

電解質之應用

周正晃

前言

在石化工業裏有相當多的程序都用到電解質，例如酸鹼氣體的吸收，加鹽進行鹽析、共沸蒸餾等等，在其他方面，如生化工程上亦有實際的應用。因此電解質系統的理論研究與應用也是化工領域重要的課題。本文將對電解質溶液理論做概要的介紹，再以電解質模式應用MDEA (methyl diethanolamine) 選擇性吸收二氧化碳、二氧化硫酸性氣體的程序設計研究討論幾個主要變數對操作的影響。

理論基礎

一般探討電解質溶液，多從分子作用力的觀念著手，對一個電解質系統，溶液中各成分間存在的作用力可區分為4種，如表1所示，表1並列舉不同作用力常見的模式。

許多不同的作用力模式，都是以表1所列的模式加上修正項延伸而得，至於電解質溶液模式基本上亦是由表1所列的作用力模式組合

而成，所以應用時，不同溶液模式有其特定的應用範圍，例如：Debye-Huckel模式僅能用於極稀且完全解離的電解質溶液。若依電解質溶液計算過剩性質 (excess properties)、活性係數，與滲透壓的方式來考量，可歸納為：對應狀態模式 (corresponding state, Meissner & Tester, 1972; Meissner, 1980)，多參數迴歸模式 (Pitzer, 1973, 1979)，局部組成模式 (Chen and Evans, 1986; Cruz and Renon, 1978)，狀態方程式模式 (Jin and Donohue, 1988, 1991)，溶合 (solvation) 函數 (Ghosh and Patwardhan, 1990)，溶合與解離平衡模式 (Lu and Maurer, 1993; Zerrres and Prausnitz, 1994)，水合理論 (hydration theory) 模式 (Marcus, 1993)。這些模式少數僅能用於單一鹽類的水溶液，大部分都可用於工業上之系統。

各個模式皆有其貢獻，其中局部組成模式已被實際廣泛地應用，且建於Aspen Plus, ChemCAD IV等電腦模擬軟體中。局部組成電解質溶液理論由Chen (1986) 所提出，其



表 1 以分子為基礎、電解質溶液中之作用力

作用力距離	長 距	中 距	近 距	排斥力
作用對象形式	離子－離子	離子－極化分子 (dipole hydrophobic)	凡得瓦力， solvation, ion association	硬殼分子、軟殼
模 式	Debye-Huckel	Virial in Debye-McAulay	局部組成， solvation equilibria, association equilibria	狀態方程式中的排斥項

模式考慮長距與短距兩個作用力，分別用Pitzer-Debye-Huckel 與 nonrandom-two-liquid (NRTL) 兩個模式描述，即將過剩吉布士自由能表示為：

$$\frac{G^{ex}}{RT} = \frac{G^{ex, PDH}}{RT} + \frac{G^{ex, lc}}{RT} \quad (1)$$

其中PDH代表Pitzer-Debye-Huckel模式：

$$\frac{G^{ex, PDH}}{RT} = - \left(\sum_k X_k \right) \left(\frac{1000}{M_s} \right)^{1/2} (4A_\phi I_x / \theta) \ln(1 + \theta I_x^{1/2}) \quad (2)$$

$$A_\phi = (1/3)(2\pi N_a \sigma / 1000)^{1/2} (e^2 / DkT)^{3/2}$$

$$I_x = (1/2) \sum_i Z_i^2 x_i$$

附屬符號k代表某一成分， M_s 為溶質分子量， θ 為 14.9， I_x 為以莫耳分率為準之離子強度， Z_i 為離子i之電荷數， x_i 為成分i之莫耳分率， X_k 為有效局部莫耳分率，如式(5)所示。另外Chen對水溶液則建議將 A_ϕ 表示為溫度的函數：

$$\begin{aligned} A_\phi = & 61.44534 \exp [(T-273.15)/273.15] \\ & + 2.864468 \{ [(T-273.15)/273.15] \}^2 \\ & + 183.5379 \ln (T/273.15) \\ & - 0.6820223 (T-273.15) \\ & + 0.0007875695(T^2-273.15^2) \\ & + 58.95788 (273.15/T) \end{aligned} \quad (3)$$

式(1)中的上標lc則代表局部組成 (local composition)，Chen假設同電荷離子相斥，且離子、溶質呈現局部電中性。因此對多成分系統的 $G^{ex, lc}$ 就可表示為：

$$\begin{aligned} G^{ex, lc} = & \sum_m X_m \frac{\sum_j X_j G_{jm} \tau_{jm}}{\sum_k X_k G_{km}} \\ & + \sum_c X_c \sum_c X_c \sum_a \frac{X_a \sum_j X_j G_{jc,a} \tau_{jc,a}}{\sum_a X_a \sum_k X_k G_{kc,a}} \quad (4) \\ & + \sum_a X_a \sum_c X_c \frac{X_c \sum_j X_j G_{ja,c} \tau_{ja,c}}{\sum_c X_c \sum_k X_k G_{ka,c}} \end{aligned}$$

X 是有效的局部莫耳分率，下標m,c,a分別代表溶劑分子、陽離子與陰離子。

$$X_i = x_i K_i \quad (5)$$

對離子而言， $K_i = Z_i$ ，對分子則 $K_i = 1$ 。第式(4)中的 G 與 τ 則為NRTL模式中的參數：

$$\begin{aligned} G_{ij} &= \exp (-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \\ \tau_{ij} &= (g_{ij} - g_{jj}) \\ G_{ij,ki} &= \exp (-\alpha_{ji,ki} \tau_{ji,ki}) \\ \tau_{ji,ki} &= (g_{ji} - g_{ki}) / RT \end{aligned} \quad (6)$$

α_{ij} 一般設為定值0.2。於是對電解質溶液，只要利用實驗數據，即可找出參數 τ_{ij} ，進行相平衡或工程設計的計算。因此，有了適當模式，實驗數據仍然非常重要，MDEA水溶液與二氧化硫、二氧化碳的相平衡資料可自參考資料

