

102年12月20日修正替換頁

公告本

發明專利說明書

中文說明書替換頁(102年12月)

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：097140318

※ 申請日期：97.10.24

※IPC 分類：B01D 53/02 (2006.01)

53/48 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

B01J 20/34 (2006.01)

氣體流中污染物之移除

CONTAMINANT REMOVAL FROM A GAS STREAM

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商祿幕斯科技公司

LUMMUS TECHNOLOGY INC.

代表人：(中文/英文)

J A O 波特拉

PORTELA, J.A.O.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國紐澤西州花田市大街1515號

1515 BROAD STREET, BLOOMFIELD, NEW JERSEY 07003, U. S. A.

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 5 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 羅蘭 許密特
SCHMIDT, ROLAND
2. 羅伯 W 摩頓
MORTON, ROBERT W.
3. 喬瑟夫 B 克羅斯
CROSS, JOSEPH B.
4. 艾德華 L 蘇格魯 二世
SUGHRUE, EDWARD L. II
5. 奧伯特 C 蒼
TSANG, ALBERT C.

國 籍：(中文/英文)

1. 德國 GERMANY
2. 美國 U.S.A.
3. 美國 U.S.A.
4. 美國 U.S.A.
5. 美國 U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2008年01月31日；11/862,013

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種系統，其使用基於氧化鋅之可再生吸附劑，以自進入之氣體流移除一或多種污染物。耗盡污染物之氣體流繼而可供任何後續應用，同時可經由逐步再生製程使至少一部分負載污染物之吸附劑再生。在一具體實施例中，經由該逐步再生製程再生之吸附劑可包含比曝露於習知再生製程之傳統吸附劑更少之吸附劑損害化合物。

六、英文發明摘要：

A system employing a regenerable zinc-oxide based sorbent to remove one or more contaminants from an incoming gas stream. The contaminant-depleted gas stream can then be used for any subsequent application, while at least a portion of the contaminant-laden sorbent can be regenerated via a step-wise regeneration process. In one embodiment, sorbent regenerated via the step-wise regeneration process can comprise less sorbent-damaging compounds than traditional sorbents exposed to conventional regeneration processes.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10	污 染 物 移 除 系 統
12	氣 體 源
14	吸 附 區
16	產 品 氣 體 用 戶
18	乾 燥 區
20	再 生 區
22	廢 氣 體 用 戶
100, 110, 112, 114, 116, 118, 120, 122, 124, 126	管 道

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明大體係關於氣體流中污染物之移除。在另一態樣中，本發明係關於經由氣體流與可再生吸附劑接觸以自氣體流移除一或多種污染物之方法。

【先前技術】

近年來，對天然氣及其他氣相燃料之需求實質上不斷增加。同時，由於已強制實行關於某些組分(諸如，硫物質、酸性氣體及其他影響環境之化合物)之容許含量的較嚴格規定，因而促使燃料氣體生產者開發用於生產符合規定之氣體產品的經濟方法。

一種處理氣體流以移除不合需要組分之已知方法為使氣體流與物理或化學溶劑接觸。化學溶劑之實例包括胺，諸如甲基二乙醇胺(MDEA)及二乙醇胺(DEA)。常常，化學溶劑之選擇性存在問題。舉例而言，當胺能夠自氣體流有效移除硫化氫(H_2S)之同時，胺通常卻不能吸收其他不合需要之含硫化合物，舉例言之諸如羰基硫化物(COS)。因此，在可將氣體流用作燃料之前必須進行另外的製程步驟(諸如COS水解)。除移除 H_2S 之外，大多數胺亦移除二氧化碳，其對後續廢氣裝置會增加不必要之處理負載。此外，大多數使用化學溶劑之方法要求廣泛冷卻進入之氣體流且常常使用大體積蒸汽以自溶劑移除所吸收之污染物，其造成此等方法高耗能。基於物理溶劑之方法同樣為高耗能的且常常需要高操作壓力及/或低操作溫度。

因此，對用於自氣體流移除污染物之經濟方法存在需求。

【發明內容】

在本發明之一實施例中，提供一種方法，其包含：(a)在吸附區中使含硫氣體流與初始吸附劑接觸，從而產生耗盡硫之產品氣流及負載硫之吸附劑，其中該初始吸附劑包含Zn及促進劑金屬；及(b)在再生區中於再生條件下，使至少一部分負載硫之吸附劑與再生氣體流接觸，從而產生再生吸附劑及廢氣體流。其中步驟(b)之接觸包括以在約 100 h^{-1} 至約 $100,000\text{ h}^{-1}$ 範圍內之初始標準氣體每小時空間速度(SGHSV)將再生氣體引入再生區，其中步驟(b)之接觸包括使再生氣體之SGHSV增加至高於初始SGHSV至少 $1,000\text{ h}^{-1}$ 之最終SGHSV。

在本發明之另一實施例中，提供一種方法，其包含：(a)將原料氣體流引入吸附區，其中該原料氣體流包含在約10體積百分比至約75體積百分比範圍內之一氧化碳(CO)、在約8體積百分比至約50體積百分比範圍內之氫(H_2)、在約4體積百分比至約40體積百分比範圍內之水(H_2O)及在約0.001體積百分比至約5體積百分比範圍內之硫化氫(H_2S)；(b)在吸附區中使至少一部分原料氣體流與初始吸附劑接觸，從而產生產品氣體流及負載硫之吸附劑，其中該初始吸附劑包含Zn及促進劑金屬；(c)使至少一部分負載硫之吸附劑乾燥，從而產生乾燥的負載硫之吸附劑；及(d)在再生區中使至少一部分乾燥的負載硫之吸附劑在再生條件下

