

• 碳中和与清洁能源 •

DOI:10.12454/j.jsuese.202300890



本刊网刊

考虑流量波动的绿氨反应器随机规划优化设计

刘婷婷, 刘冬妹, 张欣, 熊敏, 吉旭, 周利*

(四川大学 化学工程学院, 四川 成都 610065)

摘要: 利用风、光等可再生能源电解水制氢合成绿氨不仅可以减少弃风、弃光等能源浪费,也可以减少传统合成氨生产过程产生的碳排放。然而,由于风、光等可再生能源具有不稳定性,其电解产生的 H_2 流量会有波动,从而引起绿氨反应器进料流量不稳定,可能造成合成氨反应热平衡和动力学平衡失稳,使得反应无法在最佳工况下进行。传统氨合成反应器难以适配绿氨生产过程对平稳运行的要求,针对此,本文提出了一种基于动力学和热力学原理的随机规划建模框架,对合成氨反应器进行设计研究,以提高合成氨反应器在变负荷工况下的适应能力。该框架耦合了解水制氢、合成氨反应和氨冷分离等关键工序,从全流程角度系统分析了进料流量波动对绿氨生产过程的影响机制,比较了绝热式冷激反应器和间接冷却反应器,并对间接冷却反应器的拓朴结构进行了设计,确定了反应器各床层体积和换热面积。结果表明:所设计的间接冷却反应器具备在多工况下稳定运行的能力,同时能够提升反应单程转化率; NH_3 产量比优化前增加了18%,每年增加约8 000 t;在年度成本增加不大的条件下,每吨 NH_3 的成本降低了4.5%,并且每吨 NH_3 的能耗降低了76 MJ,对年产50 000 t的绿氨生产过程,全年可节约 3.8×10^6 MJ能量。

关键词: 随机规划; 化学反应器; 优化设计; 绿氨; 再生能源; 过程系统

中图分类号: TK91

文献标志码: A

文章编号: 2096-3246(2025)05-0101-13

太阳能和风能等可再生能源具有间歇性、季节性和与气候相关的不确定性,同时缺乏储存系统。为了应对气候变化^[1-2]并推动更广泛的能源转型^[3],改善能源生产和消耗之间供需不匹配的情况,需要将这些可再生能源储存为稳定的、连续的能量。在能源储存方案中,化学储能因其能够以低成本实现高功率和高容量存储^[4],被认为是在长时间内适应间歇性且能储存大量能源的最佳机制之一。化学储能为利用可再生能源生成化合物,在需要能源时进行化合物分解,再以电力形式提供能源。氢作为可再生能源的载体在能源领域有重要作用,但由于其储存和运输成本较高,一般不用于长期储存。目前对氢的使用途径主要有两种:一种是碳化学,用于合成甲醇^[5]和柴油^[6]等液体燃料或用于甲烷生产的气体燃料^[7];另一种是用于合成氨(NH_3)的无碳化学^[8],该过程获得的 NH_3 生产和消耗均不排放 CO_2 ^[9-10],被称为绿氨。图1为一些替代燃料的体积能量

密度和质量能量密度^[11-13],其中 NH_3 的能量密度仅次于液化石油气(LPG)和汽油。但 NH_3 在以化学形式回收能量方面更具优势,输入相同能量的情况下,以 NH_3 的形式储存能量的容量更大。此外, NH_3 是全球产量第二大的工业化学品,2021年全球产量约为 1.5×10^8 t^[14],被广泛用作农业中氮的肥料前体^[15]。目前,约有1.6%的化石燃料被用于全球范围内的 NH_3 生产,占全球工业 CO_2 排放总量的近11%。

综上所述, NH_3 可作为可再生能源长期储存的理想介质,利用风、光等可再生能源制取 NH_3 的过程称为可再生能源电制氢合成氨(RePtA),未来合成氨市场将进一步从传统合成氨向绿氨转移。李育磊等^[16]提出中国已具备发展绿氢合成氨产业的基础条件,应尽快制定详细的绿氢合成氨产业发展实施路线图。吉旭等^[17]指出可再生能源波动条件下的合成 NH_3 工艺流程优化和柔性调控技术是RePtA生产过程的关键技术。

收稿日期:2023-11-07 修回日期:2024-02-28 网络出版日期:2024-06-05

基金项目:国家重点研发计划项目(2021YFB4000500);国家自然科学基金项目(22108178);四川省重点研发项目(2022DYXJXJ01-LH);中央高校基本科研业务费专项资金(2021CDDZ-01-SCU)

作者简介:刘婷婷(1998-),女,硕士。研究方向:过程系统工程。E-mail: sculiutingting@163.com

*通信作者:周利,副教授, E-mail: cheli@scu.edu.cn

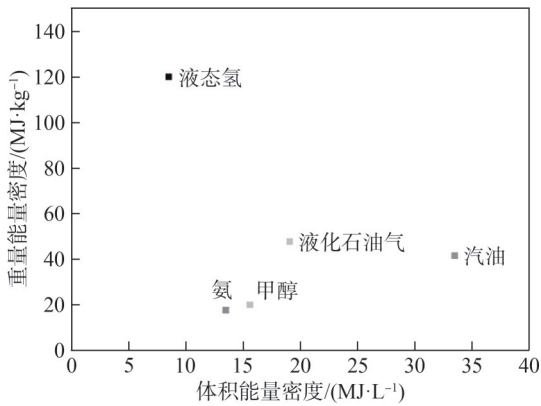


图1 某些替代燃料的体积和重量能量密度对比^[11-13]

Fig. 1 Volumetric and gravimetric energy densities of some alternative fuels^[11-13]

就成本而言,目前RePtA生产工艺的成本仍高于传统合成氨,因此,如何降低生产成本成为研究重点。Hasan等^[18]开发了一种利用风能和太阳能生产NH₃和电力的综合工艺,发现仅使用风能的能源效率和能效比分别为75.8%和73.6%,远高于仅使用太阳能光伏的能源效率和能效比。Osman等^[19]利用聚光太阳能光伏探索了高日照地区一体化NH₃工厂的设计、模拟和优化。优化后的工厂能源效率达到36.3%,NH₃生产的平准化成本为5 165元/t。Demirhan等^[20]利用全局优化框架,研究了原料类型、价格以及合成NH₃的可用性对H₂回收的影响,通过经济和环境分析,寻找最佳的工艺拓扑结构。Zhang等^[21]比较了生物质气化制NH₃(BTA)、蒸汽甲烷重整制NH₃(MTA)和RePtA的平准化成本,在这3种方案中,RePtA的能源效率为74%,高于其他方案;在成本方面,由于电解槽堆栈和电力成本较高,RePtA的成本远高于BTA和MTA。Yoshida等^[22]比较了铁基和钨基催化剂对NH₃生产规模的影响。Ishaq等^[23]提出了一种两级反应器结构,分析了压力和温度对NH₃生产的影响,实现了61.1%的能源效率(基于低热值)和65.5%的能效比。Sánchez等^[24]对比了具有直接和间接换热的三床层反应器配置。

上述研究中所构建的数学模型多基于特定场景,大部分侧重研究反应器操作压力、入口温度和进料温度对反应的影响,并假定系统的进料流率和过程参数始终保持不变。然而,在实际生产中,风、光等可再生能源的可用性在不同年份、季节、月份和每日的不同时间都会变化,使得其电解产生的H₂流量产生波动,引起合成反应过程中NH₃产量和放热量的变化,导致反应热平衡和动力学平衡失稳,最终可能使反应产物减少甚至停止反应,造成严重后果。为了增强绿氨生产的鲁棒性,降低不确定因素对绿氨生产过程的影响,考虑采用随机规划理论来解决不确定条件下的反应优化问题。

针对上述情况,本文提出一种基于动力学和热力学原理的建模框架,以综合应对反应器入口气体流量的不稳定性对NH₃合成反应的影响。通过对反应器进行多稳态设计,使系统在多个稳态条件下均能实现技术经济指标的优化。该框架耦合了碱性电解水制氢、合成氨反应及氨冷分离等过程模型,用于计算RePtA生产过程所涉及的各个过程变量。在满足合成反应发生的前提下,采用2阶段随机规划建模,对绿氨反应器进行优化设计,以确保在不确定的运行参数范围内系统的可行性和最优性。此模型的主要目标是提高反应器在变负荷工况下的适应能力,降低NH₃的平准化成本,同时确保生产过程的鲁棒性。这一方法不仅能够有效应对不确定性因素带来的挑战,还能够综合考虑多个稳态条件下的优化,从而提高绿氨生产系统的稳健性和效率。

1 问题描述

图2为Haber-Bosch法生产绿NH₃的流程,该生产过程所用设备包括电解槽、空分设备、储罐和压缩装置、合成氨反应器、换热器、分离器和储NH₃装置。该过程的新鲜进料主要来自电解产生的H₂和空气分离获得的N₂及少量Ar。这些气体按化学计量比混合后经多级压缩机压缩至指定压力,然后被送入Haber-Bosch合成回路。合成NH₃反应会大量放热,且由于热力学限制,该过程的单程转化率较低。对离开反应器的气体进行氨冷分离,在此过程中冷凝、分离和存储NH₃,反应物则被回收利用。合成回路中的惰性气体(Ar)浓度较低,通过从循环回路吹扫尾气来维持合成回路中较低的惰性气体浓度。

可再生能源的间歇波动特性间接导致了合成氨反应器的进料流量不稳定,影响Haber-Bosch过程的最优运行。为了增强RePtA过程的鲁棒性,同时增大能源效率、降低吨氨能耗,考虑对合成氨反应器进行设计优化。因此,本研究的优化问题可以定义为:假设进料温度和压力恒定,对于波动的进料流量和进料组成,以氨的平准化成本(L_{COA})为优化目标设计能够适应变负荷工况的合成氨反应器。

