



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112996751 A

(43) 申请公布日 2021.06.18

(21) 申请号 201980070116.3

(22) 申请日 2019.10.21

(30) 优先权数据

2018-198952 2018.10.23 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.04.23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2019/041370 2019.10.21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/085324 JA 2020.04.30

(71) 申请人 日商燕BHB股份有限公司

地址 日本东京都

(72) 发明人 八木太一 山口克诚

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243

代理人 陈彦 胡玉美

(51) Int.Cl.

C01C 1/04 (2006.01)

C01C 1/12 (2006.01)

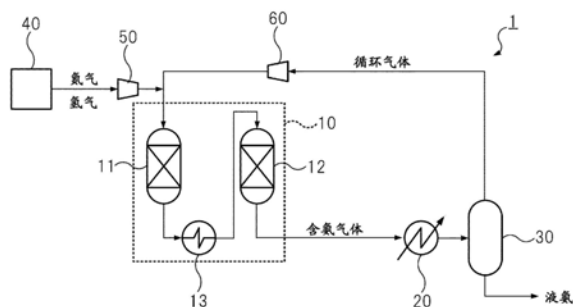
权利要求书2页 说明书17页 附图8页

(54) 发明名称

氨合成系统和氨的制造方法

(57) 摘要

本发明的氨合成系统具备：由氮和氢合成氨的氨合成反应部(10)、对从氨合成反应部(10)排出的含氨气体进行冷却的氨冷却器(20)、将利用氨冷却器(20)液化后的氨和循环气体进行分离的气液分离器(30)、以及供给氮气和氢气的氨合成用气体供给部(40)，循环气体被供给至氨合成反应部，向氨合成部供给的循环气体中氨气的浓度为3体积%以上。本发明的氨制造方法中，使用氨气的浓度为3体积%以上的循环气体，使用氨合成催化剂，在10MPa以下的反应压力条件下使氮和氢反应而制造氨。根据本发明，能够提供减少了制造氨所需的能量的氨合成系统和氨制造方法。



1. 一种氨合成系统,具备:

具有1个或2个以上氨合成反应器的氨合成反应部,所述氨合成反应器使用氨合成催化剂、在10MPa以下的反应压力条件下由氮和氢合成氨;

氨冷却器,对从所述氨合成反应部排出的、含有通过所述氨合成反应部合成的氨气的含氨气体进行冷却;

气液分离器,将由通过所述氨冷却器冷却后的所述含氨气体生成的液化氨、以及含有未反应的氮气和氢气及氨气的循环气体进行分离;以及

氨合成用气体供给部,供给加入至所述含氨气体和所述循环气体中的至少一方气体的氮气和氢气,

所述循环气体或加入了由所述氨合成用气体供给部供给的氮气和氢气的所述循环气体被供给至所述氨合成反应部,

向所述氨合成反应部供给的循环气体中氨气的浓度为3体积%以上。

2. 根据权利要求1所述的氨合成系统,在所述氨冷却器中对所述含氨气体进行冷却时的冷却温度为-40~15℃。

3. 根据权利要求1或2所述的氨合成系统,

所述氨合成反应部具有2个以上的所述氨合成反应器,

所述2个以上的氨合成反应器是串联连接的。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的氨合成系统,在所述氨合成反应部中,各氨合成反应器的入口气体的温度为100~600℃。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的氨合成系统,所述氨合成反应部在多个所述氨合成反应器之间进一步具有对所述氨合成反应器的出口气体进行冷却的热交换器。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的氨合成系统,使用由所述氨合成用气体供给部供给的氮气和氢气、以及所述循环气体中的至少一方气体对所述氨合成反应器的出口气体进行冷却。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的氨合成系统,在所述氨合成反应部中,各氨合成反应器的入口气体中氢气相对于氮气的比率、即 H_2/N_2 以摩尔比计为0.5~4。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的氨合成系统,进一步具备:

氨合成用气体压缩器,对由所述氨合成用气体供给部供给的氮气和氢气进行压缩;以及

循环气体压缩器,对通过所述气液分离器分离出的循环气体进行压缩。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的氨合成系统,所述氨冷却器通过1个大气压下的沸点为-33.0℃以上的液体与所述含氨气体之间的热交换而对所述含氨气体进行冷却。

10. 一种氨的制造方法,包括:

含氨气体制造工序,使用氨合成催化剂,在10MPa以下的反应压力条件下使氮和氢反应,制造含有氨气的含氨气体;

含氨气体冷却工序,对通过所述含氨气体制造工序制造的含氨气体进行冷却;

氨分离工序,将通过利用所述含氨气体冷却工序对所述含氨气体的冷却而液化的氨、以及含有未反应的氮气和氢气及氨气的循环气体进行分离,得到液化氨;以及

氨合成用气体供给工序,供给加入至所述含氨气体和所述循环气体中的至少一方气体

的氮气和氢气，

所述含氨气体制造工序中，使用所述循环气体或加入了由所述氨合成用气体供给工序供给的氮气和氢气的所述循环气体使氮和氢反应，

所述含氨气体制造工序中使用的循环气体中，氨气的浓度为3体积%以上。

11. 根据权利要求10所述的氨的制造方法，所述含氨气体冷却工序中对所述含氨气体进行冷却时的冷却温度为-40~15℃。

12. 根据权利要求10或11所述的氨的制造方法，

所述含氨气体制造工序至少具有下述工序：第1含氨气体制造工序，使用所述循环气体或加入了由所述氨合成用气体供给工序供给的氮气和氢气的所述循环气体，使用氨合成催化剂，使氮和氢反应，制造含有氨气的第1含氨气体；以及第2含氨气体制造工序，使用所述第1含氨气体，使用氨合成催化剂，使氮和氢反应，制造以比所述第1含氨气体高的浓度含有氨气的第2含氨气体。

13. 根据权利要求12所述的氨的制造方法，所述第1含氨气体制造工序中使用的所述循环气体或加入了由所述氨合成用气体供给工序供给的氮气和氢气的所述循环气体的温度和所述第2含氨气体制造工序中使用的所述第1含氨气体的温度分别为100~600℃。

14. 根据权利要求12或13所述的氨的制造方法，

所述含氨气体制造工序至少具有通过热交换对所述第1含氨气体进行冷却的第1含氨气体冷却工序，

所述第2含氨气体制造工序使用通过所述第1含氨气体冷却工序冷却后的所述第1含氨气体来制造第2含氨气体。

15. 根据权利要求12或13所述的氨的制造方法，

所述含氨气体制造工序至少具有第1含氨气体冷却工序：使用由所述氨合成用气体供给工序供给的氮气和氢气、以及所述循环气体中的至少一方气体对所述第1含氨气体进行冷却，

所述第2含氨气体制造工序使用通过所述第1含氨气体冷却工序冷却后的所述第1含氨气体来制造第2含氨气体。

16. 根据权利要求12~15中任一项所述的氨的制造方法，

所述第1含氨气体制造工序中使用的所述循环气体或加入了由所述氨合成用气体供给工序供给的氮气和氢气的所述循环气体、以及所述第2含氨气体制造工序中使用的所述第1含氨气体中，氢气相对于氮气的比率、即 H_2/N_2 以摩尔比计为0.5~4。

17. 根据权利要求10~16中任一项所述的氨的制造方法，进一步包括：

氨合成用气体压缩工序，对由所述氨合成用气体供给工序供给的氮气和氢气进行压缩；以及

循环气体压缩工序，对所述含氨气体冷却工序中分离出的所述循环气体进行压缩。

18. 根据权利要求10~17中任一项所述的氨的制造方法，所述含氨气体冷却工序通过1个大气压下的沸点为-33.0℃以上的液体与所述含氨气体之间的热交换对所述含氨气体进行冷却。

氨合成系统和氨的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及由氮气和氢气合成氨的氨合成系统和氨的制造方法。

背景技术

[0002] 农业生产中被广泛使用的硫酸铵、尿素等氮肥是以氨为主原料制造的。因此,氨作为非常重要的化学原料,其制造方法一直被研究。

[0003] 作为最广泛使用的氨制造技术,可列举哈伯法(Haber-Bosch process)。哈伯法是通过使作为原料的氮和氢与以铁为主成分的催化剂在高温高压下接触而制造氨的方法。

[0004] 作为哈伯法以外的合成方法,研究了使用将钌负载于各种载体而成的负载金属催化剂的合成方法。

[0005] 近年来,为了进一步削减氨的制造成本,推进了氨合成工艺的节能化。例如,专利文献1所记载的氨合成系统中,在以液体形式取出制品氨时,使用水冷式或气冷式冷却器,将含有未反应气体的氨气冷却至30~50℃的温度。由此,无需将制品氨的一部分用作冷却器制冷剂,因而在能够削减冷却成本的同时,还能够实现氨合成运行效率的提高。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2016-56039号公报

发明内容

[0009] 发明所要解决的课题

[0010] 然而,为了使用水冷式或气冷式冷却器从含有未反应气体的氨气中以液体形式取出制品氨,有必要提高冷却时的氨气压力。专利文献1的第0021段中记载了:氨合成的反应压力为7~25MPa,更优选为10~20MPa。但实际上,为了提高以液体形式取出制品氨的效率,有必要为超过10MPa的反应压力(参照专利文献1的第0033段,在实施例中为13.8MPa)。因此,专利文献1所记载的氨合成系统中,存在如下问题:虽然能够减少为了将氨气冷却所需的能量,但是为了提高氨合成的反应压力所需的能量反而增加,氨的制造所需的总能量没怎么减少。其中,为了将氨气冷却所需的能量例如是将氨气冷却的冷却器的驱动能量。此外,为了提高氨合成的反应压力所需的能量例如是用于对气体进行压缩的气体压缩器的驱动能量。

[0011] 因此,本发明的目的在于,提供能够确保氨的生产能力并减少氨的制造所需能量的氨合成系统和氨的制造方法。

[0012] 用于解决课题的方法

[0013] 为了解决上述课题,本发明人等进行了深入研究,结果发现,通过将氨合成时的反应压力设为规定值以下并且将氨合成所使用的循环气体中的氨气浓度设为规定值以上,能够解决上述课题,从而完成了本发明。即,本发明如下。

[0014] [1]一种氨合成系统,具备:具有1个或2个以上氨合成反应器的氨合成反应部,所

述氨合成反应器使用氨合成催化剂,在10MPa以下的反应压力条件下由氮和氢合成氨;氨冷却器,对从氨合成反应部排出的、含有通过氨合成反应部合成的氨气的含氨气体进行冷却;气液分离器,将由通过氨冷却器冷却后的含氨气体生成的液化氨、以及含有未反应的氮气和氢气及氨气的循环气体进行分离;以及氨合成用气体供给部,供给加入至含氨气体和循环气体中的至少一方气体的氮气和氢气,循环气体或加入了由氨合成用气体供给部供给的氮气和氢气的循环气体被供给至氨合成反应部,供给至氨合成反应部的循环气体中氨气的浓度为3体积%以上。

[0015] [2]根据上述[1]所述的氨合成系统,在氨冷却器中对含氨气体进行冷却时的冷却温度为-40~15℃。

[0016] [3]根据上述[1]或[2]所述的氨合成系统,氨合成反应部具有2个以上氨合成反应器,2个以上氨合成反应器是串联连接的。

[0017] [4]根据上述[1]~[3]中任一项所述的氨合成系统,在氨合成反应部,各氨合成反应器的入口气体的温度为100~600℃。

[0018] [5]根据上述[1]~[4]中任一项所述的氨合成系统,氨合成反应部在多个氨合成反应器之间进一步具有对氨合成反应器的出口气体进行冷却的热交换器。

[0019] [6]根据上述[1]~[5]中任一项所述的氨合成系统,使用由氨合成用气体供给部供给的氮气和氢气、以及循环气体中的至少一方气体对氨合成反应器的出口气体进行冷却。

[0020] [7]根据上述[1]~[6]中任一项所述的氨合成系统,在氨合成反应部,各氨合成反应器的入口气体中氢气相对于氮气的比率(H_2/N_2 :摩尔比)为0.5~4。

[0021] [8]根据上述[1]~[7]中任一项所述的氨合成系统,进一步具备:对由氨合成用气体供给部供给的氮气和氢气进行压缩的氨合成用气体压缩机、以及对通过气液分离器分离出的循环气体进行压缩的循环气体压缩机。

[0022] [9]根据上述[1]~[8]中任一项所述的氨合成系统,氨冷却器通过1个大气压下的沸点为-33.0℃以上的液体与含氨气体之间的热交换而对含氨气体进行冷却。