再生，從而產生再生吸附劑及廢氣體流，其中該再生吸附劑包含小於約20重量百分比之在步驟(d)之再生期間形成之吸附劑損害化合物。

在本發明之另一實施例中，提供一種方法，其包含：(a)在氣化區中使含碳物質氣化，從而產生原料氣體流，其中該原料氣體流包含在約10體積百分比至約75體積百分比範圍內之一氧化碳(CO)、在約8體積百分比至約50體積百分比範圍內之氫(H₂)、在約4體積百分比至約40體積百分比範圍內之水(H₂O)、在約0.001體積百分比至約5體積百分比範圍內之含硫化合物及在約50體積百萬分比(ppmv)至約2,000體積百萬分比範圍內之氫氯酸(HCl)；(b)將至少一部分原料氣體流引入吸附區，其中該吸附區含有初始吸附劑，其中該初始吸附劑包含Zn、膨脹珍珠岩及促進劑金屬，其中至少一部分初始吸附劑包含由式M_ZZn_(1-Z)Al₂O₄表徵之替代式固溶體及由式M_AZn_B表徵之替代式金屬固溶體，其中M為促進劑金屬組分且A、B及Z在約0.01至約0.99範圍內；(c)在吸附區中使初始吸附劑自原料氣體流吸附至少一部分含硫化合物從而產生負載硫之吸附劑及產品氣體流，其中在自約225°C至約550°C範圍內之溫度及自約250磅每平方吋表壓(psig)至約575 psig範圍內之壓力下進行該吸附，其中該負載硫之吸附劑具有在約1重量百分比至約27重量百分比範圍內之硫負載，其中產品氣體流包含小於50 ppmv之含硫物質及小於20 ppmv之HCl；(d)在乾燥區中使至少一部分負載硫之吸附劑乾燥從而產生乾燥的負

載硫之吸附劑；(e)在再生區中藉由與再生氣體在再生條件下接觸使至少一部分乾燥的負載硫之吸附劑再生從而產生再生吸附劑及含SO₂之廢氣體，其中該再生氣體具有在約1,000 h⁻¹至約80,000 h⁻¹範圍內之初始標準氣體每小時空間速度(SGHSV)，其中使用在約300°C至約600°C範圍內之初始溫度進行再生；(f)使至少一部分再生吸附劑返回至吸附區，其中返回至吸附區之再生吸附劑包含由式M_xZn_yO表徵之替代式金屬氧化物固溶體，其中M為促進劑金屬組分且X及Y在約0.01至約0.99範圍內，其中再生吸附劑具有小於6重量百分比之硫負載，其中再生吸附劑包含小於20重量百分比之在步驟(e)之再生期間產生之吸附劑損害化合物；及(g)將至少一部分含SO₂之廢氣體流導引至克勞斯單元(Claus unit)。

【實施方式】

參考圖1，其說明一污染物移除系統10通常包含一氣體源12、一吸附區14、一產品氣體使用者16、一乾燥區18、一再生區20及一廢氣體使用者22。一般而言，可使氣體源12排放之原料氣體流在吸附區14中與吸附劑接觸從而自氣體流移除一或多種污染物。可將吸附區14排放之所得耗盡污染物之產品氣體流導引至產品氣體使用者16，同時在經由與再生區20中之再生氣體接觸以再生之前使至少一部分負載污染物之吸附劑在乾燥區18中乾燥。可將再生區20排放之所得廢氣體流導引至廢氣體使用者22，同時可使至少一部分再生吸附劑繼而返回至吸附區14供後續再次使用。

在一實施例中，同一製程容器可含有吸附區、乾燥區及再生區14、18、20中之至少一者。在另一實施例中，兩個或兩個以上獨立製程容器可含有吸附區、乾燥區及再生區14、18、20中之至少一者。此外，可以連續、半連續、分批或分批模式操作圖1中所述之污染物移除系統10。現在將在下文中更詳細地描述污染物移除系統10之操作。

氣體源12可包含任何能夠產生氣體流之來源或系統。一般而言，在標準條件下由氣體源12產生之原料氣體流可具有大於約0.8、大於約0.9或大於0.95之蒸氣分率。在一實施例中，來自氣體源12之原料氣體流可包含小於約1體積百分比、小於約0.5體積百分比、小於0.05體積百分比或小於500體積百萬分比(ppmv)之 C_{6+} 烴物質。舉例言之，氣體源12可包含天然氣井、精煉廠或化學工廠製程流或任何其他合適來源。

在一實施例中，氣體源12可包含一可經由使以固體為主之含碳物質(諸如舉例言之煤或石油焦)氣化以操作產生原料氣體流之氣化系統。通常，可藉由與包含蒸汽、氧氣、空氣、氫氣、二氧化碳或其任何組合之氣化氣流接觸來使固體含碳物質氣化。在一實施例中，可在自約530°C至約1950°C、自約810°C至約1650°C或自950°C至1510°C範圍內之溫度及自約150磅每平方吋表壓(pounds-per-square inch gauge, psig)至約800 psig、自約250 psig至約700 psig、或自300 psig至600 psig範圍內之壓力下藉由與經由管道110進入氣體源12之含氧氣流接觸來使管道100中之固體含碳

物質漿料氣化。

氣體源12經由管道112排放之原料氣體流可包含一個或多個下列化合物：一氧化碳(CO)、二氧化碳(CO₂)、氫氣(H₂)、水(H₂O)、丙烷及輕烴(C₃₊)、氮氣(N₂)及類似物。另外，原料氣體流可包含一或多個應在將原料氣體流用作燃料前移除之不合需要組分(亦即污染物)。舉例言之，諸如硫化氫(H₂S)、羰基硫化物(COS)、二硫化碳(CS₂)之含硫化合物及甚至諸如硫醇之有機硫化合物及多種噻吩化合物為在原料氣體流中發現之常見污染物之若干實例。在原料氣體流中通常存在之污染物之其他實例包括(但不限於)氨(NH₃)、氫氯酸(HCl)及氰化氫(HCN)。