二阶段随机规划方法可以处理集成问题中的不确定性^[25],本研究的核心思想是以多工况运行的鲁棒性为目标设计优化合成氨反应器。在随机规划模型中,第一阶段确定反应器拓扑结构,涉及换热器的传热面积配置、反应器各床层体积及管道的连接;第二阶段根据不确定性参数优化生产过程,计算各场景下循环流股与尾气排放量、进入各换热器的流股流量等过程参数。从成本的角度来看,第一阶段的决策与资本成本相关,第二阶段的决策与多种操作场景下的

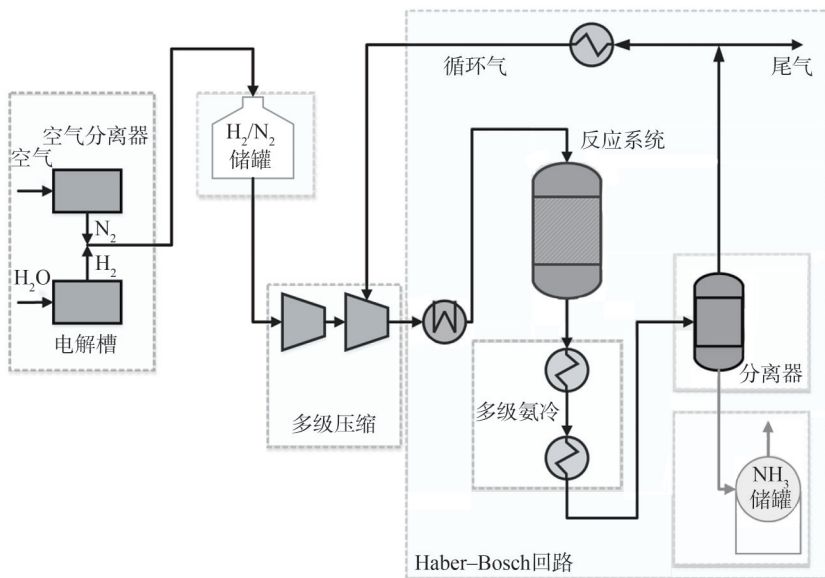


图 2 基于 Haber-Bosch 回路的 RePtA 工艺流程框图

Fig. 2 Block flow diagram of a RePtA process based on a Haber-Bosch loop

运营成本相关。

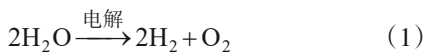
此外,为了降低求解难度,提高求解速率,参考 Cheema 等^[26]工作考虑以下简化:

- 1) 催化剂表面浓度、温度和气体体积相等,径向的热梯度和浓度梯度可以忽略不计;
- 2) 采用拟均相模型,并且忽略设备和管道的热损失和压力损失;
- 3) 混合过程假定为理想的和瞬时的,混合成分的相互作用可以忽略不计。

2 绿氨流程优化的数学模型

2.1 电解水制氢

在可再生能源电制氢合成氨过程中,首先利用电解水产生 H₂ 作为短期能源储存介质。在电解槽内,首先生成带有水的 H₂ 和 O₂, 随后将 H₂ 流引入脱氧反应器以去除微量 O₂, 并使用沸石进行最终脱水^[27]。电解过程消耗了超过 RePtA 过程 90% 的能量^[28], 目前从电能中产生 H₂ 的商业方法主要有两种:碱性电解和质子交换膜电解。尽管这两种装置都能够产生高纯度的 H₂ 产品,但碱性电解槽的负载范围较高,一些碱性电解槽可在 20%~100% 的负载范围内运行,因此在商业应用领域,碱性电解装置更成熟^[29]。本研究采用碱性电解槽,式(1)为其中发生的反应:



Sánchez^[30]提出了一个碱性水电解厂的 Aspen Plus 模型,使用半经验方程描述了电压电池、法拉第效率以及气体纯度与电流密度之间的关系。电解过程的产氢量与法拉第效率有关,具体见式(2)~(3):

$$\eta_{\text{far},s} = \left(\frac{i_s^2}{f_{11} + f_{12} + i_s^2} \right) \times (f_{21} + f_{22} \times T_{\text{stack}}), \forall s \in S \quad (2)$$

$$m_{\text{H}_2, \text{prod}, s} = \eta_{\text{far}, s} \times \frac{i_s}{z \times F_{\text{ar}}} \times N \times 2.016 \times 3.6, \forall s \in S \quad (3)$$

式(2)~(3)中,下标 *s* 代表不同场景, *S* 为场景集合, *m*_{H₂,prod} 为电解过程的产氢量, *η*_{far} 为法拉第效率, *i*_{*s*} 为法拉第电流密度, *f*₁₁, *f*₁₂, *f*₂₁, *f*₂₂ 为法拉第效率常数, *T*_{stack} 为电池工作温度, *z* 为单个离子或分子转移的电子数, *F*_{ar} 为法拉第常数, *N* 为电解槽的小室数。

2.2 压缩

由于合成反应需要在高温高压条件下进行,经过干燥和除杂处理的新鲜 H₂ 和 N₂, 需通过多级压缩机压缩至指定压力。压缩机系统通过消耗大量电能来提升气体流股压力,以满足各单元的工艺要求,式(4)~(6)为其进出口质量及组分平衡方程。对于压缩机来说,各流股的流量、组成以及进出口压力都是需要确定的变量。为了简化计算,将压缩机的进出口压力设定为恒定值,以保持气体流量和组分纯度不变。压缩机的耗电量取决于流股流量 *F*_{cp,*s*}ⁱⁿ、进出口压力比值以及装置效率 *η*_{cp}, 详见式(7)。

$$F_{\text{cp},s}^{\text{in}} = F_{\text{H}_2, \text{prod}, s} + F_{\text{N}_2, \text{prod}, s} + F_{\text{Ar}, \text{prod}, s}, \forall s \in S \quad (4)$$

$$F_{\text{cp},c,s}^{\text{in}} = F_{\text{cp},s}^{\text{in}} Y_{\text{cp},c,s}^{\text{in}}, \forall s \in S, \forall c \in C \quad (5)$$

$$Y_{\text{cp},c,s}^{\text{in}} = Y_{\text{cp},c,s}^{\text{out}}, \forall s \in S, \forall c \in C \quad (6)$$

$$P_{\text{cp},s}^{\text{W}} = F_{\text{cp},s}^{\text{in}} \frac{C_p T}{\eta_{\text{cp}}} \left(\left(\frac{P_{\text{cp},s}^{\text{out}}}{P_{\text{cp},s}^{\text{in}}} \right)^{\frac{\gamma_{\text{cp}} - 1}{\gamma_{\text{cp}}}} - 1 \right) \times \frac{\rho_{0,\text{cp}}}{\rho_{\text{cp}}}, \quad \forall s \in S \quad (7)$$

式(4)~(7)中, *F* 为流股流量, *Y* 为流股组成, *P*_{cp}^W 为压缩机功耗, *C_p* 为等压热容, *T* 为压缩机内气体温度, *η*

为压缩机效率, P 为气体压力, ρ 为气体密度, ρ_0 为标况下气体密度, 下标 prod 表示产物, 下标 c 表示气体组分, 下标 cp 表示压缩机, C 为组分集合。

2.3 反应器回路

达到指定压力的合成原料气和从氨冷分离器循环的流股一起进入合成回路加热, 在合成氨反应器系统中, 合成反应高度放热且受平衡驱动, 因此可以在自热合成反应器系统中进行。反应器入口和出口的温度条件可通过入口和出口流之间的热交换来管理。

反应器要求苛刻, 从动力学角度来看, 高压和低温有利于提高平衡 NH_3 浓度; 但从热力学角度来看, 提高温度有利于提高反应速率, 因此, 存在最佳的反应温度。如果入口流股未被充分加热, 反应速率将下降, 并可能导致出口温度降低, 从而进一步降低入口温度, 最终可能导致反应完全停止。如果入口流股温度过高, 可能导致催化剂高温失活, 最终使反应无法进行。因此, 要确定不同负荷下换热器的换热量, 对 NH_3 合成回路中的冷热流股进行分析非常重要, 也是本工作的重点。通过增加换热器与反应床层之间的拓扑连接, 并最终确定拓扑结构, 实现反应器自热操作^[31], 对于实现节能工艺和独立的能源制 NH_3 过程意义重大。图 3 为合成氨反应器超结构。为了对合成氨反应器系统进行分析, 将其分为 3 个子系统: 催化剂床层、混合器和换热器, 这些子系统之间所有可能的拓扑连接构成了反应器超结构, 它可以捕获丰富的网络特征, 从而促进反应器拓扑结构的优化^[32]。

