

# 10 MPa 日产千吨冷凝法吸附法 耦合分离氨的氨合成工艺模拟

沈天洋<sup>1</sup>, 何红军<sup>2</sup>, 刘作松<sup>1</sup>, 潘兴祥<sup>1</sup>, 杜泽宇<sup>1</sup>, 梅华<sup>1\*</sup>, 朱明<sup>1</sup>

(1. 南京工业大学化工学院, 江苏南京 210009; 2. 江苏扬农化工股份有限公司, 江苏扬州 211400)

**摘要:**提出将冷凝法与吸附法耦合分离氨的氨合成工艺,通过 Aspen Plus 模拟分析比较了 10 MPa 日产千吨冷凝法吸附法耦合分离氨的氨合成工艺与传统冷凝法分离氨的氨合成工艺。结果表明,将冷凝法与吸附法耦合分离氨能有效提高氨净值,减小氨合成回路循环气量及催化剂用量,同时能有效降低冰机功耗。此外,提高冷凝温度可进一步降低冰机功耗,但相应的吸附剂用量、吸附/解吸塔床层体积将增大,解吸所需热量也将更高。

**关键词:**合成氨;吸附分离;Aspen Plus;模拟

中图分类号:TQ113.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)03-0212-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.03.046

## Simulation of 1 000 t/d ammonia synthesis process under 10 MPa with condensation-adsorption coupled separation method

SHEN Tian-yang<sup>1</sup>, HE Hong-jun<sup>2</sup>, LIU Zuo-song<sup>1</sup>, PAN Xing-xiang<sup>1</sup>, DU Ze-yu<sup>1</sup>,  
MEI Hua<sup>1\*</sup>, ZHU Ming<sup>1</sup>

(1. College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China;

2. Jiangsu Yangnong Chemical Co., Ltd., Yangzhou 211400, China)

**Abstract:** An ammonia synthesis process using condensation-adsorption coupled method to separate ammonia is proposed. The 1 000 t/d ammonia synthesis process under 10 MPa with condensation-adsorption coupled separation of ammonia is simulated by means of Aspen Plus and compared with the traditional ammonia synthesis process with ammonia condensation separation. The results show that coupling ammonia condensation separation with ammonia adsorption separation can effectively increase the net ammonia concentration, reduce the amount of circulating gas of ammonia synthesis loop and the usage of catalyst, and effectively reduce the ammonia compressor power. As the condensation temperature increases, the ammonia compressor power will be further reduced, but the amount of adsorbent, the bed volume of the adsorption/desorption column will increase, and the heat required for desorption will also be higher.

**Key words:** ammonia synthesis; adsorption separation; Aspen Plus; simulation

氨分离是合成氨的重要组成部分,是合成氨增产节能的关键环节之一<sup>[1]</sup>。目前工业上普遍以冷凝法分离氨,即依靠水冷器、冷交换器、氨冷器等设备使气相中的氨液化,从而与其他组分实现分离。其中氨冷器依靠氨压缩制冷循环获得制冷量,需要消耗大量压缩功。此外,受氨组分气液平衡限制,冷凝法分离氨是不彻底的,返回反应塔的合成气中仍含有不少氨气,且随着氨合成回路压力的降低,冰机功耗将大幅提高。相较之下,吸附法分离氨受氨合成回路压力的影响较小,分离较为彻底,实现了极低的入反应塔气氨浓度,从而大幅提高氨净值,且解吸所需热量可取自氨合成反应热。然而到目前为

止<sup>[2-3]</sup>,氨吸附剂的吸附性能有限,以碱土金属卤化物为例,若所有的氨都通过吸附法进行分离,则吸附剂用量相当庞大,且氨合成反应热将不足以满足解吸所需热量。

本文中在张莹等<sup>[4]</sup>提出的合成氨吸附分离工艺基础上,提出将冷凝法分离氨与吸附法分离氨耦合的氨分离工艺,并用 Aspen Plus 对整个氨合成回路进行了模拟,为该技术的研究开发提供依据。

