

工业技术

3 MPa 分段式反应吸附耦合的氨合成工艺模拟

朱明, 梅华*

(南京工业大学化工学院, 江苏 南京 210009)

摘要:提出了 3 MPa 分段式反应吸附耦合的氨合成工艺,即将反应塔和吸附塔拆分成 3 份,并以“反应 1-吸附 1-反应 2-吸附 2-反应 3-吸附 3”的方式交替串联。通过这种方式,分段耦合工艺可“突破”热力学平衡限制,实现较高的回路氨净值。使用 Aspen Plus 对该工艺进行了模拟计算,并与相同氨产量下的 10 MPa 布朗工艺氨合成回路、3 MPa 单段式反应吸附耦合的氨合成回路进行比较,结果表明,分段耦合工艺可将回路氨净值从 6.00% 提高至 15.04%,入反应塔气量降低 56.22%,循环压缩机功率降低 46.37%,具有明显的节能减排效果。

关键词:合成氨;反应吸附耦合;Aspen Plus;模拟;低压

中图分类号:TQ113.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)08-0208-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.08.041

Simulation of 3 MPa multi-stage reaction-adsorption coupled process for ammonia synthesis

ZHU Ming, MEI Hua*

(College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

Abstract:An ammonia synthesis process using multi-stage reaction-adsorption coupled method under 3 MPa is proposed. It means that both reaction tower and adsorption tower are divided into three parts, and connected in the form of “reaction 1-adsorption 1-reaction 2-adsorption 2-reaction 3-adsorption 3”. The proposed method can break through the limitation of thermal equilibrium, and achieve a higher net ammonia concentration. Aspen Plus software is employed to simulate this process, which is compared with ammonia synthesis processes respectively using 10 MPa Brown method and 3 MPa single-stage reaction-adsorption coupled method under the same ammonia production. It is shown from the results that the process using multi-stage reaction-adsorption method can increase the net ammonia concentration from 6% to 15.04%, drop the reaction tower inlet flow rate by 56.22%, and reduce the power consumption of recycle compressor by 46.37%. It shows a significant effect in energy conservation and emission reduction.

Key words:synthetic ammonia; reaction-adsorption coupling; Aspen Plus; simulation; low pressure

目前工业氨合成回路的压力较高,通常为 10~30 MPa,降低氨合成回路压力成为绿色氨合成的发展趋势。低压下的氨合成,除受限于当前催化剂的活性外,氨合成回路压力的降低还受冷凝法分离氨过程的限制,当回路的压力降至 3 MPa 以内时,使用冷凝法分离氨几乎是不可行的^[1]。相较冷凝法分离氨,吸附法分离氨受回路压力的限制较小。文献[1-5]研究了低压下单段式反应吸附耦合的氨合成回路,该回路主要由 1 个反应塔和 1 个吸附塔构成,吸附剂选用负载于介孔二氧化硅的氯化镁。研究结果表

明,使用吸附法分离氨虽可大幅降低回路压力,但受限于热力学平衡,高温低压的氨合成反应条件致使回路氨净值较低、循环气量较大;且由于回路所需的分离氨量较大,故吸附剂的用量及解吸能耗均较高。

本文中针对单段耦合工艺中回路氨净值较低的缺点,提出 3 MPa 分段式反应吸附耦合的氨合成回路,使用 Aspen Plus 对该工艺进行了模拟计算,并与相同氨产量下的 10 MPa 布朗工艺、3 MPa 单段式反应吸附耦合的氨合成回路进行比较,为低压下氨合成工艺的研究开发提供依据。

收稿日期:2020-09-14;修回日期:2021-05-27

基金项目:江苏省高等学校自然科学面上项目(19KJB530006)

作者简介:朱明(1984-),男,博士,讲师,研究方向为传质分离工程,averyisgood@163.com;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。

1 工艺流程

10 MPa 布朗工艺氨合成流程如图 1 所示(以下简称布朗工艺)。与布朗工艺不同, 3 MPa 单段式反应吸附耦合的氨合成流程如图 2 所示。①进料压缩机由二段减为一段, 并移除段间水冷器; ②出循环压

缩机的气体在去往换热器 HEX-1 之前先经换热器 HADVAPER 升温, 其热量取自于吸附热; ③为避免塔内高压降, 采用绝热径向氨合成反应塔; ④移除水冷器、冷交换器及氨冷器等冷凝装置, 添加吸附塔 AD 及蒸汽发生器 HPW-AD; ⑤弛放气在被弛放前需经水冷器 WC-1 冷却。

