

公 告 本

88年4月15日 修正
補充

申請日期	86.12.19
案 號	95119268
類 別	30.7 13/34

A4
C4

457121

(以上各欄由本局填註)

發 明 型 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	氣態基質的脫硫方法
	英 文	Process for the Desulphurization of Gaseous Substrate
二、發明 創作人	姓 名	彼得.史古柏
	國 籍	丹 麥
	住、居所	丹麥, DK-2950, 赫斯赫摩, 拉克維傑 9 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	哈爾德杜薩公司
	國 籍	丹 麥
	住、居所 (事務所)	丹麥, 寧格拜 DK-2800, 尼摩爾伊維傑 55 號
	代 表 人 姓 名	喬吉歐.吉羅拉

裝
訂
線

457121

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6

B6

本案已向：

美國(地區) 申請專利，申請日期：1997.1.6 案號：60/035,281 ☐有 ☒無主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(I)

本發明的背景

1. 本發明之領域：

本發明是針對一種氣態基質的脫硫方法。

2. 先前技藝之說明

已熟知：在氣相反應的進行，將反應後之溫熱的出口氣體經再生熱交換(regenerative heat exchange)，來加熱反應物的氣體混合物至反應溫度。在反應所引起之絕熱溫度增加小於約 25%的加熱進口氣體至反應溫度之所需溫度增加的方法中，特別是與恢復性熱交換(recuperative heat exchange)的使用來比較，例如殼一管式熱交換器，氣相反應與再生熱交換的組合乃有利的。這是因為當熱交換效率高於 75%時，再生熱交換比起恢復性熱交換通常較不昂貴。

在再生熱交換中一般可做到高達 98%的熱效率，其實際上無法以恢復性熱交換來達到。丹麥專利申請號 0375/77 及 Yu. Sh. Matros 在「不穩定狀態條件的催化方法」(Elsevier 出版，阿姆斯特丹／紐約，1989 年)中揭示使用再生熱交換與反應組合之使用實例，其中反應是例如排出氣體中之二氧化硫或可燃性組分的催化性氧化，其中排出氣體之絕熱溫度增加因氧化反應而從幾度至 100-200℃。在已知的二氧化硫氧化成三氧化硫的應用中，製程氣體沒有水及硫酸一蒸氣，以避免硫酸在再生熱交換器中冷凝。

本發明之綜述

本發明一般的目標是藉由使用再生熱交換，與含水之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

氣體中二氧化硫氧化成三氧化硫加以組合，來改進已知的氣體脫硫方法。

因此，本發明是一種含有 O_2 、 SO_2 、 SO_3 、 H_2SO_4 、 H_2S 、 CS_2 、 COS 及／或有機含硫組分之氣態基質的脫硫方法，其中可燃性組分被催化性地氧化成水、二氧化碳、二氧化硫，二氧化硫進一步被催化性地氧化成三氧化硫，其與在氣態基質中有至少相同份量的水一起存在下，進一步被水合，並且冷凝成硫酸，該方法在至少兩個串聯的反應器中進行，每一個反應器在氧化催化劑層之下載有一層惰性物質，該方法包含的步驟：

在約 1 至 40 分鐘期間之後，將反應器中的氣體流動方向倒轉；並且

維持氧化催化劑層的溫度在 300 至 500℃ 的範圍；

其中在進料氣體中的硫含量氧化之後，離開反應器之氣流的溫度至少是在氣體的硫酸露點之下 50℃；並且

冷凝的硫酸從每一個反應器底部流出。

水可以在進口氣體中以水蒸氣存在，或在其他可燃物的氧化中形成，並且／或是在製程中以蒸汽或噴水加入。因此，水存在的份量至少是相當於該方法中形成三氧化硫的份量。該方法處理的氣體可包含二氧化硫、三氧化硫、以蒸氣或氣溶膠(aerosol)存在的硫酸、有機可燃性組分，其包括含硫、 H_2S 、 COS 、 CS_2 的有機組分，它們在約 400℃ 被催化性地氧化。

要在上述方法中處理的氣體，在低於離開催化劑層氣

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

體的硫酸露點至少 50℃ 的溫度下，被進給至再生熱交換床中，因此所有產生的三氧化硫被水合成硫酸蒸氣，硫酸蒸氣大部份在熱交換床的較低部份冷凝。由此，三氧化硫水合及硫酸冷凝的熱被利用於再生熱交換，來加熱冷的進料氣體至所需的反應溫度。再者，氣體中實質上所有的硫酸含量可被回收，而自再生熱交換床排出，此乃藉由將排出氣體冷卻到低於約 100℃ 的溫度，並且加入顆粒，做為冷凝的非均相成核(nucleation)控制，以抑制冷凝中硫酸氣溶膠的形成。