## 1 工艺流程

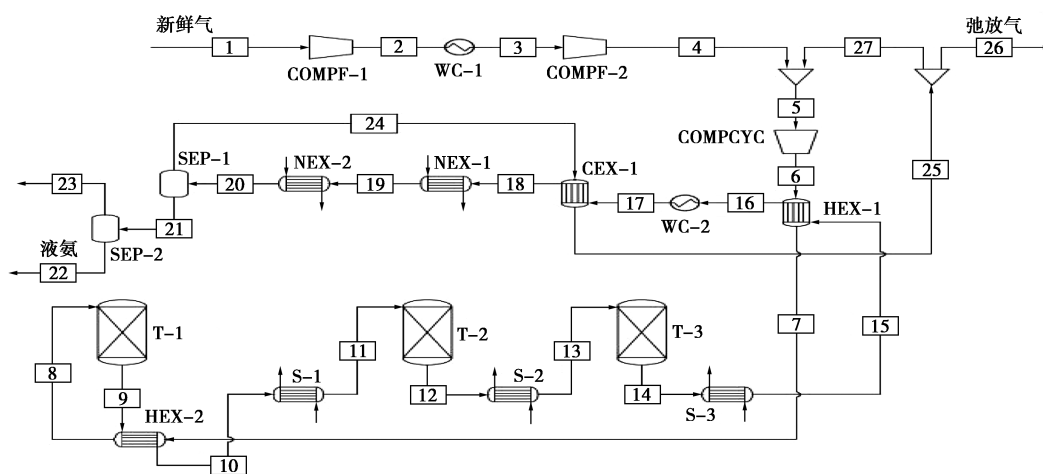
10 MPa 布朗工艺氨合成流程<sup>[5]</sup>(以下简称原工艺)如图 1(a)所示。在此基础上,本文中于蒸汽发

收稿日期:2019-05-22;修回日期:2019-12-24

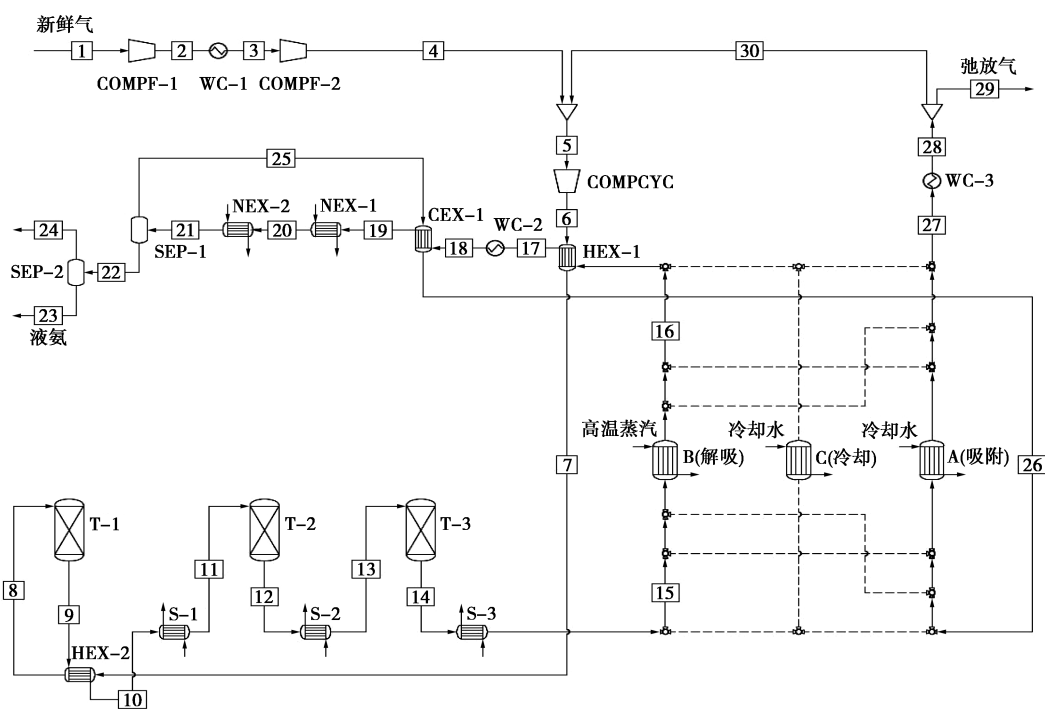
作者简介:沈天洋(1995-),男,硕士生;梅华(1970-),男,博士,教授,研究方向为催化加氢及吸附分离,通讯联系人,meihua@njtech.edu.cn。