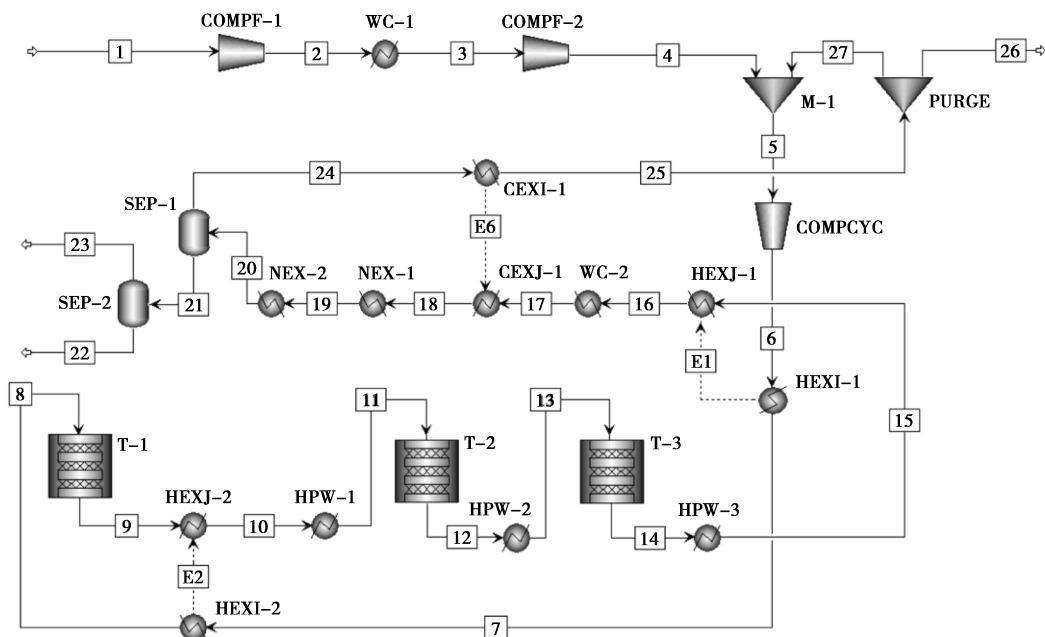


图 1 布朗工艺流程

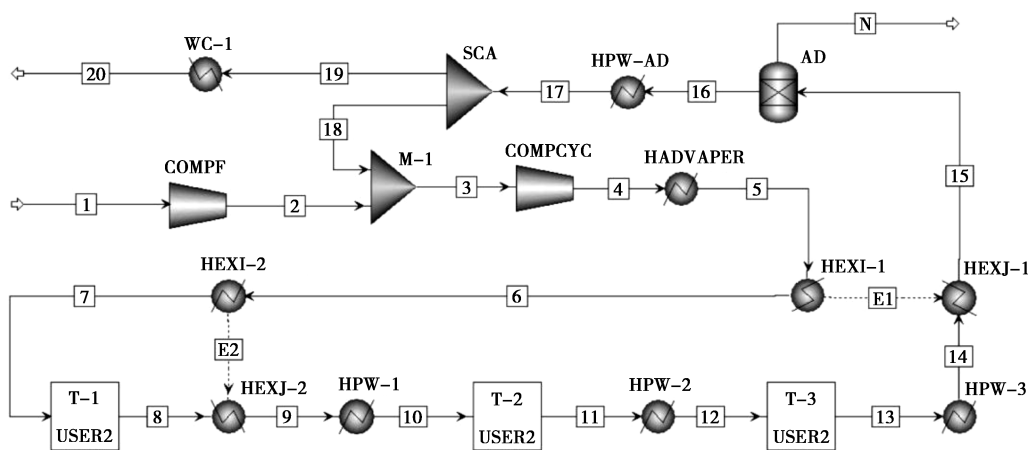


图 2 单段式反应吸附耦合工艺流程

3 MPa 分段式反应吸附耦合的氨合成工艺流程如图 3 所示。新鲜合成气(氢、氮摩尔比为 3:1)经压缩机 COMPF 升压后与循环流股混合。混合物流经循环压缩机 COMPCYC 升压, 并经蒸汽发生器 HADVAPER、换热器 HEX-1 预热至反应温度后进入反应塔 T-1。反应塔 T-1 出口物流经换热器 HPW-1、HEX-2、HPW-AD1 回收热量后, 进入吸附