再生熱交換床是以抗酸的材質製成。使用於再生熱交換床區域的熱交換材質，其中附著在該材質上的酸會在循環時間的加熱期間被再蒸發，該材質應有低的或沒有開放之多孔性，或具有上釉的表面，因為酸的再蒸發降低了熱效率。

本發明其他的特色及優點，將在本發明下面參考所附圖式的說明中顯明出來。

圖式之簡略說明

圖 1 顯示一個根據本發明之一較佳具體實施例的單一吸收硫酸工廠。

圖式代表符號對照說明

1 進口管線

2a, 2b 閥門

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (u)

- 3a, 3b 塔 (反應器)
- 4a, 4b 陶瓷體
- 5a, 5b 催化劑層
- 6 氣體加熱器
- 7 氣體冷卻器
- 9a, 9b 閥門
- 10 進口管線
- 11 出口管線
- 13a, 13b 出口管線
- 14 洩放管線
- 21 氣溶膠過濾器
- 22, 23 氧化之矽酮油的進口管線

較佳具體實施例之細節說明

圖 1 顯示本發明之一個特定具體實施例的簡化流程圖，用來將從單一吸收硫酸工廠之吸收器來的排出氣體脫硫。該排出氣體含氮氣、氧氣、二氧化碳，及典型地有 0.1 至 0.3% 的二氧化硫、0 至 10ppm 的三氧化硫、及 2 至 100ppm 之氣溶膠的硫酸。排出氣體不含水。該氣體以兩個串聯的反應器 3a 及 3b 處理，如圖 1 所顯示。每一個反應器在底部以配備有可開關之閥門 2a 及 2b 的管線連接至進口管線 1，並且以配備有可開關之閥門 9a 及 9b 的管線連接至出口管線 11。

水是以蒸汽或噴水的形式加入管線 1 或管線 10 的氣

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (5)

體，管線 10 乃連接兩反應器的頂部。加入氣體中的水量，相當於使水對[二氧化硫+三氧化硫]的莫耳比率至少為 1.00 的份量(即沒有過多的水)，或在三氧化硫全部轉化成硫酸之後有最高達 2%的水。

使閥門 2a+9b 打開及閥門 2b+9a 關閉，與閥門 2a+9b 關閉及閥門 2b+9a 打開，而每 5-15 分鐘就這樣交互改變，使氣體流經反應器的方向反轉。每一個反應器是在一層 1 至 2 公尺、呈 20 至 30 毫米球體、鞍狀或 Raschig 環等形式之抗酸陶瓷體 4a 及 4b 的頂部，載有一層 0.5 至 1 公尺的傳統之硫酸催化劑 5a 及 5b，其形式是 20 毫米的環狀。反應器中的氣體質量速度約每小時每平方公尺 2000 至 3000 Nm^3 的氣體。在催化劑層的溫度以氣體加熱器 6 調整至 350-450°C。在本發明之此具體實施例中不使用氣體冷卻器 7 及洩放管線 14。

在操作排出氣體時，兩個反應器中每個溫度輪廓，將會在閥門位置改變之間之每一段期間 t 分鐘內，於兩個位置之間振盪。在在閥門位移的期間，溫度輪廓移動的距離 z 約是 $z = t \times G \times c_p / (W \times c_w)$ ，其中 W 是陶瓷體的整體重量， c_w 及 c_p 是陶瓷及氣體的熱容量，G 是反應器中的氣體質量速度。

下列的反應在每個反應器中發生：

在催化區域，有二氧化硫的催化性氧化： $\text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2 = \text{SO}_3$ ；

在溫度於 150 至 350°C 範圍的陶瓷區域，三氧化硫氣相

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明(6)

水合成硫酸蒸氣：

在溫度低於氣相中硫酸之露點的陶瓷體區域中，硫酸與一些水冷凝。

爲了得到硫酸蒸氣接近完全的冷凝，在陶瓷體層底部之氣體的排出溫度，必須低於硫酸蒸氣壓與冷凝酸平衡時低於所給限制(例如 2×10^{-6} 大氣壓)的溫度。在氣相中有 1 至 2% 過量的水時，在出口溫度低於 90 至 100°C 及氣相中有 1 至 2% 的水，則 pH_2SO_4 將會小於或等於 2×10^{-6} 大氣壓。冷凝酸的濃度是約 70% 的硫酸。

