



化氮为氨：多路创新降能耗

来源：《中国科学报》

发布时间：2021-09-10

氨是所有含氮化学品的源头化合物，对社会运行和发展至关重要。豆科植物向根瘤菌寻求帮助，可以轻松将氮转化为氨，但人类从第一次在实验室制取氨到工业化生产氨，却整整花了百余年。

合成氨工业的成功，改变和重塑了历史。2019年，氨全球总产量达到1.5亿吨，成为世界上产量第二大的化工产品，而幕后英雄正是工业制氨技术Haber-Bosch (H-B)。然而，H-B生产过程条件苛刻，需要消耗大量能源，同时排放上亿吨二氧化碳，改进传统合成氨工艺势在必行。

对此，基于可再生能源的“绿色”合成氨新技术、新工艺成为研发热点。“该技术有望为当前可再生能源并网发电难，弃风、弃光、弃电等问题提供解决方案。”中国科学院大连化学物理研究所研究员陈萍说，“氨的化学合成是实现可再生能源制氨的关键。”

传统方法具有局限性

氨气、铵盐是肥料、饲料的重要成分，联合国粮农组织统计，化肥在对农作物增产的总份额中约占40%~60%。同时，氨还是现代工业的重要原料，医药、人造皮革、尼龙、塑料、氨基酸等有机化合物的合成都离不开它。

此外，氨产量大、易于储存运输、含氢量高、能量密度大，同时分解产物不含一氧化碳、二氧化碳，在绿色能源载体和燃料方面具有潜在价值。

当前，世界各国合成氨生产仍采用发展了一百多年的H-B工艺，这也是目前最成熟和具有经济性的工艺路线。H-B合成氨反应过程以氮气和氢气为原料，在300~500摄氏度高温、200~300标准大气压下进行反应，整个合成氨工业能耗巨大。同时，该过程所需要的氢气主要来源于天然气或煤的重整，每年排放超6.7亿吨二氧化碳。

以我国为例，约90%合成氨以煤为原料，年产氨5600万吨，主要采用铁基催化剂。传统铁催化剂的优势是成本较低，但合成压力与反应温度高，且氨生成率不高，导致吨氨能耗高达约1.5吨标准煤，同时伴随大量二氧化碳排放。

氮转化为氨的过程为何如此艰难？陈萍表示，氮气分子惰性极强，其惰性在于具有较强的键能，不易吸附和活化，还原为氨或氧化为氮氧化物皆需要克服较大的动力学阻力。

福州大学副研究员江莉龙认为，一方面，合成氨反应是体积缩小、可逆的放热反应，原理上，提高反应的压力、降低反应温度是有利于合成氨反应进行的；另一方面，合成氨反应在温和条件下难以进行，必须依靠高效的催化剂才能提高反应效率，但因现有合成氨催化剂在温和条件下难以达到需要的反应效率，必须大幅度提高反应压力和温度实现高效合成氨。

“开发基于可再生能源的低能耗、低碳甚至零碳排放的合成氨过程迫在眉睫，也是百年来催化研究工作者梦寐以求的目标。”江莉龙说。

改进H-B法很难

现阶段，工业合成氨催化剂主要是以铁和钨为活性金属元素。

陈萍表示，传统铁基催化剂的优势是成本较低，但却存在氨级数较负、操作温度及压力较高的问题。与铁相比，钨基催化剂活性较高，但成本也较高，需要催化剂制备技术的创新，如合成具有特定形貌与尺寸的过渡金属及载体，精细调控金属与载体、助剂之间的相互作用，以达到降低钨金属负载量，并提高催化剂活性及稳定性的目的。

“改进该工艺可以从开发新型高效催化剂、设计制造新型高效反应器和配套工艺，以及开发新一代氨分离技术3方面入手。”江莉龙说。

他解释，开发新型高效合成氨催化剂降低合成氨的反应压力和温度是关键，另一个重要方面就是氨分离。氨与未反应的氢气、氮气的分离与反应压力成正比，也就是说，压力越高，氨越好分离，分离的能耗就越低。

事实上，研究人员不断开发新型高效催化剂降低反应压力，但同时也增加了氨分离的难度。现有的氨分离技术仍然采用梯级冷冻分离技术，增加了氨分离的能耗。

长期坚守，偶有收获。目前，浙江工业大学开发出新型铁基低压高活性氨合成催化剂；福州大学等开发出新一代钉基合成氨催化剂，降低了我国合成氨的反应压力、温度、吨氨煤耗，减少了二氧化碳排放。

主导新型铁基低压高活性氨合成催化剂研发的浙江工业大学研究员刘化章表示，改进工艺的难点还在于既要解决新型催化剂在工业应用中遇到的系列关键工程技术问题，又要解决工业实践中发现的新技术、新问题。

新技术路线在路上

针对这一重大社会需求，基于可再生能源的“绿色”合成氨新技术、新工艺成为研发热点。太阳能、风能、海洋能等可再生能源产生的能量，可通过氨的热、光、电等化学合成过程储存起来；而后借助氨的易储运优势，将其输送至终端用户，再通过氨的分解或转化技术将能量以电、热或氢气形式释放出来。

此外，近年来，研究人员在多相催化、电/光催化、化学链合成氨等领域取得了诸多进展，提出了许多新思路。

陈萍表示，为了实现“温和条件下氨的高效合成”这一终极目标，需要对合成氨反应有更加深入的认识，其中关键的科学问题包括氮的活化解离机制、吸附物种及其过渡态能量的优化、固体催化剂表面性质的调控、活性中心的精确构筑与合成等。

“催化科学技术的发展及其与纳米技术、先进材料表征技术、量子化学计算等其他学科的交叉融合，有可能为实现这一目标反应提出更加有效的策略。”陈萍说。

在众多技术路线中，江莉龙认为，电化学氮气还原合成氨是一个很好的革新性途径，但目前效率低，尚未有工业前景或价值。即使未来大幅度提高了合成氨效率，在温和条件下高效实现氨分离也面临巨大挑战。

光催化固氮也不可忽视。该反应所需条件温和，不需要还原剂或额外能源，是一种有潜力的可持续固氮途径。“光催化固氮效率普遍较低，设计出活性中心促进氮活化、提高催化效率，是目前光催化面临的巨大挑战。”陈萍说。

她表示，这些研究存在很大挑战，各技术路线实现产物定量分析较为困难，文献报道的结果往往存在一定的准确性与可重复性问题，急需一套标准化、统一的实验方法与技术标准，用于规避假阳性实验结果，从而确保研究方向的正确性。

友情链接

国家发改委 | 国家能源局 | 中国科学技术协会 | 国家电网公司 | 中国南方电网 | 中国华能集团公司 | 中国大唐集团公司 | 中国华电集团公司 | 国家能源
电力投资集团公司 | 中国电力建设集团有限公司 | 中国能源建设股份有限公司 | 华北电力大学 | 清华大学 | 浙江大学

© 中国电机工程学会 | 网站备案/许可证号：京ICP备19008006号-1

工业和信息化部政务服务平台ICP/IP地址/域名信息备案管理系统 <https://beian.miit.gov.cn>