

合成气余热驱动的氨吸附分离流程的模拟与比较

张莹,毛雪峰,胡子曼,杨景昌

(四川大学化学工程学院,四川成都610065)

摘要:提出了氨合成气余热驱动的不同氨吸附分离流程,对各流程的操作性能进行了模拟计算,分析和比较了脱附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、所需的热合成气温度、余热用量以及回热量的影响。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效果最为显著。随脱附温度的升高,吸附剂用量、热合成气温度、余热用量、回热量均存在一个突变点,突变点前后的变化趋势是一致的,即热合成气温度、余热用量和回热量随着脱附温度的升高而增加。脱附温度选在突变点右侧附近,余热用量较低。在相同条件下,吸附分离法的功耗显著低于冷凝分离法。由合成气余热驱动的吸附分离功耗虽然高于由低温余热驱动的吸附分离功耗,但前者利用合成气自身的余热,热量来源有充分保证,且可使脱附换热强度大大加强。

关键词:合成氨;吸附分离;余热;回热;模拟

中图分类号:TQ113.12;TQ028.14

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)11-0079-04

Simulation and comparison of ammonia adsorption & separation process driven by waste heat of synthetic gas

ZHANG Ying, MAO Xue-feng, HU Zi-man, YANG Jing-chang

(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The different separation processes of ammonia adsorption driven by the waste heat of synthetic gas are put forward. The operational performance of these separation processes are stimulated thermodynamically, and the effect of desorption temperature and cooling-water temperature on the mass of adsorbent, the temperature of synthetic gas, the waste heat and the recovery heat are analyzed and compared for the processes of non-heat recovery, 1-heat recovery and 2-heat recovery. The results show that the waste heat of heat recovery process is lower than the non-heat recovery process, and the advantage of 2-heat recovery process is very distinct. When the cooling-water temperature is given, the mass of adsorbent, the temperature of synthetic gas, the waste heat and the recovery heat increase with the increase of desorption temperature. And there is a mutant point and the change trend before and after the mutant point is consistent. When the desorption temperature is about the right side of the mutant point, the waste heat is lower. Furthermore, under the same conditions, the work consumption of adsorption separation is obviously lower than that of the condensation separation. Although the work consumption of adsorption separation driven by the waste heat of synthetic gas is higher than that driven by the low-temperature waste heat, the former uses the own waste heat of synthetic gas, the heat source is assured and the intensity of heat exchange is increased largely.

Key words: synthesis ammonia; absorption separation; waste heat; heat recovery; simulation

合成氨是高能耗工业,节能潜力很大。其中的氨分离过程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^[1]。普遍采用的冷凝法分离氨,需消耗大量的功,且合成压力降低时,分离功耗大幅提高,难以适应合成压力降低和节能的要求。因此,采用能适应低合成压力的高效氨分离方法有着非常重要的意义。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热源^[2],但容易产生微量吸收剂的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。

本文拟在胡子曼等^[3]提出的合成氨吸附分离流程的基础上,提出由合成气余热驱动的新流程以及改进的回热流程,根据热力学数据对过程进行模拟计算,为该技术的研发提供依据。

1 物理与数学模型

1.1 模拟流程

1.1.1 无回热流程

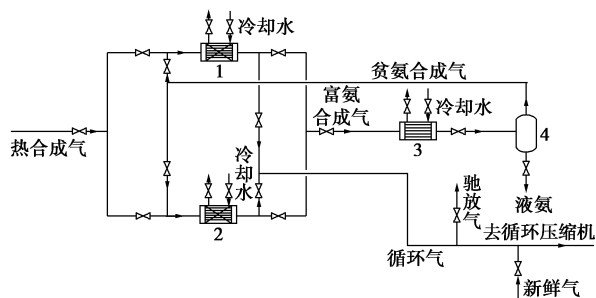
无回热氨吸附分离流程如图1所示。选2台吸附器(吸附器1、吸附器2)交替使用,从而形成1个准连续过程。吸附器1吸附时,吸附器2处于脱附

收稿日期:2010-06-29

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20576080)

作者简介:张莹(1987-),女,硕士生;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。

状态。热合成气进入吸附器1,利用其自身的余热加热吸附氨后的吸附剂,使NH₃脱附,所得的富氮合成气经水冷却器冷却,在液氮分离器中分离出部分冷凝的液氮。之后的合成气进入吸附器2进行氨吸附分离,其中的氨含量达到进塔循环气的要求。在流程中,吸附热和冷凝热以及脱附氨后的热吸附剂和热富氮合成气降温放出热量均由冷却水移走,氨脱附热以及吸附后的吸附剂升温所需显热完全由合成气余热提供。

