

焦爐氣脫硫系統之含反應熱質傳模式建立與系統最佳化設計

Development Of A Rate Model with Reversible Chemical Reactions for the Coke-Oven-Gas Desulfurization Process and Process Optimal Design

計畫編號：NSC 90-2214-E-032-005

執行期限：90年8月1日至91年7月31日

主持人：張媛 淡江大學化學工程研究所

計畫參與人員：王毅婷 李志偉 淡江大學化學工程研究所

摘要

為符合益趨嚴格之環保標準，焦爐氣脫硫製程之效率有必要提高，本文針對焦爐氣硫化氫吸收塔建立嚴謹質傳及熱傳速率模式。以雙膜理論為依據，液膜模式內考慮了可逆速率控制反應及平衡反應。此外，模式考慮吸收液具揮發性的特點及假設巨液相為解離平衡狀態。利用正交配置法 (Orthogonal Collocation) 可解出液膜內包括分子態及離子態之各成份濃度及溫度。

本文以此模式模擬焦爐氣硫化氫吸收塔，其模擬結果與實際操作值相近，並以此模式探討焦爐氣硫化氫吸收塔之最佳化設計。在最佳化設計條件下所模擬之結果顯示，硫化氫吸收效率由 90.37 % 增加至 97.92 %。

關鍵詞：脫硫製程、速率模式、硫化氫吸收、正交配置法、

Abstract

Due to the stringent environmental regulations, the improvement for the efficiency of coke-oven-gas (COG) desulfurization process has become an important issue. For COG H₂S scrubbers, rigorous mass transfer and heat transfer rate model is presented in this paper. This model incorporates the actual reaction rates of multiple rate-controlled and multiple reversible reactions into the differential mass balance equations based on the two-film theory. This model considers volatile absorbents and assumes chemical equilibrium for the bulk liquid phase. Orthogonal Collocation method is used to solve the multiple second order ordinary differential equations.

For simulating an industrial COG H₂S scrubber, this model predicts absorption efficiencies close to actual operation data. For this model, optimize design and operation conditions for the H₂S scrubber are investigated. The absorption efficiency for H₂S can be increases from 90.37% to 97.92%.

Key Words: desulfurization process, rate model, H₂S absorption, Orthogonal Collocation

一、前言

煉焦爐在煤炭焦化過程中除生產焦炭外，同時也產生大量的煉焦爐氣 (Coke-Oven-Gas, 簡稱

COG)，這些煉焦爐氣須經脫硫系統將硫化氫及氫去除，以免經高溫燃燒後產生硫氧化物 (SO_x) 及氮氧化物 (NO_x)，造成空氣污染。

因環保法規對以煉焦爐氣為燃料的燃燒系統之硫氧化物排放標準要求的不斷提高，硫化氫之吸收效率雖已可達 90 % 左右，但進一步提高的必要性非常高。二氧化碳與硫化氫扮演著互相競爭的角色 [1]，因此提高硫化氫之選擇率也益形重要。因而此一系統中雖以吸收硫化氫及氫為主，二氧化碳吸收效率的掌握卻是關鍵之所在。

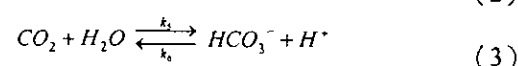
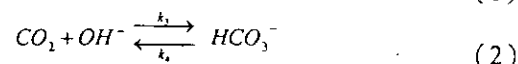
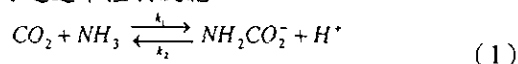
本文以嚴謹質傳及熱傳速率模式針對焦爐氣硫化氫吸收塔進行最佳化設計之探討。探討之內容包括：(1) 填充物之影響，(2) COG 相關操作變數之影響，(3) 吸收液中各成份 (CO₂、NH₃、H₂S) 濃度之影響，(4) 兩股吸收液之影響，(5) 中間冷卻之影響，及 (6) 綜合之最佳化設計。

