

低温余热驱动的合成氨吸附分离流程的模拟及比较

胡子曼¹, 张莹¹, 毛雪峰¹, 唐猷成², 张伟东¹, 杨景昌¹

(1. 四川大学化学工程学院, 四川 成都 610065;

2. 四川新光硅业科技有限公司, 四川 乐山 614000)

摘要:提出了不同的合成氨吸附分离流程,通过计算模型分析和比较了余热温度及冷却水温度对无回热流程、一级回热流程和二级回热流程的吸附剂用量、余热用量、回热量的影响。结果表明,有回热流程的余热用量要明显低于无回热流程,二级回热流程的节能优势最为显著。在随余热温度升高过程中,吸附剂用量、余热用量、回热量存在1个突变点,余热温度选在突变点右侧附近,余热用量较低。与现行的冷凝分离法相比,吸附分离法不仅能有效地利用低温余热,而且其口耗也明显低于冷凝分离法。

关键词:合成氨;吸附分离;回热;比较

中图分类号:TQ113.2

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)04-0074-05

Simulation and comparison of separation process of ammonia adsorption driven by low-temperature waste heat

HU Zi-man¹, ZHANG Ying¹, MAO Xue-feng¹, TANG You-cheng², ZHANG Wei-dong¹,
YANG Jing-chang¹

(1. School of Chemical-Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. Sichuan Xinguang Silicon Technology Corporation Limited, Leshan 614000, China)

Abstract: Different separative processes of ammonia adsorption are put forward, and the effects of waste heat temperature and cooling-water temperature on the mass of adsorbent, the quantities of waste heat and recovery heat are analyzed and compared through the calculative models for the processes of non-heat recovery, I-heat recovery and II-heat recovery. The results show that the waste heat quantity of heat recovery processes is lower than that of the non-heat recovery process, and the advantage of II-heat recovery process is very evident. With the increase of waste heat temperature, the mass of adsorbent, the quantity of waste heat and recovered heat increase, but there is a mutant point. When the waste heat temperature is at about the right of mutant point, the quantity of waste heat is lower. While, under the same conditions, the adsorptive separation can not only use low temperature waste heat effectively, but also the exergy consumption is lower than that of condensational separations.

Key words: synthetic ammonia; absorptive separation; heat recovery; comparison

合成氨是非常重要的基础化工原料,也是高能耗产品^[1]。系统的高压力和普遍采用的氨冷凝分离方法是其能耗高的主要原因。氨吸收法可以在较低的压力下分离氨,也可以采用低温余热作为驱动能源^[2],但容易产生微量吸收剂夹带且必须使用高压溶液循环泵。而吸附法具有与吸收法同样的优点,却没有吸收法的上述缺点,是1种很有发展前途的合成氨分离方法。本文基于低温余热,提出了不同的合成氨吸附分离回热流程,通过模拟计算,对冷

却水温度和余热温度的影响进行了比较分析,以期促进对合成氨新型吸附分离技术的研究开发。

1 物理及数学模型

1.1 模拟流程

1.1.1 无回热流程

无回热吸附法分离氨流程如图1所示。为了简化流程图,其中未标冷却水和低温余热。在工艺设计中选2台吸附器(吸附器1、吸附器2)交替使用,

收稿日期:2009-12-03

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20576080)

作者简介:胡子曼(1986-),女,硕士生,hzm0105@163.com;杨景昌(1954-),男,硕士,教授,硕士生导师,主要从事高效复合吸附剂制备及其吸附分离,低温余热利用与化学工艺的研究,通讯联系人,yangjingch54@163.com。

形成 1 个准连续过程。吸附器 1 吸附时,吸附器 2 处于脱附状态。合成气经水冷器 1 降温,在氨分离器中分离冷凝的部分液氨后,进入吸附器吸附,用冷却水冷却移走吸附热。用低温余热加热吸附氨后的吸附剂,使 NH_3 从吸附剂中脱附出来,经水冷器 2 冷却后可得液氨产品。由于脱附出来的氨气中仍含有少量的不凝性气体,在水冷器 2 中氨气不能完全冷凝下来,因此从水冷器 2 中抽取少量的气体通过氨冷器进行冷凝。该流程中,脱附后高温吸附剂显热完全由冷却水移出,吸附后吸附剂升温所需显热完全由低温余热提供。