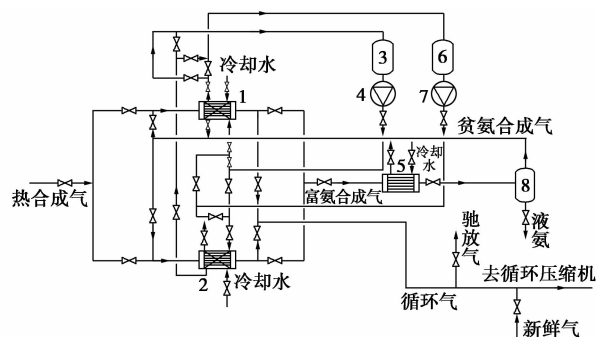


1—吸附器1;2—吸附器2;3—水冷却器;4—液氮分离器

图1 无回热氨吸附分离流程

1.1.2 一级回热流程

一级回热氨吸附分离流程如图2所示。该流程与无回热流程的主要区别在于增加了热水储罐1和热水储罐2,用以回收脱附后的高温吸附剂的部分显热,此热量用以加热吸附氨后的低温吸附剂,从而节约了合成气余热用量。其中,热水储罐2用于储存回热热水,热水储罐1用于储存加热低温吸附剂后的回水。因为过程中只回收了脱附后的高温吸附剂的部分热量,因此称为一级回热流程。



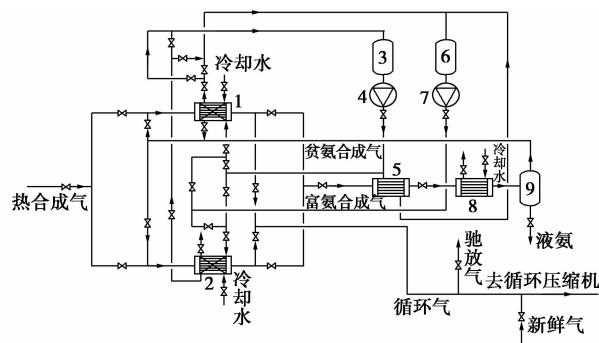
1—吸附器1;2—吸附器2;3,6—热水储罐;4,7—液泵泵;
5—水冷却器;8—液氮分离器

图2 一级回热氨吸附分离流程

1.1.3 二级回热流程

二级回热氨吸附分离流程如图3所示,该流程与一级回热流程的主要区别在于增加了高温富氮合成气部分热量的回收,从而更进一步降低了合成气

余热的用量。该流程称为二级回热流程。



1—吸附器1;2—吸附器2;3,6—热水储罐;4,7—液泵泵;
5—热回收器;8—水冷却器;9—液氮分离器

图3 二级回热氨吸附分离流程

1.2 计算条件及主要物性方程

(1)工艺条件。进合成塔(去循环压缩机)的循环气组成(摩尔分数,下同):NH₃,3.00%;H₂,62.63%;N₂,22.37%;CH₄,9.47%;Ar,2.53%。出合成塔的合成气中氨摩尔分数为15.00%。新鲜气组成为n(H₂)/n(N₂)=3;CH₄,1.50%;Ar,0.40%。氨产量为10417kg/h。氨合成压力为15MPa。

(2)基本假设。冷却水进、出设备温差为6℃;各设备最小换热温差为3℃;富氮合成气降温至冷却温度后氨才开始冷凝;1g硅胶吸附剂的CaCl₂担载量为0.5g;吸附-脱附循环时间为1h;氨的过饱和度和为10%;忽略系统热损失及泵功。

(3)主要物性参数。在一定温度和压力下的NH₃及氯化钙氨合物的气-固平衡方程见胡子曼等^[3]的论述。NH₃及其氨合物的比热容、氨吸附热及NH₃的冷凝潜热从略^[4-5]。

2 模拟结果与讨论

2.1 脱附温度的影响

表1是冷却水温度T_c为25℃时脱附温度T_d的影响。

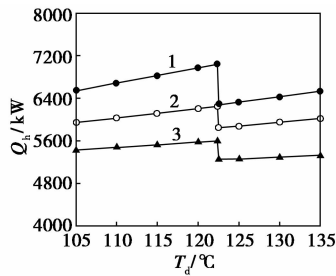
从表1中可以看出,由于T_c一定,经过吸附分离的氨量也一定,所需的氨吸附剂质量m也就不会因回热流程的不同而不同。但在122.4~122.5℃时m却产生了突变,这是因为在吸附器吸附氨后的氨合物都是CaCl₂·8NH₃,随着脱附温度的升高,在122.4~122.5℃,脱附后的氨合物从CaCl₂·4NH₃转变为CaCl₂·2NH₃,使单位质量的吸附剂所脱附的氨量有较大幅度地提高,从而使所用吸附剂总量减少。另外,随着T_d的升高,水冷却器负荷Q_w呈增加趋势,