下表1總結根據本發明之一實施例之在管道112中之原料氣體流的組成。

表1			
組分	原料氣體流中之組分(以氣流總體積計)		
	寬範圍	中間範圍	窄範圍
H ₂	8-50體積%	10-40體積%	15-35體積%
CO	10-75體積%	15-60體積%	25-50體積%
CO ₂	1-40體積%	5-30體積%	7-20體積%
H ₂ O	4-40體積%	8-30體積%	10-25體積%
H ₂ S	0.001-5體積%	0.1-2.5體積%	0.5-2體積%
CH ₄	0.05-10體積%	0.1至7.5體積%	0.5至5.0體積%
COS	100-5,000 ppmv	200-2,500 ppmv	350-1,500 ppmv
HCl	50-2,000 ppmv	100-1,500 ppmv	250-1,000 ppmv
NH ₃	50-2,000 ppmv	100-1,500 ppmv	250-1,000 ppmv
其他(共計)	<2.5體積%	<2.0體積%	<1體積%

如圖1中所述，可將至少一部分在管道112中自氣體源12排放之原料氣體流導引入吸附區14中，其中該氣流可與吸附劑接觸以自進入之氣體流移除至少一種污染物之至少一

部分。在一實施例中，在原料氣體流進入吸附區14之前不將其冷卻且其可具有在約200°C、約100°C或50°C之自氣體源12排放之原料氣體流溫度範圍內之溫度。通常，進入吸附區14之原料氣體流可具有在約150°C至約700°C、約250°C至約600°C或350°C至450°C範圍內之溫度及在約100 psig至約750 psig、約250 psig至約600 psig或350 psig至450 psig範圍內之壓力。

一般而言，在吸附區14中所用之吸附劑可為任何可充分再生之具有足夠污染物移除能力之基於鋅氧化物之吸附劑組合物。雖然下文就其自進入之氣體流移除硫污染物之能力進行描述，但應瞭解本發明之吸附劑亦可具有移除一或多種其他污染物(諸如一或多種上文所列污染物)之卓越能力。

在本發明之一實施例中，在吸附區14中所用之吸附劑可包含鋅及促進劑金屬組分。該促進劑金屬組分可包含一或多種選自由鎳、鈷、鐵、錳、鎢、銀、金、銅、鉑、鋅、tine、鈦、鉬、銻、釩、鉍、鉻、鈮及其混合物組成之群之促進劑金屬。在一實施例中，至少一部分促進劑金屬組分以還原價態存在。可藉由使吸附劑在吸附區14內及/或在引入吸附區14之前與含氫氣流接觸來達成使促進劑金屬組分之價數還原。

在本發明之一實施例中，還原價促進劑金屬組分可包含由式： M_AZn_B 表徵之替代式金屬固溶體，還原價促進劑金屬組分由其組成或基本上由其組成，其中M為促進劑金屬

且A及B各為在約0.01至約0.99範圍內之數值。在上述替代式金屬固溶體之式中，A可在約0.70至約0.98或0.85至0.95範圍內且B可在約0.03至約0.30或0.05至0.15範圍內。在一實施例中， $A+B=1$ 。

替代式固溶體為合金之子集，其藉由溶質金屬直接取代晶體結構中之溶劑金屬原子所形成。舉例言之，咸信藉由溶質鋅金屬原子取代溶劑促進劑金屬原子形成替代式金屬固溶體 M_AZn_B 。存在三個有利於形成替代式金屬固溶體之基本標準：(1)兩個元素之原子半徑在彼此原子半徑的百分之15範圍內；(2)兩個純相之晶體結構相同；及(3)兩個組分之負電性相似。在本文所述之吸附劑中所用之促進劑金屬(以元素金屬或金屬氧化物形式)及鋅(以元素金屬或金屬氧化物形式)通常滿足該等三個上文所闡明標準中之至少兩者。舉例言之，當促進劑金屬為鎳時，滿足第一及第三標準，但未滿足第二標準。鎳與鋅金屬原子半徑在彼此原子半徑之百分之10範圍內且負電性相似。然而，氧化鎳(NiO)優先形成立方晶體結構，而氧化鋅(ZnO)偏向於形成六方晶體結構。鎳鋅固溶體保持氧化鎳之立方結構。使氧化鋅強制存在於立方結構中會增加相能量，其限制可溶解於氧化鎳結構中之鋅之量。此化學計量控制自身微觀地表現為在還原期間形成之92:8鎳鋅固溶體($Ni_{0.92}Zn_{0.08}$)及微觀地表現為吸附劑之反覆可再生性能。

除鋅及促進劑金屬之外，在吸附區14中所用之吸附劑可進一步包含多孔性增強劑(PE)及鋁酸鹽。鋁酸鹽可包含由

式： $M_ZZn_{(1-Z)}Al_2O_4$ 表徵之促進劑金屬-鋁酸鋅替代式固溶體，其中M為促進劑金屬且Z在0.01至0.99範圍內。當使用多孔性增強劑時，其可為使吸附劑之大孔性最終增加之任何化合物。在一實施例中，多孔性增強劑可包含珍珠岩。在美國專利第6,429,170號及第7,241,929號中詳細描述適用於吸附區14之吸附劑的實例及製造此等吸附劑之方法，其全部揭示內容係以引用之方式併入本文中。

下表2提供根據本發明之一實施例之在吸附區14中所用吸附劑之組成，其中在將吸附劑引入吸附區14之前進行吸附劑還原。

表2				
範圍	還原吸附劑組成(重量%)			
	ZnO	M_AZn_B	PE	$M_ZZn_{(1-Z)}Al_2O_4$
寬	10-90	5-80	2-50	2-50
中間	20-60	10-60	5-30	5-30
窄	30-40	30-40	10-20	10-20

在一替代實施例中，其中吸附劑在引入吸附區14之前未經還原，促進劑金屬組分可包含由式 M_XZn_YO 表徵之替代式金屬氧化物固溶體，其中M為促進劑金屬且X及Y在約0.01至約0.99範圍內。在一實施例中，X可在約0.5至約0.9、約0.6至約0.8或0.65至0.75範圍內而Y可在約0.10至約0.5、約0.2至約0.4或0.25至0.35範圍內。一般而言， $X+Y=1$ 。

下表3提供根據一實施例之在吸附區14中所用之未還原吸附劑之組成，其中該吸附劑在引入吸附區14之前未經還原。

表3				
範圍	未還原吸附劑組成(重量%)			
	ZnO	M_xZn_yO	PE	$M_zZn_{(1-z)}Al_2O_4$
寬	10-90	5-70	2-50	2-50
中間	20-70	10-60	5-30	5-30
窄	35-45	25-35	10-20	10-20