[0023] [10]一种氨的制造方法,具备:含氨气体制造工序,使用氨合成催化剂,在10MPa以下的反应压力条件下使氮和氢反应,制造含有氨气的含氨气体;含氨气体冷却工序,对通过含氨气体制造工序制造的含氨气体进行冷却;氨分离工序,将通过利用含氨气体冷却工序对含氨气体的冷却而液化的氨、以及含有未反应的氮气和氢气及氨气的循环气体进行分离,得到液化氨;以及氨合成用气体供给工序,供给加入至含氨气体和循环气体中的至少一方气体的氮气和氢气;在含氨气体制造工序中,使用循环气体或加入了由氨合成用气体供给工序供给的氮气和氢气的循环气体使氮和氢反应,含氨气体制造工序中使用的循环气体中氨气的浓度为3体积%以上。

[0024] [11]根据上述[10]所述的氨的制造方法,含氨气体冷却工序中对含氨气体进行冷却时的冷却温度为-40~15℃。

[0025] [12]根据上述[10]或[11]所述的氨的制造方法,含氨气体制造工序至少具有:第1含氨气体制造工序,使用循环气体或加入了由氨合成用气体供给工序供给的氮气和氢气的循环气体,使用氨合成催化剂,使氮和氢反应,制造含有氨气的第1含氨气体;以及第2含氨气体制造工序,使用第1含氨气体,使用氨合成催化剂,使氮和氢反应,制造以比第1含氨气

体高的浓度含有氨气的第2含氨气体。

[0026] [13]根据上述[12]所述的氨的制造方法,第1含氨气体制造工序中使用的循环气体或加入了由氨合成用气体供给工序供给的氮气和氢气的循环气体的温度和第2含氨气体制造工序中使用的第1含氨气体的温度分别为100~600℃。

[0027] [14]根据上述[12]或[13]所述的氨的制造方法,含氨气体制造工序至少具有通过热交换对第1含氨气体进行冷却的第1含氨气体冷却工序,第2含氨气体制造工序使用通过第1含氨气体冷却工序冷却后的第1含氨气体来制造第2含氨气体。

[0028] [15]根据上述[12]或[13]所述的氨的制造方法,含氨气体制造工序至少具有第1含氨气体冷却工序;使用由氨合成用气体供给工序供给的氮气和氢气、以及循环气体中的至少一方气体对第1含氨气体进行冷却,第2含氨气体制造工序使用通过第1含氨气体冷却工序冷却后的第1含氨气体来制造第2含氨气体。

[0029] [16]根据上述[12]~[15]中任一项所述的氨的制造方法,第1含氨气体制造工序中使用的循环气体或加入了由氨合成用气体供给工序供给的氮气和氢气的循环气体、以及第2含氨气体制造工序中使用的第1含氨气体中,氢气相对于氮气的比率(H_2/N_2 :摩尔比)为0.5~4。

[0030] [17]根据上述[10]~[16]中任一项所述的氨的制造方法,进一步包括:对由氨合成用气体供给工序供给的氮气和氢气进行压缩的氨合成用气体压缩工序、以及对含氨气体冷却工序中分离出的循环气体进行压缩的循环气体压缩工序。

[0031] [18]根据上述[10]~[17]中任一项所述的氨的制造方法,含氨气体冷却工序通过1个大气压下的沸点为-33.0℃以上的液体与含氨气体之间的热交换而对含氨气体进行冷却。

[0032] 发明效果

[0033] 根据本发明,能够提供一种能够确保氨的生产能力并减少氨的制造所需能量的氨合成系统和氨的制造方法。

附图说明

[0034] [图1]图1为显示本发明的一个实施方式涉及的氨合成系统的概要图。

[0035] [图2]图2为用于对本发明的一个实施方式涉及的氨合成系统的氨合成反应部中的氨合成进行说明的图。

[0036] [图3]图3为显示本发明的一个实施方式涉及的氨合成系统的变形例的概要图。

[0037] [图4]图4为显示本发明的一个实施方式涉及的氨合成系统的变形例的概要图。

[0038] [图5]图5为显示本发明的一个实施方式涉及的氨合成系统的变形例的概要图。

[0039] [图6]图6为显示本发明的一个实施方式涉及的氨合成系统的变形例的概要图。

[0040] [图7]图7为显示本发明的一个实施方式涉及的氨合成系统的变形例的概要图。

[0041] [图8]图8为显示本发明的一个实施方式涉及的氨合成系统的变形例的概要图。

[0042] [图9]图9为显示本发明的一个实施方式涉及的氨合成系统的变形例的概要图。

[0043] [图10]图10为显示本发明的一个实施方式涉及的氨合成系统的变形例的概要图。

[0044] [图11]图11为显示本发明的一个实施方式涉及的氨合成系统的变形例的概要图。

[0045] [图12]图12为显示实施例中模拟所用系统的构成的概要图。

具体实施方式

[0046] [本发明的一个实施方式的氨合成系统]

[0047] 参照图1对本发明的一个实施方式的氨合成系统进行说明。图1为显示本发明的一个实施方式涉及的氨合成系统的概要图。

[0048] 本发明的一个实施方式的氨合成系统1具备：具有2个氨合成反应器11、12的氨合成反应部10，所述氨合成反应器使用氨合成催化剂，由氮和氢合成氨；氨冷却器20，对从氨合成反应部10排出的、含有通过氨合成反应部10合成的氨气的含氨气体（含有 NH_3 的气体）进行冷却；气液分离器30，将由通过氨冷却器20冷却后的含氨气体生成的液化氨与含有未反应的氮气和氢气以及氨气的循环气体进行分离；以及氨合成用气体供给部40，供给加入至循环气体的氮气和氢气。而且，加入了由氨合成用气体供给部40供给的氮气和氢气的循环气体被供给至氨合成反应部10。

[0049] 根据希望，本发明的一个实施方式的氨合成系统1可以进一步具备：对从氨合成用气体供给部40供给的氮气和氢气进行压缩的氨合成用气体压缩机50、以及对通过气液分离器30分离出的循环气体进行压缩的循环气体压缩机60。

[0050] （氨合成反应部）

[0051] 如上所述，氨合成反应部10具有使用氨合成催化剂、由氮和氢合成氨的2个氨合成反应器11、12。而且，加入了由氨合成用气体供给部40供给的氮气和氢气的循环气体被供给至氨合成反应部10。

[0052] <氨合成催化剂>

[0053] 氨合成反应器11、12中使用的氨合成催化剂只要是能够在10MPa以下的反应压力下由氮和氢合成氨的氨合成催化剂即可，没有特别限定。此外，氨合成反应器11、12中使用的氨合成催化剂优选为即使氨的浓度高也会显示高活性的催化剂。

[0054] 关于氨合成反应器11、12中使用的氨合成催化剂，可列举例如(i)使用导电性钙铝石(mayenite)型化合物作为载体的负载金属催化剂、(ii)使用二维电子化合物(electride)或其前驱体化合物作为载体的负载金属催化剂、以及(iii)使用由含有选自 ZrO_2 、 TiO_2 、 CeO_2 和 MgO 的至少1种金属氧化物的载体基材与负载于该载体基材的式 $\text{M}(\text{NH}_2)_x$ （式中，M表示选自Li、Na、K、Be、Mg、Ca、Sr、Ba和Eu的至少1种，x表示M的价数。）所示的金属酰胺构成的复合体作为载体的负载金属催化剂等。

[0055] (i) 使用导电性钙铝石型化合物的负载金属催化剂

[0056] 作为负载金属催化剂的载体使用的“导电性钙铝石型化合物”是含有传导电子的钙铝石型化合物。钙铝石型化合物是指矿物钙铝石本身、钙铝石型岩石和与矿物钙铝石晶体具有同型晶体结构的复合氧化物。就钙铝石型化合物的晶体而言，内径0.4nm左右的笼状结构(笼)为其壁面共有，通过三维连接而构成。通常，钙铝石型化合物的笼(cage)内部包含 O^{2-} 等负离子，但能够通过退火而将它们置换为传导电子。通过延长退火时间，钙铝石型化合物中的传导电子浓度提高。

[0057] 导电性钙铝石型化合物的代表组成由式 $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(\text{O}^{2-})_{2-x}(\text{e}^-)_{2x}$ ($0 < x \leq 2$) 表示。从氨合成活性的观点出发，钙铝石型化合物中的传导电子浓度优选为 10^{15}cm^{-3} 以上，更优选为 10^{16}cm^{-3} 以上，进一步优选为 10^{17}cm^{-3} 以上，进一步更优选为 10^{18}cm^{-3} 以上。该传导电子浓度的上限没有特别限定，通常可设为 $2.2 \times 10^{21}\text{cm}^{-3}$ 以下、 $2.0 \times 10^{21}\text{cm}^{-3}$ 以下等。钙铝石型

化合物中的传导电子浓度例如可以通过国际公开第2012/077658号记载的方法来测定。

[0058] 导电性钙铝石型化合物中,上述代表组成式所含的Ca的一部分或全部可被选自由Li、Na、K、Mg、Sr、Ba、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ir、Ru、Rh和Pt组成的组的至少1种典型金属元素或过渡金属元素取代。此外,上述代表组成式所含的Al的一部分或全部可被选自由B、Ga、C、Si、Fe和Ge组成的组的至少1种典型金属元素或过渡金属元素取代。进一步,上述代表组成式所含的O的一部分或全部可被选自由H、F、Cl、Br和Au组成的组的至少1种典型元素或金属元素取代。导电性钙铝石型化合物例如可以通过国际公开第2012/077658号记载的方法来调制。

[0059] 此外,导电性钙铝石型化合物也可以为导电性钙铝石型化合物的电子化物。作为这样的导电性钙铝石型化合物,可列举例如钙与铝的混合氧化物的电子化物($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 的电子化物)等。

[0060] (ii) 二维电子化合物或其前驱体化合物的负载金属催化剂

[0061] 作为负载金属催化剂的载体使用的“二维电子化合物”是指,层间存在电子作为阴离子的层状化合物、即层彼此通过存在于层间的电子结合在一起的电子盐(电子化物)。

[0062] 二维电子化合物中,电子作为以二维形式离域的阴离子电子存在于空间间隙中。因此,电子能够在该化合物整体中极为顺畅地到处活动。

[0063] 2013年,发现了 Ca_2N 是一种二维电子盐(K.Lee, S.W.Kim, Y.Toda, S.Matsuishi和H.Hosono, “Nature”, 494, 336-341 (2013))。 Ca_2N 是在由 $[\text{Ca}_2\text{N}]^+$ 构成的层彼此之间,电子作为阴离子结合而成的层状化合物,通过在真空中对 Ca_3N_2 和金属Ca进行加热而获得。据报告, Ca_2N 的传导电子浓度为 $1.39 \times 10^{22}/\text{cm}^3$,具有2.6eV的功函数。之后,在A.Walsh和D.O.Scanlon, Journal of Materials Chemistry C, 1, 3525-3528 (2013)中,对该2维电子盐进行了报告。进一步,还报告了具有层状晶体结构且包含由离子式 $[\text{AE}_2\text{N}]^+ \text{e}^-$ 表示的氮化物(AE为选自Ca、Sr、Ba的至少1种元素)的氮化物电子盐(日本特开2014-24712号公报)。

[0064] 作为可用作负载金属催化剂的载体的二维电子化合物,可列举选自由式 M^1_2N (式中, M^1 表示选自由Ca、Sr和Ba组成的组的至少1种。)所示的氮化物电子盐和式 M^2_2C (式中, M^2 表示选自由Y、Sc、Gd、Tb、Dy、Ho和Er组成的组的至少1种。)所示的碳化物电子盐组成的组的至少1种。其中, M^1 和 M^2 的一部分可被选自由Li、Na、K、Rb和Cs组成的组的至少1种碱金属元素取代。

[0065] 也可以使用二维电子化合物的前驱体化合物作为载体。例如,作为二维电子化合物的 Ca_2N 的前驱体,可以使用 Ca_3N_2 或式 $\text{Ca}_x\text{N}_y\text{H}_z$ ($1 < x < 11, 1 < y < 8, 0 < z < 4$)所示的氮化钙的氢化物。作为氮化钙的氢化物(以下的“Ca-N-H系化合物”),已知有 Ca_2NH 、 CaNH 、 $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ 。 Sr_2N 、 Ba_2N 的前驱体化合物与 Ca_2N 的前驱体化合物是同样的。

