

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

F28F 27/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02124718.8

[43] 公开日 2003 年 1 月 29 日

[11] 公开号 CN 1393679A

[22] 申请日 2002.6.24 [21] 申请号 02124718.8

[30] 优先权

[32] 2001.6.26 [33] JP [31] 2001 - 193771

[71] 申请人 住友化学工业株式会社

地址 日本大阪市

[72] 发明人 森康彦 太田洁 宫田荣三郎

[74] 专利代理机构 北京集佳专利商标事务所

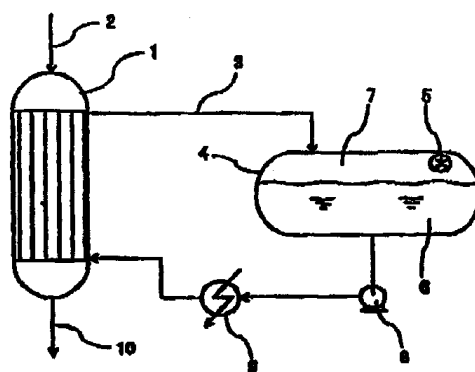
代理人 王学强

权利要求书 2 页 说明书 19 页 附图 6 页

[54] 发明名称 侦测热交换程序中异常现象的方法

[57] 摘要

本发明提出一种侦测导热媒介与作用流体之间热交换程序异常的方法,包括于导热媒介的流动路径内的气态区域中侦测气体成份的步骤,其中,此气体成份通过导热媒介与与作用流体接触而产生。通过此方法可以迅速地在导热媒介与作用流体之间的热交换程序中侦测出作用流体外泄的问题。



ISSN 1008-4274

1、一种侦测热交换程序中异常现象的方法，适于侦测一导热媒介与一作用流体之间热交换程序中的异常现象，其特征在于：该方法包括：

于该导热媒介的一流动路径的一气态区域中侦测一气体成份，其中，该气体成份通过该导热媒介与该作用流体接触而产生。

2、如权利要求 1 所述的侦测热交换程序中异常现象的方法，其特征在于：其中该导热媒介为一含有亚硝酸钠的熔融盐类，该作用流体包含至少一化合物，且该化合物选自于由氯气、氯化氢、硫化氢以及甲基硫磺乙醛(methyl mercaptane)所组成的族群，而该气体成份为一氮氧化物、一可燃气体其中之一。

3、如权利要求 2 所述的侦测热交换程序中异常现象的方法，其特征在于：其中该熔融盐类包含 20wt%至 90wt%的亚硝酸钠，且该熔融盐类的熔点介于在摄氏 100 度到 200 度之间。

4、如权利要求 1 所述的侦测热交换程序中异常现象的方法，其特征在于：其中该气体成份为一氮氧化物，且该气体成份通过一定电位电解型态的氮氧化物侦测器进行侦测。

5、一种侦测热交换程序中异常现象的装置，适于侦测一导热媒介与一作用流体之间热交换程序中的异常现象，其特征在于：该装置包括：

一热交换机；

一导热媒介储存槽；

一泵及一管线，循环该热交换机与该导热媒介储存槽之间的该导热媒介；

一气体侦测器，配置于该导热媒介的一流动路径的一气态区域中，该气体侦测器侦测一气体成份，其中，该气体成份通过该导热媒介与外泄至该流动路径的该作用流体接触而产生。

6、如权利要求 5 所述的侦测热交换程序中异常现象的装置，其特征在于：其中该导热媒介为一含有亚硝酸钠的熔融盐类，该作用流体包含至少一化合物，且该化合物选自于由氯气、氯化氢、硫化氢以及甲基硫磺乙醛(methyl mercaptane)所组成的族群，而该气体成份为一氮氧化物、一可燃气体其中之一。

7、如权利要求 6 所述的侦测热交换程序中异常现象的装置，其特征在于：其中该熔融盐类包含 20wt%至 90wt%的亚硝酸钠，且该熔融盐类的熔点介于在摄氏 100 度到 200 度之间。

8、如权利要求 5 所述的侦测热交换程序中异常现象的装置，其特征在于：其中该气体成份为一氮氧化物，且该气体成份通过一定电位电解型态的氮氧化物侦测器进行侦测。

侦测热交换程序中异常现象的方法

技术领域

本发明是有关于一种侦测导热媒介(heating medium)与作用流体(process fluid)之间热交换程序异常的方法。

背景技术

一般的热交换程序中，熔融盐类(fused salt)、水或类似的物质被用来作为导热媒介，并通过导热媒介与作用流体之间的热交换现象以将作用流体的温度调整至预定温度。举例而言，熔融盐类通常为亚硝酸钠(NaNO_2)、硝酸钠(NaNO_3)以及硝酸钾(KNO_3)等物质的混合物，这些物质皆具有(1)出色的热传导、(2)高温下优越的化学稳定性，以及(3)温控容易等特性。因此，熔融盐类在高温情况下是被用来作为导热媒介，以加热或是冷却作用流体。

