

川崎製鉄技報

KAWASAKI STEEL GIHO

Vol.19 (1987) No.2

液滴吸収モデルによるコークス炉ガス精製プロセスの操業ガイドの開発

Development of an Operation Guide for Coke Oven Gas Refinery Process by Use of Absorption Droplet Model

釘嶋 正弘(Masahiro Kugishima) 中島 晋(Susumu Nakashima) 国武 幹生(Mikio Kunitake) 永岡 義久(Yoshihisa Nagaoka)

要旨：

コークス炉ガスの精製コストに占める脱軽油、脱硫工程のコスト比率はかなり高いので、両工程の省エネルギー操業、生産管理強化を目的として操業ガイドを新たに開発した。ガイドの中核となるプロセスモデルを作成するためには、スプレー式吸収塔の数式モデル化をする必要がある。このため、液滴による吸収過程を経時変化的に記述可能なモデルを開発した。この液滴吸収モデルを用いて、スプレー塔挙動の精度よい説明が可能となった。物性値が既知ならば他の吸収塔にもこのモデルの適用が可能であると考えられる。操業の経済性評価式をプロセスモデルに組み込み操業ガイドを開発した。操業ガイドによる実装置での操業例についても述べた。

Synopsis：

A new operation guide to the coke oven gas (COG) refinery process has been successfully developed which can conduct energy-saving operation and extensive production control for GLO (gas light oil)-recovery and desulfurization processes, since the ratios of the operating costs for the said two processes to the total cost of the COG refinery process were quite high. In order to obtain a mathematical process model, which was essential to the guide, an absorption droplet model was originally developed for modelling of a spray tower. It is found that the droplet model provides accurate simulation of the two processes, and this model is expected to be widely applicable to modelling of spray towers. Economic evaluation formulas are also incorporated in the process model to form the operation guide. The operation guide is working well to facilitate the energy-saving operation and has improved the control-lability of the GLO-recovery and desulfurization processes at Mizushima Works.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

液滴吸収モデルによるコークス炉ガス精製プロセスの 操業ガイドの開発*

川崎製鉄技報
19 (1987) 2, 87-92

Development of an Operation Guide for Coke Oven Gas Refinery Process by Use of Absorption Droplet Model



釘嶋 正弘
Masahiro Kugishima
化学事業部 水島工場
化成技術室



中島 晋
Susumu Nakashima
化学事業部 水島工場
化成技術室



国武 幹生
Mikio Kunitake
化学事業部 水島工場
化成技術室 主査(掛
長)



永岡 義久
Yoshihisa Nagaoka
化学事業部 水島工場
化成技術室 主査(課
長補)

1 緒 言

当社の製造する精製コークス炉ガス(Cガス)の利用範囲は広く、燃料としての場内消費、都市ガスとしての外販、および高純度水素ガス製造などに使用されており、Cガスの利用価値の評価は近年ますます高まっている。反面、Cガスの精製コストは高いので、省コストのために種々の対応が早くからなされてきた。現在、この一環としてCガス精製設備のプロセスモデルを作成し、これを基礎にした操業ガイドを開発し、省エネルギー操業および生産管理強化を実現する計画を推進中である。

これまでに、Cガス精製工程のうち、精製コストに占めるコスト比率の高い脱軽油および脱硫設備の操業ガイドの開発を重点的に行ってきた。操業ガイド開発のためには、まずプロセスモデルの作成が必要である。しかし、Cガス精製各工程において採用されているスプレー塔に関して、簡潔でかつ実装置の操業ガイドに適用しうる

要旨

コークス炉ガスの精製コストに占める脱軽油、脱硫工程のコスト比率はかなり高いので、両工程の省エネルギー操業、生産管理強化を目的として操業ガイドを新たに開発した。ガイドの中核となるプロセスモデルを作成するためには、スプレー式吸収塔の数式モデル化をする必要がある。このため、液滴による吸収過程を経時変化的に記述可能なモデルを開発した。この液滴吸収モデルを用いて、スプレー塔挙動の精度よい説明が可能となった。物性値が既知ならば他の吸収塔にもこのモデルの適用が可能であると考えられる。操業の経済性評価式をプロセスモデルに組み込み操業ガイドを開発した。操業ガイドによる実装置での操業例についても述べた。

Synopsis:

A new operation guide to the coke oven gas (COG) refinery process has been successfully developed which can conduct energy-saving operation and extensive production control for GLO (gas light oil)-recovery and desulfurization processes, since the ratios of the operating costs for the said two processes to the total cost of the COG refinery process were quite high.