如上文所述，當未還原吸附劑組合物在吸附區14中與含氫化合物接觸時，在吸附區14中可發生吸附劑還原。因此，當吸附劑還原在吸附區14中發生時，在吸附區14中與原料氣體流接觸之初始吸附劑可為還原吸附劑(表2)與未還原吸附劑(表3)之混合物。

一般而言，在自約150°C至約650°C、自約225°C至約550°C或自325°C至475°C範圍內之溫度及自約100 psig至約750 psig、約250 psig至575 psig或自350 psig至450 psig範圍內之壓力下使進入之原料氣體流在吸附區14中與初始吸附劑接觸。吸附劑可吸附原料氣體流中之至少一部分含硫化合物(及/或其他污染物)，從而產生耗盡硫之產品氣體流及負載硫之吸附劑。在一實施例中，吸附區14之硫移除效率可大於約85百分比、大於約90百分比、大於約95百分比、大於約98百分比或大於99百分比。

如圖1中所述，吸附區14經由管道114可排放至少一部分耗盡污染物之產品氣體流。在一實施例中，產品氣體流可包含小於約50 ppmv、小於約20 ppmv、小於約10 ppmv、小於約5 ppmv或小於1 ppmv之 H_2S 。此外，產品氣體流可包含小於約20 ppmv、小於約10 ppmv、小於約5 ppmv或小於2 ppmv之HCl及/或COS。此與習知硫移除吸附劑形成對

比，習知硫移除吸附劑常常不能同時有效移除諸如 H_2S 及 COS 之含硫化合物以及諸如 HCl 之其他污染物。

如圖1中所示，可繼而將耗盡污染物之產品氣體流導引至產品氣體使用者16。產品氣體使用者16可包含耗盡污染物之產品氣體流的任何工業、商業或住宅用途或應用。在一實施例中，產品氣體使用者16可包含位於一用於共同生產蒸汽及電之裝置中之工業用氣體渦輪機。

如圖1中所述，可經由管道116將至少一部分自吸附區14排出之負載硫之吸附劑導引至乾燥區18。在一實施例中，負載硫之吸附劑可具有在約1重量百分比至約27重量百分比、約3重量百分比至約26重量百分比、約5重量百分比至約25重量百分比或10重量百分比至20重量百分比範圍內之硫負載。在乾燥區18中，可藉由使管道118中具有在約 100°C 至約 550°C 、約 150°C 至約 500°C 或 200°C 至 475°C 範圍內之溫度的惰性氣體淨化氣流流經吸附劑，歷時至少約15分鐘之時段或在約30分鐘至約100小時、約45分鐘至約36小時或1小時至12小時範圍內之時段來使至少一部分負載硫之吸附劑乾燥。如圖1中所說明，繼而可將所得乾燥的負載硫之吸附劑經由管道120導引至再生區20。

再生區20可使用再生製程，其能夠藉由使負載硫之吸附劑在吸附劑再生條件下與再生氣體流接觸來自負載硫之吸附劑移除至少一部分硫(或其他所吸附之污染物)。在一實施例中，經由管道122進入再生區20之再生氣體流可包含含氧氣體流，舉例言之諸如空氣(例如約21體積百分比之

氧氣)。在另一實施例中，管道120中之再生氣體流可為富含氧氣之氣體流，其包含至少約50體積百分比、至少約75體積百分比、至少約85體積百分比或至少90體積百分比之氧氣。在另一實施例中，再生氣體流可包含實質上純氧氣流。

根據本發明之一實施例，在再生區20中所用之再生製程可為逐步再生製程。一般而言，逐步再生製程包括分兩個或兩個以上之增量調節(亦即步驟)將至少一個再生變數自初始值調節至最終值。可調節之再生變數之實例可包括(但不限於)溫度、壓力及再生氣體流速。在一實施例中，可使再生區20中之溫度增加高於初始溫度至少約75°C、至少約100°C或至少150°C之總量，其可在約250°C至約650°C、約300°C至約600°C或350°C至550°C範圍內。在另一實施例中，可調節再生氣體流速以使與吸附劑接觸之再生氣體之標準氣體每小時空間速度(SGHSV)可增加高於初始SGHSV值至少約1,000每小時每體積吸附劑之氣體體積(v/v/h或h⁻¹)、至少約2,500 h⁻¹、至少約5,000 h⁻¹或至少10,000 h⁻¹之總量，其可在約100 h⁻¹至約100,000 h⁻¹、約1,000 h⁻¹至約80,000 h⁻¹或10,000 h⁻¹至50,000 h⁻¹範圍內。

在一實施例中，增量調節之大小(亦即增量步階)可在所需總變化量值(亦即介於最終值與初始值之間之差值)的約百分之2至約百分之50、約百分之5至約百分之40或百分之10至百分之30範圍內。舉例言之，若所需之總溫度變化為約150°C，則增量步階可在約3°C至約75°C、約7.5°C至約

60°C 或 15°C 至 45°C 範圍內。在另一實施例中，增量步階之量值可在初始變數值之量值的約百分之2至約百分之50、約百分之5至約百分之40或百分之10至百分之30範圍內。舉例言之，若初始再生溫度為 250°C，則增量步階可在約 5°C 至約 125°C、約 12.5°C 至約 100°C 或 25°C 至 75°C 範圍內。一般而言，連續增量步驟可具有相同增量步階或者一或多個增量步階可大於或小於先前或後續步驟之增量步階。

在一實施例中，可以預定時間間隔進行再生變數之後續調節。舉例言之，可在自約1分鐘至約45分鐘、自約2分鐘至約30分鐘或自5分鐘至20分鐘範圍內之時間間隔後進行調節。在另一實施例中，基於一或多個"指示"變數值進行調節。指示變數為在經監測以確定吸附劑再生進程之系統中之變數。指示變數之實例可包括(但不限於)吸附劑碳或硫負載、再生吸附劑層溫度、再生區溫度分布(亦即放熱曲線)及廢氣體流組成。在一實施例中，監測廢氣體流中之二氧化硫(SO₂)濃度以確定逐步調節再生氣體流速及/或再生溫度之時間。

