

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 03154612.9

[51] Int. Cl.

C01C 1/04 (2006.01)

B01J 23/46 (2006.01)

B01J 21/00 (2006.01)

B01J 27/24 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 11 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 100349798C

[22] 申请日 2003.7.11 [21] 申请号 03154612.9

[30] 优先权

[32] 2002. 7. 11 [33] DK [31] PA200201088

[73] 专利权人 赫多特普索化工设备公司

地址 丹麦灵比

[72] 发明人 S·E·尼尔森

C·J·H·雅各布森 H·乌德森

T·施姆 N·K·索伦森

[56] 参考文献

EP 1095906A2 2000.10.16

US 4163736A 1979.8.7

审查员 索大鹏

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝 郭广迅

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 7 页

[54] 发明名称

氨的制备方法及其催化剂

[57] 摘要

氨的制备方法包括将氨合成气体和一种或多种催化剂接触,至少一种催化剂具有负载于在第二载体上的氮化物上的负载钨作为活性催化物质。提供一种用于上述方法的催化剂。

1、氨的制备方法，包括将氨合成气体和一种或多种催化剂接触，至少一种催化剂具有负载于在第二载体上的氮化硅或氮化硼上的钉作为活性催化物质。

2、权利要求1的氨的制备方法，其中所述的第二载体包括氧化铝、二氧化硅、氧化镁或镁铝尖晶石。

3、在根据权利要求1从氨合成气体制备氨的方法中处于活性的催化剂，其包括负载于在第二载体上的氮化硼或者氮化硅上的钉作为活性催化物质。

4、权利要求3的催化剂，其中第二载体包括氧化铝、二氧化硅、氧化镁或镁铝尖晶石。

氨的制备方法及其催化剂

技术领域

本发明涉及一种在高设备压力和容量下通过将氨合成气与氨的钨基催化剂接触的氨的合成方法。将这种方法可以应用到新的设备中以及在改装状况中也可以。

背景技术

在第一个氨的合成循环线中都用轴流转化器。由于轴流的构型，使用较大的催化剂颗粒，典型的是铁基催化剂(通常为 6—12mm)，这些都导致在合成循环线周围压力下降 15—20 巴，由于物质输送的限制，导致显著的速率限制。

在二十世纪五十年代，在美国，采用压力在 0.5—15 巴的蒸气重整，因此显著地降低了生产的投资成本。直到 1950 年前后，由于平行生产线的安装，工厂容量扩大了约 70—120MTPD(公吨/每天)单位。有些例外，合成过程在约 300 到 350 巴的压力下进行。

在 1965 至 1985 期间，首创了整体生产设计的概念。这通过构建能量高度整合的大的单列设备而取得。这样使得许多新设备基于在 15—30 巴压力下的蒸气重整，且导致循环线含有采用铁基催化剂的在 140—220 巴左右操作的催化剂床。应用固有的许多活性，较小的催化剂颗粒(下降到 1.5—3mm)，使得本发明的径向流和横向转化器成为可能。这使合成循环线中的压力降低到约 9—10 巴，同时基本上消除了反应率限制的有效物质输送。

从 1985 年直至目前这段时期内，对已建成的大设备作了些改进，这就导致氨产品的特定能耗降低到接近 28GJ/吨。第一个商业非铁氨合成催化剂已在 M.W.Kellogg 的 KAAP 方法中引入。已确认这种在特殊的石墨化碳载体上的钨促进的催化剂比传统的铁促进的催化剂的活性显著得多。新的显著改进的钨催化剂已有报导。丹麦专利申请，申请号为 2000 01052，将它引入于此提供参考，其公开了一种在氧化镁载体上的钨促进的钨催化剂。已确认钨—钨/氧化镁比商业的钨催化剂更有活性，它显示了在 50 巴，750℃有 1000 小时的稳定活性。美国专利申请号为 09/692037，将它引入于此提供参考，其公开了一种在氮化

硼载体上的钼促进的钨催化剂，即钼—钨/氮化硼。这种催化剂有意想不到的活性和稳定性，通过对最适宜的钨催化剂大小和载体对催化活性的影响这两方面的深入研究已得到发展。

氮化硼(有时将它称为“白石墨”)用于钨基氨合成催化剂是一种很引人注目的载体物质。氮化硼是与碳等电子，氮化硼的存在正如几种同素异形体形式的碳一样。它有几乎和石墨相同的结构，除了个别层有不同的堆积，而它在有关的工业氨合成的条件下对于氢化反应是完全稳定的。同时，人们已知氮化硼的耐高温性。

已证实这种钼-钨/氮化硼催化剂在 100 巴和 550℃下，在一种平衡的 3:1 的氢气/氮气混合物中在 5000 小时的反应中是完全稳定的。在图 1 中，这种催化剂的活性和稳定性与在高表面积石墨载体上的催化剂是相似的。这种氮化硼载体的催化剂在很高的压力和温度下也是稳定的。

