



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111163862 A

(43)申请公布日 2020.05.15

(21)申请号 201880050575.0

亚当·W·韦尔奇

(22)申请日 2018.05.25

(74)专利代理机构 北京商专永信知识产权代理

事务所(普通合伙) 11400

(30)优先权数据

代理人 郭玥 方挺

62/511,862 2017.05.26 US

62/590,570 2017.11.25 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

(51)Int.Cl.

B01J 23/50(2006.01)

B01J 23/648(2006.01)

2020.02.03

B01J 35/06(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2018/034637 2018.05.25

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/218144 EN 2018.11.29

(71)申请人 星火能源

地址 美国科罗拉多州

(72)发明人 约瑟夫·D·比奇

乔纳森·D·金特纳

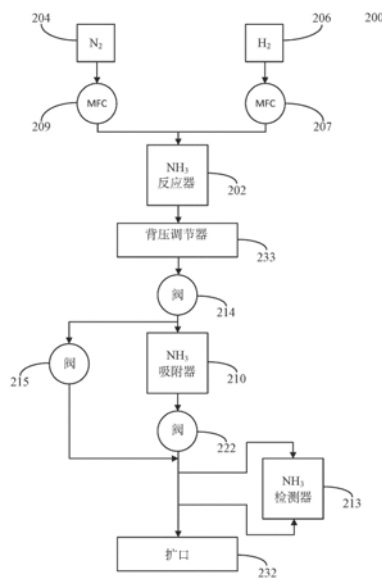
权利要求书2页 说明书16页 附图7页

(54)发明名称

从NH₃反应器产物流移除气态NH₃

(57)摘要

本发明涉及从氨反应器产物流中移除氨。与当前工业实践相比,本发明的系统和方法使得能够使用更宽范围的工艺条件来合成和去除氨。特别地,所述系统和方法使得能够使用更高的温度,更低的压力,和更高的反应物流量。



1. 一种氨合成和储存系统,包括:
反应器,其配置为从加热的气流产生氨;
热交换器,其配置为加热包含氮气和氢气的输入气流以产生加热的气流,并且进一步配置为从所述反应器接收产物气流并冷却该产物气流以产生冷却的产物气流,其中所述产物气流包括氨气,未消耗的氮气,和未消耗的氢气中的至少一种;
至少一个吸附筒,其配置为从所述冷却的产物气流吸附所述氨气的至少一部分;
至少一个解吸装置,以从所述至少一个吸附筒解吸所吸附的氨的至少一部分;以及
至少一个氨储存容器,用于接收所解吸的氨。
2. 如权利要求1所述的系统,其中,所述输入气流包含组合有循环气流的氮气和氢气,所述循环气流包含循环量的氨气,循环量的氮气,和循环量的氢气。
3. 如权利要求1所述的系统,其中,来自产物气流的热对输入气流和循环气流中的至少一者进行加热,以产生所述加热的气流。
4. 如权利要求1所述的系统,还包含至少一个产物流阀,其中,所述至少一个产物流阀将冷却的产物气流引导至所述至少一个吸附筒中的一个或多个。
5. 如权利要求1所述的系统,还包含至少一个吸附器后阀,其中,所述至少一个吸附器后阀将循环的流引导至所述反应器。
6. 如权利要求5所述的系统,其中,所述循环的流包含循环的氮气,循环的氢气,和循环的氨气中的至少一个。
7. 如权利要求5所述的系统,还包含至少一个循环泵以使所述循环流循环。
8. 如权利要求1所述的系统,其中,所述至少一个吸附筒的每一个均包含分子筛。
9. 如权利要求1所述的系统,其中,所述至少一个吸附筒的每一个均被再生。
10. 如权利要求5所述的系统,还包含至少一个氨检测器,该氨检测器检测所述循环流中氨的量。
11. 如权利要求8所述的系统,其中,所述分子筛中的至少一个包含4A型,5A型,13X型,或更大的分子筛,且其中,分子筛包括约3.4埃至约10nm的孔尺寸。
12. 如权利要求11所述的系统,其中,分子筛的材料是碱性氧化物铝硅酸盐或碱性氧化物硼硅酸盐。
13. 如权利要求1所述的系统,其中,解吸装置是压缩机,且其中,所述压缩机降低至少一个吸附筒的压力以从所述吸附筒的至少一个将所述氨解吸。
14. 用于产生氨的方法,包括:
用热交换器加热包含氮气和氢气的输入气流,以增加所述输入气流的温度,藉此产生加热的气流;
在反应器中使加热的气流反应以形成产物气流,其中,所述产物气流包含氨气,氮气,和氢气中的至少一种;
用热交换器冷却所述产物气流以产生冷却的产物气流;
使用至少一个吸附筒从所述冷却的产物气流吸附氨气,以在所述至少一个吸附筒上产生氨;
使用至少一个解吸装置从所述至少一个吸附筒解吸所述氨;以及
在至少一个氨储存容器中储存所述氨。

15. 如权利要求4所述的方法,其中,来自所述产物气流的热对所述输入气流和循环气流的至少一者进行加热以产生加热的气流。

16. 如权利要求14所述的方法,其中,来自所述产物气流的热同时对所述输入气流和循环气流进行加热以产生所述加热的气流,且其中,所述循环气流包含循环的氨,循环的氮气,和循环的氢气中的至少一种。

17. 如权利要求14所述的方法,其中,至少一个吸附筒包含分子筛,其中,所述分子筛的孔尺寸为约3.4埃至约10nm,且其中,所述至少一个吸附筒是可再利用的。

18. 如权利要求14所述的方法,还包括用至少一个产物气流阀将冷却的产物气流引导至所述至少一个吸附筒,以及在所述循环气流中检测到氨后关闭所述至少一个产物气流阀以从所述至少一个吸附筒移除氨。

19. 如权利要求14所述的方法,其中,所述至少一个解吸装置是压缩机和加热器,其中,所述压缩机降低所述至少一个吸附筒的压力以从所述至少一个吸附筒解吸所述氨,且其中,所述加热器增加所述至少一个吸附筒的温度。

20. 如权利要求16所述的方法,其中,所述输入气流中的氮气与氢气的比例根据所述反应器的要求进行调节。

从NH₃反应器产物流移除气态NH₃

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请根据35 U.S.C. §119 (e) 要求2017年5月26日提交的美国临时专利申请号62/511,862以及2017年11月25日提交的美国专利申请号62/590,570的优先权和权益。这些参考文献中的每一个均通过引用其整体而并入本文。

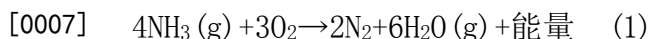
发明领域

[0003] 本发明涉及从NH₃合成反应器产物流移除氨 (NH₃)，特别是除了NH₃还包含氮气 (N₂) 和氢气 (H₂) 的产物流。

[0004] 背景

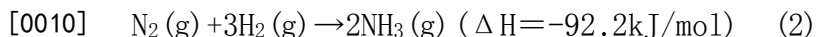
[0005] 由人为排放的二氧化碳 (CO₂) 驱动的气候变化对持续的经济发展和安全构成的威胁是本领域技术人员众所周知的。为了应对这种威胁，无论是在发达国家还是在发展中国家，都高度追求基本不排放CO₂的能源。尽管已经广泛开发了几种无CO₂的能量产生选项 (例如，风能，太阳能，水力发电，和核能)，但是目前均不包括可行的无CO₂燃料。

[0006] 氨 (NH₃) 可根据以下反应方程式 (1) 作为燃料燃烧：



[0008] 因此，大体上，NH₃可用作无CO₂燃料，和/或氢存储介质，如果热重整为氢气和氮气。然而，几乎全部的现有NH₃生产工艺均使用会产生CO₂的原料和燃料。

[0009] 生产氨的主要工业步骤是哈珀-博世 (Haber-Bosch) 工艺，如下述反应式 (2) 所示：



[0011] 哈珀-博世 (Haber-Bosch) 工艺大约需要31.4吉焦耳的能量，自2005年起，每生产一吨NH₃产生约2.1吨CO₂。CO₂产量的约三分之二来自用于产生氢气的烃的蒸汽重整，而其余三分之一来自用以向合成工厂提供能量的燃料燃烧。在2005年，Haber-Bosch NH₃工厂中约75%使用天然气作为进料和燃料，其余则使用煤或石油。其结果是，Haber-Bosch NH₃合成消耗全球天然气产量的约3%至约5%，以及全球能源产量的约1%至约2%。

[0012] Haber-Bosch反应通常在包含氧化铁或钨催化剂的反应器中于约300°C至约550°C的温度和约90巴至约180巴的压力下进行。需要升高温度以达到合理的反应速率。由于NH₃合成的放热性质，升高的温度使平衡驱向反应物，但这被高压抵消。高压还使得NH₃能够被液化以促进从产物流移除NH₃。在商业生产中，来自氨合成的废热可帮助通过蒸汽重整天然气而进行的制氢。

发明内容

[0013] 氨合成过程可以在不使用催化剂的情况下或在催化剂的辅助下进行。使用促进的铁 (promoted iron) 催化剂的常规NH₃合成厂通常于约450°C的温度和约2000psig的压力产生约0.02摩尔/克/小时的NH₃。然而，氨合成催化的最新进展已经得到了可于约400°C至约600°C的温度和约140psig的压力产生约0.2摩尔NH₃/克催化剂/小时的反应器。但是，尽管该新一代反应器和催化剂的较低的操作压力可以显著降低资金成本，但它们也降低了通过

液化从反应器产物流移除NH₃的可行性。虽然已知可以从例如天然气流的气流中移除NH₃的分子筛,例如4A型分子筛,但是这种筛从主要由N₂和H₂气体构成的气流中分离出NH₃的用途尚未得到证实。

[0014] 因此,本领域对能够从包含N₂和H₂气体的低压产物流中移除气相中的NH₃的系统和方法存在需求。另外有利的是,这种系统和方法与用于去除气态NH₃的常规硬件(例如4A型分子筛)兼容。

[0015] 本发明提供了通过将NH₃吸附到合适的分子筛(例如4A,5A,13X型或其他分子筛)上而从包含NH₃,N₂,和H₂气体的气流中移除NH₃并通过从分子筛上解吸NH₃而将吸附的NH₃转移到储存容器中的系统和方法。NH₃可以通过提高分子筛的温度或通过降低气压或通过其组合而从分子筛解吸。

[0016] 本发明的一方面是系统和方法,使用分子筛通过吸附而从NH₃合成反应器的产物流中移除NH₃。

[0017] 可通过增加分子筛的温度,通过降低气压,或通过其组合使NH₃从分子筛解吸。解吸的NH₃可以高浓度转移至储存容器中。可将一种或多种分子筛整合至整个系统中以产生NH₃。