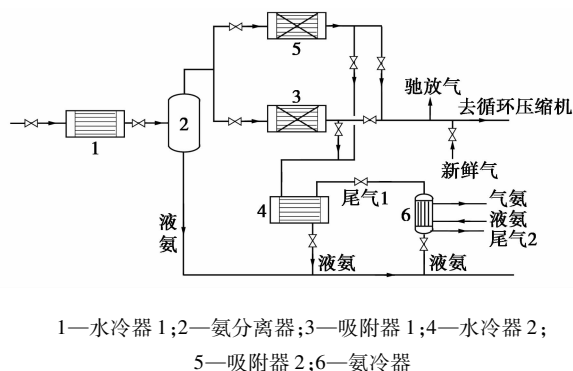


图 1 无回热吸附分离流程

1.1.2 一级回热流程

一级回热吸附法分离氨流程如图 2 所示。其主要工艺与无回热流程相同,主要区别在于增加了废热储罐,用以回收脱附后的高温吸附剂热量,此热量用以加热吸附已达饱和的吸附器,从而节约了低温余热的用量。因为过程中只回收了脱附后的高温吸附剂的热量,所以称为一级回热流程。

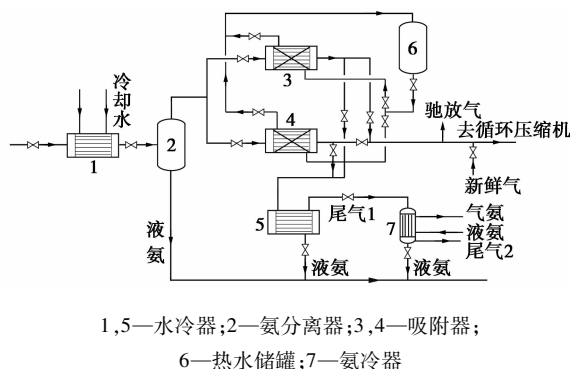


图2 一级回热吸附分离流程

1.1.3 二级回热流程

二级回热吸附法分离氨流程如图 3, 其中主要工艺与一级回热流程相同, 主要区别在于增加了脱附后的高温氨气热量的回收(二级回热), 从而更进一步降低了低温余热的消耗量。

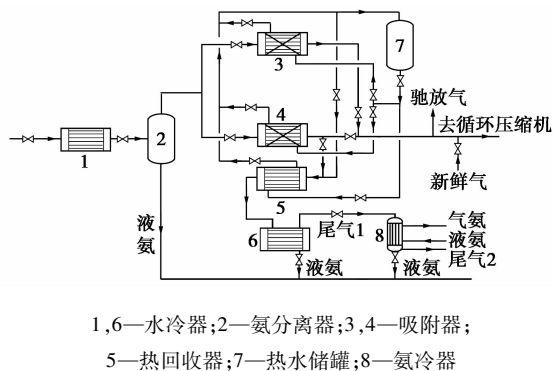


图3 二级回热吸附分离流程

1.2 计算条件及主要物性方程

1.2.1 工艺条件

进合成塔(去循环机)的循环气体组成(摩尔分数,下同): NH_3 3.00%、 H_2 62.63%、 N_2 22.37%、 CH_4 9.47%、Ar 2.53%;出合成塔的合成气中氨含量为 15.00%;新鲜气组成: H_2/N_2 摩尔比 = 3, CH_4 1.5%、Ar 0.4%;氨产量为 10 417 kg/h;氨合成压力为 15 MPa;氨冷器的温度为 -10°C ;氨吸附温度为 35°C 。

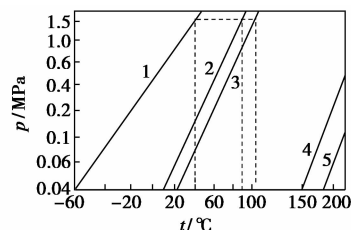
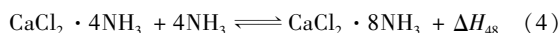
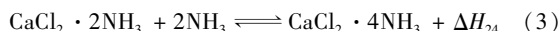
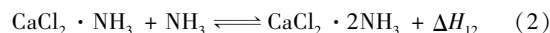
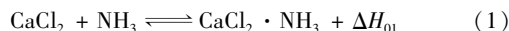
1.2.2 基本假设