[0066] 因此,二维电子化合物的前驱体化合物为选自由式 M^1_3N_2 所示的氮化物和式 $\text{M}^1_x\text{N}_y\text{H}_z$ ($1 < x < 11, 1 < y < 8, 0 < z < 4$)所示的化合物组成的组的至少1种。式中, M^1 表示选自由Ca、Sr和Ba组成的组的至少1种。

[0067] 二维电子化合物可以通过公知的方法来调制。例如, Ca_2N 可以通过将 Ca_3N_2 和金属Ca混合,在真空条件下长时间加热(例如,在800℃左右的高温下,100小时左右)而获得。

[0068] 如果使在氨合成中表现催化能力的金属负载于二维电子化合物或其前驱体化合物而形成负载金属催化剂,则氨合成活性飞跃性提高,能够实现即使在长时间的反应中也

稳定的显著高性能的催化剂。

[0069] (iii) 使用金属氧化物与金属酰胺的复合体的负载金属催化剂

[0070] 作为负载金属催化剂的载体,由含有选自 ZrO_2 、 TiO_2 、 CeO_2 和 MgO 的至少1种金属氧化物的载体基材与负载于该载体基材的式 $\text{M}(\text{NH}_2)_x$ (式中, M 为选自 Li 、 Na 、 K 、 Be 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Yb 和 Eu 的至少1种)所示的金属酰胺构成的复合体也是适合的。

[0071] 例如,使用 $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ 作为金属酰胺的情况下,在氨合成条件下, $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ 转变为 Ca_2N 、 Ca_2NH 、 CaNH 等 Ca-N-H 系化合物,与活性金属协作而使作为活性种的功能增强。由此,含有上述复合体作为载体的负载金属催化剂在氨合成中能够长时间实现稳定的催化活性。

[0072] 作为载体基材,可以使用活性炭、石墨、金属氧化物等,特别优选 ZrO_2 、 TiO_2 、 CeO_2 和 MgO 等表面显示碱性至中性的载体基材,或者也可以是含有它们中的1种以上的载体基材。作为载体基材,粉末或成型的载体基材均可使用。

[0073] 复合体中金属酰胺的负载量优选为1~90质量%,更优选为10~40质量%。

[0074] 从用金属酰胺充分被覆载体基材表面而获得期望的催化活性的观点出发,将载体基材的比表面积设为 $A(\text{m}^2/\text{g})$ 、将复合体中金属酰胺的负载量设为 $B(\text{质量}\%)$ 时,优选以 B/A 优选为0.07以上、更优选为0.1以上、进一步优选为0.2以上、0.3以上或0.4以上的方式调制复合体。从获得期望的催化活性的观点出发,上述 B/A 的上限优选为2.3以下,更优选为2.0以下,进一步优选为1.8以下、1.6以下或1.5以下。

[0075] <负载金属催化剂中使用的活性金属>

[0076] 作为上述(i)~(iii)的负载金属催化剂中使用的活性金属,只要是在通过使氢与氮直接反应进行的氨合成中表现催化能力的金属即可,没有特别限定,可列举例如属于周期表第6族、第7族、第8族和第9族的金属的至少1种或含有该金属的化合物。作为周期表第6族金属,可列举例如 Cr 、 Mo 和 W 。作为周期表第7族金属,可列举例如 Mn 、 Tc 和 Re 。作为周期表第8族金属,可列举例如 Fe 、 Ru 和 Os 。作为周期表第9族金属,可列举例如 Co 、 Rh 和 Ir 。从能够在低压条件下由氮和氢合成氨的观点出发,这些活性金属中,作为上述(i)~(iii)的负载金属催化剂中使用的活性金属,优选 Ru 。

[0077] 从氨合成活性的观点出发,将载体设为100质量份时,负载金属催化剂中活性金属的负载量优选为0.01质量份以上,更优选为0.02质量份以上,进一步优选为0.03质量份以上、0.05质量份以上、0.1质量份以上、0.3质量份以上、0.5质量份以上或1质量份以上。从能够抑制氨合成反应时活性金属粒子的烧结而维持期望的氨合成活性的观点出发,活性金属的负载量的上限优选为30质量份以下,更优选为20质量份以下,进一步优选为15质量份以下或者10质量份以下。其中,上述上限值和下限值可以任意组合。

[0078] 负载金属催化剂的比表面积没有特别限定,优选为 $0.1\sim 250\text{m}^2/\text{g}$,更优选为 $0.5\sim 200\text{m}^2/\text{g}$ 。负载金属催化剂的比表面积例如可以通过BET吸附法来测定。

[0079] 负载金属催化剂可以使用上述载体和活性金属并通过公知的方法来调制。例如,含有导电性钙铝石型化合物作为载体的负载金属催化剂可以通过国际公开第2012/077658号记载的方法来调制。

[0080] 其中,氨合成反应器11、12中使用的氨合成催化剂只要是能够在10MPa以下的反应压力下由氮和氢合成氨的氨合成催化剂,就不限于上述(i)~(iii)的负载金属催化剂。例如,也可以使用将下述物质用作载体的负载钌催化剂:二氧化硅(silica)、氧化锌、氧化

铝(Alumina)、氧化镁(Magnesia)、氧化铟、氧化钙、氧化锆(Zirconia)、氧化钛(Titania)、氧化硼、氧化铅、氧化钡、氧化铈(Ceria)、沸石等氧化物,氮化硅、氮化铝、氮化硼、氮化镁等氮化物,活性炭等。

[0081] 此外,国际公开第2017/111028号中记载的、使用将过渡金属负载于通式 A_5X_3 (A表示稀土元素,X表示Si或Ge。)所表示的金属间化合物而得到的过渡金属负载金属间化合物的负载金属催化剂也可以用作氨合成反应器11、12中使用的氨合成催化剂。其中,从氨合成活性高的观点出发,更优选为使用将过渡金属负载于 Y_5Si_3 而得到的过渡金属负载金属间化合物的负载金属催化剂。

[0082] 进一步,Nature Catalysis第1卷2018年3月第178-185页中记载的使用3元系金属间化合物LaCoSi的负载金属催化剂也可以用作氨合成反应器11、12中使用的氨合成催化剂。

[0083] 此外,国际公开第2018/030394号中记载的、使用通过水热合成法制造的钙铝石型化合物的负载金属催化剂也可以用作氨合成反应器11、12中使用的氨合成催化剂。

[0084] 进一步,国际公开第2017/047709号中记载的、含有具有通式 ARu_2 (A为选自Y、Sc或除Ce以外的镧系元素的一种以上元素)所示的组成的Laves相金属间化合物作为催化活性成分的催化剂也可以用作氨合成反应器11、12中使用的氨合成催化剂。其中,从较容易获得而且价格低的观点出发,优选为含有 YRu_2 作为催化活性成分的催化剂。

[0085] 此外,Advanced Materials,29,1700924-1-7(2017)中记载的使用金属间化合物LaScSi的负载金属催化剂也可以用作氨合成反应器11、12中使用的氨合成催化剂。

[0086] 进一步,Inorganic Chemistry,第55卷第8833-8838页(2016)中记载的、使用通式 LnH_2 (Ln表示La、Ce、Ca或Y。)所表示的电子盐的负载金属催化剂也可以用作氨合成反应器11、12中使用的氨合成催化剂。

[0087] 此外,Chemical Science,第9卷2230-2237(2018)中记载的将钌负载于而得的氧化物负载型催化剂($Ru/La_{0.5}Ce_{0.5}O_{1.75}$)也可以用作氨合成反应器11、12中使用的氨合成催化剂。

[0088] 进一步,Chemical Science第8卷674-679(2017)中记载的将钌负载于氧化镨而得的催化剂(Ru/Pr_2O_3)也可以用作氨合成反应器11、12中使用的氨合成催化剂。

[0089] 此外,Industrial&Engineering Chemistry第18卷第1307-1309页(1926)中记载的磁铁矿型结构的铁催化剂也可以用作氨合成反应器11、12中使用的氨合成催化剂。

[0090] 进一步,Applied Catalysis A第142卷第209页(1996)中记载的方铁矿型结构的铁催化剂也可以用作氨合成反应器11、12中使用的氨合成催化剂。

[0091] 此外,Bulltin of the Chemical Society of Japan第44卷第3216页(1971)中记载的将钌负载于CELITE(注册商标)而得的催化剂($Ru/Celite$)也可以用作氨合成反应器11、12中使用的氨合成催化剂。

[0092] 进一步,国际公开第84/03642号中记载的将钌负载于石墨而得的催化剂($Ru/石墨$)也可以用作氨合成反应器11、12中使用的氨合成催化剂。

[0093] 此外,Journal of Catalysis第208卷第180-186页(2002)中记载的、添加了铈的含有钴/钼复合氮化物的催化剂也可以用作氨合成反应器11、12中使用的氨合成催化剂。

[0094] 进一步,Chem Cat Chem第4卷第2836-2839页(2015)中记载的、使用添加了钡的钴

作为负载金属且使用碳作为载体的催化剂也可以用作氨合成反应器11、12中使用的氨合成催化剂。

[0095] 此外,RSC Advances第4卷第38093-38102页(2014)中记载的、使用钴作为负载金属且使用氧化铈作为载体的催化剂也可以用作氨合成反应器11、12中使用的氨合成催化剂。

[0096] 进一步,日本特开2017-148810号公报中记载的、载体含有钙钛矿型氧化物的半导体的氨合成催化剂也可以用作氨合成反应器11、12中使用的氨合成催化剂。

[0097] 此外,国际公开第2018/169076号中记载的包含将过渡金属负载于下述通式(1)所表示的氨基氰化合物而得的金属负载物的负载金属催化剂也可以用作氨合成反应器11、12中使用的氨合成催化剂。

[0098] $\text{MCN}_2 \cdot \cdot \cdot (1)$

[0099] (式中,M表示周期表第II族元素。)

[0100] M具体为从Be、Mg、Ca、Sr和Ba中选择的至少一种元素,其中,优选为从Mg、Ca、Sr和Ba中选择的至少一种元素。从稳定而不会在高温反应条件下热分解出发,M更优选为从Ca、Sr和Ba中选择的至少一种元素。而且,从原子序数小、容易增大每单位重量的面积(比表面积)出发,M进一步优选为Ca。

[0101] 即,上述氨基氰化合物具体地是氨基氰(Cyanamide $\cdot \text{CN}_2\text{H}_2$)与周期表II族元素的盐。

[0102] 此外,国际公开第2019/176987号中记载的包含将过渡金属负载于使用下述通式(2)所示的镧系氧氢化物的电子或氢负离子吸收释放材料而得的过渡金属负载物的负载金属催化剂也可以用作氨合成反应器11、12中使用的氨合成催化剂。

[0103] $\text{Ln}(\text{HO}) \cdot \cdot \cdot (2)$

[0104] (式中的Ln表示镧系元素。)

[0105] Ln具体为从Gd、Sm、Pr、Ce、Er、Dy、Ho、La、Nd中选择的至少一种元素。

[0106] 此外,过渡金属例如为选自Ru、Fe、Co、Cr和Mn组成的组的至少1种金属。

[0107] 上述催化剂中,从低温时也表现高催化活性的观点出发,氨合成反应器11、12中使用的氨合成催化剂优选为:使用导电性钙铝石型化合物的负载金属催化剂、使用二维电子化合物或其前驱体化合物作为载体的负载金属催化剂、使用由含有金属氧化物的载体基材和金属酰胺构成的复合体作为载体的负载金属催化剂、使用将过渡金属负载于 Y_5Si_3 而得到的过渡金属负载金属间化合物的负载金属催化剂、使用3元系金属间化合物 LaCoSi 的负载金属催化剂、使用通过水热合成法制造的钙铝石型化合物的负载金属催化剂、含有 YRu_2 作为催化活性成分的催化剂、使用金属间化合物 LaScSi 的负载金属催化剂、使用通式 LnH_2 (Ln表示La、Ce、Ca或Y。)所表示的电子盐的负载金属催化剂、方铁矿型结构的铁催化剂、由氨基氰化合物和将过渡金属负载于通式 $\text{Ln}(\text{HO})$ (Ln表示Gd、Sm、Pr、Ce、Er、Dy、Ho、La或Nd)所表示的镧系氧氢化物而得的金属负载物构成的负载金属催化剂。