[0018] 本发明的一方面包括NH₃产生系统上的多个NH₃吸附单元,以使得能够在NH₃从吸附单元转移至一个或多个储存容器的同时连续合成NH₃。未使用的反应物可从吸附单元再循环回NH₃产生系统。可采用热交换器将NH₃产生系统的输出冷却至适合NH₃吸附的温度,然后将未使用的反应物重新加热至接近反应器工作温度的温度。

[0019] 本发明的一个方面是使用串联的一个或多个压缩机/泵和储集器(accumulators)将解吸的NH₃从吸附单元转移至储存容器。如果单个压缩机/泵不能在储存容器和吸附罐之间维持足够的压力比以液化所移除的NH₃,则可使用通过储集器串联或并联连接的一系列压缩机/泵来维持足够的压力比。

[0020] 多种实施方式涉及氨合成和储存系统,包括:反应器,其配置为从加热的气流产生氨;热交换器,其配置为加热包含氮气和氢气的输入气流以产生加热的气流,并且进一步配置为从所述反应器接收产物气流并冷却该产物气流以产生冷却的产物气流,其中所述产物气流包括氨气,未消耗的氮气,和未消耗的氢气中的至少一种;至少一个吸附筒(adsorption cartridge),其配置为从所述冷却的产物气流吸附所述氨气的至少一部分;至少一个解吸装置,以从所述至少一个吸附筒解吸所吸附的氨的至少一部分;以及至少一个氨储存容器,用于接收所解吸的氨。

[0021] 在一些方面中,实施方式包括系统,其中所述输入气流包含组合有循环气流的氮气和氢气,所述循环气流包含循环量的氨气,循环量的氮气,和循环量的氢气。在一些方面中,实施方式包括系统,其中,来自产物气流的热对输入气流和循环气流中的至少一者进行加热以产生所述加热的气流。在一些方面中,实施方式还包含至少一个产物流阀,其中,所述至少一个产物流阀将冷却的产物气流引导至所述至少一个吸附筒中的一个或多个。在一些方面中,实施方式还包含至少一个吸附器后阀,其中,所述至少一个吸附器后阀将循环的流引导至所述反应器。

[0022] 在一些方面中,实施方式包括系统,其中所述循环的流包含循环的氮气,循环的氢气,和循环的氨气中的至少一种。在一些方面中,实施方式还包含至少一个循环泵以使所述

循环的流循环。

[0023] 在一些方面中,实施方式包括系统,其中,所述至少一个吸附筒的每一个均包含分子筛。在一些方面中,实施方式包括系统,其中,所述至少一个吸附筒的每一个均被再生。在一些方面中,实施方式包括系统,其中,所述分子筛中的至少一个包含4A型,5A型,13X型,或更大的分子筛。在一些方面中,实施方式包括系统,其中,分子筛包括约3.4埃至约10nm的孔尺寸。在一些方面中,实施方式包括系统,其中,分子筛的材料是碱性氧化物铝硅酸盐或碱性氧化物硼硅酸盐。

[0024] 在一些方面中,实施方式包括系统,其中,解吸装置是压缩机。在一些方面中,实施方式包括系统,其中,解吸装置是压缩机和加热器。在一些方面中,实施方式包括系统,其中,所述压缩机降低至少一个吸附筒的压力以从所述吸附筒的至少一个将所述氨解吸。在一些方面中,实施方式包括系统,其中,所述压力为约0psia至约15psia,且温度为约100°C至约300°C。在一些方面中,实施方式包括系统,其中,所述加热器将所述至少一个吸附筒的温度增加至约100°C至约300°C。在一些方面中,实施方式包括系统,其中,所述压缩机将所述至少一个吸附筒的压力降低至约0psia至约15psia,且其中,所述加热器将所述至少一个吸附筒的温度增加至约100°C至约300°C。在一些方面中,实施方式包括系统,其中,所述压缩机将所述至少一个吸附筒的压力降低至约0psia至约15psia,且其中,所述加热器将所述至少一个吸附筒的温度增加至约230°C至约270°C。在一些方面中,实施方式包括系统,其中至少一个氨储存容器的温度为约50°C至约-50°C,且至少一个氨储存容器的压力为约6至约294psia。

[0025] 在一些方面中,实施方式还包括至少一个扩口(flare)。在一些方面中,实施方式还包括至少一个储集器。在一些方面中,实施方式包括系统,其中,所述至少一个氨检测器检测循环流中氨的量。在一些方面中,实施方式还包括警报器,其中,在所述循环流中检测到预定量的氨时,所述警报器发出警报。

[0026] 在一些方面中,实施方式包括系统,其中反应器通过选自Haber-Bosch合成,电强化的Haber-Bosch合成,固态氨合成,电化学氨合成,和非热等离子体氨合成中的至少一种方法来产生氨。

[0027] 多种实施方式涉及用于产生氨的方法,包括:用热交换器加热包含氮气和氢气的输入气流,以增加所述输入气流的温度,藉此产生加热的气流;在反应器中使加热的气流反应以形成产物气流,其中,所述产物气流包含氨气,氮气,和氢气中的至少一种;用热交换器冷却所述产物气流以产生冷却的产物气流;使用至少一个吸附筒从所述冷却的产物气流吸附氨气,以在所述至少一个吸附筒上产生氨;使用至少一个解吸装置从所述至少一个吸附筒解吸所述氨;以及在至少一个氨储存容器中储存所述氨。

[0028] 在一些方面中,实施方式包括方法,所述输入气流包含与循环气流组合的氮气和氢气,所述循环气流包含循环量的氮气,循环量的氮气,和循环量的氢气。在一些方面中,实施方式还包括在进入反应器之前将循环气流和输入气流组合。在一些方面中,实施方式还包括来自所述产物气流的热对所述输入气流和循环气流的至少一者进行加热以产生加热的气流。在一些方面中,实施方式包括方法,其中,输入气流中氮气与氢气的比例为约75%的氢气比约25%的氮气。在一些方面中,实施方式包括方法,其中,输入气流中氮气和氢气的比例根据反应器的要求进行调节。

[0029] 在一些方面中,实施方式包括方法,其中,来自所述产物气流的热对所述输入气流和循环气流中的至少一者进行加热以产生所述加热的气流。在一些方面中,实施方式包括方法,其中,来自所述产物气流的热同时对所述输入气流和循环气流进行加热以产生所述加热的气流。在一些方面中,实施方式包括方法,其中,所述循环气流包含循环的氨,循环的氮气,和循环的氢气中的至少一者。在一些方面中,实施方式包括方法,其中,热交换器的热侧温度为约300°C至约600°C,且热交换器冷侧的温度为约0°C至约200°C。在一些方面中,实施方式包括方法,其中,热交换器的热侧温度为约300°C至约600°C,且热交换器冷侧的温度为约25°C至约100°C。在一些方面中,实施方式包括方法,其中加热的气流的温度为约300°C至约600°C。在一些方面中,实施方式包括方法,其中,冷却的产物气流的温度为约0°C至约200°C。

[0030] 在一些方面中,实施方式包括方法,其中,至少一个吸附筒包含分子筛。在一些方面中,实施方式包括方法,其中,所述分子筛的孔尺寸为约3.4埃至约10nm。在一些方面中,实施方式包括方法,其中,分子筛是4A型,5A型,13X型,或更大的分子筛。在一些方面中,实施方式包括方法,其中,分子筛的材料是碱性氧化物铝硅酸盐(alkaline oxide aluminosilicate)或碱性氧化物硼硅酸盐(alkaline oxide borosilicate)。在一些方面中,实施方式包括方法,其中,至少一个吸附筒是可再利用的。

[0031] 在一些方面中,实施方式还包括用至少一个产物气流阀将冷却的产物气流引导至所述至少一个吸附筒。在一些方面中,实施方式还包括关闭所述至少一个产物气流阀以从所述至少一个吸附筒移除氨。

[0032] 在一些方面中,实施方式还包括在所述循环气流中检测氨。在一些方面中,实施方式还包括至少一个循环泵以将所述循环氨气,所述循环氮气,或所述循环氢气中的至少一者循环至所述反应器。在一些方面中,实施方式还包括用至少一个产物气流阀将产物气流引导至所述至少一个吸附筒;以及关闭所述至少一个产物气流阀以从所述至少一个吸附筒移除氨。

[0033] 在一些方面中,实施方式包括方法,其中,所述解吸装置是压缩机或加热器中的至少一个。在一些方面中,实施方式包括方法,其中,至少一个解吸装置是压缩机,其中,所述压缩机降低所述至少一个吸附筒的压力以从所述至少一个吸附筒解吸所述氨。在一些方面中,实施方式包括方法,其中,所述压力为约0psia至约15psia。在一些方面中,实施方式包括方法,其中,所述解吸装置是加热器,且其中,所述加热器将所述至少一个吸附筒的温度增加至约100°C至约300°C。在一些方面中,实施方式包括方法,其中,压缩机将所述至少一个吸附筒的压力降低至约0psia至约15psia,且其中,所述加热器将所述至少一个吸附筒的温度增加至约100°C至约300°C。

[0034] 在一些方面中,实施方式还包括至少一个储集器,其中,所述至少一个储集器从所述至少一个吸附筒积累氨。在一些方面中,实施方式还包括至少一个阀以引导气体。在一些方面中,实施方式还包括至少一个扩口。

[0035] 在一些方面中,实施方式包括方法,其中,反应器通过选自Haber-Bosch合成,电强化的Haber-Bosch合成,固态氨合成,电化学氨合成,和非热等离子体氨合成中的至少一种方法来产生氨。在一些方面中,实施方式包括方法,其中,所述至少一个氨储存容器的温度为约50°C至约-50°C,且所述至少一个氨储存容器的压力为约6至约294psia。

[0036] 附图简要说明

[0037] 图1示出了根据本发明的实施方式的NH₃合成系统的图示,该NH₃合成系统从反应器产物移除NH₃并将未使用的反应物再循环回至反应器;

[0038] 图2示出了根据本发明的实施方式的NH₃差分反应器的图示,该NH₃差分反应器通过分子筛从反应器产物流移除NH₃;

[0039] 图3示出了根据本发明实施方式的通过4A型分子筛从NH₃反应器产物流移除NH₃的图;

[0040] 图4示出了根据本发明实施方式的通过5A型分子筛从NH₃反应器产物流移除NH₃的图;

[0041] 图5示出了根据本发明实施方式的通过13X型分子筛从NH₃反应器产物流移除NH₃的图;

[0042] 图6示出了根据本发明的实施方式的在类似于图1的原型NH₃反应器中运行的13X型分子筛中NH₃的累积的图;以及

[0043] 图7示出了根据本发明的实施方式的通过在类似于图1的原型反应器中加热和泵送而从13X分子筛移除NH₃的图。

[0044] 发明详述

[0045] 本发明涉及使用分子筛从包含NH₃, N₂, 和H₂气体的气流移除NH₃并将NH₃转移至储存容器的系统和方法。

[0046] 本发明的一方面是氨合成和储存系统。该系统包括氨合成反应器。该反应器从输入气流产生氨。输入气流包括氮气和氢气。在热氨合成工艺的情况下,可在进入反应器之前在热交换器中加热输入气流以产生加热的气流。热交换器也可在离开反应器之前降低产物气流的温度。在热氨合成反应器的情况下,可省去热交换器。产物气流包括氨气,未消耗的氮气,和未消耗的氢气中的至少一种。该系统还包括至少一个吸附筒。吸附筒从产物气流吸附氨。使用至少一个吸附装置从吸附筒移除氨。氨可储存在至少一个储存容器中。