在进行热交换的期间，有时作用流体会从管线(pipe)外泄(leak)到热交换机(heat exchanger)中的导热媒介中，进而导致管线腐蚀的问题。因此，很多侦测作用流体外泄(leakage)的方法相继被研发出来。举例来说，一种通过量测温度以侦测热能方法已经被提出，而所侦测的热能为外泄作用流体与导热媒介间反应所生成的热能。然而，此方法会有导热媒介外泄、作用流体外泄以及侦测到异常现象的时候爆炸等二次灾害的风险，由于作用流体外泄之后，需要相当长的时间温度

才会上升至一定程度，以开始(trigger)异常现象的侦测。

发明内容

本发明的目的在提出一种侦测导热媒介与作用流体之间热交换程序异常的方法，其可迅速地侦测出作用流体外泄的问题。

本发明提出一种侦测导热媒介与作用流体之间热交换程序异常的方法，包括于导热媒介的流动路径(flow path)内的气态区域(gas phase)中侦测气体成份(gaseous component)的步骤，其中，此气体成份通过导热媒介与作用流体接触而产生。通过此方法可以迅速地侦测出作用流体外泄的问题。

举例来说，导热媒介例如为一含有亚硝酸钠(NaNO_2)的熔融盐类，当作用流体外泄时，导热媒介与作用流体反应而产生氮氧化物气体(nitrogen oxide gas)及可燃性气体，故可以迅速地侦测到。此外，氮氧化物气体例如包括 NO 气体、 NO_2 气体、 N_2O 等气体。可燃性气体例如包括硫化乙烷(dimethyl sulfide)、二硫化碳(carbon disulfide)、甲烷(methane)、硫化氢(hydrogen sulfide)等气体，其会随着所使用的作用流体的种类而改变。

本发明导热媒介的流动路径只需有导热媒介流经即可，并无他特别的限制。流动路径例如包括一热交换机、一管线、一储槽(tank)一泵(pump)以及过滤器(filter)等所构成，也就是，流动路径由热交换机及其相关的设备所构成。本发明导热媒介的流动路径内的气态区域是一由上述设备所形成（构成）的气态的部份(gas part)，而其出口管线(vent line)也包括在气态的部份中。

由后述的详细说明可知，本发明进一步的应用范围将变得更为明显。为了让本发明的上述目的、特征、和优点能更明显易懂，下文特举一较佳实施例，并配合所附图式，作详细说明如下：

附图说明

图 1 绘示为本发明一较佳实施例侦测热交换程序中异常现象的方法的示意图；

图 2 绘示为本发明参考例 1 中所使用的测试装置的示意图；

图 3 绘示为本发明参考例 1 中使用热量计(isoperibolic calorimeter)进行热量量测的结果；

图 4 绘示为本发明参考例 1 中使用热量计(isoperibolic calorimeter)进行热量量测的另一结果；

图 5 绘示为本发明参考例 2 中所使用的测试装置的示意图；

图 6 绘示为本发明参考例 3 中所使用的测试装置的示意图。

标示说明：

- | | |
|----------------------------------|---------------|
| 1：热交换机 | 2、3、10：管线 |
| 4：导热媒介储槽 | 5：气体侦测器 |
| 6：液态区域 | 7：气态区域 |
| 8：泵 | 9：冷却器 |
| 22：热量计(isoperibolic calorimeter) | |
| 23：样品容器 | 24：护套(jacket) |
| 25：加热器 | 26：温度传感器 |
| 27：带状加热器(ribbon heater) | 28：气体收集管线 |

- | | |
|--|-----------------------|
| 31: 氮气钢瓶 | 32: 氯化氢钢瓶 |
| 33: 氯气钢瓶 | 34: 氧气钢瓶 |
| 35、36、37: 流量计(flow meter) | |
| 38、39、40、41: 阀 | 44: 自动调温器(thermostat) |
| 45: 纯水 | 46: 带状加热器 |
| 47、49: 吸收瓶 | 48: 水 |
| 50: 氢氧化钠水溶液 | 52: 样品提供管线 |
| 53: 熔融盐类 | 54: 通风装置 |
| 55: 玻璃管线 | 61: 自动调温器 |
| 62: 样品容器 | 63: 热耦合器 |
| 64: 提供管线 | 65: 收集管线 |
| 66: 泰德勒样品袋(Tedler bag) | |
| 67: 硫化氢钢瓶 | 68: 容器 |
| 69: 阀 | 70: 流量计 |
| 71: 热耦合器 | 72、73: 管线 |
| 74: 容器 | |
| 75: 温度调节循环槽(thermostatic circulation bath) | |
| 101、102、103、104: 氮气 | |

具体实施方式

本发明将搭配图式做详细的叙述如下。图 1 绘示为本发明一较佳实施例侦测热交换程序中异常现象的方法的示意图。

请参照图 1，当作用流体外泄至热交换机 1 中的导热媒介端(heat

medium side)时, 导热媒介与外泄的作用流体接触而产生的气体成份会通过管线 3 传送到导热媒介储槽 4 中, 本发明侦测异常的方法可以通过位于导热媒介储槽 4 的气态区域 7 中的气体侦测器 5 侦测出至少一种气体成份。