[0108] 氨合成反应器11、12中,可以单独使用1种上述负载金属催化剂,也可以组合使用2种以上。使用2种以上负载金属催化剂的情况下,根据反应形式,可以混合使用2种以上负载金属催化剂,也可以以每个种类形成各自的层的方式将负载金属催化剂层叠而使用,还可以以每个种类填充在不同的反应管中的方式将负载金属催化剂填充在各自的反应管中,然

后将该反应管组合使用。此外,氨合成反应器11中使用的负载金属催化剂与氨合成反应器12中使用的负载金属催化剂可以相同,也可以互不相同。

[0109] <使用氨合成催化剂时氨合成反应的活化能>

[0110] 从能够在10MPa以下的反应压力下由氮和氢合成氨的观点出发,优选在氨合成反应器11、12中使用氨合成反应的表观活化能优选为80kJ/mol以下、更优选为60kJ/mol以下的氨合成催化剂。其中,氨合成反应的表观活化能可以根据在以氨合成反应的氨生成速度为y轴、以反应温度的倒数为x轴的x-y平面上对测定结果进行作图而得到的直线的斜率算出。

[0111] <氨合成的反应压力>

[0112] 氨合成的反应压力为10MPa以下,优选为7MPa以下,更优选为5MPa以下,进一步优选为3MPa以下。如果氨合成的反应压力大于10MPa,则对氨合成的原料气体进行压缩所需的能量变大。

[0113] 氨合成的反应压力越低,则对氨合成的原料气体进行压缩所需的能量越低,因而只要能够在确保氨的生产能力的同时合成氨,氨合成的反应压力范围的下限值就没有特别限定。但反应压力高时更促进氨合成的反应,因而氨合成的反应压力优选为500kPa以上。其中,反应压力为表压(以下同样)。此外,上述上限值和下限值可以任意组合。

[0114] <氨合成的反应温度>

[0115] 从氨合成反应的化学平衡和氨合成的容易性的观点出发,氨合成的反应温度优选为650℃以下,更优选为600℃以下,进一步优选为550℃以下,特别优选为530℃以下。此外,从氨合成反应的反应速度的观点出发,氨合成的反应温度优选为100℃以上,更优选为200℃以上,进一步优选为250℃以上,特别优选为270℃以上。其中,上述上限值和下限值可以任意组合。此外,氨合成的反应温度是在氨合成反应器的内部发生的氨合成反应的温度,与氨合成反应器的入口气体的温度是不同的。

[0116] <氨合成反应器中的氨合成的温度调节>

[0117] 在氨合成反应器11、12中,使用氨合成催化剂来合成氨。因此,有必要在氨合成反应器11、12内适当进行氨合成催化剂的温度调节。催化剂的温度调节方法例如有将(i)催化剂层间冷却方式和(ii)催化剂层内冷却方式中的任1种方式与(iii)冷气体混合方式(气体淬火式)和(iv)热交换方式中的任1种方式组合而进行的4种方法。

[0118] 方式(i)是将催化剂层分为多段,将在催化剂层被加热的反应气体冷却后送至下一催化剂层的方式。方式(ii)是在催化剂层内对反应气体进行冷却的方式。作为对反应气体进行冷却的方法,有将冷原料气体与反应气体直接混合的方式(iii)和在层间配置冷却管而对反应气体进行冷却的方式(iv)。

[0119] <氨合成反应器的配置>

[0120] 氨合成反应器11、12优选是串联连接的。由此,氨合成反应器12能够使用从氨合成反应器11排出的含氨气体来合成氨。结果,能够使从氨合成反应部10排出的含氨气体中的氨气浓度进一步提高。而且,能够使通过气液分离器30分离出的液化氨的回收量变大。此外,还能够提高供给至氨合成反应部10的循环气体中的氨气浓度。

[0121] <氨合成反应器的入口气体的温度>

[0122] 从氨合成反应为放热反应的观点和将氨合成的反应温度调整至上述反应温度的

范围内的观点出发,各个氨合成反应器11、12的入口气体的温度优选为100~600℃,更优选为200~500℃,进一步优选为250~450℃。其中,入口气体的温度是氨合成反应器11、12的未图示的入口的气体温度。

[0123] <氨合成反应器的入口气体中氢气相对于氮气的比率>

[0124] 从能够高效地合成氨的观点出发,氨合成反应器的入口气体中氢气相对于氮气的比率(H_2/N_2 :摩尔比)优选为0.5~4.0,更优选为1.5~3.3,进一步优选为1.5~3.0。

[0125] 通过使氨合成反应部10在氨合成反应器11、12之间进一步具有对氨合成反应器11的出口气体进行冷却的热交换器13,也能够将氨合成反应器12的入口气体的温度调节至上述范围内。由此能够更容易地将氨合成反应器12的入口气体的温度调节至上述范围内,同时,能够回收并有效利用由于氨合成反应器11中的氨合成反应而产生的热。热交换器13只要能够使用氨合成反应器11的出口气体的热对其他传热介质进行加热,就没有特别限定。热交换器13例如可以使用氨合成反应器11的出口气体的热来使由鼓风机输送的空气变暖,也可以对水进行加热而产生高压水蒸气。

[0126] <供给至氨合成反应部的循环气体中的氨气浓度>

[0127] 在氨冷却器20中,通过提高供给至氨合成反应部10的循环气体中的氨气浓度,能够使对含氨气体进行冷却时的冷却温度提高。即,如果供给至氨合成反应部10的循环气体中的氨气浓度高,则在气液分离器30中,能够使对含氨气体进行冷却时的冷却温度提高。从这样的观点出发,供给至氨合成反应部的循环气体中的氨气浓度为3体积%以上,优选为5体积%以上,更优选为6体积%以上,进一步优选为7体积%以上。如果供给至氨合成反应部的循环气体中的氨气浓度低于3体积%,则有必要进一步降低为了使含氨气体中的氨液化而对含氨气体进行冷却时的冷却温度,对含氨气体进行冷却时所需的能量变大。

[0128] 如果供给至氨合成反应部10的循环气体中的氨气浓度过高,则从含氨气体回收的液氨的回收量减少。因此,从确保从含氨气体回收的液氨的回收量的观点出发,供给至氨合成反应部的循环气体中的氨气浓度优选为35体积%以下,更优选为25体积%以下。其中,上述上限值和下限值可以任意组合。

[0129] 其中,加入了由氨合成用气体供给部40供给的氮气和氢气的循环气体被供给至氨合成反应部10的情况下,供给至氨合成反应部10的循环气体中的氨气浓度为加入了由氨合成用气体供给部40供给的氮气和氢气的循环气体中的氨气浓度。

[0130] 本发明的一个实施方式的氨合成系统1中,通过将氨合成的反应压力设于上述范围内、而且将供给至氨合成反应部10的循环气体中的氨气浓度设于上述范围内,能够确保氨的生产能力并减少氨的制造所需的能量。

[0131] 具体地进行说明,如果使氨合成的反应压力在上述范围内,则能够减少为了提高氨合成的反应压力所需的能量。但为了确保氨的生产能力,有必要降低含氨气体的冷却温度,为了使氨气冷却所需的能量反而增加。然而,通过将供给至氨合成反应部的循环气体中的氨气浓度设于上述范围内,能够抑制伴随将氨合成的反应压力设于上述范围内而引起的含氨气体的冷却温度下降。结果,能够抑制伴随将氨合成的反应压力设于上述范围内而引起的为了使含氨气体冷却所需的能量增加。而且,由于为了提高氨合成的反应压力所需的能量比为了使氨气冷却所需的能量大,因此,作为结果,能够减少氨的制造所需的能量。

[0132] <氨合成反应部中的氨合成>

[0133] 参照图2对氨合成反应部10中的氨合成进行说明。例如,将氨气的浓度为4体积%、温度为300℃的循环气体供给至氨合成反应器11(点A)。在氨合成反应器11中,在3MPa的反应压力条件下进行氨的合成反应,反应气体中的氨浓度上升。此外,由于氨的合成反应是放热反应,因此反应气体的温度也上升。而且,氨合成反应器11的出口气体的氨浓度例如为9体积%,出口气体的温度例如为400℃(点B)。从氨合成反应器11的出口排出的反应气体被供给至氨合成反应器12。从氨合成反应器11的出口排出的反应气体在维持氨的浓度的状态下温度降低。而且,到达氨合成反应器12的入口时,反应气体的温度例如降低至300℃(点C)。在氨合成反应器12中,在3MPa的反应压力条件下进行氨的合成反应,供给至氨合成反应器12的反应气体的温度再次上升,同时,反应气体中的氨浓度进一步增加。而且,从氨合成反应器12的出口排出的反应气体中的氨浓度例如为13体积%,反应气体的温度为比氨合成反应器11的出口气体的温度(点B)低的温度、例如350℃(点D)。通过这样操作,例如,由氨气的浓度为4体积%的循环气体合成氨气的浓度为13体积%的含氨气体。

[0134] 在氨的合成反应中,如图2的3MPa平衡曲线所示,从化学平衡的观点出发,反应温度低时更能使氨的浓度提高。另一方面,从反应速度的观点出发,如果反应温度低则氨合成反应达到化学平衡更花时间。因此,从反应速度的观点出发,反应温度高时更能使氨的浓度提高。

[0135] 本发明的一个实施方式涉及的氨合成系统1的氨合成反应部10中,在氨合成反应器11中,从反应速度的观点出发,在高反应温度下进行氨合成反应,在氨合成反应器12中,从化学平衡的观点出发,在低反应温度下进行氨合成反应,因而能够使从氨合成反应部10排出的含氨气体中的氨气浓度更高。

[0136] (氨冷却器)

[0137] 如上所述,氨冷却器20对从氨合成反应部10排出的、含有通过氨合成反应部10合成的氨气的含氨气体进行冷却。由此,能够使通过氨合成反应部10合成的氨气液化,并通过气液分离器30对液化氨进行回收。氨冷却器20例如通过使含氨气体与使用传热介质被冷却后的固体壁(主要为金属壁)接触而进行热交换,从而对含氨气体进行冷却。

[0138] <冷却温度>

[0139] 从为通过使循环气体中的氨气浓度较高从而即使含氨气体的压力低也能使氨气液化的冷却温度的观点、以及能够应用工厂一般使用的制冷剂的观点出发,氨冷却器20中对含氨气体进行冷却时的冷却温度优选为-40~15℃。进一步,从能够进一步降低氨气液化时的压力的观点出发,上述冷却温度更优选为-30~5℃。

[0140] <在含氨气体的冷却中使用的液体>

[0141] 氨冷却器20优选通过1个大气压下的沸点为-33.0℃以上的液体与含氨气体之间的热交换而对含氨气体进行冷却。由此,能够抑制在对含氨气体进行冷却时作为传热介质使用的液体汽化、氨冷却器20的冷却能力降低。从能够有效地使含氨气体冷却的观点出发,作为对含氨气体进行冷却时使用的液体,例如优选为防冻液,更优选为含有乙二醇、丙二醇、乙醇、甲醇等醇的醇系盐水。

[0142] (气液分离器)

[0143] 如上所述,气液分离器30将由通过氨冷却器20冷却后的含氨气体生成的液化氨与含有未反应的氮气和氢气以及氨气的循环气体进行分离。具体地,气液分离器30是将伴随

循环气体的液氨从循环气体中分离除去的装置。气液分离器30中,可列举例如使用折板、百叶窗等的碰撞型气液分离器、旋风型气液分离器、挡板型气液分离器、泡罩塔(bubble cap tower)、填充塔、丝网型气液分离器等。

[0144] (氨合成用气体供给部)

[0145] 如上所述,氨合成用气体供给部40供给加入至循环气体中的氮气和氢气。由此能够向循环气体补充由于氨的合成反应而被消耗的氮气和氢气。

[0146] <氮气>

[0147] 由氨合成用气体供给部40供给的氮可以使用氮分离膜或者深冷分离法从空气中分离出氮而调制。或者,也可以在利用烃的部分氧化反应而调制氢时,利用作为氧源使用的空气中的氮。再或者,氨合成用气体供给部40也可以从氮气瓶(包括氮气瓶组。以下相同。)、氮气罐(包括氮气自动加载器等移动式罐。以下相同。)供给氮。

[0148] <氢气>

[0149] 由氨合成用气体供给部40供给的氢可以通过公知的方法来调制:例如,(i)通过水蒸气改性反应、部分氧化反应或它们的组合将烃(例如煤炭、石油、天然气和生物质)转化成含有CO和H₂的气体后,实施CO变换反应、脱CO₂处理的方法;(ii)电解水的方法;(iii)使用光催化剂将水分解的方法。再或者,氨合成用气体供给部40也可以从氢气瓶(包括氢气瓶组。以下相同。)、氢气罐(包括氢气自动加载器等移动式罐。以下相同。)供给氢。