[0047] 可使用多于一个的热交换器。另外,可使用同一热交换器来加热输入气流和冷却产物气流。热交换器可至少部分使用来自离开(exiting)产物气流的热来加热输入气流。在一些实施方式中,可使用一系列的并联或串联的热交换器。热交换器的热侧的温度可取决于所用的特定NH₃合成工艺。例如,对于热合成,需要约300°C至约600°C的热侧温度。热交换器的冷侧的温度可取决于所需的吸附工艺效率。总体来讲,可使用约0°C至约200°C的范围,并且在一些实施方式中,可使用约25°C至约100°C的范围。

[0048] 系统的反应器可使用至少一个工艺来产生氨。说明性工艺包括Haber-Bosch合成,电强化的Haber-Bosch合成,固态氨合成,电化学氨合成,和非热等离子体氨合成。

[0049] 产物气体的组合物不限于本公开,并可取决于反应器中催化剂的量,流经反应器的试剂,以及反应器的NH₃合成速率。冷却的产物气流被送至吸附筒。冷却的产物气流可经由一个或多个引导气流的流向的阀而被送至吸附筒。吸附筒可包括分子筛。在一些实施方式中,分子筛可以是4A型,5A型,13X型,或更大的分子筛。本领域技术人员将理解,具有适于NH₃吸附的化学性质的高表面积材料可以与该发明兼容。使用具有大的孔尺寸和大的表面积的材料能够实现快速气体转移和大量NH₃吸附。最小的可用孔尺寸是NH₃的临界直径,约为3.4埃。在一些实施方式中,分子筛具有约3.4埃至约10纳米(nm)的孔尺寸。分子筛的材料不

限于本公开。材料可具有用于捕集(例如,吸附)氨的任意组分和配置。所述材料可具有任意的二氧化硅与氧化铝之比以及任意的疏水性。分子筛的材料可以是碱性氧化物铝硅酸盐或碱性氧化物硼硅酸盐。

[0050] 吸附筒一旦再次复原(recharged)(例如,氨从筒中部分或全部移除),则可有利地重新使用。本发明的吸附筒的优势在于,它们在吸附氨气的同时允许氢气和氮气穿过该筒。在多种实施方式中,尽管氨可吸附在分子筛上,但是 NH_3 可优先吸附在分子筛上,从而置换 N_2 并使得分子筛被用于从包含 N_2 , H_2 ,和 NH_3 的气流中移除 NH_3 。在一些实施方式中,取决于诸如温度,压力,和组分的量的变量,吸附筒除氨之外还可吸附多种量的氮;然而,目前公开的设备,方法,和系统仍可有利地合成以及移除氨。

[0051] 离开吸附筒的气体(即,循环的气流)可包括未消耗和/或循环的氢气,未消耗和/或循环的氮气和未吸附的氨气。离开吸附筒的气流中的氨气可表明特定的吸附筒已饱和,因此不再从气流中吸附氨气(或不再从气流中吸附指定量的氨气)。因此,在一些实施方式中,检测器可用于监测离开吸附筒的气流是否包含氨或离开吸附筒的气流中有多少氨。该系统还可包括可基于任何标准而被触发的警报(例如,进行警报的警示)。例如,可针对进入吸附筒的气流中的一定量的氨来触发警报,或者可针对离开吸附筒的气流中的一定量的氨来触发警报。作为另一示例,当离开吸附筒的气流中的氨的百分比超过进入吸附筒的氨的浓度的某些比率时,可以触发警报。气流中氨的特定触发浓度可以由设备操作员根据其操作要求来确定。可基于热力学极限的百分比来触发警报。

[0052] 可将包含包括未消耗/循环的氮气,未消耗/循环的氢气,和未吸附的氨气在内的一种或多种气体的循环气流与输入流(即,氢气流和/或氮气流)组合送至泵,或引导至这些流或设备中的一个或多个。循环的气体可与输入气流合并。

[0053] 可以化学计量比或反应器所需的其他比例提供输入气流包含的氮气流和氢气流。该比例可变化,并且可根据反应器的要求而变化(例如,被调节)。该比例可根据循环气流的组分而变化(例如,被调节)。输入气流的组成可以从纯 N_2 变化到纯 H_2 。在一些实施方式中,组成为75%的 H_2 和25%的 N_2 ,以便在合成 NH_3 时保持反应物组成。在多种实施方式中,当将输入气流与循环气流组合时,可调节输入气流的组分以达到75%的 H_2 和25%的 N_2 。在一些实施方式中,输入气流可包括氨气(例如,来自循环气流)。该系统可包括一个或一系列泵,以改变再循环气流的压力并使循环气流通过反应器流回。

[0054] 该系统利用至少一个解吸装置。解吸装置可以是泵,压缩机,加热器,或这些装置的组合。吸附筒可暴露至解吸装置以从筒移除氨。解吸的氨可以气体,液体,或固体形式储存;但是,液体可能是典型的。可使用一个或多个泵或压缩机将筒暴露于约0绝对磅/平方英寸(psia)至约15psia的压力。筒可暴露于约1psia至约14psia,或约3psia至约12psia,或约5psia至约10psia,或约6psia至约9psia的压力。压力可以任何方式施加,并且可随时间变化。对于恒定的泵速,吸附筒压力会随着 NH_3 的移除而降低。可使用加热器来增加吸附筒的温度。可将温度升高至低于可能损坏分子筛的温度的任何温度。例如,加热器可将吸附筒的温度增加到约 100°C 至约 300°C 的温度,在一些实施方式中为约 230°C – 270°C 。在多种实施方式中,加热器可将吸附筒的温度增加至约 200°C 至约 290°C ,或约 220°C 至约 280°C ,或约 240°C 至约 260°C 的温度。温度上限可由所使用的特定分子筛的温度稳定性决定或部分决定。

[0055] 吸附筒可被暴露于泵送和加热的组合。泵送和加热的组合可为任意组合,并可在

任意时间。例如，筒可暴露于泵送和加热的组合，其中压力可为约0psia至约15psia，且温度可为约100℃至约300℃。从筒中移除（或部分移除）氨后，可在系统中重复使用筒。

[0056] 该系统还可包括至少一个扩口。扩口可用于将最初包含氮气，氢气，和氨气的吸附罐（cannister）气体安全地排放到大气中，直到解吸气体基本为纯NH₃。

[0057] 如果需要，该系统还可包括一个或多个储集器。储集器可用于调节解吸子系统中泵和压缩机之间的流量不匹配。例如，真空泵可将NH₃从吸附罐转移到大气压囊式储集器（bladder accumulator），而压缩机可在储集器变满时周期性地用该NH₃对储存容器进行加压。该系统还可包括洗涤器。如本领域技术人员将理解的那样，气流可包括附带的（incidental）气体，其可在系统中于进入反应器之前或离开反应器之后的任何时间点被洗涤。附带的气体可包括氧气，水，氩气，和二氧化碳。

[0058] 多种阀可在整个系统中以任意组合使用。例如，可使用一个或多个阀将产物气流引导至一个或多个吸附筒。在一些实施方式中，阀可用于关闭流向一个或多个吸附筒的输入产物气流，以维护吸附筒，同时将气体引导至其他吸附筒，从而系统可保持运转。在重新进入反应器之前，可使用其他阀将离开吸附筒的循环气流引导至热交换器或其他装置。一些阀可用于调节流速和输入气流的量。还可利用其他阀将氨引导至筒下游的装置。例如，阀可用于将氨引导至一个或多个储存容器。还可利用其他阀将气流的一部分引导至扩口。可选择阀的材料以使其与系统和经过系统的材料兼容，从而不会腐蚀或不会被系统中的材料损坏。

[0059] 可在整个系统中使用压力调节器以监控系统内的压力并维持安全运转压力。另外，可在整个系统中使用一个或多个泵，以帮助引导系统中的一个或多个气体的流向。此外，在一些实施方式中，可将储存容器保持在约50℃至约-50℃的温度，以促进NH₃在约6psia和约294psia下的液化。

[0060] 本发明的一个方面是用于产生氨的系统。该系统包括NH₃反应器。NH₃反应器可通过本领域技术人员已知的任何方法产生NH₃，包括但不限于Haber-Bosch合成，电强化的Haber-Bosch合成，固态氨合成，电化学氨合成，和非热等离子体氨合成。输入气流可包括至少氮气和氢气。如果适合于NH₃反应器，则可在热交换器中加热输入气流以产生加热的气流。气流可在反应器中反应以产生产物气流。产物气流可包含一种或多种组分气体，其包括氨气，氮气，和氢气，或其组合。产物气流中的氮气和/或氢气可以是未消耗的气体，如本申请中所讨论的，可将其循环到反应器中。如果反应器产生热产物气流，则可在热交换器中将其冷却以产生冷却的产物气流。冷却的产物流中的氨气被至少一个吸附筒吸附，以在吸附筒上产生氨。用至少一个解吸装置将氨从吸附筒解吸。然后将氨储存在至少一个氨储存容器中。

[0061] 可使用一个以上的热交换器，并且可以使用相同的一个或多个热交换器来加热输入气流并冷却产物气流。热交换器可至少部分地利用来自离开的产物气流的热来加热输入气流。在一些实施方式中，可利用一系列的热交换器，其可以是并联的或串联的。最热的热交换器的热侧的温度可通过所用的特定NH₃合成工艺来确定。例如，对于热工艺，需要热侧温度为300℃至600℃。可通过所需的吸附工艺的效率来确定最冷的热交换器的冷侧的温度。例如，可使用约0℃至约200℃的范围，在一些实施方式中，为约25℃和约100℃。

[0062] 产物气体的组成可取决于反应器中催化剂的量，流经反应器的试剂，以及反应器

的 NH_3 合成速率。产物气体被提供给吸附筒,其吸附氨。吸附筒可包含分子筛。在一些实施方式中,分子筛可以是4A型,5A型,13X型,或更大的分子筛。本领域技术人员将理解,具有适于 NH_3 吸附的化学性质的高表面积材料可用于本发明。使用具有大孔尺寸和大表面积的材料可能是有利的,并且可允许增加的气体运输和大量 NH_3 吸附。最小可用孔尺寸是 NH_3 的临界直径,约为3.4埃。在一些实施方式中,分子筛的孔尺寸为约3.4埃至约10nm,在一些实施方式中,为约1nm。分子筛的材料可以是碱性氧化物铝硅酸盐或碱性氧化物硼硅酸盐。一旦从筒移除了氨气,即可重新使用吸附筒。