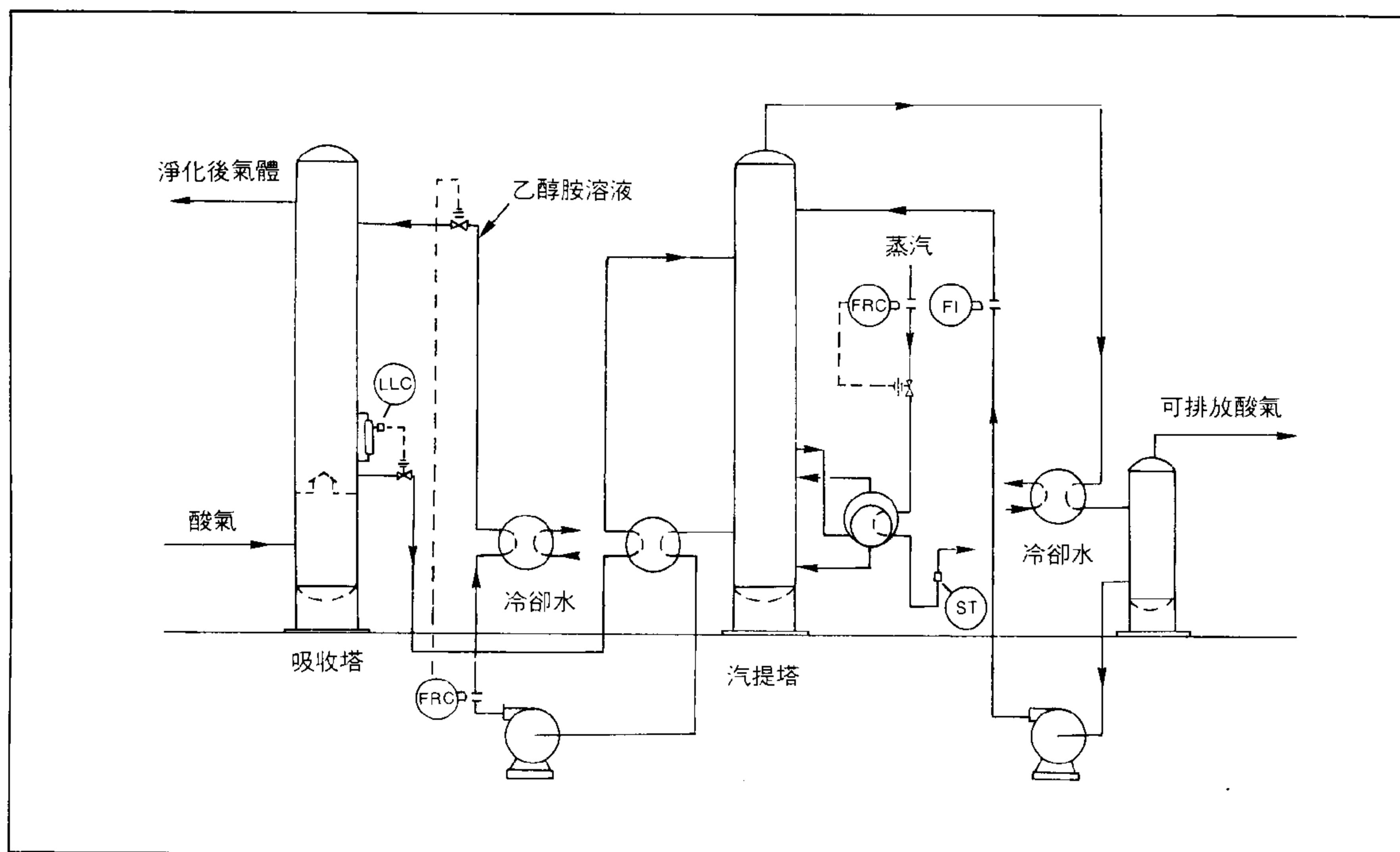


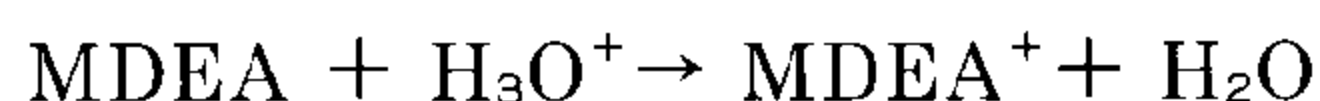
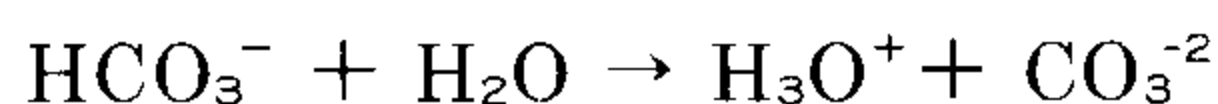
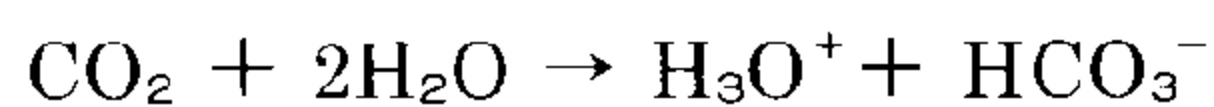
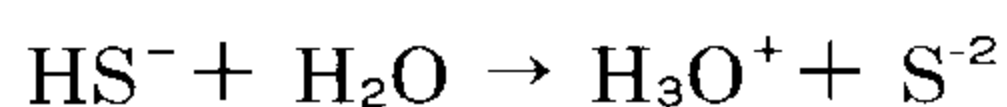
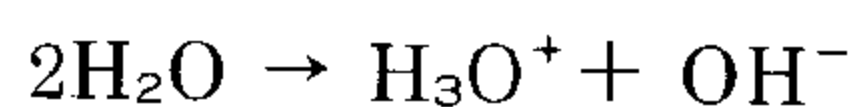
圖1 MDEA吸收酸氣之典型流程