塔 AD1, 吸附分离出高纯度的氨产品, 未反应的氢气、氮气预热升温后进入反应塔 T-2。吸附塔 AD3 分离出的惰性气体经水冷器 WC-1 冷却后弛放, 未反应的氢气、氮气经循环压缩机 COMPCYC 升压后返回反应塔。分段耦合工艺与单段耦合工艺的区别在于: ①将反应塔和吸附塔拆分成 3 份, 并以“反应 1-吸附 1-反应 2-吸附 2-反应 3-吸附 3”的方式交

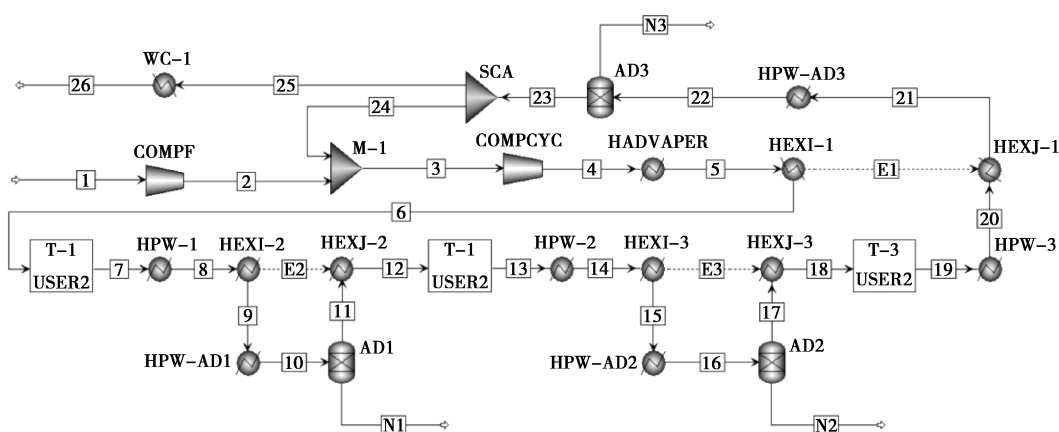


图 3 分段式反应吸附耦合工艺流程

替串联;②吸附塔 AD1、AD2 分别配有换热器 HEX-2、HEX-3 及蒸汽发生器 HPW-AD1、HPW-AD2, 这些换热器和蒸汽发生器用于控制吸附温度、反应塔入塔温度及保证热量的有效利用;③蒸汽发生器 HPW-AD3 位于吸附塔 AD3 之前。

2 工艺参数

2.1 氨合成回路

文献[5]已经详细介绍了氨合成回路的物性方法、反应动力学模型和吸附/解吸模型的计算方法。本文中主要介绍氨合成回路的工艺参数设置。

新鲜气工况: $y_{\text{NH}_3}=0, y_{\text{N}_2}=0.249\ 4, y_{\text{H}_2}=0.748\ 1, y_{\text{Ar}}=0.002\ 5, t=2.2\ ^\circ\text{C}, p=2.45\ \text{MPa}$ 。氢气来源于电解水, 氮气来源于空分装置^[6-8]。新鲜合成气的摩尔流量调整为 $154.5\ \text{kmol/h}$; 由于单/分段耦合工艺采用了径向氨合成反应塔, 塔压降较小, 故改用 $4\ \text{mm}$ 粒径的催化剂, 以增加催化剂内表面利用率; 为保证合适的传热温差, 调整热交换器 HEX-1 冷物流出口温度, 单段耦合工艺取为 $355\ ^\circ\text{C}$, 分段耦合工艺取 $345\ ^\circ\text{C}$; 蒸汽发生器 HPW-3 的出口温度由 Aspen Plus 计算, 不再是给定变量; 热交换器 HADVAPER 冷物流出口温度取为 $185\ ^\circ\text{C}$ 。