表 1 脱附温度 T_d 的影响 ($T_c = 25^\circ\text{C}$)

$T_d/^\circ\text{C}$	m/kg	无回热			一级回热				二级回热			
		$T_h/^\circ\text{C}$	Q_h/kW	Q_w/kW	$T_h/^\circ\text{C}$	Q_h/kW	Q_r/kW	Q_w/kW	$T_h/^\circ\text{C}$	Q_h/kW	Q_r/kW	Q_w/kW
105.0	34436	239.0	6540	8143	225.7	5940	600	8143	215.5	5429	1111	7284
110.0	34436	246.7	6680	8433	233.5	6026	654	8433	221.4	5476	1204	7508
115.0	34436	254.5	6823	8722	240.2	6115	709	8722	228.2	5524	1299	7730
120.0	34436	262.3	6970	9008	246.9	6205	765	9008	234.1	5575	1395	7949
122.4	34436	266.0	7042	9145	250.1	6249	793	9145	237.0	5600	1442	8055
122.5	22958	250.7	6275	9151	242.0	5845	429	9151	230.0	5250	1025	8265
125.0	22958	254.1	6325	9293	245.2	5880	445	9293	232.8	5265	1060	8379
130.0	22958	261.0	6427	9577	251.4	5950	477	9577	238.3	5297	1130	8605
135.0	22958	268.0	6532	9859	257.8	6021	510	9859	243.8	5330	1202	8830

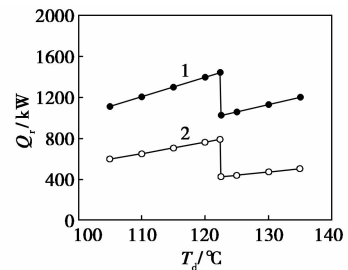
这是由于进入水冷器的富氨合成气温度升高所致。二级回热的 Q_w 较无回热和一级回热低,这是由于二级回热回收了富氨合成气的一部分热量所致。

余热用量 Q_h (脱附热) 和回热量 Q_r 随脱附温度 T_d 的变化见图 4 和图 5。从图 4 可以看出,3 个流程中, Q_h 先是随着 T_d 的升高而增加,在 T_d 为 122.4 ~ 122.5 $^\circ\text{C}$ 时发生突变,之后仍然是随着 T_d 的升高而增加。出现突变的原因与 m 的突变原因是一致的。突变点处的 Q_h 较低,选择 T_d 在突变点右侧附近,可以较大幅度地降低余热用量。对于不同



1—无回热;2—一级回热;3—二级回热

图 4 T_d 对 Q_h 的影响



1—二级回热;2—一级回热

图 5 T_d 对 Q_r 的影响

的流程, Q_h 是不同的,回热流程均比无回热流程的 Q_h 低许多;二级回热流程的 Q_h 也要比一级回热流程低。这也可以通过 Q_r 的比较得以证明(如图 5 所示),在相同条件下二级回热流程的 Q_r 均高于一级回热流程。

另外,3 种流程中,对应 T_d 所需的热合成气温度 T_h 也是在 T_d 为 122.4 ~ 122.5 $^\circ\text{C}$ 时发生突变,这与 m 的突变原因是一致的。

2.2 冷却水温度的影响

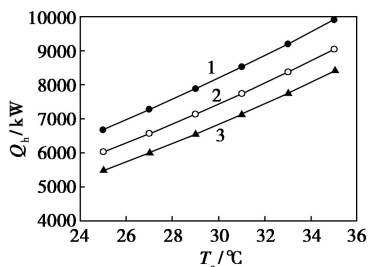
表 2 是冷却水温度 T_c 影响的有关数据。

表 2 冷却水温度 T_c 的影响 ($T_d = 110^\circ\text{C}$)

$T_d/^\circ\text{C}$	m/kg	无回热			一级回热				二级回热			
		$T_h/^\circ\text{C}$	Q_h/kW	Q_w/kW	$T_h/^\circ\text{C}$	Q_h/kW	Q_r/kW	Q_w/kW	$T_h/^\circ\text{C}$	Q_h/kW	Q_r/kW	Q_w/kW
25	34436	246.7	6680	8433	233.5	6026	654	8433	221.4	5476	1204	7508
27	37680	258.5	7266	8363	244.5	6568	698	8363	233.0	5999	1267	7406
29	41116	270.8	7880	8294	255.9	7138	742	8294	244.1	6552	1328	7309
31	44755	283.7	8526	8227	268.0	7739	786	8227	255.9	7173	1389	7215
33	48611	297.3	9203	8160	280.7	8372	831	8160	268.3	7755	1448	7126
35	52697	311.4	9914	8100	294.0	9038	875	8100	281.4	8407	1506	7040

