合成的用途。

32. 一种用于通过至少第一反应物与第二反应物的反应来合成产物的反应器, 所述反应器包括:

第一腔室部分和第二腔室部分, 所述第一腔室部分和第二腔室部分由根据权利要求28或29所述的氮或氢物质选择性可渗透固体膜 (NSPM或HSPM) 隔开, 并且所述第一腔室部分和第二腔室部分被配置成提供所述膜在所述第一腔室部分中的氮或氢物质接收侧和所述膜在所述第二腔室部分中的产物合成侧;

第一反应物入口, 其用于将氢物质的第一反应物源供应到第一腔室部分;

第二反应物入口, 其用于将第二反应物源供应到所述第二腔室部分; 和

用于获得所述反应的至少一种产物的第一出口。

33. 一种用于通过包含氮或氢物质的至少第一反应物与第二反应物的反应来合成产物

的系统,所述系统包括:

根据权利要求32所述的反应器;以及

控制装置,其控制产物合成侧的氮或氢的浓度或分压低于所述氮或氢物质接收侧,从而实现氮或氢物质通过膜迁移至所述产物合成侧,以与所述第二反应物反应形成所述产物。

34.一种用于通过包含氮或氢物质的至少第一反应物与第二反应物的反应来合成产物的工艺,所述工艺包括:

(i) 提供根据权利要求28或29所述的氮或氢物质选择性可渗透固体膜(NSPM或HSPM),其分别具有氮或氢物质接收侧和产物合成侧;

(ii) 在所述氮或氢物质接收侧分别提供氮或氢物质源;

(iii) 在所述产物合成侧提供第二反应物源;

(iv) 分别提供跨NSPM或HSPM的氮或氢物质源的浓度梯度或分压差,使得所述产物合成侧的氮或氢的浓度低于所述氮或氢物质接收侧,从而分别影响氮或氢物质通过NSPM或HSPM的迁移,用于作为所述第一反应物与所述第二反应物在所述产物合成侧的表面处或附近反应。

35.一种用于制备钌促催化剂的工艺,所述工艺包括以下步骤:

i) 提供极性溶剂体系,其包含负载在颗粒材料上的钌;和一种或多种催化促进剂物质,其各自独立地选自由以下组成的组:La、Rb、Y、Yb、K、Cs和Ba或其氢氧化物、硝酸盐或氧化物;和

ii) 除去所述极性溶剂体系以获得所述钌促催化剂。

36.如权利要求35所述的工艺,其中在步骤i)中,负载在颗粒材料上的钌作为在所述极性溶剂体系中的悬浮液提供,并且其中一种或多种催化促进剂物质溶解在所述极性溶剂体系中。

37.如权利要求35或权利要求36所述的工艺,其中在步骤i)中,将两种或更多种催化促进剂物质溶解在所述极性溶剂体系中。

38.如权利要求35至37中任一项所述的工艺,其中在步骤i)中,将三种或更多种催化促进剂物质溶解在所述极性溶剂体系中。

39.如权利要求35至38中任一项所述的工艺,其中在步骤i)中,负载在颗粒材料上的钌作为多个单独的氧化物载体颗粒提供,并且其中每个单独的氧化物载体颗粒包含分散在其上的多个钌颗粒。

40.如权利要求35至39中任一项所述的工艺,其中在步骤i)中,所述极性溶剂体系是水性溶剂体系。

41.如权利要求35至40中任一项所述的工艺,其中步骤i)进一步包括搅拌和/或超声处理。

42.如权利要求35至41中任一项所述的工艺,进一步包括制备负载在颗粒材料上的钌的现有工艺,包括以下步骤:

a.提供多个单独的氧化物载体颗粒作为在包含钌前体的有机溶剂体系中的悬浮液;

b.除去所述有机溶剂体系以提供固体组合物;和

c.加热所述固体组合物以提供负载在颗粒材料上的钌。

43. 如权利要求42所述的工艺,其中步骤a)中的所述钨前体是可溶于所述有机溶剂体系的羰基钨化合物。

44. 根据权利要求35至43中任一项所述的工艺,其中所述钨促催化剂作为多个单独的氧化物载体颗粒获得,所述氧化物载体颗粒各自包含分散在其上的多个颗粒,所述多个颗粒包含钨颗粒和一种或多种催化促进剂物质颗粒。

45. 一种通过根据权利要求35至44中任一项所述的工艺制备的钨促催化剂。

钕促催化剂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及钕促催化剂组合物。本发明还涉及各种方法、工艺、系统、膜和/或反应器,其可以在例如氨合成中利用钕促催化剂组合物。

背景技术

[0002] 氨是世界上生产和消耗最多的化学品之一。每年生产出超过十亿吨的氨,约占世界能耗的2%。氨主要用于肥料工业(>80%)和工业过程(20%)作为氮源。氨可用于生产许多其他重要的化学品,例如聚合物、模具和炸药。

[0003] 目前通过哈伯-博施(Haber-Bosch)工艺生产氨,Haber-Bosch工艺是需要氢气和氮气在铁基催化剂(如氧化铁)上在高温(高达500℃)高压(高达300巴)下反应(即 $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$)的耗能工艺。该反应是放热的并且具有负熵变化,其需要高温(动力学)和高压以使反应以合理的速率进行,并且在每个阶段仅存在10-15%的反应物转化率。因此,该步骤重复数次。通过该途径的总能耗非常高,为9500kwh/吨产生氨(如果通过电解而不是通过天然气重整产生 H_2 ,则为12000kwh/吨)。

[0004] 生产氨的其他方法包括基于电化学的工艺。与Haber-Bosch工艺相比,用于生产氨的电化学路线可以节省能耗的20%以上,但仍然需要相对较高的能量输入,并且转化率也较低。氢可以来源于天然气重整、水的电解,或者可以通过水的电解或诸如乙醇的有机溶剂的分解而原位产生。该工艺可以在环境条件下或在更高的温度下进行,这取决于所使用的电解质材料的类型。

[0005] 铁基催化剂,如氧化铁,目前用于Haber-Bosch工艺。然而,铁基催化剂需要苛刻的条件,如高温(高达500℃)和高压(高达300巴)才能工作。因此,需要找到可用于氨合成工艺的替代催化剂组合物,其可以降低工艺条件的苛刻度,降低每单位生成氨的能耗和/或提高氨转化率。

[0006] 其他工业上重要的化学工艺包括由氧气和氢气合成过氧化氢,以及由一氧化碳或二氧化碳和氢气合成烃。这样的工艺通常涉及在高温和高压下操作的催化反应,或者也需要高能量输入的直接或间接电化学工艺。目前工业过程能量密集,效率低,能源回收利用差。因此,还需要鉴定可用于以降低的能量输入大规模合成产物的工艺中的替代催化剂组合物。

[0007] 本说明书中已经包括的对文献、法案、材料、装置、文章等的任何讨论不应被视为承认任何或所有这些内容形成现有技术基础的一部分,或者是与本发明相关的领域中的公知常识,因为其在所附权利要求的每一项的优先权日之前存在。

发明内容

[0008] 本申请人已经开发了各种钕促催化剂组合物,其有效地用于氨合成。所述钕促催化剂组合物包含钕金属物质、氧化物载体材料和一种或多种选择的催化促进剂物质。所述催化促进剂物质可独立地选自由以下组成的组:La、Rb、Y、Yb、K、Cs和Ba或其氢氧化物、硝酸

盐或氧化物。本发明还涉及各种方法、工艺、系统、膜和/或反应器,其可以利用钕促催化剂组合物。

[0009] 在一个方面,提供了一种催化剂组合物,其包含:钕金属物质;氧化物载体材料;和一种或多种催化促进剂物质,其各自独立地选自由以下组成的组:La、Rb、Y、Yb、K、Cs和Ba或其氢氧化物、硝酸盐或氧化物。

[0010] 在一个实施方案中,催化剂组合物进一步包含或由其组成:两种或多种催化促进剂物质,其各自独立地选自由以下组成的组:La、Rb、Y、Yb、K、Cs和Ba或其氢氧化物、硝酸盐或氧化物。在另一个实施方案中,催化剂组合物进一步包含或由其组成:三种或多种催化促进剂物质,其独立地选自由以下组成的组:La、Rb、Y、Yb、K、Cs和Ba或其氢氧化物、硝酸盐或氧化物。

[0011] 在另一个实施方案中,催化促进剂物质各自可独立地选自由以下组成的组:K、Cs和Ba或其氢氧化物、硝酸盐或氧化物。

[0012] 在另一个实施方案中,催化剂组合物可以进一步包含或由其组成:运输促进剂物质,例如钯金属颗粒或其前体。

[0013] 在另一个实施方案中,氧化物载体材料选自由以下组成的组:氧化镁、氧化铈、氧化硅、氧化锆、氧化钛、和氧化铝和其任何组合。在另一个实施方案中,氧化物载体材料选自氧化镁、氧化铈、氧化硅、氧化锆、氧化钛、或氧化铝中的一种。在另一个实施方案中,氧化物载体材料是氧化镁或氧化铈。在另一个实施方案中,氧化物载体材料是氧化铈。在另一个实施方案中,氧化物载体材料包含钕金属物质。氧化物载体材料或钕金属物质可包含催化促进剂物质。氧化物载体材料和/或催化剂组合物可包含运输促进剂物质。在另一个实施方案中,氧化物载体材料为多个颗粒的形式。每个氧化物载体颗粒可以进一步包含或由其组成:钕金属物质、一种或多种催化促进剂物质和任选的运输促进剂物质。钕金属物质、一种或多种催化促进剂物质和任选的运输促进剂物质可以作为颗粒存在于氧化物载体颗粒上。这些颗粒也被称为“混合颗粒”,并在下面的各种其他实施方案和实施例中描述。

[0014] 在一些实施方案中,催化剂组合物可以包含一种或多种催化剂混合颗粒。每个催化剂混合颗粒可以包含氧化物载体颗粒,所述氧化物载体颗粒包含一种或多种钕金属颗粒和一种或多种催化促进剂物质,例如两种或更多种或三种或更多种催化促进剂物质。在一些实施方案中,每个催化剂混合颗粒可以包含氧化铈载体颗粒,所述氧化铈载体颗粒包含一种或多种钕金属颗粒和一种或多种催化促进剂物质,所述催化促进剂物质独立地选自K、Cs和Ba的或其氢氧化物、硝酸盐或氧化物。在一些实施方案中,每个催化剂混合颗粒可以包含氧化铈载体颗粒,所述氧化铈载体颗粒包含一种或多种钕金属颗粒和两种或更多种催化促进剂物质,所述催化促进剂物质独立地选自K、Cs和Ba的或其氢氧化物、硝酸盐或氧化物。在一些实施方案中,每个催化剂混合颗粒可以包含氧化铈载体颗粒,所述氧化铈载体颗粒包含一种或多种钕金属颗粒和三种或更多种催化促进剂物质,所述催化促进剂物质独立地选自K、Cs和Ba的或其氢氧化物、硝酸盐或氧化物。

[0015] 在另一个实施方案中,催化促进剂物质与钕金属颗粒接触和/或紧邻。

[0016] 氧化物载体材料可以具有从约5nm至约10 μ m、例如从约5nm至约100nm或10nm至约50nm的平均粒度。

[0017] 在另一个实施方案中,钕金属物质以相对于氧化物载体材料的重量约1至15wt%、

例如相对于氧化物载体材料的重量约5至10wt%的量提供在氧化物载体材料上。

[0018] 在另一个实施方案中,促进剂物质与钌金属物质的摩尔比为介于约1:10至10:1之间,例如约1:10至约1:1之间或约1:2至约2:3之间。

[0019] 在另一个实施方案中,钕金属物质为钕金属纳米颗粒的形式。钕金属纳米颗粒可以具有约1nm至约30nm的平均粒度。

[0020] 在另一个实施方案中,催化剂组合物进一步包含运输促进剂物质或由运输促进剂物质组成。所述运输促进剂物质包含选自以下组成的组的金属物质:钼、钨、铁、钴、硼、铬、钽、钨、钼、铂、镍和其组合。在另一个实施方案中,运输促进剂物质是钼金属物质。所述运输促进剂物质可以是金属前体物质,例如氧化钼。所述运输促进剂物质可以作为离散颗粒存在于所述催化剂组合物中和/或存在于所述氧化物载体材料(例如氧化物载体颗粒)上。所述运输促进剂类可以以多个颗粒的形式提供。

[0021] 在另一方面,提供了如本文所述的根据任何实施方案或其实施例的催化剂组合物用于催化氨的合成的用途。

[0022] 在另一方面中,提供一种用于合成氨的方法,所述方法包含使用如本文中所描述的根据任何实施方案或其实施例的催化剂组合物。

[0023] 在另一方面中,提供一种由氮可渗透材料形成的氮物质选择性可渗透固体膜(NSPM),其中所述膜在其至少一个侧面上包含涂层,所述涂层包含如本文所描述的根据其任何实施方案或实施例的催化剂组合物。

[0024] 在另一方面中,提供一种由氢可渗透材料形成的氢物质选择性可渗透固体膜(HSPM),其中所述膜在其至少一侧上包含涂层,所述涂层包含如本文所描述的根据其任何实施方案或实施例的催化剂组合物。

[0025] 在另一方面,提供了包含如本文所述的根据任何实施方案或其实施例的催化剂组合物的NSPM或HSPM膜在氨合成中的用途。

[0026] 在另一方面,提供了一种合成氨的方法,所述方法包括根据本文所述的任何实施方案或实施例所述的NSPM或HSPM膜。

[0027] 在另一方面,提供了用于通过至少第一反应物与第二反应物的反应来合成产物的反应器,所述反应器包括:

[0028] 第一腔室部分和第二腔室部分,所述第一腔室部分和第二腔室部分由根据本文所述的任何实施方案或其实施例的氮或氢物质选择性可渗透固体膜(NSPM或HSPM)隔开,并且所述第一腔室部分和第二腔室部分配置成提供所述膜在所述第一腔室部分中的氮或氢物质接收侧和所述膜在所述第二腔室部分中的产物合成侧;

[0029] 第一反应物入口,其用于将氢物质的第一反应物源供应到第一腔室部分;

[0030] 第二反应物入口,其用于将第二反应物源供应到所述第二腔室部分;和

[0031] 用于获得所述反应的至少一种产物的第一出口。

[0032] 在另一方面中,提供一种用于通过包含氮或氢物质的至少第一反应物与第二反应物的反应来合成产物的系统,所述系统包含:

[0033] 根据本文所述的任何实施方案或其实施例的反应器;和

[0034] 控制装置,其控制产物合成侧的氮或氢的浓度或分压低于所述氮或氢物质接收侧,从而实现氮或氢物质通过膜迁移至所述产物合成侧,以与所述第二反应物反应形成所

述产物。

[0035] 在另一方面,提供了通过使至少包含氮或氢物质的第一反应物与第二反应物反应来合成产物的工艺,所述工艺包括:

[0036] (i) 提供根据本文所述的任何实施方案或实施例的氮或氢物质选择性可渗透固体膜(NSPM或HSPM),其分别具有氮或氢物质接收侧和产物合成侧;

[0037] (ii) 在所述氮或氢物质接收侧分别提供氮或氢物质源;

[0038] (iii) 在所述产物合成侧提供第二反应物源;

[0039] (iv) 分别提供跨NSPM或HSPM的氮或氢物质源的浓度梯度或分压差,使得所述产物合成侧的氮或氢的浓度低于所述氮或氢物质接收侧,从而分别影响氮或氢物质通过NSPM或HSPM的迁移,用于作为所述第一反应物与所述第二反应物在所述产物合成侧的表面处或附近反应。

[0040] 在另一方面,提供了制备钌促催化剂的工艺,所述工艺包括以下步骤:

[0041] i) 提供极性溶剂体系,其包含负载在颗粒材料上的钌;和一种或多种催化促进剂物质,其各自独立地选自由以下组成的组:La、Rb、Y、Yb、K、Cs和Ba或其氢氧化物、硝酸盐或氧化物;和

[0042] ii) 除去所述极性溶剂体系以获得所述钌促催化剂。

[0043] 在另一方面,提供了通过如本文所述的根据其任何实施方案或实施例的工艺制备的钌促催化剂。

[0044] 应当理解,如上所述的用于催化剂组合物的任何一个或多个实施方案和实施例也可应用于本文所述的膜、反应器、系统、工艺、用途或方法。除非另有特别说明,否则本文中的任何实施方案应被视为比照适用于任何其他实施方案。

[0045] 本发明的范围不受这里描述的特定实施方案的限制,这里描述的特定实施例仅用于示例的目的。如本文所述,功能上等同的产品、组合物和方法显然在本发明的范围内。

[0046] 应当理解,在本文所述的一些方面、实施方案或实施例中鉴定的钌催化剂组合物、方法、工艺、膜、反应器或其系统的一些特征在本文所述的所有方面、实施方案或实施例中可能不是必需的,并且本说明书将在本文的上下文中阅读。还将理解的是,在各个方面,实施方案或实施例中,方法或工艺步骤的顺序可以不是必要的并且可以变化。

附图说明

[0047] 现在将仅通过示例的方式参考附图进一步描述和说明本发明的特定实施方案,其中:

[0048] 图1a提供了根据本发明的一个实施方案的催化剂组合物的示意图,其中催化剂组合物包含氧化物载体材料(氧化钽)、Ru金属物质、Cs、K和Ba促进剂物质、和运输促进剂物质(Pd)。

[0049] 图1b提供了根据本发明的一个实施方案的氧化物载体材料的表面的示意图,其中钌金属物质位于氧化物载体材料的表面上,并且催化促进剂物质位于与钌金属物质的界面处的氧化物载体材料的表面上和/或钌金属物质的表面上。

[0050] 图1c提供了根据如图1a和1b所示的本发明的一个实施方案的负载在颗粒氧化物载体上的三重促进的钌催化剂的示意图,其位于氢物质可渗透膜表面。

[0051] 图2a提供了涂覆有根据本发明的一个实施方案的催化剂组合物的钌膜的扫描电子显微 (SEM) 图像,所述催化剂组合合物包含氧化物载体材料(氧化铈)、Ru金属物质和Cs、K和Ba促进剂物质。