In order to obtain a mathematical process model, which was essential to the guide, an absorption droplet model was originally developed for modelling of a spray tower. It is found that the droplet model provides accurate simulation of the two processes, and this model is expected to be widely applicable to modelling of spray towers. Economic evaluation formulas are also incorporated in the process model to form the operation guide. The operation guide is working well to facilitate the energy-saving operation and has improved the controllability of the GLO-recovery and desulfurization processes at Mizushima Works.

ような解析法は確立されていない。このため、液滴吸収モデルを開発し、スプレー塔の数式モデル化を図った。このモデルを用いて、これまでに脱軽油および脱硫設備のプロセスモデルを作成した。各々のプロセスモデルに設備固有の経済性評価式を組み込み、操業ガイドを開発した。

本報告では、まず液滴吸収モデルについて述べ、次いでこれを適用して開発した操業ガイド、ガイドに基づいた操業例、および操業ガイド実施による効果について述べる。

2 コークス炉ガス精製設備概要

Fig. 1 に示すCガス精製工程の大部分は基本的には同じ種類の単位操作の組合せ、すなわち、吸収および再生操作で構成される。実

* 昭和62年1月26日原稿受付

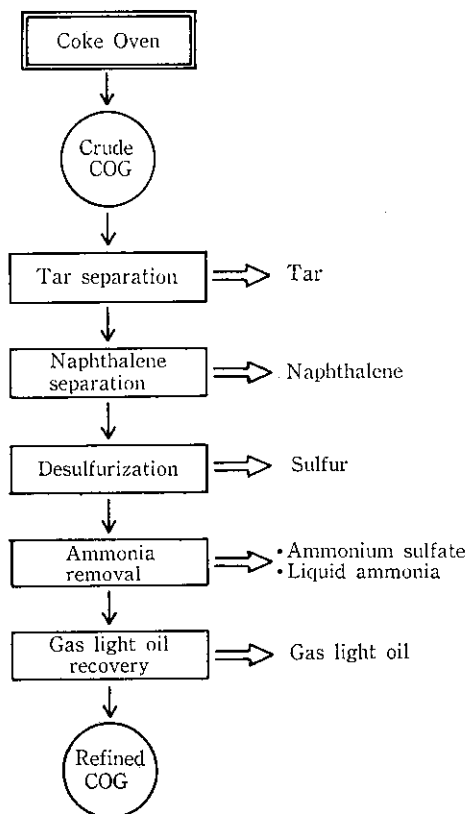


Fig. 1 Schematic flow of the COG refinery process

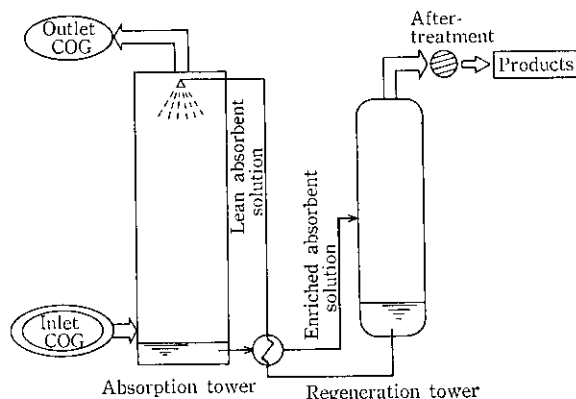


Fig. 2 Schematic diagram of a typical absorption-regeneration process in the COG refinery process

際の実操作では吸収塔と再生塔が用いられる。Fig. 2に設備の構成概略を示す。基本的にはどの工程もFig. 2に示したような設備の構成である。吸収塔および再生塔はそれぞれ次の機能をもつ。

(1) 吸収塔

形式はスプレー塔である。Cガス中の被吸収成分（以下、目的成分と呼ぶ）をスプレーされた吸収液の液滴により吸収する。

(2) 再生塔

吸収塔から送られてきた、目的成分を含んだ吸収液にスチームストリップングを行い、目的成分を放出させる。目的成分を放出して吸収能力を回復した吸収液は冷却後、再び吸収塔へ循環される。放出された目的成分は後処理工程を経て、各製品となる。

Table 1にCガス精製各工程で対象とする目的成分、使用する吸収液および生産される製品を示す。

Table 1 Objective components, absorbent solutions, and products involved in each process