这种钨/氮化硼和钨/碳催化剂的活性在 400℃下进行测定。钨/氮化硼催化剂在 550℃时老化而钨/石墨催化剂在 450℃时老化。

钼—钨/氮化硼显示了与碳载体上的钼—钨/碳的钼促进的钨相同的反应动力学性质。与铁促进的催化剂比较，这表示被氨抑制较少，较低的氢气反应水平和较高的活性能。

首尾(frout-end)式、氨合成转化器和循环线构型的选择已经改变，允许降低专门的投资并达到较低的能量消耗，因此设备生产能力提高。

表 1 表示已知不同的氨合成循环线构型之间的比较。

表 1

	传统的	第一代综合设备	第二代综合设备	
生产率, 公吨/每日	100	1000	2000	2000
合成催化剂	铁	铁	铁/钉	铁
转化器类型	TVA ¹	2 床径向	4 床径向	3 床径向
循环压力, 巴	330	220	90	140
合成气压缩机功率, 千瓦小时	2700	15400	14300	19500
制冷压缩机功率, 千瓦小时	350	3000	11500	7700
冷却水消耗, 立方米/小时	850	3200	8200	6400
产生气体压力, 巴	1	26	31	31

表 1: 公知的不同的合成氨循环线构型之间的比较,

¹: 逆流型转化器

因为要提高设备生产能力, 即以建立更大的生产是重要的。这就需要增加合成循环线的压力, 例如 200 巴, 就是要降低设备和管子的大小。应用更有活性的催化剂也有助于减小设备的大小。在氮化硼载体上的钉催化剂最适合用于这种情况, 因为它对于氢化作用是完全稳定的, 在较高的氢气压力下使用碳载体的催化剂, 这是一个严重的问题。

因为当前世界规模的一般工厂提供约 2000 MTPD [2205 STPD(STPD 为短吨/每天)] 的氨, 如果构建工厂产生大于 4500 MTPD(4961STPD), 则是所希望的。这是因为在这样大的工厂投资每吨氨约降低 20%。

这表明使用当前可用的技术, 生产率限制在约 3000 MTPD/ (3308 STPD)的氨。

然而, 这些问题被本发明的催化剂和方法解决了。

发明内容

本发明涉及从氮气和氢气直接合成氨, 这种方法特别适于大生产能力和高压力的工厂。

本发明的另一目的是提出一种氨合成的方法，这种方法特别降低了能量消耗。

本发明的进一步目的是提供一种用于氨合成的催化剂。

这些目的由本发明的方法达到，有关此方法涉及用由氨合成气体通过与一种或多种催化剂接触来制备氨，至少一种催化剂具有负载于在第二载体上的氮化物上的负载钉作为活性催化物质。

本发明也涉及在根据上述方法由氨合成气体制备氨中处于活性的催化剂，其包括负载于在第二载体上的氮化物上的钉作为活性催化物质。

在传统上，在许多工厂中安装了一种两床径向流转化器，然而，为了扩大工厂的生产能力，在氨合成循环线中需要有一个较高的转化率。以串联方式在现有的转化器下游加上一个转化器能达到这个目的。

使用常规的铁基氨合成催化剂一般需要在第二转化器中和现有主要转化器一样或稍大的催化剂容积。在目前设备中安装这样一个大的转化器最常碰到的问题是由于合成循环线区域的空间限制。

由于应用这种在第二载体上的氮化物上的很有活性的钉催化剂，能显著地降低第二转化器的体积，这样就有足够的空间用于引入第二转化器。进而将显著地降低设备的成本。

负载于氮化硼上的钉促进的催化剂在催化氨合成期间是完全稳定的，因为他们在工业条件下对氢化作用不灵敏。

氮化硼(BN)可以制成具有大于每克 25 平方米的表面积的高表面积材料，并可以通过已知的现有技术加工成适宜的载体。

在氮化硼上负载的钉催化剂由于氮化硼载体的高稳定性而适用于重新修整在高压下操作的原有氨合成循环线上。对于大部分一般规模的工厂，其优点是构建更大生产量的工厂，并降低了设备的成本。

一种硅的氮化物， Si_3N_4 也有与上述硼的氮化物类似的性质，因此，这种物质也适合于作为在氨合成中作为活性催化物质的钉的载体。

根据本发明，将这种硼或硅的氮化物放在第二载体上。这种第二载体是例如氧化铝，二氧化硅，或镁铝尖晶石。负载于硼或硅的氮化物并具有第二载体物质的钉促进的催化剂，在催化氨合成期间是完全稳定的。

具体实施方式

本发明的催化剂是基于钨作为活性成分，这种钨负载于在第二载体上的氮化物上。这种氮化物可以是氮化硼或氮化硅。氮化硼是一种相当贵重的物质，因为用于生产氮化硼的原料十分贵。此外，其加工的步骤需要高温和腐蚀性的气氛。因此，需要专门的昂贵设备。

基于氧化物的载体物质是相对便宜的，并且在本发明的催化剂中，氮化物物质已经部分地由一种氧化物载体物质替代，以生产一种很便宜的催化剂，本发明的这种催化剂通过用一种便宜的载体，例如具有硼或硅的氮化物的氧化物载体覆盖来制备。

通过用例如硼的前体浸渍氧化物载体接着进行氮化反应来实现这一过程。这需要将一种足够量的硼通过浸渍引入，并且载体物质在氮化作用后保持在高表面积(高于 25 平方米/每克)，这一般都在高温下进行。