设计规定: 入反应塔气体流量调整为 $570\ \text{kmol/h}$ 。

约束条件: 氨产量为 $30\ \text{t/d}$; 取消催化床层体积依次增大的要求。

优化目标为催化剂用量达到最低。单/分段耦合工艺分别选取流股 18 和 24 作为撕裂流股。为便于横向比较, 所有工艺的压缩机等熵效率及机械效率均设置为 0.9 。

2.2 吸附/解吸单元

单段耦合工艺中, 吸附塔中装填明尼苏达大学

开发的 $\text{MgCl}_2\text{-Si}$ ^[9] 作为氨吸附剂, 吸附塔出口氨气摩尔分数设置为 0.50% , 由 Clausius-Clapeyron 方程^[10]可计算出对应的吸附温度约 $225\ ^\circ\text{C}$, 在该温度下吸附热较容易回收, 回收的吸附热可用于产生约 $200\ ^\circ\text{C}$ 、 $1.6\ \text{MPa}$ 的饱和水蒸汽; 采取电加热的方式进行解吸, 解吸温度为 $525\ ^\circ\text{C}$, 该温度下吸附剂的氨气平衡分压为 $2.31\ \text{MPa}$, 高于解吸塔压力 ($1.7\ \text{MPa}$), 故被吸附的氨气将全部被解吸。

分段耦合工艺中, 吸附塔被拆分成了 3 份, 故每个吸附塔的操作条件可相互不同, 总体上更为灵活。其中, 吸附塔 AD1 和 AD2 的工艺参数与单段耦合工艺一致; 吸附塔 AD3 出口氨气摩尔分数设置为 1.10% , 由 Clausius-Clapeyron 方程可计算出对应的吸附温度约 $110\ ^\circ\text{C}$, 在该温度下吸附热较容易被移去; 解吸温度为 $195\ ^\circ\text{C}$, 该温度下吸附剂的氨气平衡分压为 $0.69\ \text{MPa}$, 高于解吸压力 ($0.5\ \text{MPa}$), 故被吸附的氨气将全部被解吸。由于吸附塔 AD3 的解吸温度较低, 解吸所需热量可取自吸附塔 AD1 或 AD2 的吸附热。

3 模拟结果与讨论

3.1 关键物流工况

表 1 所示为布朗工艺的关键物流工况, 入反应塔气体流量为 $570.0\ \text{kmol/h}$, 氨气摩尔分数为 3.00% , 氨气产量为 $30.0\ \text{t/d}$, 均符合要求。冷凝温度为 $-9.2\ ^\circ\text{C}$, 氨冷器出口气体中氨气的摩尔分数为 4.11% , 该部分气体将与新鲜合成气混合并返回反应塔。如表 1 所示, 布朗工艺中的气体循环量为 $415.5\ \text{kmol/h}$ 。

表 1 布朗工艺关键物流工况

物流编号	$Y_{\text{NH}_3}/\%$	$F/(\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1})$	$T/^\circ\text{C}$	P/MPa
8	3.00	570.0	352.0	10.13
9	10.62	530.7	475.2	10.13
12	15.10	510.0	360.0	9.94
14	18.28	496.3	343.0	9.86
22	99.83	73.5	-9.2	3.70
27	4.11	415.5	32.0	9.46

单段耦合工艺的关键物流工况如表 2 所示。结果表明,单段耦合工艺中,入反应塔的气体摩尔流量高达 1 301.9 kmol/h,为传统工艺的 2.28 倍;入反应塔的氨气摩尔分数为 0.44%,氨产量为 30.0 t/d。尽管单段耦合工艺大幅降低了氨合成回路压力,但是满足生产要求的气体循环量为 1 147.4 kmol/h,约为布朗工艺的 2.8 倍。

表 2 单段耦合工艺关键物流工况

物流编号	$Y_{\text{NH}_3}/\%$	$F/(\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1})$	$T/^\circ\text{C}$	P/MPa
7	0.44	1301.9	410.0	3.10
8	3.67	1261.3	466.4	3.10
11	5.28	1242.1	426.9	3.00
13	6.44	1228.5	399.1	2.95
15	6.44	1228.5	200.0	2.85
16	0.50	1155.1	223.6	2.85
18	0.50	1147.4	115.0	2.80
N	1.00	73.4	223.6	2.85