可使再生製程在再生區20中進行直至達成至少一個再生終點。在一實施例中，再生終點可為達成一或多個所調節再生變數之所需值。舉例言之，可進行再生製程直至溫度達到在約 300°C 至約 800°C、約 350°C 至約 750°C 或 400°C 至 700°C 範圍內之最終值或 SGHSV 達到在約 1,100 h⁻¹ 至約 110,000 h⁻¹、約 5,000 h⁻¹ 至約 85,000 h⁻¹ 或 25,000 h⁻¹ 至 60,000 h⁻¹ 範圍內之最終值。在另一實施例中，在預定數目

之變數調節之後，可結束再生製程。舉例言之，可使再生製程進行足夠長之時間以進行至少1個增量調節或在約2個至約8個或3個至5個範圍內之增量調節。在另一實施例中，可進行再生製程直至達成所選指示變數之最終值。舉例言之，可進行再生製程直至再生區20排放之廢氣體中之SO₂濃度降至小於約1體積百分比、小於約0.5體積百分比、小於約0.1體積百分比或小於500 ppmv之值。不考慮所選特定終點，再生製程之總體持續時間可小於約100小時或在約30分鐘至約48小時、約45分鐘至約24小時或1.5小時至12.5小時範圍內。

在一實施例中，上文所述之再生製程可具有至少約75百分比、至少約85百分比、至少約90百分比、至少約95百分比、至少約98百分比或至少99百分比之再生效率。再生吸附劑可具有小於約10重量百分比或在約0.05重量百分比至約6重量百分比或0.1重量百分比至4重量百分比範圍內之硫負載。

一般而言，使至少一部分上文所述之吸附劑再生可導致形成一或多種吸附劑損害化合物。吸附劑損害化合物可為吸附於吸附劑內或吸附劑上之任何化合物，其不利地影響吸附劑在吸附區14中自進入之氣流吸附硫之能力。吸附劑損害化合物之實例可包括(但不限於)硫酸氧化鋅及矽酸鋅。在本發明之一實施例中，在再生區20中曝露於上文所述之再生製程之再生吸附劑與曝露於習知再生製程之傳統吸附劑相比可包含小於預期量之吸附劑損害化合物。舉例

言之，再生區經由管道124排放之再生吸附劑可包含小於約20重量百分比之吸附劑損害化合物或在0重量百分比至約15重量百分比或0重量百分比至約10重量百分比或0重量百分比至5重量百分比範圍內之吸附劑損害化合物。

如圖1中所說明，繼而可使至少一部分在管道124中之再生吸附劑返回至吸附區14。如上文所述，在一實施例中，至少一部分再生吸附劑在引入吸附區之前未經歷還原步驟。在該實施例中，引入吸附區14之再生但未還原之吸附劑可包含包括由式 M_xZn_yO (參見諸如上列表3)表徵之替代式金屬氧化物固溶體之未還原促進劑金屬組分。

再參考圖1，隨後可將再生區20經由管道126排放之廢氣體流導引至廢氣體使用者22。廢氣體使用者22可包含能夠處理廢氣體流之任何單元，舉例言之諸如克勞斯(Claus)硫處理單元。在一實施例中，再生區20經由管道126排放之廢氣體流可包含至少約5體積百分比、至少約10體積百分比、至少約20體積百分比或至少25體積百分比之 SO_2 。在一實施例中，廢氣體流比經由管道112進入吸附區14之原料氣體流包含更少之 H_2S 。在另一實施例中，廢氣體流可大體上不包含 H_2S 。

下列實例意欲說明本發明之一實施例以便向一般熟習此項技術者教示製造及使用本發明而不欲以任何方式限制本發明之範圍。

實例

將未還原 Zn-促進劑金屬吸附劑(Szorb™第IV代吸附劑，

購自 Sud-Chemie Inc., Louisville, Kentucky) 壓碎及篩分以得到尺寸為 100+/200 篩目之顆粒。使十五公克經壓碎之吸附劑與 45 公克剛鋁石結合且將所得混合物饋入固定床下向流反應容器。使原料氣體流(其組成總結於下表 4 中)通過該反應容器且在 420°C 之溫度及 408 psig 之壓力下與吸附劑混合物接觸。

表4：原料氣體組成			
組分	含量(體積%)	組分	含量(體積%)
CO	38.6	N ₂	1.3
H ₂	25.6	Ar	0.9
CO ₂	14.6	COS	0.2
H ₂ O	15.7	HCl	0.02
CH ₄	1.7	NH ₃	0.07
H ₂ S	1.2	HCN	0.01

使用在線硫分析儀(型號 902D2，購自 Galvanic Applied Sciences USA, Inc., Lowell, Massachusetts)連續監測反應容器排放之產品氣體流中之含硫化合物(亦即 H₂S 及 COS)的濃度，同時使用在線質譜儀(EcoSys™，購自 European Spectrometry Systems, Ltd., Northwich, Cheshire, United Kingdom)量測剩餘化合物之濃度。1.5 小時後當反應容器排放之氣體流中之含硫化合物濃度超過 0.1 體積百分比(亦即 1000 ppmv)時出現硫"突破點"。一旦觀察到突破點，則停止進料氣體向反應容器流動，且自遍及吸附劑床之多個位置移除若干負載硫之吸附劑樣品，以供後續分析。如藉由 X 射線螢光(XRF)分析測定，負載硫之吸附劑具有 25.9 重量百分比之平均硫負載。

在再生之前用具有 400°C 之溫度及 100 mL/min 之流速的

氮氣流，將反應容器中殘留之負載硫之吸附劑淨化以使吸附劑乾燥。一小時後，藉由將具有100 mL/min之流速的空氣流引入至吸附劑層開始再生，該吸附劑層具有400°C之初始溫度。調節再生溫度(以30°C-50°C之增量)及空氣流速(以100 mL/min至250 mL/min之增量)兩者以使反應容器排放之廢氣體流中之二氧化硫濃度保持適度一致。當SO₂含量實質上降低時，停止再生製程且在遍及該層之各個位置取出若干再生吸附劑樣品。後續XRF分析展示再生吸附劑具有3.52重量百分比之平均硫負載且XRD分析揭示硫酸氧化鋅及矽酸鋅(亦即吸附劑損害化合物)之平均結合量為百分之10.1。