查得 (Jou et al, 1982)。

製程說明

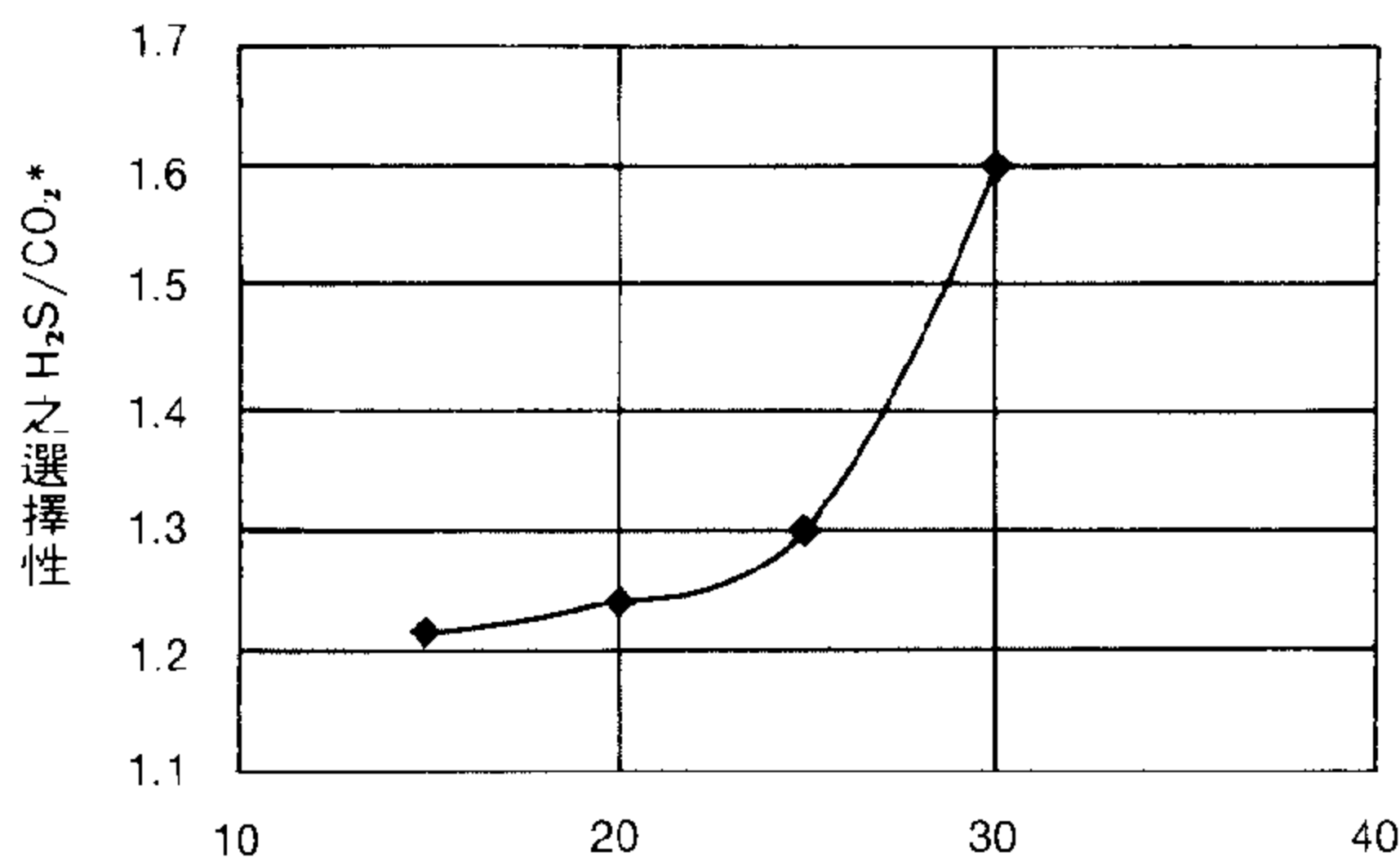
以MDEA自碳氫化合物之物流中吸收二氧化硫、二氧化碳的製程見於Claus硫回收廠、煉焦廠。典型的流程見圖1所示。由於MDEA是三級胺，其氮原子上不含氫原子，因此不會與二氧化碳直接反應生成 HCO_3^- ，而較MEA、DEA與DIPA對二氧化硫、二氧化碳具有更佳的选择性。在實際的操作上，更可將二氧化硫去除至4ppm，而直接排放。

在此系統中，二氧化碳、二氧化硫皆會水解形成電解質溶液，整個溶液包含的解離反應與離子如下：



電解質模式的參數 τ_{ij} 須先用相平衡實驗數據迴歸求出。製程中將以MDEA吸收二氧化硫，所得的濃溶液再用汽提塔回收MDEA。二氧化硫之去除率與對二氧化碳之選擇性是製程設計的重點，與吸收塔高度，MDEA濃度、溫度，循環速率有關。有時亦須考慮酸氣中二氧化硫、二氧化碳的比例，作為選擇吸收劑的參考。

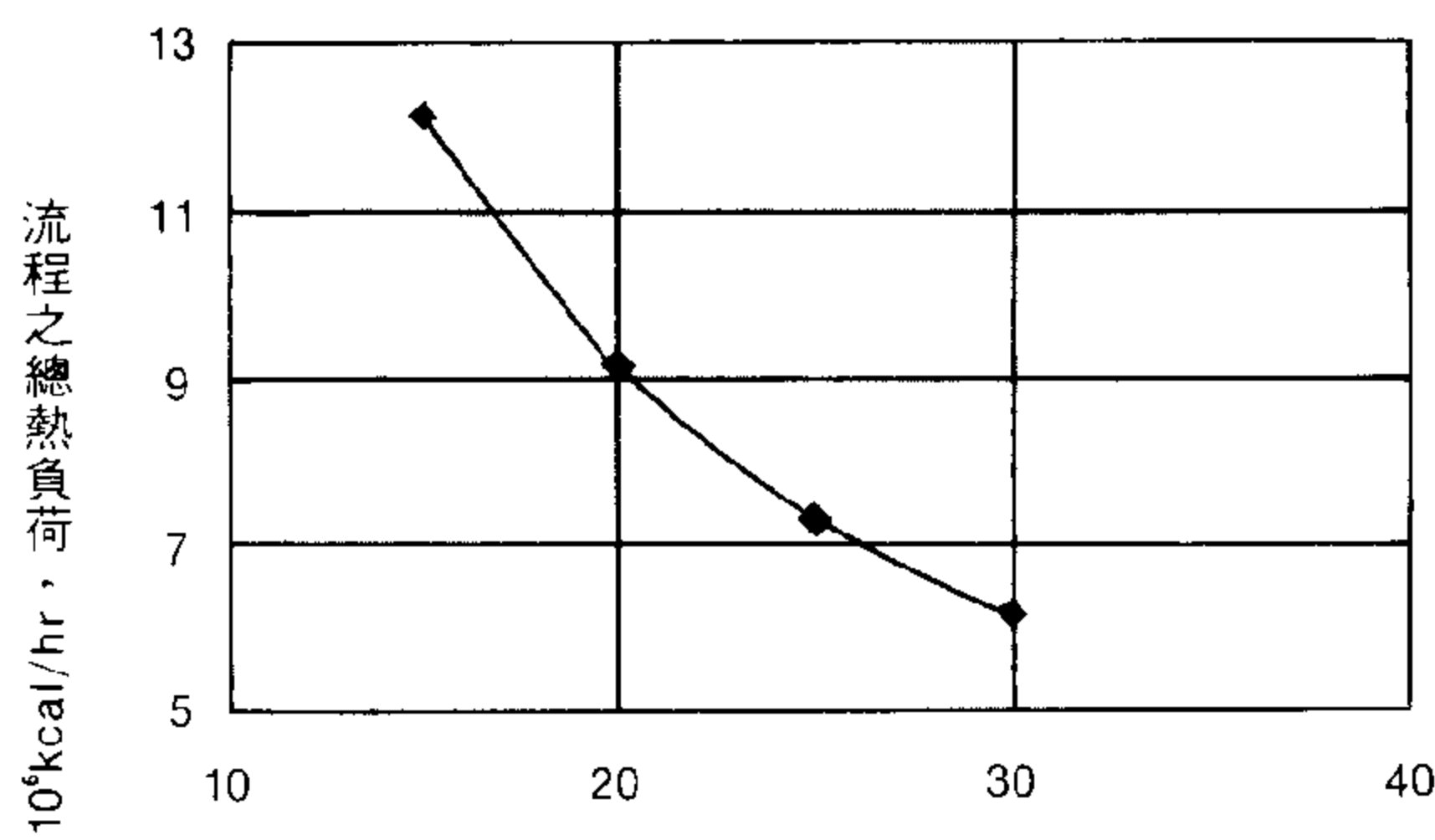
程序中的MDEA蒸汽壓極低，損耗不多，水則會自汽提塔頂損失，必須持續補充，以維持平衡。