分段耦合工艺的关键物流工况如表 3 所示。结果表明,即使反应压力从 10 MPa 降低到 3 MPa,分段耦合工艺仍然能够满足氨产量 30.0 t/d 的生产要求,并且入反应塔的气体摩尔流量为 570.0 kmol/h (较单段耦合工艺降低了 56.22%),气体循环量为 415.5 kmol/h (较单段耦合工艺降低了 63.78%)。

表 3 分段耦合工艺关键物流工况

物流编号	$Y_{\text{NH}_3}/\%$	$F/(\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1})$	$T/^\circ\text{C}$	P/MPa
6	0.80	570.0	345.0	3.30
7	6.17	541.2	435.9	3.30
10	6.17	541.2	226.4	3.15
12	0.50	510.4	355.0	3.10
13	5.51	486.2	440.6	3.10

16	5.51	486.2	224.6	2.95
18	0.50	461.7	355.0	2.90
19	5.17	441.2	435.2	2.90
22	5.17	441.2	111.1	2.75
23	1.10	423.0	111.1	2.75
24	1.10	415.5	111.1	2.75
N1	1.00	30.8	226.4	3.15
N2	1.00	24.5	224.6	2.95
N3	1.00	18.2	111.1	2.75

3.2 氨合成反应塔

氨合成反应塔 T-1、T-2、T-3 的三段催化床层尺寸、入塔温度、氨净值以及塔内流体的平均表观流速如表 4 所示。结果表明,布朗工艺中,氨合成反应塔 T-1、T-2、T-3 出口的氨净值依次降低,回路总氨净值为 15.28%,合成氨产量约为 30 t/d,催化剂用量为 3.406 m³,是 1 000 t/d 氨产量的布朗工艺的 2.92%,基本等同于氨产量之比。

表 4 10 MPa 布朗工艺的氨合成反应塔优化结果

反应塔	入口温度/ °C	床层直径/ m	床层高度/ m	床层体积/ m ³	氨净值/ %	表观流速/ (m·s ⁻¹)
T-1	352.0	0.896	1.450	0.914	7.62	0.141
T-2	363.0	0.970	1.570	1.161	4.48	0.113
T-3	360.0	1.015	1.643	1.330	3.17	0.098
合计				3.406	15.28	

单段耦合工艺虽可将氨合成回路的压力降至 3 MPa,但受限于当前催化剂的活性,氨合成反应仍需 400℃ 以上的高温(表 5)。受热力学平衡的限制,氨气的反应平衡浓度是较低的,以 3 MPa、425℃ (新鲜气组成: $y_{\text{N}_2,0}=0.2393$, $y_{\text{H}_2,0}=0.7162$, $y_{\text{Ar},0}=0.0445$) 为例,氨平衡浓度仅为 6.79%,即无论使用多少催化剂,回路的氨净值均将低于该值。较低的氨净值意味着较大的循环气量,故单段耦合工艺的入反应塔气体流量无法满足设计规定(570 kmol/h)。为方便与分段耦合工艺横向比较,规定单段耦合工艺的总催化剂用量与分段耦合工艺相同,并将优化目标更改为回路氨净值达到最大。在与分段耦合工艺相同催化剂用量(5.605 m³)的条件下,单段耦合工艺回路氨净值为 6.00%。相较于布朗工艺,单段耦合工艺的催化剂用量更多、催化剂粒径更小,但在

3 MPa 的低压下,各塔的氨净值仍是较低的,其中塔 T-3 的氨净值仅为 1.17%;针对回路中较高的气体体积流量,采用径向氨合成反应塔有效避免了过高的压降。T-1、T-2、T-3 塔内的表观流速分别为 0.231、0.183、0.159 m/s,塔内的表观流速略高于布朗工艺。

表 5 3 MPa 单段耦合的氨合成反应塔优化结果

反应塔	入口 温度/ ℃	床层 内径/ m	床层 外径/ m	床层 高度/ m	床层 体积/ m ³	氨净值/ %
T-1	410.0	0.300	1.032	1.670	1.279	3.23
T-2	400.0	0.300	1.174	1.900	1.923	1.60
T-3	380.0	0.300	1.261	2.040	2.402	1.17
合计					5.605	6.00