二、模式建立

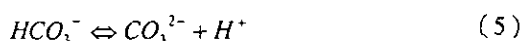
嚴謹質傳及熱傳速率模式是以李之論文 [2] 及 Chang [3] 所建立之嚴謹模式為基礎予以加強，在液膜內納入平衡反應，並依據雙膜理論所建立。

依據文獻利用氨水溶液吸收二氧化碳及硫化氫之吸收系統中，涉及下列化學反應 [4]：

(1) 可逆速率控制反應



(2) 平衡反應



此模式係將液膜內所發生的所有反應包括可逆速率控制反應及平衡反應之化學反應速率納入各成份 (包括分子態及離子態) 之微分質量平衡式中，各成份之擴散速率採用 Fick 定律描述之。在液膜中的能量平衡則同時考慮熱傳速率以及上述化學反應的反應熱。

氣膜中假設無化學反應發生。在質量平衡方面考慮了質傳速率，在能量平衡方面考慮了熱傳速率、吸收熱及水之冷凝熱：

$$Q_G = h_G(T_{BG} - T_i) + N_{G,i} \Delta H_{abr,i} + N_{G,H_2O} \Delta H_{cond,H_2O} \quad (8)$$

其中 $i = CO_2, NH_3, H_2S$ 。

在界面之氣、液間存在相平衡關係：

$$P_{i,i} = K_{H,i} C_{i,i} \quad i = CO_2, NH_3, H_2S \quad (9)$$

其中 $K_{H,i}$ 是成份 i 之相平衡常數。

巨液相之質量平衡考慮了旁流的加入，對於進出巨液相之液體物流而言，模式假設該等物流均處於化學解離平衡之狀態。透過總碳、總氮及總硫之質量平衡及考慮所有化學反應之平衡關係的熱力模式即可決定各成份之濃度，能量平衡方面則考慮了熱的移除；巨氣相之質量平衡也考慮了旁流的加入，但不考慮化學反應的發生及熱移除。

模式使用 Rocha, Bravo 與 Fair 之方法[5]估計氣、液相質傳係數，並由膜內次模式、巨相次模式及整塔次模式所組成，利用正交配置法、Broyden 法及半區間法求解。

本文以此模式模擬實際製程之焦爐氣硫化氫吸收塔，其模擬結果(表 1)與工業製程之實際操作值接近。

三、煉焦爐氣硫化氫吸收塔之最佳化設計

1. 填充物之影響

圖 1 為改變填充物高度之三成份吸收效率模擬結果，顯示二氧化碳及氫之吸收效率隨填充物高度增加而增加，尤其是二氧化碳變化較大；對硫化氫而言，則呈現相反方向之改變。

2. COG 相關操作變數之影響

(1) COG 之壓力

增加 COG 壓力，應使質傳驅動力變大，有助於吸收效率的提昇。圖 2 為改變 COG 壓力之三成份吸收效率模擬結果，三種成份均顯示吸收效率隨 COG 壓力增加而增加，尤其是氫。

(2) COG 中被吸收物之濃度

圖 3~圖 5 分別為改變 COG 中二氧化碳、氫及硫化氫之吸收效率模擬結果，顯示增加 COG 中氫或硫化氫之濃度，使質傳驅動力變大，增加自身吸收效率；但增加二氧化碳濃度，對自身吸收效率影響並不大，反而在硫化氫吸收效率的降低及氫吸收效率的提高有較明顯的影響。

3. 吸收液中各成份濃度之影響

傳統的硫化氫吸收塔設計均是以兩股吸收液分別自塔頂及塔之中上段位置送入，在此將個別探討塔頂及旁流吸收液中各成份 (CO_2, NH_3, H_2S) 濃度的影響。

圖 6~圖 7 顯示，塔頂吸收液中二氧化碳濃度增加，則不利自身及硫化氫的吸收，卻有利於氫之吸收；改變旁流吸收液中二氧化碳濃度，對三成份之吸收效率影響不大。圖 8~圖 9 顯示塔頂吸收液中氫