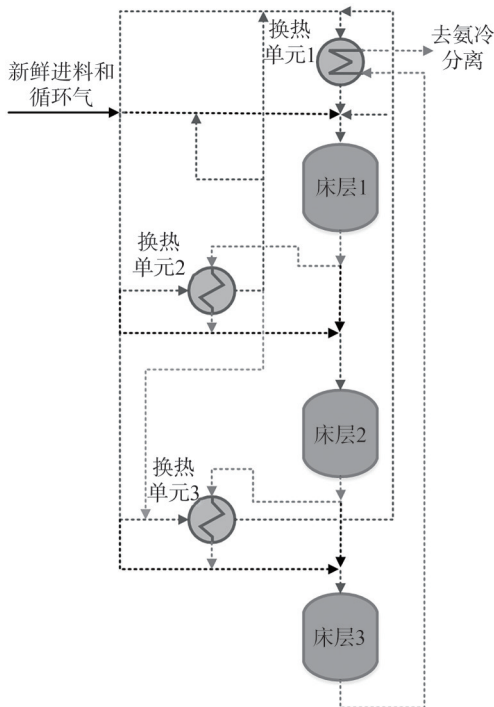


图 3 合成氨反应器超结构

Fig. 3 Structure of ammonia reactor

2.3.1 合成氨反应

合成氨反应发生在催化剂表面, 在其上 N_2 和 H_2 反应生成 NH_3 , 同时放出大量热量。反应器核心为等压绝热催化剂床层, 选用尺寸为 $1.5 \sim 3.0 \text{ mm}$ 的高热导率和高效率^[33]的精细还原磁铁矿 Fe_3O_4 微粒作为合成氨催化剂。计算 NH_3 生成速率时, 不考虑催化剂颗粒内的校正系数和温度梯度, 仅考虑流动气体和催化剂之间质量传递和热传递的对流驱动力。假设反应器绝热并且忽略压降^[34]。床层 1 的入口流股 $F_{1,c,s}^{\text{in}}$ 为部分新鲜进料 $F_{\text{cp},b,c,s}^{\text{in}}$ 和循环气 $F_{b,c,s}^{\text{re}}$ 的混合流股, 床层 2 和床层 3 的入口流股来源 $F_{b-1,c,s}^{\text{in}}$ 。在此基础上还有上一个床层的入口流股气体 $F_{b-1,c,s}^{\text{out}}$ 催化剂床层的稳态 1 维拟均相物质和能量平衡方程如式(8)~(14)所示:

$$F_{1,c,s}^{\text{in}} = F_{1,\text{cp},c,s}^{\text{in}} + F_{1,c,s}^{\text{re}}, \forall s \in S, \forall c \in C \quad (8)$$

$$F_{b,c,s}^{\text{in}} = F_{b-1,c,s}^{\text{out}} + F_{b,c,s}^{\text{re}} + F_{\text{cp},b,c,s}^{\text{in}}, \forall s \in S, \forall c \in C, b=2,3 \quad (9)$$

$$x_{\text{H}_2,b,s} = \frac{3G_{\text{NH}_3,b,s}}{2F_{b,\text{N}_2,s}^{\text{in}}}, \forall s \in S, \forall b \in B \quad (10)$$

$$x_{\text{N}_2,b,s} = \frac{G_{\text{NH}_3,b,s}}{2F_{b,\text{N}_2,s}^{\text{in}}}, \forall s \in S, \forall b \in B \quad (11)$$

$$F_{b,c,s}^{\text{out}} = F_{b,c,s}^{\text{in}}(1 - x_{c,b,s}), \forall s \in S, \forall b \in B, c \in \{\text{H}_2, \text{N}_2\} \quad (12)$$

$$F_{b,c,s}^{\text{in}} = F_{b,c,s}^{\text{out}} + G_{\text{NH}_3,b,s}, \forall s \in S, \forall b \in B, c = \text{NH}_3 \quad (13)$$

$$F_{b,c,s}^{\text{in}} = F_{b,c,s}^{\text{out}}, \forall s \in S, \forall b \in B, c = \text{Ar} \quad (14)$$

式(8)~(14)中, 下标 b 为反应器床层, B 为床层集合, x 为转化率, G_{NH_3} 为床层中的 NH_3 产量。

反应放出的热量 $\Delta H_{b,s}$ 会使反应床层迅速升温, 温升为 $\Delta T_{b,s}$, 放热量与温度 $T_{b,s}^{\text{in}}$ 、压力 $P_{b,s}^{\text{in}}$ 有关, 如式(15)所示^[35]:

$$\Delta H_{b,s} = 4.184 \times \left(-\frac{846.609}{T_{b,s}^{\text{in}}} + \frac{459.734 \times 10^6}{(T_{b,s}^{\text{in}})^3} + 0.54526 \right) \times \\ P_{b,s}^{\text{in}} - 5.3468 T_{b,s}^{\text{in}} - 0.2525 \times 10^{-3} (T_{b,s}^{\text{in}})^2 + \\ 1.69167 \times 10^{-6} \times (T_{b,s}^{\text{in}})^3 - 9157.09, \forall s \in S, \forall b \in B \quad (15)$$

$$-\Delta H_{b,s} G_{\text{NH}_3,b,s} = \sum_c (F_{b,s}^{\text{in}} C_{p,c}) \Delta T_{b,s}, \\ \forall s \in S, \forall b \in B, \forall c \in C \quad (16)$$

$$\Delta T_{b,s} = T_{b,s}^{\text{out}} - T_{b,s}^{\text{in}}, \forall s \in S, \forall b \in B \quad (17)$$

反应速率由 Dyson 和 Simon 提出的 Temkin-Pyzhev 动力学方程描述^[33], 见式(18)。与温度相关的正、逆反应速率常数 k_1 、 k_2 计算方程如式(19)、(20)所示。反应器的大小 V_{reactor} 与反应过程所需的催化剂用量 V_{cat} 有关(式(21))。计算出反应速率 r_{NH_3} 后, 可以利用式(22)中给出的产品 NH_3 、流量 G_{NH_3} 和反应速率 r_{NH_3} 来计算反应器的体积。

$$r_{\text{NH}_3, b, s} = 2F_{\text{ar}} \times \left(k_{1, b, s} \frac{P_{\text{N}_2, s} P_{\text{H}_2, s}^3}{P_{\text{NH}_3, s}} - k_{2, b, s} \frac{P_{\text{NH}_3, s}}{P_{\text{H}_2, s}^{1.5}} \right), \quad \forall s \in S, \forall b \in B \quad (18)$$

$$k_{1, b, s} = 1.79 \times 10^4 \exp\left(\frac{-87090}{RT_{b, s}}\right), \quad \forall s \in S, \forall b \in B \quad (19)$$

$$k_{2, b, s} = 2.75 \times 10^{16} \exp\left(\frac{-198464}{RT_{b, s}}\right), \quad \forall s \in S, \forall b \in B \quad (20)$$

$$V_{\text{reactor}, b, s} = \frac{V_{\text{cat}, b, s}}{0.7}, \quad \forall s \in S, \forall b \in B \quad (21)$$

$$V_{\text{cat}, b, s} = \frac{G_{\text{NH}_3, b, s}}{r_{\text{NH}_3, b, s}}, \quad \forall s \in S, \forall b \in B \quad (22)$$

式(21)中, 0.7为有效系数, 是衡量催化剂使用效率的无量纲常数。

2.3.2 换热过程

使用绝热管壳式换热器, 换热过程中冷流股通过换热器的壳程, 热流股通过换热器的管程^[26]。在换热过程中, 不涉及化学反应、质量转移和冷凝过程。基于给定的假设, 换热器能量平衡可由式(23)来描述。对于反应器系统中的换热器, 由于其传热面积有限, 要保证冷热流股之间充分传热, 需设置最小温差。通常实际最小温差在10~20 K之间^[36]。在本案例中, 换热器最小温差设置为20 K。式(24)描述了换热面积 A 与换热量之间的关系, 式(25)为换热过程对数传热温差 ΔT_m 的计算方式。

$$\sum_c (F_{\text{cold}, b, c, s}^{\text{in}} C_{P, c}) \times (T_{\text{cold}, b, s}^{\text{out}} - T_{\text{cold}, b, s}^{\text{in}}) = \sum_c (F_{\text{hot}, b, c, s}^{\text{in}} C_{P, c}) \times (T_{\text{hot}, b, s}^{\text{in}} - T_{\text{hot}, b, s}^{\text{out}}), \quad \forall s \in S, \forall b \in B, \forall c \in C \quad (23)$$

$$A_{b, s} = \frac{\sum_c (F_{\text{cold}, b, c, s}^{\text{in}} C_{P, c}) \times (T_{\text{cold}, b, s}^{\text{out}} - T_{\text{cold}, b, s}^{\text{in}})}{K \Delta T_{m, b, s}}, \quad \forall s \in S, \forall b \in B, \forall c \in C \quad (24)$$

$$\Delta T_{m, b, s} = \frac{(T_{\text{hot}, b, s}^{\text{in}} - T_{\text{cold}, b, s}^{\text{out}}) - (T_{\text{hot}, b, s}^{\text{out}} - T_{\text{cold}, b, s}^{\text{in}})}{\ln\left(\frac{T_{\text{hot}, b, s}^{\text{in}} - T_{\text{cold}, b, s}^{\text{out}}}{T_{\text{hot}, b, s}^{\text{out}} - T_{\text{cold}, b, s}^{\text{in}}}\right)}, \quad \forall s \in S, \forall b \in B \quad (25)$$

2.3.3 混合过程

对于混合过程, 假定混合成分之间的相互作用忽略不计, 可视为等压条件, 并引入了理想和瞬时混合假设^[37], 同时忽略热损耗, 因此假定反应器为全混流绝热反应器。混合器进出口的流量 F 与热量均不发生改变, 则混合器的模型由稳态物质和能量平衡式(26)~(27)描述:

$$\sum_c F_{\text{mix}, c, s}^{\text{in}} = \sum_c F_{\text{mix}, c, s}^{\text{out}}, \quad \forall s \in S, \forall c \in C \quad (26)$$

$$\sum_c (F_{\text{mix}, c, s}^{\text{in}} C_{P, c}) \times T_{\text{mix}, s}^{\text{in}} = \sum_c (F_{\text{mix}, c, s}^{\text{out}} C_{P, c}) \times T_{\text{mix}, s}^{\text{out}}, \quad \forall s \in S, \forall c \in C \quad (27)$$