Process	Objective component	Absorbent solution	Products
Gas light oil recovery	Gas light oil	Absorption oil	Gas light oil
Desulfurization	Hydrogen sulfide	Ammoniacal liquor	Sulfur
Naphthalene separation	Naphthalene	Absorption oil	Naphthalene
Ammonia removal	Ammonia	H ₃ PO ₄ Dilute H ₂ SO ₄	Liquid ammonia Ammonium sulfate

3 操作ガイド

3.1 概要

Cガス精製各工程において最適操作条件を適確に予測するためには、理論解析に基づいて、設備の適正なプロセスモデルを作成する必要がある。そこで、吸収塔の理論解析および数式モデル化を行うために液滴吸収モデルを開発した。再生塔の数式モデル化にはWangらのトリダイアゴナル法¹⁾を採用した。この手法は再生塔各段における物質収支および気液平衡関係式をもとにして得られる行列式（三項方程式）をその基礎式としている。再生塔各段の液およびガスの組成は三項方程式およびその解をもとにして収束計算をすることにより得られる。設備全体のプロセスモデルは両者を組み合わせて作成した。用役コストおよび製品利益を検討するために経済性評価式を作成し、プロセスモデルに組み込み、操作ガイドを開発した。

操作ガイドの実操作への利用に関しては、コークス炉生産計画、季節要因、用役単価、製品価格の各要因の変動に対し、コンピュータを用いて随時、最適操作条件を指示できるような体制をとっている。Fig. 3に脱軽油の操作ガイドの概要を示す。変動要因の処理部分はある操作条件における粗軽油回収量の計算部分と、そのときの経済性評価を行って最適操作条件を求める部分とで構成されている。計算に際しては、それぞれシミュレーションデータファイル、用役データファイルを用いている。なお前者はプロセスモデルによる操作条件解析部分に相当する。

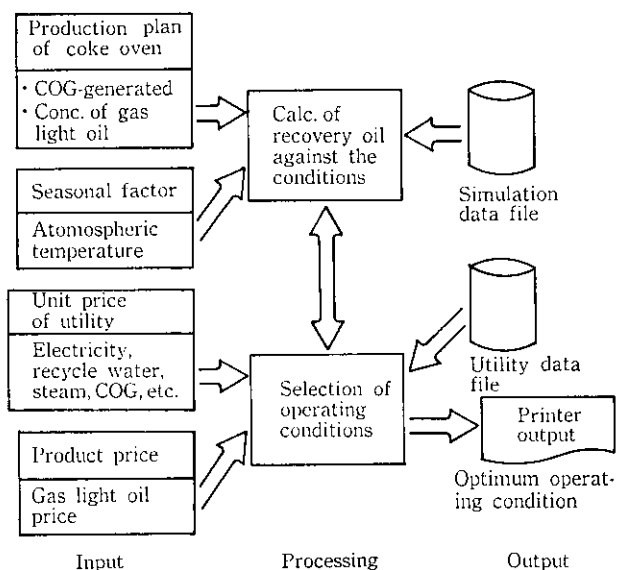


Fig. 3 Schematic diagram of a proposed operation guide

3.2 液滴吸収モデル

吸収塔には、充てん塔または段塔が多く用いられているが、当社ではスプレー塔が採用されている。スプレー塔の数式モデル化に際して、液溜り部分の気液接触面積は液滴の総表面積に比べて十分小さいとして、液溜り部分における吸収を無視した。吸収過程として、液滴周囲のガス境界膜に到達したガス成分が、気液界面まで移動した後、液側に溶解し、液滴内部へ拡散すると考え、これら一連の物質移動現象を経時変化的に記述することが可能な非定常拡散モデルを検討した。

液滴吸収モデルと称するこのモデルでは、数式の取り扱いを簡便に行うために、スプレーされた液滴は球形であり、液滴内での液の流れはないものと仮定した。Fig. 4に液滴吸収モデルの概念を示す。球形液滴内における濃度は、ガスとの接触時間 T と液滴中心からの距離 r の関数であり、(1) 式の解として与えられる^{2,3)}。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad \text{..... (1)}$$