本文中为方便计算,做以下假设:冷却水进、出设备温差为 6°C ;各设备最小换热温差为 3°C ;忽略系统热损失;从水冷器2抽取的部分尾气中氨量占总分离氨量的5%;1 g 硅胶负载0.5 g CaCl_2 ;吸附-脱附循环时间为1 h。

1.2.3 主要物质物性参数

(1) 在不同条件下的氯化钙氨合物^[3-4]

氯化钙与氨反应合成氯化钙氨合物见式(1)~(4),各种 CaCl_2 氨合物的平衡温度与压力关系图见图4。


$$1-\text{NH}_3; 2-\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3; 3-\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3;$$

$$4-\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3; 5-\text{CaCl}_2 \cdot \text{NH}_3$$

图4 各种 CaCl_2 氨合物的平衡温度与压力关系图^[5]

1 mol CaCl_2 最多可与 8 mol NH_3 形成氨合物, 但对应的氨合物 $\text{CaCl}_2 \cdot \text{NH}_3$ 和 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ 是较稳定的, 所需解吸温度较高。当冷凝温度为 41°C 时, 氨的饱和压力约为 1.6 MPa, 相应的 $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ 和 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ 的平衡温度分别约为 88°C 和 105°C , 当脱附温度高于 88°C 时, $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ 释放出 4 个 NH_3 分子, 成为 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$; 当脱附温度高于 105°C 时, $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ 则进一步释放出 2 个 NH_3 分子, 成为 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ 。

(2) 对于氯化钙氨合物, 其温度和压力的关系同样遵循 Clapeyron 方程^[6], 对 $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ 和 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$, 由图 4 归纳出以下公式:

$$\ln p = 0.044t - 1.099 \tag{5}$$

$$\ln p = 0.041t - 1.566 \tag{6}$$

(3) $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ 和 $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ 的摩尔比热容分别为^[7]

$$C_{p\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3} = -2.04 \times 10^3 + 3.89t + 3.08 \times 10^5/t \tag{7}$$

$$C_{p\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3} = -2.35 \times 10^3 + 4.90t + 3.47 \times 10^5/t \tag{8}$$

$$C_{p\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3} = -2.98 \times 10^3 + 6.92t + 4.26 \times 10^5/t \tag{9}$$

氨的比热容和冷凝潜热从略^[7-8]。

2 模拟结果与讨论

2.1 余热温度的影响

表 1 是冷却水温度 T_c 为 25°C 时, 余热温度 T_h 的影响。

表 1 余热温度 T_h 的影响

余热温度/ $^\circ\text{C}$	吸附剂 质量/ kg	氨冷器 负荷/ kW	无回热 余热用 量/ kW	一级回热		二级回热	
				余热 用量/ kW	回热 量/ kW	余热 用量/ kW	回热 量/ kW
90	39134	156	6568	6258	310	6075	507
94	39134	156	6664	6277	387	6114	564
95	26089	156	6160	5924	237	5787	384
100	26089	156	6232	5939	294	5808	435
105	26089	156	6306	5953	353	5835	481
110	26089	156	6380	5968	412	5866	526
120	26089	156	6533	6018	515	5926	620

注: $T_c = 25^\circ\text{C}$ 。

从表 1 中可以看出, 由于 T_c 一定, 进入氨冷器的尾气量以及温度均相同, 氨冷器热负荷并不会因为 T_h 的改变以及流程的不同而改变。同样是因为 T_c 相同, 水冷器 1 所能分离的氨量一定, 因此需要经过吸附分离的氨量也一定, 所需要的氨吸附剂的质量也就不会因回热流程的不同而不同。但是对于

所选择的 T_h 范围 $90 \sim 120^\circ\text{C}$, 吸附剂用量在 $94 \sim 95^\circ\text{C}$ 时却突变降低, 随后继续增加, 这主要是因为在这 $94 \sim 95^\circ\text{C}$ 时所形成的氨合物发生了变化, 随着温度的升高从四氨合物转变为二氨合物所致。当 T_h 在 $95 \sim 120^\circ\text{C}$ 时, 1 mol $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ 可释放出 6 mol NH_3 , 从而使吸附剂用量有较大幅度的降低。