[0063] 基于所使用的 NH_3 反应器的类型来选择系统中氮与氢的比例。通常,可从1%氢至99%氢变化。替代 NH_3 合成中消耗的气体的补充(make-up)氮气和氢气可以是75%的氢和25%的氮,以维持恒定的系统气体成分。补充气流的流速(flow rate)可适于保持一致的系统压力。反应器输入流是循环气流和补充反应物流的组合。循环气流可包含未消耗的氮气,未消耗的氢气,和残留的氨。循环气流的流量可用一个或一系列泵来改变。可基于所需的 NH_3 合成速率和系统中使用的 NH_3 反应器的性质来选择循环气流的流量。

[0064] 饱和吸附筒与反应器可以是不连通的(isolated),并且可通过打开和关闭适当的阀来将产物气流引导至一个或多个其他吸附筒。一旦是不连通的,饱和的吸附筒可连接到至少一个解吸装置。也可通过打开和关闭适当的阀来将饱和的吸附筒连接到一个或多个解吸装置上。解吸装置可从吸附筒中移除氨。解吸装置可从吸附筒中移除部分或全部的氨。

[0065] 在多种实施方式中,一个或多个吸附筒可以是 NH_3 合成系统中唯一的 NH_3 移除机制。除了作为 NH_3 合成系统中唯一的 NH_3 移除机制外,吸附筒还可用于从使用液化来移除 NH_3 的 NH_3 系统中的冷凝器的输出中移除残留的 NH_3 。液化不能从反应器产物流中移除全部的 NH_3 。它将 NH_3 的一部分(数个百分点)留在冷凝器排出物中。可在冷凝器的下游放置一个或多个吸附筒以移除部分或全部的残留 NH_3 ,使纯反应物循环回到反应器。典型的液化冷凝器于约100-200巴的总压力和低于约100°C的温度运行。吸附筒可于大约相同的压力和温度运行。在与液化冷凝器相同的压力和温度下运转吸附筒可能是有利的,因为可减少例如工艺变量和工艺步骤。而且,使用吸附筒可有利地减少制造给定量的 NH_3 所需的循环回路的数量,从而提高系统的 NH_3 产生率。

[0066] 本发明的一方面是用于从包含 NH_3 , N_2 ,和 H_2 气体的气流移除 NH_3 的一个或多个吸附筒。每个吸附筒包括,例如,罐(cannister),容纳在罐中的分子筛,用于使产物气体循环经过罐并从罐移除解吸的气体的端口,用于加热罐和/或分子筛的内部和/或外部加热器,用于监测分子筛和罐温度的内部和/或外部温度传感器,罐的内表面上的绝缘以在加热过程中帮助在分子筛中保留热量,和固定和/或可拆卸的外部绝缘以在加热过程中帮助在分子筛中保留热量。如果使用多于一个的吸附筒,则每个吸附筒可彼此相同,或可彼此不同。吸附筒可位于系统内的多种位置,并且可串联或并联,或者同时串联且并联。可能有多个串联使用的吸附筒或多个并联使用的吸附筒,或多个串联且并联使用的吸附筒。

[0067] 图1示出了用于合成 NH_3 ,从产物气流收集 NH_3 ,将未使用的反应物循环至反应器,并将收集的 NH_3 转移至储存容器的系统100。从合适的来源向 NH_3 反应器102供应 N_2 104和 H_2 106气体,以用作氨合成反应中的反应物。输入流可包括 N_2 104和 H_2 106气体,并可包括离开泵144的循环气流。输入流可用热交换器108以及反应器102中的加热器进行加热。出于说明目的,反应器102可以是热反应器(例如,Haber-Bosch反应器)。但是, NH_3 反应器102可通过本领域

技术人员已知的任何合适方法来产生 NH_3 ,包括但不限于Haber-Bosch合成,电强化的Haber-Bosch合成,固态氨合成,电化学氨合成,和非热等离子体氨合成。

[0068] NH_3 反应器102的输出是 N_2 , H_2 , 和 NH_3 气体的混合物。输出气体中的具体混合物将取决于具体的反应器类型和操作条件。这种操作条件的非限制性示例包括试剂输入速率,试剂循环速率,反应器温度,和反应器压力。输出气体穿过热交换器108以将热量传递至进入反应器102的反应物(输入流/循环流),并将输出冷却至适于 NH_3 移除的温度。

[0069] 本发明的系统可包括多个 NH_3 吸附筒110/112。在离开热交换器108(并任选地通过一个或多个阀114/116)后,冷却的输出气体流经一个或多个吸附筒110/112。冷却的输出气体可经由一个或多个阀114/116被引导至一个或多个吸附筒110/112,或从吸附筒110/112转向(diverted),所述阀可被打开以允许输出气体流至一个或多个吸附筒110/112或被关闭以防止冷却的输出气体流至一个或多个吸附筒110/112。多个吸附筒110/112的存在可从冷却的输出气体吸附 NH_3 。同样,如本文所述, NH_3 可从一个或多个吸附筒110/112部分或全部解吸,可在系统100中重新使用。

[0070] 至少一部分解吸的 NH_3 气体可被转移至一个或多个储存箱(tank) 118中。未被转移至一个或多个储存箱118的剩余部分和任意未被使用的气体可在系统100中循环,从而有利地实现系统100的连续运转。可使用一个或多个阀120/122/124/126来控制离开一个或多个吸附筒110/112的气体的流向。一系列的一个或多个阀128/130可用于将离开一个或多个吸附筒110/112的气体引导至一个或多个扩口132或一个或多个压缩机134。阀136可用于将气体从压缩机134转移至扩口132。阀138可将气体引导至储集器140和泵142中的一个或多个。可使用多个储集器140和/或泵142。在一个或多个储集器140和一个或多个泵142之后,气体被送至储存箱118,并且可使用一个或多个储存箱118。

[0071] 未使用的反应物流经多个 NH_3 吸附筒110/112,并通过泵144而被引导经过热交换器108。在热交换器108中,通过反应器产物流的热量加热未使用的反应物(例如,加热至或接近反应器102的温度)。然后将重新加热的反应物从热交换器108引导至反应器102中。

[0072] 在运转期间,将冷却的输出流引导穿过一个或多个 NH_3 吸附筒110/112,直至该一个或多个筒被再生(例如,全部或部分 NH_3 从筒中的吸附剂材料解吸)。用于筒再生的标准可以基于任何因素,诸如某个定时(例如,计划的维护)或离开筒的流中剩余的 NH_3 的量。例如,冷却的输出流可被引导穿过一个或多个 NH_3 吸附筒110/112,直至一个或多个筒不再能够从产物流中吸附所需比率(fraction)的 NH_3 。产物流(例如,离开吸附筒110/112的流) NH_3 的期望比率可以由系统操作员确定,并且可以基于任何标准,例如特定的操作要求。产物流 NH_3 的期望比率可为约1%至约100%。例如,在多种实施方式中,产物流氨的期望比率可为约1%至约50%,或约5%至约25%,或约2%至约5%。在其他实施方式中,产物流氨的期望比率可为约50%至约100%,或约75%至约90%,或约95%至约99%。然后使饱和的一个或多个 NH_3 吸附筒(例如,筒110/112中的一个)与反应器102不连通(例如,通过一个或多个阀),并通过打开和关闭适当的阀(例如,阀114或116)将冷却的输出流引导至其他 NH_3 吸附筒(例如,其他的吸附筒110/112)。如本文所述,可使用任意数量的 NH_3 吸附筒。因此,多个 NH_3 吸附筒可同时接收用于吸附的气流,并且可使多个 NH_3 吸附筒不连通以同时从筒中的吸附剂材料解吸 NH_3 。

[0073] 一旦不连通,饱和的 NH_3 吸附筒110/112被连接到泵134的入口侧;泵134降低筒中

的压力并使NH₃从吸附剂材料解吸。吸附筒110/112可以但不必被加热,以促进NH₃的解吸。包含解吸的NH₃的泵142输出被引导至储集器140。当储集器140已充满NH₃气体时,泵142在压力下将其转移到储存容器118。泵142优选产生足够高的压力,例如,约50psi至约250psi,在一些实施方式中,室温下的150psi,以使NH₃在储存容器118中液化。如果单个泵不能提供足够的压力以在期望的储存容器温度下液化NH₃,则可使用多个串联的泵和储集器。储存容器118可以但不必被冷却,以促进或维持氨的液化。

[0074] 图2示出了用于测试候选吸附器中的NH₃吸附的本发明的实施方式的系统200。在系统200中,N₂204和H₂206种气体从压力缸 (pressure cylinder) 流经压力调节器和质流 (mass flow) 控制器207/209至NH₃反应器202。NH₃反应器202可通过外部加热器来加热。与催化剂接触后,N₂和H₂气体反应以形成一定量的NH₃;生成的NH₃浓度取决于多种反应器条件。包含NH₃,N₂,和H₂气体的混合物的产物气流离开反应器202。产物气流的温度和压力在通过适当尺寸的管(在一些实施方式中,约1/8”至约1”直径的约1至约50英尺的管,在一些实施方式中,1/4”的3英尺的管)后降低到接近环境条件,该管可由不锈钢(或其他合适的材料)和与其连接的背压 (backpressure) 调节器233制成。

[0075] 产物流然后流至包括阀214/215/222和吸附筒210的NH₃吸附筒组件。可打开或关闭阀214/215/222来引导产物气体流经吸附筒210或绕过吸附筒210,如在特定操作期间可能需要的那样。在吸附筒210的下游,三通 (tee) 允许NH₃检测器213对产物气体进行采样,并在进入扩口232之前将采样的气体注回产物气流中。在更下游,产物气体进入扩口232,在此燃烧可燃气体并将燃烧产物排放至大气。

[0076] 实施例1

[0077] 实验室规模的差分测试反应器用于测试4A型分子筛的NH₃移除能力。如图2所示和本文描述,示出了测试反应器的示意图。以下实施例1的描述将通过示例方式使用图2示出的多种组件。在实施例1中,以购自Alfa Aesar (产品编号L05454) 的1-2毫米 (mm) 珠的形式提供了4A型分子筛。

[0078] 差分反应器在担载的钌 (Ru) 催化剂的存在下以140psig的总压力,3:1的H₂:N₂的流量比,和4标准升/分钟 (sLm) 的总气体输入流量运行。确定与担载的催化剂支架相邻的金属包裹的热电偶的温度约为580℃;据估计,由于反应物气体的辐射吸收特性差且催化剂载体的热导率低,反应物和担载的催化剂比热电偶温度低100-150℃,例如,约430℃至约480℃。在这些条件下,反应器产生含有约3200份/百万 (ppm) 的NH₃的产物气流。NH₃的产生速率为每小时约30.7毫摩尔 (mmol),或每小时 (h) 约0.52克 (g)。