ここで、 D : 目的成分の液滴内拡散係数

r : 液滴中心からの距離

t : 時間

c : 液滴内目的成分濃度

(1) 式を

初期条件 $t=0, 0 \leq r \leq R; c=c_i$

境界条件 (1) $t>0, r=0; c$ は有限, $(\partial c / \partial r)_{r=0} = 0$

(2) $t=\infty, 0 \leq r \leq R; c=c^*$

(3) $4\pi R^2 m k_G (c_{AS} - c^*) = -4\pi R^2 D (\partial c / \partial r)_{r=R}$

のもとで解くと (2) 式を得る。

$$c = (c_i - c^*) \sum_{n=1}^{\infty} A_n \sqrt{\frac{2}{B_n \pi}} \times \exp(-DB_n^2 t) \times \frac{\sin(B_n r)}{r} + c^* \quad \text{..... (2)}$$

$$A_n = \sqrt{\frac{B_n \pi}{2}} \frac{4[\sin(B_n R) - R \cos(B_n R)]}{2RB_n - \sin(2B_n R)}$$

ここで、 $B_n: \tan B_n R = \frac{B_n D R}{D - R m k_G}$ を満足する全ての解

c_i : 初期液濃度

c^* : ガスとの平衡液濃度

c_{AS} : 界面液濃度

m : 気液平衡定数

k_G : ガス側物質移動係数

R : 液滴半径

液滴内拡散律速を仮定できる場合、すなわち、気液界面の気相内での物質移動抵抗が無視できる場合には解は (3) 式で与えられる。

$$c = (c_i - c^*) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{-2 \cos(B_n R)}{B_n} \times \exp(-DB_n^2 t) \times \frac{\sin(B_n r)}{r} + c^* \quad \text{..... (3)}$$

ここで、 $B_n = \frac{1}{R} \pi n$

n : 自然数

液滴によるガス成分の吸収量は液滴内平均濃度より次のようにして算出した。平均濃度 $\bar{c}$ の液滴が液溜りに落下したとき、液溜りでの吸収を無視すると、液溜りでの吸収液の濃度は $\bar{c}$ となる。したがって、吸収液量を L 、ステージ入口での吸収液初期濃度を c_i とすると、液滴によるガス成分の吸収量 M は次式で求めることができる。

$$M = L(\bar{c} - c_i) \quad \text{..... (4)}$$

液滴とガスとの接触時間 T は、液・ガス物性、液滴径、ガス量、およびステージ高さの関数である。液・ガス物性と液滴径が既知であれば、ガス量とレイノルズ数から液滴球の落下速度が算出される。落下速度 $u(t)$ と時間との関係はレイノルズ数の範囲に対して近似的に与えられている⁴⁾。ステージ高さを S と表わすと、接触時