本发明的热交换机 1 并没有特别的限制, 只要能够通过如管线(pipe)或是隔板(plate)等分隔物(partition)在作用流体与导热媒介之间进行热交换即可, 举例来说, 壳状及管状型态(shell and tube type)的热交换机、板状型态(plate type)的热交换机、螺旋型态(spiral type)的热交换机, 以及阻隔型态(block type)的热交换机等属于分隔型态(partition type)热的交换机皆可使用。

热交换机包括一单纯进行热交换的热交换器以及一通过反应(reaction)一并进行热交换的反应器(reactor), 其中反应器例如为一包装有催化剂的壳状及管状型态反应器。

导热媒介除了可以使用熔融盐类以外, 也可使用水等类似的物质。熔融盐类较佳是采用至少包含有重量百分比约 20%至 90%的亚硝酸钠, 且熔点约在摄氏 100 度到 200 度之间的组成物(composition)。在使用包含有亚硝酸钠、硝酸钠以及硝酸钾的组成物作为熔融盐类时, 组成物较佳包含重量百分比约 20%至 50%的亚硝酸钠、重量百分比约 5%至 15%的硝酸钠, 以及重量百分比约 45%至 65%的硝酸钾。在使用包含有亚硝酸钠以及硝酸钾的组成物作为熔融盐类时, 组成物较佳包含重量百分比约 20%至 90%的亚硝酸钠以及重量百分比约 80%至 10%的硝酸钾。其中, 组成物(熔点为摄氏 142 度)的具体组成

成份例如包括重量百分比约 40%的亚硝酸钠、重量百分比约 7%的硝酸钠，以及重量百分比约 53%的硝酸钾。组成物(熔点为摄氏 152 度)具体的组成成份例如包括重量百分比约 34%的亚硝酸钠、重量百分比约 13%的硝酸钠，以及重量百分比约 53%的硝酸钾。组成物(熔点为摄氏 139 度)具体的组成成份例如包括重量百分比约 50%的亚硝酸钠以及重量百分比约 50%的硝酸钾。此外，可于熔融盐类中加入水以降低其凝固点(solidifying point)同时促进其温度控制的能力。

本发明的作用流体并没有特别的限制，只要当作用流体流经导热媒介的流动路径时，在导热媒介流动路径的气态区域 7 中能够侦测到由作用流体与导热媒介接触所产生的气体成份即可。

当导热媒介为上述的熔融盐类时，作用流体包括(a)含有酸性物质如氯化氢(HCl)、氯气(Cl₂)、硫酸(H₂SO₂)的作用流体，(b)含有硫化氢(H₂S)气体的作用流体，以及(c)含有甲基硫磺乙醛(methyl mercaptane)气体的作用流体。当这些作用流体与熔融盐类接触时，在作用流体为(a)的情况下，会产生氮氧化物(nitrogen oxide)气体，在作用流体为(b)的情况下，会产生氮氧化物、二氧化碳等气体，而在作用流体为(c)的情况下，会产生氮氧化物、二硫化碳、甲烷、硫化氢等气体。

于后，将详细讨论一实例如下，其中导热媒介为包含有亚硝酸钠的熔融盐类，而作用流体为含有氯化氢、氯气、氧气的作用流体(a)，其用于将氯化氢氧化以制造出氯气的过程中。

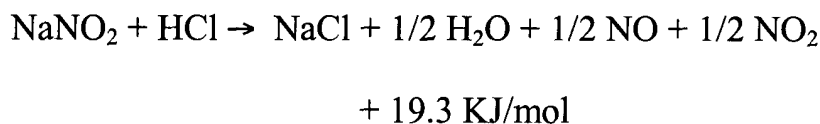
将作用流体通过管线 2 导入热交换机(反应器)1，使其在热交换机 1 中与熔融盐类进行热交换，之后再通过管线 10 将作用流体送至后

续的处理程序。

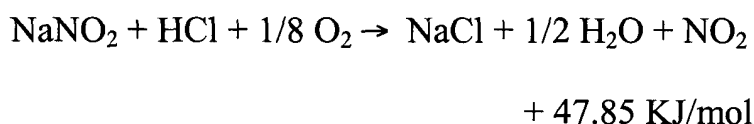
熔融盐类在与作用流体进行热交换之后温度会升高，且会通过管线 3 被输送至导热媒介储槽 4 中。一特定量的导热媒介会被储存在导热媒介储槽 4 中以构成一液态区域 6 以及一气态区域 7。液态区域 6 中的熔融盐类会通过泵 8 供应至冷却器 9 中以达到冷却的效果，之后再冷却后的熔融盐类再次供应至热交换机 1 中。

热交换机在进行上述的热交换过程中，若因为压力或是腐蚀而导致管线发生破裂或其它现象时，含有氯化氢、氯气的作用流体将会外泄至含有亚硝酸钠的熔融盐类的流动路径中，之后便会发生如下述化学式所描述的反应。

(化学式 1)



(化学式 2)



(化学式 3)



如上所示的化学式 1~3，所有的反应皆为放热反应。反应前后的莫耳数变化分别由 1 莫耳变为 1.5 莫耳(化学式 1)、1.125 莫耳变为 1.5 莫耳(化学式 2)，以及 0.5 莫耳变为 1.5 莫耳(化学式 3)。因此，这些反应是具有危险性的，原因在于反应后莫耳数的增加会导致热交换机