图 5(a) 是 T_h 对余热用量的影响(余热即为脱附热)。从图 5(a) 中可以看出, 3 个流程中, 余热用量先是随着 T_h 的升高而稍有增加, 但在 T_h 为 95°C 时发生突变降低, 之后仍然是随着 T_h 的升高而增加。突变出现的原因与吸附剂用量中的突变原因是一致的, 主要是因为发生了不同的化学吸附, 氯化钙氨合物脱附氨的摩尔数发生了突变。突变点处的余热用量较低, 选择突变点处的余热温度可以节省更多的能量。对于不同的流程, 余热用量是不同的, 有回热流程均比无回热流程的余热用量低许多, 也说明了有回热流程中部分热量得以回收利用, 减少了外界余热的用量。二级回热也要比一级回热的余热使用量低一些, 同样说明了二级回热流程比一级回热流程的热能回收更多。这也可以通过回热量的比较得以证明, 如图 5(b) 所示, 二级回热流程回热量在相同条件下均高于一级回热流程。同时也可以看出, 在 T_h 为 95°C 时, 由于化学吸附量的突变引起回热量的突变。

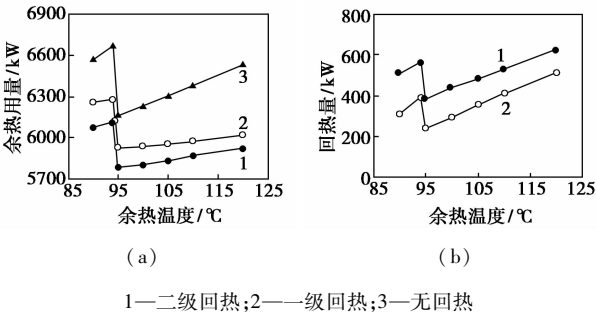


图 5 余热温度对余热用量和回热量的影响

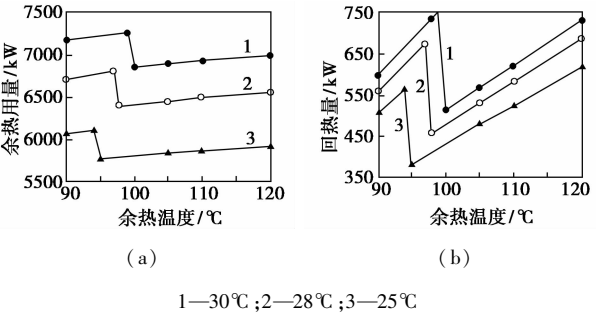


图 6 不同冷却温度下余热温度对于热量和回热量的影响

图 6 均为二级回热流程时,不同 T_c 下,余热温度对于热量和回热量的影响。可以看出,不同 T_c 下 T_h 对余热用量的影响。 T_c 为 25、28℃ 和 30℃ 时,3 条线的突变点是不同的,分别是 94、97℃ 和 99℃。这是由于在不同冷却温度下,各种 CaCl_2 氨合物的平衡温度不同。

2.2 冷却水温度的影响

冷却水温度变化对各参数的影响见表 2。

表 2 冷却水温度 T_c 的影响

冷却 水温 度/℃	吸附剂 质量/ kg	氨冷器 负荷/ kW	无回热 余热用 量/kW	一级回热		二级回热	
				余热 用量/ kW	回热 量/ kW	余热 用量/ kW	回热 量/ kW
25	39134	156	6568	6258	310	6075	507
26	40458	162	6790	6469	321	6281	524
27	41827	167	7019	6688	332	6493	541
28	43242	173	7257	6915	343	6713	560
29	44706	179	7503	7149	354	6940	579
30	46221	186	7757	7391	366	7175	598

注: $T_h = 90^\circ\text{C}$ 。

从表 2 中可以看出,在这 3 个流程中 T_c 对吸附剂用量以及氨冷器热负荷的影响是完全一致的,随着 T_c 的升高,吸附剂用量逐渐增加。这是由于随着 T_c 的升高,通过水冷器 1 冷凝的氨量减少,使需要通过吸附分离的氨量增加,从而使吸附剂用量增加。