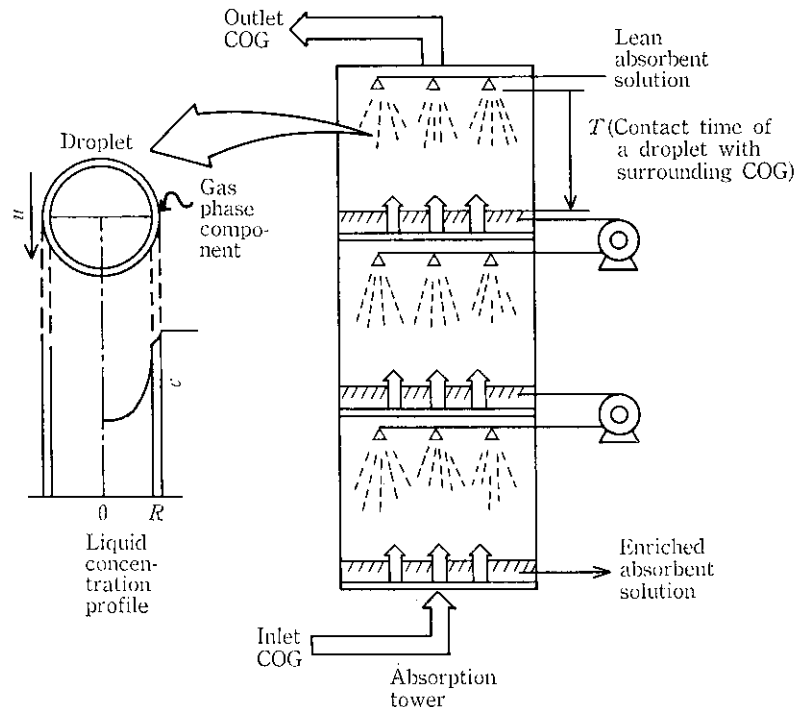


Fig. 4 Schematic diagram of an absorption droplet model concept

間は次式で求められる。

$$S = \int_0^T u(t) dt \dots \dots \dots (5)$$

さて、液滴吸収モデルを用いるためには液滴径が必要であるが、液滴径はスプレーされる吸収液量に依存することが知られている。通常、吸収液量の増加にともない液滴径は小さくなる。この依存性を求めるためには、吸収液量に対応した液滴径を実測値に基づいて解析する必要がある。Fig. 5 に液滴径の吸収液量依存性を導出するためのフローを示す。吸収塔の数式モデルに必要な液滴径は、このようにして導出した液滴径と吸収液量との関係曲線を用いて算出される。

この液滴吸収モデルを用いると、液滴とガスとの接触時間（液滴落下時間）に及ぼすガス量の影響、液滴径に及ぼす吸収液量の影響などを検討でき、また、それらが及ぼすガスの吸収量への影響を定量的に検討できる。したがって、ガス量あるいは吸収液量の変化に対応して操業結果の精度よい予測が可能になる。また、広い範囲にわたる操業結果の予測が可能であり、過去に行われたことのない操業条件下での結果の予測も可能であることがわかった。

また、液滴吸収モデルの汎用性は高いと考えられる。すなわち、基礎的なデータとして気液平衡関係、物質移動係数、拡散係数を求めれば脱軽油、脱硫設備以外のスプレー式吸収塔に対しても液滴吸収モデルを適用した数式モデル化は可能であると考えられる。液滴内拡散律速が仮定できる場合には、(3)式からわかるように、気液平衡濃度、拡散係数のみを求めれば液滴吸収モデルを適用した吸収

塔のシミュレーションが可能となる。

液滴吸収モデルに含まれる物性値で、気液平衡関係のような系に固有のものについてはピーカースケールの実験により求めた。なお、拡散係数に関しては実験式⁹⁾による値を用いた。

3.3 操業ガイドの構築

吸収塔と再生塔の数式モデル化を行った後、両者を組み合わせてプロセスモデルを作成した。このプロセスモデルが実用可能なレベルであるか確認するためにその評価を行った。

Fig. 6 に粗軽油回収量と対炭歩留り（単位原料炭から回収される粗軽油量）の実績およびモデルを用いた計算結果を示す。Fig. 7 および 8 に脱硫塔内における H_2S , CO_2 の液濃度、ガス濃度の実測値、および計算結果を示す。脱軽油の場合は平均誤差 2% の計算精度で粗軽油回収量およびその対炭歩留りを予測することができ、実操業に十分利用可能であることを確認した。脱硫の場合も塔出口濃度を 4% 以内の平均誤差で予測することができ、十分に実用可能であることを確認した。これらの結果より、スプレー塔に対して液滴吸収モデルを用いた数式モデル化が効果的であることを確認した。

操業ガイドを構築するためには適正なプロセスモデル以外に操業の経済性評価を行うための基準が必要である。この基準は各設備により異なるため各設備個別に経済性評価式を作成した。脱軽油設備では C ガス中のガス軽油を捕集し、後処理工程を経てガス軽油を生産する。C ガス中のガス軽油回収率の増加にともない処理 C ガスの燃焼カロリーは減少する。このため、経済性評価式は、捕集したガ