濃度增加，則不利自身吸收，有利於氫及硫化氫之吸收；旁流吸收液中氫濃度增加，不利自身吸收，對二氧化碳而言，其吸收效率增加，則硫化氫變化不大。圖 10~圖 11 顯示塔頂吸收液中硫化氫濃度增加，則不利自身及二氧化碳吸收，有利於氫之吸收；旁流吸收液中硫化氫濃度的改變，對三成份之吸收效率影響不大。

4. 兩股吸收液之影響

傳統之設計係使用兩股吸收液，其中低濃度氫水溶液自塔頂進入，而高濃度氫水溶液則自塔之中上段進入。在此處將探討兩股吸收液所造成之影響。

(1) 兩股吸收液合為一股

兩股吸收液合為一股並改變氫之濃度，顯示出氫濃度增加，對自身很不利，而有利於硫化氫及二氧化碳之吸收(圖 12 所示)，氫之吸收效率太低會影響到後面的製程，對整體而言並不有利。

(2) 同時改變兩股吸收液中氫之濃度

由表 2 顯示同時改變兩股吸收液中氫的濃度(增加塔頂濃度，降低旁流濃度)，雖然增加硫化氫之吸收效率，但對本身之吸收效率而言，其降低幅度可能超出可接受範圍。

5. 中間冷卻之影響

在此將探討中間冷卻器之位置對三成份之吸收效率的影響。由圖 13 顯示中間冷卻器放置在塔上段，有利氫及硫化氫之吸收，不利二氧化碳吸收，但對二氧化碳之改變不大。

6. 綜合之最佳化設計

由 1~5 之結果顯示 (1) 降低填充物總高，(2) 降低塔頂吸收液中二氧化碳，(3) 及硫化氫之濃度及中間冷卻器放置在近塔頂處，均有利硫化氫的吸收。填充物總高為 8 公尺，塔頂吸收液中二氧化碳濃度為 0.0227 gmole/L，硫化氫濃度則為 0.0206 gmole/L，中間冷卻器放置在 80 段處，是為最佳設計參數值。

依前述最佳化設計條件，二氧化碳之吸收效率自 10.09% 降為 7.1%，氫雖有降低，但幅度很小，自 61.99% 降為 60.64%，對硫化氫則有大幅提昇，自 90.37% 增高至 97.92%。此一結果顯示在不增加硬體投資下(填充物高度反需降低)，此塔吸收硫化氫之性能可有大幅提昇。

四、結論

本文針對焦爐氣硫化氫吸收塔建立嚴謹質傳及熱傳速率模式，其特色為 (1) 在液膜中除了質傳及熱傳速率外，同時考慮可逆速率控制反應及平衡反應的發生，(2) 在氣液界面考慮吸收熱及水之冷凝熱，(3) 吸收液內反應成份具揮發性，(4) 可模擬具多股氣體或液體旁流之填充塔，(5) 具有熱移除功能，及 (6) 假設巨液相為解離平衡狀態。並以此模式模擬硫化氫吸收塔，其模擬結果與工業製程之實際操作值接近。

本文也以此模式探討硫化氫吸收塔之最佳化設

計，降低填充物高度，降低塔頂二氧化碳濃度及硫化氫濃度及將中間冷卻器放置在較近塔頂處，均有利於硫化氫的吸收，且不致大幅影響到氨之吸收效率。最佳化設計條件下所模擬之結果顯示，硫化氫吸收效率高達 97.92 %，氨為 60.64 %，二氧化碳則為 7.1 %。