數值範圍

本描述內容使用數值範圍對某些與本發明有關之參數定量。應瞭解當提供數值範圍時，應將該等範圍理解為對僅敘述範圍下限值之請求項限制及僅敘述範圍上限值之請求項限制提供文字支持。舉例言之，所揭示之10至100之數值範圍為敘述"大於101"(無上限)之請求項及敘述"低於100"(無下限)之請求項提供文字支持。

定義

如本文中所用，術語"一"、"該"及"該等"意謂一或多。

如本文中所用，當術語"及/或"用於一系列兩個或兩個以上項目時意謂可單獨使用所列項目中之任一者或可使用兩個或兩個以上所列項目之任何組合。舉例言之，若描述一組合物含有組分A、B及/或C，則該組合物可單獨含有A；單

獨含有B；單獨含有C；含有A及B之組合；含有A及C之組合；含有B及C之組合或含有A、B及C之組合。

如本文中所用，術語"包含"為開放式過渡術語，其用於將在術語之前所述之對象過渡為在該術語之後所述之一或多個元素，其中該對象並非必須僅由在該過渡術語之後所列之元素構成。

如本文中所用，術語"含有"具有與上文提供之"包含"相同之開放式含義。

如本文中所用，術語"包括"具有與上文提供之"包含"相同之開放式含義。

如本文中所用，術語"具有"具有與上文提供之"包含"相同之開放式含義。

如本文中所用，術語"包括"具有與上文提供之"包含"相同之開放式含義。

如本文中所用，術語"指示變數"係指經監測以確定吸附劑再生進程之變數。

如本文中所用，術語"還原價促進劑金屬組分"係指具有價數之促進劑金屬組分，該價數小於呈其常見氧化態之該促進劑金屬組分的價數。

如本文中所用，術語"再生條件"係指為自負載硫之吸附劑移除至少一部分所吸附硫所必需之條件。

如本文中所用，術語"再生效率"係指再生區能夠自進入之吸附劑移除一或多種所吸附化合物之能力。可按照下式表示再生效率： $[(\text{負載硫之吸附劑的硫負載} \times \text{進入再生區之})$

負載硫之吸附劑質量)-(再生吸附劑之硫負載×再生區排出之再生吸附劑質量)/(負載硫之吸附劑的硫負載×進入再生區之負載硫之吸附劑質量)，其以百分率形式表示。

如本文中所用，術語"吸附"係指任何類型之物理及/或化學吸附及/或吸收或其組合。

如本文中所用，術語"吸附劑損害化合物"係指吸附於吸附劑中或吸附劑上對吸附劑之自流體流移除硫或其他污染物之能力具有不利影響之化合物。

如本文中所用，術語"標準條件"係指1大氣壓之壓力及60°C之溫度。

如本文中所用，術語"標準氣體每小時空間速度"或"SGHSV"係指在標準條件下量測之氣體流的氣體每小時空間速度。

如本文中所用，術語"硫負載"係指在吸附劑上所吸附之硫的平均重量百分比。

如本文中所用，術語"硫移除效率"係指吸附劑自進入之流體流移除含硫化合物或其他污染物之能力。可藉由下式計算硫移除效率：
$$\frac{\text{進入吸附區之流體流中之含硫化合物之質量流速}-\text{吸附區排放之流體流中之含硫化合物之質量流速}}{\text{進入吸附區之流體流中之含硫化合物之質量流速}}$$
，其以百分率形式表示。

申請專利範圍不受限於所揭示實施例

上文所述之本發明的較佳形式將僅用作說明而不用於解釋本發明範圍之限制意義。在不背離本發明精神之情況

下，熟習此項技術者可易於對上文所闡述之例示性實施例進行修改。

因此本發明者陳述其意欲依靠均等論來確定及評定關於任何裝置的合理公平之本發明範圍，該範圍未實質上背離如下列申請專利範圍所闡明之本發明之真實範圍但卻在下列申請專利範圍所闡明之本發明之真實範圍以外。

【圖式簡單說明】

圖1為根據本發明之一實施例的污染物移除系統之示意圖。

【主要元件符號說明】

- 10 污 染 物 移 除 系 統
- 12 氣 體 源
- 14 吸 附 區
- 16 產 品 氣 體 用 戶
- 18 乾 燥 區
- 20 再 生 區
- 22 廢 氣 體 用 戶
- 100, 110, 112, 114, 116, 118, 120, 122, 124, 126 管 道

十、申請專利範圍：

1. 一種方法，其包含：

- a) 在吸附區中使含硫氣體流與初始吸附劑接觸，從而產生耗盡硫之產品氣流及負載硫之吸附劑，其中該初始吸附劑包含Zn及促進劑金屬；及
- b) 在再生區中使至少一部分該負載硫之吸附劑在再生條件下與再生氣體流接觸，從而產生再生吸附劑及廢氣體流，

其中步驟(b)之該接觸包括以在約 100 h^{-1} 至約 $100,000\text{ h}^{-1}$ 範圍內之初始標準氣體每小時空間速度(SGHSV)將該再生氣體引入該再生區，其中步驟(b)之該接觸包括使該再生氣體之該SGHSV增加至高於該初始SGHSV至少 $1,000\text{ h}^{-1}$ 之最終SGHSV。

2. 如請求項1之方法，其中步驟(b)之該接觸進一步包含使該再生區之溫度增加至少 75°C 。
3. 如請求項2之方法，其中步驟(b)之該接觸進一步包含交替增加該再生區之溫度及增加該再生氣體之該SGHSV，其中進行該交替直至該廢氣體流包含小於約0.05體積百分比之二氧化硫(SO_2)。
4. 如請求項1之方法，其中使步驟(b)之該接觸在低於 650°C 之溫度下進行小於24小時之時段。
5. 如請求項1之方法，其中該負載硫之吸附劑具有在約1重量百分比至約27重量百分比範圍內之硫負載，其中該再生吸附劑具有小於10重量百分比之硫負載。