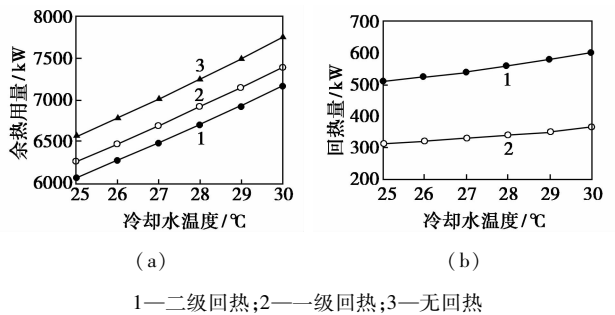


图 7 冷却水温度对余热和回热量的影响

图 7(a)是 T_c 对余热用量的影响。3 个流程的余热用量均是随着温度的升高而增加的。因为 T_c 升高,水冷器 1 分离的氨量减少,则吸附剂以及所需分离的氨增加,脱附时就需要更多的余热对其进行加热,余热使用量随之增加。但是,3 个流程各不相同。有回热的流程均比无回热流程的余热用量低许多,说明有回热的流程中部分热量的回收利用在一定程度上节省了所用余热用量。二级回热要比一级回热的余热用量低,说明二级回热流程比一级回热流程的热能利用更为充分。这也可以通过回热量的

比较得以证明。从图 7(b)中可以明显看出,在相同 T_c 下,二级回热流程的回热量均明显高于一级回热流程。同时,两者的回热量均是随着 T_c 的升高而有所增加,都是因为 T_c 升高使得所能交换的热能增加,即回热量增加。

表 3 是 T_h 固定在 120℃ 时 T_c 的影响。

表 3 冷却水温度 T_c 的影响

冷却 水温 度/℃	吸附剂 质量/ kg	氨冷器 热负荷/ kW	无回热 余热用 量/kW	一级回热		二级回热	
				余热 用量/ kW	回热 量/ kW	余热 用量/ kW	回热 量/ kW
25	26089	156	6533	6018	515	5926	620
26	26972	161	6754	6222	533	6126	641
27	27884	167	6983	6432	551	6334	662
28	28828	173	7219	6650	570	6548	685
29	29804	179	7463	6875	589	6770	708
30	30814	186	7716	7108	609	6999	732

注: $T_h = 120^\circ\text{C}$ 。

图 8 表明在突变点后曲线的变化趋势和突变点前是一致的,余热用量和回热量随着 T_c 的升高而增加。

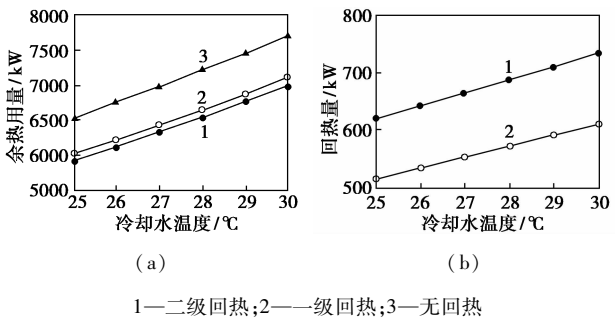


图 8 冷却水温度对余热用量和回热量的影响

2.3 不同分离方法的□耗比较

不同吸附分离流程对应的耗□量列于表 4,同时列出了冷凝分离法的耗□量。在 -10℃ 下冷凝

表 4 不同分离方法的□耗比较

余热 温度/℃	□耗/kW			
	无回热吸 附分离	一级回热 吸附分离	二级回热 吸附分离	冷凝分离
90	1267	1207	1171	1556
94	1344	1266	1233	1556
95	1255	1207	1179	1556
100	1337	1274	1246	1556
110	1499	1402	1378	1556
120	1662	1531	1508	1556

分离,冷却水设定为 25℃ 时,其消耗的冷量为 3 111.6 kW^[9]。按现有设备制冷的平均效率每 2kW 的冷量耗 1 kW 的电能,而电能是 100% 的□,由此计算冷凝分离法的耗□量。

由表 4 可知,在 T_h 为 95℃ 前后,不同吸附分离流程的□耗都是随着 T_h 的升高而增加的,对于不同的吸附分离流程而言,无回热流程的□耗最大,一级回热流程相对于无回热流程的□耗减少量很显著,二级回热流程相对于一级回热流程的□耗减少量相对降低。 T_h 为 95℃ 时□耗突然降低,这主要也是由 T_h 不同,氯化钙与氨可逆反应不同引起的。当 T_h 较低时,吸附分离法的□耗明显低于冷凝分离法,但是当 T_h 较高时,优势不明显。吸附分离法可充分利用低温余热,比需消耗大量高质量能源——电能的冷凝分离法更具有优势。