[0052] 图2b提供了在SEM图像的点1取得的能量色散谱 (EDS) 图,突出显示了根据本发明的一个实施方案的涂覆膜的元素组成。

[0053] 图3示出根据本发明的一些实施方案的包含氧化物载体材料、Ru金属物质和促进剂物质的各种氨合成催化剂组合物 (M4、M5和M6) 的性能。

[0054] 图4展示了根据本发明的一个实施方案的三重促进的氨合成催化剂组合物 (M4) 随时间 (三个循环) 的性能。

[0055] 图5展示了根据本发明的一个实施方案的单促进的氨合成催化剂组合物随时间 (三个循环) 的性能。

[0056] 图6示出了根据本发明的一些实施方案的三种氨合成催化剂组合物 (M4、M5和M6) 在不同温度和反应时间下在100 μ m厚的Pd膜上的合成速率和% H_2 转化率。

[0057] 图7示出了在500 $^{\circ}$ C和11巴下测量的根据本发明的一个实施方案的氨合成催化剂组合物 (M4) 的合成速率。

[0058] 图8a示出根据本发明的一个实施方案的氨合成催化剂组合物在450 $^{\circ}$ C下使用9天之前和之后的钌 (Ru) 的能量色散谱 (EDS) 图。

[0059] 图8b示出了图8a中未使用的和使用过的氨合成催化剂组合物的重叠X射线衍射 (XRD) 谱。

[0060] 图9示出了在使用100 μ m和25 μ m厚的Pd膜的不同压力下,压力对根据本发明的一个实施方案的氨合成催化剂组合物 (M4) 的合成速率和转化率的影响。

[0061] 图10a、10b和10c提供了使用根据本发明的一些实施方案的促进剂B/Cs/K (0.3:0.3:0.3) 的组合在Ru 10%上的一系列不同载体的 H_2 转化率。

[0062] 图11示出了向根据本发明的一个实施方案的M4催化剂 (钌-氧化铈促进剂组合物) 添加Pd (作为氢输送材料) 对氨合成速率和作为合成侧压力的函数的氢转化率的影响。

[0063] 图12示出了使用根据本发明的一个实施例的实施例1中所述的合成方法为M4催化剂制备的原样的扫描透射电子显微镜 (STEM) 图像和元素作图。用STEM的大角度环形暗场 (HAADF) 成像模式获得元素图。

具体实施方式

[0064] 在以下各种非限制性实施方案中描述了本发明内容,其涉及进行研究以鉴定替代的催化剂组合物。还描述了包含替代催化剂组合物的催化剂组合物、膜、反应器、系统和工艺的另外的非限制性实施方案。已经令人惊奇地发现,如本文所述的包含钌金属物质和促进剂物质的催化剂组合物提供用于由氢和氮源合成诸如氨的产物的一种或多种优点。

[0065] 此外,还开发了使用包含钌催化剂组合物的选择性可渗透固体膜合成产物的改进工艺。已经令人惊奇地发现,在如本文所述的产物合成侧在用催化剂组合物表面改性的氮或氢物质选择性渗透膜 (NSPM或HSPM) 上施加压差提供了用于由氢和氮源合成诸如氨的产物的一种或多种优点。该工艺在较低压力和不施加任何电能的情况下也可以是有效的。因此,根据至少一些实施方案的本文所述的工艺可提供用于生产或合成工业化学品的较低能

量替代方案,所述工业化学品目前通过使用高温和高压的相对高能量的工艺生产。

[0066] 关于氨生产,可以通过根据如在此描述的至少一些实施方案或实施例的催化剂组合物来提供以下优点中的一个或多个:

[0067] • 在较不苛刻的工艺条件下相对于能量输入增加的效率和更高的转化率;

[0068] • 氢可以来源于天然气重整、煤气化、生物质或通过水电解;

[0069] • 含有如 CO_2 的气体的氢原料可用于氨合成而不需要进一步的气体净化;

[0070] • 在控制通过膜的氢通量(温度、膜类型和厚度,以及膜上的压差)方面可以实现灵活性,以实现提高的氢转化率;

[0071] • 压力驱动和低压差操作提供比当前能量密集工艺相对低的能量替代;

[0072] • 通过在根据该工艺的膜反应器中集成水煤气变换反应($\text{H}_2\text{O}+\text{CO}=\text{H}_2+\text{CO}_2$),氢气/ CO_2 气体分离工艺,与从天然气重整器或水电解槽获得氢气相反,可以显著降低氢气原料成本。

[0073] 术语

[0074] 如本文所用,术语“HSPM”是指能允许氢物质迁移通过膜的氢物质选择性可渗透固体膜。

[0075] 如本文所用,术语“NSPM”是指可允许氮物质迁移通过膜的氮物质选择性可渗透固体膜。

[0076] 如本文所用,术语“移动氢物质”是指能够选择性迁移通过HSPM膜的一种或多种氢物质,如原子氢,其包括带正电荷或负电荷(氢化物)的氢物质。应当理解,“可移动氢物质”将取决于所选择的膜和所进行的工艺的类型。

[0077] 本文所用的术语“可移动氮物质”是指能够选择性迁移通过NSPM膜的一种或多种氮物质,如原子氮,其包括带正电荷或负电荷(氮化物)的氮物质。应当理解,“可移动的氮物质”将取决于所选择的膜和所进行的工艺的类型。

[0078] 与膜相关的术语“表面改性”、“表面改性的”或类似术语是指至少部分表面的改性或处理,以提供对反应物物质是多孔的并且包含多个包含钌金属物质的反应性位点的层,用于促进在层内反应物物质之间的反应。“表面改性”是例如在表面上产生三维层,所述三维层在其中包含可用于第一反应物与第二反应物之间的催化反应的实质性表面积。术语“反应位点”是指层内的多个位点,其中每个位点包含能够提供、传导或传输流动氢物质或流动氮物质的第一反应物的金属物质,并且还包含至少钌金属物质以促进层内第一和第二反应物之间的反应。

[0079] 这里使用的术语“粗糙化表面”或“粗糙化表面层”可以定义为表面斜度的微观变化。“粗糙化表面”或“粗糙化表面层”是这样的,使得该表面可以包括升高或降低的元件以及其间的空间,这些空间用于基本上增强该表面的表面积。

[0080] 在整个说明书中,单词“包含(comprise)”或诸如“包含(comprises)”或“包含(comprising)”的变体将被理解为暗示包括陈述的元素、整数或步骤,或元素、整数或步骤的组,但不排除任何其他元素、整数或步骤,或元素、整数或步骤的组。

[0081] 催化剂组合物

[0082] 本发明涉及钌基催化剂组合物。钌基催化剂组合物可以用于各种方法、工艺、可渗透膜、反应器和系统中,用于合成产物,例如氨合成。所述催化剂组合物包含钌金属物质、选

择的催化促进剂物质和载体材料。

[0083] 在一个实施方案中,提供了包含或由下述组成:钌金属物质;一种或多种催化促进剂物质;和氧化物载体材料,其中各催化促进剂物质独立地选自自由以下组成的组:La、Rb、Y、Yb、K、Cs和Ba或其氢氧化物、硝酸盐或氧化物。在另一个实施方案中,钌金属物质;两种或更多三种催化促进剂物质;和氧化物载体材料,其中各催化促进剂物质独立地选自自由以下组成的组:La、Rb、Y、Yb、K、Cs和Ba或其氢氧化物、硝酸盐或氧化物。在另一个实施方案中,提供了包含或由下述组成:钌金属物质;两种或更多种催化促进剂物质;和氧化物载体材料,其中各催化促进剂物质独立地选自自由以下组成的组:La、Rb、Y、Yb、K、Cs和Ba或其氢氧化物、硝酸盐或氧化物。

[0084] 在另一个实施方案中,提供了一种催化剂组合物,提供了包含或由下述组成:钌金属物质;一种或多种催化促进剂物质;氧化物载体材料;运输促进剂物质;和任选的添加剂,其中各催化促进剂物质独立地选自自由以下组成的组:La、Rb、Y、Yb、K、Cs和Ba或其氢氧化物、硝酸盐或氧化物。在另一个实施方案中,提供了一种催化剂组合物,提供了包含或由下述组成:钌金属物质;两种或更多种催化促进剂物质;氧化物载体材料;运输促进剂物质;和任选的添加剂,其中各催化促进剂物质独立地选自自由以下组成的组:La、Rb、Y、Yb、K、Cs和Ba或其氢氧化物、硝酸盐或氧化物。在另一个实施方案中,提供了一种催化剂组合物,提供了包含或由下述组成:钌金属物质;三种或多种催化促进剂物质;氧化物载体材料;运输促进剂物质;和任选的添加剂,其中各催化促进剂物质独立地选自自由以下组成的组:La、Rb、Y、Yb、K、Cs和Ba或其氢氧化物、硝酸盐或氧化物。

[0085] 催化剂组合物的进一步细节和实施方案描述如下:

[0086] 钌金属物质

[0087] 如本文所述,催化剂组合物包含钌金属物质。钌金属物质可以充当催化剂,例如可以促进氢插入或反应物(如分子氮)解离成原子氮,并且帮助产物(如氨)的形成。

[0088] 钌金属物质可以通过一种或多种钌基前体(也称为“钌前体”)的分解来制备。例如,钌金属物质可以通过使用一种或多种化合物生产,例如可能易于热分解的无机金属化合物和有机金属络合物,包括例如,十二羰基三钌 $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ 、二氯四(三苯基膦)钌(II) $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4]$ 、二氯三(三苯基膦)钌(II) $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ 、三(乙酰丙酮基)钌(III) $[\text{Ru}(\text{acac})_3]$ 、二茂钌 $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ 和氯化钌 $[\text{RuCl}_3]$ 。在一个实施例,钌金属物质经由例如 RuCl_3 或 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 的分解产生。

[0089] 或者,钌金属物质可以是无机金属化合物或包含钌的无机金属络合物。例如,钌金属物质可以选自自由以下组成的组:十二羰基三钌 $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ 、二氯四(三苯基膦)钌(II) $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4]$ 、二氯三(三苯基膦)钌(II) $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ 、三(乙酰丙酮)钌(III) $[\text{Ru}(\text{acac})_3]$ 、二茂钌 $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ 和氯化钌 $[\text{RuCl}_3]$ 。在一个实施方案中,钌金属物质是 RuCl_3 或 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 。根据至少一些实施方案,已经显示包含通过 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 的分解制备的钌金属物质的催化剂组合物在较低温度(400°C)下提供良好的催化性能。根据至少一些实施方案,已经显示包含通过 RuCl_3 的分解制备的钌金属物质的催化剂组合物在较高温度下提供良好的催化性能。作为钌金属物质或前体源的 RuCl_3 和 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 可用于制备与其他常规催化剂组合物相比具有总体良好催化性能的钌催化剂组合物。

[0090] 钌金属物质可以是钌金属纳米颗粒的形式。钌金属纳米颗粒可以经由钌金属前体

化合物的分解形成,例如经由一种或多种上述钌金属前体化合物的分解形成。然而,应当理解,其他钌金属前体化合物也可以适合于形成钌金属纳米颗粒。

[0091] 钌金属纳米颗粒可以非原位或原位形成。例如,催化剂组合物可以包含包含钌的无机金属化合物或无机金属络合物,其中在催化剂组合物的制备和/或使用期间,包含钌的无机金属化合物或无机金属络合物原位分解以形成包含钌金属纳米颗粒的催化剂组合物。

[0092] 钌金属纳米颗粒可以具有约0.5nm至约100nm的平均粒度。在一个实施方案中,钌金属纳米颗粒可以具有选自约1nm至约30nm或约1nm至约10nm的平均粒度。在一些实施方式中,钌金属纳米颗粒可以具有至少约1nm、2nm、3nm、4nm、5nm、6nm、7nm、8nm、9nm、10nm、15nm或20nm的平均粒度。在一些实施方式中,钌金属纳米颗粒可以具有小于约50nm、40nm、30nm、20nm、15nm、10nm、9nm、8nm、7nm、6nm、5nm、5nm、3nm、2nm或1nm的平均粒度。钌金属纳米颗粒可以具有选自上述上限值和/或下限值中的任何两个的平均粒度范围。

[0093] 所述钌金属物质可以以所述催化剂组合物的总质量的约1wt%至约20wt%的量提供在所述催化剂组合物中。在一些实施例中,钌金属物质可以以催化剂组合物的总质量的约2wt%到约10wt%、例如约5wt%到约10wt%的量提供于催化剂组合物中。在一些实施例中,钌金属物质可以以催化剂组合物的总质量的小于约10wt%的量提供于催化剂组合物中。在一些实施例中,钌金属物质以至少约1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或20的量(催化剂组合物的总质量的wt%)提供于催化剂组合物中。在一些实施例中,钌金属物质以小于约20、19、18、17、16、15、14、13、12、11、10、9、8、7、6、5、4、3、2或1的量(催化剂组合物的总质量的wt%)提供在催化剂组合物中。钌金属物质可以以由这些上和/或下量中的任何两个或更多个提供的范围(催化剂组合物的总质量的wt%)提供在催化剂组合物中,例如在约2至15wt%的范围内。

[0094] 催化促进剂物质

[0095] 如本文所定义的催化剂组合物可以进一步包含一种或多种催化促进剂物质,例如两种或更多种或三种或更多种催化促进剂物质。催化促进剂物质是本身可能不是催化剂的物质,但是当包括在催化剂组合物中时增加钌金属物质的效率。对于氨合成,已经发现催化促进剂物质可以帮助氮和给电子的解离,并因此提高钌金属物质的催化效率,导致提高的氨合成速率。

[0096] 例如,催化促进剂物质可以充当帮助电子转移到活性钌金属表面的电子促进剂,这降低了 N_2 解离势垒,导致增加的催化效率。催化促进剂物质还可以充当结构促进剂并且修饰钌金属上的表面钌原子的局部布置,从而产生用于催化的高活性位点(也称为 B_5 位点)。

[0097] 催化剂组合物可以包含一种或多种催化促进剂物质。在一个实施方案中,催化剂组合物包含两种或更多种催化促进剂物质。在一个特定实施方案中,催化剂组合物包含三种催化促进剂物质。例如,催化剂组合物可以包含或由下述组成:钌金属物质和三种催化促进剂物质。在一些实施方案中,已经发现在钌催化剂组合物中存在三种催化促进剂物质(三重促进的)可以提供优异的氨合成催化转化频率。

[0098] 催化促进剂物质可以包含碱金属、碱土金属或稀土金属(例如镧系元素)或它们的组合。在一些实施方案中,所述一种或多种(例如两种或更多种/三种或更多种)催化促进剂物质各自可独立地选自由以下组成的组:La、Li、Na、Ce、Ca、Sm、Ag、Mg、Rb、Y、Yb、K、Cs和Ba。

在一些实施方案中,所述一种或多种催化促进剂物质各自可独立地选自以下组成的组:La、Rb、Y、Yb、K、Cs和Ba。在一个实施方案中,一种或多种催化促进剂物质中的每一种可以独立地选自以下组成的组:K、Cs和Ba。在另一个实施方案中,催化促进剂物质可以包含一种或多种金属物质或由其组成,一种或多种金属物质选自以下组成的组:K、Cs和Ba。在一个实施方案中,催化剂组合物包含两种或更多种催化促进剂物质,或由其组成,两种或更多种催化促进剂物质选自K金属物质、Cs金属物质和Ba金属物质。在一个特定实施方案中,催化剂组合物包含三种催化促进剂物质或由三种催化促进剂物质组成。在一个实施方案中,催化剂组合物包含三种催化促进剂物质或由其组成,其中所述催化促进剂物质独立地为K金属物质、Cs金属物质和Ba金属物质。

[0099] 应当理解,催化促进剂物质可以包含另外的元素或可以以元素形式存在。例如,在一些实施方案中,催化促进剂物质可以包含元素形式的金属物质(即 Cs^0 、 Ba^0 和 K^0)。在其他实施方案中,催化促进剂物质可以包含无机化合物形式的金属物质,例如氧化物、氢氧化物或硝酸盐(即, CsOH 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 或 BaO)。在一些实施方案中,催化促进剂物质可以包含两种或更多种金属物质,其中至少一种金属物质可以是元素形式,至少一种金属物质是无机化合物形式,如氧化物、氢氧化物或硝酸盐的形式。例如,如果催化促进剂物质包含钡金属物质,则钡金属物质可以以元素钡(Ba^0)和氧化钡(BaO)两者存在于催化剂组合物中。例如,元素 Ba^0 可以影响钨金属物质的电子性质(电子促进),并且 BaO 可以影响钨金属物质表面的结构(结构促进)。

[0100] 催化促进剂物质与钨金属物质的摩尔比可以为约1:10至10:1,例如约1:10至约1:1或1:5至2:1。在一个实施例中,催化促进剂物质与钨金属物质的摩尔比可以在约1:2至约2:3之间。

[0101] 促进剂与钨金属物质的总摩尔比可以在介于约0.01与5之间,例如在约0.1至约2之间。促进剂与钨金属物质的总摩尔比可以小于约2、1.5、1、0.9、0.8、0.7、0.6、0.5、0.4、0.3、0.2或0.1。促进剂与钨金属物质的总摩尔比可以大于约0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9或1。促进剂与钨金属物质的总摩尔比可以为约1、0.9、0.8、0.6、0.7、0.6、0.5、0.4、0.3、0.2或0.1。催化促进剂物质可以具有在这些先前的上限值和/或下限值的任何两个之间的范围内提供的促进剂与钨金属物质的总摩尔比。