[0079] 测试反应器的吸附罐 (例如,包含吸附筒210) 是一段PVC管道 (pipe),长度约为36英寸,内径约为0.5英寸,包含74.937g的1-2mm直径的4A型分子筛珠。在测试过程中,管道垂直定向,产物气体进入管道的下端并从上端离开。分子筛床的长度为约24英寸。管道两端的不锈钢筛网可防止珠移动进入1/4”的气管线 (line)。

[0080] 图3显示了测试反应器的NH₃移除能力。通过在实心圆所示的时间点绕过NH₃吸附筒210并取样产物气流来测量反应器的NH₃合成速率。通过线性内插法估算各测量之间的NH₃合成速率。当未绕过吸附筒时,通过NH₃检测器213测量NH₃离开吸附筒的速率。在测试的约第一个7个小时内,NH₃检测器未测到吸附筒下游的NH₃ (标称0ppm的NH₃浓度),表明吸附筒移除了产物流中的所有NH₃。约7小时后,检测器开始测量到吸附筒下游的NH₃,表明吸附剂材料不再

吸收基本上所有的产生的NH₃。吸附筒继续移除至少一些NH₃,直至实验结束(19小时)。

[0081] 吸附筒吸附NH₃的速率是合成速率和穿过(passed-through)速率之间的差。从数值上对吸附速率进行积分,表明吸附筒在约7小时达到饱和之前,该筒吸附了约3g的NH₃。在整个19小时的实验过程中,计算出筒可吸附约5.00g的NH₃。吸附试验后测得的吸附剂材料质量为80.318g,表明试验过程中质量增加约5.38g,或比计算量增加了约7%。

[0082] 从筒移除时,吸附剂材料呈现独特的NH₃气味。结合使用真空泵泵送吸附剂材料(泵入口压力约200mtorr至约1000mtorr)和加热吸附剂材料(烘箱温度约25°C至约200°C)使得吸附剂材料的质量从80.318g降至75.022g。因此,通过泵送和加热的组合可移除约98%的吸附物质,表明分子筛可用于从反应器产物流中提取低浓度NH₃,然后在储存容器中将其浓缩。

[0083] 实施例2

[0084] 实验室规模的差分测试反应器用于测试5A型分子筛的NH₃移除能力。差分反应器的示意图示于图2,并与实施例1所述相同。以购自Alfa Aesar(产品编号87955)的1-2mm料粒(pellet)的形式提供了5A型分子筛。

[0085] 差分反应器在搭载的Ru催化剂的存在下以140psig的总压力,3:1的H₂:N₂的流量比,和18sLm的总气体输入流量运行。确定与搭载的催化剂支架相邻的金属包裹的热电偶的温度约为580°C。在这些条件下,反应器产生含有约2600ppm的NH₃的产物气流。NH₃的产生速率为每小时约1.9g。

[0086] 测试反应器的分子筛床是一段PVC管道,长度约为36英寸,内径约为0.5英寸,包含75g的5A型分子筛的1-2mm料粒。在测试过程中,管道垂直定向,产物气体进入管道的下端并从上端离开。分子筛床的长度为约24英寸。管道两端的不锈钢筛网可防止珠移动进入1/4”的气体管线。

[0087] 图4说明了测试反应器中5A型分子筛的NH₃移除能力。通过在箭头所示的时间点绕过NH₃吸附筒并取样产物气流来测量反应器的NH₃合成速率。通过线性内插法估算各测量之间的NH₃合成速率。当未绕过吸附筒时,通过NH₃检测器测量NH₃离开吸附筒的速率。在测试的约前3.5个小时内,绕过了移除筒并使反应器稳定。在约3.5小时至7小时之间,除了在周期性取样时,引导反应器输出经过吸附罐以检查反应器输出。NH₃检测器未测到吸附筒下游的NH₃(标称0ppm的NH₃浓度),表明吸附筒在不多于7.5小时的时间内移除了产物流中的所有NH₃。约7.5小时后,检测器开始测量到吸附筒下游的NH₃,表明吸附剂材料不再吸收基本上所有的产生的NH₃。

[0088] 吸附速率数据表明在突破(breakthrough)之前,5A型分子筛吸附了6.625g的NH₃。这等同于8.8wt%的吸附能力。在从筒移除时,吸附剂材料呈现了独特的NH₃气味。

[0089] 实施例3

[0090] 实验室规模的差分测试反应器用于测试13X型分子筛的NH₃移除能力。差分反应器的示意图示于图2,并与实施例1所述相同。以购自Alfa Aesar(产品编号87954,CAS 6323-69-6)的1-2mm料粒的形式提供了13X型分子筛。

[0091] 差分反应器在搭载的Ru催化剂的存在下以140psig的总压力,3:1的H₂:N₂的流量比,和16sLm的总反应物气体流量运行。确定与搭载的催化剂支架相邻的金属包裹的热电偶的温度约为580°C。在这些条件下,反应器产生含有约3000ppm的NH₃的产物气流。NH₃的产生

速率为约113mmol/h(毫摩尔每小时),或约1.94g/h(克每小时)。

[0092] 测试反应器的分子筛床是一段PVC管道,长度约为36英寸,内径约为0.5英寸,包含75.0g的13X型分子筛的1-2mm料粒。在测试过程中,管道垂直定向,产物气体进入管道的下端并从上端离开。分子筛床的长度为约24英寸。管道两端的不锈钢筛网可防止珠进入1/4”的气体管线。

[0093] 图5说明了测试反应器的NH₃移除能力。通过在图中所示的时间点绕过NH₃吸附筒并取样产物气流来测量反应器的NH₃合成速率,并在各测量之间进行线性内插法。当未绕过吸附筒时,通过NH₃检测器测量NH₃离开吸附筒的速率。在开始实验后约2小时内引导反应器输出经过吸附罐。至约5.7小时,NH₃检测器未测到吸附筒下游的NH₃(标称0ppm的NH₃浓度),表明吸附筒移除了产物流中的所有NH₃。在约5.7小时,检测器开始测量到吸附筒下游的NH₃,表明吸附剂材料不再吸附基本上所有的产生的NH₃。在约6小时,NH₃检测器测量到约3000ppm的离开吸附罐的NH₃,表明罐不再从罐输出移除任何的NH₃。这表明了NH₃移除罐中改善的/更快的气体输送,是有利的。

[0094] 吸附筒吸附NH₃的速率是合成速率和穿过速率之间的差。从数值上对吸附速率进行积分,表明在任何NH₃能够离开筒之前吸附筒吸附了约6.57g的NH₃。从而13X分子筛在突破之前能够吸附8.8wt%的NH₃。

[0095] 实施例4

[0096] 使用类似于图1所示设计的原型反应器来证明通过13X型分子筛从反应器产物流移除NH₃和反应物的再循环。吸附罐中装有约37.8(升)L的13X型分子筛8x12目珠,购自Delta Adsorbants。

[0097] 以3H₂:1N₂将反应器加压至130psig。NH₃吸附罐由秤支撑,因此可连续监测其质量。检查了一系列温度和流量下的NH₃产生,并且对于该实施例,选择了一组产生约125g NH₃/小时的条件。

[0098] 图6示出了反应压力,反应物再循环流量,和在吸附罐中累积约8小时的NH₃质量。在此期间,运转参数和NH₃累积速率几乎保持恒定。在8小时的过程中,从产物流移除了约1千克(kg)的NH₃。这证实与工业标准的1500-2500psig相比,气相吸附可用于在相对较低的压力下运行的连续运行的再循环流反应器中捕集NH₃。

[0099] 实施例5

[0100] 使用类似于图1所示设计的原型反应器来证明从吸附筒提取所捕集的NH₃及其在低压容器中的液化。吸附罐容纳有约37.8L的13X型分子筛8x12目珠,购自Delta Adsorbants。质量测量表明,在证实该NH₃提取之前,其已从多种反应器测试吸附了约0.7kg的NH₃。

[0101] 在罐中NH₃累积结束后,将罐置于室温并以3H₂:1N₂和可能由于其在13X吸附剂上的平衡分压而含有少量浓度的NH₃的混合物加压至130psig。为了准备NH₃提取,将过量的反应物引导至扩口以将罐压力降至0psig。然后于室温用泵抽空罐以除去残留的氮和氢。然后使罐不连通,并使用包裹在罐周围的外部加热器将其加热至标称250°C。由于NH₃从13X吸附剂解吸,导致罐压力升至约-3psig。

[0102] 图7说明了于250°C和-3psig开始从罐提取的过程。在时间=0时,打开阀以允许真空泵从罐中提取NH₃并将其输送至储集器。在几分钟内,罐质量下降了约115g,压力降至-

8psig,两者均表明已从罐中移除了NH₃。来自真空泵的输出被引导至储集气囊,储集气囊的膨胀还指示NH₃从罐的移除。当罐压力达到约-8psig时,停止抽真空,以便可以监测罐压力的恢复。从该时间起直至约2.2小时,罐质量保持恒定且压力从-8psig增至约-7.3psig,表明NH₃从13X吸附剂解吸。2.2小时后,恢复泵送。在剩余的NH₃提取过程中,有时会停止泵送以继续观察压力恢复。这导致整个提取过程大约需要24小时,但是有效的NH₃去除时间要短得多。

[0103] 在NH₃提取期间,来自真空泵的输出被引导至储集气囊。在该实施中,气囊由7密耳(mi1)的高密度聚乙烯膜制成。也可使用其他膜材料,只要呈柔性且不受NH₃暴露的损伤即可。充满储集器后,第二个泵将从中提取NH₃并将其压缩在低压容器中。将低压容器保持在冰浴中以缓和液化。储存容器的压力作为温度的函数适合于纯NH₃含量。

[0104] 在以上描述中已讨论并使用了范围。本领域技术人员将理解,在不脱离本发明的情况下,在所述范围内的任何子范围都将是合适的,如同宽范围内的任何数字。

[0105] 另外,本实施方式还可被配置为:

[0106] (A1)一种氨合成和储存系统,包括:反应器,其配置为从加热的气流产生氨;热交换器,其配置为加热包含氮气和氢气的输入气流以产生加热的气流,并且进一步配置为从所述反应器接收产物气流并冷却该产物气流以产生冷却的产物气流,其中所述产物气流包括氨气,未消耗的氮气,和未消耗的氢气中的至少一种;至少一个吸附筒,其配置为从所述冷却的产物气流吸附所述氨气的至少一部分;至少一个解吸装置,以从所述至少一个吸附筒解吸所吸附的氨的至少一部分;以及至少一个氨储存容器,用于接收所解吸的氨。

[0107] (A2)根据(A1)的系统,其中,所述输入气流包含组合有循环气流的氮气和氢气,所述循环气流包含循环量的氨气,循环量的氮气,和循环量的氢气。

[0108] (A3)根据(A1)或(A2)中任一项的系统,其中,来自产物气流的热对输入气流和循环气流中的至少一者进行加热,以产生所述加热的气流。

[0109] (A4)根据(A1)至(A3)中任一项的系统,还包含至少一个产物流阀,其中,所述至少一个产物流阀将冷却的产物气流引导至所述至少一个吸附筒中的一个或多个。