能用于本发明的催化剂中的第二载体的例子：氧化铝，二氧化硅，氧化镁和镁铝尖晶石。

覆盖在第二载体物质上的氮化物比例如纯的氮化硼便宜得多，同时显示了相同的稳定性和整体的活性。

用在第二载体物质上的氮化硼或氮化硅上的钨催化剂在高压下生产氨的优点是：

- 不使用很大的反应器就可提高工厂生产率，并且设备成本降低。
- 提高现有工厂的生产能力。
- 有效利用空间(图示面积)，例如用含有在氮化物载体上的钨催化剂的较小的转化器替代了大的转化器。

下面的实施例说明本发明催化剂的制备方法及其在氨制备方法中的应用，以与采用常规氨催化剂的常规方法作比较。

实施例

实施例 1

覆盖在第二载体物质上的氮化物的制备

将表面积为 $180\text{m}^2/\text{g}$ 高表面积的镁铝尖晶体挤出物在 500°C 焙烧，并用 5 重量%的硼浸渍。然后将挤出物干燥，并在 1 个大气压下在 900°C 或 1100°C 用流动的氨对挤出物进行氮化。氮化作用后，在 900°C 处理过的样品具有 $100\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积，而在 1100°C 处理过的样品具有 $15\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。

用高分辨率的透射电子显微镜(TEM)以两个不同的分辨力对样品进行分析,显示了在 1100℃氮化的尖晶石结晶被氮化硼覆盖。图 1 表示促进的 RU/BN 催化剂和促进的 RU/石墨催化剂的活性和稳定性比较。图 2 显示了用氮化硼覆盖的尖晶石晶体,如图 3 所示在更高分辨力时,氮化硼几乎完全复盖了每个尖晶石晶体。看到约 5—6 层氮化硼围绕着尖晶石晶体。

图 4 和图 5 表示在 900℃氮化的尖晶石样品的 TEM 图像。可以看到在这个温度下氮化硼复盖尖晶石晶体。氮化物层形成较少,而且一些尖晶石结晶没有被完全覆盖。然而这种情况能用提高硼的浓度来补偿。

催化剂的制备

用钌亚硝基硝酸盐浸渍如上述方法制备的几种氮化物复盖的尖晶石样品。将这种浸渍的样品在 80℃干燥,在 450℃下在氢气流中还原。然后通过用硝酸钡水溶液浸渍将这种样品用钡促进。

得到的催化剂有 4—15 重量%之间的浓度的钌,有 5—18 重量%的钡。颗粒密度在 0.8ml/g 和 1.2ml/g 之间。

这种催化剂具有类似于氮化硼上的钌的整体活性,但制备起来便宜的多。

实施例 2 (比较例)

氨的制备—常规方法:

图 6 示出了由氢气和氮气构成的合成气体制备氨的现有方法。生产率是 2050 公吨/每天。

图 6 画的氨合成循环线包括一个氨反应器 10、热交换器和冷却器 1—7、产物氨的分离器 8,和循环压缩机 9。热交换器和冷却器 1—7 用于回收反应的热并冷却反应流出物以冷凝产物氨。

在目前情况下,氨反应器 10 是两床径向流转化器,其具有 82m³ 的催化剂容积。

因为氨反应是一个平衡反应,转化器原料气流 18 中仅约 25%的氢气和氮气在通过反应器期间转化成氨。进而,因为这个反应是放热的,温度从 245℃升高到 460℃,反应器的操作条件在表 2 中说明。

将来自反应器 10 的流出物在锅炉 1 中冷却,该锅炉进料水预热器 2(BFW—预热器)用于回收反应的热。然后将流出物进一步在进料/流出物热交换器 3 中通过与转换器进料流 18 进行热交换进行冷却。流出物然后经过水冷却器 4,

在此大部分产物氨被冷凝。在水冷却器 4 的下游端，这种反应器流出物在一个制冷设备中进一步被冷却到约 0℃，该制冷设备由冷却器 6、7 和用于回收制冷能的气体/气体热交换器 5 组成。为了防止惰性气体在循环线中积累，将小量的清洁气流注入到位于第一冷凝器 6 下游的 12 位置上。在补充气体压缩机 11 中压缩后，将补充气体 17 从气体制备系列在位于最后的冷凝器 7 进口的位置 13 引入到循环线。通过在此位置引入补充气体，其含有的水份和最后微量的二氧化碳可通过在冷却器 7 中共凝来除去。这种流出物从所说的冷却器流入分离器 8，以分离出产品氨。这种气体流出物从所说的分离器流到气/气热交换器 5，以通过与来自水冷却器 4 的流出物进行热交换来回收制冷能量。此后，这种气体转移到再循环的压缩机 9，在此将压力提高，以克服该循环线中的压力下降。最后，在进入反应器 10 之前，气体经过进料/流出物热交换器 3，以通过与来自 BFW 一预热器 2 的流出物进行热交换预热至所需要的反应器入口温度。