3 MPa 分段耦合工艺的氨合成反应塔的三段催化床层尺寸、入塔温度及氨净值如表 6 所示。结果表明,在相同催化剂用量的条件下,分段耦合工艺的回路氨净值高达 15.04%,与 10 MPa 布朗工艺基本相等,是单段耦合工艺的 2.51 倍;催化剂用量为 5.606 m³,是布朗工艺的 1.65 倍;反应塔 T-1、T-2、T-3 的催化剂用量依次减少,这是因为吸附塔对氨气的分离导致入塔气量依次减少。分段耦合工艺中,氨合成反应塔 T-1、T-2、T-3 前均置有吸附塔以吸附氨气,因此每个反应塔的入塔氨气浓度极低,而低的氨气浓度意味着较高的反应转化率,故在 3 MPa 的低压下,分段耦合工艺回路中的氨净值仍然较高,且每个反应塔内的氨合成反应不受上一个反应塔影响,整个回路的氨转化率可“突破”热力学平衡的限制。此外,由于回路气量较小,塔内的表观流速均低于单段耦合工艺。

表 6 3 MPa 分段耦合的氨合成反应塔优化结果

反应塔	入口 温度/ ℃	床层 内径/ m	床层 外径/ m	床层 高度/ m	床层 体积/ m ³	氨净值/ %
T-1	345.0	0.300	1.185	1.917	1.978	5.37
T-2	355.0	0.300	1.159	1.875	1.845	5.01
T-3	355.0	0.300	1.146	1.855	1.784	4.67
合计					5.606	15.04

3.3 吸附/解吸塔

对于单段耦合工艺而言,吸附塔出口氨气摩尔分数为 0.50%,吸附温度为 223.6℃,解吸温度为

525℃。由于吸附温度较高,吸附剂用量为 9.609 t,吸附床层体积为 14.091 m³(吸附塔的吸附时间为 0.5 h)。在单段耦合工艺中,由于所有的氨气均使用吸附法进行分离,因此吸附剂的用量是较大的。

分段耦合工艺的吸附温度、解吸温度、出吸附塔的氨气摩尔分数、吸附分离氨量、吸附剂用量及吸附床层体积如表 7 所示。结果表明,分段耦合工艺的吸附剂用量较单段耦合工艺减少了 12.29%,这是因为第三个吸附/解吸塔 AD3 在较低的温度下进行吸附,吸附容量较高。

表 7 3 MPa 分段耦合工艺的吸附/解吸塔计算结果

吸附/ 解吸塔	吸附 温度/ ℃	解吸 温度/ ℃	出口氨 浓度/ %	吸附氨的量/ (kmol·h ⁻¹)	吸附剂 质量/t	床层 体积/ m ³
AD1	226.4	525.0	0.5	30.8	4.036	5.919
AD2	224.6	525.0	0.5	24.5	3.202	4.696
AD3	111.1	195.0	1.1	18.2	1.189	1.743
合计				73.5	8.428	12.359

3.4 能耗

氨合成回路的能耗如表 8 和表 9 所示。结果表明,分段耦合工艺的进料压缩机功率与单段耦合工艺相同,仅为布朗工艺的 7.55%;循环压缩机功率为布朗工艺的 1.92 倍(因循环压缩机的压缩比较高),较单段耦合工艺降低了 46.37%(因循环气量较低);压缩机的总功率为 164.5 kW,较布朗工艺降低了 57.94%,较单段耦合工艺降低了 36.02%;蒸汽发生器共回收氨合成反应热 1 255.6 kW,较布朗工艺提高了 48.1%,较单段耦合工艺提高了 46.0%。

表 8 压缩机功率比较 kW

工艺	进料压缩机	循环压缩机	冰机	氨压缩机
布朗工艺	192.1	67.8	131.2	0
单段耦合工艺	14.5	242.6	0	0
分段耦合工艺	14.5	130.1	0	19.9