[0150] 其中,氨合成用气体供给部40可以进一步具备制造氮气和氢气中的至少一方气体的原料气体制造装置。如上所述,原料气体制造装置可以使用公知的装置。再或者,氨合成用气体供给部40可以具备用于供给氮的氮气瓶、氮气罐,也可以具备用于供给氢的氢气瓶、氢气罐。

[0151] (氨合成用气体压缩器和循环气体压缩器)

[0152] 如上所述,本发明的一个实施方式中的氨合成系统1可以进一步具备:对由氨合成用气体供给部40供给的氮气和氢气进行压缩的氨合成用气体压缩器50、以及对通过气液分离器30分离出的循环气体进行压缩的循环气体压缩器60。由此,能够进一步适当地控制氨合成中的反应压力和对含氨气体进行冷却时的含氨气体压力。此外,通过氨合成系统1进一步具备氨合成用气体压缩器50,能够进一步适当地控制加入至循环气体的氮气和氢气的添加量。进一步,通过氨合成系统1进一步具备循环气体压缩器60,能够使通过气液分离器30分离出的循环气体进一步经济地以适当的空间速度再循环。其中,氨合成用气体压缩器50可以分别对氮气和氢气进行压缩,也可以对将氮气和氢气混合而得的混合气体进行压缩。

[0153] [变形例]

[0154] 本发明的一个实施方式涉及的氨合成系统1可以如下进行变形。

[0155] (变形例1)

[0156] 本发明的一个实施方式涉及的氨合成系统1中,氨合成反应部10中的氨合成器11、12的数量为2个。但氨合成反应部中氨合成器的数量不限定为2个,可以为1个,也可以为3个以上。但从能够通过增加氨合成器的数量而增加的含氨气体中的氨浓度与由于增加氨合成器的数量而增加的氨合成系统1的制造成本和运行成本的平衡出发,氨合成反应部10中的氨合成器的数量优选为2~5个,更优选为2~4个,进一步优选为2或3个。

[0157] (变形例2)

[0158] 本发明的一个实施方式涉及的氨合成系统1中,使用热交换器13对氨合成反应部10中的氨合成器11的出口气体进行冷却。但对氨合成器11的出口气体进行冷却的方法不限定为利用热交换器13的冷却。

[0159] 例如,气体在从氨合成器11向氨合成器12移动期间自然冷却的情况下,也可以不在氨合成器11与氨合成器12之间设置冷却设备。

[0160] 此外,也可以像图3所示的氨合成系统1A那样,将由氨合成用气体供给部40供给的氮气和氢气用作骤冷气,从而对氨合成器11的出口气体进行冷却。

[0161] 进一步,也可以像图4所示的氨合成系统1B那样,将循环气体用作骤冷气,从而对氨合成器11的出口气体进行冷却。

[0162] 此外,还可以像图5所示的氨合成系统1C那样,将加入了由氨合成用气体供给部40供给的氮气和氢气的循环气体用作骤冷气,从而对氨合成器11的出口气体进行冷却。

[0163] 其中,氨合成反应部具有多个氨合成器的情况下,设置上述冷却设备的位置只要在多个氨合成反应器之间,就没有特别限定。例如,像图6所示的氨合成系统1D那样,氨合成反应部10D具有3个氨合成器11、12、14的情况下,可以在氨合成器11与氨合成器12之间设置热交换器13,在氨合成器12与氨合成器14之间不设置热交换器。

[0164] (变形例3)

[0165] 本发明的一个实施方式涉及的氨合成系统1中,在循环气体中加入了由氨合成用气体供给部40供给的氮气和氢气。但也可以像图7所示的氨合成系统1E那样,在含氨气体中加入由氨合成用气体供给部40供给的氮气和氢气。由此,由氨合成用气体供给部40供给的氮气和氢气所含的水分和微量的二氧化碳向通过气液分离器30分离后的液氨转移。而且,供给至氨合成反应部10的循环气体中不残留由氨合成用气体供给部40供给的氮气和氢气所含的水分和二氧化碳。因此,能够在合成氨之前,将作为催化剂毒物的水分和二氧化碳从氨合成所使用的气体中除去。

[0166] 其中,与含氨气体中的流量相比,由氨合成用气体供给部40供给的氮气和氢气的流量通常较小。因此,即使在含氨气体中加入由氨合成用气体供给部40供给的氮气和氢气,含氨气体中的氨气浓度也不怎么降低。

[0167] 进一步,也可以将变形例3与上述变形例2组合。

[0168] 例如也可以像图8所示的氨合成系统1F那样,将循环气体用作骤冷气,从而对氨合成器11的出口气体进行冷却。

[0169] 此外,还可以像图9所示的氨合成系统1G那样,将加入了由氨合成用气体供给部40供给的氮气和氢气的循环气体用作骤冷气,从而对氨合成器11的出口气体进行冷却。

[0170] (变形例4)

[0171] 也可以像图10所示的氨合成系统1H那样,在使用热交换器70使通过气液分离器30分离出的循环气体与含氨气体之间进行热交换后,将循环气体供给至氨合成反应部10。通过与循环气体的热交换,含氨气体的温度降低,因而能够减少冷却器的驱动能量。

[0172] (变形例5)

[0173] 还可以像图11所示的氨合成系统1I那样,在使用热交换器80使从氨合成反应部10排出的含氨气体与供给至氨合成反应部10的循环气体之间进行热交换后,将含氨气体供给至氨冷却器20。通过与循环气体的热交换,含氨气体的温度降低,因而能够减少冷却器的驱

动能量。

[0174] 以上的说明不过是一个例子,本发明的氨合成系统不受上述本发明的一个实施方式涉及的氨合成系统及其变形例的任何限定。

[0175] 可以将本发明的一个实施方式涉及的氨合成系统与其变形例组合,也可以将变形例彼此组合。

[0176] [本发明的氨的制造方法]

[0177] 本发明的氨的制造方法包括:含氨气体制造工序,使用氨合成催化剂,在10MPa以下的反应压力条件下使氮和氢反应,制造含有氨气的含氨气体;含氨气体冷却工序,对通过含氨气体制造工序制造的含氨气体进行冷却;氨分离工序,将通过利用含氨气体冷却工序对含氨气体的冷却而液化的氨与含有未反应的氮气和氢气以及氨气的循环气体进行分离,得到液化氨;以及氨合成用气体供给工序,供给加入至含氨气体和循环气体中的至少一方气体的氮气和氢气;含氨气体制造工序使用循环气体或加入了由氨合成用气体供给工序供给的氮气和氢气的循环气体使氮和氢反应,含氨气体制造工序中使用的循环气体中氨气的浓度为3体积%以上。以下,详细地对本发明的氨的制造方法进行说明。

[0178] (含氨气体制造工序)

[0179] 含氨气体制造工序中,使用氨合成催化剂,在10MPa以下的反应压力条件下使氮和氢反应,制造含有氨气的含氨气体。而且,使用循环气体或加入了由氨合成用气体供给工序供给的氮气和氢气的循环气体使氮和氢反应。其中,含氨气体制造工序中使用的氨合成催化剂、氨合成反应的反应压力和反应温度以及循环气体中的氨气浓度与上述本发明的一个实施方式涉及的氨合成系统的氨合成反应部的项目中说明的是同样的,因而省略含氨气体制造工序中使用的氨合成催化剂、氨合成反应的反应压力和反应温度以及循环气体中的氨气浓度的说明。

[0180] <第1含氨气体制造工序和第2含氨气体制造工序>

[0181] 含氨气体制造工序优选具有以下的第1含氨气体制造工序和第2含氨气体制造工序。

[0182] 第1含氨气体制造工序中,使用循环气体或加入了由氨合成用气体供给工序供给的氮气和氢气的循环气体,使用氨合成催化剂使氮和氢反应,制造含有氨气的第1含氨气体。此外,第2含氨气体制造工序中,使用通过第1含氨气体制造工序制造的第1含氨气体,使用氨合成催化剂使氮和氢反应,制造以比第1含氨气体高的浓度含有氨气的第2含氨气体。

[0183] 由此,能够使通过含氨气体制造工序制造的含氨气体中的氨气浓度进一步提高。

[0184] 其中,第1含氨气体制造工序与上述本发明的一个实施方式涉及的氨合成系统1中氨合成反应部10的氨合成反应器11中的氨合成是同样的。此外,第2含氨气体制造工序与上述本发明的一个实施方式涉及的氨合成系统1中氨合成反应部10的氨合成反应器12中的氨合成是同样的。因此,省略第1含氨气体制造工序和第2含氨气体制造工序的说明。

[0185] 从氨合成反应是放热反应的观点和将氨合成的反应温度调整至上述反应温度的范围内的观点出发,第1含氨气体制造工序中使用的循环气体或加入了由氨合成用气体供给工序供给的氮气和氢气的循环气体的温度以及第2含氨气体制造工序中使用的第1含氨气体的温度(例如氨合成反应器12的入口气体的温度)分别优选为100~600℃,更优选为200~500℃,进一步优选为250~450℃。

[0186] 此外,从能够高效合成氨的观点出发,第1含氨气体制造工序中使用的循环气体或加入了由氨合成用气体供给工序供给的氮气和氢气的循环气体以及第2含氨气体制造工序中使用的第1含氨气体中,氢气相对于氮气的比率(H_2/N_2 :摩尔比)优选为0.5~4.0,更优选为1.5~3.3,进一步优选为1.5~3.0。

[0187] <使用热交换器的第1含氨气体冷却工序>

[0188] 含氨气体制造工序可以具有通过热交换对第1含氨气体进行冷却的第1含氨气体冷却工序。而且,第2含氨气体制造工序可以使用通过第1含氨气体冷却工序冷却后的第1含氨气体来制造第2含氨气体。其中,第1含氨气体冷却工序与上述本发明的一个实施方式涉及的氨合成系统1中氨合成反应部10的热交换器13对氨合成反应器11的出口气体的冷却是同样的,因而省略第1含氨气体冷却工序的说明。

[0189] <使用骤冷气的第1含氨气体冷却工序>

[0190] 含氨气体制造工序可以具有第1含氨气体冷却工序:使用由氨合成用气体供给工序供给的氮气和氢气、以及循环气体中的至少一方气体对第1含氨气体进行冷却。而且,第2含氨气体制造工序可以使用通过第1含氨气体冷却工序冷却后的第1含氨气体来制造第2含氨气体。其中,第1含氨气体冷却工序与上述本发明的一个实施方式涉及的氨合成系统1的变形例2中氨合成反应器11的出口气体的冷却是同样的,因而省略第1含氨气体冷却工序的说明。

[0191] (含氨气体冷却工序)

[0192] 含氨气体冷却工序中,对通过含氨气体制造工序制造的含氨气体进行冷却。其中,含氨气体冷却工序与上述本发明的一个实施方式涉及的氨合成系统1中氨冷却器20对含氨气体的冷却是同样的,因而省略含氨气体冷却工序的说明。

[0193] (氨分离工序)

[0194] 氨分离工序中,将通过利用含氨气体冷却工序对含氨气体的冷却而液化的氨与含有未反应的氮气和氢气以及氨气的循环气体进行分离,得到液化氨。其中,氨分离工序与上述本发明的一个实施方式涉及的氨合成系统1中气液分离器30对循环气体的分离是同样的,因而省略氨分离工序的说明。

[0195] (氨合成用气体供给工序)

[0196] 氨合成用气体供给工序中,供给加入至含氨气体和循环气体中的至少一方气体的氮气和氢气。其中,氨合成用气体供给工序与上述本发明的一个实施方式涉及的氨合成系统1中利用氨合成用气体供给部40进行的氮气和氢气的供给是同样的,因而省略氨合成用气体供给工序的说明。

[0197] (氨合成用气体压缩工序和循环气体压缩工序)

[0198] 本发明的氨的制造方法可以进一步包括:对由氨合成用气体供给工序供给的氮气和氢气进行压缩的氨合成用气体压缩工序、以及对在含氨气体冷却工序中分离出的循环气体进行压缩的循环气体压缩工序。其中,氨合成用气体压缩工序和循环气体压缩工序与上述本发明的一个实施方式涉及的氨合成系统1中氨合成用气体压缩机50对氮气和氢气的压缩以及循环气体压缩机对循环气体的压缩是同样的,因而省略氨合成用气体压缩工序和循环气体压缩工序的说明。