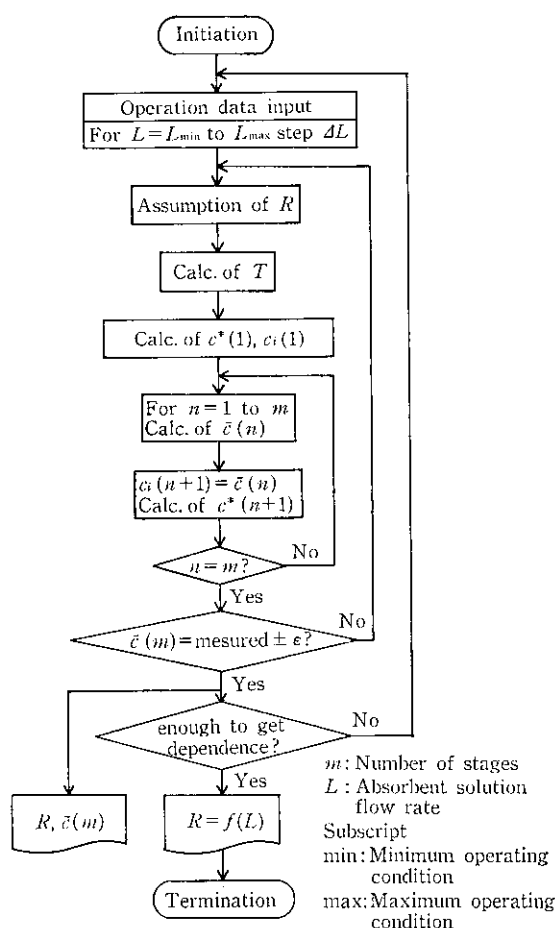


Fig. 5 Flow chart for a determination of dependence of the droplet radius on absorbent solution flow rate

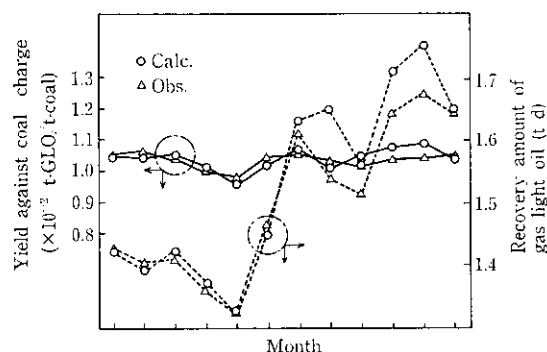


Fig. 6 Comparison of the simulation result with the observed one for gas light oil recovery amount and its yield against coal charge

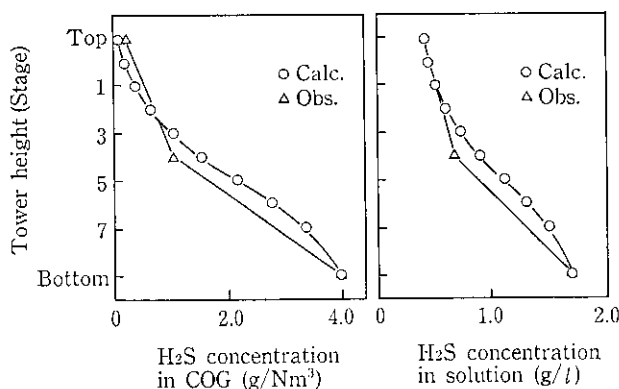


Fig. 7 Comparison of observed H_2S concentration in the desulfurization tower with the calculated one using the process model

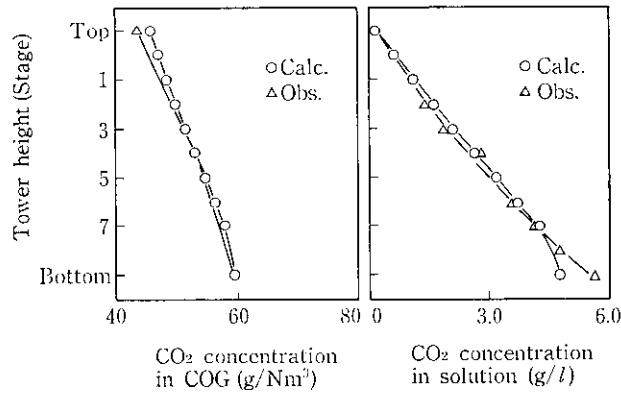


Fig. 8 Comparison of observed CO_2 concentration in the desulfurization tower with the calculated one using the process model

ス軽油の回収量と単価、Cガスの処理量と燃焼カロリー、および操業の用役コストを総合的に検討して作成した。一方、脱硫設備では処理Cガス中の H_2S 濃度を環境規制値以下に抑えることが実操業上、最優先される。このため、操業の用役コストのみを経済性の評価基準とし、用役コスト最小の操業条件を最適条件とした。この経済性評価式をプロセスモデルに組み込み、操業ガイドとした。

3.4 操業例

脱軽油、脱硫設備の操業ガイドを用いた実操業のガイド例をそれぞれFig. 9, 10および11に示す。

脱軽油設備において L/G (吸収液量/処理ガス量) は操業上の一つの指標である。従来操業では $L/G \approx 1.6$ に固定された運転が行われていた。操業ガイドを用いて従来操業を評価した結果、再生塔の加熱条件を変更すること等により、従来操業より経済的に有利な操業が得られることがわかった。Fig. 9はガイド操業の経済性評価値と L/G の関係、および従来操業の経済性評価値を示す。図より $L/G \approx 1.7$ におけるガイド操業が経済的に最も有利であることがわかる。また、従来操業に対するガイド操業の経済効果を評価できる。