生器(S-3)及冷换热器(CEX-1)之后添加吸附/解吸塔(A、B、C),得到10 MPa 冷凝法吸附法耦合分离氨的氨合成工艺(以下简称新工艺),详见图1(b)。新工艺的具体流程为:新鲜合成气经二段压缩(COMPF-1、COMPF-2)后与循环流股混合,经循环压缩机(COMPCYC)进一步升压,与出解吸塔(B)、反应塔(T-1)的高温合成气依次换热升温后,进入第一个绝热反应塔(T-1),出第一个反应塔的合成气经换热器(HEX-2)、蒸汽发生器(S-1)降温后进入第二个绝热反应塔(T-2),出第二个反应塔的合成气经蒸汽发生器(S-2)降温后进入第三个绝

热反应塔(T-3),出第三个反应塔的合成气经蒸汽发生器(S-3)降温后进入解吸塔(B),并加热吸附剂以使氨气脱附,所得的富氨合成气经热交换器(HEX-1)、水冷器(WC-2)、冷换热器(CEX-1)、一级氨冷器(NEX-1)、二级氨冷器(NEX-2)降温,大部分气氨液化并通过氨分离罐(SEP-1)分离,余下的合成气经冷换热器(CEX-1)回收冷量后进入吸附塔(A)进行氨吸附分离,随后合成气经水冷器(WC-3)冷却并弛放后与新鲜气混合去循环压缩机(COMPCYC)。其中,3个吸附/解吸塔(A、B、C)按吸附-解吸-冷却的顺序交替工作。



(a) 原工艺流程



(b) 新工艺流程

图1 原、新工艺流程

## 2 模拟计算

### 2.1 模拟流程建立

选择 RKS-BM 作为物性方法,并依据文献[6-7]对二元交互作用参数等进行修正。结合 Aspen Plus 的使用特点,本流程所采用的单元模块如表 1 所示。

表 1 单元模块

名称	压缩机	反应塔	吸附/解吸塔	氨分离罐
模块	Compr	RStoic, RPlug	FSplit, Heater	Sep
名称	水冷器	冷、热交换器	氨冷器	混合器
模块	Heater	Heater	Heater	Mixer

### 2.2 氨合成反应动力学模型<sup>[5,8-10]</sup>

选择 8.5 mm 粒径的 ZA-5 型催化剂,并选用 Aspen Plus 内置的 LHHW 型动力学方程进行计算,计算时以反应体积为基准(拟均相),并选择分压作为浓度基准,详见式(1)、(2)。将氨合成反应宏观动力学方程按照 LHHW 型动力学方程进行变形,得到的各项参数如表 2 所示,其中  $E$  和  $k$  的单位分别为  $\text{kJ/mol}$  和  $\text{kmol}/(\text{s}\cdot\text{m}^3\cdot\text{Pa}^{1.5})$ 。

$$r = ke^{-E/RT} \times (k_1 \prod_{i=1}^N P_i^{\alpha_i} - k_2 \prod_{j=1}^N P_j^{\beta_j}) \quad (1)$$

$$\ln(k_1, k_2) = A + B/T + C \times \ln(T) + D \times T \quad (2)$$

表 2 氨合成反应动力学方程参数(10 MPa)

反应动力学方程	LHHW			
化学计量数	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	
	-1	-3	2	
动力学常数	$E$	$k(T-1)$	$k(T-2)$	$k(T-3)$
	159.033	1542	1676	1305
反应速率表达式				
指数项	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	
项 1	1	1.5	-1	
项 2	0	-1.5	1	
系数	A	B	C	D
项 1	-12.607742	11234.726	-1.9220201	-2.7671998×10 <sup>-4</sup>
项 2	59.397335	-2449.2577	-5.3505629	3.0489419×10 <sup>-3</sup>

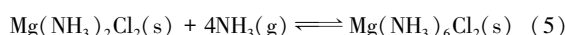
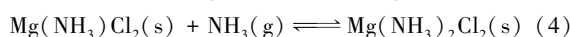
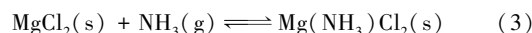
由于该反应动力学模型仅适用于氨气摩尔分数大于 1% 时的情况,为保证模拟结果的准确性,同时不增加计算量,本文将新工艺中的塔 T-1 分为 2 部分,第一部分 T-1-A 选择 RStoic 模型,并设置出口氨摩尔分数为 2%,第二部分 T-1-B 仍使用 Rplug