[0102] 在一些实施方案中,当催化剂组合物包含两种或更多种催化促进剂物质时,每种促进剂物质可以以等量或以大致相等的混合物提供。例如,当催化剂组合物包含两种催化促进剂物质时,两种催化促进剂物质可以各自以约0.5(即约1:1)的总促催化剂物质比率提供。在另一个实施例中,当催化剂组合物包含三种催化促进剂物质时,三种促催化剂物质可以各自以约0.333(即约1:1:1)的总促催化剂物质比率提供。每1摩尔组合的催化促进剂物质的总量(例如,两种或更多种,或三种或更多种催化促进剂物质)的任何单独的催化促进剂物质的摩尔量可以是至少0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、或0.9。每1摩尔组合的催化促进剂物质的总量(例如,两种或更多种,或三种或更多种催化促进剂种类)的任何单独的催化促进剂物质的摩尔量可小于约0.9、0.8、0.7、0.6、0.5、0.4、0.3、0.2、或0.1。每1摩尔组合的催化促进剂物质的总量(例如,两种或更多种,或三种或更多种催化促进剂物质)的任何单独的催化促进剂物质的摩尔量可以在由这些上限值和/或下限值中的任何两个提供的范围内。

[0103] 在一些实施方案中,催化促进剂物质紧邻钌金属物质。例如,催化促进剂物质可以提供在钌金属类的表面上或与其紧密缔合。例如,图1a提供了催化剂组合物的一个实施方案,其中催化促进剂物质(即Cs、K和Ba)设置在钌金属物质的表面上。

[0104] 在一些实施例中,催化剂组合物中催化促进剂物质的总量以至少约1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或20的量(催化剂组合物的总质量的wt%)提供。在一些实施例中,催化剂组合物中催化促进剂物质的总量以小于约20、19、18、17、16、15、14、13、12、11、10、9、8、7、6、5、4、3、2或1的量(催化剂组合物的总质量的wt%)提供。在催化剂组合物中提供的催化促进剂物质的总量可以在由这些上限和/或下限量中的任何两个或更多个提供的范围(催化剂组合物的总质量的wt%)内提供,例如在约1至10wt%或2至15wt%的范围内。

[0105] 载体材料

[0106] 本文所述的催化剂组合物还可以包含载体材料。载体材料可以通过提供高表面积而允许使用减少量的催化金属物质(即钌金属物质),该高表面积提供更高的催化金属物质分散并且因此提供减少量的催化金属物质。载体材料可以提供各种优点,例如降低的成本和增加的催化效率。

[0107] 在一个实施方案中,催化剂组合物包含氧化物载体材料。氧化物载体材料可以是金属氧化物。或者,氧化物载体材料可以是准金属氧化物(例如二氧化硅、硅酸盐)。氧化物载体材料可以是金属氧化物和准金属氧化物(例如沸石)的混合物。氧化物载体材料可选自由以下组成的组:碱土金属氧化物(例如氧化镁),过渡金属氧化物(例如二氧化钛),稀土(例如镧系元素)金属氧化物(例如氧化铈、氧化钪),或后过渡金属氧化物(例如氧化铝)。

[0108] 在一些实施方案中,氧化物载体材料可选自由以下组成的组:氧化镁、氧化铈、氧化硅、氧化锆、氧化钛、氧化铝和其任何组合。在一些实施方案中,氧化物载体材料选自氧化镁、氧化铈、氧化硅、氧化锆、氧化钛、或氧化铝中的一种。在一个实施方案中,氧化物载体材料可以是氧化铈(CeO_2)或氧化镁(MgO)。在一个特定实施方案中,氧化物载体材料是氧化铈。通过根据本发明的一些实施方案的氨催化剂组合物可以提供进一步的优点,其中氧化铈载体当用于氨合成时可以提供增加的合成速率和 H_2 转化率(参见图6)。使用氧化铈作为载体可以提供其他进一步的优点,例如增加的催化剂稳定性,在氨合成期间导致减少的甲烷化。氧化铈可以为块状氧化铈、介孔氧化铈或纳米级氧化铈的形式。

[0109] 在一些实施方案中,载体材料(例如氧化物载体材料,如氧化铈或氧化镁)为多个颗粒的形式。当以颗粒形式提供时,在其他实施方案和实施例中本文所述的载体材料也可称为“颗粒材料”。在一些实施方案中,氧化物载体材料(例如氧化铈或氧化镁)为多个颗粒的形式。这些颗粒可以具有在从约5nm至约10 μm 、例如从约10nm至约50nm的范围内的平均粒度。氧化物载体材料可以具有大于约5nm、10nm、15nm、20nm、50nm、100nm、250nm、500nm、1 μm 、2 μm 、3 μm 或5 μm 的平均粒度。氧化物载体材料可具有小于约10 μm 、5 μm 、1 μm 、500nm、250nm、100nm、50nm、20nm、15nm或15nm的平均粒度。氧化物载体材料可以具有在这些先前的上限值和/或下限值中的任何两个之间的范围内提供的平均粒度。在一个实施例中,氧化物载体材料可以具有小于约10 μm (如约5 μm)、或小于约1 μm 的平均粒度。在其他实施例中,氧化物载体材料可具有小于约100nm、90nm、80nm、70nm、60nm、50nm、40nm、30nm、20nm或15nm的平均粒度。

[0110] 在一些实施方案中,氧化物载体材料为氧化铈。氧化铈可以为多个颗粒的形式。例如,氧化铈可以是块状、介孔或纳米尺寸的氧化铈。氧化铈颗粒可以具有根据前面段落中描述的实施例中的任一个的平均粒度。

[0111] 氧化物载体材料是多孔的。氧化物载体材料可包含一个或多个孔径小于约2nm(即微孔)、约2nm至约50nm(即中孔)和大于约50nm(即大孔)的孔。在一些实施方案中,氧化物载体材料可以是微孔氧化铈、介孔氧化铈或大孔氧化铈。

[0112] 载体的表面积可以是20至100m²/g,典型地30至50m²/g。

[0113] 在一些实施方案中,载体材料包含钌金属物质。例如,可以在氧化物载体材料上提供钌金属物质。应当理解,在钌金属物质与氧化物载体材料的表面接触的情况下,出于本发明的目的,钌金属物质将被认为提供在氧化物载体材料上。举例来说,钌金属物质可提供在氧化物载体材料的外部表面上(例如外表面)或提供在氧化物载体材料的内部表面上(例如在氧化物载体材料的孔内的表面上)。因此,应当理解,钌金属物质不限于氧化物载体材料上的任何特定位置。例如,图1a示出了催化剂组合物的一个实施例,其中钌金属物质被提供在氧化物载体材料上。

[0114] 在一个实施方案中,钌金属物质可以根据如本文对于催化剂组合物中的钌金属物质所述的任何实施方案或其实施例的量提供在氧化物载体材料上。例如,钌金属物质可以以与氧化物载体材料的重量相比约1至15wt%、例如与氧化物载体材料的重量相比约5至10wt%的量提供。

[0115] 在一些实例中,催化剂组合物中的载体材料(例如氧化物载体颗粒)的总量以至少约1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80或85的量(催化剂组合物的总质量的wt%)提供。在一些实例中,催化剂组合物中的载体材料(例如氧化物载体颗粒)的总量以小于约90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、19、18、17、16、15、14、13、12、11、10、9、8、7、6、5、4、3、2或1的量(催化剂组合物的总质量的wt%)提供。载体材料(例如氧化物载体颗粒)的总量可以在由这些上限和/或下限量中的任何两个或更多个提供的范围(催化剂组合物的总质量的wt%)内提供,例如在约10至50wt%或20至80wt%的范围内。

[0116] 在一些实施方案中,载体材料可包含一种或多种催化促进剂物质。在一些实施方案中,氧化物载体材料可包含一种或多种催化促进剂物质。氧化物载体材料可包含两种或更多种催化促进剂物质。例如,可以在氧化物载体材料上提供催化促进剂物质。应理解,在催化促进剂物质与氧化物载体材料的表面接触的情况下,出于本发明的目的,在氧化物载体材料上提供催化促进剂物质。举例来说,催化促进剂物质可提供在氧化物载体材料的外部表面上(例如外表面)或提供在氧化物载体材料的内部表面上(例如在氧化物载体材料的孔内的表面上)。因此,应当理解,催化促进剂物质可以不限于氧化物载体材料上的特定位置。例如,图1a示出了其中在氧化物载体材料上提供催化促进剂物质的催化剂组合物。

[0117] 在一些实施方案中,氧化物载体材料可以包含钌金属物质和一种或多种催化促进剂物质或由其组成。在一些实施方案中,载体材料可以包含钌金属物质和两种或更多种催化促进剂物质或由其组成。在一些实施方案中,载体材料可以包含钌金属物质和至少三种催化促进剂物质或由其组成。

[0118] 在一些实施方案中,氧化物载体材料或钌金属物质可包含一种或多种催化促进剂

物质。在一个实施方案中,氧化物载体材料和钌金属物质可以各自包含一种或多种催化促进剂物质。例如,氧化物载体材料可以包含一种或多种催化促进剂物质,并且钌金属物质可以包含一种或多种催化促进剂物质,其中在氧化物载体材料和钌金属物质的每一种上的催化促进剂物质可以是相同或不同的物质。例如,图1a示出了催化剂组合物,其中钌金属物质被提供在氧化物载体材料上,并且催化促进剂物质被提供在氧化物载体材料和钌金属物质两者上。

[0119] 在一个实施方案中,催化促进剂物质位于紧邻钌金属物质的位置。例如,如图1a-c所示,在一些实施方案中,催化促进剂物质可以位于氧化物载体材料的表面上(例如氧化铈载体颗粒上的Cs促进剂),如在钌金属物质的表面和氧化物载体材料之间的界面处。在该实施方案中,认为来自催化促进剂(例如Cs)的促进效果发生在Ru和位于氧化物载体材料表面上的催化促进剂之间的接触点处,并且在一些实施例中可以在氧化物载体表面上的Ru的基部周围形成环(即,“热环”/电子促进)。在其他实施方案中,催化促进剂物质可以位于钌金属物质的表面上,在那里它可以影响钌表面的结构(即结构促进),通过改变表面的局部排列,钌金属上的钌原子产生用于催化的高活性位点。通过使催化促进剂物质紧邻钌金属物质(例如在氧化物载体材料表面和钌金属物质之间的界面处和/或仅在钌金属物质上)可以提供某些其他优点,例如提高的催化效率和/或稳定性。

[0120] 在其他实施方案中,催化促进剂物质位于钌金属物质的10nm内。例如,催化促进剂物质可以位于与钌金属物质的一定距离处,该距离选自由以下组成的组:小于10nm、9nm、8nm、7nm、6nm、5nm、4nm、3nm、2nm和1nm。在一个实施方案中,一种或多种催化促进剂物质与钌金属物质接触。

[0121] 在一些实施例中,钌金属物质与载体材料的摩尔比可以为约1:10至10:1,例如约1:10至约1:1或1:5至2:1。在一个实施例中,钌金属物质与载体材料的摩尔比在约1:2至约2:1之间。

[0122] 运输促进剂物质

[0123] 催化剂组合物可以进一步包含一种或多种运输促进剂物质,如图1a和1b所示。运输促进剂物质促进氢在催化剂组合物中的迁移,这可以导致提高的催化效率,如提高的氨合成速率。因此,通过延长移动的氢物质(如原子氢)在催化剂组合物内移动的路径,运输促进剂物质的添加可以延长由催化剂组合物提供的反应区。

[0124] 在一些实施方案中,运输促进剂物质可以选自由以下组成的组:钼、钨、铁、钴、硼、铬、钽、钨、钼、铂、镍和其组合。在一个实施例中,运输促进剂物质是钼金属物质。在另一个实施例中,运输促进剂物质是钼或氧化钼(PdO)。

[0125] 在一些实施方案中,运输促进剂物质以催化剂组合物的总质量的约1wt%至约20wt%的量提供。在一个实施方案中,运输促进剂物质以催化剂组合物的总质量的约5wt%的量提供。

[0126] 运输促进剂物质可以提供在氧化物载体材料上或钌金属物质上。在一个实施方案中,运输促进剂物质可以作为离散组分提供在催化剂组合物中,如不与催化剂组合物中的任何其他组分结合或固定(例如作为单独的颗粒提供)。例如,图1a-c示出了运输促进剂材料可以作为催化剂组合物内的离散颗粒提供。

[0127] 在一个实施方案中,催化剂组合物包含钌金属物质、一种或多种催化促进剂物质、

载体材料和运输促进剂物质,或由其组成。应当理解,可以提供如针对组合物的这些组分所描述的先前实施方案或实施例,例如载体材料可以是包含钌金属物质和两种或更多种催化促进剂物质的氧化物载体材料。在另一个实施例中,催化剂组合物包含钌金属纳米颗粒、一种或多种催化促进剂物质、氧化物载体材料和运输促进剂物质,或由其组成,其中运输促进剂物质作为离散组分(例如一种或多种运输促进剂颗粒)提供在催化剂组合物中。

[0128] 在另一个实施例中,催化剂组合物包含钌金属纳米颗粒、一种或多种催化促进剂物质、氧化物载体材料和运输促进剂物质,其中所述一种或多种催化促进剂物质设置在所述钌金属纳米颗粒和/或所述氧化物载体材料上。

[0129] 运输促进剂物质可以以催化剂组合物的总质量的约1wt%至约20wt%的量提供在催化剂组合物中。在一些实施方案中,运输促进剂物质可以以催化剂组合物的总质量的约2wt%到约10wt%、例如约5wt%到约10wt%的量提供于催化剂组合物中。在一些实施方案中,运输促进剂物质可以以催化剂组合物的总质量的小于约10wt%的量提供于催化剂组合物中。在一些实施例中,运输促进剂物质以至少约1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或20的量(催化剂组合物的总质量的wt%)提供于催化剂组合物中。在一些实施例中,运输促进剂物质以小于约20、19、18、17、16、15、14、13、12、11、10、9、8、7、6、5、4、3、2或1的量(催化剂组合物的总质量的wt%)提供在催化剂组合物中。运输促进剂物质可以以由这些上和/或下量中的任何两个或更多个提供的范围(催化剂组合物的总质量的wt%)提供在催化剂组合物中,例如在约2至15wt%的范围内。

[0130] 如图1c所示,运输促进剂物质可以为钌负载的促催化剂或其组合物提供进一步的优点。图1c示出了根据本发明的一个实施方案的催化剂组合物,其包含存在于氢物质可渗透膜上的界面(例如作为涂层)处的杂化颗粒。催化剂组合物(包括包含催化促进剂的杂化氧化钌颗粒)还包含运输促进剂物质,例如作为氢运输促进剂的钨。运输促进剂物质的存在进一步帮助氢从与催化剂(例如包含催化促进剂和运输促进剂物质的Ru-氧化钌颗粒)界面处的膜运输。

[0131] 额外添加剂

[0132] 应当理解,本文所述的催化剂组合物可以任选地包含一种或多种另外的添加剂。额外添加剂可以是质子吸收/解吸金属物质,其可以增加反应物物质在催化剂组合物内的停留时间。例如,催化剂组合物可以任选地包含质子吸收/解吸金属物质,其通过增加氢在催化剂组合物中的停留时间和/或辅助氢从膜表面向催化剂的输送来提高氨的合成速率。

[0133] 在一些实施例中,任选的额外添加剂可以是氢吸收材料、氢脱附材料或其组合或合金。例如,任选的额外添加剂可选自氧化锆、氧化钌、氧化镍和钽。任选的额外添加剂还可以是合金,诸如氧化锆-氧化镍合金(即 Zr_7O-Ni_3O)和镁-镍合金(即Mg-Ni)。在一个实施方案中,任选的附加添加剂是氧化钌。氧化钌可以是纳米氧化钌(即,具有小于100nm的平均粒度)。

[0134] 在一些实施例中,一种或多种额外添加剂以至少约1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或20的量(催化剂组合物的总质量的wt%)提供于催化剂组合物中。在一些实施例中,一种或多种额外添加剂以少于约20、19、18、17、16、15、14、13、12、11、10、9、8、7、6、5、4、3、2或1的量(催化剂组合物的总质量的wt%)提供于催化剂组合物中。一种或多种另外的添加剂可以以由这些上和/或下量中的任何两个或更多个提供的范围(催

化剂组合物的总质量的wt%) 提供在催化剂组合物中,例如在约2至15wt%的范围内。

[0135] 三重促进的催化剂组合物

[0136] 在一个实施方案中,催化剂组合物包含负载在氧化物载体材料上的钌金属物质和三种催化促进剂物质,即三重促进的催化剂组合物。例如,催化剂组合物可以包含钌金属物质和至少三种催化促进剂物质K、Cs和Ba,其可以全部负载在氧化钌上。这些催化剂组合物可以提供在氢物质可渗透膜(例如钯膜)中或上。在一个具体的实施方案中,三重促进的催化剂组合物可以用于氨合成。

[0137] 例如,如图2a所示,可以制备在氧化钌载体上包含钌金属物质和三种促进剂K、Cs、Ba的催化剂组合物。图2b提供了在点1处的催化剂组合物的元素分析,其证实了对应于Ru(钌金属物质)、K、Ba和Cs(促进剂)、以及Ce和O(氧化钌)的峰的存在。

[0138] 通过根据本发明的一些实施方案的三重促进的催化剂组合物可以提供进一步的优点,例如优异的催化性能。在一个实施例中,三重促进的催化剂组合物是三重促进的氨合成催化剂组合物。不希望受理论的束缚,认为包括三种不同的催化促进剂(例如:氨催化剂组合物中的Ba、K和Cs)可以增强催化剂组合物的催化活性和/或在使用期间提供良好的稳定性。一些催化促进剂物质(例如Cs和K)可以充当帮助电子转移到活性钌金属表面的电子促进剂,这可以降低 N_2 解离势垒,这可以导致提高的催化效率,而一些其他催化促进剂物质(例如Ba)可以充当结构促进剂并且修饰钌金属上的表面钌原子的局部布置以产生用于催化的高活性位点(也称为 B_5 位点)。因此,通过使用三种不同的催化促进剂物质,该三重促进的氨催化剂组合物可以通过结构和电子促进显示出高% H_2 转化为氨/克。例如,参见图3,当用于氨合成时,一种三重促进的催化剂组合物(例如Ru金属物质、氧化钌载体、K、Cs和Ba促进剂)提供优异的 H_2 向氨的转化。