五、參考文獻

1. Doraiswamy, L.K. and Sharma, M.M., *Heterogeneous Reactions: Analysis, Examples, and Reactor Design. V.2: Fluid-Fluid-Solid Reactions*, New York: John Wiley & Sons, Inc. (1984).
2. 李祈逸, 煉焦爐氣脫硫系統吸收塔之模式建立與模擬, 淡江大學化工所碩士論文 (2001).
3. Chang, H., "Modelling Chemical Absorption for a Coke-Oven-Gas H₂S Scrubber," *J. Chin. Inst. Chem. Engrs.*, 33 (2), 181 (2002).
4. Danckwerts, P.V. and Sharma, M.M., "The Absorption of Carbon Dioxide into Solutions of Alkalis and Amines," *The Chem. Engr., Oct.*, CE244 (1966).
5. Rocha, J.A., Bravo, J.L. & Fair, J.R., "Distillation Columns Containing Structured Packings: A Comprehensive Model for Their Performance 2. Mass Transfer Model," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 1660 (1996).
6. *CHEMCAD™, V.5*, Chemstations Inc. (2000).

表 1 模擬焦爐氣硫化氫吸收塔之模擬結果與實際製程之比較

	吸收效率 (%)		
	CO ₂	NH ₃	H ₂ S
本模式	10.09	61.99	90.37
實際製程	約 10	50~60	約 90

表 2 改變吸收液 NH₃ 濃度 (gmole/L) 之模擬結果

塔頂	旁流	吸收效率 (%)		
		CO ₂	NH ₃	H ₂ S
0.5294	0.8235	9.59	44.41	93.07
0.3747	1.0588	10.09	61.99	90.37