[0110] (A5)根据(A1)至(A4)中任一项的系统,还包含至少一个吸附器后阀,其中,所述至少一个吸附器后阀将循环的流引导至所述反应器。

[0111] (A6)根据(A1)至(A5)中任一项的系统,其中,所述循环的流包含循环的氮气,循环的氢气,和循环的氨气中的至少一个。

[0112] (A7)根据(A1)至(A6)中任一项的系统,还包含至少一个循环泵以使所述循环流循环。

[0113] (A8)根据(A1)至(A7)中任一项的系统,其中,所述至少一个吸附筒的每一个均包含分子筛。

[0114] (A9)根据(A1)至(A8)中任一项的系统,其中,所述至少一个吸附筒的每一个均被再生。

[0115] (A10)根据(A1)至(A9)中任一项的系统,还包含至少一个扩口。

[0116] (A11)根据(A1)至(A10)中任一项的系统,还包含至少一个储集器。

[0117] (A12)根据(A1)至(A11)中任一项的系统,还包含至少一个氨检测器。

[0118] (A13)根据(A1)至(A12)中任一项的系统,其中,所述至少一个氨检测器检测所述

循环流中氨的量。

[0119] (A14) 根据 (A1) 至 (A13) 中任一项的系统,还包括警报器,其中,在所述循环流中检测到预定量的氨时,所述警报器发出警报。

[0120] (A15) 根据 (A1) 至 (A14) 中任一项的系统,其中反应器通过选自Haber-Bosch合成,电强化的Haber-Bosch合成,固态氨合成,电化学氨合成,和非热等离子体氨合成中的至少一种方法来产生氨。

[0121] (A16) 根据 (A1) 至 (A15) 中任一项的系统,其中,所述分子筛中的至少一个包含4A型,5A型,13X型,或更大的分子筛。

[0122] (A17) 根据 (A1) 至 (A16) 中任一项的系统,其中,所述分子筛包括约3.4埃至约10nm的孔尺寸。

[0123] (A18) 根据 (A1) 至 (A17) 中任一项的系统,其中,分子筛的材料是碱性氧化物铝硅酸盐或碱性氧化物硼硅酸盐。

[0124] (A19) 根据 (A1) 至 (A18) 中任一项的系统,其中,解吸装置是压缩机。

[0125] (A20) 根据 (A1) 至 (A19) 中任一项的系统,其中,解吸装置是压缩机和加热器。

[0126] (A21) 根据 (A1) 至 (A20) 中任一项的系统,其中,所述压缩机降低至少一个吸附筒的压力以从所述吸附筒的至少一个将所述氨解吸。

[0127] (A22) 根据 (A1) 至 (A21) 中任一项的系统,其中,所述压力为约0psia至约15psia,且温度为约100°C至约300°C。

[0128] (A23) 根据 (A1) 至 (A22) 中任一项的系统,其中,所述加热器将所述至少一个吸附筒的温度加热至约100°C至约300°C。

[0129] (A24) 根据 (A1) 至 (A23) 中任一项的系统,其中,所述压缩机将所述至少一个吸附筒的压力降低至约0psia至约15psia,且其中,所述加热器将所述至少一个吸附筒的温度加热至约100°C至约300°C。

[0130] (A25) 根据 (A1) 至 (A24) 中任一项的系统,其中,所述压缩机将所述至少一个吸附筒的压力降低至约0psia至约15psia,且其中,所述加热器将所述至少一个吸附筒的温度增加至约230°C至约270°C。

[0131] (A26) 根据 (A1) 至 (A25) 中任一项的系统,其中,所述至少一个氨储存容器的温度为约50°C至约-50°C且所述至少一个氨储存容器的压力为约6至约294psia。

[0132] (A27) 用于产生氨的方法,包括:用热交换器加热包含氮气和氢气的输入气流,以增加所述输入气流温度,藉此产生加热的气流;在反应器中使加热的气流反应以形成产物气流,其中,所述产物气流包含氨气,氮气,和氢气中的至少一种;用热交换器冷却所述产物气流以产生冷却的产物气流;使用至少一个吸附筒从所述冷却的产物气流吸附氨气,以在所述至少一个吸附筒上产生氨;使用至少一个解吸设备从所述至少一个吸附筒解吸所述氨;以及在至少一个氨储存容器中储存所述氨。

[0133] (A28) 根据 (A27) 的方法,其中,所述输入气流包含组合有循环气流的氮气和氢气,所述循环气流包含循环量的氨气,循环量的氮气,和循环量的氢气。

[0134] (A29) 根据 (A27) 至 (A28) 中任一项的方法,其中,来自所述产物气流的热对所述输入气流和循环气流的至少一个进行加热以产生加热的气流。

[0135] (A30) 根据 (A27) 至 (A29) 中任一项的方法,其中,来自所述产物气流的热对所述输

入气流和循环气流同时加热以产生加热的气流。

[0136] (A31) 根据 (A27) 至 (A30) 中任一项的方法,其中,所述循环气流包含循环的氨,循环的氮气,和循环的氢气中的至少一个。

[0137] (A32) 根据 (A27) 至 (A31) 中任一项的方法,其中,所述热交换器的热侧温度为约 300°C 至约 600°C,且所述热交换器的冷侧的温度为约 0°C 至约 200°C。

[0138] (A33) 根据 (A27) 至 (A32) 中任一项的方法,其中,所述热交换器的热侧温度为约 300°C 至约 600°C,且所述热交换器的冷侧的温度为约 25°C 至 100°C。

[0139] (A34) 根据 (A27) 至 (A33) 中任一项的方法,其中,加热的气流的温度为约 300°C 至约 600°C。

[0140] (A35) 根据 (A27) 至 (A34) 中任一项的方法,其中,冷却的产物气流的温度为约 0°C 至约 200°C。

[0141] (A36) 根据 (A27) 至 (A35) 中任一项的方法,其中,所述至少一个吸附筒包括分子筛。

[0142] (A37) 根据 (A27) 至 (A36) 中任一项的方法,其中,所述分子筛的孔尺寸为约 3.4 埃至约 10nm。

[0143] (A38) 根据 (A27) 至 (A37) 中任一项的方法,其中,所述分子筛是 4A 型,5A 型,13X 型,或更大的分子筛。

[0144] (A39) 根据 (A27) 至 (A38) 中任一项的方法,其中,分子筛的材料是碱性氧化物铝硅酸盐或碱性氧化物硼硅酸盐。

[0145] (A40) 根据 (A27) 至 (A39) 中任一项的方法,其中,所述至少一个吸附筒是可再利用的。

[0146] (A41) 根据 (A27) 至 (A40) 中任一项的方法,其中,还包括用至少一个产物气流阀将冷却的产物气流引导至所述至少一个吸附筒。

[0147] (A42) 根据 (A27) 至 (A41) 中任一项的方法,其中,还包括关闭所述至少一个产物气流阀以从所述至少一个吸附筒移除氨。

[0148] (A43) 根据 (A27) 至 (A42) 中任一项的方法,还包括在所述循环气流中检测氨。

[0149] (A44) 根据 (A27) 至 (A43) 中任一项的方法,还包括至少一个循环泵以将所述循环的氨气,循环的氮气,或循环的氢气循环至所述反应器。

[0150] (A45) 根据 (A27) 至 (A44) 中任一项的方法,还包括在进入反应器前将循环的气流和输入气流组合。

[0151] (A46) 根据 (A27) 至 (A45) 中任一项的方法,还包括:用至少一个产物气流阀将产物气流引导至至少一个吸附筒;以及关闭至少一个产物气流阀以从至少一个吸附筒移除氨。

[0152] (A47) 根据 (A27) 至 (A46) 中任一项的方法,其中,所述解吸设备是压缩机或加热器中的至少一个。

[0153] (A48) 根据 (A27) 至 (A47) 中任一项的方法,其中,所述至少一个解吸设备是压缩机,其中,所述压缩机降低所述至少一个吸附筒的压力以从所述至少一个吸附筒解吸氨。

[0154] (A49) 根据 (A27) 至 (A48) 中任一项的方法,其中,所述压力为约 0psia 至约 15psia。

[0155] (A50) 根据 (A27) 至 (A49) 中任一项的方法,其中,所述解吸设备是所述加热器,且其中,所述加热器将所述至少一个吸附筒的温度增加至约 100°C 至约 300°C。

[0156] (A51) 根据 (A27) 至 (A50) 中任一项的方法,其中,所述压缩机将所述至少一个吸附筒的压力降低至约0psia至约15psia,且其中,所述加热器将所述至少一个吸附筒的温度增加至约100°C至约300°C。

[0157] (A52) 根据 (A27) 至 (A51) 中任一项的方法,还包括至少一个储集器,其中,所述至少一个储集器从所述至少一个吸附筒储集氨。

[0158] (A53) 根据 (A27) 至 (A52) 中任一项的方法,还包括至少一个阀以引导气体。

[0159] (A54) 根据 (A27) 至 (A53) 中任一项的方法,其中,输入气流中氮气与氢气的比例为约75%的氢气比约25%的氮气。

[0160] (A55) 根据 (A27) 至 (A54) 中任一项的方法,其中,输入气流中氮气与氢气的比例根据所述反应器的要求进行调节。

[0161] (A56) 根据 (A27) 至 (A55) 中任一项的方法,还包括至少一个扩口。

[0162] (A57) 根据 (A27) 至 (A56) 中任一项的方法,其中,反应器通过选自Haber-Bosch合成,电强化的Haber-Bosch合成,固态氨合成,电化学氨合成,和非热等离子体氨合成中的至少一种方法来产生氨。

[0163] (A58) 根据 (A27) 至 (A57) 中任一项的方法,其中,所述至少一个氨储存容器的温度为约50°C至约-50°C,所述至少一个氨储存容器的压力为约6至约294psia。

[0164] 已经出于说明和描述的目的给出了本发明的以上描述。此外,该描述无意将本发明限制为在此公开的形式。因此,与以上教导以及相关领域的技术或知识相称的变化和修改在本发明的范围内。以上描述的实施方式还旨在解释已知的用于实践本发明的最佳模式,并使本领域的其他技术人员能够在这样的或其他实施方式中利用本发明,并具有本发明的特定应用或用途所要求的多种修改。意图将所附权利要求解释为包括现有技术所允许的程度的替代实施方式。