[0139] 在一些实施方案中还可以提供另外的优点,如当催化剂组合物用于氨合成时具有优异的稳定性。例如,参见图4,当用于氨合成中时,三重促进的催化剂组合物(例如,具有三种促进剂K、Cs和Ba的钌金属物质、氧化钌载体)可在许多循环中维持高 H_2 转化成氨。参见图6,在连续合成17小时后,Ru金属物质、氧化钌载体、促进剂)提供增加的合成速率(SR)和氢至氨的转化率(CR) ($2.34 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2/\text{s}$ 和3.85%),突出了氨催化剂组合物的稳定性。

[0140] 催化剂混合颗粒

[0141] 所述催化剂组合物可以作为组分的混合物存在,例如包含钌金属物质、一种或多种催化促进剂物质、氧化物载体材料、任选地一种或多种运输促进剂物质和任选地一种或多种额外添加剂的混合物。在另一个实施例中,催化剂组合物可以包含在氧化物载体材料上的钌金属物质,所述氧化物载体材料进一步包含选自催化促进剂物质和运输促进剂物质的至少一种额外材料。在一个实施方案中,催化剂组合物包含钌金属物质、氧化物载体材料、一种或多种催化促进剂物质和运输促进剂物质。在一个特定实施方案中,催化剂组合物包含一种或多种催化剂混合颗粒和任选地一种或多种运输促进剂物质。在一个实施例中,每个催化剂混合颗粒由包含一种或多种钌金属颗粒和一种或多种催化促进剂物质(例如至少三种催化促进剂物质的氧化物载体颗粒)组成。

[0142] 例如,氧化物载体材料可以是颗粒(例如纳米颗粒),其中钌金属物质和催化促进剂物质提供在氧化物载体材料颗粒上。因此,应理解,在一些实施方案中,氧化物载体材料、钌金属物质和催化促进剂物质可形成杂化颗粒。在一些实施方案中,杂化颗粒可以是氧化

铈-钌-催化促进剂杂化颗粒。例如,杂化颗粒可包含单一氧化铈纳米颗粒,其中钌金属物质(即一种或多种钌纳米颗粒)和催化促进剂物质(即Cs、K和/或Ba中的一种或多种)设置在氧化铈纳米颗粒的表面上,如图1a-c、2a-b和12所示,从而形成杂化颗粒。图2a、2b和12示出了钌金属物质和催化促进剂物质可以负载在氧化物载体材料上。应当理解,催化剂组合物可以包含一种或多种杂化颗粒。当催化剂组合物包含包含氧化物载体材料、钌金属物质和催化促进剂物质的杂化颗粒时,应理解杂化颗粒的形态可以变化并且不旨在限于任何特定的结构布置或形状。

[0143] 在一些实施方案中,催化剂组合物可以包含如上所述的杂化纳米颗粒和运输促进剂物质(例如作为除了杂化颗粒之外的独立运输促进剂颗粒)。因此,在该实施方案中,应理解,运输促进剂物质不是杂化颗粒的一部分,而是催化剂组合物的离散组分。在其他实施方案中,运输促进剂物质也可存在于杂化颗粒上和/或紧邻杂化颗粒。例如,如在图1a-c中所见,催化剂组合物可以包含杂化颗粒(例如氧化铈/Ru/Cs、K和/或Ba)、杂化颗粒和任选的运输促进剂物质(例如Pd/PdO)。包含杂化颗粒和运输促进剂颗粒的催化剂组合物可以提供进一步的优点,例如通过延伸氢气在催化剂组合物内移动的路径来延伸反应区(参见图1c)。

[0144] 催化剂组合物和用途

[0145] 可以提供催化剂组合物,其包含由钌金属物质、一种或多种催化促进剂物质、载体材料和任选的运输促进剂物质提供的多个反应位点,用于促进第一和第二反应物之间的反应。

[0146] 催化剂组合物可以作为膜表面的表面改性(例如包含如在此描述的根据其任何实施方案或实施例的钌负载的催化剂的涂层)的一部分提供。催化剂组合物可以散布在表面改性之中或之上。表面改性可以包括粗糙化表面层,粗糙化表面层进一步包括包含催化剂组合物的涂层。催化剂组合物可以散布在粗糙化表面之中或之上。催化剂组合物可以散布、掺入或包埋在膜表面内。

[0147] 表面改性可以包括粗糙化表面层和多个反应性位点,多个反应性位点包括催化剂组合物,催化剂组合物包括钌金属物质、催化促进剂物质、运输促进剂物质和载体材料,其中催化剂组合物散布在粗糙化表面层中以用于促进第一反应物与第二反应物之间的反应。

[0148] 催化剂组合物可以作为涂覆到膜表面的涂料组合物提供。因此催化剂组合物可以在膜涂层中提供,催化剂组合物包含或由下述组成:钌金属物质、一种或多种催化促进剂物质、载体材料、任选地一种或多种运输促进剂物质、以及任选地一种或多种添加剂。另外的添加剂,如粘合剂,可以促进催化剂组合物涂覆到膜上。催化剂组合物或其涂层可以作为膜上的部分涂层或完整层提供。催化剂组合物或其涂层可以设置在膜的一侧或两侧或表面上,其可以针对每一侧单独选择。可以选择催化剂组合物以促进合成过程中涉及的任何物质的解离、迁移或反应。催化剂组合物可以通过刷涂、涂漆、浆液喷涂、喷雾热解、溅射、化学或物理气相沉积技术、电镀、丝网印刷或流延而沉积在膜上。

[0149] 制备钌促催化剂的工艺

[0150] 根据本文所述的至少一些实施例的钌促催化剂可以根据以下工艺制备。该工艺可以包括使用液体体系来使固体颗粒悬浮并且用各种物质(例如钌和/或催化促进剂物质)对其进行涂覆。

[0151] 在一个实施方案中,制备钌促催化剂的工艺可以包括以下步骤:

[0152] i) 提供极性溶剂体系,其包含负载在颗粒材料上的钌;和一种或多种催化促进剂物质,其各自独立地选自由以下组成的组:La、Rb、Y、Yb、K、Cs和Ba或其氢氧化物、硝酸盐或氧化物;和

[0153] ii) 除去所述极性溶剂体系以获得所述钌促催化剂。

[0154] 在如本文所述的工艺中制备的钌促催化剂可以作为包含钌促催化剂的固体组合物获得。钌促催化剂可以作为多个单独的氧化物载体颗粒获得,氧化物载体颗粒各自包含分散在其上的选自钌颗粒和催化促进剂物质颗粒的多个颗粒。应当理解,在该工艺中制备的钌促催化剂也可以根据如本文所述的钌促催化剂的各种实施方案或实施例(例如杂化颗粒)来提供。例如,图1a和1b提供了根据本发明的一个实施例的催化剂颗粒的图示,其中制备的颗粒的TEM图像示于图12中。

[0155] 在该工艺(例如步骤i)中使用的负载在颗粒材料上的钌可以作为在极性溶剂系统中的颗粒悬浮液提供。负载在颗粒材料上的钌可以作为多个单独的氧化物载体颗粒提供,其中每个单独的氧化物载体颗粒包含分散在其上的多个钌颗粒。

[0156] 在步骤i)的一个实施例中,一种或多种催化促进剂物质可以溶解在极性溶剂体系中。在另一个实施例中,将两种或更多种催化促进剂物质溶解在极性溶剂体系中。在另一个实施例中,将三种或更多种催化促进剂物质溶解在极性溶剂体系中。因此,可以提供负载在颗粒材料上的钌在极性溶剂系统中的悬浮液,其中催化物质溶解在其中。该工艺可以提供催化促进剂物质(例如作为纳米颗粒)在钌载体材料(例如Ru-氧化铈颗粒)上的改善的均匀性和分散性,如图12所示。

[0157] 催化促进剂物质在极性溶剂体系中的浓度可以为约0.001至10M、例如约0.1至10M或约0.1至1.5M。

[0158] 极性溶剂体系可以是水性溶剂体系。极性或水性溶剂体系可以包含水溶性极性有机化合物(例如醇)和/或水(例如去离子水)。应理解,其他溶剂可用作溶剂系统中的载体,以提供Ru-载体材料和催化促进剂物质或其前体的溶液的悬浮液。

[0159] 在步骤i)中,该工艺可以进一步包括搅拌和/或超声处理。应当理解,可以提供其他方法来混合和搅动液体体系。超声处理已经显示出提供了催化促进剂物质(例如作为纳米颗粒)在钌载体材料(例如Ru-氧化铈颗粒)上的改善的均匀性和分散性,如图12所示。还发现超声处理对于减少载体材料(例如氧化铈颗粒)的聚集特别有效。整个过程还可以促进防止或减少颗粒聚集。

[0160] 该工艺可以包括制备负载在颗粒材料上的钌的现有工艺。在一个实施方案中,制备负载在颗粒材料上的钌的工艺包括以下步骤:

[0161] a. 提供多个单独的氧化物载体颗粒作为在包含钌前体的有机溶剂体系中的悬浮液;

[0162] b. 除去所述有机溶剂体系以提供固体组合物;和

[0163] c. 加热所述固体组合物以提供负载在颗粒材料上的钌。

[0164] 步骤a)中的钌前体可以根据本文所述的钌前体的任何实施方案或实施例提供。在一个实施例中,钌前体由羰基钌化合物(例如 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$)。在一个实施方案中,钌前体可溶于有机溶剂体系中。钌前体在有机溶剂体系中的浓度可以为约0.001至0.1M,例如约0.005至0.1M或约0.01M。

[0165] 可以选择有机溶剂体系以溶解钕前体,同时保留氧化物载体材料作为颗粒悬浮液。这可促进钕在氧化物载体颗粒上的均匀性和分散性。有机溶剂体系可以由极性非质子溶剂提供,例如THF。

[0166] 氧化物载体材料或其颗粒可以由本文所述的其任何实施方案或实施例提供。如上所述,该工艺可提供氧化物载体材料在有机溶剂体系中的悬浮浆液。

[0167] 该工艺可以进一步包括使含有悬浮颗粒和溶解的促进剂物质的有机溶剂体系接触(例如混合)预定的持续时间。该预定持续时间可以是(以分钟计)5、10、15、30、60、90、180、360或720。

[0168] 步骤b)中有机溶剂体系的除去可以通过干燥,例如在真空下。

[0169] 步骤c)中的固体组合物的加热可以在约介于200至400℃、介于约250至350℃之间或约300℃的温度下进行。加热也可以在真空下进行。还可以在加热步骤之后允许固体组合物在真空下冷却。应当理解,加热步骤将钕前体材料转化成钕金属(例如分散在氧化物载体颗粒表面上的钕颗粒)。

[0170] 该工艺还可以包括添加运输促进剂物质(例如钯颗粒)以获得包含运输促进剂颗粒的钕促催化剂。

[0171] 膜

[0172] 根据本发明,可以制备包含如本文所述的根据其任何实施方案或实施例的催化剂组合物的膜。例如,催化剂组合物可以包含或由下述组成:一种或多种钕金属物质、一种或多种催化促进剂物质、一种或多种载体材料、任选地一种或多种运输促进剂物质和任选地一种或多种额外添加剂。膜可以是氮或氢物质选择性可渗透的固体膜(NSPM或HSPM),例如氮或氢可渗透的固体膜。

[0173] 在一个实施方案中,氮或氢物质选择性可渗透的固体膜(NSPM或HSPM)可以由氮或氢可渗透的材料形成,所述氮或氢可渗透的材料材料选自以下组成的组:钯、钛、钒、锆、铌、钽及其任何合金,包括与银、铜、铬、铁、镍和钴中的至少一种的任何合金。NSPM或HSPM可以具有膜的至少一侧,膜具有对于氢或氮物质是多孔的表面改性(例如涂覆)。表面改性可以包括催化剂组合物,催化剂组合物包括其任何涂层。表面改性可以包括至少部分地涂覆和/或散布在膜的表面之中或之上的催化剂组合物。

[0174] HSPM膜

[0175] 根据本发明,可以使用氢物质选择性渗透膜(HSPM),例如对用于与第二反应物反应的移动氢物质选择性渗透的固体膜,进行工艺和反应。膜包括氢物质接收侧和产物合成侧。可以向氢物质接收侧提供包含移动氢物质的氢物质源,并且可以向膜的产物合成侧提供第二反应物源。已经发现,氢物质穿过HSPM膜迁移到已经表面改性的产物合成侧可以导致与第二反应物源的有效反应以提供期望的产物。

[0176] 应理解,氢物质源可提供可迁移通过膜的形式或物质的第一反应物源,或至少能够原位转化成可迁移通过膜的形式或物质的源。例如,氢物质源可以包含分子氢或由分子氢组成。分子氢可以在膜的表面处或附近原位发生解离,以提供能够迁移通过膜的移动氢物质。应当理解,移动氢物质可以是带正电荷和/或负电荷的物质,如氢化物或质子,这可以取决于所选择的膜和所进行的工艺类型。

[0177] HSPM膜或其基材可以由选自以下中的至少一种的材料形成:

[0178] • 一种或多种氢运输金属,例如钯(Pd)、钛(Ti)、钒(V)和镍(Ni);

[0179] • 氢运输金属的一种或多种合金,例如钯合金,包括钯-银(Pd-Ag)合金、钯-铜(Pd-Cu)合金、钯-铁(Pd-Fe)合金、钯-钌(Pd-Ru)合金、钯-钴-钼(Pd-Co-Mo)合金;或氢运输金属与一种或多种过渡金属的合金,过渡金属包括V、Nb、Ta和Zr;

[0180] • 一种或多种金属陶瓷,其可包含上述金属或合金中的至少一种和陶瓷,例如质子传导陶瓷,其可提供结构稳定性和增强的氢运输的优点,或者非传导陶瓷,其可提供结构稳定性的优点。

[0181] 在一个实施例中,HSPM膜由氢可渗透材料形成,所述氢可渗透材料选自由以下组成的组:钯,钛和镍,钯、钛、钒、钨、铌、钽的合金,以及其任何组合,以及其与银、铜、铬、铁、镍、钴的任何合金,以及其任何组合。在另一个实施方案中,HSPM膜由氢可渗透材料形成,所述氢可渗透材料选自由以下组成的组:钯和钯与银、铜、铬、铁、镍和钴中的任何一种或多种的合金。

[0182] 在另一个实施方案中,膜材料选自Pd或Pd合金,例如Pd-Cu合金和Pd-Ag合金,或包含选自V、Zr、Ta和Nb中的至少一种的过渡金属的Pd合金。

[0183] 膜的厚度(没有表面改性)可以取决于进行的工艺和反应来选择。膜的厚度可以在以下范围(以 μm 计)中的任何一个之间:约10和500、约20和400、约30和300、约40和200、或约50和150。膜的厚度可以是至少约10 μm 、30 μm 、50 μm 、70 μm 、或90 μm 。膜的厚度可以小于约800 μm 、600 μm 、400 μm 或200 μm 。

[0184] HSPM膜可以在膜的至少一侧上具有表面改性。表面改性对于氢物质可以是多孔的。

[0185] NSPM膜

[0186] 根据本发明,可以使用氮物质选择性渗透膜(NSPM),例如对用于与第二反应物反应的移动氮物质选择性渗透的固体膜,进行工艺和反应。膜包括氮物质接收侧和产物合成侧。可以向氮物质接收侧提供包含移动氮物质的氮物质源,并且可以向膜的产物合成侧提供第二反应物源。已经发现,氮物质穿过NSPM膜迁移到已经表面改性的产物合成侧可以导致与第二反应物源的有效反应以提供期望的产物。

[0187] 应理解,氮物质源可提供可迁移通过膜的形式或物质的第一反应物源,或至少能够原位转化成可迁移通过膜的形式或物质的源。例如,氮物质源可以包含分子氮或由分子氮组成。分子氮可以在膜的表面处或附近原位发生解离,以提供能够迁移通过膜的移动氮物质。应当理解,移动氮物质可以是带正电荷和/或负电荷的物质,如氮化物,这可以取决于所选择的膜和所进行的工艺的类型。应当理解,流动氮物质可以是原子氮。

[0188] NSPM膜或其基材可以由选自以下中的至少一种的材料形成:

[0189] • 一种或多种氮运输金属,例如钒、铌和钽;

[0190] • 氮运输金属的一种或多种合金,例如钒、铌和钽与银、铜、铁、钌、钴或钼的合金;

[0191] • 一种或多种氮运输金属或运输金属的合金,其可以包含上述金属或合金中的至少一种,和第二金属,例如选自铁(Fe)、钌(Ru)、钴(Co)、镍(Ni)、钯(Pd)、铂(Pt)、铜(Cu)、金(Au)、和银(Ag)的第二金属,其可提供结构稳定性和增强的氮转移的优点。

[0192] 在一个实施方案中,NSPM膜由氮可渗透材料形成,氮可渗透材料选自由以下组成的组:钒、铌和钽或其合金。

[0193] 在另一个实施方案中, NSPM膜由氮可渗透材料形成, 氮可渗透材料选自由以下组成的组: 钒, 铌和钽, 或其合金, 及其与铁、钨、钴、镍、钼、铂、铜、金和银的任何合金, 及其任何组合。在又一个实施方案中, NSPM膜由氮可渗透材料形成, 所述氮可渗透材料选自由以下组成的组: 钒和钒与银、钨、铜、铁、镍、钼、铂和钴中的任何一种或多种的合金。在另一个实施方案中, NSPM膜由氮可渗透材料形成, 所述氮可渗透材料选自由以下组成的组: 铌和钒与银、钨、铜、铁、镍、钼、铂和钴中的任何一种或多种的合金。在又一个实施方案中, NSPM膜由氮可渗透材料形成, 所述氮可渗透材料选自由以下组成的组: 钽和钒与银、钨、铜、铁、镍、钼、铂和钴中的任何一种或多种的合金。

[0194] 膜的渗透性在1000K (727°C) 下可以为至少 $1 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m s Pa}^{0.5})$ 。膜的渗透性在1000K (727°C) 下可以为约 $1 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m s Pa}^{0.5})$ 至约 $1 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m s Pa}^{0.5})$ 的范围内。膜的厚度(没有表面改性)可以取决于进行的工艺和反应来选择。膜的厚度可以在以下范围(以 μm 计)中的任何一个之间: 约10和500、约20和400、约30和300、约40和200、或约50和150。膜的厚度可以是至少约10 μm 、30 μm 、50 μm 、70 μm 、或90 μm 。膜的厚度可以小于约800 μm 、600 μm 、400 μm 或200 μm 。