說明: 粗體為基本個案

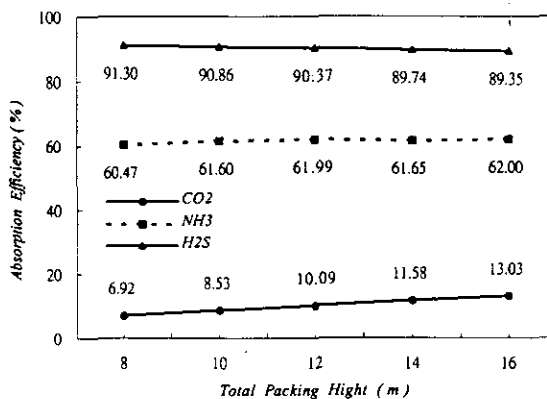


圖 1. 改變填充物總高度之吸收效率模擬結果

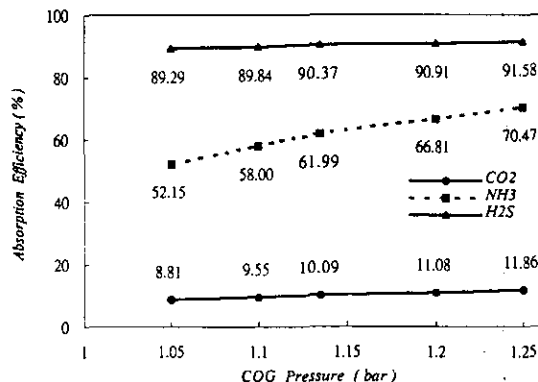


圖 2. 改變 COG 壓力之吸收效率模擬結果

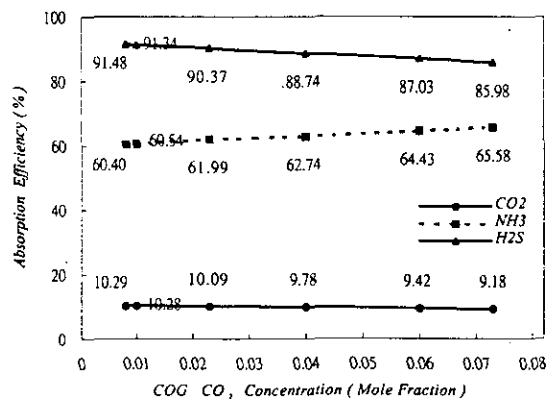


圖 3. 改變 COG 中二氧化碳濃度之吸收效率模擬結果

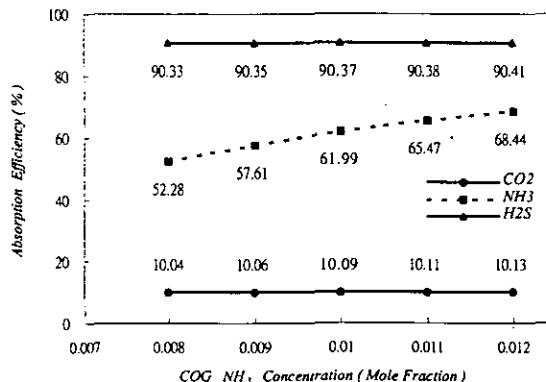


圖 4. 改變 COG 中氨濃度之吸收效率模擬結果

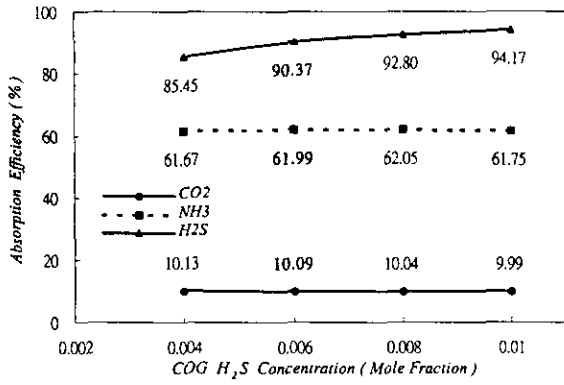


圖 5. 改變 COG 中硫化氫濃度之吸收效率模擬結果

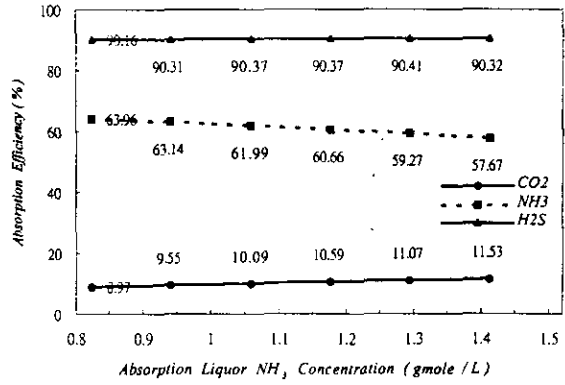


圖 9. 改變旁流吸收液中氨濃度之吸收效率模擬結果

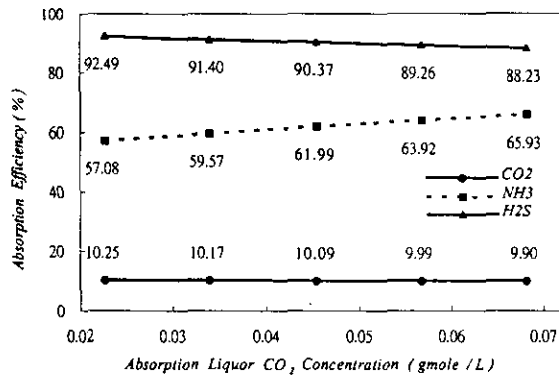