[0199] 实施例

[0200] 以下,基于实施例更详细地对本发明进行说明。但本发明不受以下实施例的限定。

[0201] 在表1所示条件和以下所示条件下进行氨合成的模拟,调查氨合成系统中消耗动力最多的气体压缩器的动力。将模拟中使用的系统的构成示于图12。其中,本发明的一个实施方式涉及的氨合成系统中的、供给至氨合成反应部的循环气体中的氨气浓度相当于图12所示的氨合成系统的S403中的氨浓度。

[0202] 其中,通过使用在低温和低压下具有高催化活性的氨合成催化剂,能够在实际的氨合成系统中再现以下的模拟结果。例如,Angew.Chem.Int.Ed.2018,57,2648-2652的图1显示:Ru/Ba-Ca(NH₂)₂催化剂(使用由含有金属氧化物的载体基材和金属酰胺构成的复合体作为载体的负载金属催化剂)、Cs-Ru/MgO催化剂和Fe催化剂(方铁矿型结构的铁催化剂)在0.9MPa的压力下、在300~400℃的温度下表现出高活性。通过至少使用这些催化剂,能够在实际的氨合成系统中再现以下的模拟结果。当然,除了这些催化剂以外,在上述“氨合成催化剂”一项中说明的氨合成催化剂也在低温和低压下具有高催化活性,因而使用这些氨合成催化剂也能够再实际的氨合成系统中再现以下的模拟结果。

[0203] (氨合成的模拟条件)

[0204] NH₃生产量:20,000吨/年(1天运行24小时、1年运行330天)

[0205] 模拟软件:“PRO/II”,英维思过程系统株式会社制

[0206] 物性推算式:SRKM

[0207] 其中,原料氢的供给压力设为3.3MPa、氮的供给压力设为0.7MPa、循环气体压缩器的升压幅度设为0.3MPa、压缩器的效率设为80%,实施模拟。

[0208] 将上述模拟得到的气体压缩器的动力评价结果示于下面的表1。

[0209] [表1]

	单位	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	比较例1	比较例2
氨合成反应的反应压力 (R401)(R402)	MPa	3	3	3	5	7	25	12
NH ₃ 浓度(S403)	体积%	3.1	5.5	7.1	8.2	9.2	7.1	1.9
NH ₃ 合成反应器入口气体的温度 (R401)(R402)	℃	400	350	300	300	250	300	300
含氨气体冷却温度 (E406)	℃	-36	-23	-16	0	15	30	-16
NH ₃ 合成反应器 入口气体的气体量(S403)	Nm ³ /h	9.8×10 ⁴	7.2×10 ⁴	4.7×10 ⁴	3.7×10 ⁴	2.4×10 ⁴	4.7×10 ⁴	2.1×10 ⁴
原料气体压缩机 (C201, C202, C301, C302, C303 的合计)	kW	112	112	112	259	369	807	574
循环气体压缩机动力(C401)	kW	319	226	140	72	29	22	14
压缩机动力的合计值	kW	431	338	252	331	398	829	588

[0210] 其中,使用上述“氨合成催化剂”一项中说明的任一催化剂均能够再现上述模拟结果。然而,在上述“氨合成催化剂”一项中说明的催化剂中,从在上述模拟条件下催化活性高的观点、即低温下也表现高催化活性的观点出发,上述“氨合成催化剂”一项中作为优选催化剂列举的催化剂也优选作为再现上述模拟结果的氨合成催化剂。

[0212] 如表1所示,可知:如果氨合成反应的反应压力为10MPa以下、供给至氨合成反应部的循环气体中的氨气浓度为3体积%以上,则能够确保年20,000吨的氨生产能力并减少氨合成系统中消耗动力最多的气体压缩器的动力。

[0213] 如比较例1所示,如专利文献1所记载的氨合成系统那样使含有未反应气体的氨气在30℃的温度进行冷却的情况下,为了确保年20,000吨的氨生产能力,有必要使氨合成反应的反应压力为25MPa,与10MPa相比非常大,因此可知,氨合成系统中消耗动力最多的气体压缩器的动力会变大。

[0214] 此外,如比较例2所示,可知:如果氨合成反应的反应压力大于10MPa,则虽然没有必要为了确保年20,000吨的氨生产能力而将供给至氨合成反应部的循环气体中的氨气浓度设为3体积%以上,但氨合成系统中消耗动力最多的气体压缩器的动力会变大。