脱硫設備では処理Cガス中の H_2S 濃度を環境規制値以下に抑えることが実操業上、最優先される。脱硫設備においてスプレーポンプ台数は重要な操業因子であり、その決定は総用役コストに与える影響が大きい。そこで、操業ガイドを用いて、環境規制値を遵守するために必要な吸収液量とスプレーポンプ台数の関係 (ガイド曲線)、並びに経済性評価値の等高線とスプレーポンプ台数の関係を求めた (Fig. 10)。従来操業ではスプレーポンプ台数は4~6台で運転されていたが、Fig. 10で示されるように、スプレーポンプ台数は2台にしても問題はなく、かつ、経済的にも有利であることがわかる。脱硫設備では吸収液温度も重要な操業因子である。そこで、操業ガイドを用いて、環境規制値を遵守するために必要な吸収液量と吸収液温度の関係 (ガイド曲線)、並びに経済性評価値の等高線と吸収液温度の関係を求めた (Fig. 11)。操作可能な吸収液温度は大気温度、環水温度などにより制限を受ける。Fig. 11は吸収液温度が29~31°Cに制限された場合の例を示す。この範囲では吸収液温度29°Cによる操業が経済的に最も有利であることがわかる。

脱軽油設備における最適 L/G 条件、脱硫設備における最適スプレーポンプ台数および最適吸収液温度のガイド例を示した。これらの最適条件はある特定の処理Cガス量、Cガス中の目的成分濃度、製品価格、大気温度などに対して与えられ、これらの変動に応じて変化する。このため、最適条件の再設定をコンピュータを用いて随時