圖 6. 改變塔頂吸收液中二氧化碳濃度之吸收效率模擬結果

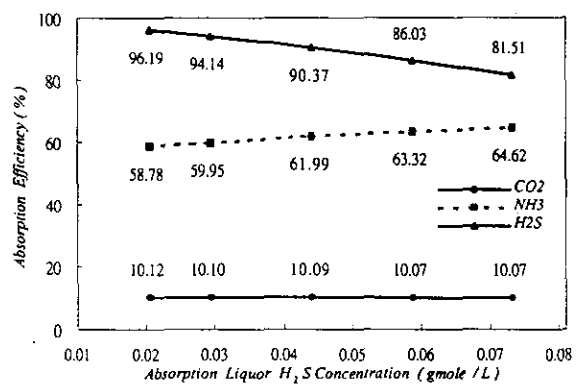


圖 10. 改變塔頂吸收液中硫化氫濃度之吸收效率模擬結果

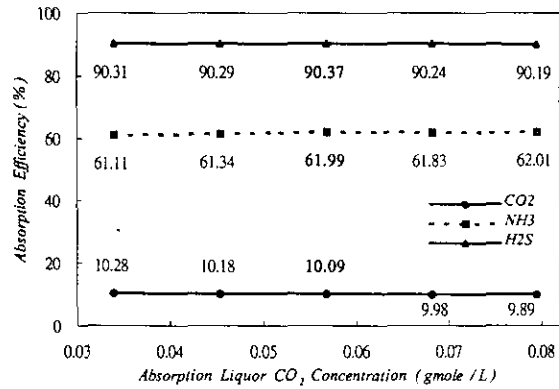


圖 7. 改變旁流吸收液中二氧化碳濃度之吸收效率模擬結果

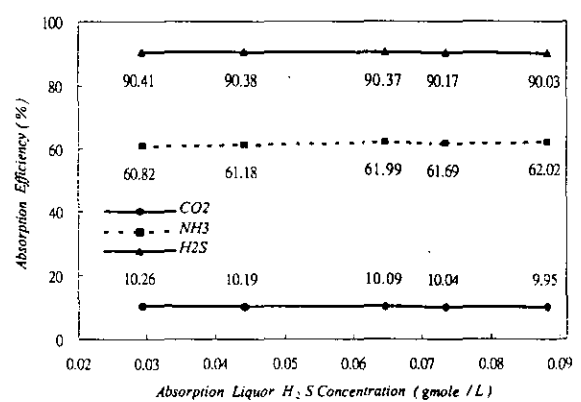


圖 11. 改變旁流吸收液中硫化氫濃度之吸收效率模擬結果

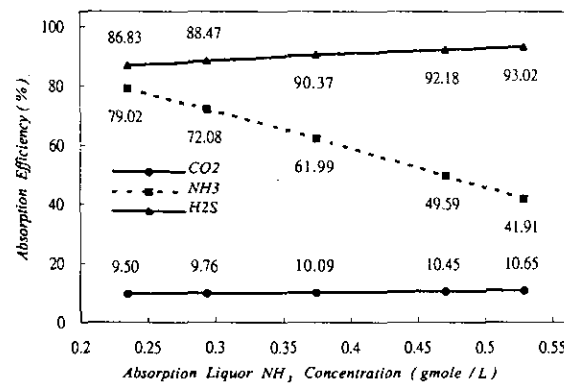


圖 8. 改變塔頂吸收液中氨濃度之吸收效率模擬結果

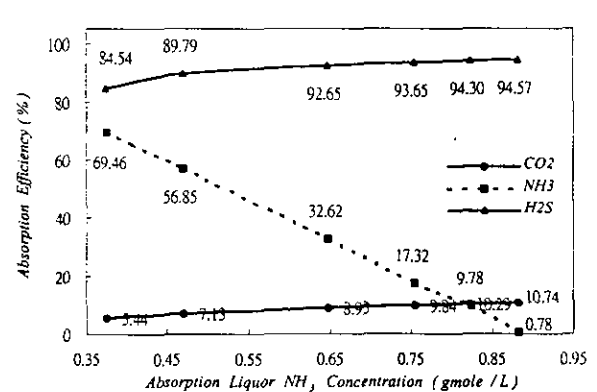


圖 12. 改變吸收液中氨濃度之吸收效率模擬結果

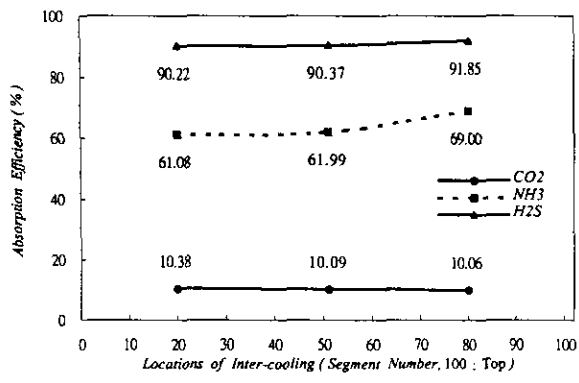


圖 13. 改變中間冷卻器位置之吸收效率模擬結果