[0195] NSPM膜可以该膜的至少一侧上具有表面改性。表面改性对于氮物质可以是多孔的。

[0196] 可在包含本文所述的任何实施方案或实施例的催化剂组合物催化剂的NSPM或HSPM上提供涂层或层(参见图1c中的实施例)。例如, 催化剂组合物可以包含或由下述组成: 钨金属物质、一种或多种催化促进剂物质、载体材料、任选地一种或多种运输促进剂物质和任选地一种或多种添加剂。在一个实施例中, 催化剂组合物包含钨金属物质、氧化物载体材料、一种或多种催化促进剂物质和运输促进剂物质。例如, 所述催化剂组合物可以包含氧化物载体材料或由其组成, 所述氧化物载体材料包含钨金属物质和两种或更多种催化促进剂(例如三种或更多种催化促进剂物质)和任选的运输促进剂物质。膜可以包括一个或多个涂层。

[0197] 使用钨促催化剂的工艺

[0198] 应理解, 上述催化剂组合物和/或膜可用于通过氢插入或氢化反应合成反应产物, 其中一个实施例为由氢物质源和为氮物质源的第二反应物源合成氨。

[0199] 在一些实施方案中, 本文所述的工艺可提供将氢插入到一系列化合物中的方法, 所述化合物例如含有碳-氧-氮-氮、包括双键和三键碳(例如烯烃和炔烃)的碳-碳、碳-氮和氧-氧-氧多键的化合物。

[0200] 在一个实施方案中, 提供了由氢可渗透材料形成的氢物质选择性可渗透固体膜(HSPM), 所述氢可渗透选自由以下组成的组: 钼, 钛和镍, 钼、钛、钒、锆、铌、钽的合金, 或该组中的一种或多种与银、铜、铬、铁、镍或钴及其金属陶瓷的合金, 其中所述膜的至少一侧或其部分包含表面改性, 所述表面改性包含多孔层并且在所述层内含多个反应位点, 所述反应位点包含至少钨金属物质。

[0201] 应当理解, 提供钨金属物质作为用于促进两种或更多种反应物之间的层内反应的催化剂。在一个实施例中, HSPM用于通过由氢物质源提供的第一反应物与由氮物质源提供的第二反应物的反应从压力驱动系统产生氨, 其中表面改性包括对于第二反应物是多孔的并且含多个反应位点的层, 所述反应位点至少包括钨金属物质, 用于促进在层内第一和第

二反应物之间的反应以形成产物。

[0202] 在另一个实施方案中,提供了由氢可渗透材料形成的氢物质选择性可渗透固体膜(HSPM),所述氢可渗透选自由以下组成的组:钯,钛和镍,钯、钛、钒、锆、铌、钽的合金,或该组中的一种或多种与银、铜、铬、铁、镍或钴及其金属陶瓷的合金,其中所述膜的至少一侧或其部分包含根据本文所述的任何实施方案或实施例的表面改性。

[0203] 在另一个实施方案中,提供一种用于通过可渗透氢物质源与氮物质源的反应从压力驱动系统产生氨的氢物质选择性可渗透固体膜(HSPM),其中所述膜由氢可渗透材料形成,氢可渗透材料选自由以下组成的组:钯,钛和镍,钯、钛、钒、锆、铌、钽的合金,或或该组中的一种或多种与银、铜、铬、铁、镍或钴及其金属陶瓷的合金,所述膜进一步包含表面改性,所述表面改性包含层,所述层对于所述氮物质源是多孔的并且在所述层内包含多个反应位点,所述反应位点包含至少钌金属物质以促进所述层内所述氢物质与所述氮物质之间的反应以形成氨。

[0204] 如前面所描述的,将理解的是,反应位点被提供遍及表面改性层,例如反应位点位于层内。可通过在表面改性、组合物或涂层中提供根据本文所述的任何实施方案或实施例的任选地一种或多种额外金属物质、任选地一种或多种促进剂和任选地一种或多种添加剂来进一步增强反应性位点。

[0205] 在一个实施方案中,提供一种用于从压力驱动系统产生氨的氢物质选择性可渗透固体膜(HSPM)。所述膜可以包含氢可渗透材料,所述氢可渗透材料选自由以下组成的组:钯,钛和镍,钯、钛、镍的合金,其合金,以及其组合。HSPM可以包含表面改性,例如包含根据本文所述的其任何实施方案的催化剂组合物的涂层。

[0206] 如先前对于上述工艺所描述的,将理解的是,“压力驱动系统”简单地提供驱动反应的差压分压,并且不必提供具有恒定高压的压力系统,尽管关于压力的变化可以形成以上方面的实施方案以提供进一步的优点。

[0207] 当反应过程涉及生产氨且第二反应物源包含氮源,如分子氮源时,分子氮可吸附在膜的产物合成侧并解离以提供氮物质用于与迁移的移动氢物质反应以生产氨。

[0208] 如上所述,在膜上施加氢的分压差可以驱动氢物质通过膜从氢物质接收侧迁移到产物合成侧。HSPM的氢物质接收侧上的表面氢浓度是与通过膜传输或迁移的氢物质的通量相关联的一个因素。通过选择相对于膜的产物合成侧在膜的氢物质接收侧上提供的更高浓度的氢物质以赋予浓度梯度并驱动氢物质迁移通过膜(例如,当源是气体时的分压差),可以控制通过膜的氢物质的通量。例如,可以向膜的氢物质接收侧提供不同浓度和压力的气态氢物质源,同时提供不提供氢物质源的第二反应物源。通过膜迁移的氢物质的通量也可以由其他因素控制,包括膜的特定类型的选择、温度和压力。

[0209] 所述氢物质源提供能够迁移通过所述固体膜以与所述第二反应物反应的移动氢物质源。所述第一氢物质源可以提供能够迁移通过所述膜的形式或物质的第一反应物的源,或至少能够原位转化成可以迁移通过所述膜的形式或物质的源。例如,氢物质源可以包含分子氢或由分子氢组成。分子氢可以在膜的表面处或附近原位发生解离,以提供能够迁移通过膜的移动氢物质。应当理解,移动氢物质可以是带正电荷和/或负电荷的物质,如氢化物或质子,这可以取决于所选择的膜和所进行的工艺类型。这种传递过程可以通过在i)膜的氢物质接收侧,ii)膜的产物合成侧,或iii)膜的两侧上使用一种或多种催化剂来促

进。

[0210] 应当理解,第二反应物源提供第二反应物源,用于在膜的产物合成侧上与已经迁移通过膜的移动氢物质反应。第二反应物源可提供用于与所述氢物质反应的第二反应物,或至少提供能够转化成可以与所述氢物质反应的形式或物质的源。例如,第二反应物源可以包含分子氮或由分子氮组成。分子氮可以原位转化为能够与氢物质反应的氮物质。例如,分子氮可以在膜的产物合成侧或其附近转化成反应性物质,其可以吸附到膜以与氢物质反应。还可以通过使用一种或多种催化剂促进膜的产物合成侧上的反应。

[0211] 应当理解,可以从所述工艺获得一系列产物,例如从氢插入或氢化反应获得的产物。该工艺可以涵盖一系列无机和有机化合物的生产,并且例如可以涉及以下类型的反应和产物:

[0212] • 用氮物质或包含氮的化合物氢化或氢插入,例如氢物质和氮物质反应以形成氨;

[0213] • CO₂氢化以产生产物,如甲醇、甲酸、碳酸二甲酯和一氧化碳;

[0214] • 烯烃氢化,例如己烯氢化成己烷或苯氢化成环己烷;

[0215] • 炔氢化,例如炔氢化成烯烃和/或烷烃,或腈氢化成胺。

[0216] 应理解,可根据工艺的变量范围选择工艺中使用的各种参数和条件,例如温度、压力和材料和反应物的浓度/量,所述工艺的变量范围包括待合成的产物,涉及的化学反应或机理,第二反应物源,用于膜内或膜上(如果存在)涂布的催化剂的选择,或所使用的膜或反应器的类型及其材料和配置。

[0217] 与所述工艺相关的温度(°C)可在介于0与1000之间的范围内,或其间的任何整数或任何整数范围内。例如,温度(°C)可以为至少约50、100、150、200、250、300、350、400、450、500、550、600、650、700或750。例如,温度(°C)可以小于约800、750、700、650、600、550、500、450、400、350、300、250、200、150、100或50。温度也可以以这些值中的大约任何值或这些值中的任何值之间的范围内提供,例如大约介于100至800°C、大约150至700°C、大约200至600°C或300至500°C之间的范围,或在介于约400至600°C或450至550°C之间范围,或约500°C。

[0218] 应当理解,反应物源,即氢物质源和第二反应物源,通常作为流体提供以促进加工操作。流体的反应物源可以以固体、液体、气体或其混合物的形式独立地提供。取决于所选择的工艺操作参数,反应物源可以在工艺的不同阶段在形式上变化。例如,氢物质源或第二反应物源可以作为液体或固体进料(例如任何类型的碳或烃基燃料,或水作为氢物质源)从入口提供至反应室,尽管在反应室中在操作条件下可以以不同的形式反应。

[0219] 应当理解,在该工艺的操作过程中施加的绝对压力是根据所进行的反应来选择的。重要的是所述条件使得氢物质能够通过膜从氢物质接收侧迁移到产物合成侧。可以横跨膜提供氢物质源的分压差,使得产物合成侧的氢浓度低于氢物质接收侧的氢浓度,从而影响氢物质通过膜到产物合成侧的迁移,用于与第二反应物反应以形成产物。如果如上所述在膜的两侧之间保持迁移的氢物质(通过膜)的正分压差,则不需要大的压差。

[0220] 如果如上所述在整个膜上保持氢气分压差,则绝对压力可在约1至100巴的范围内,或在其间的任何整数或任何整数范围内,如约1至50巴、约1至20巴或约6巴。膜的氢物质接收侧上的绝对压力可以与膜的产物合成侧上的绝对压力相同或不同,条件是如上所述在膜上保持氢的分压差。在一些实施方案中,较高的压力可提供进一步的优点,例如通过增加

反应物质的浓度或通过驱动反应向前以增加产物收率。

[0221] 膜的氢物质接收侧上的压力(以巴计)可以在约1至100的范围内,包括其间的任何整数或任何整数范围,例如至少约1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、20、50或100,或小于约50、20、10、9、8、7、6、5、4、3、2或1。膜的产物合成侧上的压力可以在约1至100巴的范围内,包括其间的任何整数或任何整数的范围,例如至少约1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、20、50或100,或小于约50、20、10、9、8、7、6、5、4、3、2或1。在一个实施方案中,膜的产物合成侧上的压力可以是小于约20巴的任何压力,例如小于约10巴、9巴、8巴、7巴、6巴、5巴、4巴、3巴或2巴。在另一个实施方案中,膜的氢物质接收侧与膜的产物合成侧之间的分压差可分别在1:100巴至100:1巴的范围内、例如约2:1巴、3:2巴、4:3巴、5:4巴、6:5巴或7:6巴、或分别为10:1巴、20:1巴、50:1巴。

[0222] 应理解的是,该工艺可以包括使用一个或多个膜,这些膜可以例如堆叠成模块。一个或多个膜可以单独地由选自金属、合金和金属陶瓷的一种或多种材料形成。一个或多个膜可以是独立地表面改性的。

[0223] 在另一个实施方案中,氢可以通过电解水产生的基本上纯的形式提供。氢气可以通过以下供应:煤气化或天然气(NG)重整,随后是水煤气变换(WGS)反应($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$),从氢气和 CO_2 的混合物中分离氢气,和任选的氢气净化以除去任何杂质。当含碳源用于氢生产时,从氢和 CO_2 的混合物中分离氢可以在水煤气变换反应之后是任选的,并且氢和 CO_2 可以直接进料至膜的氢物质接收侧。

[0224] 以上对于氢源的选择将降低工艺中氢原料的总成本。

[0225] 氮合成

[0226] 该工艺包括氮的合成。应当理解,上述实施方案可以应用于氮的合成。更涉及氮合成的其他实施方案和方面更详细地描述如下。

[0227] 在一个实施方案中,提供了一种用于通过至少一种氢物质与一种氮物质的反应来合成氮的工艺,该工艺包括以下步骤:

[0228] (i) 提供具有氢物质接收侧和产物合成侧的氢物质选择性可渗透固体膜(HSPM);

[0229] (ii) 在氢物质接收侧提供氢物质源;

[0230] (iii) 在产物合成侧提供氮物质源;

[0231] (iv) 提供氢物质源在HSPM两端的浓度梯度或分压差,使得产物合成侧的氢浓度低于氢物质接收侧的氢浓度,从而影响氢物质通过HSPM的迁移,以与产物合成侧表面处或附近的氮物质反应形成氮;

[0232] 其中至少HSPM的产物合成侧具有根据本文所述任何实施方案的表面改性。

[0233] 在一个实施方案中,与所述工艺相关的温度($^{\circ}\text{C}$)可以以以下提供:介于约 100°C 至 800°C 、约 150°C 至 700°C 、约 200°C 至 600°C 或 300°C 至 500°C 的范围内,或在约 400°C 至 600°C 或 450°C 至 550°C 的范围内,或在约 500°C 下。

[0234] 在另一个实施方案中,膜的产物合成侧上的压力可以是小于约20巴的任何压力,例如小于约10巴、9巴、8巴、7巴、6巴、5巴、4巴、3巴或2巴。在另一个实施方案中,膜的氢物质接收侧与膜的产物合成侧之间的分压差可分别在1:50巴至50:1巴的范围内、例如约2:1巴、3:2巴、4:3巴、5:4巴、6:5巴或7:6巴、或分别为10:1巴、20:1巴、50:1巴。

[0235] 关于包括使用氢和氮物质的氮合成,钌金属物质可以在较低的相对压力和/或温

度下提供令人惊讶地增强的性能。例如,该工艺可以在小于约50巴的压力下,例如在约5至30巴或约7至15巴的压力下操作。该工艺可以在小于约600°C的温度下、例如在约300-500°C的温度下操作。该工艺可以在约50至200ml/min之间的氢气和氮气流速中的至少一者下操作,这对于具有较大表面积 of 膜或在存在多个膜(例如膜堆叠)的情况下可以增加。

[0236] 在另一个实施方案中,第一反应物是氢物质,第二反应物是氮物质,并且该工艺用于合成氨。氮:氢的摩尔比可以由介于约1:3至3:1之间的氮物质和氢物质提供。

[0237] 氢的流量可以是至少50、60、70、80、90、100、110、120、130、140、或150ml/min的氢气物质流量。然而,对于具有较大表面积 of 膜或在存在多个膜(例如膜堆叠)的情况下,可增加此流量。

[0238] 氮的流量可以是至少50、60、70、80、90、100、110、120、130、140或150ml/min的氮物质流。然而,对于具有较大表面积 of 膜或在存在多个膜(例如膜堆叠)的情况下,可增加此流量。

[0239] 合成速率(SR)可以为至少0.5、1、1.5、2、2.5、3、3.5、4、4.5、5、5.5、6、6.5、7、7.5、8、8.5、9、9.5或10($\times 10^{-7}$ mol/cm²/s)。

[0240] 氢物质至氨的转化率(CR)可以为至少0.5、1、1.5、2、3.5、4、4.5、5、5.5、6、6.5(基于氢物质的%)。例如,可以提供CR,其中操作参数由以下一项或多项提供:在500°C和11巴压力下分别以120毫升/分钟的氢气渗透速率和3.1%实现。

[0241] 如上述用于氨合成的实施方案中所述,膜是表面改性的氢可渗透钯膜。表面改性的氢可渗透钯膜可以包含基底(芯层)或由基底(芯层)组成,所述基底(芯层)包含选自金属溅射表面和沉积金属层中的至少一种的表面改性,其中所述表面改性的膜包含外涂层,所述外涂层包含钌金属物质催化剂。

[0242] 如上述用于氨合成的实施方案中所述,膜的产物合成侧包含钌金属物质形式的氨合成催化剂。对于氨合成,催化剂是多孔的以促进氮物质和氢物质在反应性位点(例如三相边界)的反应。应当理解,三相边界是膜或膜材料(例如Pd或其他氢可渗透金属)与催化剂(例如Ru金属物质和任选的一种或多种负载在氧化铈上的催化促进剂物质)和氮气接触的地方,如图1c中的实施例所示。为了促进高的氨合成速率和氢到氨的转化率,HPSM的外层可以在氢可渗透相和氨合成催化剂之间提供大量的三相边界(以促进从膜散发的氢物质与通过多孔催化剂散发的氮物质的反应)。重要的是,当作为涂层提供时,催化剂适当地粘附到膜上。应当理解,其他氨合成催化剂可能是合适的。

[0243] 根据本发明的一些实施例的氨催化剂组合物在用于氨合成时显示出优异的活性和/或稳定性。参照图7,当沉积在钯膜(即氢物质渗透膜(HSPM))上时,根据本发明个实施方案的氨催化剂组合物(M4;Ru金属物质,二氧化铈载体,K、Cs和Ba促进剂)显示出超出 3×10^{-7} mol/cm²/s的出乎意料的可重复高合成速率(SR)。即使当回收催化剂组合物和/或HSPM时也实现了这一高合成速率,进一步突出了催化剂组合物的效率。如根据本发明的一个实施方案的氨催化剂组合物当用于氨合成中还展示没有问题的颗粒烧结(参见图8a和8b),由此保留钌金属物质的高表面积并且因此维持催化活性位点的数目,这也突出了催化剂组合物的稳定性质。