表 2

	单 位	转化器
入口转化器		
压力	巴	192
温度	℃	245
物流	Nm³/n	898,830
氨—浓度	Mole%	4.14
出口转换器		
温度	℃	459
氨—浓度	Mole%	19.02
生产率	公吨/每天	2050

表 2：用于一种常规氨设备的操作条件

实施例 3

本发明的氨的制备方法：

图 7 图示出代表本发明的一个实施方案的方法。在这个方法中，由氢气和氮气构成的合成气转化成氨，在图 6 中示出的 2050 公吨/每天的氨合成循环线已被改装成 2650 公吨/每天。与在图 6 生产的流程图中表示的常规设备相比，需加入下列新设备：

- 在原有反应器 10 的下游端有一个附加反应器 22;
- 冷却装置 21 用于来自反应器 10 的在引入反应器 22 之前的流出物。

该氨合成循环线和图 6 所示的类似, 各种单元的编号如图 6 所示。反应器 22 是装载了负载于在第二载体上的氮化硼或氮化硅的钌催化剂。反应器可以是一个简单的单床反应器或具有两个或多个催化床的反应器。在有两床或多床的情况, 这种床内冷却可以在气/气热交换器完成或通过直接注射骤冷的气体完成。催化床流动模式可以是径向或轴向的。

催化剂的应用并不限于上述反应器类型, 因而, 这种催化剂也能应用在其它类型的反应器中。

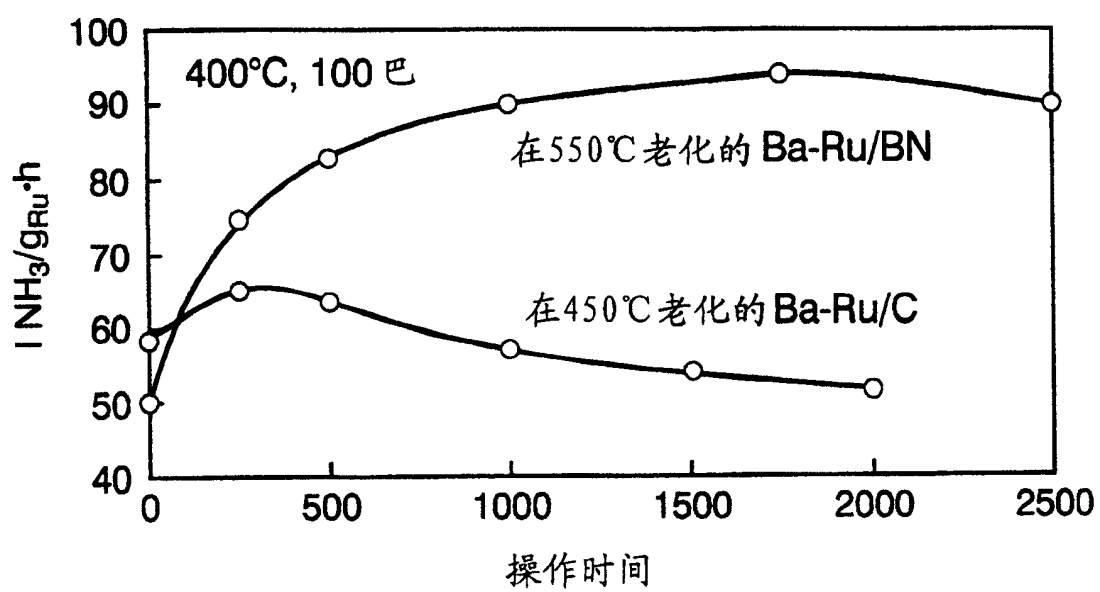
将两种转化器的操作条件在表 3 中说明。单独对应于图 6 的反应器 10 的操作条件如表 2 中表示。

在使用单床反应器的情况下, 负载于在第二载体上的氮化硼或氮化硅上的钌催化剂需要的容积约为 25m^3 。与此相反, 基于常规铁基催化剂的相似反应器所需的容积是约为 165m^3 。因此, 这种钌催化剂大大降低了设备制造和操作成本并降低了空间和地基的需要。

表 3

	单位	第一转化器	第二转化器
入口转化器			
压力	巴	192	189
温度	°C	245	364
物流	$\text{Nm}^3/\text{小时}$	898,830	786,410
氨一浓度	Mole%	4.14	19.02
出口转化器			
温度	°C	459	429
氨浓度	Mole%	19.02	24.22
生产率	公吨/每天	2050	600
总生产率	公吨/每天	2650	