模型,同时假设 T-1-A 所需的催化剂用量(氨摩尔分数变化 0.14%~2%)等同于 T-1-B 中相同氨摩尔分数变化(2%~3.86%)所需的催化剂用量。

反应塔床层压降使用欧根方程进行计算,床层空隙率取 0.4。

### 2.3 吸附/解吸计算

选择明尼苏达大学研究的  $\text{MgCl}_2\text{-Si}^{[11]}$  作为氨吸附剂。 $\text{MgCl}_2$  能与氨在不同温度及氨压力条件下形成不同分子数的氨配合物,利用这一性质,可将其用于氨的化学吸附<sup>[1]</sup>,详见式(3)~(5)。该吸附剂具有对氨选择性好、动态吸附容量大、吸附/解吸速率快、寿命长等优点。 $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{NH}_3$  ( $n=1,2,6$ ) 在各温度下的氨气平衡分压由 Clausius-Clapeyron 方程计算<sup>[12]</sup>。



选择 101℃ 作为吸附温度,250℃ 作为解吸温度,利用式(5)实现吸附/解吸操作。由于  $\text{MgCl}_2\text{-Si}$  在高温下依然拥有高的动态吸附容量,故按饱和吸附量进行计算,并假设吸附/解吸的交替时间为 1 h。吸附床层参数参考文献[3]。

解吸塔解吸所需热量为吸附剂升温(101~250℃)所需热量、化学解吸热、氨气进一步升温(250~275℃)所需热量以及设备升温所需热量之和,本文中暂不计设备升温所需热量。 $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{NH}_3$  ( $n=1,2,6$ ) 的平均热容参见文献[13]。

### 2.4 工艺参数

新鲜气工况: $y_{\text{NH}_3}=0, y_{\text{N}_2}=0.2494, y_{\text{H}_2}=0.7481, y_{\text{Ar}}=0.0025, t=2.2^\circ\text{C}, p=2.45\text{ MPa}$ 。原工艺主要工艺参数见表 3。

表 3 原工艺主要工艺参数

反应塔	入口温度/℃	床层半径/m	床层高度/m	床层体积/m <sup>3</sup>
T-1	320.0	3.339	5.403	47.31
T-2	334.2	3.339	5.403	47.31
T-3	364.7	3.370	5.453	48.64
水冷器出口	HEX1 冷物料	CEX 冷物料	HPW-3	
温度/℃	出口温度/℃	出口温度/℃	出口温度/℃	
37	295	32	343	

在新工艺中,为保证合适的传热温差,调整 HEX-1 冷物料出口温度为 245℃。此外,设置吸附塔出口温度为 101℃,解吸塔出口温度为 275℃,其

余工艺参数保持与原工艺一致。

### 3 模拟结果与讨论

#### 3.1 传统冷凝法分离氨的氨合成工艺

原工艺模拟结果见表4、表5。

表4 原工艺关键流股工况

流股编号	$Y_{\text{NH}_3}/\%$	$F/(\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1})$	$T/^\circ\text{C}$	$P/\text{MPa}$
8	3.02	18363.4	320.0	10.13
9	12.42	16827.7	469.6	10.09
12	15.87	16327.0	384.1	9.92
14	18.36	15983.0	399.4	9.83
21	99.61	2379.7	-10.8	9.42
25	4.15	13603.2	32.0	9.36

表5 原工艺、新工艺(冷凝温度0.8℃)各项功耗及催化剂用量

	进料一段压 缩功耗/kW	进料二段压 缩功耗/kW	冰机一段压 缩功耗/kW	冰机二段压 缩功耗/kW
原工艺	5441.7	2613.7	600.1	3182.2
新工艺	5441.7	2613.7	388.9	2023.6
	循环压缩机 功耗/kW	冷凝温度/ ℃	一级氨冷 制冷量/kW	二级氨冷 制冷量/kW
原工艺	2309.8	-10.8	-8661.5	-6409.6
新工艺	1994.4	-0.8	-6728.3	-5201.4
	T-1 催化剂 用量/ $\text{m}^3$	T-2 催化剂 用量/ $\text{m}^3$	T-3 催化剂 用量/ $\text{m}^3$	
原工艺	47.31	47.31	48.64	
新工艺	20.95	47.31	48.64	