6. 如請求項1之方法，其中該促進劑金屬為鎳。
7. 如請求項1之方法，其中該初始吸附劑包含由式 M_AZn_B 表徵之替代式金屬固溶體，其中M為該促進劑金屬，其中A與B在約0.01至約0.99範圍內。
8. 如請求項1之方法，其進一步包含在步驟(b)之前使至少一部分該負載硫之吸附劑乾燥，從而提供乾燥的負載硫之吸附劑及使至少一部分該乾燥的負載硫吸附劑歷經步驟(b)之接觸。
9. 如請求項8之方法，其中該含硫氣體流包含約4體積百分比至約40體積百分比範圍內之水，其中該再生吸附劑包含0重量百分比至約10重量百分比範圍內步驟(b)之接觸期間所產生之吸附劑損害化合物。
10. 如請求項9之方法，其中該含硫氣體流進一步包含約10體積百分比至約75體積百分比範圍內之一氧化碳(CO)及在約8體積百分比至約50體積百分比範圍內之氫(H_2)。
11. 如請求項1之方法，其中該含硫氣體流包含約0.001體積百分比至約5體積百分比範圍內之 H_2S ，其中該耗盡硫之產品氣流包含小於50 ppmv之 H_2S 。
12. 如請求項1之方法，其進一步包含將至少一部分該再生吸附劑引入該吸附區，其中引入該吸附區之該再生吸附劑包含由式 M_XZn_YO 表徵之替代式金屬氧化物固溶體，其中M為該促進劑金屬，其中X及Y在約0.01至約0.99範圍內。
13. 一種方法，其包含：

- (a) 將原料氣體流引入吸附區，其中該原料氣體流包含約10體積百分比至約75體積百分比範圍內之一氧化碳(CO)、約8體積百分比至約50體積百分比範圍內之氫(H₂)、約4體積百分比至約40體積百分比範圍內之水(H₂O)及約0.001體積百分比至約5體積百分比範圍內之硫化氫(H₂S)；
 - (b) 在該吸附區中使至少一部分該原料氣體流與初始吸附劑接觸，從而產生產品氣體流及負載硫之吸附劑，其中該初始吸附劑包含Zn及促進劑金屬；
 - (c) 使至少一部分該負載硫之吸附劑乾燥，從而產生乾燥的負載硫之吸附劑；及
 - (d) 在再生區中使至少一部分該乾燥的負載硫之吸附劑在再生條件下再生，從而產生再生吸附劑及廢氣體流，其中該再生吸附劑包含小於約20重量百分比之步驟(d)之再生期間所形成之吸附劑損害化合物。
14. 如請求項13之方法，其中該負載硫之吸附劑包含約10重量百分比至約20重量百分比範圍內之所吸附硫，其中步驟(d)之該再生移除至少90重量百分比之所吸附硫。
 15. 如請求項13之方法，其中該等吸附劑損害化合物包括硫酸氧化鋅及/或矽酸鋅。
 16. 如請求項13之方法，其中在約250°C至約650°C範圍內之初始溫度進行步驟(d)之再生，其中步驟(d)之再生進一步包含使該再生區之溫度在小於約24小時之時段期間增加至高於該初始溫度至少75°C。

17. 如請求項13之方法，其中步驟(d)之該再生包括將具有大於 $1,000\text{ h}^{-1}$ 之初始標準每小時空間速度(SGHSV)之再生氣體引入該再生區，其中步驟(d)之該再生包括使該再生氣體之SGHSV增加至少約 $1,000\text{ h}^{-1}$ 。
18. 如請求項13之方法，其中該原料氣體流進一步包含在約100體積百萬分比(ppmv)至約5,000 ppmv範圍內之羰基硫化物(COS)及在約50 ppmv至約2,000 ppmv範圍內之氫氯酸(HCl)，其中該產品氣體流包含小於20 ppmv之該HCl及/或該COS。
19. 如請求項13之方法，其中該產品氣體包含小於50 ppmv之 H_2S 。
20. 如請求項13之方法，其中該初始吸附劑包含由式 M_AZn_B 表徵之替代式金屬固溶體，其中M為該促進劑金屬，其中A及B在約0.01至約0.99範圍內，其中該促進劑金屬為鎳。
21. 如請求項13之方法，其進一步包含將至少一部分該再生吸附劑引入該吸附區，其中引入該吸附區之該再生吸附劑包含由式 $\text{M}_X\text{Zn}_Y\text{O}$ 表徵之替代式金屬氧化物固溶體，其中M為該促進劑金屬，其中X及Y在約0.01至約0.99範圍內。
22. 一種方法，其包含：
 - (a)在氣化區中使含碳物質氣化從而產生原料氣體流，其中該原料氣體流包含約10體積百分比至約75體積百分比範圍內之一氧化碳(CO)、約8體積百分比至約50體

- 積百分比範圍內之氫(H_2)、約4體積百分比至約40體積百分比範圍內之水(H_2O)、約0.001體積百分比至約5體積百分比範圍內之含硫化合物及約50體積百萬分比(ppmv)至約2,000 ppmv範圍內之氫氯酸(HCl)；
- (b)將至少一部分該原料氣體流引入吸附區，其中該吸附區含有初始吸附劑，其中該初始吸附劑包含鋅、膨脹珍珠岩及促進劑金屬，其中至少一部分該初始吸附劑包含由式 $M_ZZn_{(1-Z)}Al_2O_4$ 表徵之替代式固溶體及由式 M_AZn_B 表徵之替代式金屬固溶體，其中M為促進劑金屬組分且A、B及Z在約0.01至約0.99範圍內；
- (c)在該吸附區中使該初始吸附劑自該原料氣體流吸附至少一部分該含硫化合物，從而產生負載硫之吸附劑及產品氣體流，其中在自約225°C至約550°C範圍內之溫度及自約250 psig至約575 psig範圍內之壓力下進行該吸附，其中該負載硫之吸附劑具有在約1重量百分比至約27重量百分比範圍內之硫負載，其中該產品氣體流包含小於50 ppmv之含硫物質及小於20 ppmv之 HCl ；
- (d)在乾燥區中使至少一部分該負載硫之吸附劑乾燥，從而產生乾燥的負載硫之吸附劑；
- (e)在再生區中藉由在再生條件下與再生氣體接觸使至少一部分該乾燥的負載硫之吸附劑再生，從而產生再生吸附劑及含 SO_2 之廢氣體，其中該再生氣體具有在約1,000 h^{-1} 至約80,000 h^{-1} 範圍內之初始標準氣體每小時空間速度(SGHSV)，其中用在約300°C至約600°C範圍