3 结论

基于低温余热利用和新型氯化钙复合吸附剂,对不同的合成氨吸附分离流程进行了模拟计算,分析了余热温度和冷却水温度的影响。

(1) 当冷却水温度 T_c 一定时,3 个流程中吸附剂用量、余热用量以及一级和二级回热流程的回热量在随着 T_h 的升高而增加的过程中存在 1 个突变点,在突变点前后均随着 T_h 的升高而增加。突变点处的余热用量较低,选择突变点处的余热温度,可以节省更多的能量。随冷却水温度的降低突变点温度降低。

(2) 当余热温度 T_h 一定时,3 个流程中吸附剂用量、余热用量以及一级和二级回热流程的回热量

随冷却水温度的升高而增加。

(3) 有回热流程的能耗要明显低于无回热流程,而二级回热流程在一定程度上优于一级回热流程,二级回热流程所需的余热比无回热流程低 500 ~ 700 kW。

(4) 当余热温度较低时,吸附分离法的□耗明显低于冷凝分离法,当余热温度较高时,二者□耗基本相当。从利用低温余热的角度,吸附分离法具有突出的优势。

参考文献

- [1] 蒋德军. 合成氨工艺技术的现状及其发展趋势[J]. 现代化工, 2005, 25(8): 9-14, 16.
- [2] 杨景昌, 何景连, 赖国长. 低温余热驱动的合成氨吸收分离及其与冷凝分离的比较[J]. 化肥工业, 2007, 34(4): 24-29.
- [3] Grenier P, Guilleminot J J, Meunier F, et al. Solar powered solid adsorption cold store[J]. Journal of Solar Energy Engineering, 1988, 110(3): 192-197.
- [4] 陈砺, 方利国, 谭盈科, 等. $\text{CaCl}_2\text{-NH}_3$ 化学吸附式制冷工质对吸附特性的研究[J]. 流体机械, 2000, 28(7): 50-52.
- [5] 庄友明. 一种新颖的固体吸附式太阳能制冷装置[J]. 制冷, 1991(4): 72-76.
- [6] 林贵平, 袁修干. 化学热泵系统在太阳能热利用中的应用[J]. 太阳能学报, 1996(1): 93-97.
- [7] Lourduos S, Schuler T, Raldow W. Determination of the heat capacity of calcium chlorid octa- and tetrammines [J]. Inorganica Chimica Acta, 1981, 54: 31-33.
- [8] 石油化工部化工设计院. 小氮肥厂工艺设计手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1980: 234-237.
- [9] 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. ■

艾默生推出最大流量科里奥利仪表

艾默生过程管理现已推出最大流量科里奥利仪表。最新高准 ELITE® 科里奥利仪表提供 10" ~ 12" (D 250 ~ 300 mm) 管径, 可以处理 3 200 t/h 以上的流量。该新型仪表是在现有 1/10" ~ 8" (D 2 ~ 200 mm) ELITE 管径的基础上增加的, 使艾默生可提供业内范围最广的各类科里奥利仪表。

制造商面临着在恶劣应用环境下, 既要获得高且可靠的生产率, 又要降低生产成本和优化过程的挑战。带可动部件、旋转组件并有维护要求的机械仪表不一定具有所需的强大性能。大流量应用需要在各种条件下都具有最佳的精度, 在测量高价值材料时尤其如此。

最新的大口径 ELITE 大流量仪表是管道、船舶/铁路装卸、原油贸易交接、泥浆测井、海运、LNG、气体计量以及炼油配料的理想选择。ELITE 大流量科里奥利仪表没有会发

生断裂或磨损的可动部件, 具有 $\pm 0.10\%$ 的液体质量和体积流量精度、 $\pm 0.0005 \text{ g/mL}$ 的密度精度以及 $\pm 0.35\%$ 的气体流量精度。

高准 ELITE 大流量科里奥利仪表可为 6" (D 150 mm) 到 12" (D 300 mm) 的过程连接应用提供测量。ELITE 大流量科里奥利仪表已在油气应用领域经过全面测试, 测试结果超出客户的期望。

高准科里奥利流量仪表在质量、测量性能以及可靠性方面是行业的领导者。同时, 也是艾默生提供的多种智能、数字现场设备的一部分。这些设备使 PlantWeb® 数字工厂结构更为强大。当这些流量仪表融入 PlantWeb® 数字工厂结构中时, 能够进一步节省成本, 提高工厂可用率, 并且更加符合安全和环境要求。(马)