表 3: 用于使用本发明催化剂的生产过程的操作条件



促进的RU/BN催化剂和促进的RU/石墨催化剂的活性和稳定性

图 1

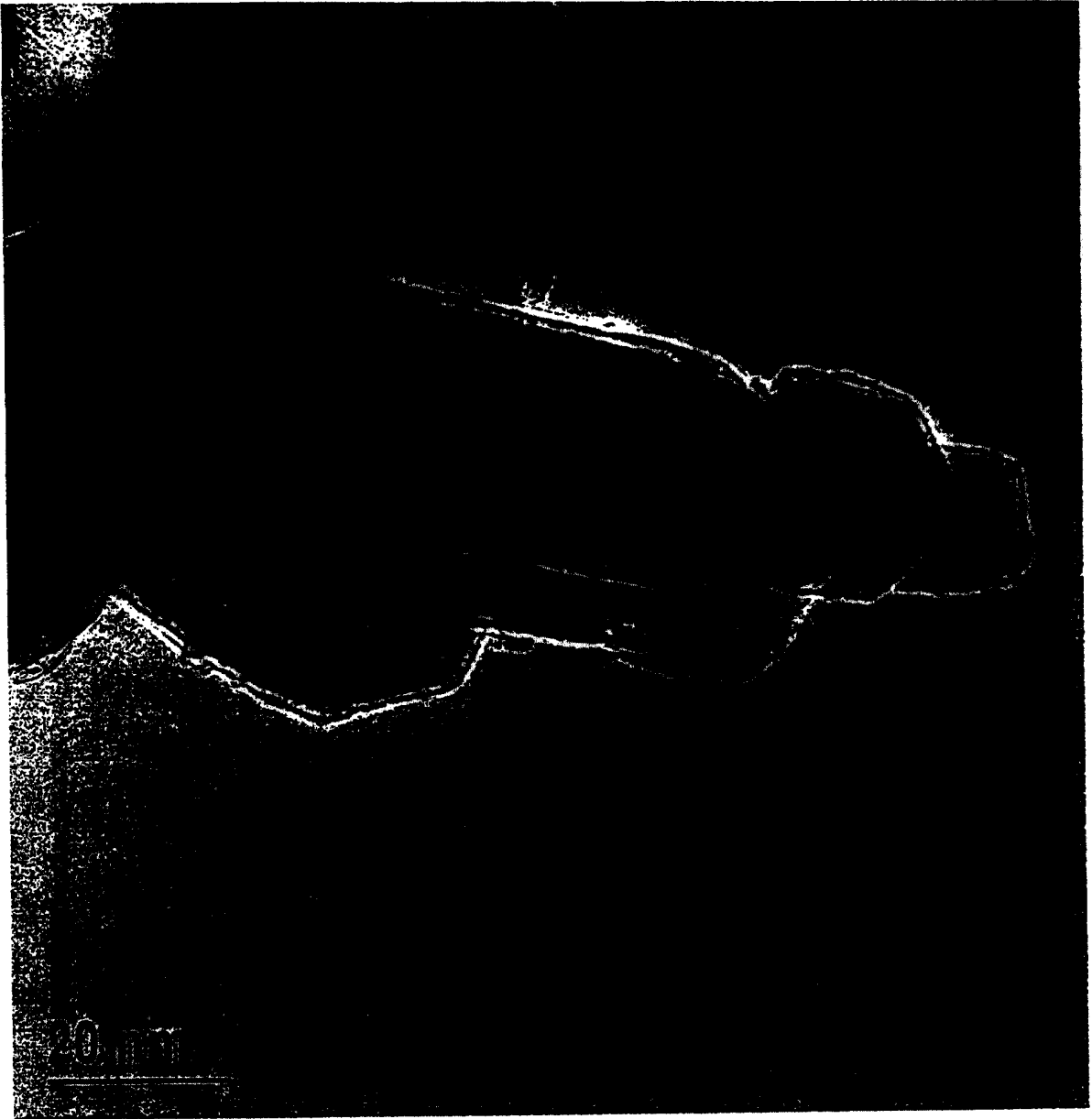