[0244] 还将认识到,本文所述的各种实施方案还可应用为与氨合成相关的特定实施方案。

[0245] 化学反应器

[0246] 一种用于使用氢可渗透固体膜合成产物的系统,所述氢可渗透固体膜选择性地可渗透氢物质以与第二反应物反应,所述系统可包括不同配置的反应器。所述反应器包括至少第一室部分和第二室部分,所述第一室部分和第二室部分由选择性氢可渗透固体膜(HSPM)隔开,所述选择性氢可渗透固体膜(HSPM)被配置为提供所述第一室部分中的所述膜的氢物质接收侧和所述第二室部分中的所述膜的产物合成侧。反应器还包括用于向第一室部分供应氢物质源的至少一个氢物质源入口,以及用于向第二室部分供应第二反应物源的至少一个第二反应物入口。应理解,反应器或系统还包括用于获得至少反应产物的至少第一出口。系统还包括控制装置,例如压力控制装置,以通过赋予氢物质浓度梯度或分压差来驱动氢物质迁移通过膜。

[0247] 反应器可以包括单个膜或多个膜,这些膜例如可以以模块的形式堆叠。系统可以包括多个反应器。反应器可以串联或并联运行。膜可以是平板结构或管状结构。多个膜可以以平面或管状结构堆叠在一起。可以将多个单个反应器组合以形成多管模块。

[0248] 应当理解,系统、反应器或每个室部分可以包括一个或多个入口和出口以提供反应物的供应,获得产物、或再循环各种反应物和/或产物。

[0249] 还将理解的是,反应器或系统可以设计用于将提供给室部分并在室部分中产生的各种反应物、反应物源、中间产物或所需产物再循环。该反应器或系统可以以各种设计和形式提供,例如以管式反应器的形式。

[0250] 在反应器中,第二室部分、第二室入口或膜的产物合成侧可各自独立地设计或一起配置用于引导第二反应物源的流动越过膜的表面以促进反应。例如,可以在膜的表面提供通道。这些通道可以被设计成有助于迫使氮气在膜上的活性位点附近吹扫。应当理解,活性位点存在于氢可渗透相的表面处或附近,或者当催化剂作为膜上的涂层提供时,则存在于膜和催化剂之间的界面处或附近。这样的配置和设计为氨合成提供了进一步的优点,并且可以在较不苛刻的工艺条件下提高氢转化率。这些通道可以具有不同的构型和尺寸,例如平行通道和蛇形通道。

[0251] 该系统和工艺还可以集成到更复杂的系统中,诸如包括煤气化炉、电解槽和/或天然气重整器的系统和工艺。所述系统和工艺还可用于将氢与其他杂质分离,所述其他杂质可在重整产物中提供以作为产物(例如氨)储存。

[0252] 本领域的技术人员应当理解,在不脱离本发明的范围的情况下,可以进行许多修改。

[0253] 应当理解,如果在本文中提及任何现有技术出版物,则该提及不构成承认现有技术在澳大利亚或任何其他国家构成本领域出版物的一部分。

[0254] 在所附权利要求中以及在本发明的前述描述中,除了上下文由于表达语言或必要的含意而另外要求的地方,词语“包括(comprise)”或诸如“包括(comprises/comprising)”的变化形式以包括性的意义使用,即,指定所陈述的特征的存在,但不排除在本发明的各种实施方案中存在或添加另外的特征。

[0255] 实施例

[0256] 为了更清楚地理解本发明,以下通过参考以下非限制性实验材料、方法和实施例更详细地描述本发明的具体实施方案。

[0257] 实施例1:具有三重促进的催化剂组合物的钌-氧化铈的合成:具有促进剂K、Ba和Cs的氧化铈(CeO_2)载体。

[0258] 制备钌金属物质前体 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (0.008M $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$) 在THF ($\sim 230\text{mL}$ THF+1.176g $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$) 中的储备溶液以及用于三种促催化剂物质 KNO_3 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 和 CsNO_3 的试剂。将1克氧化物载体 CeO_2 称入圆底烧瓶中,然后加入Ru溶液,并将混合物搅拌2至4小时,将烧瓶密封。使用旋转蒸发器,然后除去THF溶剂(200毫巴, 25°C)。一旦除去溶剂,将固体在设定在 $250\text{-}370^\circ\text{C}$ 之间的温度下干燥4至6小时,优选在真空下干燥。最后,将所得黑色或灰色粉末仍然在真空下冷却至室温以提供Ru-氧化铈固体材料。在单独的烧瓶中,将 KNO_3 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 和 CsNO_3 的促进剂溶液混合并用去离子水稀释以达到0.1至1.5M的浓度。然后将混合的促进剂溶液加入到Ru/ CeO_2 (黑色或灰色粉末) 中,用磁力搅拌棒剧烈搅拌,然后超声处理30分钟。然后将超声处理的混合物在旋转蒸发浴中干燥至 40°C 并将水冷凝至 20°C 。进一步在轻微真空(70-200毫巴)下继续干燥4至6小时。

[0259] 实施例2:钌-氧化镁促进的催化剂组合物的合成:具有促进剂Cs的氧化镁(MgO)载体

[0260] 使用Aika等人,1992(Journal catalysis 136,pg126)的改进方法制备在 MgO 催化剂上的Ru/Cs。使用前将氧化镁载体在 500°C 焙烧6小时。然后用在THF溶液中的 $\text{Ru}_3(\text{Co})_{12}$ 浸渍所制备的载体,并且最终负载为约2%。在浸渍过程中搅拌浆液4小时(呈现黄色),然后在旋转蒸发器中真空除去THF直至干燥(和白色)。随后将样品在 350°C 在真空下干燥2小时以分解并除去羰基配体。将Cs促进剂作为 CsNO_3 的溶液加入到Ru/ MgO 样品中。Cs金属与Ru金属的目标比率为1:1。将样品静置数小时(4小时),然后在反应器中在 100°C 下干燥,然后储存。

[0261] 实施例3:Ru促进的催化剂组合物在膜中的用途:

[0262] 对于在膜反应器中的使用,通常用松油醇基油墨载体制备催化剂油墨,并使用研钵和杵或通过球磨混合。固体与松油醇基油墨载体的比例保持在50:50wt%。通过将催化剂粉末压制到膜的区域上,随后通过超声处理清洁膜来使膜粗糙化。然后将催化油墨刷涂在粗糙化的表面上并在真空烘箱中干燥。典型的装载量为0.07-0.12g。在将炉加热至所需温度的同时,将氢气供给至合成室用于催化剂还原,并将氮气作为惰性气体供给至氢气室,以防止固定室的氧化。样品温度在4小时内达到,但催化剂还原在工艺温度下持续过夜超过15小时的时间。在还原期间,两个气室都在大气压力下操作。

[0263] 一旦催化还原结束,气体交换。在两个室中,由于利用背压调节器维持分压而发生氢气经由氢气室的渗透。通过用已知体积的0.05M硫酸吹扫来自反应器的合成室的排出气体并且通过使用氨探头(HACH)测定随时间溶解的氨的ppm水平来测量氨合成速率。

[0264] 实施例4:催化剂选择和膜性能

[0265] 使用Chemspeed机器人工具和通过常规合成方法制备钌基催化剂库。研究了几个参数(即载体类型、尺寸、催化促进剂物质)对氢转化率的影响。将氢转化率计算为转化的氢(通过GC检测的氨的量的3/2倍)与总的氢(通过GC检测的转化的氢和未转化的氢的总和)的比率。该比率除以催化剂质量以得到每克的转化率百分比。

[0266] 还评价了催化剂与载体的比率,催化剂与催化促进剂的总比率和催化促进剂组成等多个变量之间的相互关系。例如,当负载催化剂的量增加时,在更高的压力下通常观察到增加的转化率。在另一个实施例中,当使用较低的压力用于负载的钌金属物质催化剂时,按

重量计约5%至9%的范围的催化剂典型地实现进一步增强的转化率。

[0267] 在一些实施例中,当低压用于具有催化促进剂物质的负载钌金属物质催化剂时,约0.5至0.6(相对于催化剂的摩尔比)的催化促进剂物质水平实现进一步增强的转化率。还研究了约5巴至约30巴的压力。

[0268] 用于膜的典型催化剂总结在表1中。

[0269] 表1:合成的钌促催化剂组合物

ID/载体	Ru 催化剂 (载体的 wt%)	促进剂 (与 Ru 催化剂的摩尔比)				其他
		总数	K	Cs	Ba	
M4 / CeO ₂	10	1	0.33	0.33	0.33	
M5 / MgO	10	0.1	0.5	0.5	0	
M6 / MgO	10	0.3162	0	1	0	
M7 / CeO ₂	10	0.3162	0	1	0	
M8/OANP00140/14#10/CeO ₂	9	0.7	0	0	0	Y=1
M9/OAN-KNP00132/17#44CeO ₂	5	0.4	0.5	0	0	Rb=0.5
M10/OAN-KNP00127/17#39 CeO ₂	5	0.4	0	0	0	Rb=1

[0271] 在高通过量钻机中在低氨合成气体流量(<1ml/min)下测量钌金属物质催化剂组合物M4、M5和M6在10巴压力下的转化率方面的性能。图3-5和10提供了M4、M5和M6催化剂制剂的Ru催化剂组合物在80小时内H₂转化成NH₃%的结果和数据。

[0272] 在另一个实验中,还在膜反应器中使用100μm厚的Pd膜在温度400℃、450℃和500℃和11巴的压力下评价钌金属物质催化剂组合物M4、M5和M6,参见图6。钌金属物质催化剂在450℃下产生峰值合成速率(SR)。用钌金属物质催化剂M4获得的峰值合成速率(SR)和转化率(SR)在450℃下分别为 $2.34 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2/\text{s}$ 和3.85%。这证明了这些催化剂在用于氨合成时、甚至在合成模式(SM)下17小时之后的优异催化性能。

[0273] 为了研究膜厚度对氢渗透速率的影响,使用25μm厚的膜和M4作为催化剂测定合成速率。与100μm厚的膜相比,发现在这种膜厚度下的渗透速率大于两倍。图9比较了具有负载钌物质催化剂组合物M4的25μm(在500℃)和100μm(在450℃)膜的合成速率(SR)和转化率(CR)。使用具有相似CR的25μm膜,SR大两倍。用25μm膜获得的SR峰和CR在500℃下分别为 $4.33 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2/\text{s}$ 和3.13%。膜厚为25μm时,SR与压力呈线性关系,CR与SR呈线性关系。用该装置在500℃、11巴压力、受控合成条件下测量的SR和CR分别为0.58和0.75。

[0274] 对于100μm膜,在450℃观察到SR峰。为了研究25μm膜的这种趋势,在不同温度下测量SR和CR。发现在25μm膜的情况下,SR和CR在较高温度下趋于稳定。100μm膜和25μm膜的氢气渗透速率分别为40和80ml/min。与解离相比,在25μm膜的情况下可利用的更大体积的氢导致平衡更多地向氨形成移动。

[0275] 在另一个实验中,通过调节膜两端的压力和氢气到氢气室的流量实现更高的渗透速率。当膜的厚度从100μm变化到25μm时,渗透速率从40ml/min增加到80ml/min,氢气室的

氢气流速($\sim 90\text{ml/min}$)没有任何变化。例如,发现通过在 500°C 和11巴压力下将入口氢气流增加至 150ml/min ,渗透速率已增加至 132ml/min 。在另一个实施例中,在 500°C 和11巴压力下,用 120ml/min 的氢渗透速率获得的SR峰值和CR分别为 $6.95 \times 10^{-7}\text{mol/cm}^2/\text{s}$ 和3.1%。

[0276] 实施例5:催化剂的稳定性

[0277] 催化剂性能的稳定性是重要的性质。在膜反应器中在 $25\mu\text{m}$ Pd膜上在 500°C 、11巴、 N_2 流量 200ml/min 、 H_2 压力速率 130ml/min 下测试催化剂组合物M4。图7示出了催化剂组合物的稳定性质,其使用新的和回收的催化剂组合物和Pd膜在4天的时间段内实现了大于 $3 \times 10^{-7}\text{mol/cm}^2/\text{s}$ 的合成速率(SR)。当在相同条件下测试时,图7的M4催化剂组合物具有出乎意料地更高的SR。

[0278] 还评价了催化剂组合物的随时间的重复性能。通过分析在不同温度下进行超过三天的一系列催化剂来研究长期性能的稳定性。图4提供了经三个循环的氨催化剂组合物M4至 NH_3 的 H_2 转化率%。图5提供了氨催化剂组合物M7向 NH_3 的 H_2 转化率%。两种催化剂组合物在 400°C 至 500°C 范围内都是稳定的。可以看出,催化剂组合物M4和M7在三个循环后都保持大于10%的 H_2 转化成 NH_3 ,与M7相比,M4提供更好的重复测量。尽管如此,应理解两种催化剂都是稳定的。

[0279] 实施例6:载体粒度的影响

[0280] 在另一个实验中,研究了氧化物载体的粒度对每克催化剂的氢转化率的影响。图10a、10b和10c绘制了在10%Ru催化剂(0.3:0.3:0.3比率)上包含三种促进剂B/Cs/K的数据。每个点是单个GC分析点,因此也显示随时间的性能。该数据还显示 $5\mu\text{m}$ 氧化铈不具有相同的性能,即,在 50nm 和 $5\mu\text{m}$ 之间存在性能数量级。

[0281] 实施例7:载体材料的比较

[0282] 在另一个实验中,探索了载体材料的不同载体表面积对催化剂性能的影响。发现较高表面积材料和/或较高量的催化剂和促进剂可提供进一步增强的性能。在另外的实验中,研究了不同压力对催化剂性能影响的比较。发现在增加的压力下,载体材料的性能显示出整体催化剂性能的增加。

[0283] 实施例8:氢运输促进材料

[0284] 发现负载的钌金属物质催化剂组合物的氨合成(SR)和转化率(CR)令人惊奇地高,即使没有添加其他添加剂。添加其他添加剂,如氢运输促进剂物质(例如,Pd/PdO),可以进一步增强钌催化剂组合物的SR和CR(参见图11)。

[0285] 实施例9:膜反应器

[0286] 对于以下实施例,将特定厚度的钯的HSPM膜组装在反应器室中,反应器室允许反应器在至多 600°C 的温度和约10巴至约30巴的膜两端压差下操作。膜两端的典型压差为约10巴。

[0287] 在一个实验中,使用的催化剂是钌金属物质催化剂组合物。通过用研钵和杵混合内容物或通过球磨将钌催化剂组合物制备为具有油墨载体(例如基于松油醇的载体)的油墨。用5wt%PdO(运输促进剂物质)制备钌金属物质催化剂油墨。固体与油墨的比率为50:50%重量。通过将商业非均相氧化铁基氨合成催化剂(通过150微米筛子筛分)催化剂粉末压制到膜的圆形区域(20.5mm 直径)上,随后通过超声处理对膜进行清洁来将膜表面粗糙化。然后将钌金属物质催化剂油墨刷涂在粗糙化的表面上,并在真空烘箱中干燥。例如,钌

金属物质催化剂的典型负载在约0.07g至约0.12g的范围内。在一个实施例中,当在向合成室供应氢气和向氢气室供应氮气作为惰性气体以防止固定室的任何氧化的同时,将炉加热到所需温度时,实现钨金属物质催化剂还原。样品温度在4小时内实现,然而催化剂还原在工艺温度下持续过夜持续大于15小时的时间段。在还原期间,两个气室都在大气压力下操作。一旦钨金属物质催化剂还原结束,则气体交换。例如,以所需流速向氢气室供应氢气并向合成室供应氮气。用相应的背压调节器调节两个室中的压力。两室压力保持相同,氢气的渗透主要是由于两室的分压差。通过将来自反应器的合成室的出口气体吹扫通过已知体积(200ml)的0.05M硫酸溶液并如前所述通过使用氨探头(HACH氨探头)测定在1小时的时间段内溶解的氨的ppm水平来测量氨合成速率。在一些实验中还使用在线氨气分析仪(Emerson)测量氨合成速率。在一个实施方案中,反应器中受控的合成速率通过使合成气(组成:75v% H_2 /25v% N_2) 在催化剂上方流入合成室并且在工艺温度和压力下流入氢气室的氮气来测量。将合成气流速保持在与在渗透模式实验中观察到的氢气渗透速率相对应的值,同时考虑氢气渗透回另一个室。例如,如果氢气渗透速率为35ml/min,则进入合成室的合成气流速保持在93ml/min(相当于70ml/min氢气)。