一些硫酸將會在氣相中冷凝成酸的氣溶膠。該氣溶膠可在氣溶膠過濾器 21 中被移除。在氣體中每 1000 莫耳 ppm 的 SO_x 裡，加入 $10^{11} \sim 10^{12} / \text{Nm}^3$ 的固體顆粒至管線 10 中的處理氣體中，以抑制氣溶膠的量。該顆粒是以矽酮油在小量空氣流中氧化而產生，空氣是被混合至管線 10 的製程中。

根據本發明，從黏膠生產而來之含有 H_2S 及 CS_2 的排出氣體脫硫時，有 $\text{H}_2\text{S} + \text{CS}_2$ 含量的排出氣體，經由 H_2S 及 CS_2 反應成硫酸蒸氣，而導致絕熱溫度上升高達 120°C。該氣體以如圖 1 所顯示的方法處理，與上面所述之具體實施例的不同點如下：

- (1) 催化劑區域由一層市售可得自 Haldor Topsøe A/S 之抗硫燃燒催化劑所組成，其置於抗酸體層及硫酸催化劑層之間。
- (2) 通常會有過多的水存在，所以不需要添加水。

五、發明說明(7)

(3) 當氣體中之 H_2S 及 CS_2 的反應熱超過 60 至 $80^\circ C$ 時，從連接兩個反應器的管線 10，經管線 14 洩放出最高達 15% 的製程氣體，使該氣體的出口溫度保持低於 $100^\circ C$ 。

雖然本發明已敘述與其特定之具體實施例的關係，許多其他的變化及改變與其他的使用，對習於此技藝者會變得顯而易見。因此，本發明最好不限於此特定的揭示，而僅由申請之專利範圍所限定。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

四、中文發明摘要(發明之名稱：)

氣態基質的脫硫方法

一種包含 O_2 、 SO_2 、 SO_3 、 H_2SO_4 、 H_2S 、 CS_2 、 COS 及或有機含硫組分之氣態基質的脫硫方法。可燃性組分被催化性地氧化成水、二氧化碳、二氧化硫。二氧化硫進一步被催化性地氧化成三氧化硫，在氣態基質中有至少相同份量的水存在時，其進一步被水合，並且冷凝成硫酸。該方法在兩個串聯的反應器中進行，每一個反應器在氧化催化劑層之下載有一層惰性物質。該方法包括在約 1 至 40 分鐘的期間之後，將反應器中的氣體流動方向倒轉。該反應器中之氧化催化劑層的溫度維持在 300 至 500°C 的範圍內。

英文發明摘要(發明之名稱：Process for the Desulphurization of Gaseous Substrate)

A process for desulphurization of a gaseous substrate containing O_2 , SO_2 , SO_3 , H_2SO_4 , H_2S , CS_2 , COS and/or organic sulphur-containing components. The combustible components are oxidized catalytically into H_2O , CO_2 , and SO_2 . The SO_2 is further oxidized catalytically into SO_3 , which in presence in the substrate of at least an equivalent amount of H_2O in the gas, is further hydrated and condensed as sulphuric acid. The process is conducted in two reactors that are connected in series, each reactor being loaded with a layer of inert material below a layer of oxidation catalyst. The process includes reversing a direction of gas flow in the reactors after periods of about 1-40 minutes. The temperature in layers of the oxidation catalyst in the reactors is maintained in a range of 300-500°C. The temperature of the gas stream leaving the reactors is at least 50°C below the H_2SO_4 dew point of the process gas after oxidation of the sulphur content in the feed gas. Condensed sulphuric acid is drained off from the bottom of each of the reactors.

四、中文發明摘要（發明之名稱：

）

進料氣體中之硫含量氧化之後，離開反應器之氣流的溫度至少比製程氣體中硫酸露點低 50℃。冷凝的硫酸從每一個反應器的底部流出。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

英文發明摘要（發明之名稱：

）

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種包含 O_2 、 SO_2 、 SO_3 、 H_2SO_4 、 H_2S 、 CS_2 、 COS 及／或有機含硫組分之氣態基質的脫硫方法，其中可燃性組分被催化性地氧化成 H_2O 、 CO_2 、 SO_2 ，而 SO_2 進一步被催化性地氧化成 SO_3 ，其在氣態基質中有至少相同份量的水存在下，進一步被水合，並且冷凝成硫酸，該方法在至少兩個串聯的反應器中進行，每一個反應器在氧化催化劑層之下載有一層惰性物質，該方法包括的步驟有：