1、管线以及导热媒介储槽 4 等的内部压力增加。

若上述反应发生，上述气态区域 7 中的氮氧化物浓度会增加，而配置于气态区域 7 中的气体侦测器 5 将可迅速地侦测到作用流体的外泄现象。根据此侦测的结果，执行一内锁(interlock)的动作以停止供应作用流体及熔融盐类至热交换机 1 中，借此避免因膨胀所导致的损害。

气体侦测器 5 例如可以使用一定电位电解型态的氮氧化物侦测器(controlled potential electrolysis type NO_x detector)或是一红外线型态的氮氧化物侦测器(infrared ray type NO_x detector)，而具体的气体侦测器 5 例如包括一由 New Cosmos 公司所制造的定电位电解型态的氮氧化物侦测仪(controlled potential electrolysis type NO_x meter)。

本发明侦测热交换程序中异常现象的方法并不限于上述实施例所公开者，只要是作用流体与导热媒介混合(接触)后所产生的气体成份能够在到热媒介流动路径中的气态区域被侦测到，皆属于本发明的范畴。值得一提的是，本发明另一实施例中，提出一种氮氧化物气体产生的具体过程，在热交换程序中，通过丙烯(propylene)的氧化而得到成丙烯醛(acrolein)的过程将会导致亚硝酸钠的热解离(heat decomposition)因而产生氮氧化物，原因在于作用流体中的丙烯醛与熔融盐类接触后会产生热，以使亚硝酸钠热解离。

此外，当上述的作用流体(c)为含有甲基硫磺乙醛(methyl mercaptane)的作用流体时，含有亚硝酸钠的熔融盐类与作用流体接触后会产生诸如二硫化甲基(dimethyl disulfide)、二硫化碳、甲烷、硫化

氢等的可燃气体，因此，异常现象可通过侦测这些可燃气体而被侦测出。

实例

本发明侦测异常现象的方法将以实例的方式说明如后，然而，本发明并非限定于实例所公开。

参考例 1

参考例 1 是在上述实施例的假设下推导出的，含有氯化氢、氯气的作用流体外泄并与含有亚硝酸钠的熔融盐类混合，之后再计算出所产生的氮氧化物与热。

图 2 绘示为本发明参考例 1 中所使用的测试装置的示意图。

如图 2 所示，定温度热量计 22(由 ASI 公司所制造的 RADEX-SOLO)以及用以吸收产生的气体的吸收瓶 47、49 配置于通风装置 54 内，定温度热量计 22 用以评估含有亚硝酸钠的熔融盐类与含有氯化氢、氯气的作用流体间混合后的风险。在此例子中，本发明于上述市售的定温度热量计中做了如下的修改，在一样品容器 23 上增设一样品提供管线 52 以及一气体收集管线 28，以期能够连续供应含有氯化氢、氯气的气体以及收集所产生的气体。

在定温度热量计 22 中，含有氯化氢、氯气的气体会通过样品提供管线 52 提供至储存有熔融盐类 53 的样品容器 23 中，而混合后所产生的器体会从表面覆盖有带状加热器(ribbon heater)27 的气体收集管线 28 导出。本发明例如可使用加热器 25 透过套管 24 对样品容器 23 进行加热，因此，上述提供的气体与熔融盐类 53 混合后所产生的

热与气体量可通过加热率(heating rate)或定温度条件而计算出。熔融盐类 53 的温度可以通过温度传感器 26 量测。

从氮气钢瓶 31、氯化氢钢瓶 32、氯气钢瓶 33 以及氧气钢瓶 34 所提供的气体会先通过阀 38、39、40、41 以及流量计 35、36、37 调整到预定的流量比，之后才通过样品提供管线 52 提供至样品容器 23 中。由氧气钢瓶 34 所提供的氧气会流经过自动调温器 44 加热的纯水 45，之后在通过带状加热器 46 加温与水蒸气(water vapor)一并提供至样品容器 23 中。

由供应气体与熔融盐类 53 混合所产生的气体会使用上述的测试装置检测，而此时，所产生的气体会因为吸收瓶 47、49 中的水 48 及 10%的氢氧化钠水溶液 50 的吸收而被收集起来。所收集到的溶液的组成成份分析可通过离子套色法(ion chromatography)而推导出。

氮氧化物的产生可以从气体收集管线 28、吸收瓶 47 之间的玻璃管线 55 以及吸收瓶 47、49 的气态区域被染色(棕色化)而获得确定。氮氧化物的粗估量(rough amount)可从玻璃管线 55 以及吸收瓶 47、49 的气态区域的颜色深度推断。

分别针对加热条件(测试 1)与定温度条件(测试 2)进行测试，提供至样品容器 23 中的气体的组成成份比如表 1 所示。

表 1

测试	温度条件	熔融盐类的组成成份 及通入量	样品容器中各组成气体的通 入量(c.c./min)
测试 1	加热条件 0.5℃/min	NaNO_2 : 40wt% NaNO_3 : 7wt% KNO_3 : 53wt% 通入量: 6.81 克	<组成成份 1> 氧气: 10.0 水蒸气: 0.6 氯气: 0.9 氯化氢: 18.9 总通入量: 30.4
测试 2	定温度条件 300℃	NaNO_2 : 40wt% NaNO_3 : 7wt% KNO_3 : 53wt% 通入量: 6.30 克	<组成成份 2> 氧气: 4.2 水蒸气: 7.1 氯气: 7.3 氯化氢: 1.4 总通入量: 20.0 <组成成份 3> 氧气: 4.2 水蒸气: 7.1 氯气: 7.3 氯化氢: 1.4 总通入量: 20.0