2.4 氨冷

来自反应器出口的 H_2 、 N_2 、 Ar 、 NH_3 混合物料被送至氨冷单元冷却后进行气液分离, 分离后的气体组成 $Y_{c, s}^{\text{vap}}$ 、液体组成 $Y_{c, s}^{\text{liq}}$ 可通过气液相平衡常数 K 进行计算^[38], 如式(28)所示。式(29)~(32)为氨冷分离过程总的质量和组分平衡方程。

$$Y_{c, s}^{\text{vap}} = K_c Y_{c, s}^{\text{liq}}, \quad \forall s \in S, \forall c \in C \quad (28)$$

$$F_{3, c, s}^{\text{out}} = F_{c, s}^{\text{vap}} Y_{c, s}^{\text{vap}} + F_{c, s}^{\text{liq}} Y_{c, s}^{\text{liq}}, \quad \forall s \in S, \forall c \in C \quad (29)$$

$$F_{c, s}^{\text{vap}} = F_{c, s}^{\text{re}} + F_{c, s}^{\text{purge}}, \quad \forall s \in S, \forall c \in C \quad (30)$$

$$\sum_c Y_{c, s}^{\text{vap}} = 1, \quad \forall s \in S, \forall c \in C \quad (31)$$

$$\sum_c Y_{c, s}^{\text{liq}} = 1, \quad \forall s \in S, \forall c \in C \quad (32)$$

2.5 逻辑约束

为确保模型的准确性, 同时满足产品 NH_3 的质量和性能要求, 需要在模型中引入一些逻辑约束。式(33)表示在所有场景下, 每股气流中各组分的纯度 Y_c 之和为1。为确保合成氨反应催化剂起活且催化剂未在高温下失活, 在式(34)~(35)给出了催化剂床层进、出口温度 T_b^{in} 、 T_b^{out} 的上下限约束。式(36)表示产品氨 $Y_{\text{NH}_3}^{\text{liq}}$ 的上下限约束。

$$\sum_c Y_{c, s} = 1, \quad \forall c \in C, \forall s \in S \quad (33)$$

$$T_{b, s}^{\text{in}, L} \leq T_{b, s}^{\text{in}} \leq T_{b, s}^{\text{in}, U}, \quad \forall s \in S, \forall b \in B \quad (34)$$

$$T_{b, s}^{\text{out}, L} \leq T_{b, s}^{\text{out}} \leq T_{b, s}^{\text{out}, U}, \quad \forall s \in S, \forall b \in B \quad (35)$$

$$Y_{\text{NH}_3, s}^{\text{liq}, L} \leq Y_{\text{NH}_3, s}^{\text{liq}} \leq Y_{\text{NH}_3, s}^{\text{liq}, U}, \quad \forall s \in S \quad (36)$$

2.6 目标函数

L_{COA} 是比较不同 RePtA 生产方法的有效指标, 可以平衡不同解决方案之间的资本成本(C_{APEX})和运营成本(O_{PEX}), 以确保找到降低成本的最优方案。本文采用 L_{COA} 作为模型的目标函数, 其计算方法如式(37)所示。其中, C_{APEX} 涉及项目生命周期内设备和催化剂的总投资成本, 包括电解槽、反应器、压缩机等的年度投资费用, 与操作场景无关, 属于第1阶段的决策变量; m_{NH_3} 为生产的 NH_3 质量。使用折旧率 A_{CCR} 可以确定每年的资本费用, 计算方式如式(38)所示, 其中, a 为利率, n 为第 n 年的折旧率。 O_{PEX} 综合考虑了多场景下电解槽和压缩机的电年度消耗费用, 涉及受不确定性参数影响的第2阶段操纵变量。

$$L_{\text{COA}} = \frac{C_{\text{APEX}} \times A_{\text{CCR}} + O_{\text{PEX}}}{m_{\text{NH}_3}} \quad (37)$$

$$A_{\text{CCR}} = \frac{a(1+a)^n}{(1+a)^n - 1} \quad (38)$$

对于资本成本 C_{APEX} 的计算,使用 Turton 提出的设备模块成本法^[39],如式(39)所示,其中, F_{ob} 为基本条件下设备的购买成本,通常表示由碳钢制成的设备在常压下运行时的设备成本,下标 e 表示设备。式(40)为设备成本的计算方法, b_m 为考虑工作环境的个体设备模块的成本, F_{bm} 表示个体模块成本因子,是相对于基本运行条件下,个体模块建造时各项成本基于设备的建造材料、结构和运行压力的乘数因子。并使用化工设备经济成本指数 C_{EPCI} 来计算通货膨胀系数,该过程中使用的成本系数 K_1 、 K_2 、 K_3 如表 1 所示。

表 1 本文使用的成本系数及个体模块成本因子

Tab. 1 Cost parameters used in this study

设备	K_1	K_2	K_3	F_{bm}
压缩机	2.290	1.360	-0.103	5.80
换热器	4.831	-0.851	0.319	8.56
反应器	3.497	0.449	0.107	118.18
往复泵	3.870	0.316	0.122	3.92

$$\lg F_{ob, e} = K_{1, e} + K_{2, e} \lg S_e + [K_{3, e} \lg S_e]^2, \forall e \in E \quad (39)$$

$$b_{m, e} = F_{ob, e} \times F_{bm, e} \times \frac{C_{EPCI}}{C_{EPCI, base}}, \forall e \in E \quad (40)$$

$$C_{APEX} = \sum_e b_{m, e} \quad (41)$$

O_{PEX} 综合考虑了多场景下氢公用工程的年操作费用 (C_{H_2})、氮公用工程的年操作费用 (C_{N_2})、压缩机的电年度消耗费用 (C_{elec}), 涉及受不确定性参数影响的第 2 阶段操纵变量, 如式(42)~(45)所示:

$$O_{PEX} = C_{H_2} + C_{N_2} + C_{elec} \quad (42)$$

$$C_{H_2} = \sum_s tF_{cp, H_2, s}^{in} e_{H_2} P_{rob, s} \quad (43)$$

$$C_{N_2} = \sum_s tF_{cp, N_2, s}^{in} e_{N_2} P_{rob, s} \quad (44)$$

$$C_{elec} = \sum_s tP_s^w e_{elec} P_{rob, s} \quad (45)$$

能源效率的计算基于生产的 NH_3 和供应的 H_2 的低位热值 L 和质量流率 m , 以及供应给系统和系统消耗的热量和功^[19,40], 如式(46)所示:

$$\eta_{en} = \sum_s \left(\frac{L_{NH_3} \times m_{NH_3, s} + \Delta W_s^- + \Delta Q_s^-}{L_{H_2} \times m_{H_2, s} + \Delta W_s^+ + \Delta Q_s^+} \times P_{rob, s} \right) \quad (46)$$

式中: ΔW 和 ΔQ 分别为系统的机械功和热功率的净平衡, 由等式(47)~(50)定义; 上标-和+指生产过程的净生产(-)或消耗(+). 由于能源平衡取决于设备和由优化算法选择的操作条件, 因此该函数适用于任何得到的解。

$$\Delta W_s = \sum W_s^{in} - \sum W_s^{out}, \forall s \in S \quad (47)$$

如果 $\Delta W_s > 0$, 那么 $\Delta W_s^+ = \Delta W_s, \Delta W_s^- = 0$; 反之, 如果 $\Delta W_s < 0$, 那么 $\Delta W_s^+ = 0, \Delta W_s^- = \Delta W_s$.

$$\Delta Q_s = \sum Q_{heat, s} - \sum Q_{cool, s}, \forall s \in S \quad (48)$$

如果 $\Delta Q > 0$, 那么 $\Delta Q^+ = \Delta Q, \Delta Q^- = 0$; 反之, 如果 $\Delta Q < 0$, 那么 $\Delta Q^+ = 0, \Delta Q^- = \Delta Q$.

$$Q_{loss, s} = -\Delta Q_s^-, \forall s \in S \quad (49)$$

在 RePtA 合成过程中, $\Delta W > 0, \Delta Q < 0$, 因此式(46)简化为:

$$\eta_{en, s} = \frac{L_{NH_3} \times m_{NH_3, s} + \Delta Q_s^-}{L_{H_2} \times m_{H_2, s} + \Delta W_s^+}, \forall s \in S \quad (50)$$

3 案例研究

3.1 案例描述

以一个现有的 RePtA 绝热式冷激反应器改造设计和操作优化为例, 说明所提出方法的有效性和适用性。整合内蒙古某地不同时间段的历史风力和光伏发电数据, 分析数据离散程度, 得到 8 个经典的场景, 包括高负荷以及低负荷情况, 考虑了风光发电过程中最频繁以及最极端的场景。根据可再生能源发电量计算电解产生的 H_2 流量、变压吸附的 N_2 流量, 参考文献[41-42]中数据, 得到与 N_2 流量成一定比例的惰性气体流量, 这三者组成了表 2 中不同场景的新鲜进料数据。参考工业实际, 设置进口原料气温度为 313.15 K, 未反应气体的循环流股温度为 218.15 K, 压力为 1.3579×10^7 Pa。

表 2 各场景下的新鲜进料数据

Tab. 2 Fresh feed data for each scenario

场景编号	进料流量/($kmol \cdot h^{-1}$)			发生概率
	H_2	N_2	Ar	
场景 1	930	310	8.8	0.15
场景 2	837	279	8.0	0.20
场景 3	744	248	7.0	0.10
场景 4	652	217	6.2	0.30
场景 5	558	186	5.3	0.10
场景 6	465	155	4.4	0.06
场景 7	372	124	3.5	0.05
场景 8	279	93	2.7	0.04

3.2 反应器拓扑结构优化

目前工业合成氨通常使用绝热式冷激反应器 (AQCR), 本文使用的 AQCR 反应模型如图 4 所示, 该反应器具有 3 个反应床层和 1 个换热单元。这种反应器将部分进料与高温反应物混合, 以直接混合换热的方式降低反应物的温度。然而, 并非所有进料都完全通过所有催化剂床层, 导致停留时间较短, 反应物转化率相对较低。为了解决这个问题, 可使用绝热间接冷却反应器