在約 1 至 40 分鐘的期間之後，將反應器中的氣體流動方向倒轉；並且

維持氧化催化劑層的溫度在 300 至 500℃ 的範圍；

其中在進料氣體中之硫含量氧化之後，離開反應器之氣流的溫度比氣體中硫酸露點至少低 50℃；並且

冷凝的硫酸從每一個反應器底部流出，其中

在兩個反應器中的每一個反應器裡，該氣體質量速度是每小時每平方公尺之反應器截面有 1000 至 10000 Nm^3 ；

在兩個反應器中的每一個反應器裡的惰性層，是 0.5 至 5 公尺高的抗酸陶瓷體層，其體積對表面比率是 1.5 至 15 毫米；

硫酸催化劑是支撐在氧化矽載體材質上的氧化鈮，並且以鹼金屬促進過；及

反應器之催化劑床的溫度的控制，乃藉由：洩放出熱氣流的一部分及冷卻該洩放出的氣體至約 400℃，在催化劑反應器中將剩餘之 SO_2 轉換成 SO_3 ，然後進一步冷卻該氣體至 220-290℃，並且最後在該氣體與主要氣流結合之前，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

在硫酸冷凝器中冷卻至約 100℃。

2.如申請專利範圍第 1 項的方法，其中維持氧化催化劑層溫度的步驟，包括下列至少一個的進一步步驟：加熱該氣流、冷卻該氣體、和洩放出最高達 20%的該氣體。

3.如申請專利範圍第 1 項的方法，其中在兩個反應器中的每一個反應器裡的惰性材質層，是一床抗酸材質的單塊體，其具有直徑 3 至 20 毫米的平行垂直通道。

4.根據申請專利範圍第 6 項的方法，其中鹼金屬是選自鉀、鈉及鉍。

5.根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中在氣流中加入許多的顆粒，達到氣體中每 1000ppm 的 SO_3 裡，有約 $10^{10} \sim 10^{12}$ 顆 / Nm^3 的濃度，以抑制因惰性床中冷卻該氣體而造成在硫酸蒸氣冷凝時形成硫酸氣溶膠的情形。

6.根據申請專利範圍第 8 項的方法，其中加至氣流的顆粒是以矽酮油在空氣流中熱燃燒而產生，其空氣是被混合至該氣體中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