图 2

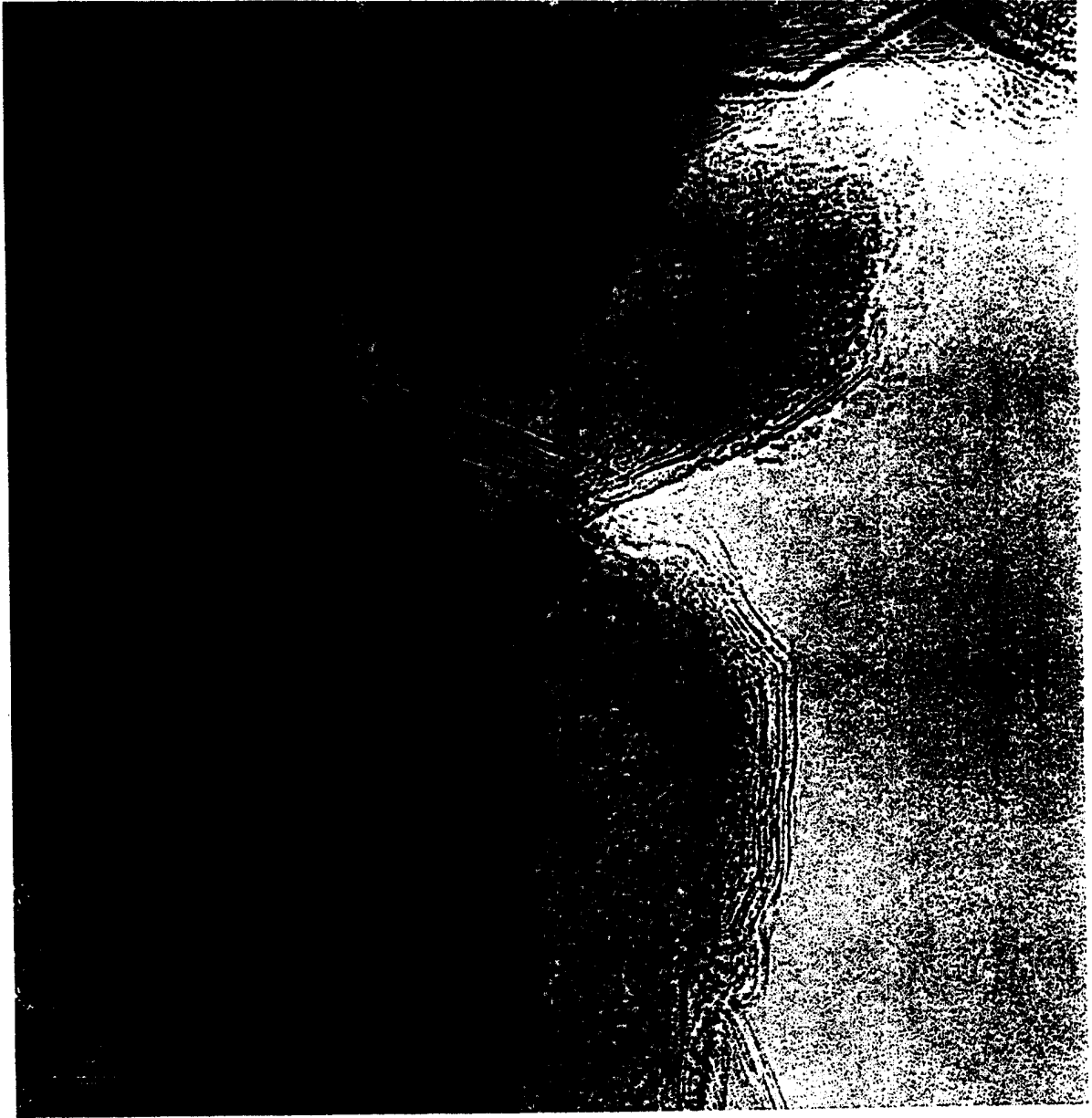


图 3