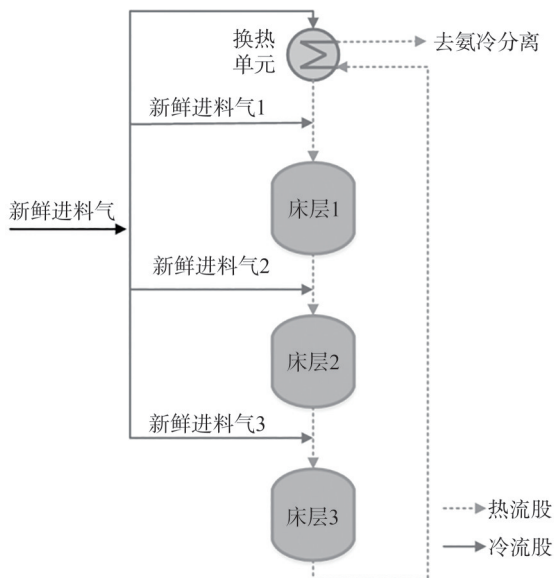


图4 AQCR模型
Fig. 4 AQCR model

(AICR),在AICR中,通过换热器对高温气体进行冷却,所有工艺进料通过3个催化剂床层,因此AICR配置的单程转化率更高^[22]。在Cheema等^[41]的研究中,与AQCR相比,AICR能够实现更高的NH₃产量,产量提高了8.5%。

以发生概率最大的场景4为基准,对自热AICR反应器的拓扑结构(图3)进行了优化。将反应器拓扑结构集成到包含电解水制氢、氨冷分离的非线性规划模型^[42]中,利用GAMS软件求解。为了保证求得解是全局最优解,选择BARON^[43]作为该案例的求解器。同时将场景4代入AQCR中获得运行结果。

优化前后的反应器运行结果如表3所示,其中, F_{b1} 、 F_{b2} 、 F_{b3} 分别表示催化剂床层1、2、3的进口流量, T_{b1} 、 T_{b2} 、 T_{b3} 分别表示催化剂床层1、2、3的进口气体温度。由于换热器HE2换热热量限制,AICR床层2的进口温度较AQCR高,而床层3的进口流股流量更低,主要是因为此时AICR的反应程度更高。

表3 反应器运行结果

Tab. 3 Operating results of the reactor

反应器	$F_{b1}/(\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1})$	T_{b1}/K	$F_{b2}/(\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1})$	T_{b2}/K	$F_{b3}/(\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1})$	T_{b3}/K	$G_{\text{NH}_3}/(\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1})$
AQCR	1 584	623	2 071	623	2 680	623	367.6
AICR	2 911	623	2 721	652	2 600	623	433.6

图5为在该场景下优化后的反应器拓扑结构。与图3对比发现,反应器进口流股都会经过换热器加热,混合后通过催化剂床层1,所有进料气体经过全部催化剂床层,停留时间较AQCR长,反应物转化率更高。

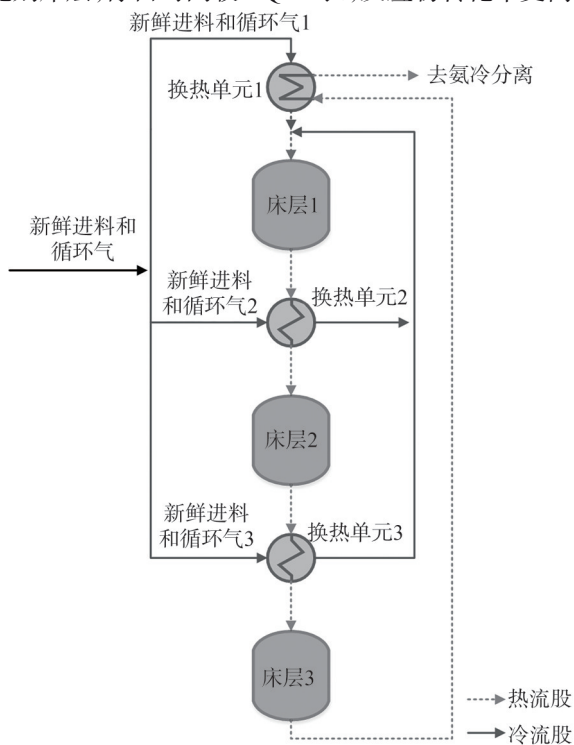


图5 AICR模型
Fig. 5 AICR model

图6为两个反应器的操作线对比,由于合成氨反应放热,因此催化剂床层温度随着其中反应物的转化而升高。受限于床层体积,反应未达到平衡曲线,始终位于平衡线下方。且反应物在3个床层的最终温度呈逐渐降低的趋势,主要是因为随着反应的进行,反应速率逐渐降低。在有限的反应器体积内,反应量减少,导致最终温度降低。总体而言,设计的自热AICR转化率较AQCR更高。

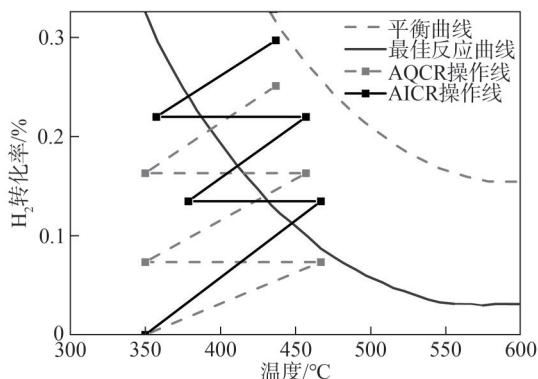


图6 AQCR与AICR操作线对比

Fig. 6 Comparison chart of AQCR and AICR

AQCR与AICR催化床层内温度变化如图7所示。合成氨反应为放热反应,因此每个床层的温度均呈上升趋势。由于受到催化剂高温失活的限制,AQCR与AICR的床层1和床层2最终温度相等。与床层1、2相

比,床层3的最终温度相对较低,主要是受到平衡温度的限制。AQCR与AICR床层1和床层3的流股进口温度都相等,即催化剂的起活温度相等。在床层2中,AICR进口流股的降温是通过与进反应器的冷流股进行换热来实现的。AICR换热器的换热面积和流股换热热量有限,因此其床层2进口气体温度高于AQCR。

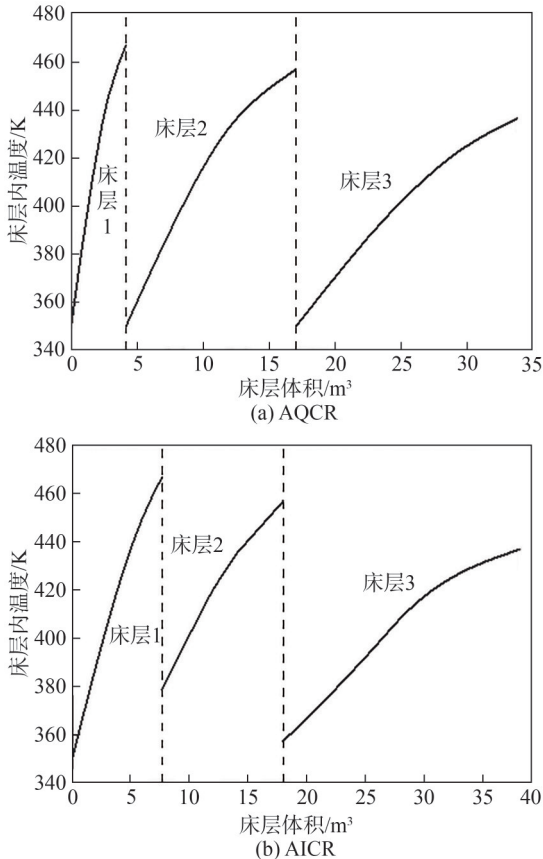


图7 AQCR与AICR床层内温度分布

Fig. 7 Temperature profiles for AQCR and AICR along the catalyst beds

图8为AQCR与AICR催化剂床层内反应物的转化率(全局氢转化率)变化。由于床层1中 NH_3 含量较低,床层1的反应物转化率和温度上升速度远高于床层2和床层3。AICR在床层1的全局转化率较AQCR大,这是因为AICR床层1进料流量更大,导致反应量也更大。AICR床层2的体积较小,主要是由于其平均温度更高,反应速率更快,反应较快达到工业平衡。相比之下,AICR床层3的转化率变化较为缓慢,主要是因为在此阶段AICR的反应程度更高,正向反应的阻力更大,因此反应速率相对更慢,转化率变化也更慢。

AQCR与AICR反应器 NH_3 产量对比如图9所示,AICR与AQCR反应器的配置如表4所示。 $V_1 \sim V_3$ 分别为床层1~3的体积, V_{total} 为床层总体积, S_{he} 为换热器总面积。由床层体积的变化可以看出:催化剂床层体积从床层1到床层3依次增大。这一趋势的主要原因在于合成氨反