內之初始溫度進行該再生；

(f) 使至少一部分該再生吸附劑返回至該吸附區，其中返回至該吸附區之該再生吸附劑包含由式 M_xZn_yO 表徵之替代式金屬氧化物固溶體，其中M為促進劑金屬組分且X及Y在約0.01至約0.99範圍內，其中該再生吸附劑具有小於6重量百分比之硫負載，其中該再生吸附劑包含小於20重量百分比之在步驟(e)之該再生期間產生之吸附劑損害化合物；及

(g) 將至少一部分該含 SO_2 之廢氣體流導引至克勞斯 (Claus) 單元。

23. 如請求項22之方法，其中步驟(e)之該再生進一步包含交替進行下列子步驟：

(e1) 使該再生區之該溫度增加第一增量，其中該第一增量之量值在該初始溫度的百分之10至百分之30範圍內；及

(e2) 使該再生氣體之該SGHSV增加第二增量，其中該第二增量之量值在該初始SGHSV的百分之10至百分之30範圍內，其中經小於12.5小時之時段進行步驟(e1)及(e2)，

其中進行該介於步驟(e1)及(e2)之間的交替直至該廢氣體流包含小於約500 ppmv之二氧化硫。

24. 如請求項22之方法，其中該促進劑金屬為鎳。

25. 如請求項22之方法，其中該吸附區之該溫度在該氯化區排放之該原料氣體流之溫度之至少200°C範圍內。

十一、圖式：

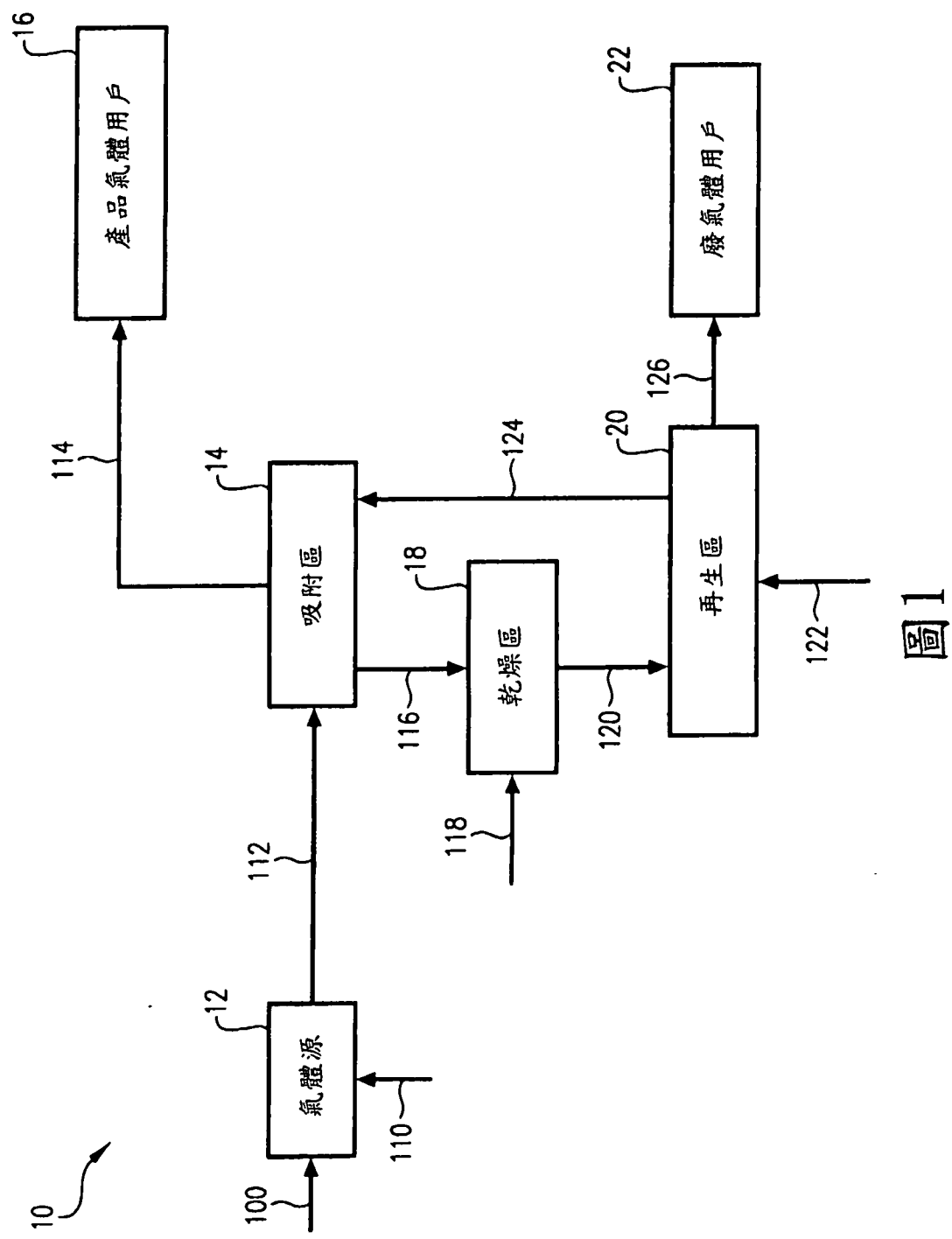


圖1