#### 3.2 冷凝法吸附法耦合分离氨的氨合成工艺

##### 3.2.1 反应段

在新工艺中,吸附/解吸塔的添加使得入反应塔的气氨摩尔分数降至0.14%,相较于原工艺,额外的反应热将导致塔T-1内催化床层温度过高,反应过早到达平衡,造成后半段催化床层的浪费。本文将塔T-1的入口温度从320℃调整为315℃,同时将催化床层高度从5.403 m减至2.393 m,保证了ZA-5催化剂温度不高于480℃<sup>[9]</sup>。以0.8℃的冷凝温度为例,新工艺模拟结果如表6所示。

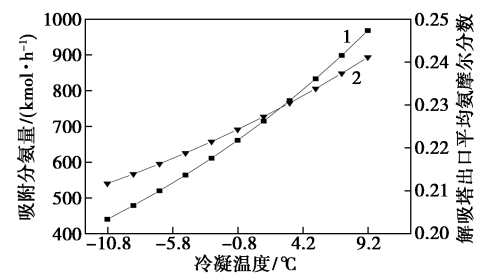
可见,在保持新鲜气工况不变,即相同氨产量的对比条件下,新工艺的氨合成回路循环流量减小了15.57%,循环压缩机功耗降低了13.66%。塔T-1催化剂用量减少55.71%,而最终出口氨浓度与原工艺基本一致,因此氨净值从15.34%提高至18.37%。

表6 新工艺关键流股工况(冷凝温度0.8℃)

流股编号	$Y_{\text{NH}_3}/\%$	$F/(\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1})$	$T/^\circ\text{C}$	$P/\text{MPa}$
8	0.14	15503.6	315.0	10.13
9	10.09	14102.3	480.0	10.12
12	15.60	13430.2	415.7	9.96
14	18.51	13099.8	405.4	9.87
16	22.43	13761.4	275.0	9.74
22	99.51	2415.2	-0.8	9.40
26	6.02	11346.3	32.0	9.34
27	0.20	10684.7	101.0	9.28

##### 3.2.2 分离段

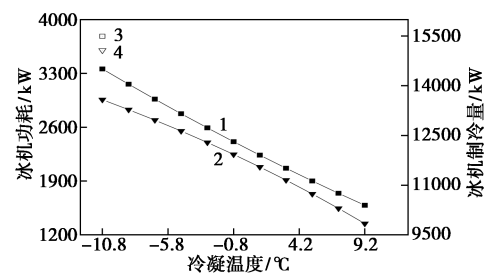
出反应塔的氨气大部分经冷凝液化分离,余下的通过吸附/解吸操作打回,打回的氨气经水冷器、冷换热器即可实现液化,无需冰机做功。根据氨组分气液平衡关系,冷凝温度越高,未液化的氨气将越多,因此吸附分氨量将增加,解吸塔出口氨浓度也将更高。图2展示了吸附分氨量、解吸塔出口平均氨摩尔分数与冷凝温度的关系。



1—吸附分氨量;2—解吸塔出口平均氨摩尔分数

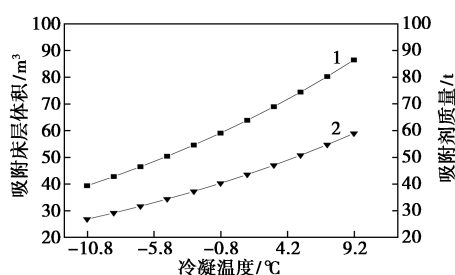
图2 吸附分氨量、解吸塔出口平均氨摩尔分数与冷凝温度的关系

图3、图4展示了冰机制冷量、冰机功耗、吸附剂用量、吸附床层体积与冷凝温度的关系。可见,提高冷凝温度虽能大幅降低冰机功耗,但也将大幅增加吸附剂用量及吸附床层体积。



1—新工艺冰机功耗;2—新工艺冰机制冷量;  
3—原工艺冰机功耗;4—原工艺冰机制冷量

图3 冰机功耗、冰机制冷量与冷凝温度的关系



1—吸附床层体积;2—吸附剂质量

图 4 吸附床层体积、吸附剂用量与冷凝温度的关系

$\text{MgCl}_2\text{-Si}$  对氨气的吸附属于化学吸附,因此解吸吸热较大,  $\Delta H(6-2) = 55.66 \text{ kJ/mol}$ 。图 5 展示了解吸功耗与冷凝温度的关系。合成气自身热(343~275℃)所能提供的热量为 7 772.8 kW,因此解吸时还另需蒸汽发生器依靠氨合成反应热产生的高温蒸汽给热,这部分热量共有 22 660.6 kW。