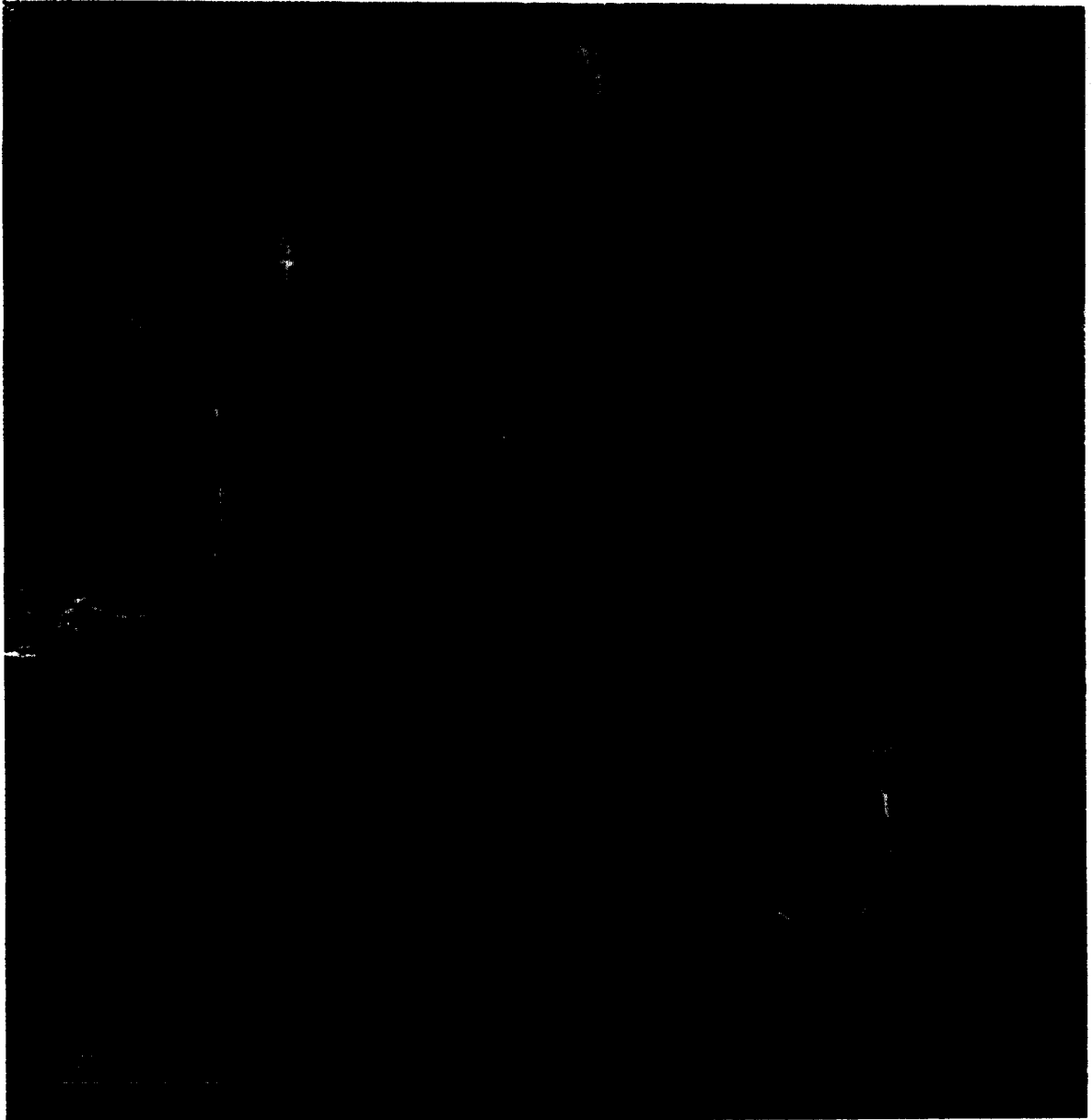


图 4

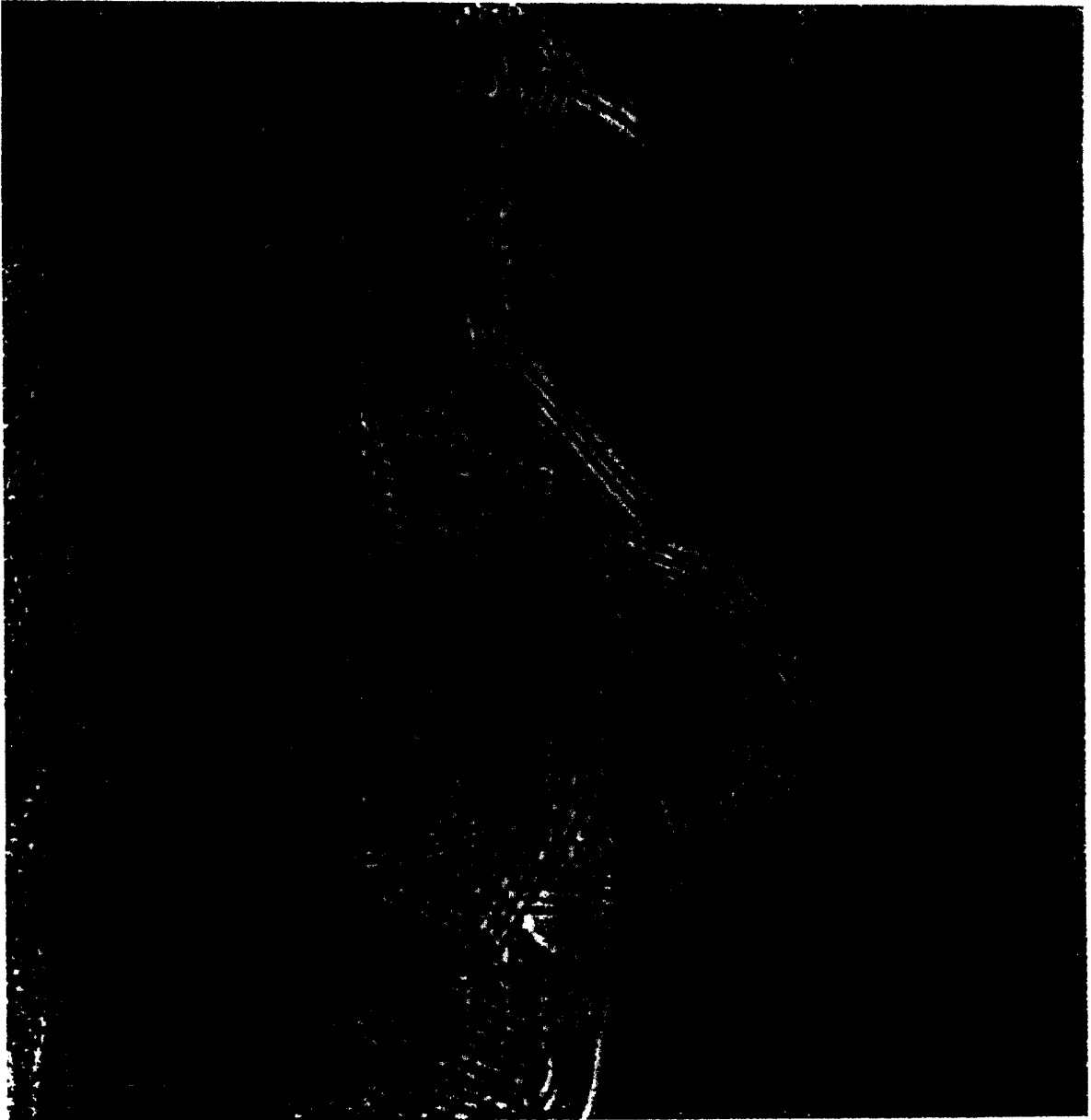


图 5