吸收溶液之MDEA重量百分比

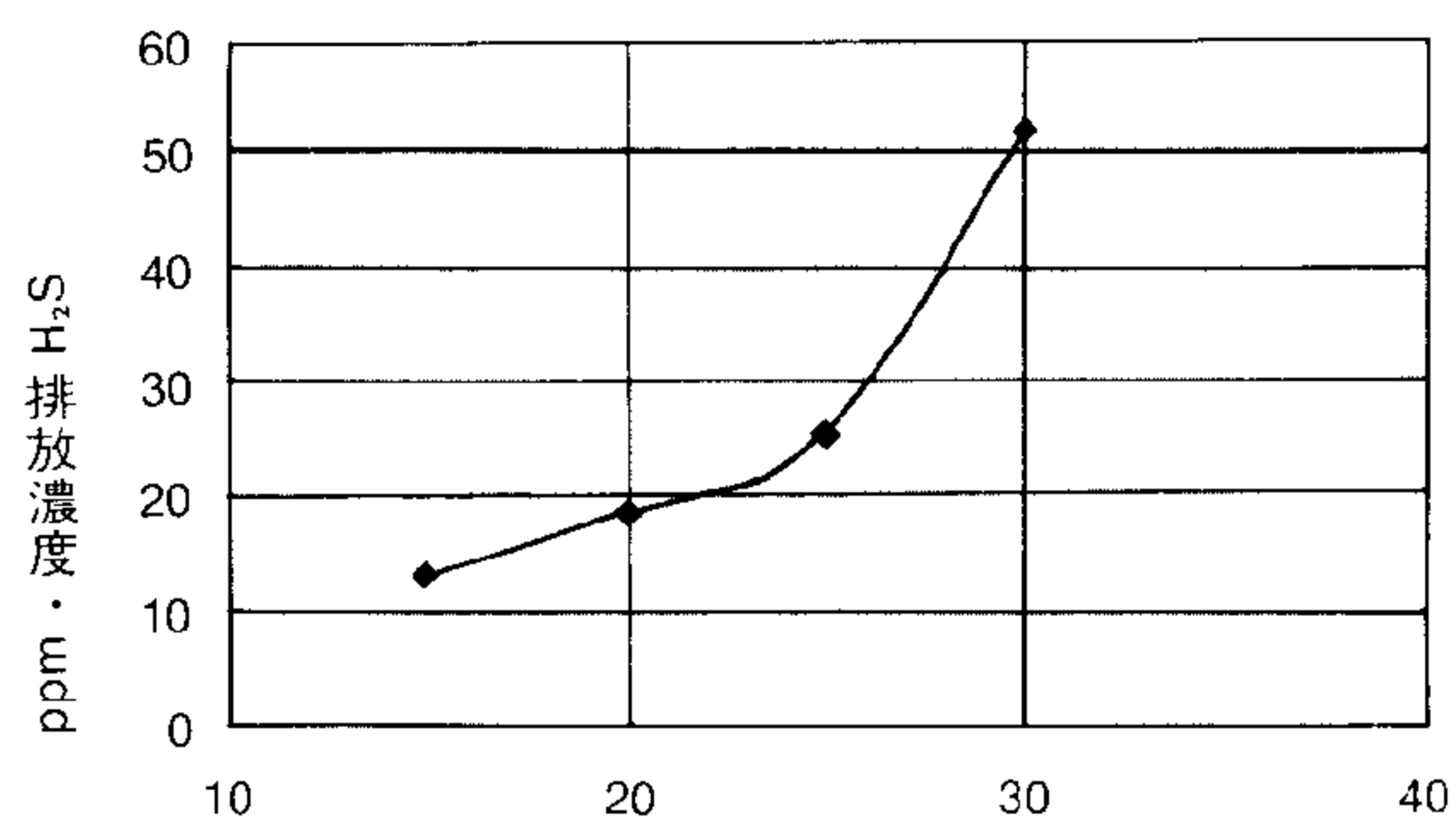
* $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 選擇性之定義 = (H_2S 吸收百分比 ÷ CO_2 吸收百分比)