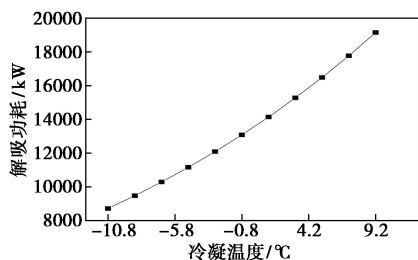


图 5 解吸功耗与冷凝温度的关系

#### 4 结论

通过 Aspen Plus 对 10 MPa 日产千吨冷凝法吸附法耦合分离氨的氨合成工艺进行了模拟计算,并与传统冷凝法分离氨的氨合成工艺进行了比较,得到如下结论。

(1) 入反应塔气氨摩尔分数从 3.02% 降低至 0.14%, 氨净值从 15.34% 提高至 18.37%。

(2) 第一个反应塔的催化剂用量减少 55.71%。

(3) 氨合成回路循环流量减少 15.57%, 循环压缩机功耗降低 13.66%。

(4) 冰机功耗大幅降低,以 0.8℃ 的冷凝温度为例,冰机功耗降低 36.22%。

(5) 吸附剂用量及吸附床层体积较大,以 0.8℃ 的冷凝温度为例,单塔吸附剂用量为 40.29 t,单塔

吸附床层体积为 59.08 m<sup>3</sup>。

(6) 解吸所需热量虽能取自氨合成反应热,但绝对值较大,以 0.8℃ 的冷凝温度为例,解吸功耗为 13 083.7 kW,占可用于产生高温高压蒸汽的氨合成反应热的 42.99%。

#### 参考文献

- [1] 何景连.合成氨分离方法的比较及其吸附分离的初步研究[D].成都:四川大学,2005.
- [2] Zhang Tengfei, Hikaru Miyaoka, Hiroki Miyaoka, *et al.* Review on ammonia absorption materials: Metal hydrides, halides, and borohydrides[J]. ACS Applied Energy Materials, 2018, 1(2): 232-242.
- [3] Matthew J Palys, Alon McCormick, Cussler E L, *et al.* Modeling and optimal design of absorbent enhanced ammonia synthesis [J]. Processes, 2018, 6(7): 91.
- [4] 张莹,毛雪峰,胡子曼,等.合成气余热驱动的氨吸附分离流程的模拟与比较[J].现代化工,2010,30(11): 79-84.
- [5] 朱继承.大型氨合成回路流程模拟与优化[D].上海:华东理工大学,1998.
- [6] Martin Jonathan Bland. Optimisation of an ammonia synthesis Loop: Investigation of a novel approach for optimisation of integrated plants [D]. Norway: Norwegian University of Science and Technology, 2015.
- [7] Alexandre D C Júlio. Comparison of chemical process simulators: Aspen vs HYSYS [R]. Lisboa: Instituto Superior Técnico. <https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/395137861652/>.
- [8] 于遵宏.大型合成氨厂工艺过程分析[M].北京:中国石化出版社,1993:191.
- [9] 刘化章.氨合成催化剂—实践与理论[M].北京:化学工业出版社,2007:106-124,394.
- [10] 陈倩倩.合成氨反应器及工艺流程的模拟计算[D].上海:华东理工大学,2011.
- [11] Mahdi Malmali, Giang Le, Jennifer Hendrickson, *et al.* Better absorbents for ammonia separation[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(5): 6536-6546.
- [12] Neveu P, Castaing J. Solid-gas chemical heat pumps: Field of application and performance of the internal heat of reaction recovery process[J]. Heat Recovery Systems and CHP, 1993, 13(3): 233-251.
- [13] Seyyed Ali Hedayat Mofidi, Kent S Udell. Study of heat and mass transfer in  $\text{MgCl}_2/\text{NH}_3$  thermochemical batteries[J]. Journal of Energy Resources Technology-Transactions of the ASME, 2017, 139(3): 032005. ■

《现代化工》欢迎广大作者踊跃投稿,投稿系统:<http://www.xdhg.com.cn>