<测试 1>

如表 1 所示, 测试 1 将组成成份 1 的气体通入加热条件为 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的样品容器 23 中。在测试 1 的初期阶段仅通入氮气于样品容器 23 中, 而当熔融盐类的温度到达 70°C 时终止通入氮气, 并通入组成成份 1 的气体, 测试 1 的结果绘示于图 3 中。

如图 3 所示, 在开始通入混合气体(气体通入的开始点以箭头绘示)时会立即产生热, 而同时会产生大量的 NO_x 气体。

<测试 2>

如表 1 所示, 测试 2 将组成成份 2 的气体通入定温度条件(加热温度为 280°C)的样品容器 23 中。之后再将组成成份 3 的气体通入相同定温度条件的样品容器 23 中, 测试 2 的结果绘示于图 4 中。

如图 4 所示, 在开始通入组成成份 2 的气体(气体通入的开始点以箭头绘示)时会立即产生热, 同时会产生大量的 NO_x 气体。之后, 以相同的方式改通入组成成份 3 的气体(气体通入的开始点以箭头绘示)时同样会立即产生热, 且同时会产生大量的 NO_x 气体。

由测试 1 与测试 2 的结果可知, 组成成份 1、2、3 的气体在与熔融盐类混合后都会立即产生 NO_x 气体。测试 1(加热条件)中样品温度约为 70°C 时会产生 NO_x 气体, 而测试 2(定温度条件)中样品温度约为 280°C 时会产生 NO_x 气体。这两个温度都比热交换程序中(约 $300^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$)将氯化氢氧化成氯气的温度低。在实际的热交换程序中(如上述产生氯气的过程)虽然很难从作用流体与熔融盐类混合所引起的温度变化来侦测外泄的问题, 然而, 却能够通过侦测所产生的 NO_x 气体, 在作用流体外泄的初期迅速侦测出外泄的问题。

参考例 2

参考例 2 是在含有氯化氢、氯气的作用流体外泄并与含有亚硝酸钠的熔融盐类混合的假设下推导出的，之后再计算出所产生的气体。

图 5 绘示为本发明参考例 2 中所使用的测试装置的示意图。

如图 5 所示，自动调温器 61 中配置有一玻璃样品容器 62、一热耦合器 63 以及一提供管线 64，其中，样品容器 62 用以评估含有亚硝酸钠的熔融盐类与硫化氢气体混合后的风险，热耦合器 63 用以量测混合时因热所造成的温度变化，而提供管线 64 用以提供硫化氢气体至样品容器 62 中。样品容器 62 具有一收集管线 65 以收集混合时所产生的气体。产生的气体通过收集管线 65 收集至所谓的泰德勒样品袋(Tedler bag)66（一种由 Du Pont de Nemour 公司以聚氟乙烯薄膜制作的样品袋）。

硫化氢气体由硫化氢钢瓶 67 所提供。在硫化氢钢瓶 67 与提供管线 64 之间配置有一排水用的容器 68、一用以调整气体通入率的阀 69，以及一气体流量计 70。在排水用的容器 68 中配置有一用以量测硫化氢气体温度的热耦合器 71。

使用上述的测试装置，并根据后述的程序进行测试。

(1)将熔融盐类(NaNO_2 : 40wt%、 NaNO_3 : 7wt%、 KNO_3 : 53wt%)形成粉末状，并将其通入样品容器 62 中。

(2)将样品容器 62 放置于自动调温器 61 中，已加热至预定温度。

(3)通入净化用的氮气 101 于自动调温器中，以于自动调温器中形成氮气气氛(atmosphere)。

(4)在熔融盐类的温度达到预定温度之后,将氮气 102 通入硫化氢气体流通的管线中(由管线 72 至管线 73 之间的管线)。

(5)将硫化氢气体通以一预定通入率(feed rate)提供至样品容器 62 中。

(6)由硫化氢气体所产生的气体在一预定的时间内会被收集在泰德勒样品袋 66 中。

测试的结果如表 2 所示。

表 2

	测试 3	测试 4	测试 5	测试 6
熔融盐类的 通入量	6 克	9.1 克	16 克	0
自动调温器 的温度	400℃	410℃	400℃	
硫化氢的通 入率	20~30 cm ³ /min	20~30 cm ³ /min	20~30 cm ³ /min	
收集气体的 分析方法	气体套色法	气体套色法	侦测管及可燃 气体侦测器	气体套色法
收集气体的 分析结果	N ₂ O CO ₂ H ₂ S	N ₂ O CO ₂ H ₂ S	NO ₂ : 330ppm NO : 170ppm SO ₂ : 50ppm 可 燃气体: 0.7%	H ₂ S
备注	大量的 N ₂ O	大量的 N ₂ O	硫化氢气体的	