圖2 MDEA濃度對選擇性的影響



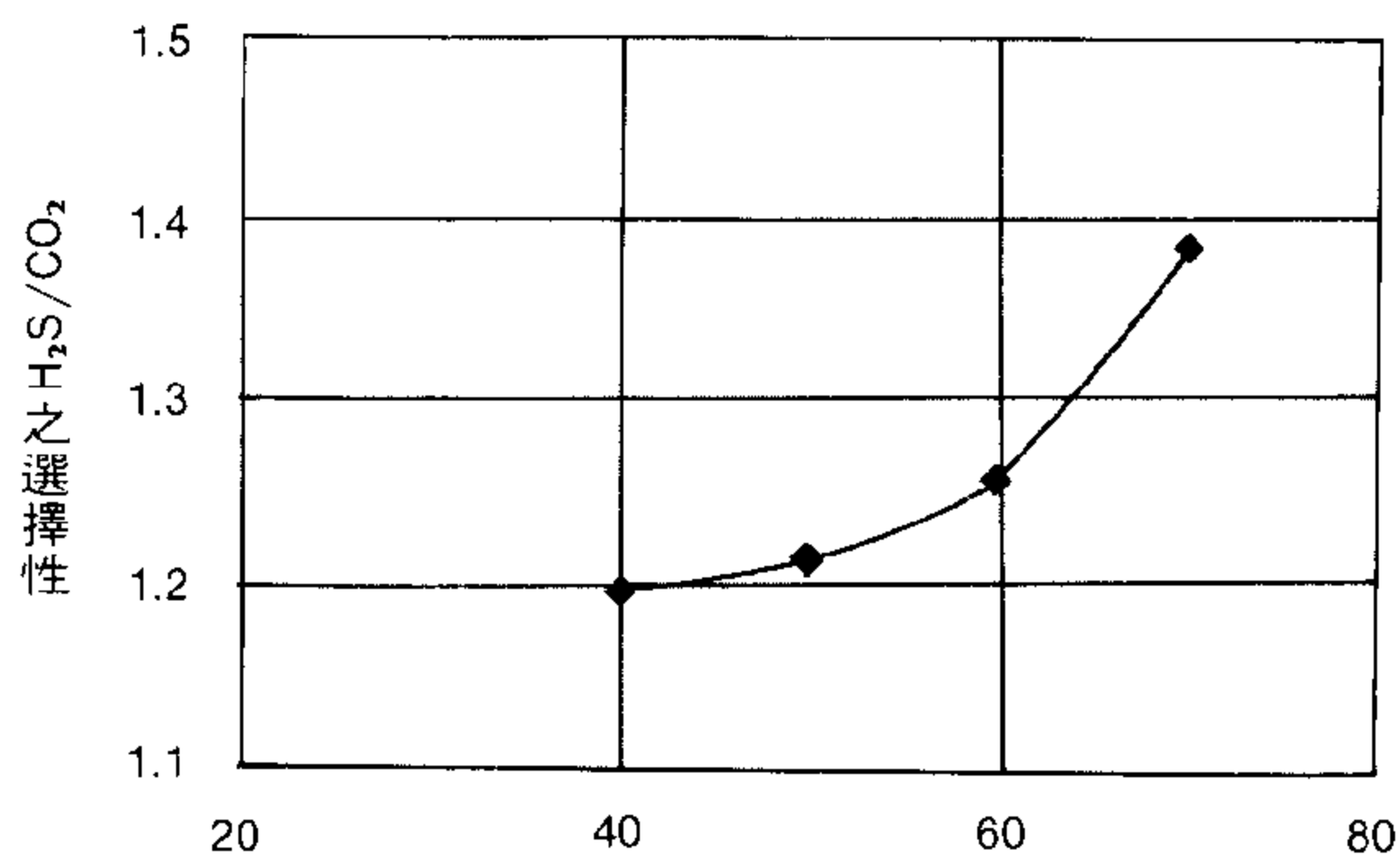
吸收溶液之MDEA重量百分比

圖3 MDEA濃度對熱負荷的影響



吸收溶液之MDEA重量百分比

圖4 MDEA濃度對硫化氫排放濃度的影響



吸收溶液之溫度

圖5 MDEA溶液溫度對選擇性的影響

MDEA濃度

MDEA流量、濃度、溫度的設定與酸氣組成有關，在此我們以酸氣中硫化氫、二氧化碳總含量為10%，二氧化硫佔80%為基準。MDEA之負荷設為0.5，即每莫耳酸氣對莫耳MDEA的比值為0.5。實際操作MDEA的濃度約15%~35%。圖2~圖4顯示MDEA濃度所造成的影響；濃度愈高對二氧化硫的選擇性愈佳，如圖2所示；整個程序所需的熱量（熱交換器與汽提塔之再沸器）亦較低，如圖3所示