[0215] 符号说明

[0216] 1、1A~1I 氨合成系统

[0217] 10、10A~10D 氨合成反应部

[0218] 11、12、14 氨合成反应器

[0219] 13、70、80 热交换器

[0220] 20 氨冷却器

[0221] 30 气液分离器

[0222] 40 氨合成用气体供给部

[0223] 50 氨合成用气体压缩机

[0224] 60 循环气体压缩机。

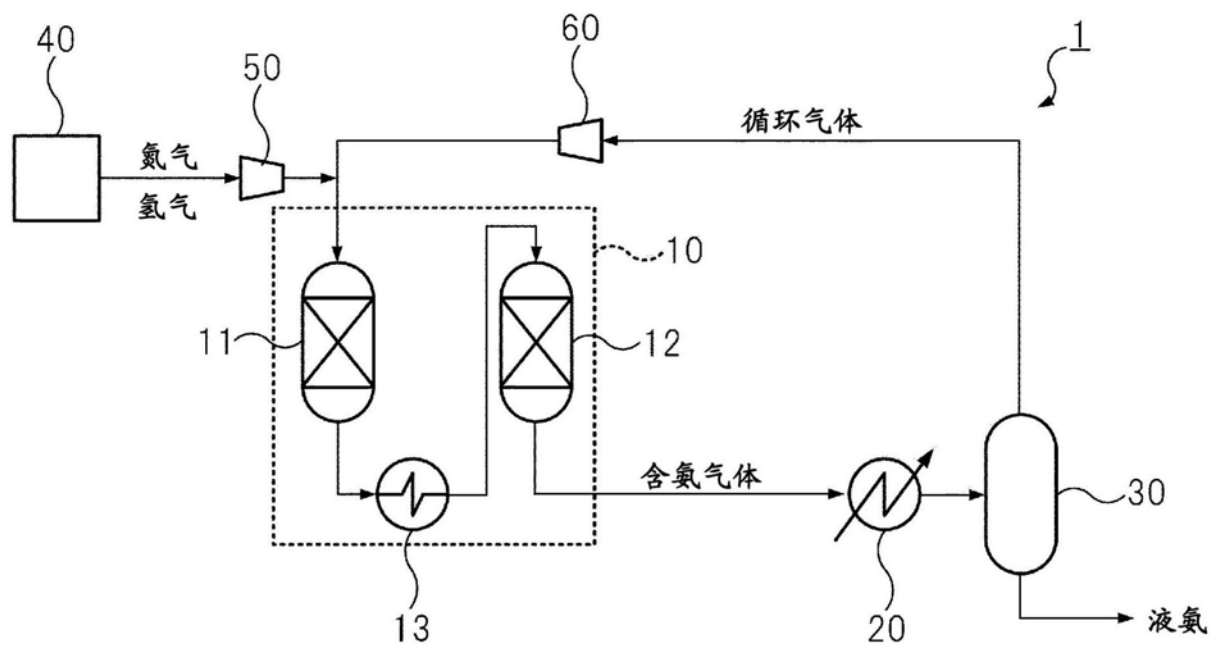


图1

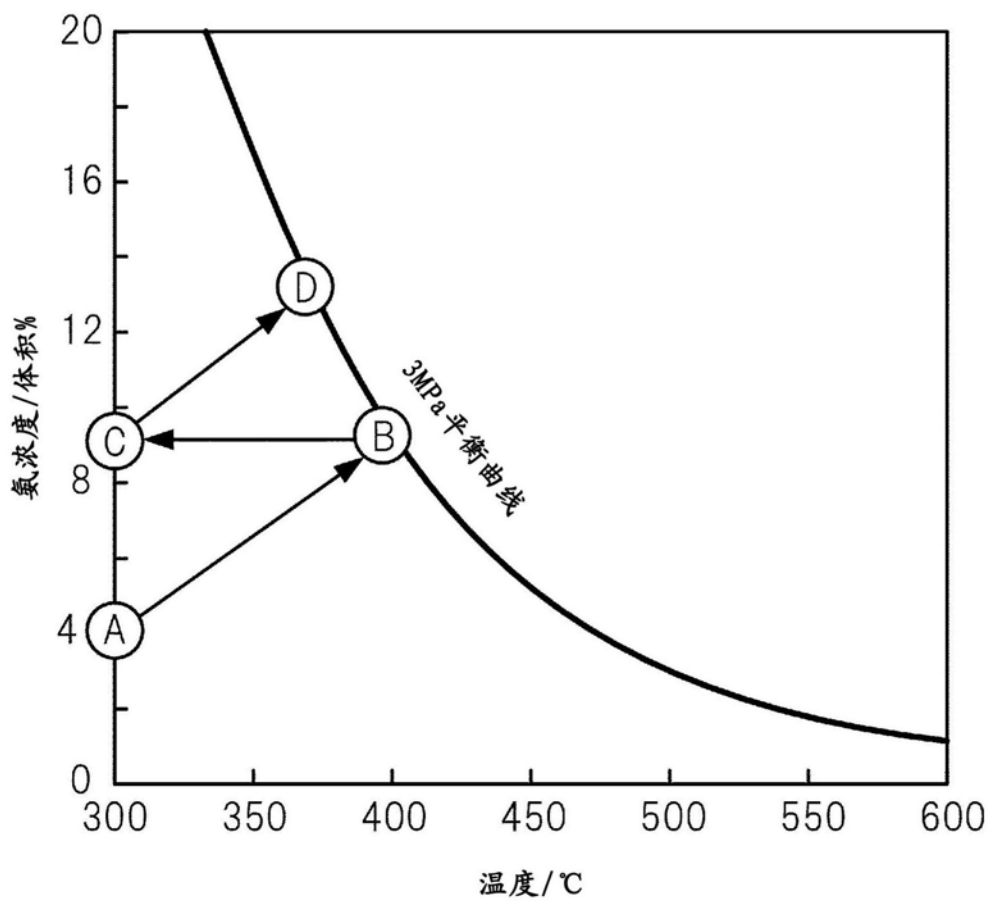


图2

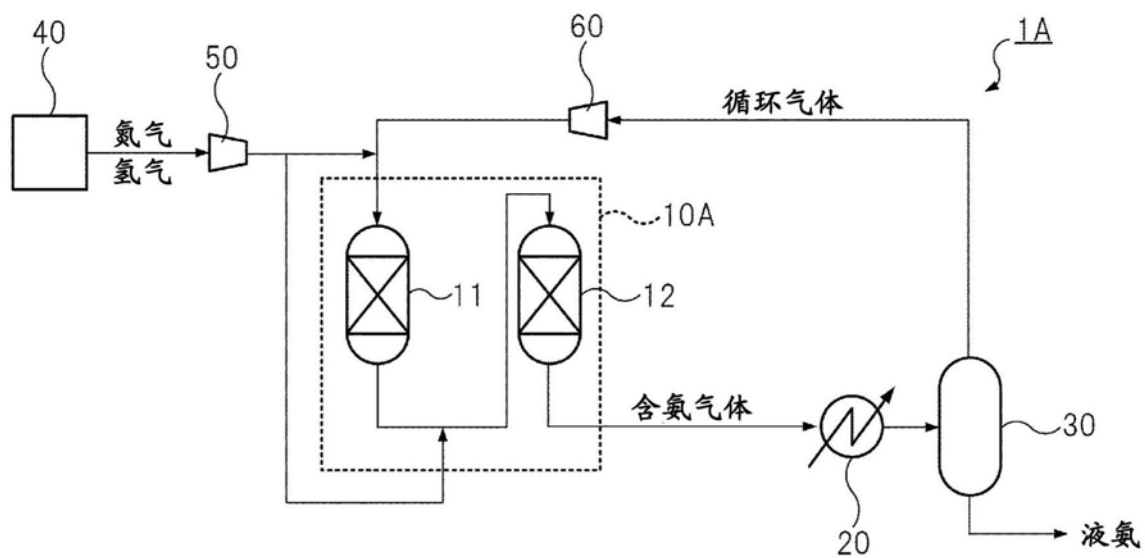


图3

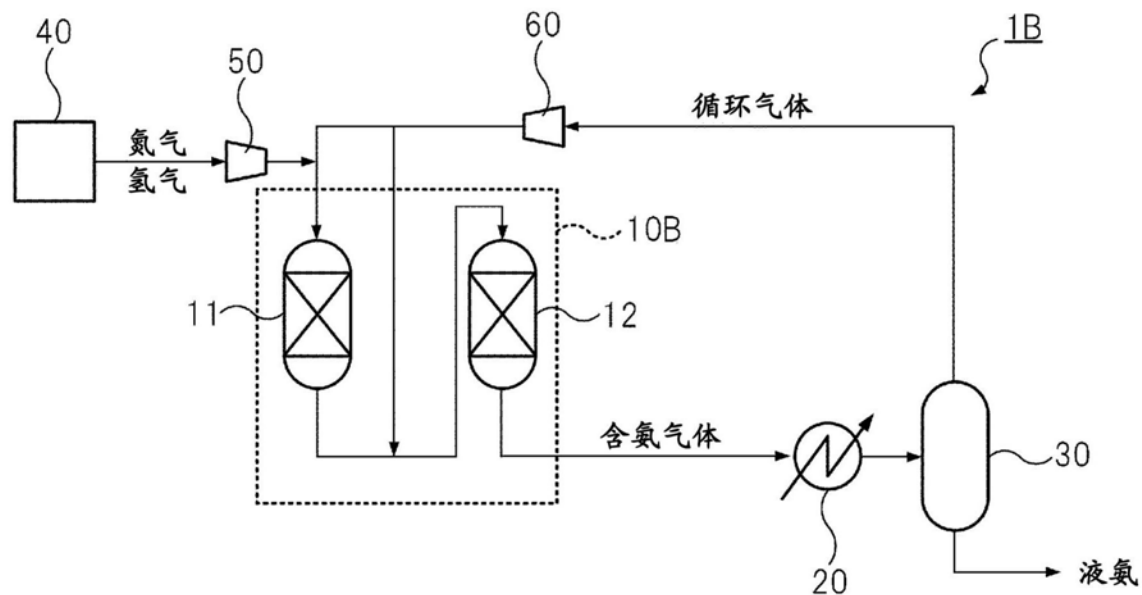