	气体产生。 混合后产生 热。	气体产生。 混合后产生 热。	浓度低于侦测 极限(0.1ppm 以 下)。 混合后产生热。	
--	----------------------	----------------------	---	--

如表 2 所示, 测试 6 (其中并未使用熔融盐类) 中仅有 H_2S 气体被侦测出, 其用以作为比较例(comparative example)。反之, 测试 3 至测试 5 中, 诸如 N_2O 、 CO_2 、 H_2O 、 H_2S 、 NO_2 、 NO 、 SO_2 等气体被侦测出。特别的是, 由于大量的氮氧化物 (N_2O 、 NO_2 、 NO 气体) 产生, 因此, 发明人发现当使用含有亚硝酸钠的熔融盐类以及含有 H_2S 的作用流体进行热交换程序时, 氮氧化物可以有效地运用在外泄现象的侦测上。

参考例 3

参考例 3 是在含有甲基硫磺乙醛(methyl mercaptane)气体的作用流体外泄并与含有亚硝酸钠的熔融盐类混合的假设下推导出的, 之后再计算出所产生的气体。

图 6 绘示为本发明参考例 3 中所使用的测试装置的示意图。

如图 6 所示, 自动调温器 61 中配置有一玻璃样品容器 62、一热耦合器 63 以及一提供管线 64, 其中, 样品容器 62 用以评估含有亚硝酸钠的熔融盐类与甲基硫磺乙醛(methyl mercaptane)气体混合后的风险, 热耦合器 63 用以量测混合时因热所造成的温度变化, 而提供管线 64 用以提供甲基硫磺乙醛(methyl mercaptane)气体至样品容器 62 中。样品容器 62 具有一收集管线 65 以收集混合时所产生的气体。产

生的气体通过收集管线 65 收集至所谓的泰德勒样品袋(Tedler bag)66 中。

上述甲基硫磺乙醛(methyl mercaptane)气体以硅油(silicon oil)对容器 74 中的甲基硫磺乙醛(methyl mercaptane)容易进行加热, 其中硅油的温度通过温度调节循环槽 75 进行调整。在容器 74 与提供管线 64 之间配置有一排水用的容器 68、一用以调整气体通入率的的阀 69, 以及一气体流量计 70。在排水用的容器 68 中配置有一用以量测甲基硫磺乙醛(methyl mercaptane)气体温度的热耦合器 71。

使用上述的测试装置, 并根据后述的程序进行测试。

(1)将熔融盐类(NaNO_2 : 40wt%、 NaNO_3 : 7wt%、 KNO_3 : 53wt%)形成粉末状, 并将其通入样品容器 62 中。

(2)将样品容器 62 放置于自动调温器 61 中, 已加热至预定温度。

(3)通入净化用的氮气 101 于自动调温器中, 以于自动调温器中形成氮气气氛(atmosphere)。

(4)在熔融盐类的温度达到预定温度之后, 将氮气 102 通入甲基硫磺乙醛(methyl mercaptane)气体流通的管线中 (由管线 72 至管线 73 之间的管线)。

(5)将甲基硫磺乙醛(methyl mercaptane)气体通以一预定通入率(feed rate)提供至样品容器 62 中。

(6)由甲基硫磺乙醛(methyl mercaptane)气体所产生的气体在一预定的时间内会被收集在泰德勒样品袋 66 中。

测试的结果如表 3 所示。

表 3

	测试 7	测试 8	测试 9
熔融盐类的 通入量	6 克	10 克	0
自动调温器 的温度	420℃	420℃	
硫化氢的通 入率	20~100 cm ³ /min	20~100 cm ³ /min	
收集气体的 分析方法	气体套色法	气体套色法、侦测 管，以及可燃气体侦 测器	气体套色法
收集气体的 分析结果	二硫化甲基、CO ₂ 、 N ₂ O、CS ₂ 、硫化甲 基、CH ₄ 、H ₂ S、乙 烯、硫化碳、三硫 化甲基、SO ₂ 、乙 烷、H ₂ O、丙烯、 异丁烷、甲醇、氰 甲烷。	藉由气体套色法侦 测到与测试 7 相同的 气体。 凭借侦测管的分析 而侦测到 10ppm 的 NO ₂ 。 凭借可燃气体侦测 器的分析而侦测到 7%的可燃气体。	二硫化甲基、 CO ₂ 、H ₂ S、 H ₂ O、甲醇、 CS ₂ 。
备注	大量的 N ₂ O 气体产 生。	NO 气体的浓度低于 侦测极限 (5ppm 以	

	混合后产生热。	下)。 混合后产生热。	
--	---------	----------------	--

如表 3 所示, 测试 9 (其中并未使用熔融盐类) 中仅有二硫化甲基、 CO_2 、 H_2S 、 H_2O 、甲醇、 CS_2 气体被侦测出, 其用以作为比较例 (comparative example)。反之, 测试 7 与测试 8 中, 诸如二硫化甲基、 CO_2 、 N_2O 、 CS_2 、硫化甲基、 CH_4 、 H_2S 、乙烯、硫化碳、三硫化甲基、 SO_2 、乙烷、 H_2O 、丙烯、异丁烷、甲醇、氰甲烷等气体被侦测出。特别的是, 从侦测的容易性以及气体产生的量, 发明人发现当使用含有亚硝酸钠的熔融盐类以及含有甲基硫磺乙醛 (methyl mercaptane) 的作用流体进行热交换程序时, 二硫化甲基、氮氧化物 (NO_2 、 N_2O)、 CS_2 、 CH_4 、 H_2S 可以有效地运用在外泄现象的侦测上。