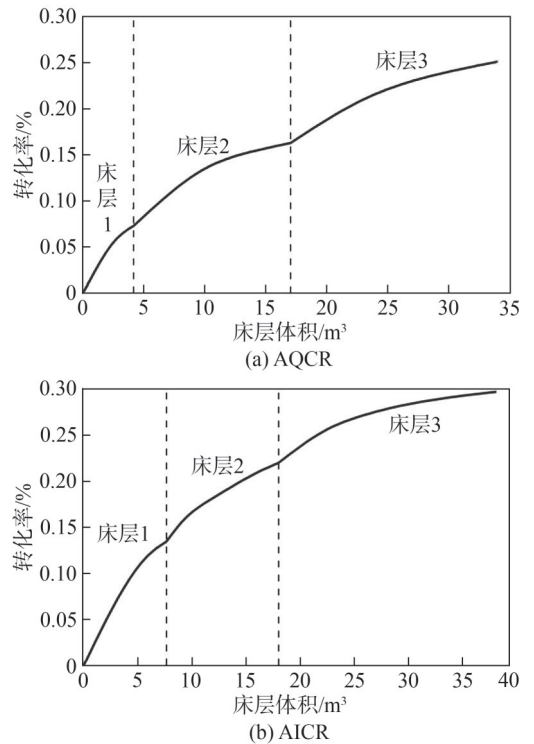


图8 AQCR与AICR床层内转化率分布

Fig. 8 Reactants conversion for AQCR and AICR along the catalyst beds

应为可逆反应,随着反应进行,正反应速率逐渐减慢,而逆反应速率加快,反应正向进行的阻力更大,导致整体反应速率下降,在空速不变且不改变反应器内部构造和压力的情况下,需要通过增加床层体积来延长反应气体停留时间,以保证气体充分反应。在AICR中,反应器床层体积较AQCR增加了 4.3 m^3 。

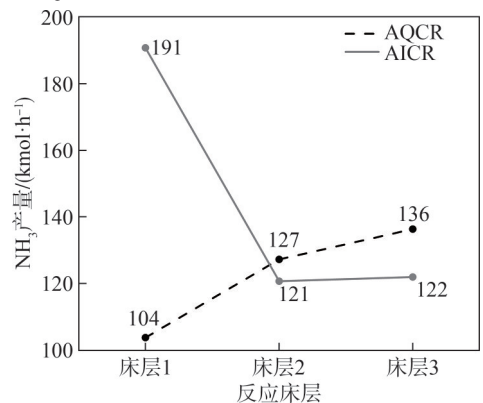


图9 AQCR与AICR反应器 NH_3 产量对比

Fig. 9 Comparison of NH_3 production in AQCR and AICR reactor

表4 AQCR与AICR反应器配置
Tab. 4 AQCR and AICR reactor configuration

反应器	V_1/m^3	V_2/m^3	V_3/m^3	$V_{\text{total}}/\text{m}^3$	S_{he}/m^2
AQCR	4.2	12.9	16.9	34.0	11.7
AICR	7.6	10.4	20.3	38.3	64.5

对于床层 1,由于 AQCR 和 AICR 的进料组成、进料温度和压力相同,认为两反应器在床层 1 的局部转化率相等。由于 AICR 的床层 1 进料流量大于 AQCR,气体与催化剂床层的接触时间减少,需增加催化剂床层体积以延长停留时间,因此 AICR 的床层体积比 AQCR 大。

在床层 2 中,AICR 的进口气体温度比 AQCR 的进口气体温度高,因此 AICR 内反应速率更快。而两个反应器 NH₃ 产量近似相等,因此床层 2 体积的主要决定因素是反应速率,所以 AICR 的体积比 AQCR 的体积小。

在床层 3 中,尽管 AQCR 和 AICR 的进料温度相同,但进料组成不同,AICR 床层的进口流股中原料气组成更少,反应程度更高,反应正向进行的阻力更大,因此反应速率更慢。所以 AICR 的反应器体积更大,以便增加停留时间来达到更高的反应程度。

就换热器面积而言,AICR 反应器仅在床层 1 入口冷流股与床层 3 出口热流股换热,其余位置则是反应器入口冷流股与床层出口热流股的直接混合换热。而在 AQCR 中,每个床层出口热流股都需要通过换热器与反应器入口冷流股进行换热,因此 AQCR 的换热面积较 AICR 更大,增加了 53 m²。

表 5 对比了 AQCR 与 AICR 反应器的成本,从成本的角度来看,催化床层体积的成本远大于换热器成

表 5 AQCR 与 AICR 反应器成本对比

Tab. 5 Comparison of AQCR and AICR reactor costs
元

反应器	换热器成本	催化床层体积成本	总成本
AQCR	165 233	4 280 264	4 445 497
AICR	184 889	4 674 364	4 859 253

表 6 AQCR 与 AICR 反应器模型对比结果

Tab. 6 Comparison results of AQCR and AICR reactor models

反应器模型	$Q_{cool}/(kJ \cdot h^{-1})$	$Q_{heat}/(kJ \cdot h^{-1})$	$\Delta Q/(kJ \cdot h^{-1})$	全局转化率/%	单程转化率/%	能源效率/%	比能耗/(kJ · (kg NH ₃) ⁻¹)	NH ₃ 产量/(kmol · h ⁻¹)
AQCR	3.90 × 10 ⁷	1.36 × 10 ⁷	-2.54 × 10 ⁷	84.70	25.90	68.20	4.07 × 10 ⁶	368
AICR	3.77 × 10 ⁷	8.23 × 10 ⁶	-2.95 × 10 ⁷	99.90	30.60	68.70	3.99 × 10 ⁶	434
相对变化量	-1.30 × 10 ⁶	-5.37 × 10 ⁶	4.07 × 10 ⁶	15.20	4.70	0.50	-76 201	66

$$Q_{cool} = \sum_c F_{b3,c,s}^{out} C_{p,c} \times (T_{hot,b3,s}^{out} - T_{cool,s}), \forall s \in S, \forall c \in C \quad (51)$$

$$Q_{heat} = \sum_c F_{b3,c,s}^{out} C_{p,c} \times (T_s^{rc} - T_{cool,s}), \forall s \in S, \forall c \in C \quad (52)$$

尽管采用上述方法可以针对固定的场景实现最优优化设计,但进料流量波动所带来的影响不容忽视。面对不同的操作情形,进入 AICR 各个换热器的流股流量会限制最佳运行策略的实施。如果进料流量过低,反应放热量无法将原料加热至催化剂起活温度,将导致反应停止;反之,如果进料流量过高,反应放热量随之增多,使得催化剂在高温下失活,同样也会导

致反应停止。因此虽然换热面积增加了 50 m²左右,但相对催化剂床层,换热器增加的成本微不足道。总体而言,本文设计的自热式 AICR 反应器的成本相比 AQCR 增加了约 41 万元。

3.3 结果分析

基于场景 4 的 AQCR 与 AICR 反应器模型对比结果如表 6 所示。与 AQCR 相比,AICR 的 NH₃ 产量增加了 66 kmol/h,增幅为 18%。 Q_{cool} 为将反应器出口流股温度 $T_{hot,b3}^{out}$ 冷却至氨冷分离温度 T_{cool} 所需的冷却量,如式(51)所示。 Q_{heat} 为将循环流股从温度 T_{cool} 加热至指定温度 T^{rc} 所需的加热量,如式(52)所示。 ΔQ 为 Q_{heat} 与 Q_{cool} 的差值。与 AQCR 相比,AICR 的冷却量减少了 3%。主要是由于 AICR 比 AQCR 的出口温度低约 10 K,且反应生成的 NH₃ 更多,流股总流量更低,因此所需的冷却量较少。对 AQCR 而言,由于该反应器需外加热量,因此还需考虑将反应床层 1 的入口气体加热至指定温度所需的热量,AICR 相对 AQCR 热量减少了 39%。造成这种差异的原因是合成氨反应为放热反应,AICR 的 NH₃ 产量更多,相应地,该反应器内放热量也更多,因此其所需的额外热量较 AQCR 少。该过程所需的功主要是将入口新鲜原料气压缩至指定压力的压缩机功耗,在入口新鲜原料气组成和流量相同的情况下,AQCR 与 AICR 的功耗一样。用式(50)计算能源效率,AICR 的 ΔQ 更大、NH₃ 产量也更大,能耗更小,因此设计的 AICR 的能源效率比原 AQCR 更高,吨氨能耗更小,生产每吨 NH₃ 可节约 76 MJ 的能耗,对于年产 5 × 10⁴ t NH₃ 的工厂可节约 3.8 × 10⁶ MJ 能耗。综上,设计的 AICR 反应器可提高能源效率,降低吨氨能耗,实现了节能降耗。

致反应停止。因此需验证不同场景下反应器的运行状态。同时,不同操作情景下各管道的进料流量也会有所不同。为了达到更经济的目标,本文采用二阶段随机规划方法,旨在设计阶段综合考虑所有可能的场景。随机规划不仅确定了反应器拓扑结构的最优设计,还能提供不同操作场景下的最优运行决策。以两个典型的场景为例,阐述随机规划中的多场景操作策略,并对设计的 AICR 进行可行性验证。

高、低进料条件下的运行策略如图 10、11 所示。从图 10 可以看出,在进料流量较高的场景(场景 1)下,催化剂床层 1~3 出口气体 NH₃ 浓度均小于基础场景,说

明合成氨反应相对不充分,反应器最终出口 NH_3 组成较基础场景低 1.4%,在可接受的范围内。而在进料流量较低的场景(场景 8)下(图 11),进料流量分为 3 股分别进入不同的换热器进行换热,催化剂床层 1~3 出口气体 NH_3 浓度均大于基础场景,说明合成 NH_3 反应较充分。因此,基于随机规划得到的合成氨反应器可以通过调整进入不同换热器的流股流量来灵活应对不同的进料流量场景。