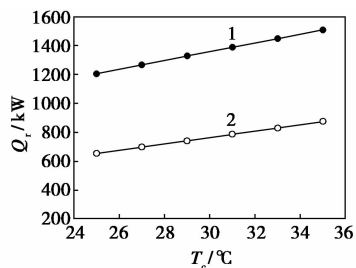
由表 2 可以看出,脱附温度 T_d 一定时,在这 3 个流程中, T_c 对吸附剂用量 m 与水冷器负荷 Q_w 的影响直接相关。随着 T_c 的升高, m 逐渐增加。这是由于随着 T_c 的升高,通过水冷器冷凝分离的氨量减少 (Q_w 减小),通过吸附分离的氨量增加,从而使 m 增加。

图 6 是 T_c 对 Q_h 的影响。3 个流程的 Q_h 均是随着 T_c 的升高而增加的。因为 T_c 升高,吸附剂以及所需吸附分离的氨的量增加,脱附时就需要更多的余热对其进行加热, Q_h 随之增加。从图 7 中可以明显看出,二级回热流程和一级回热流程的 Q_r 均是随着 T_c 的升高而增加,都是因为 T_c 升高使吸附分离负荷增大所致。



1—无回热;2—一级回热;3—二级回热

图 6 T_c 对 Q_h 的影响



1—二级回热;2—一级回热

图 7 T_c 对 Q_r 的影响

2.3 不同分离方法的功耗比较

在考虑能量转化过程焓效率的情况下,热量焓和功是不同的。为了使不同分离方法的能量消耗有可比性,将不同分离流程对应的功耗列于表 3(合成气余热驱动的吸附分离流程为(II)),其中的冷凝分离法和低温余热驱动的氨吸附分离流程(I)的功耗是基于文献[3]的论述。对冷凝分离法,消耗的冷量为 3 111.6 kW^[1],按现有设备制冷的平均效率每 2 kW 的冷量耗 1 kW 的功,由此计算冷凝分离法的功耗。吸附分离流程 I 和 II 消耗的焓是廉价易得的热量焓,而冷凝分离法消耗的是宝贵的功,热量焓在转化为功的过程中要经过若干不可逆过程,必然

会有大量不可逆焓损耗,其焓效率取 58%^[6],由此将热量焓换算为功。

表 3 不同分离方法的功耗比较 ($T_c = 25^\circ\text{C}$)

$T_d / ^\circ\text{C}$	冷凝分离功耗/ kW	无回热功耗/ kW		一级回热功耗/ kW		二级回热功耗/ kW	
		I	II	I	II	I	II
		105.0	1556	822	1198	776	1088
115.0	1556	917	1303	851	1186	836	1071
122.4	1556	987	1412	907	1254	891	1124
122.5	1556	988	1246	907	1161	893	1042
125.0	1556	1011	1268	926	1179	911	1056
135.0	1556	1105	1369	1001	1262	1045	1117

由表 3 可知,对于吸附分离流程(II)而言,无回热流程、一级回热流程和二级回热流程的功耗依次降低,在 T_d 为 122.4 ~ 122.5 $^\circ\text{C}$ 时功耗产生突变。

在 T_d 相同时,吸附分离流程 II 的功耗较吸附分离流程 I 的高,这主要是因为流程 II 所用热源是合成气本身的显热,其平均温度较高造成的。虽然流程 II 较流程 I 功耗高,但流程 II 的驱动热是合成气本身的显热,在氨脱附过程中直接加热吸附剂脱附氨,较流程 I 的间壁式换热的强度要大得多。从此角度看,流程 II 显著优于流程 I。与冷凝分离法相比,不论是吸附分离流程 II 或 I,其功耗都低得多。

3 结论

提出了由合成气余热驱动的新流程以及改进的回热流程,通过模拟计算研究了各主要工艺条件的影响:

(1) 当 T_c 一定时,3 个流程的 m 、 T_h 、 Q_h 以及一级和二级回热流程的 Q_r 均随 T_d 的升高出现 1 个突变点,在突变点前后均随着 T_d 的升高而增加。突变点右侧附近的区域其 Q_h 较低,可以节省更多的合成气余热。