实例 1

反应器中所产生热的移除 (removal) 采用图 1 绘示的方式相同。

氯化氢的氧化反应将流量为 150kg/h 的氯化氢气体与流量为 44 kg/h 的氧气通入一包装有钌 (Ruthenium) 催化剂壳状及管状型态的热交换机中。导热媒介配置于导热媒介储存槽 4 中, 其包含 50wt% 的 NaNO_2 以及 50wt% 的 NaNO_3 , 且温度为 340°C 。一由 New Cosmos 公司所制造的定电位电解型态的氮氧化物侦测仪配置于导热媒介储存槽 4 的气态区域 7 中。在用以移除反应热的导热媒介通过泵 8 供应至冷却器 9 中, 并冷却至 250°C 之后, 而冷却后的导热媒介会再供应至热交换机 1 中的壳状端 (shell side)。热交换机 1 中作用气体的温度为 350°C , 而从壳状端排出的导热媒介的温度为 340°C 。从热交换机 1

中排出的作用气体包含流量为 23 kg/h 的氯化氢、流量为 124 kg/h 的氯气、流量为 16 kg/h 的氧气，以及流量为 31 kg/h 的水气。

在热交换的过程中，当作用流体从热交换机的壳状端外泄时，亚硝酸钠与氯化氢及/或氯气间会反应而产生氮氧化物，而热交换程序中的异常现象可以通过 NO_x 侦测器迅速侦测出。

根据本发明侦测导热媒介与作用流体之间热交换程序中异常现象的方法，作用流体的外泄现象可以通过侦测导热媒介与作用流体接触所生成的气体成份而迅速地被侦测出。

虽然本发明已以一较佳实施例公开如上，然其并非用以限定本发明，任何熟悉此技术者，在不脱离本发明的精神和范围内，当可作各种的更动与润饰，因此本发明的保护范围当视权利要求所界定者为准。