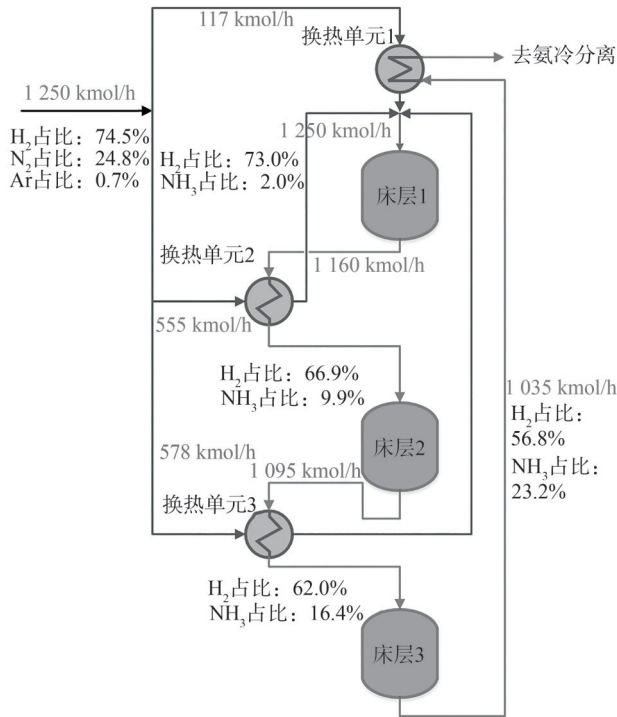


图 10 高进料条件下的运行策略

Fig. 10 Operation strategy under high-feed conditions

表 7 反应器模型的年度产量及成本对比

Tab. 7 Comparison of annual production and costs for different models

反应器模型	成本/元					年度 NH_3 产量/t	$L_{\text{COA}}/(\text{元}\cdot\text{t}^{-1})$			
	发电装置	电解槽	储能装置	空分装置	反应器					
AQCR	223 785 534	74 173 441	18 405 411	51 003 548	4 445 497 371 813 431	72 296 803	1 648 867	101 494 346	45 043	2 253.28
AICR					4 859 253 372 227 187	85 263 078	1 832 074	114 307 866	53 121	2 151.88

4 结论

本文提出了一个基于热力学和动力学原理的随机规划建模框架,旨在优化 RePtA 生产过程的稳定性和经济性。为了对绿氨生产过程进行更系统的建模,集成了电解槽制氢、压缩、合成氨反应、氨冷分离等过程模型。同时考虑了合成氨反应器的成本与 NH_3 产量的平衡,通过超结构网络优化了 AICR 反应器配置。为了应对进料流量波动带来的操作不稳定性,采用了二阶段随机规划建模优化方法,综合考虑不同场景下的可能性,从而制定出更具鲁棒性的设计和操作决策,

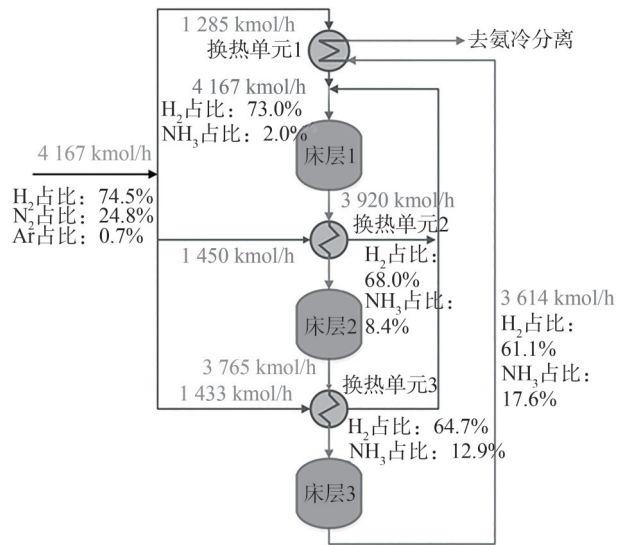


图 11 低进料条件下的运行策略

Fig. 11 Operation strategy under low-feed conditions

表 7 为考虑所有场景的 AQCR 与 AICR 反应器成本对比。从表 7 可以看出,虽然设计后的反应器成本有所增加,但生产每吨 NH_3 的成本有所降低。从运营成本来看,由于 AICR 的 NH_3 产量更大,相应的制氢成本和电费都会增加,因此总体运营成本也较 AQCR 高。在另一方面,虽然 AICR 年度成本略有上升,增加了约 1 300 万元,但 NH_3 产量增加了 8 000 t,比使用传统的 AICR 增加了 18%。根据式(37),已知 L_{COA} 与年度成本成正比,与 NH_3 产量成反比。计算得到 L_{COA} 减少了 100 元/t,降低了 4.5%。从经济角度来看, L_{COA} 降低的主要原因是在年度成本增加不大的条件下,增加的 NH_3 产量更多,降低了每吨 NH_3 的成本。

使得设计出的反应器拓扑结构能够满足不同场景需求。将所提出的建模框架应用于自热 AICR 设计中,并将其与 AQCR 反应器进行了对比。

研究表明,AICR 优化设计在应对变负荷工况、提高 NH_3 产量、降低过程能耗以及降低生产成本这 4 方面具有优势。AICR 相比 AQCR 更能适应变负荷的工况,同时能够提升反应单程转化率, NH_3 产量增加了 18%,使得在年度成本增加不大的条件下,降低每吨 NH_3 的生产成本。并且由于 AICR 放热量更多,一定程度上降低了 RePtA 过程的能耗。AICR 的设计能够平衡反应器的成本和生产过程的要求,降低过程能耗,同

时提高经济效益。在此基础上,基于多场景的随机规划模型,通过调整各流股流量等过程参数,进一步增强RePtA生产过程的鲁棒性,使其可以综合应对因进料流量波动引起的操作场景变化。

在今后的研究中,仍有一些问题需要进一步探讨。例如,针对简化的过程单元模型如氨冷分离,可采用更精确、更高效的建模方法,以更好地适应工业生产的需求。此外,可以考虑在工艺系统中引入多个关键运行参数(如温度、压力、氢氮比等),并将其作为决策变量嵌入模型中协同优化。

参考文献:

- [1] Breyer C, Bogdanov D, Gulagi A, et al. On the role of solar photovoltaics in global energy transition scenarios[J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2017, 25(8):727–745.
- [2] Sgouridis S, Csala D, Bardi U. The sower's way: Quantifying the narrowing net-energy pathways to a global energy transition[J]. *Environmental Research Letters*, 2016, 11(9): 094009.
- [3] Sgouridis S, Csala D. A framework for defining sustainable energy transitions: Principles, dynamics, and implications[J]. *Sustainability*, 2014, 6(5):2601–2622.
- [4] Valera-Medina A, Xiao H, Owen-Jones M, et al. Ammonia for power[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2018, 69:63–102.
- [5] Lonis F, Tola V, Cau G. Assessment of integrated energy systems for the production and use of renewable methanol by water electrolysis and CO₂ hydrogenation[J]. *Fuel*, 2021, 285:119160.
- [6] Samavati M, Martin A, Nemanova V, et al. Integration of solid oxide electrolyser, entrained gasification, and Fischer-Tropsch process for synthetic diesel production: Thermodynamic analysis[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(10):4785–4803.
- [7] Bassano C, Deiana P, Lietti L, et al. P2G movable modular plant operation on synthetic methane production from CO₂ and hydrogen from renewables sources[J]. *Fuel*, 2019, 253:1071–1079.
- [8] Ikäheimo J, Kiviluoma J, Weiss R, et al. Power-to-ammonia in future North European 100% renewable power and heat system[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(36):17295–17308.
- [9] Morgan E, Manwell J, McGowan J. Wind-powered ammonia fuel production for remote islands: A case study[J]. *Renewable Energy*, 2014, 72:51–61.
- [10] Fuhrmann J, Hülsebrock M, Krewer U. Energy Storage Based on Electrochemical Conversion of Ammonia[M]//Stolten D, Scherer V. *Transition to Renewable Energy Systems*. Hoboken: Wiley, 2013.
- [11] Wang Lu, Xia Meikun, Wang Hong, et al. Greening ammonia toward the solar ammonia refinery[J]. *Joule*, 2018, 2(6): 1055–1074.
- [12] Zamfirescu C, Dincer I. Using ammonia as a sustainable fuel[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 185(1):459–465.
- [13] Gallardo F I, Monforti Ferrario A, Lamagna M, et al. A techno-economic analysis of solar hydrogen production by electrolysis in the north of Chile and the case of exportation from Atacama Desert to Japan[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(26):13709–13728.
- [14] U. S. Geological Survey. Mineral commodity summaries 2019 [R]. Reston: U.S. Geological Survey, 2019.
- [15] Bartels J R. A feasibility study of implementing an ammonia economy[D]. Ames: Iowa State University, Digital Repository, 2008:2807317.
- [16] Li Yulei, Dong Binqi, Xia Dingguo, et al. Basis and routes for the development of green hydrogen ammonia in China under the dual-carbon target[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2022, 11(9):2891–2899. [李育磊, 董斌琦, 夏定国, 等. 双碳目标下中国绿氨合成氨发展基础与路线[J]. *储能科学与技术*, 2022, 11(9):2891–2899.]
- [17] Ji Xu, Zhou Buxiang, He Ge, et al. Research review of the key technology and application of large-scale water electrolysis powered by renewable energy to hydrogen and ammonia production[J]. *Advanced Engineering Sciences*, 2022, 54(5):1–11 [吉旭, 周步祥, 贺革, 等. 大规模可再生能源电解水制氢合成氨关键技术与应用研究进展[J]. *工程科学与技术*, 2022, 54(5):1–11.]
- [18] Hasan A, Dincer I. Development of an integrated wind and PV system for ammonia and power production for a sustainable community[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 231:1515–1525.
- [19] Osman O, Sgouridis S, Sleptchenko A. Scaling the production of renewable ammonia: A techno-economic optimization applied in regions with high insolation[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 271:121627.
- [20] Demirhan C D, Tso W W, Powell J B, et al. Sustainable ammonia production through process synthesis and global optimization[J]. *AIChE Journal*, 2019, 65(7):e16498.
- [21] Zhang Hanfei, Wang Ligang, Van Herle J, et al. Techno-economic comparison of green ammonia production processes[J]. *Applied Energy*, 2020, 259:114135.
- [22] Yoshida M, Ogawa T, Imamura Y, et al. Economics of scale in ammonia synthesis loops embedded with iron- and ruthenium-based catalysts[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(57): 28840–28854.