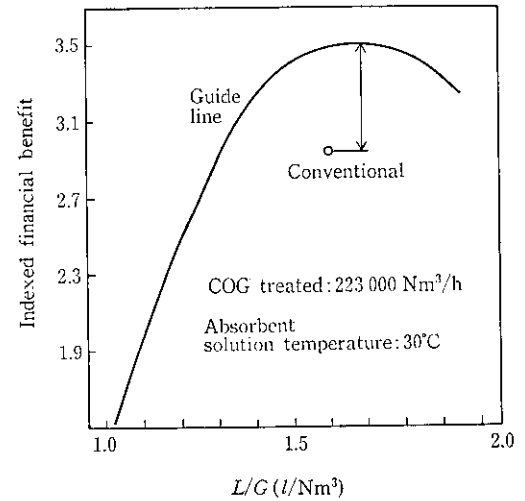


Fig. 9 An example of operation guidance for the gas light oil recovery process

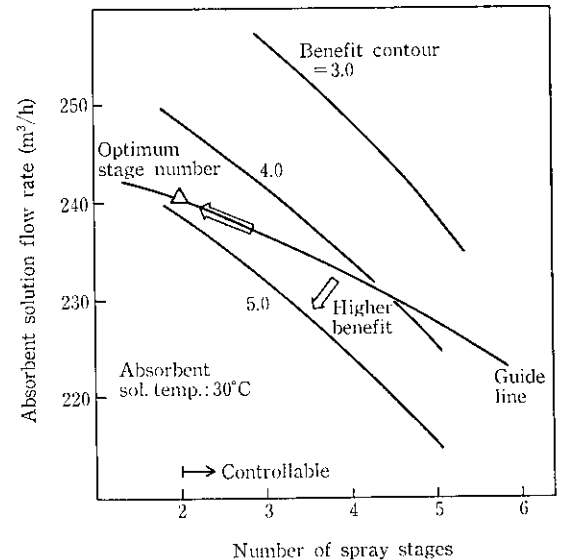


Fig. 10 An example of operation guidance for the desulfurization process

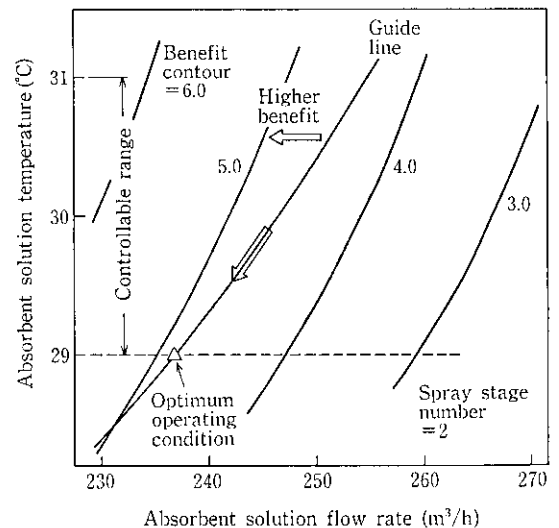


Fig. 11 An example of operation guidance for the desulfurization process

行っている。

3.5 実施効果

操業ガイドによるコスト低減効果を Fig. 12 に示す。脱軽油設備では操業ガイド導入後、最適の L/G 条件、再生塔の加熱条件、および吸収液温度条件が維持されており、粗軽油生産量に対するエネルギー原単位は 4.3% 程度減少している。また、脱硫設備についても、操業ガイド導入後、最適のスプレーポンプ台数、吸収液量および吸収液温度が維持されているため、処理 C ガス量に対するエネルギー原単位は 11.5% 程度減少しており、操業ガイドが有効に機能していることがわかる。

上述したコスト低減を目的とした操業ガイドの利用に加えて、コークス炉生産計画、および製品価格、用役単価、大気温度の変動に対応する生産管理強化を実現する上で、操業ガイドは有効に活用されている。

4 結 言

C ガス精製各工程の省エネルギー操業および生産管理強化を実現するために今回、脱軽油および脱硫設備に対して操業ガイドを開発した。プロセスモデルを作成するためにスプレー形式の吸収塔に対して液滴吸収モデルを開発した。これらの結果を次にまとめる。

- (1) 液滴吸収モデルは液滴内へのガス成分の吸収過程を経時変化的に記述することができる非定常拡散モデルであるため、液滴径および液滴と C ガスとの接触時間が吸収量に及ぼす影響を検討できる。また、吸収液量による液滴径の変化、ガス量による接触時間の変化、さらにそれらが及ぼす吸収量への影響などを定量的に検討できるため、高精度および広範囲の操業結果の予測が可能であることがわかった。

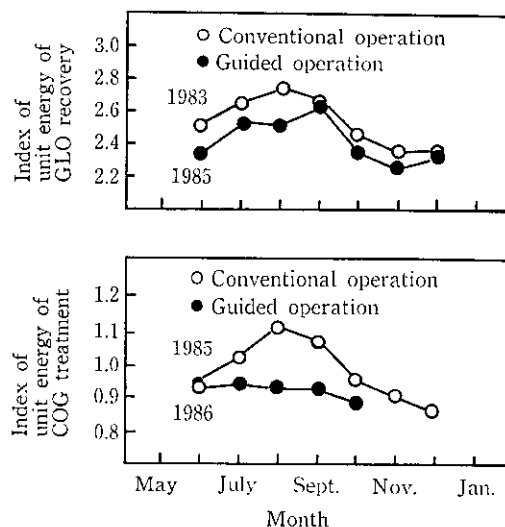


Fig. 12 Energy-saving benefit by the operation guide

- (2) 脱軽油、脱硫設備以外のスプレー塔に対しても、気液平衡濃度、物性などが既知ならば吸収量が予測できるので、液滴吸収モデルは適用できると考えられた。

- (3) 脱軽油、脱硫設備における操業を操業ガイドを用いて評価した結果、従来操業よりも経済的にさらに有利な操業があることがわかった。両設備に対して操業ガイドを導入した後、最適の操業が維持されているため、省エネルギー操業が実現しており、操業ガイドが有効に機能していることがわかった。

現在、今回と同じアプローチによる操業ガイドの開発を他の C ガス精製設備に対しても行っており、精製工程全般の操業管理を強化する計画を推進中である。

参 考 文 献

- 1) J. C. Wang and G. E. Henke: *Hydro. Proc.*, 45 (1966) 8, 155
- 2) 中島 晋, 永岡義久, 湯藤俊治: *アロマティックス*, 37 (1985) 7 & 8, 142
- 3) H. S. Carslaw and J. C. Jaeger: "Conduction of Heat in Solids", (1959), 230, [Oxford Univ. Press]
- 4) 化学工学協会: 「化学工学便覧第四版」, (1978), 1052, [丸善]
- 5) C. R. Wilke: *Chem. Eng. Progr.*, 45 (1949), 218