；然而吸收塔所排放的二氧化硫濃度會由13 ppm增至52 ppm，如圖4所示，此乃因在相同的MDEA負荷下，濃度愈高循環量愈小的關係。

MDEA溶液溫度

進入吸收塔的MDEA溶液溫度亦會影響程序操作。此酸鹼反應為放熱，因此溫度高不利吸收，圖5即顯示二氧化硫排放濃度隨MDEA溶液溫度升高而增加；對二氧化碳之

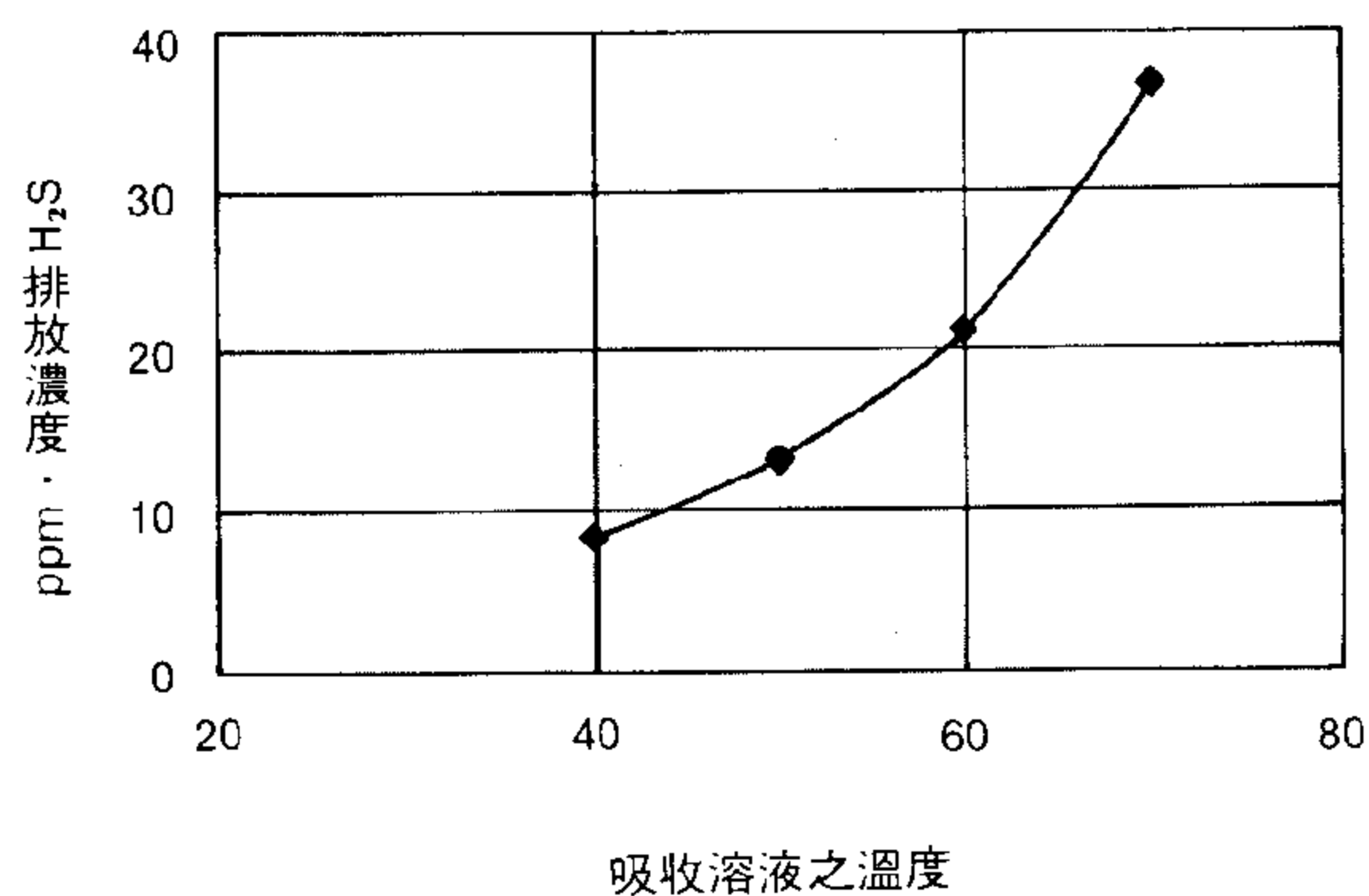
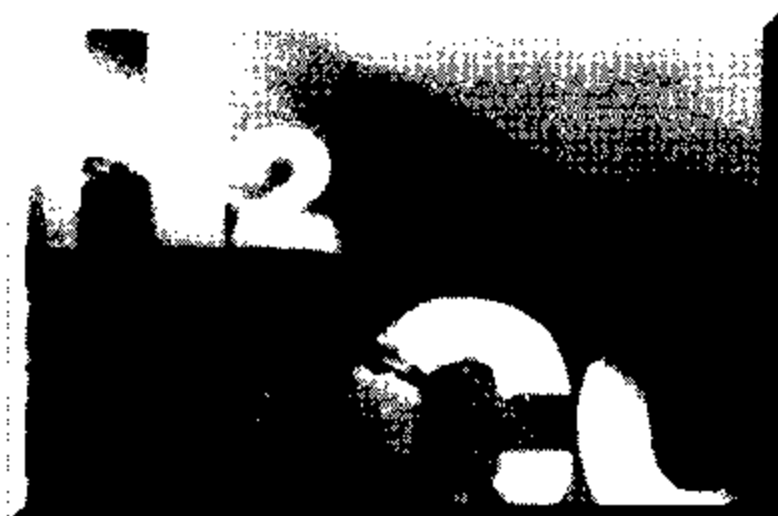