- [23] Ishaq H, Dincer I. Design and simulation of a new cascaded ammonia synthesis system driven by renewables[J]. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 2020, 40:100725.
- [24] Sánchez A, Martín M. Optimal renewable production of ammonia from water and air[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 178:325–342.
- [25] Liao Zuwei, Wang Jingdai, Yang Yongrong, et al. Integrating purifiers in refinery hydrogen networks: A retrofit case study [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2010, 18(3):233–241.
- [26] Cheema I I, Krewer U. Operating envelope of Haber-Bosch process design for power-to-ammonia[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(61):34926–34936.
- [27] Davis W, Martín M. Optimal year-round operation for methane production from CO₂ and water using wind energy[J]. *Energy*, 2014, 69:497–505.
- [28] Rouwenhorst K H R, der Ham A G J V, Mul G, et al. Islanded ammonia power systems: Technology review & conceptual process design[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, 114:109339.
- [29] Morgan E, Manwell J, McGowan J. Wind-powered ammonia fuel production for remote islands: A case study[J]. *Renewable Energy*, 2014, 72:51–61.
- [30] Sánchez M, Amores E, Abad D, et al. Aspen plus model of an alkaline electrolysis system for hydrogen production[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(7): 3916–3929.
- [31] Liao Zuwei, Rong Gang, Wang Jingdai, et al. Systematic optimization of heat-integrated water allocation networks[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(11):6713–6727.
- [32] Xia Zhipeng, Wang Shihui, Zhou Li, et al. Surrogate-assisted optimization of refinery hydrogen networks with hydrogen sulfide removal[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 310: 127477.
- [33] Dyson D C, Simon J M. Kinetic expression with diffusion correction for ammonia synthesis on industrial catalyst[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1968, 7(4):605–610.
- [34] Rovaglio M, Manca D, Cortese F, et al. Multistability and Robust Control of the Ammonia Synthesis Loop[M]//European Symposium on Computer Aided Process Engineering-11, 34th European Symposium of the Working Party on Computer Aided Process Engineering. Amsterdam: Elsevier, 2001.
- [35] Mezaki R. An investigation on promoted iron catalysts for the synthesis of ammonia, third edition, Anders Nielsen, Jul. Gjellerups Forlag[J]. *AIChE Journal*, 1968, 14(6):850.
- [36] Sinnott R K, Towler G P. *Chemical Engineering Design* [M]. 6th Edition. Oxford: Elsevier, 2020.
- [37] Skogestad S. *Chemical and Energy Process Engineering*[M]. Boca Raton: CRC Press, 2009.
- [38] Zhang Qiao, Liu Guilian, Feng Xiao, et al. Hydrogen networks synthesis considering separation performance of purifiers[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(16):8357–8373.
- [39] Turton R, Shaeiwitz J A, Bhattacharyya D, et al. *Analysis, synthesis, and design of chemical processes*[M]. Fifth edition. Boston: Prentice Hall, 2018.
- [40] Al Ghafri S Z, Revell C, Di Lorenzo M, et al. Techno-economic and environmental assessment of LNG export for hydrogen production[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(23):8343–8369.
- [41] Cheema I I, Krewer U. Optimisation of the autothermal NH₃ production process for power-to-ammonia[J]. *Processes*, 2020, 8(1):38.
- [42] Zhou Li, Liao Zuwei, Wang Jingdai, et al. Optimal design of sustainable hydrogen networks[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(7):2937–2950.
- [43] Brook A, Kendrick D, Meeraus A. GAMS, a user's guide[J]. *ACM SIGNUM Newsletter*, 1988, 23(3/4):10–11.

Stochastic Planning Optimizations Design of Power-to-ammonia Synthesis Reactor with Inlet Flow Rate Fluctuations

LIU Tingting, LIU Dongmei, ZHANG Xin, XIONG Ming, JI Xu, ZHOU Li*

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

Abstract:

Objective Renewable energy sources, such as wind and solar power, are intermittent and fluctuating, and they require efficient storage solutions to ensure a stable and continuous energy supply. Ammonia, with its advantages of convenient storage and transportation, versatility, and high energy density, serves as a long-term storage medium for renewable energy. It mitigates energy wastage caused by intermittencies, such as unused wind and solar power, and reduces carbon emissions associated with traditional ammonia production processes in alignment with the goal of “Carbon Peak and Carbon Neutral”. This process is referred to as renewable power to ammonia (RePtA).

RePtA involves producing hydrogen from renewable energy through the electrolysis of water. The hydrogen is then compressed and mixed with nitrogen obtained by air separation based on stoichiometric ratios. The mixture is heated to the catalyst start-up temperature and introduced into a reac-

tor to undergo ammonia synthesis. After synthesis, the reaction gas undergoes cooling and separation to obtain industrial-grade liquid ammonia, while the unreacted synthesis gas is recycled back into the reactor to sustain the reaction. However, the intermittent instability of renewable energy sources, such as wind power, causes fluctuations in the flow of hydrogen produced through electrolysis, which leads to instability in the feed flow to the green ammonia reactor. This condition disrupts the thermal and kinetic equilibrium of the ammonia synthesis reaction and prevents the reaction from proceeding under optimal conditions. Hence, adapting the conventional ammonia synthesis reactor to meet the requirements of the green ammonia production process for smooth operation presents challenges. At present, the ammonia synthesis process mainly relies on the Haber-Bosch method.

Mathematical models developed in previous studies are often scenario-specific and assume constant feed flow rates and system process parameters. However, in actual production, the availability of renewable resources such as wind continuously changes, causing fluctuations in hydrogen flow due to electrolysis. These fluctuations lead to variations in ammonia yield and heat release during the synthesis reaction and can ultimately reduce product yield or even cause complete cessation of the reaction, resulting in serious consequences.

Methods A two-stage stochastic planning modeling framework rooted in the principles of kinetics and thermodynamics was proposed to enhance the robustness of green ammonia production and reduce the impact of uncertainty factors on the production process, which integrated key processes such as hydrogen production from electrolytic water, ammonia synthesis reaction, and ammonia cooling and separation.

The first stage in the stochastic planning model determined the reactor topology, including the heat transfer area configuration of the heat exchangers, the volume of each reactor bed, and the connection of the piping, whereas the second stage focused on optimizing the production process by considering the uncertainty parameters. It determined key process parameters such as the circulating flow streams, the tail gas emissions, and the flow rate of the flow streams into each heat exchanger under each scenario.

The ammonia synthesis reactor system was first simulated and analyzed using a physicochemical model, which subdivided the reactor system into three subsystems, namely, the heat exchanger, the catalyst bed, and the mixer. The processes occurring within the boundaries of each subsystem were physically and/or chemically distinct. Combining these subsystems allowed for the quantification of the overall behavior of the synthesis system.

Results and Discussions The first stage in the stochastic planning model compared the adiabatic quench cooling reactor (AQCR) and the adiabatic indirect cooling reactor (AICR), which were commonly in use, and the difference in the effectiveness of the two reactors was mainly due to the variation in the residence time of the reactant gas within the catalyst bed, which resulted in a difference in ammonia yield. This determination included the volume of each bed, the heat transfer area, and the connection of the pipelines. The optimized reactor configuration was illustrated in this study. Regarding the bed volumes, the catalyst bed volumes increased sequentially from Bed 1 to Bed 3. The main reason was that the ammonia reaction is reversible. As the reaction progresses to the later stage, the forward reaction rate slows down, the reverse reaction rate accelerates, the resistance to the forward direction increases, and the overall reaction rate decreases. It was necessary to increase the bed volume under specific air velocity conditions without altering the internal structure and pressure of the reactor to ensure thorough gas reaction.

Conclusions The obtained reactor configuration in the second stage was employed as the foundation for optimizing the production process. The robustness of the RePtA production process was further strengthened through adjustments of operational parameters, including the flow rate of each reactor stream under various feeding conditions, by applying the multi-scenario stochastic planning model. The results indicated that the designed indirectly cooled reactor can effectively accommodate variations in operating scenarios caused by fluctuations in feed flow rate, ensuring stable performance under multiple operating conditions.

The total cost of the designed reactor increased by approximately 410 000 RMB, representing a 10% rise compared to the original reactor. At the same time, the AICR improved the one-way conversion of the reaction, leading to an 18% increase in ammonia production compared to the original, with an annual production growth of about 8 000 t. Therefore, the cost per tonne of ammonia was reduced by 4.5% with only a minor increase in the annual cost. In addition, due to greater heat release from the AICR, the energy consumption of the RePtA process was reduced, resulting in an annual energy saving of 3.8×10^6 MJ. Accordingly, the optimized design provides advantages in four essential areas: coping with variable load conditions, increasing ammonia production, reducing process energy consumption, and lowering production costs.

Key words: stochastic programming; chemical reactors; optimization design; power-to-ammonia; renewable energy; process system

(编辑 陈雪)

引用格式: Liu Tingting, Liu Dongmei, Zhang Xin, et al. Stochastic planning optimisation design of power-to-ammonia synthesis reactor with inlet flow rate fluctuations[J]. *Advanced Engineering Sciences*, 2025, 57(5): 101–113. [刘婷婷, 刘冬妹, 张欣, 等. 考虑流量波动的绿氨反应器随机规划优化设计[J]. *工程科学与技术*, 2025, 57(5): 101–113.]