图4

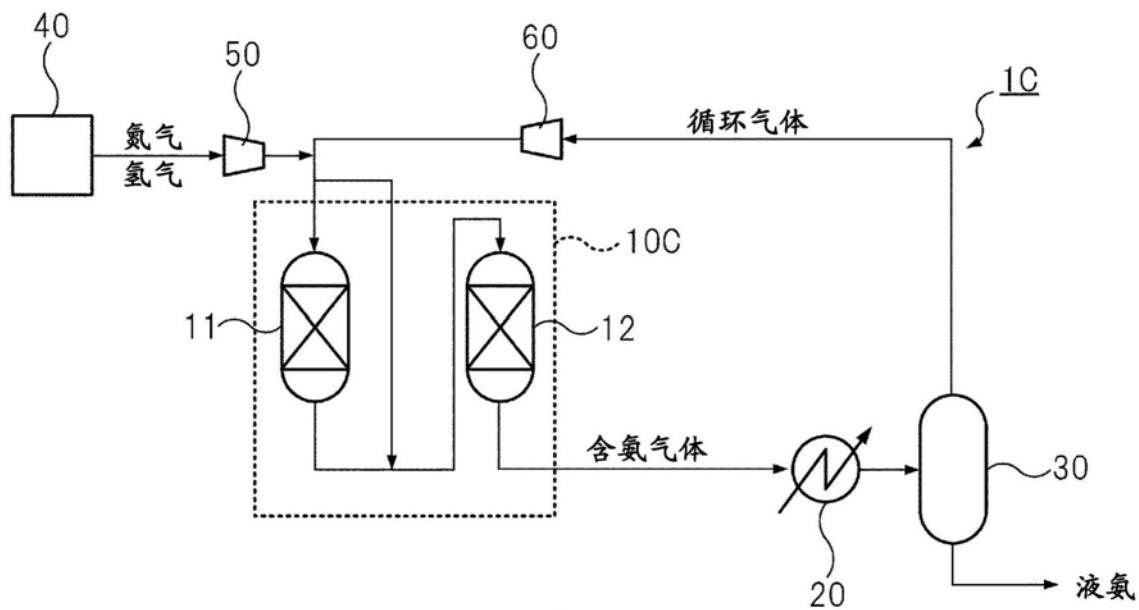


图5

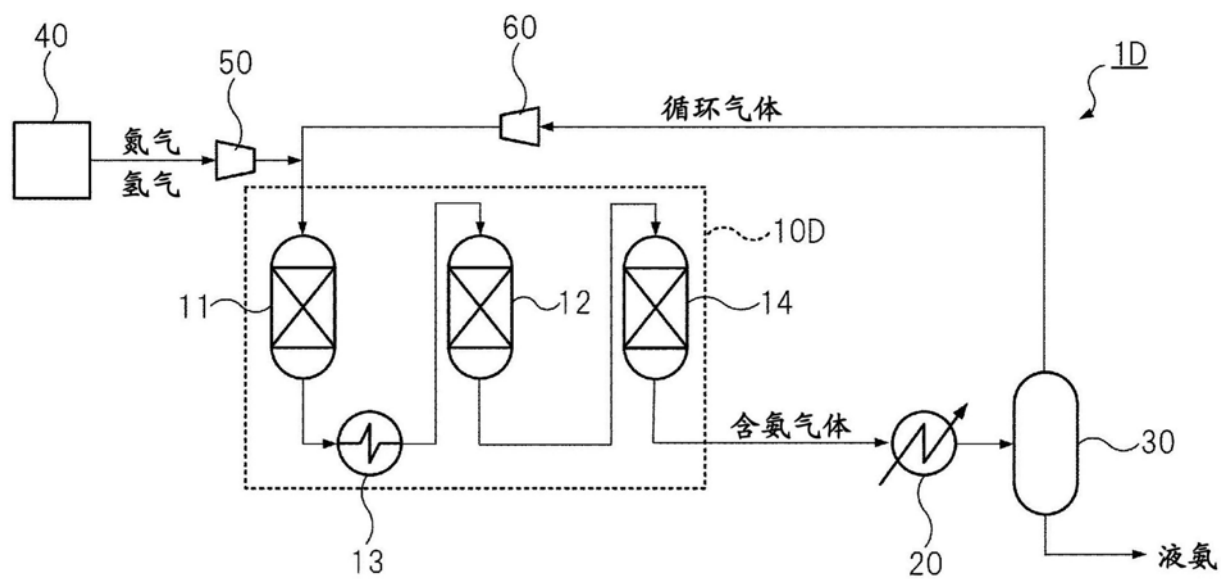


图6

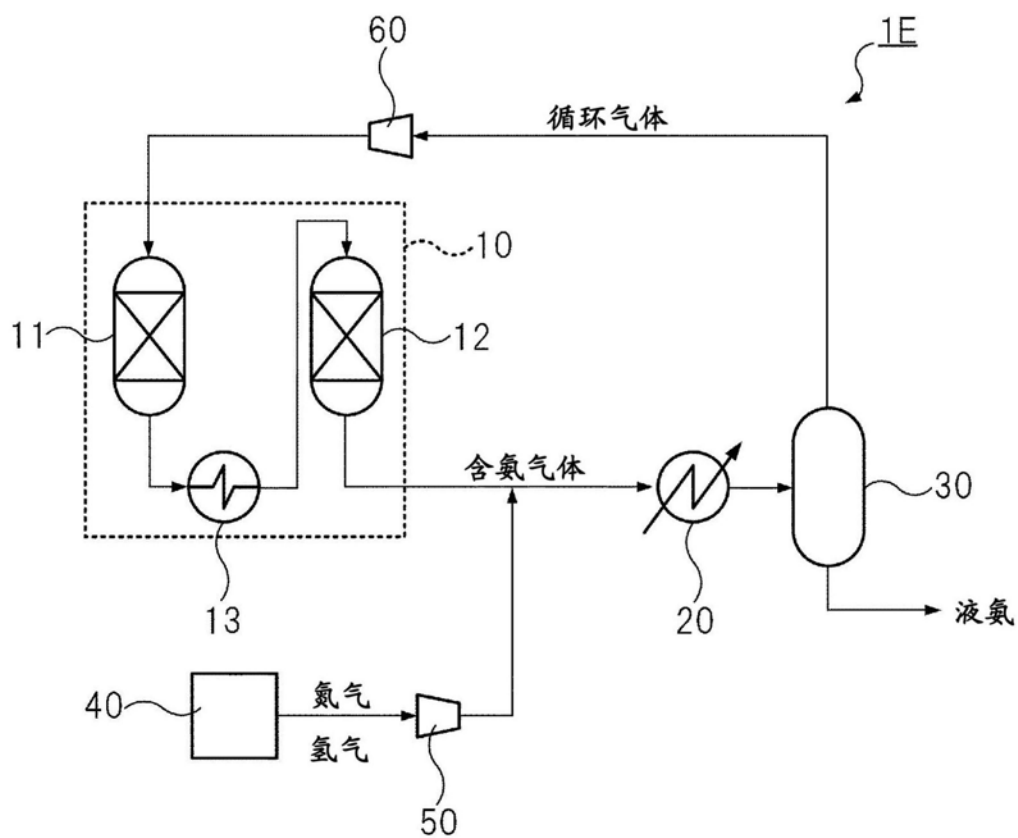


图7

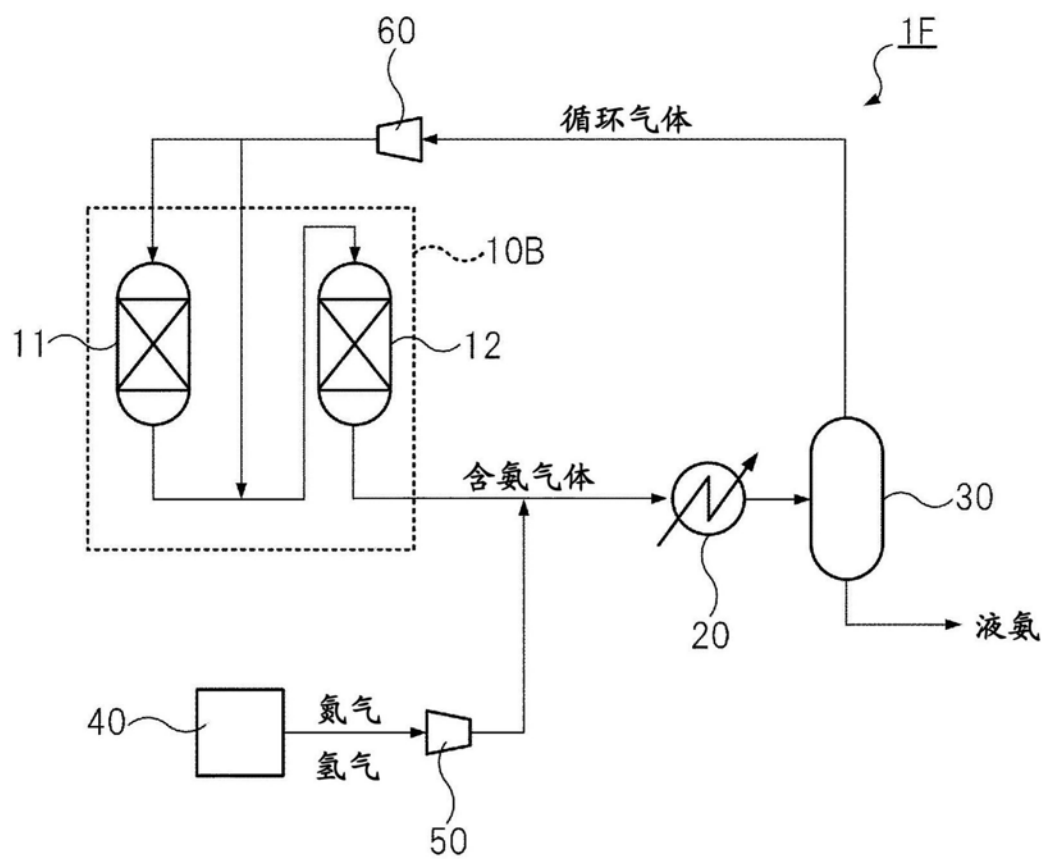


图8

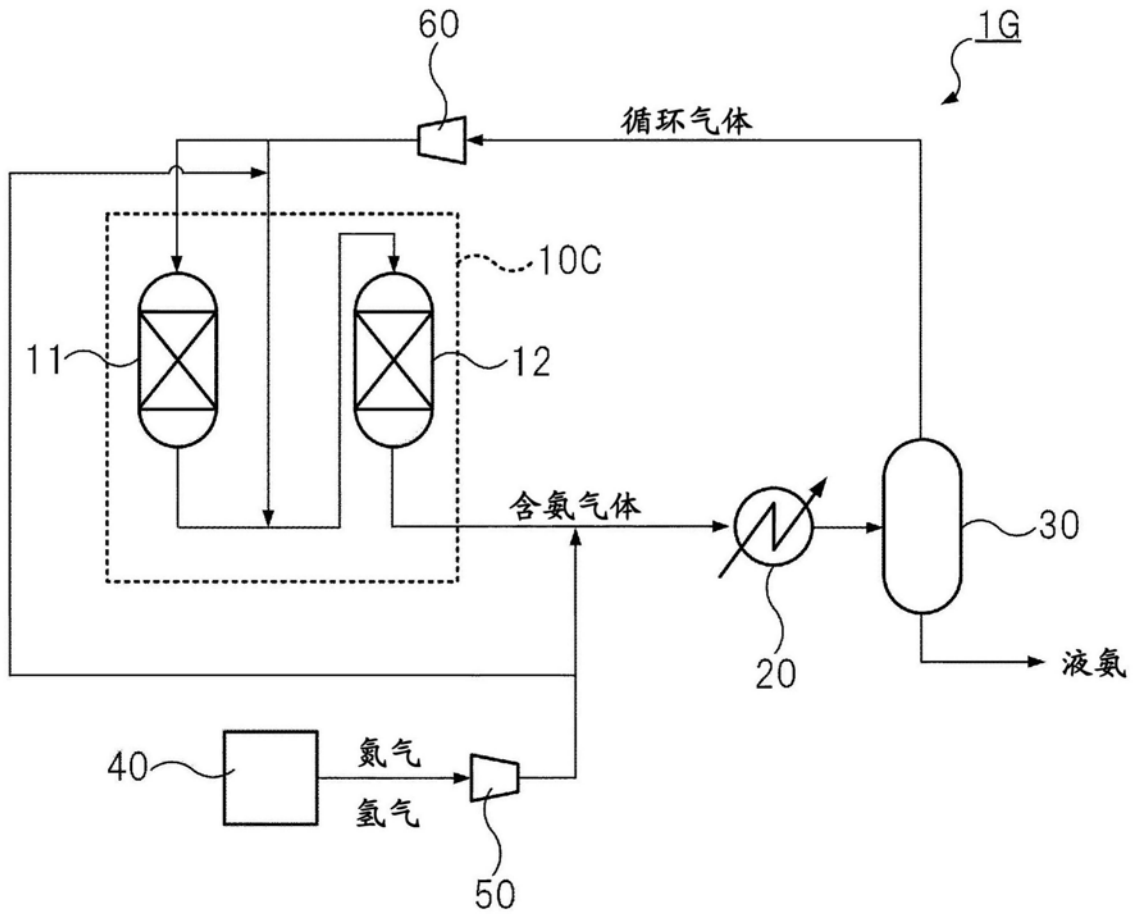


图9

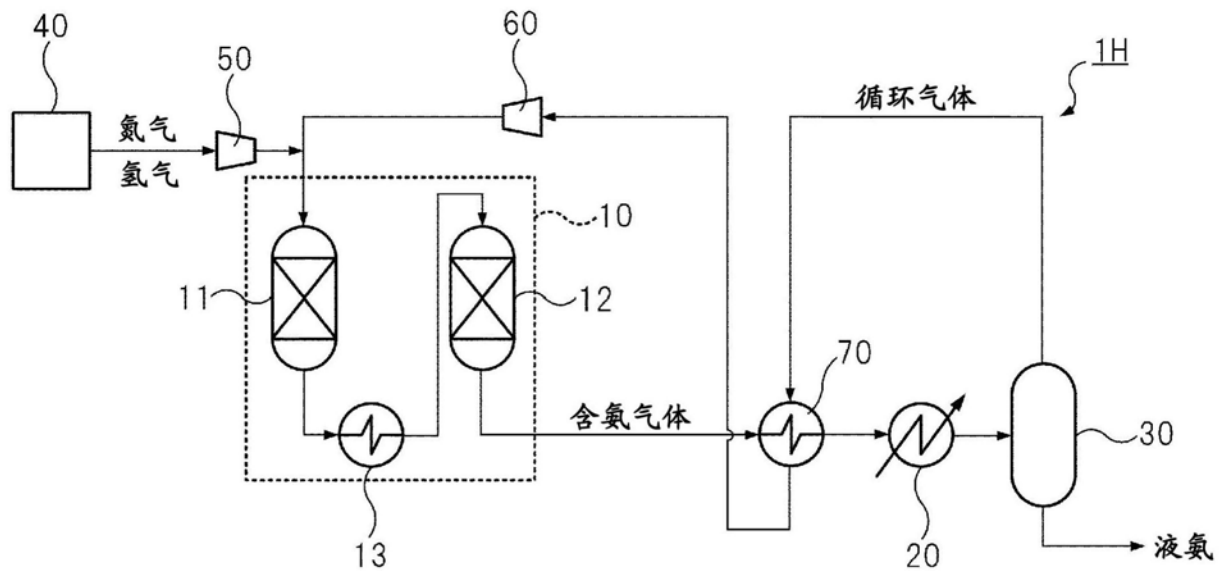


图10

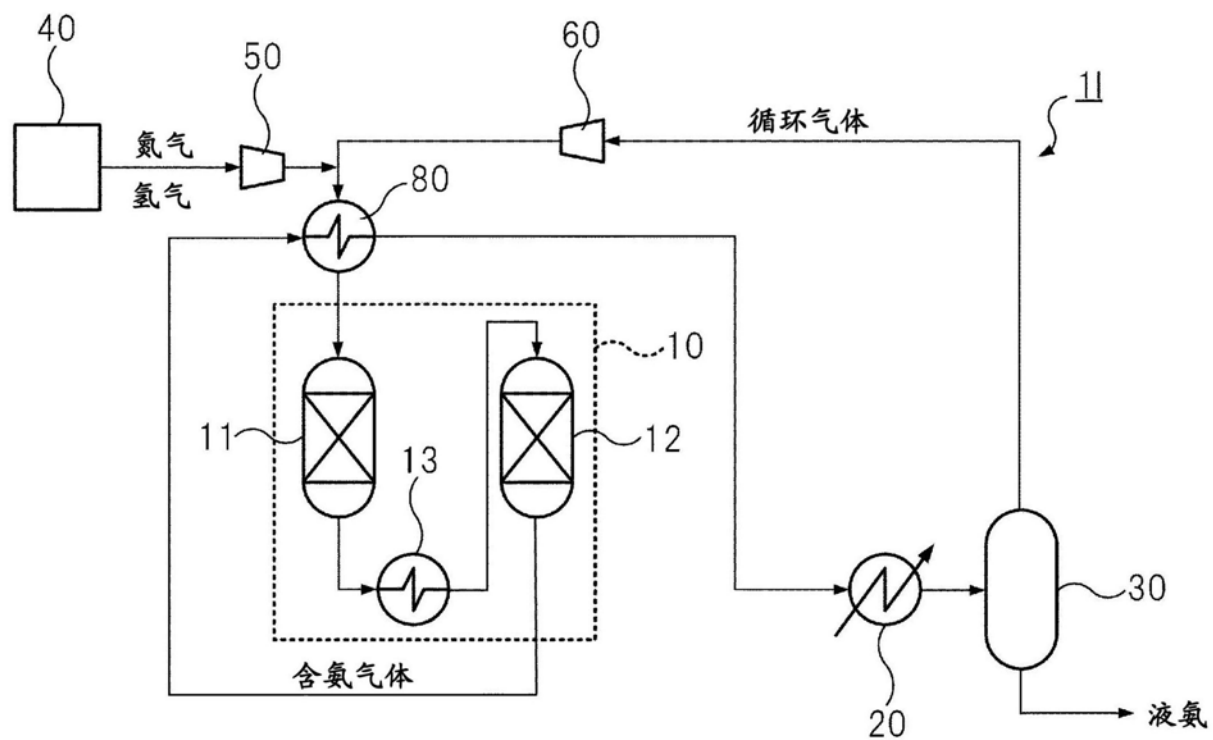


图11

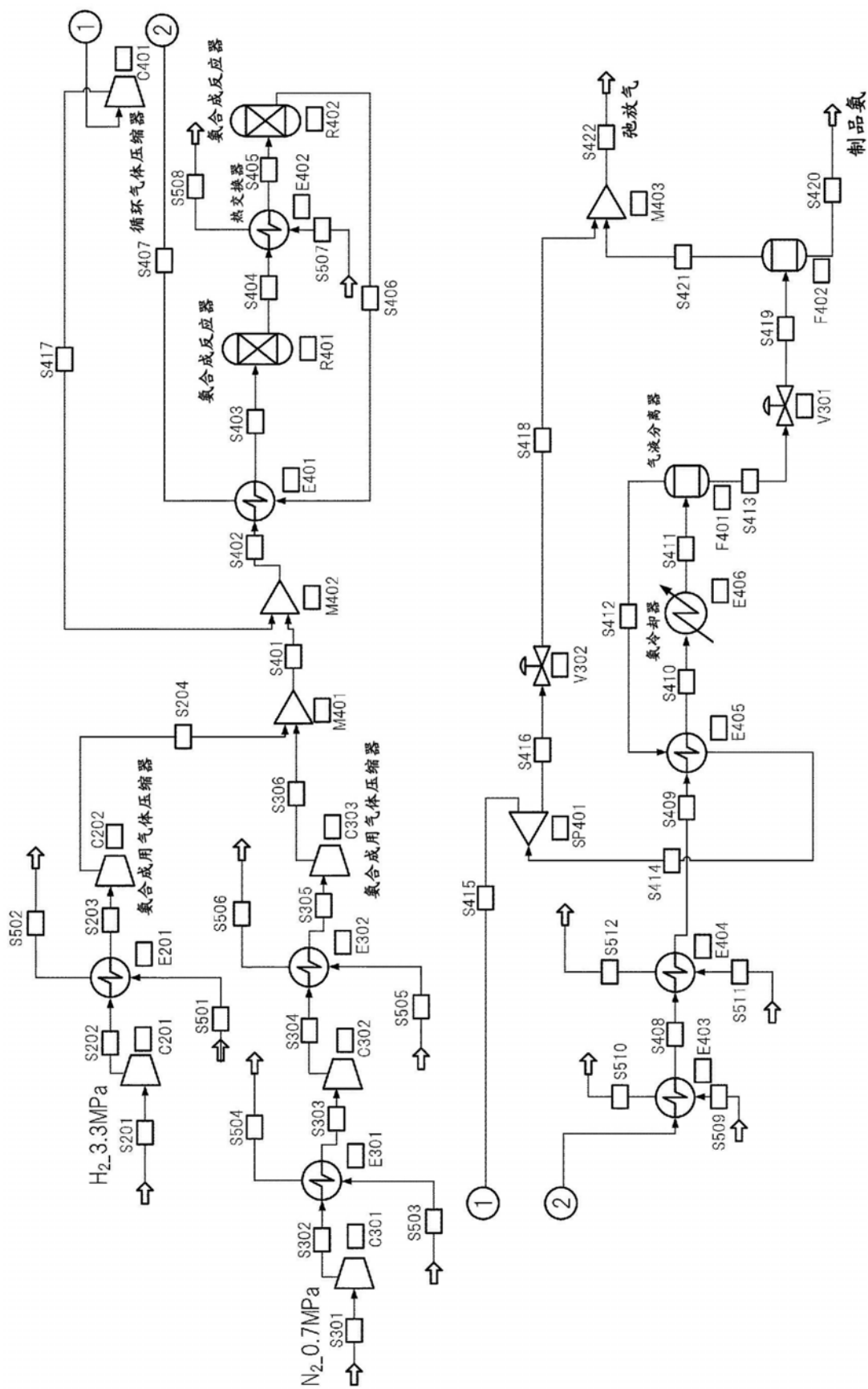


图12