(2) 当 T_d 一定时,3 个流程的 m 、 T_h 、 Q_h 以及一级和二级回热流程的 Q_r 均随 T_c 的升高而增加, Q_w 随 T_c 的升高而有所降低,这是由吸附所分离的氨量加大所致。

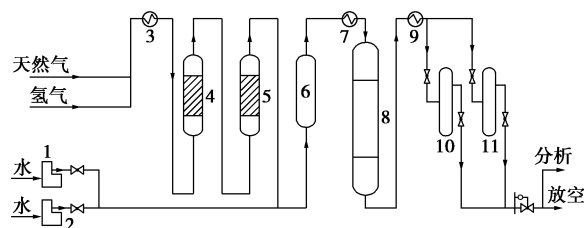
(3) 有回热的流程能耗要明显低于无回热流程,而二级回热流程能耗明显低于一级回热流程,二级回热流程所需的余热比无回热流程低 1 100 ~ 1 500 kW,节能效果相当显著。

(下转第 84 页)

$$C\% = n(\text{CO} + \text{CO}_2) / n(\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{CH}_4) \times 100\% \quad (1)$$

3 催化剂活性评价

催化剂评价装置工艺流程图见图1。天然气和氢气经过计量进入加氢和脱硫反应器把总硫含量脱除到 0.5×10^{-6} (质量分数) 以下,水经过计量泵计量进入加热炉气化,气化的水蒸气和天然气混合后进入到转化反应器中进行反应,尾气经冷却后放空,部分进入色谱分析。



1,2—水计量泵;3—预料预热器;4—加氢反应器;
5—脱硫反应器;6—水气化炉;7—混合预热器;
8—主反应器;9—冷却器;10,11—分离器

图1 节能型天然气转化催化剂及
工艺放大研究流程图

4 结果与讨论

4.1 催化剂放大制备过程及表征数据

根据优化实验条件进行了3批催化剂放大制备实验(10 kg/次),并对催化剂物化性能进行表征,所得结果与实验室小试催化剂进行比较,结果表明,放大试验制备的催化剂与小试催化剂物化性质一致。3批催化剂编号分别为 Z_1 、 Z_2 和 Z_3 。然后对放大催化剂进行分析表征和测试。

4.1.1 NiO、 La_2O_3 含量分析数据

NiO、 La_2O_3 含量分析数据见表1。

表1 催化剂活性组分含量比较

催化剂编号	NiO 质量分数/%	La_2O_3 质量分数/%
小试催化剂	14.8	2.5
Z_1	14.7	2.4
Z_2	14.9	2.4
Z_3	14.8	2.6

从表1可见,放大试验制备的催化剂活性组分含量与小试催化剂相当。表明活性组分浸渍负载过程重现性好,放大制备浸渍工艺方法可靠。

4.1.2 XRD 分析结果

活性反应后将实验室产品和3批中试产品进行XRD分析,结果见图2。

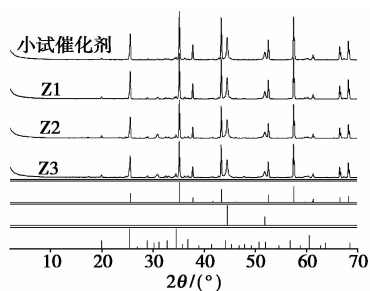


图2 催化剂 XRD 图谱比较

从图2可见,3批放大制备催化剂晶相结构稳定,并且与小试催化剂一致。

4.1.3 压汞表征

催化剂孔结构参数见表2。

表2 催化剂孔结构比较

催化剂编号	孔容积/ $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	大于300 nm 孔占总孔容积/%
小试催化剂	0.25	81
Z_1	0.25	81
Z_2	0.25	81
Z_3	0.26	80

(上接第82页)

(4) 吸附分离法的功耗显著低于冷凝分离法;由低温余热驱动的吸附分离功耗显著低于由合成气余热驱动的吸附分离功耗。但由合成气余热驱动的吸附分离过程利用合成气自身的余热,热量来源有充分保证,且可使脱附换热强度大大加强。

符号说明

m —吸附剂质量,kg; Q_h —余热用量,kW;
 T_d —脱附温度,℃; Q_r —一回热量,kW;
 T_c —冷却水温度,℃; Q_w —水冷器负荷,kW。
 T_h —热合成气温度,℃;

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] 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] 胡子曼, 张莹, 毛雪峰, 等. 低温余热驱动的合成氨吸附分离流程的模拟及比较[J]. 现代化工, 2010, 30(4): 74-78.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 孙海. 热电厂工艺过程的能量分析和研究[J]. 新疆石油学院学报, 2004, 16(2): 54-56. ■