圖6 MDEA溶液溫度對硫化氫排放濃度的影響

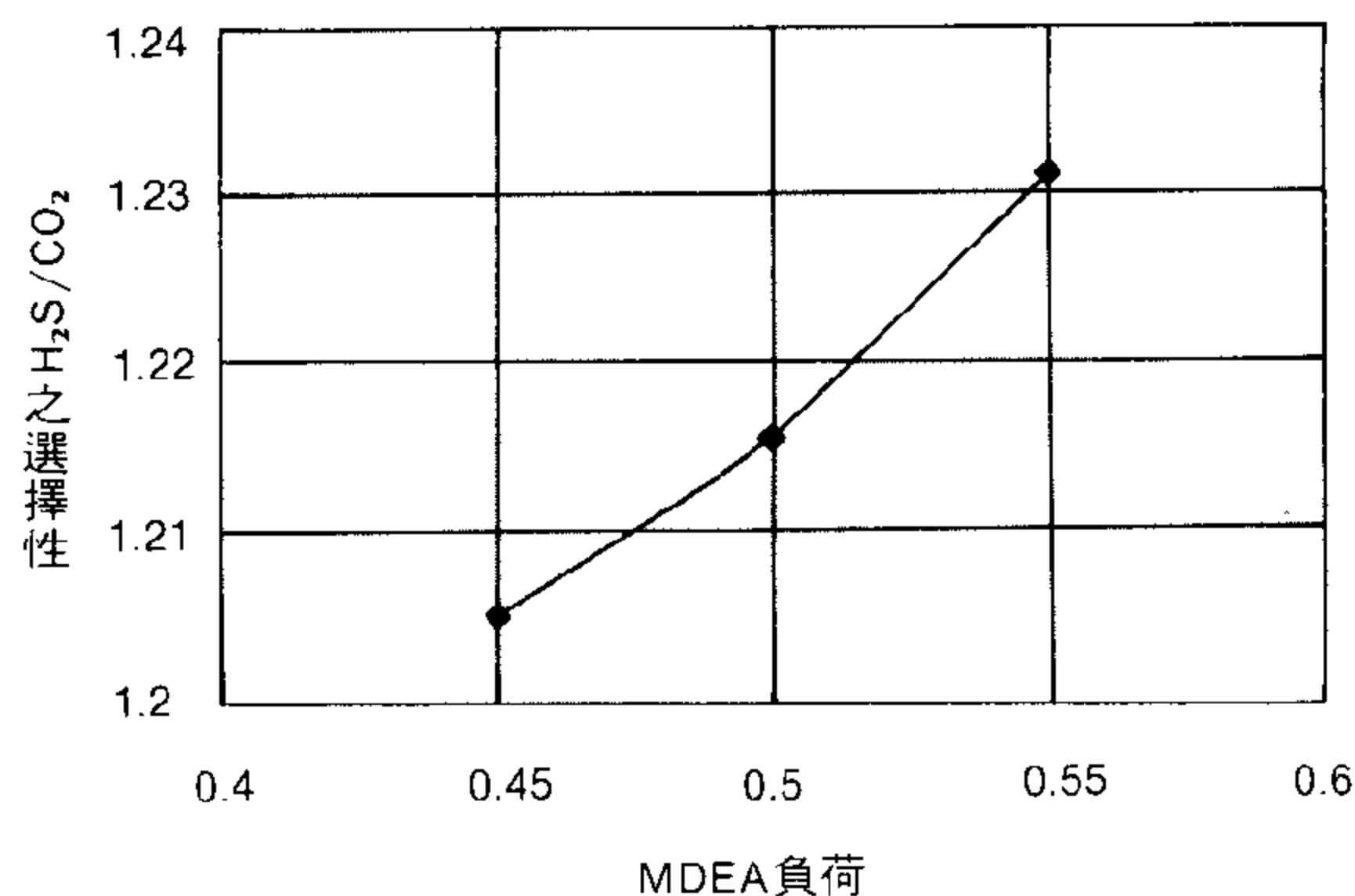


圖8 MDEA負荷對選擇性的影響

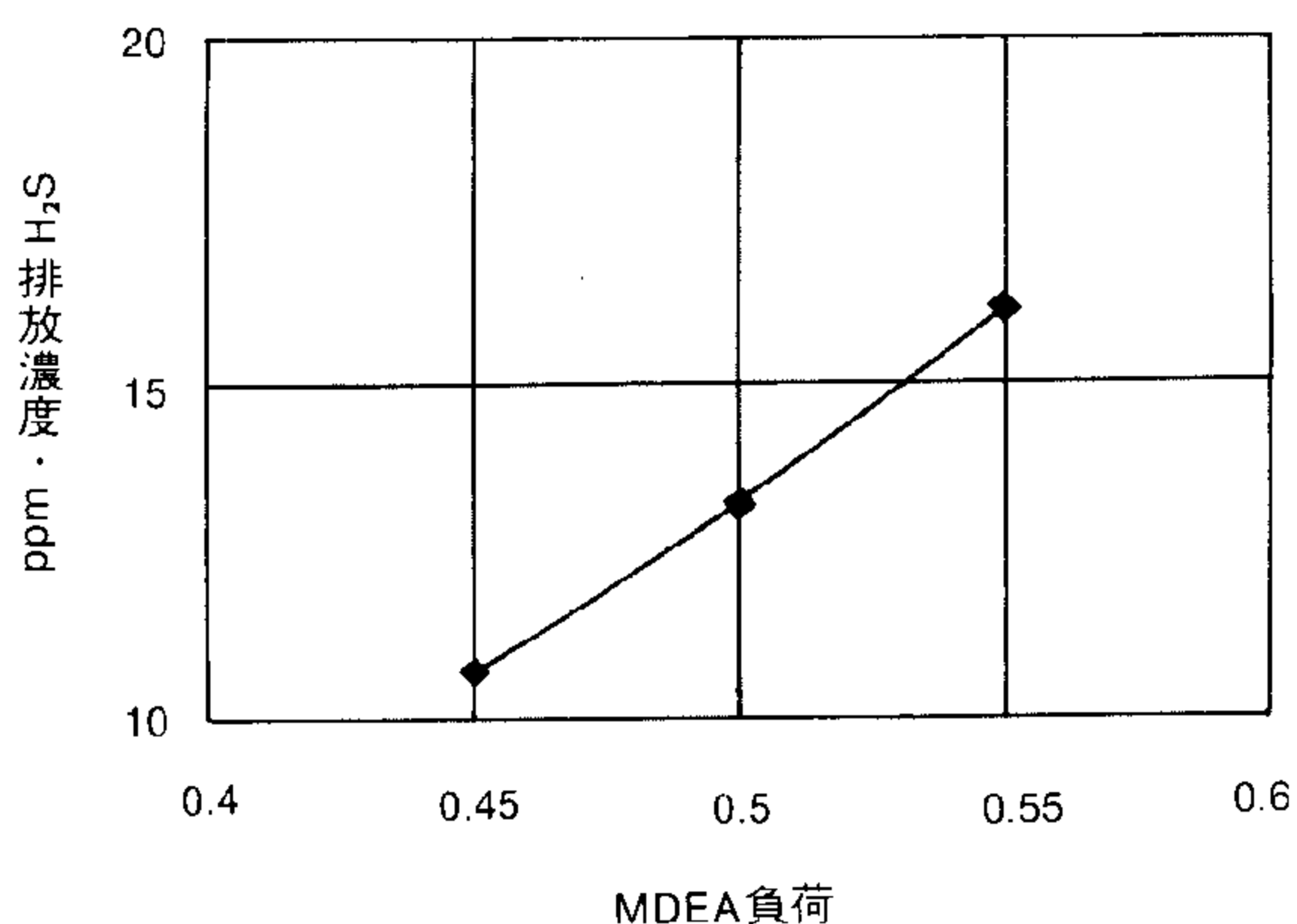


圖7 MDEA負荷對二氧化硫排放濃度的影響

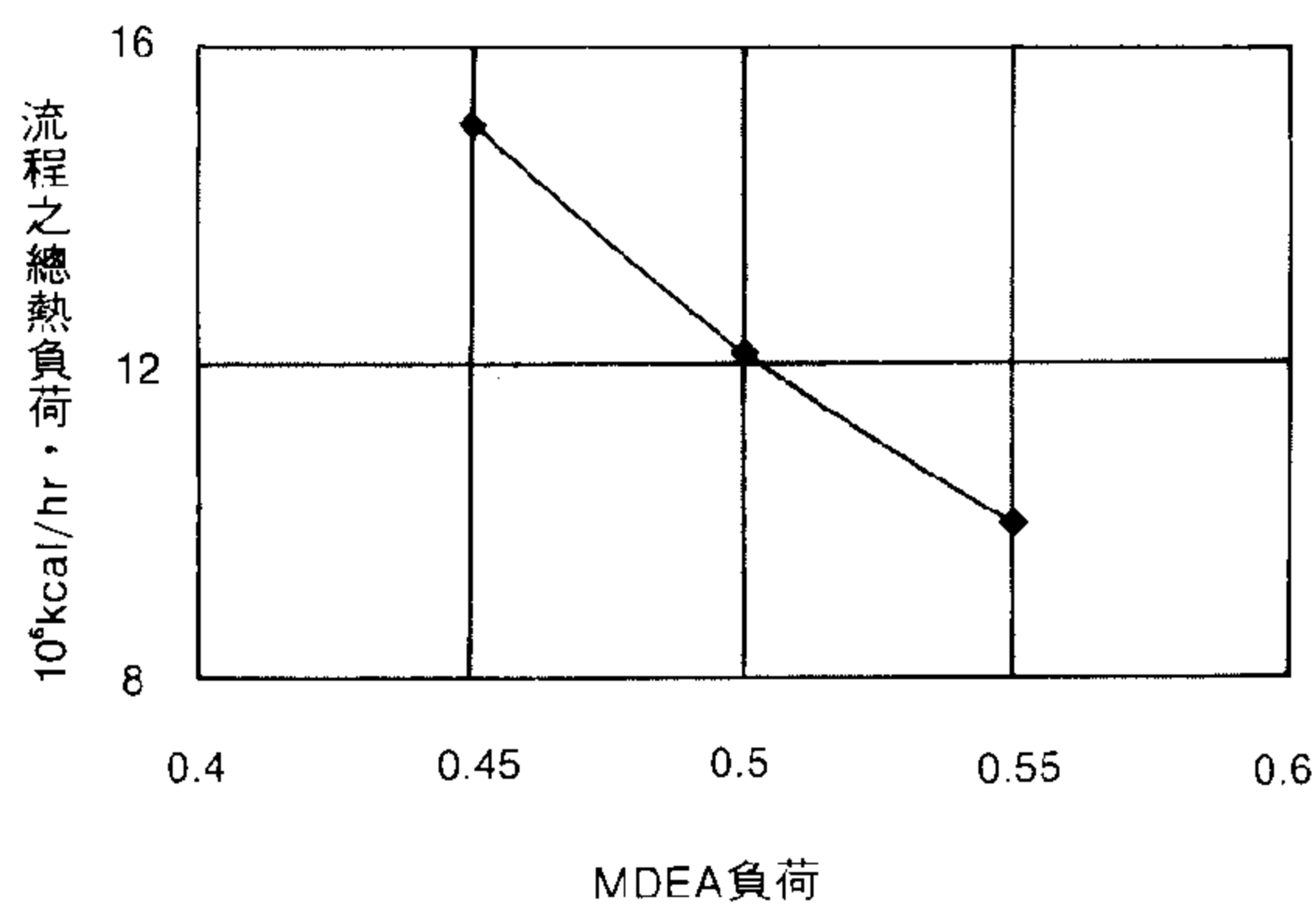


圖9 MDEA負荷對熱負荷的影響

選擇性亦增加，如圖6所示；至於對熱負荷的影響則不明顯。

遽增加（圖9），而提高操作成本，似乎有些得不償失。

MDEA負荷

MDEA負荷相當於循環量，在固定的MDEA濃度下，MDEA負荷愈低表示循環量愈高，MDEA溶液所能吸收的硫化氫就愈多，其排放濃度就愈低，如圖7所示；選擇性也會降低，如圖8所示；不過最明顯的影響是負荷低，循環量高，使得整個程序所需的熱量急

結 論

MDEA吸收硫化氫在設計上要考慮的變數相當多且相互影響，可是藉著電解質模式，我們可以很準確地預測並分析各種不同操作設定對整個程序與成本的影響，其重要性不可言喻，且在高分子電解質與醫藥、生化方面還有相當大的發展空間，值得繼續研究探討。 ■



參考資料

Chen, C. C. and Evans, L. B., (1986), A local composition model for the excess Gibbs energy of Aqueous electrolyte systems. *AIChE J.*, 32, 444-454.

Cruz, J. L. and Renon, H., (1979), A new thermodynamic representation of binary electrolyte solutions nonideality in the whole range of concentration, *AIChE J.*, 24, 817-830.

Ghosh, S. and Patwardhan, V. S., (1990), Aqueous solutions of single electrolytes: A correlation based on ionic hydration, *Chem. Eng. Sci.*, 45, 79-87.

Jin, G. and Donohue, M. D., (1988), An equation of state for electrolyte solutions: 1. Aqueous systems containing strong electrolytes, *Ind. Eng. Chem. Research*, 27, 1073-1084.

Jin, G. and Donohue, M. D., (1988). An equation of state for electrolyte solutions: 2. Single volatile weak electrolytes in water, *Ind. Eng. Chem. Research*, 27, 1737-1743.

Jin, G. and Donohue, M. D., (1991), An equation of state for electrolyte solutions: 3. Aqueous solutions containing multiple salts, *Ind. Eng. Chem. Research*, 30, 240-248.