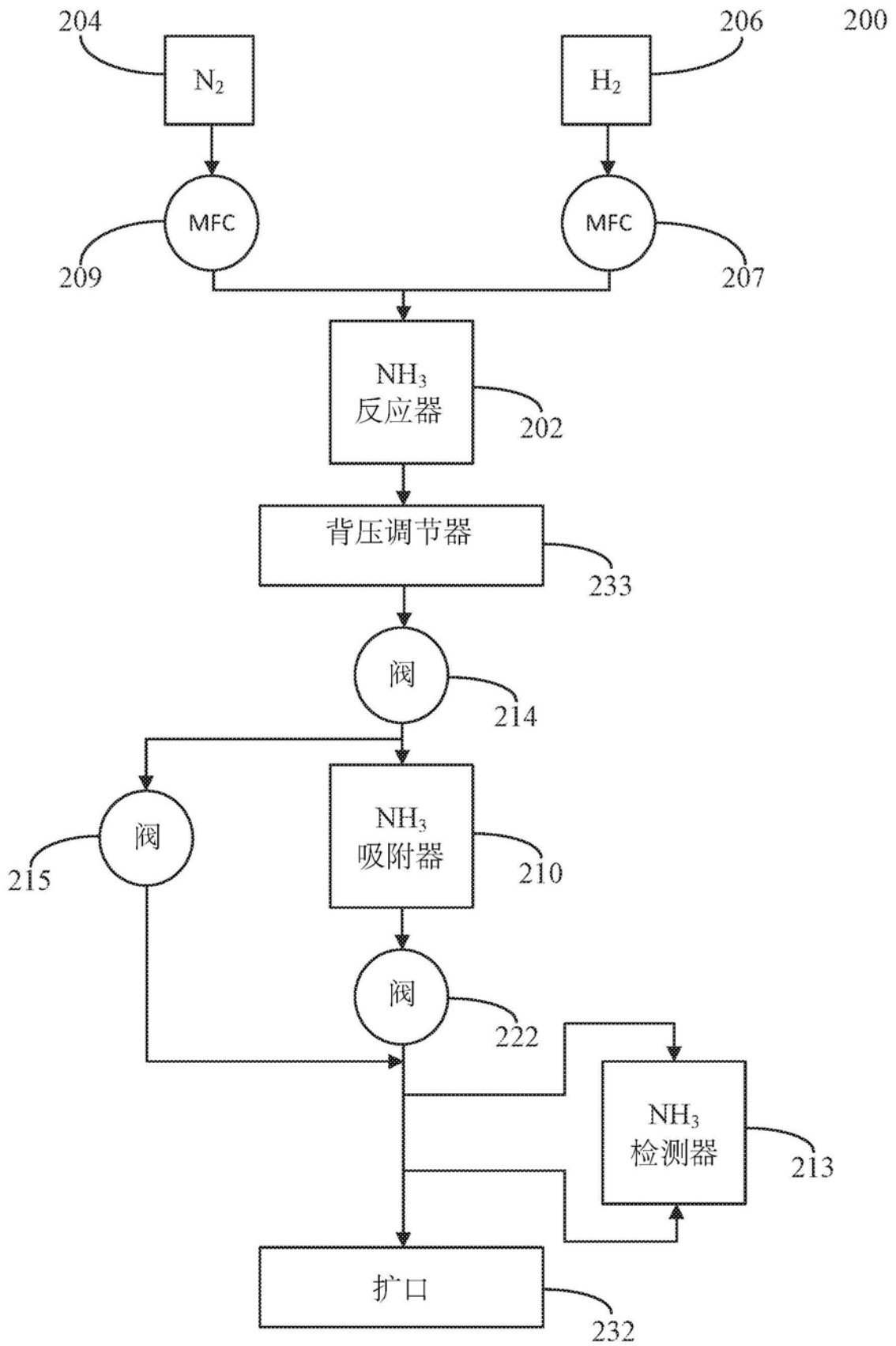


图2

使用4A型分子筛的NH₃移除

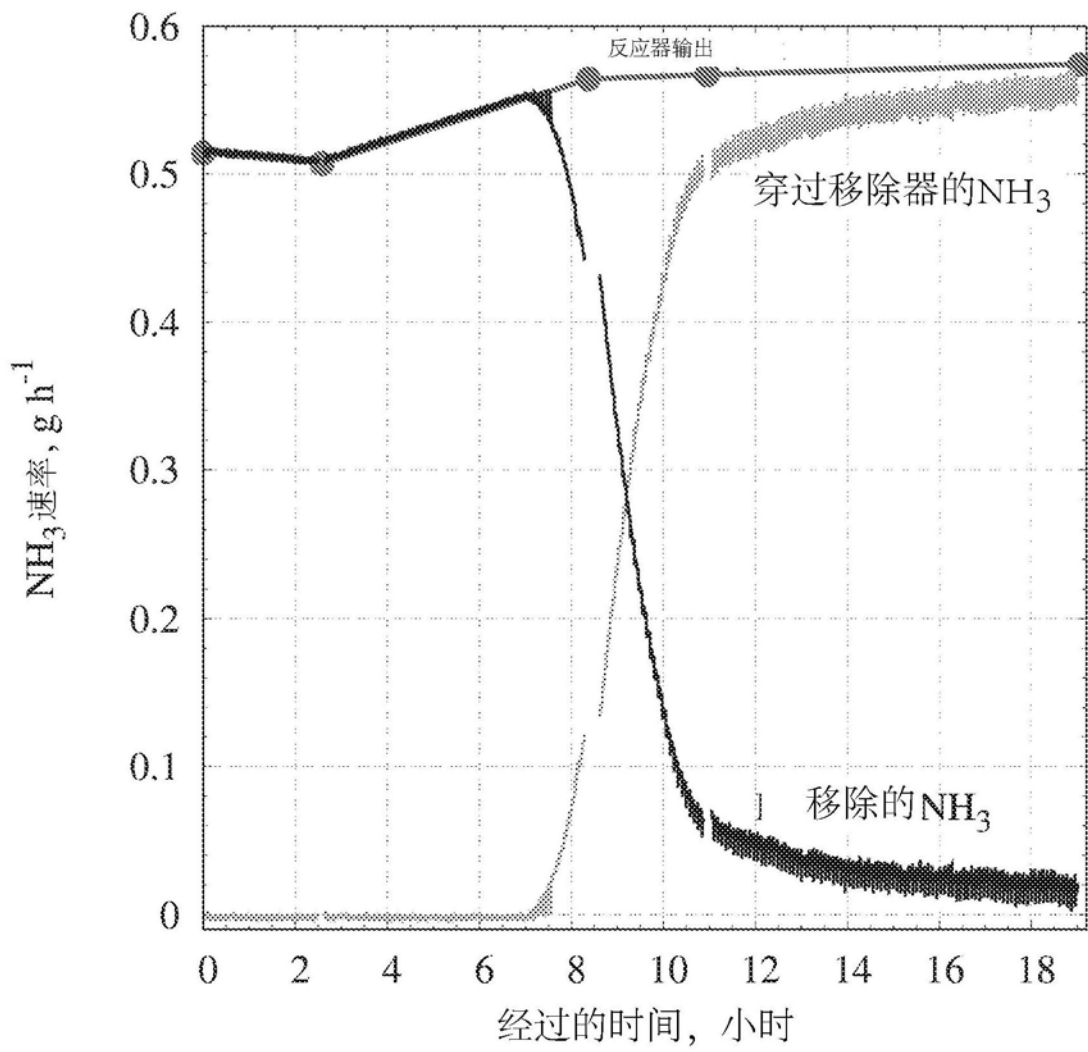


图3

使用5A型分子筛的NH₃移除

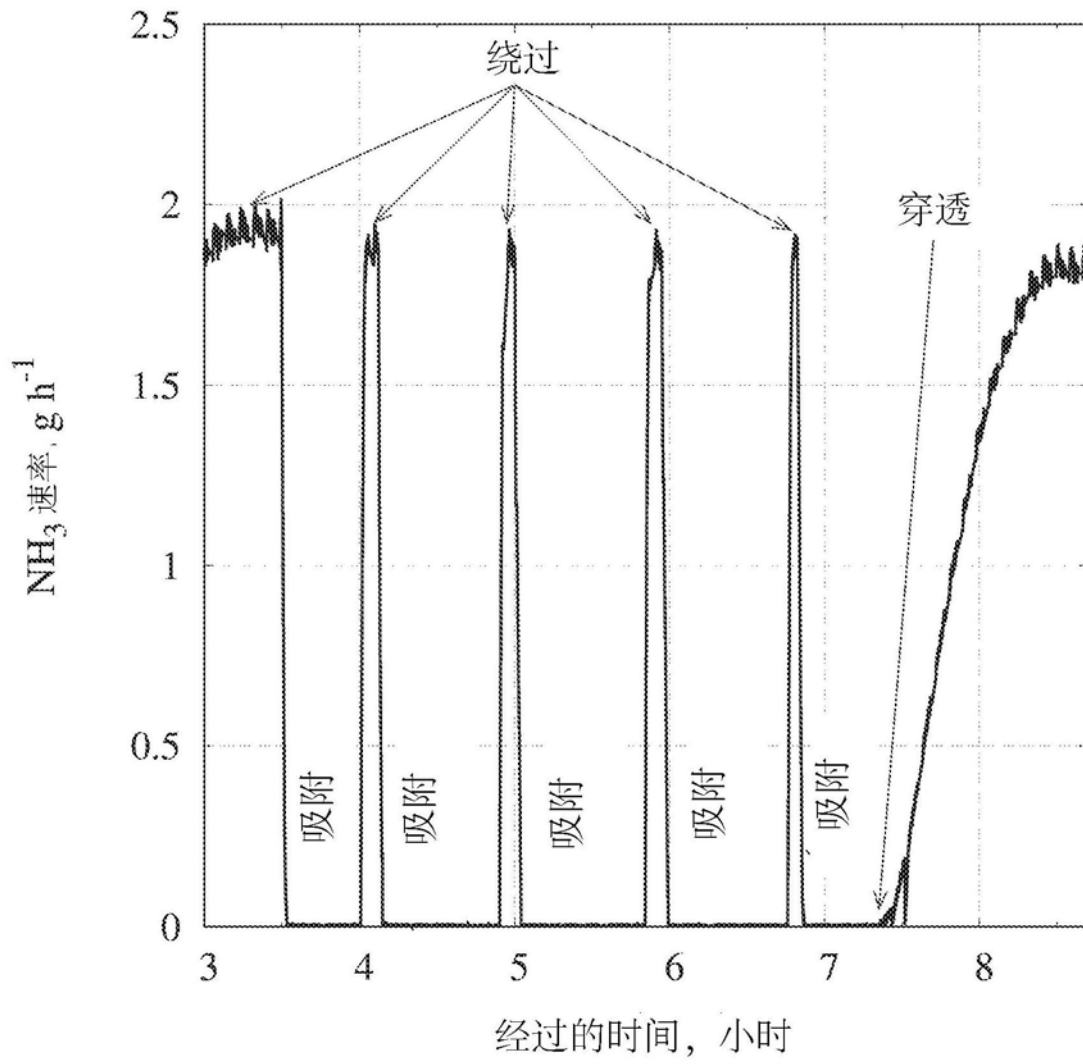


图4