表 9 回收反应热的比较 kW

工艺	布朗工艺	单段耦合工艺	分段耦合工艺
回收的反应热	847.8	859.8	1255.6

分段耦合工艺的解吸能耗如表 10 所示,化学解吸热和吸附剂升温所需热量分别为 1 677.1、1 634.2 kW,共计 3 311.3 kW,较单段耦合工艺降

低了 11.15%。吸附/解吸塔 AD1 和 AD2 吸附温度分别为 226.4、224.6℃, 吸附过程中放出 1 368.2 kW 的热量, 可用于产生约 1.6 MPa 的饱和水蒸汽。而塔 AD3 吸附温度为 111.1℃, 吸附过程中放出 308.9 kW 的热量, 该部分热量利用价值较低。由于塔 AD3 的解吸温度(195.0℃)较低, 故其化学解吸热及吸附剂升温所需热量可取自塔 AD1 或 AD2 的吸附热。因此, 分段耦合工艺中的实际解吸能耗为 2 825.0 kW, 较单段耦合工艺降低了 24.92%。

表 10 分段耦合工艺的解吸能耗

吸附/解吸塔	化学解吸热/kW	床层升温所需热量/kW
AD1	762.9	810.1
AD2	605.3	646.7
AD3	308.9	177.4
合计	1677.1	1634.2

4 结论

提出了 3 MPa 分段式反应吸附耦合的氨合成工艺, 使用 Aspen Plus 对该工艺进行了模拟计算, 计算结果与 3 MPa 单段式反应吸附耦合工艺和 10 MPa 布朗氨合成工艺进行了比较(氨产量均为 30 t/d, 并规定分段耦合工艺的入塔气量与布朗工艺相同, 催化剂用量与单段耦合工艺相同), 得出以下结论。

(1) 在 3 MPa 的低压下, 分段耦合工艺的回路氨净值高达 15.04%, “突破”了高温低压的氨合成反应条件下热力学平衡的限制, 达到了 10 MPa 传统工艺的水平, 是单段耦合工艺的 2.51 倍。

(2) 分段耦合工艺的催化剂用量为 5.606 m³, 为布朗工艺的 1.65 倍。

(3) 分段耦合工艺的入塔气量为 570.0 kmol/h, 较单段耦合工艺降低了 56.22%; 循环压缩机功率为布朗工艺的 1.92 倍, 较单段耦合工艺降低了 46.37%。

(4) 分段耦合工艺中压缩机的总功率为 164.5 kW, 较布朗工艺降低了 57.94%, 较单段耦合工艺降低了 36.02%。

(5) 分段耦合工艺的 3 个吸附/解吸塔的吸附剂用量共计 8.428 t, 吸附床层体积共计 12.359 m³ (吸附时间为 0.5 h), 吸附剂用量较单段耦合工艺降低了 12.29%; 解吸能耗为 3 311.3 kW, 较单段耦合工艺降低了 11.15%; 吸附/解吸塔 AD1 和 AD2 的吸附热及解吸后降温过程中所释放的热量可用于产生约 200℃、1.6 MPa 的饱和水蒸汽, 这部分能量共有 2 825.0 kW, 其中 486.3 kW 用于塔 AD3 的解吸, 349.8 kW 用于加热出循环压缩机的气体。

参考文献

- [1] Wagner K, Malmali M, Smith C, *et al.* Column absorption for reproducible cyclic separation in small scale ammonia synthesis [J]. *AIChE Journal*, 2017, 63(7): 3058–3068.
- [2] Smith C, McCormick A V, Cussler E L. Optimizing the conditions for ammonia production using absorption [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(4): 4019–4029.
- [3] Ojha D K, Kale M J, McCormick A V, *et al.* Integrated ammonia synthesis and separation [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(23): 18785–18792.
- [4] Malmali M, Wei Y, McCormick A, *et al.* Ammonia synthesis at reduced pressure via reactive separation [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(33): 8922–8932.
- [5] 沈天洋, 何红军, 刘作松, 等. 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 [J]. *现代化工*, 2020, 40(3): 212–216.
- [6] Malmali M, Reese M, McCormick A V, *et al.* Converting wind energy to ammonia at lower pressure [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(1): 827–834.
- [7] Reese M, Marquart C, Malmali M, *et al.* Performance of a small-scale Haber process [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(13): 3742–3750.
- [8] Rouwenhorst K H R, Van der Ham A G J, Mul G, *et al.* Islanded ammonia power systems: Technology review & conceptual process design [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, 114: 109339.
- [9] Malmali M, Giang L, Hendrickson J, *et al.* Better absorbents for ammonia separation [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(5): 6536–6546.
- [10] 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. ■