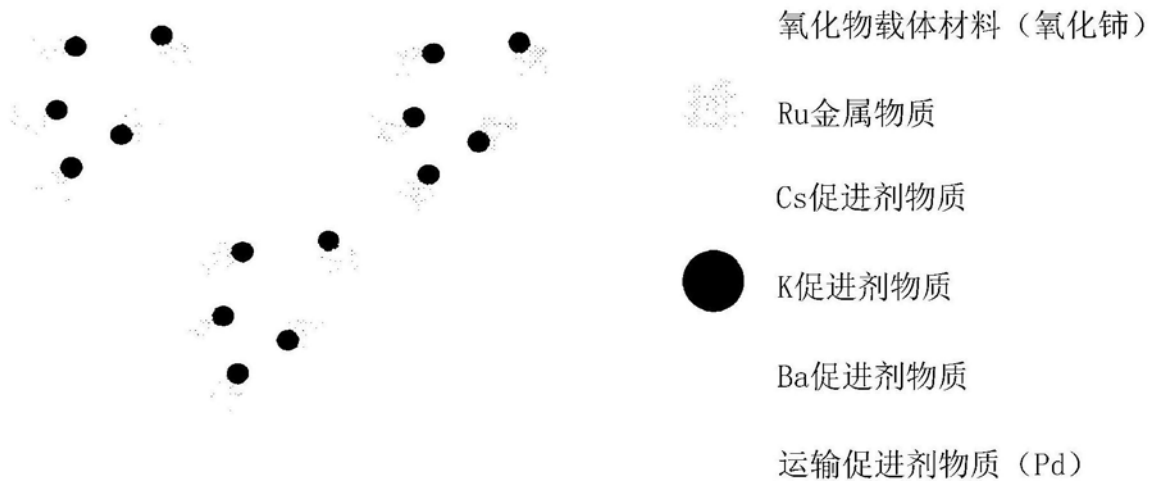


图1a

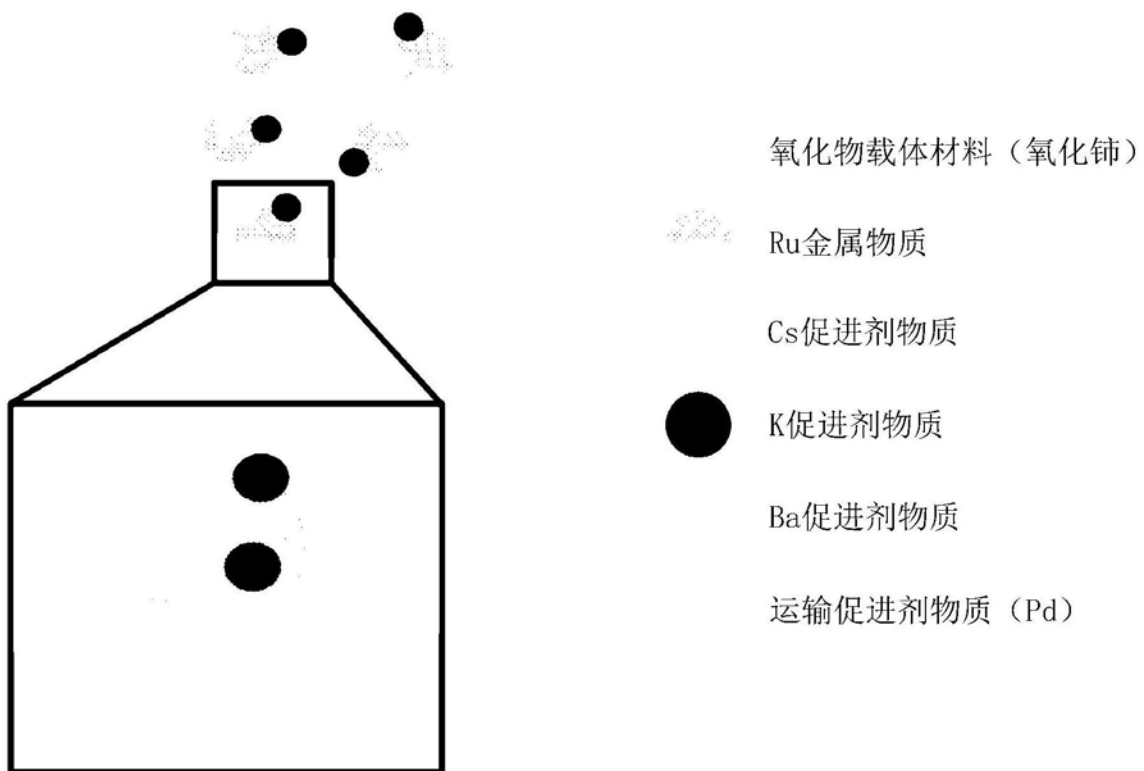


图1b

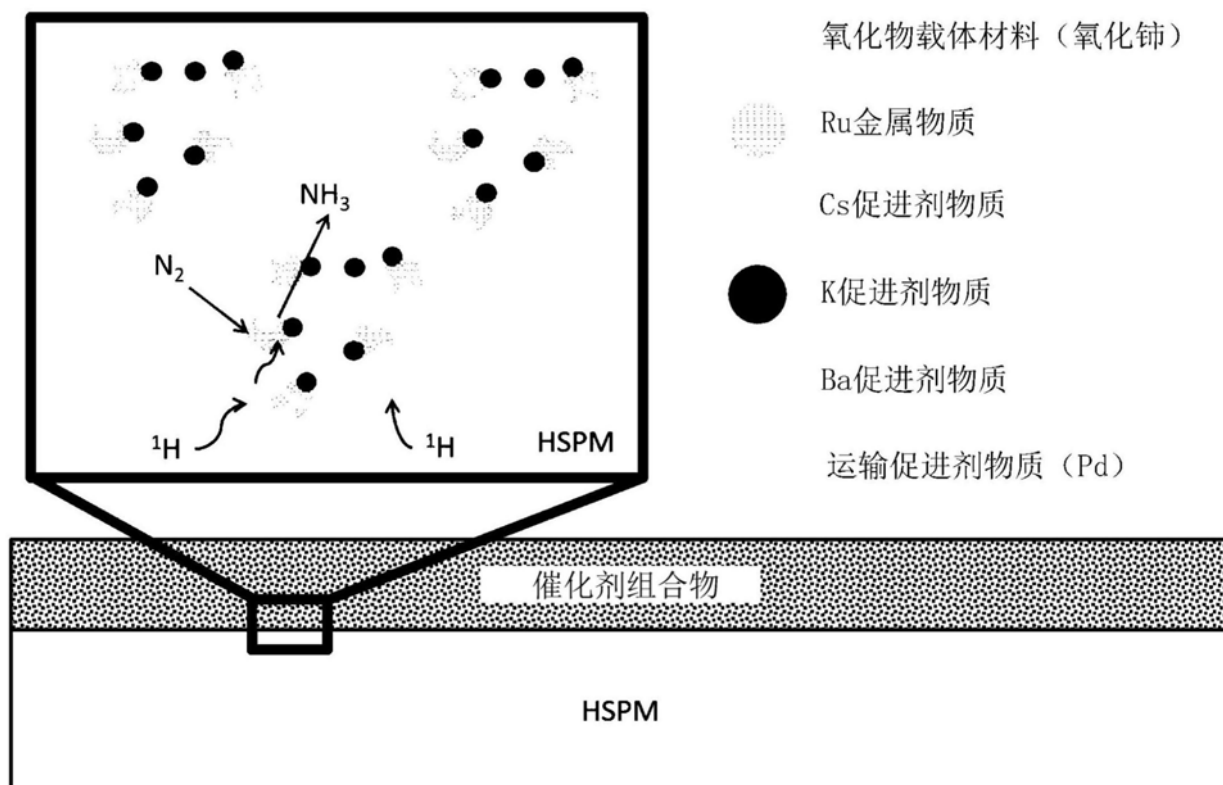


图1c

扫描电子图像

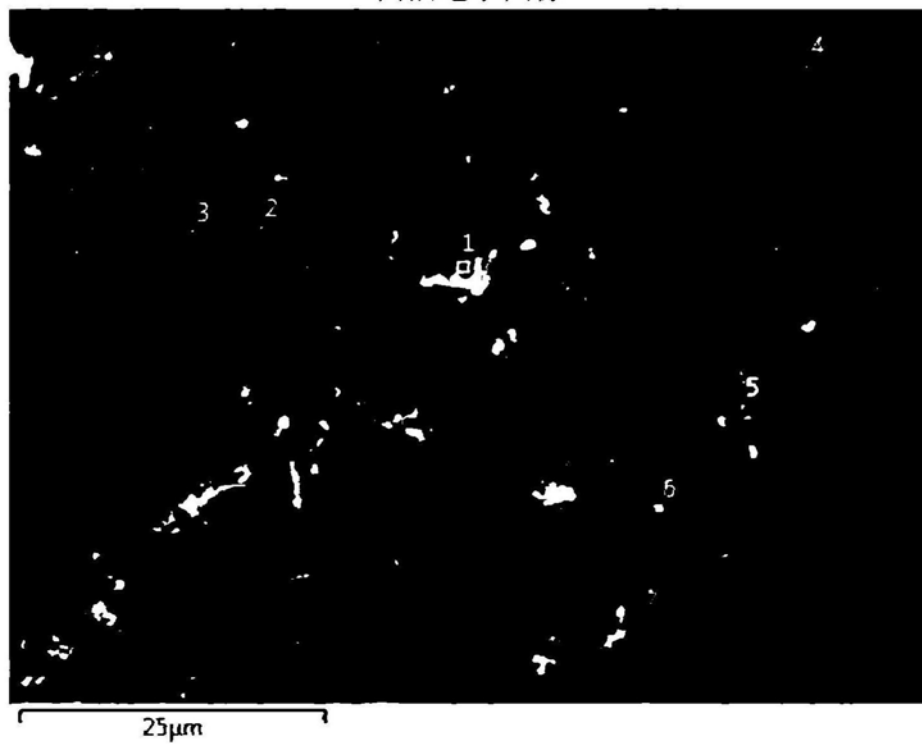


图2a

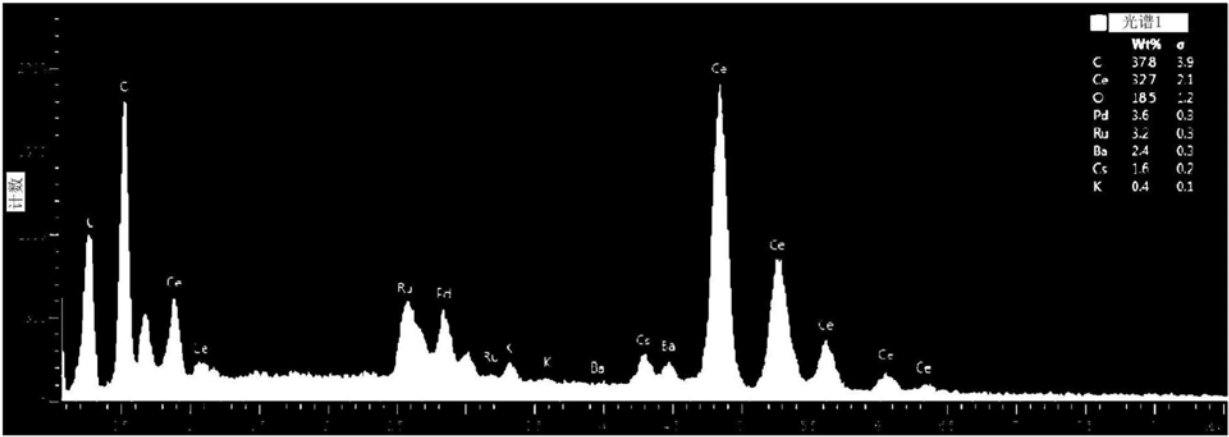


图2b

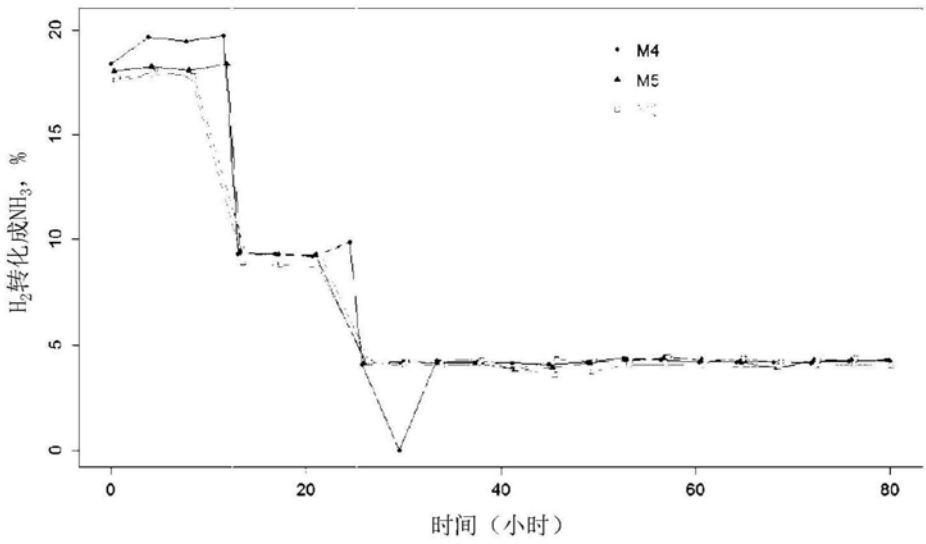


图3

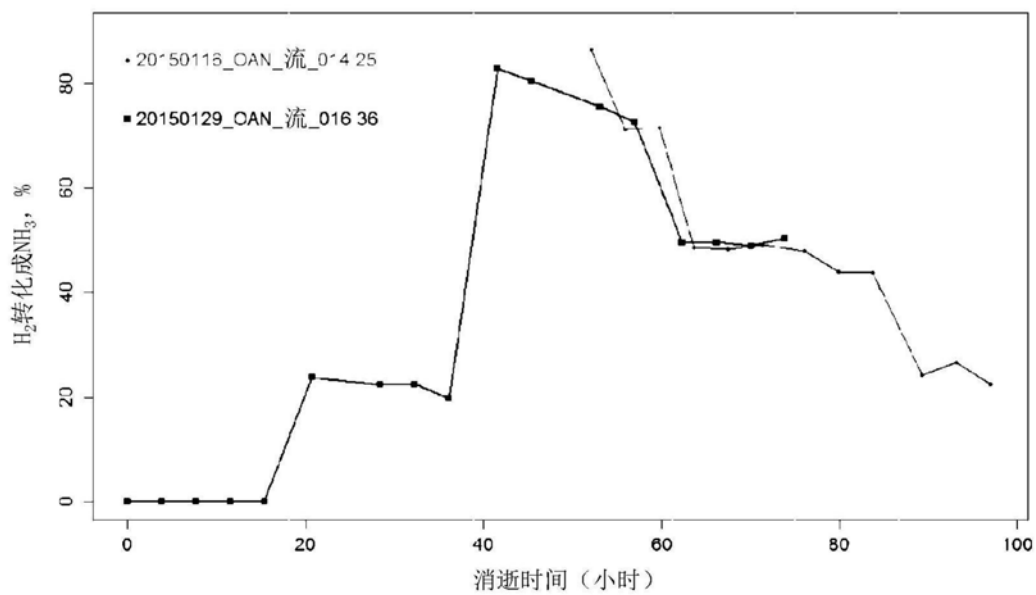


图4

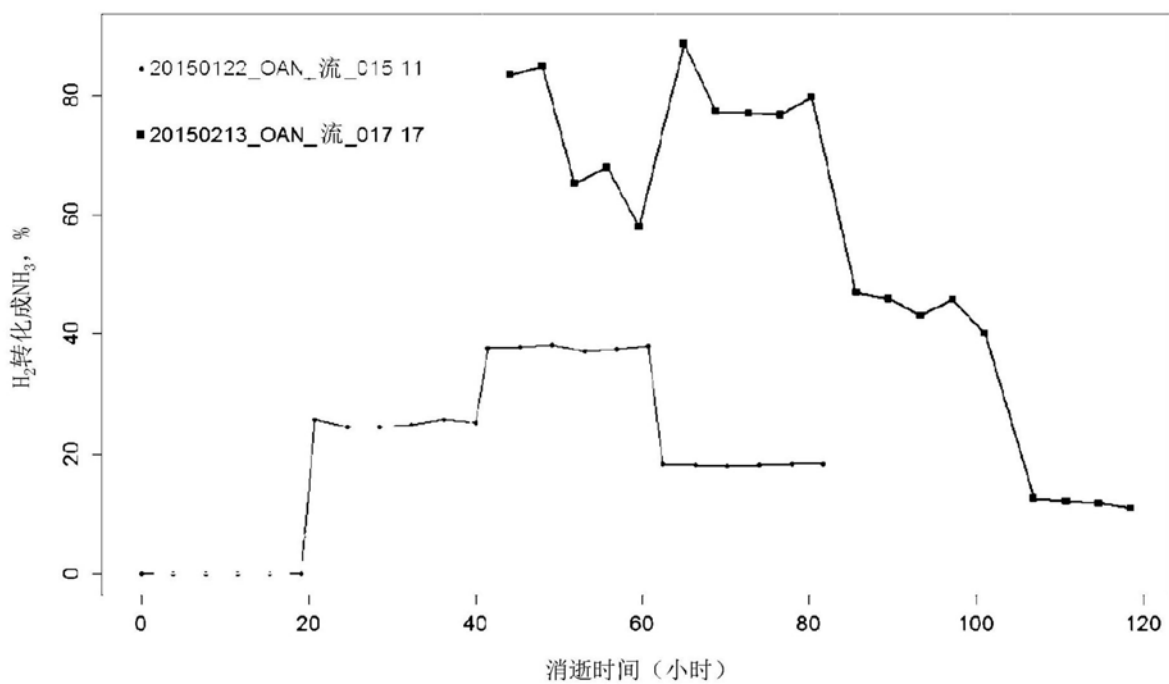


图5

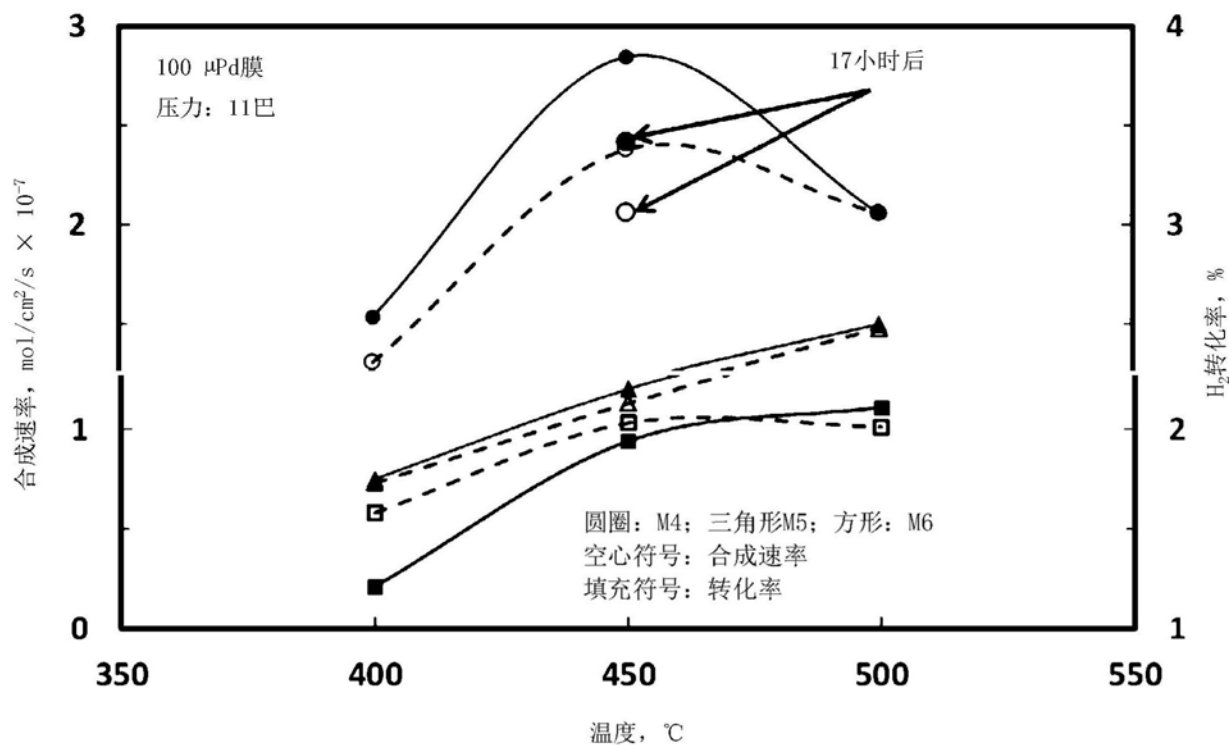