使用13X型分子筛的NH₃移除

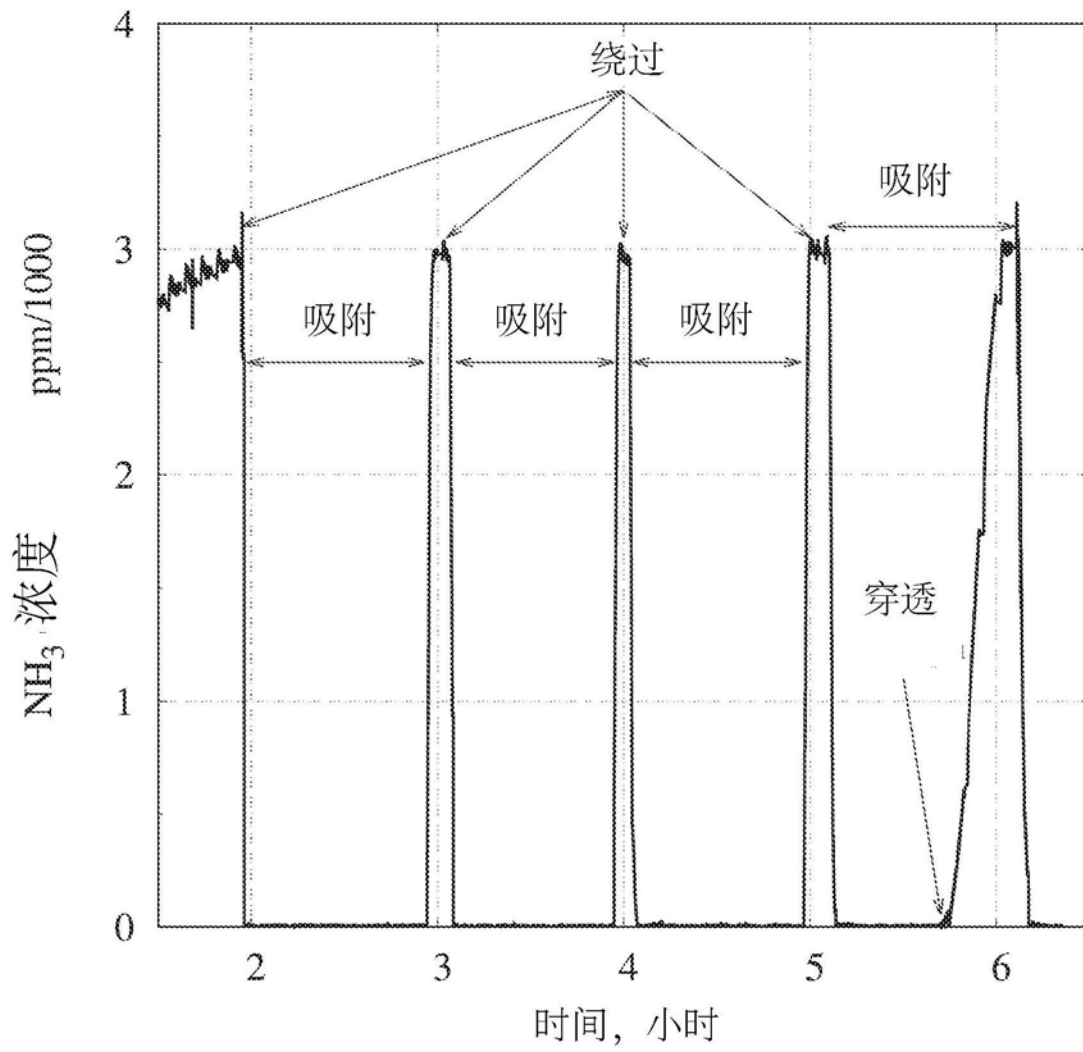


图5

原型反应器中13X型NH₃积累

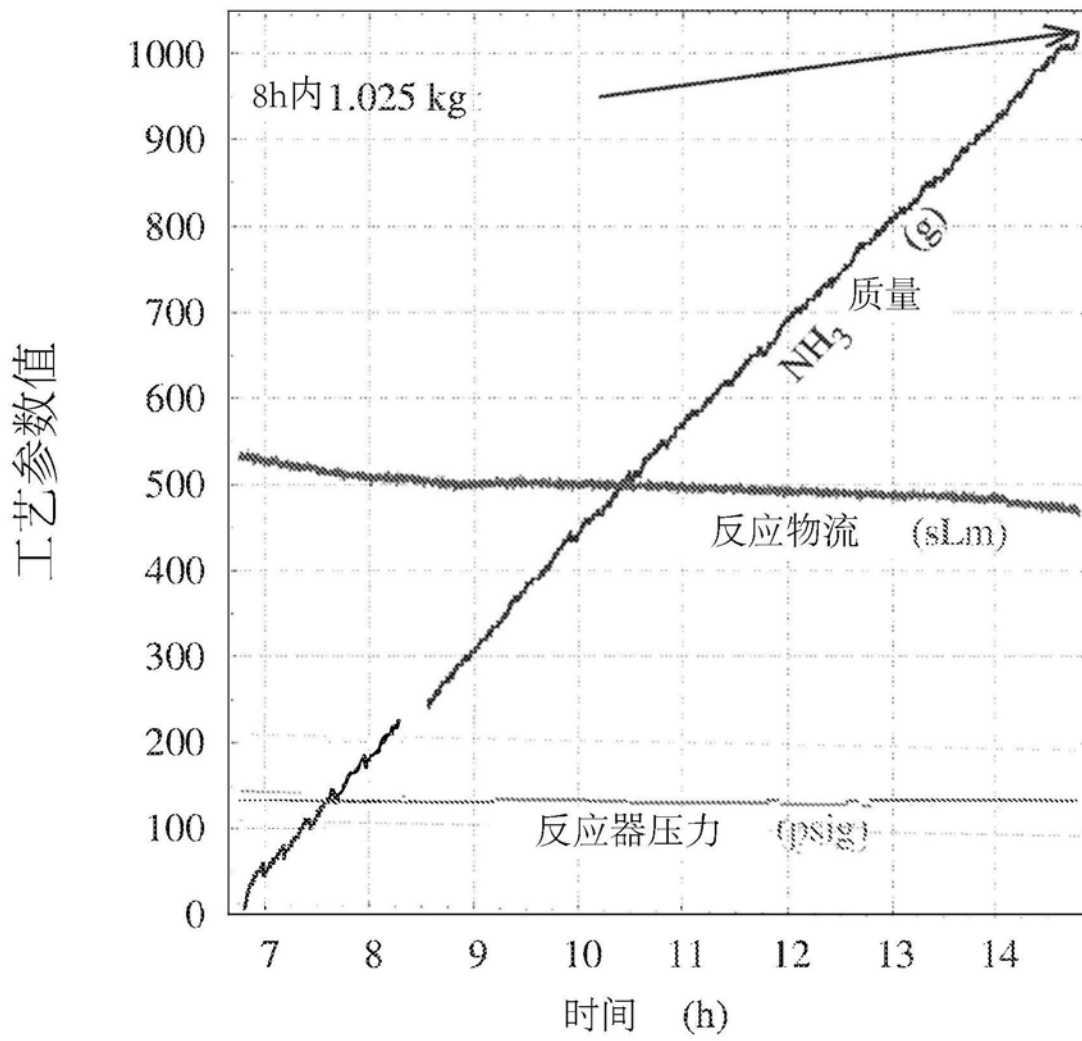


图6

从13X型分子筛提取NH₃

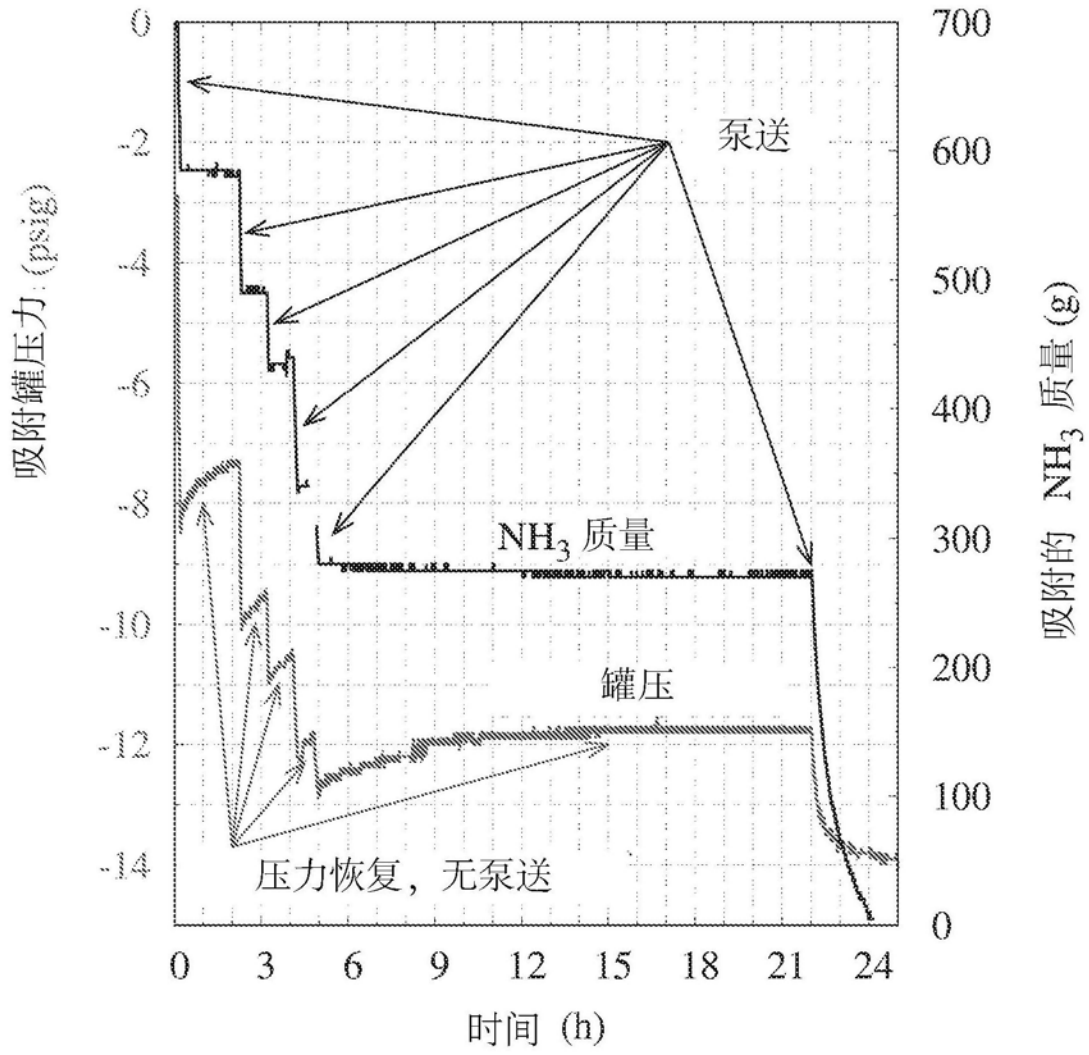


图7