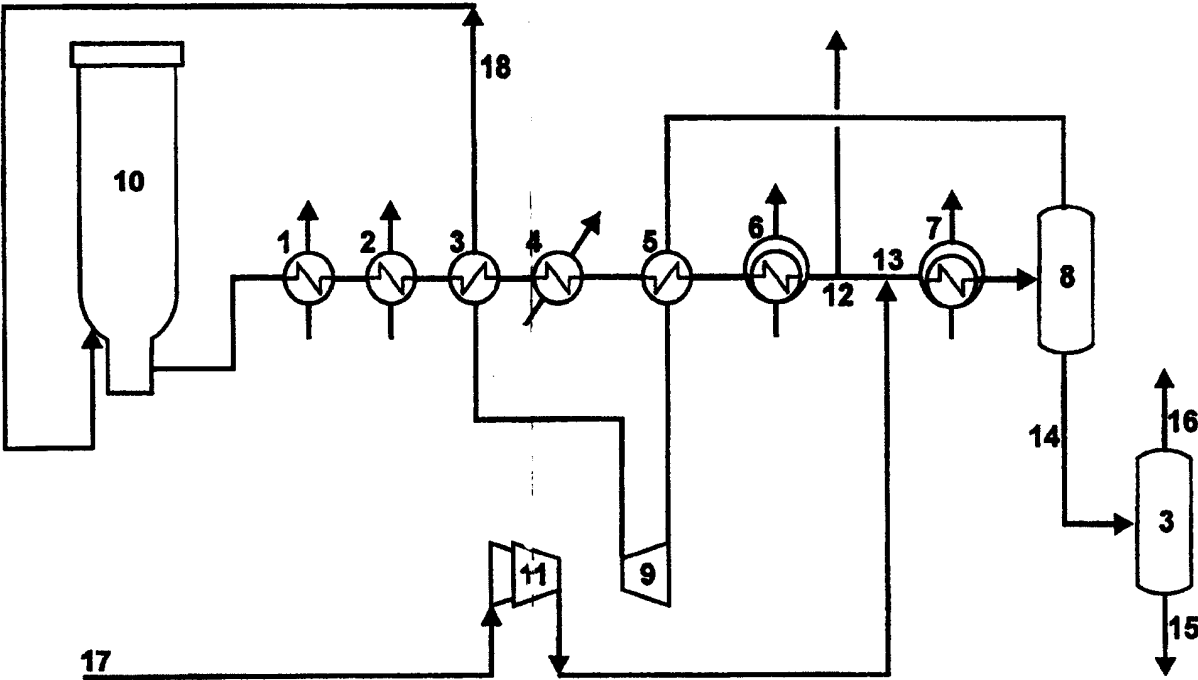


图 6

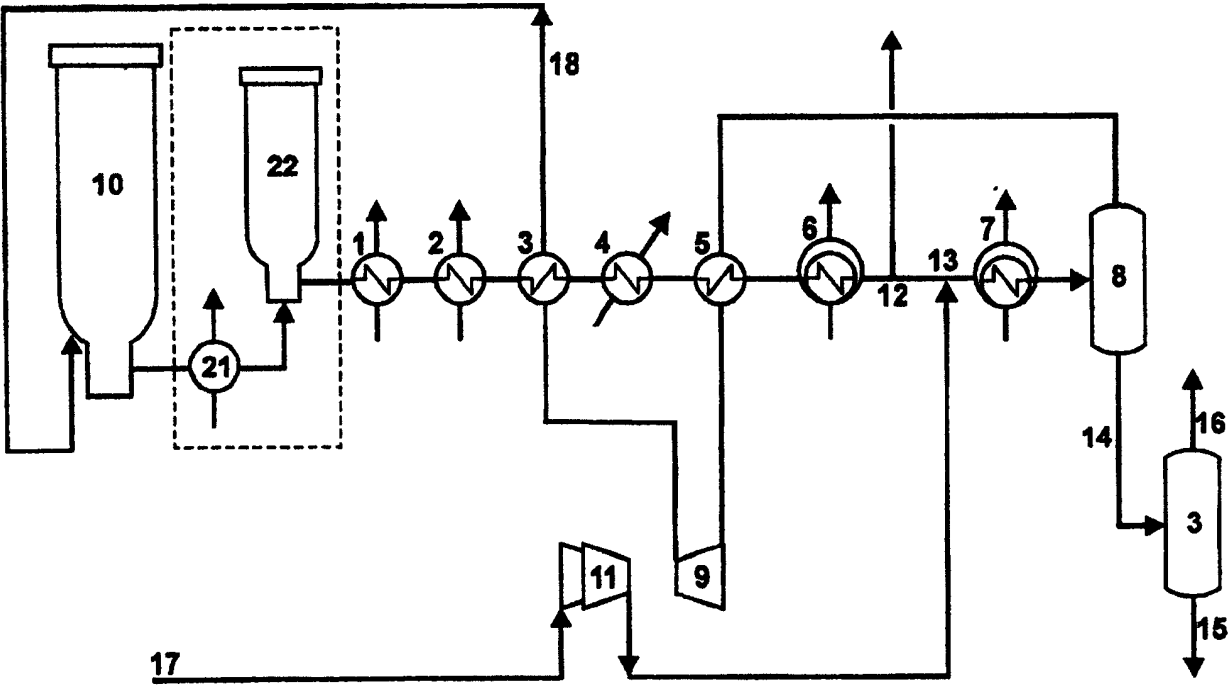


图 7