图6

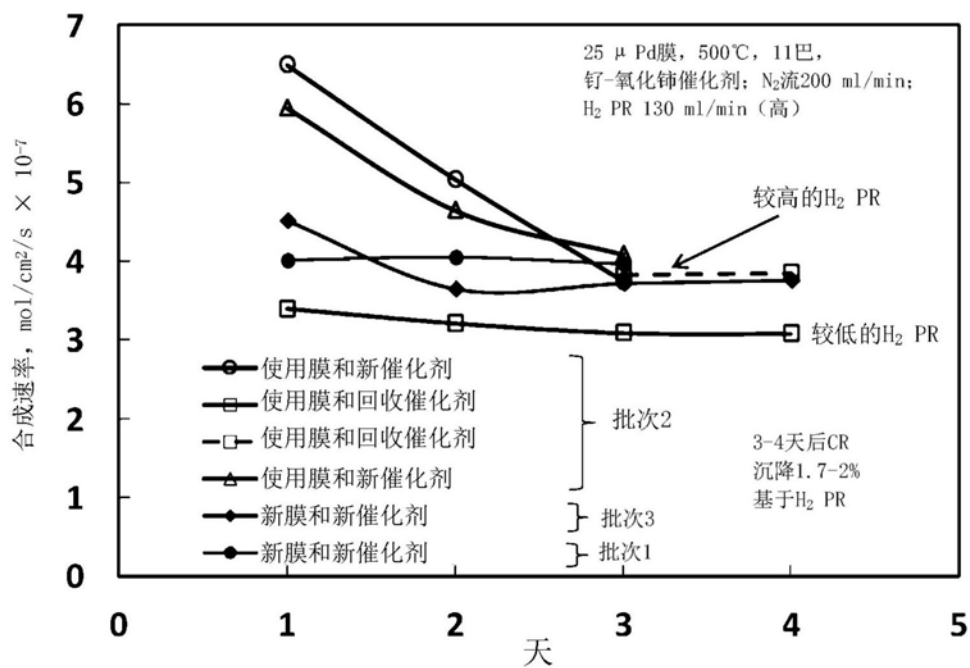


图7

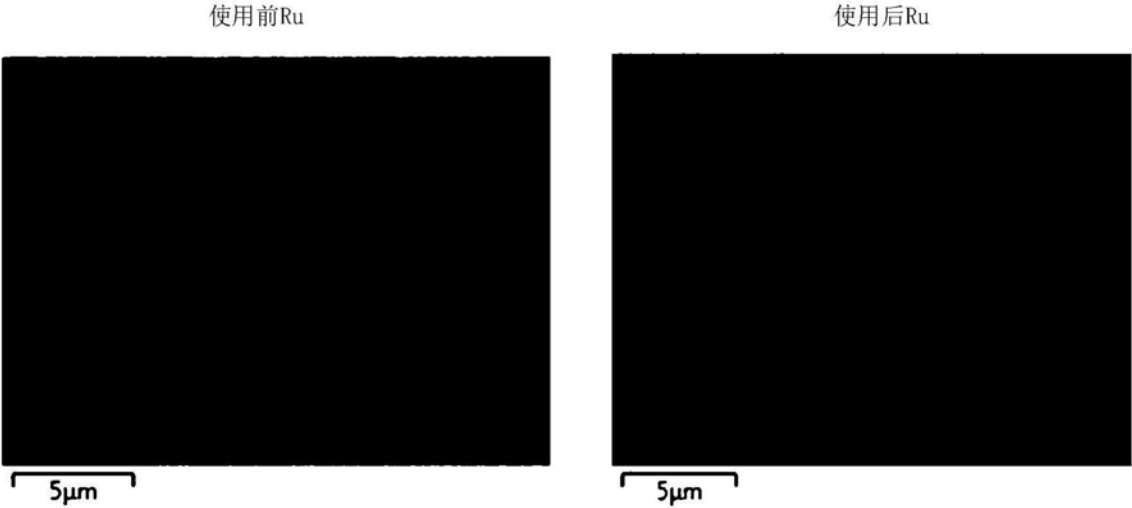


图8a

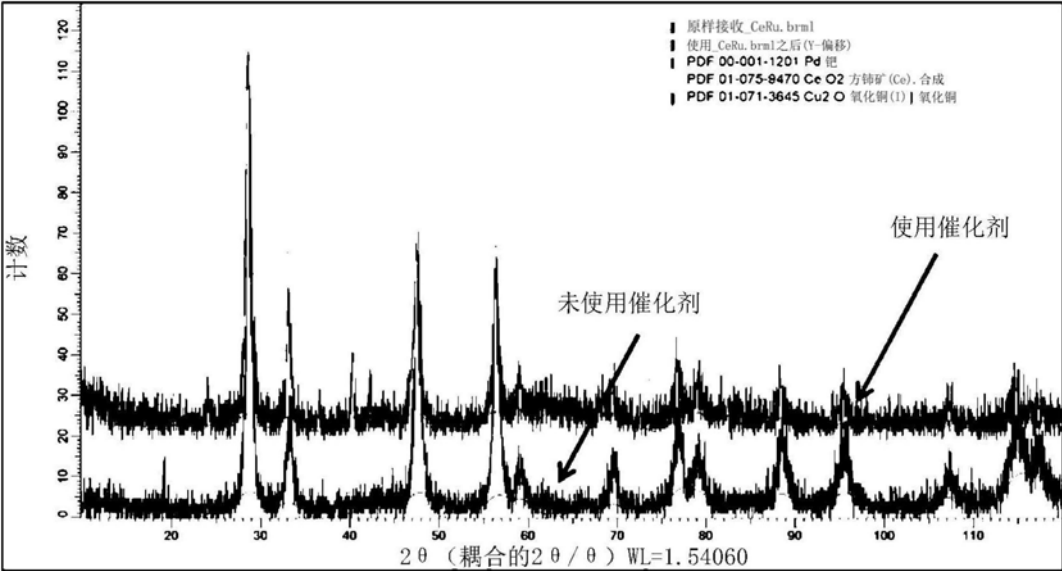


图8b

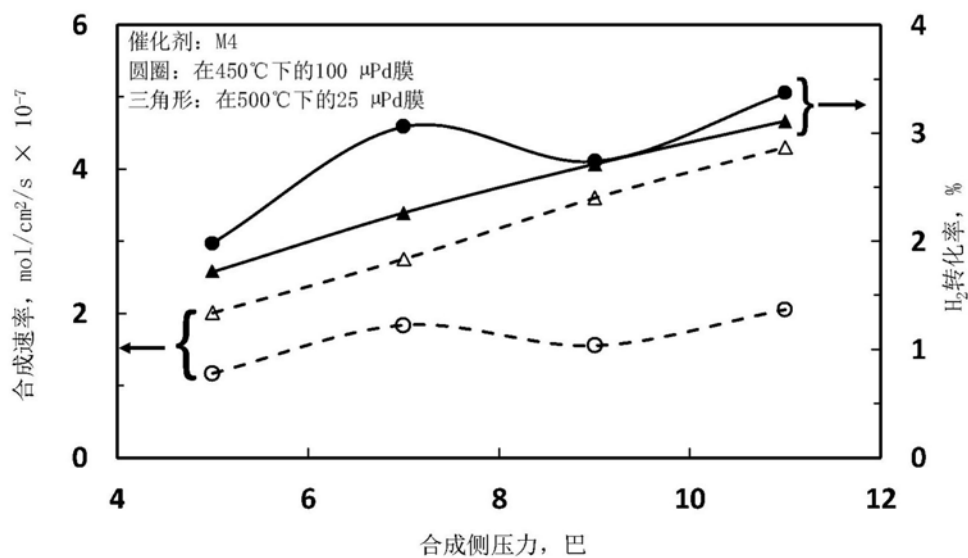


图9

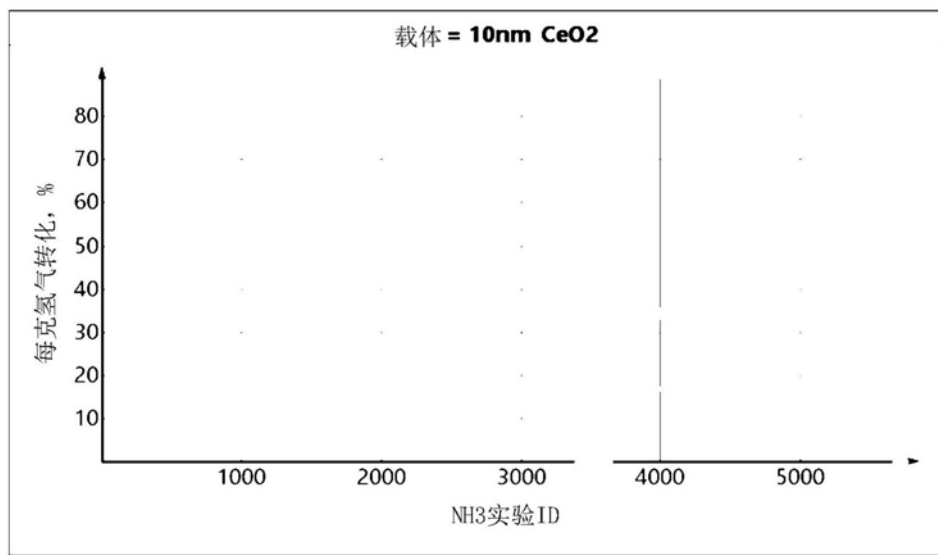


图10a

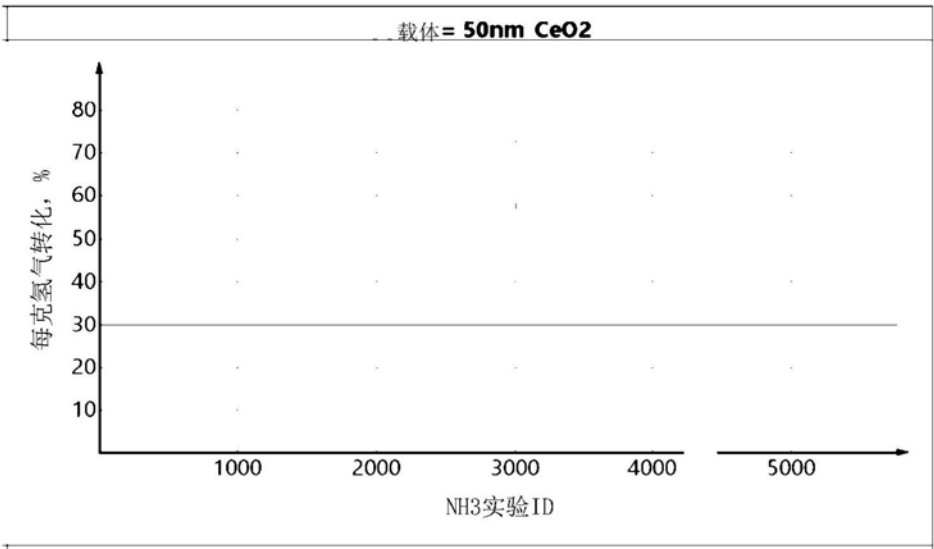


图10b

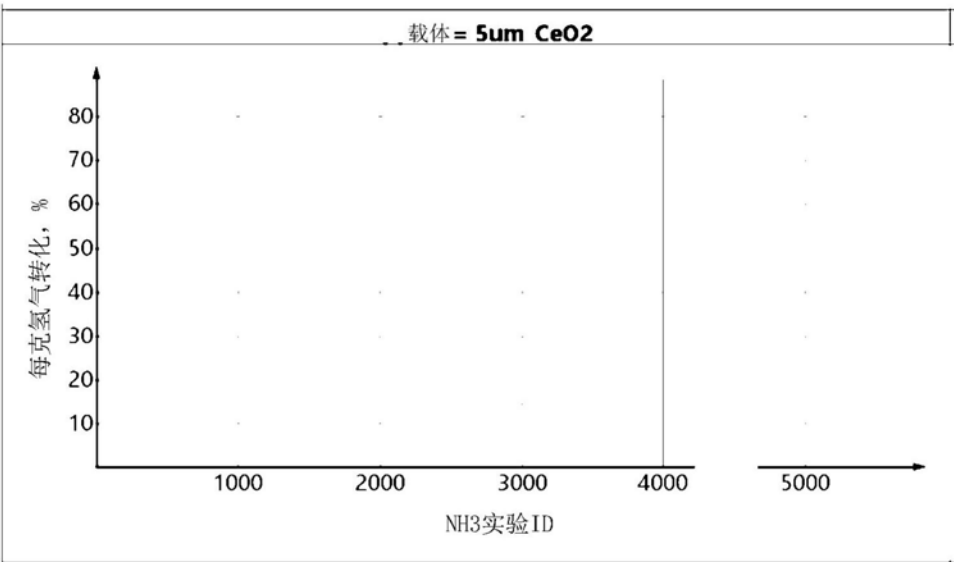


图10c

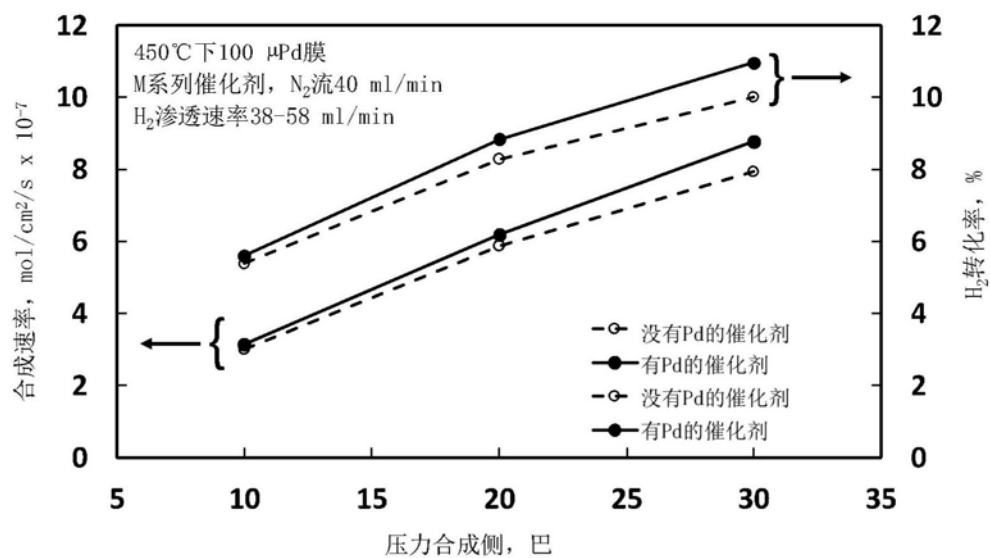


图11

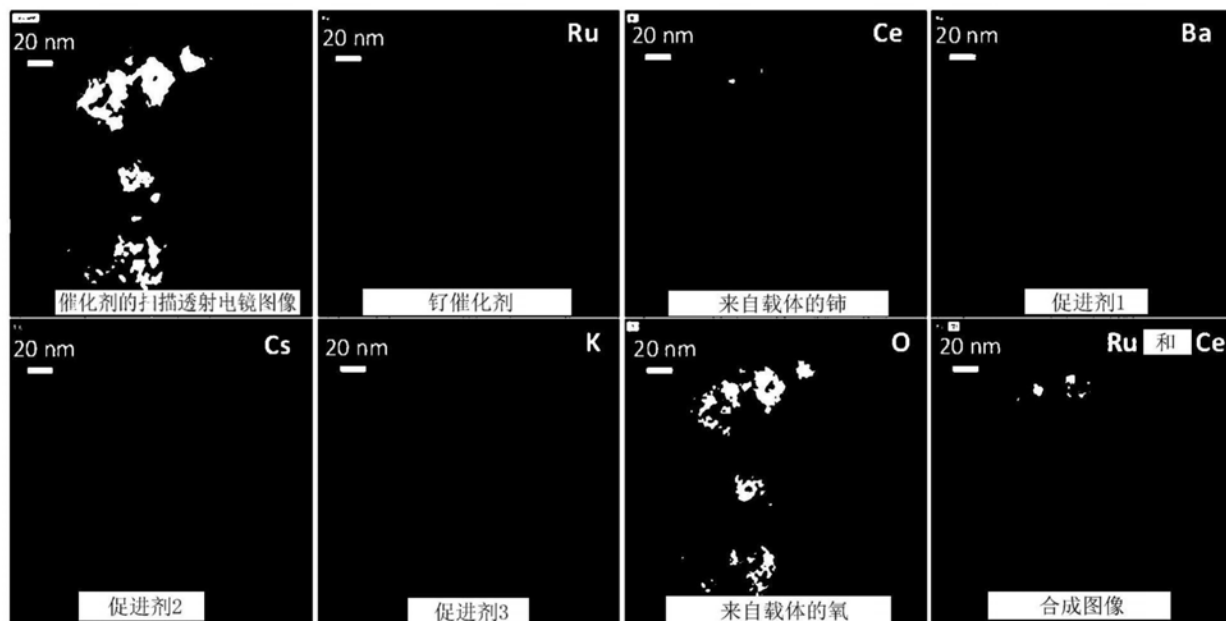


图12