Jou, F., Mather, A. E. and Otto, F. D., (1982), *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 21, 539-544.

Lu X-H and Maurer, G., (1993), Model for describing activity coefficients in mixed electrolyte aqueous solutions. *AIChE J.*, 39, 1527-1538.

Marcus, Y. (1993), The thermodynamics of solvation of ions. Part 6-The standard partial volumes of aqueous solutions at 298.15 K, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 89, 713-718.

Meissner, H. P. (1980), p495-511 in *Thermodynamics of aqueous systems with industrial applications* S.A. Newman Ed. ACS Symp. Ser. # 133, Washington DC, USA.

Meissner, H. P. and Tester, J. W., (1972), Activity coefficients of strong electrolytes in aqueous solutions, *Ind. Eng. Chem Process Des. Dev.*, 11, 128-133.

Pitzer, K.S. (1973), Thermodynamics of electrolytes: I. Theoretical basis and general equations, *J. Phys. Chem.*, 77, 268-277.

Pitzer, K.S. (1979), p 157-208, *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, vol I R.M. Pytkowicz, Ed., CRC Press, Boca Raton, FL, USA.

Zerres, H. and Prausnitz, J. M., (1994), Thermodynamics of phase equilibria in aqueous-organic systems with salt, AIChE J., 40, 676-691.

作者簡介：

周正晃先生，國立中央大學化工系、國立成功大學化工碩士、國立清華大學化工博士畢業。曾服務於工研院化學工業研究所達13年之久。經歷試驗工廠、模擬控制研究室、聚合觸媒與工程研究室等單位。主要專長為化工熱力學與製程模擬，有豐富的模擬與設計實際經驗。目前任教於大華技術學院化工系副教授。

責任編輯 成貴理

捕捉知識·如獲至寶

機械月刊

電機月刊

化工技術

電子月刊

土木技術

1999.2 NO 10