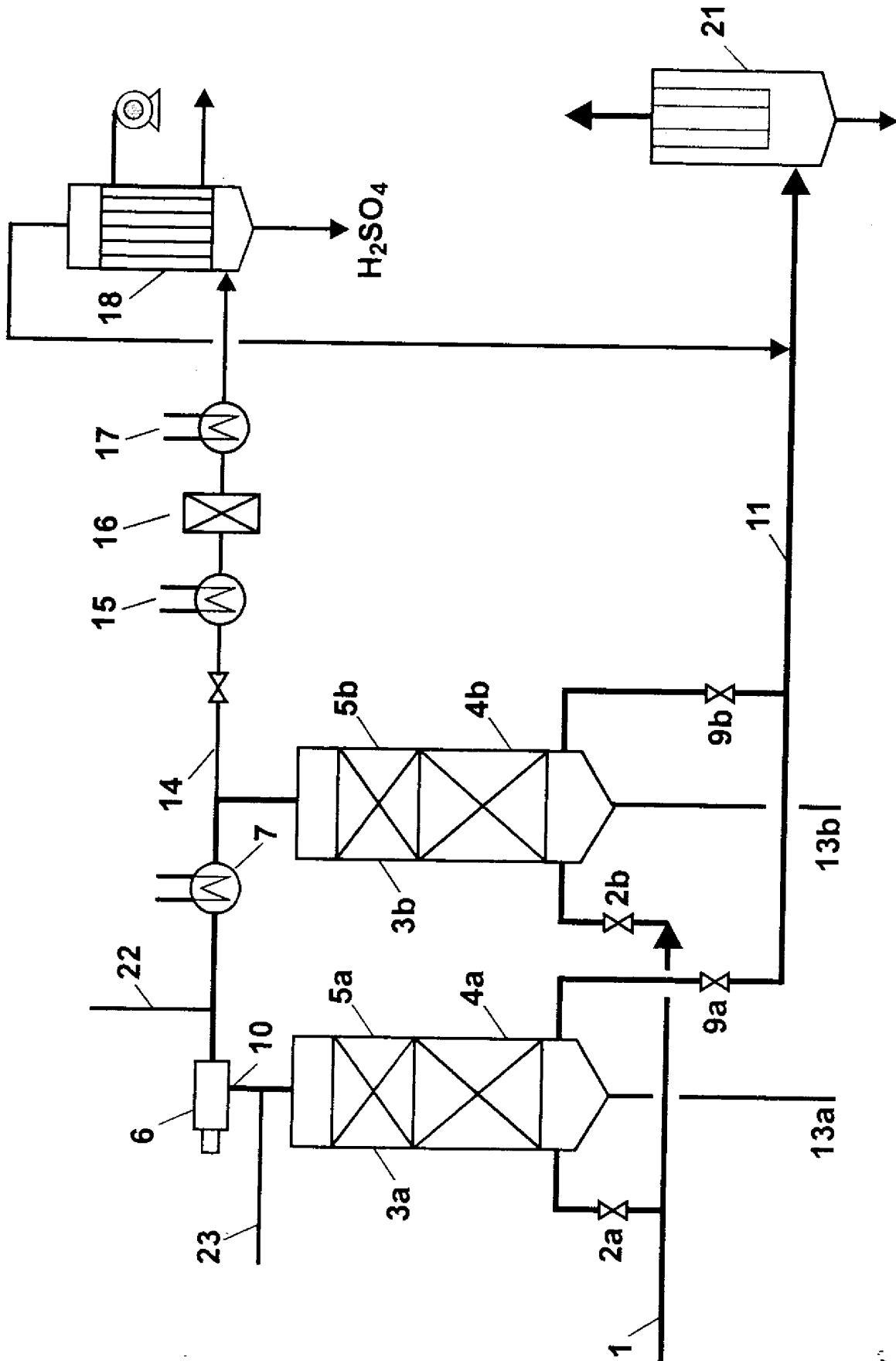


圖 1

公 告 本

88年4月15日 修正
補充

申請日期	86.12.19
案 號	95119268
類 別	30.7 13/34

A4
C4

457121

(以上各欄由本局填註)

發 明 型 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	氣態基質的脫硫方法
	英 文	Process for the Desulphurization of Gaseous Substrate
二、發明 創作人	姓 名	彼得.史古柏
	國 籍	丹 麥
	住、居所	丹麥, DK-2950, 赫斯赫摩, 拉克維傑 9 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	哈爾德杜薩公司
	國 籍	丹 麥
	住、居所 (事務所)	丹麥, 寧格拜 DK-2800, 尼摩爾伊維傑 55 號
	代 表 人 姓 名	喬吉歐.吉羅拉

裝
訂
線

六、申請專利範圍

1. 一種包含 O_2 、 SO_2 、 SO_3 、 H_2SO_4 、 H_2S 、 CS_2 、 COS 及／或有機含硫組分之氣態基質的脫硫方法，其中可燃性組分被催化性地氧化成 H_2O 、 CO_2 、 SO_2 ，而 SO_2 進一步被催化性地氧化成 SO_3 ，其在氣態基質中有至少相同份量的水存在下，進一步被水合，並且冷凝成硫酸，該方法在至少兩個串聯的反應器中進行，每一個反應器在氧化催化劑層之下載有一層惰性物質，該方法包括的步驟有：

在約 1 至 40 分鐘的期間之後，將反應器中的氣體流動方向倒轉；並且

維持氧化催化劑層的溫度在 300 至 500℃ 的範圍；

其中在進料氣體中之硫含量氧化之後，離開反應器之氣流的溫度比氣體中硫酸露點至少低 50℃；並且

冷凝的硫酸從每一個反應器底部流出，其中

在兩個反應器中的每一個反應器裡，該氣體質量速度是每小時每平方公尺之反應器截面有 1000 至 10000 Nm^3 ；

在兩個反應器中的每一個反應器裡的惰性層，是 0.5 至 5 公尺高的抗酸陶瓷體層，其體積對表面比率是 1.5 至 15 毫米；

硫酸催化劑是支撐在氧化矽載體材質上的氧化鈮，並且以鹼金屬促進過；及

反應器之催化劑床的溫度的控制，乃藉由：洩放出熱氣流的一部分及冷卻該洩放出的氣體至約 400℃，在催化劑反應器中將剩餘之 SO_2 轉換成 SO_3 ，然後進一步冷卻該氣體至 220-290℃，並且最後在該氣體與主要氣流結合之前，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線