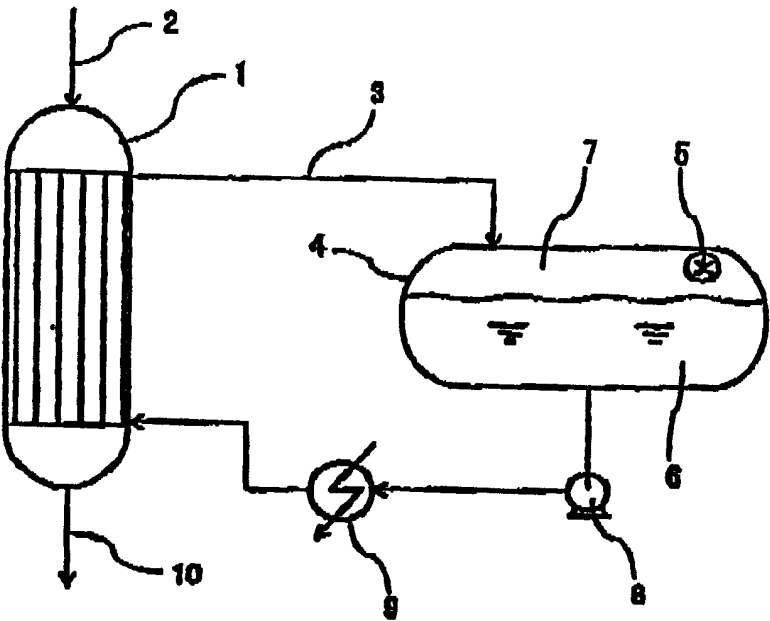


图 1

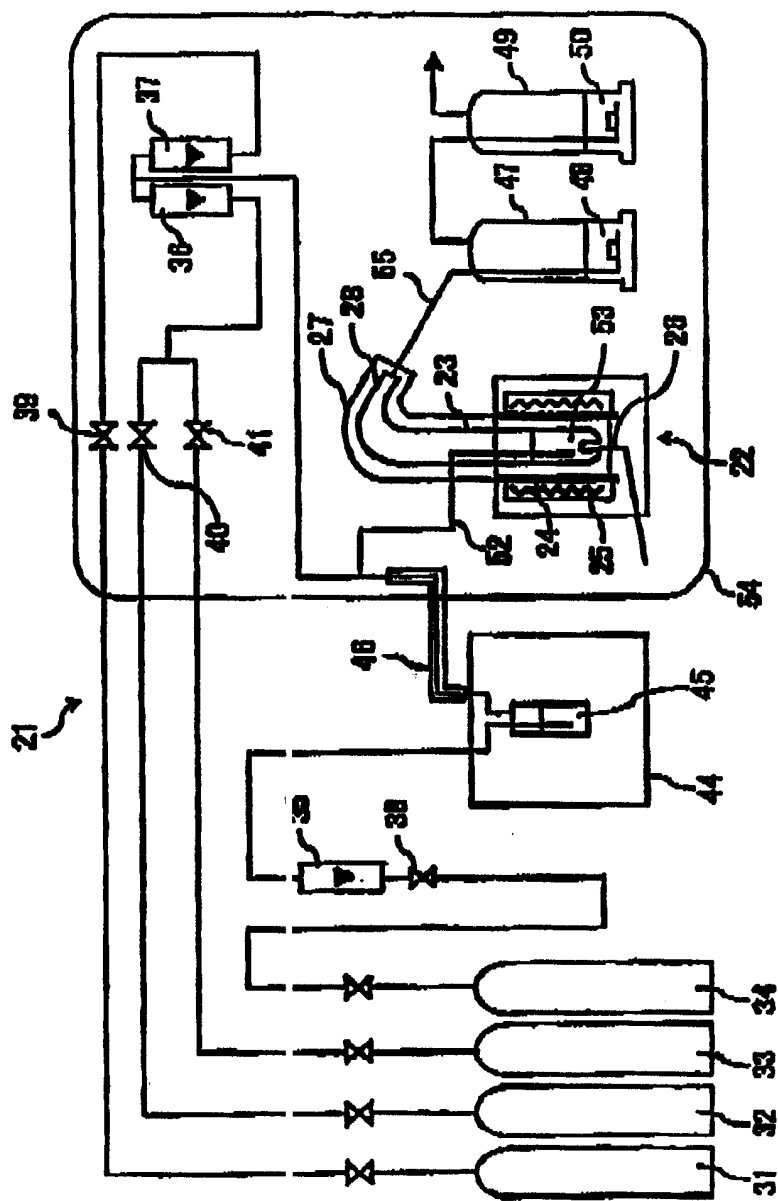


图 2

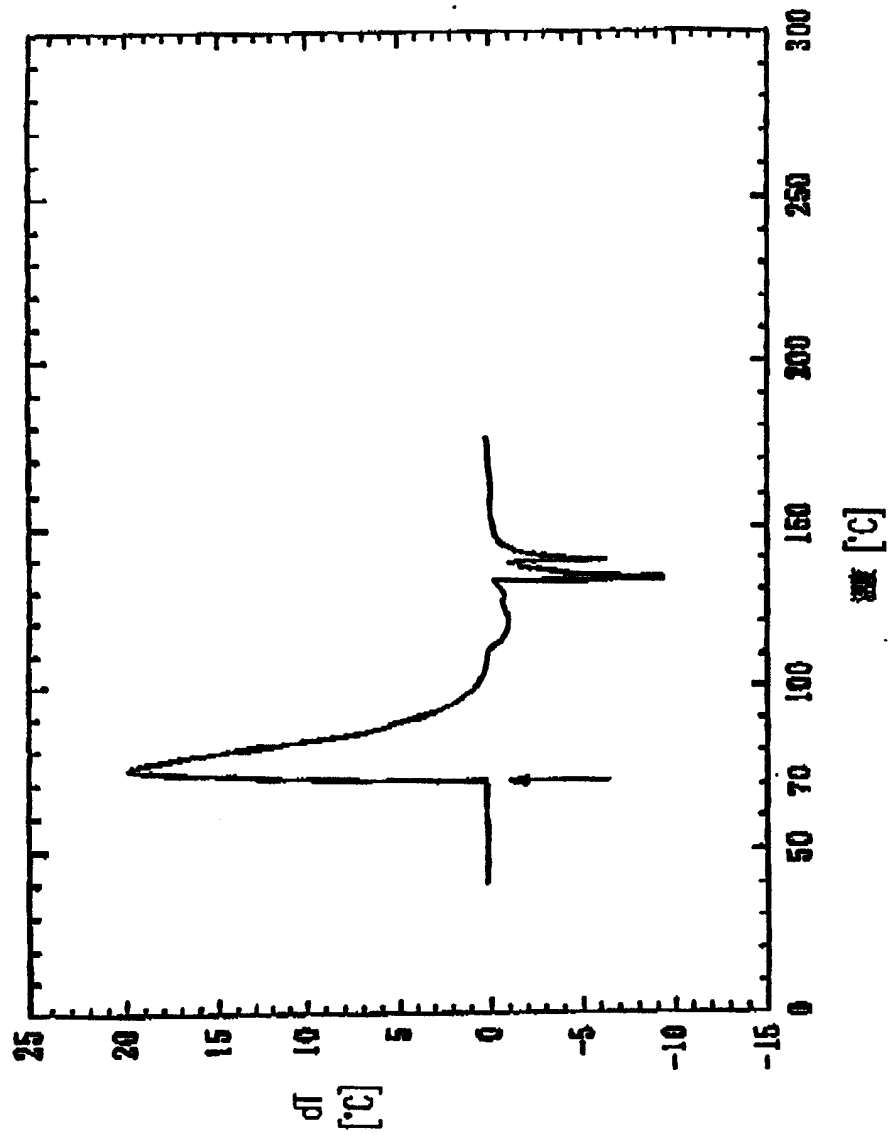


图 3

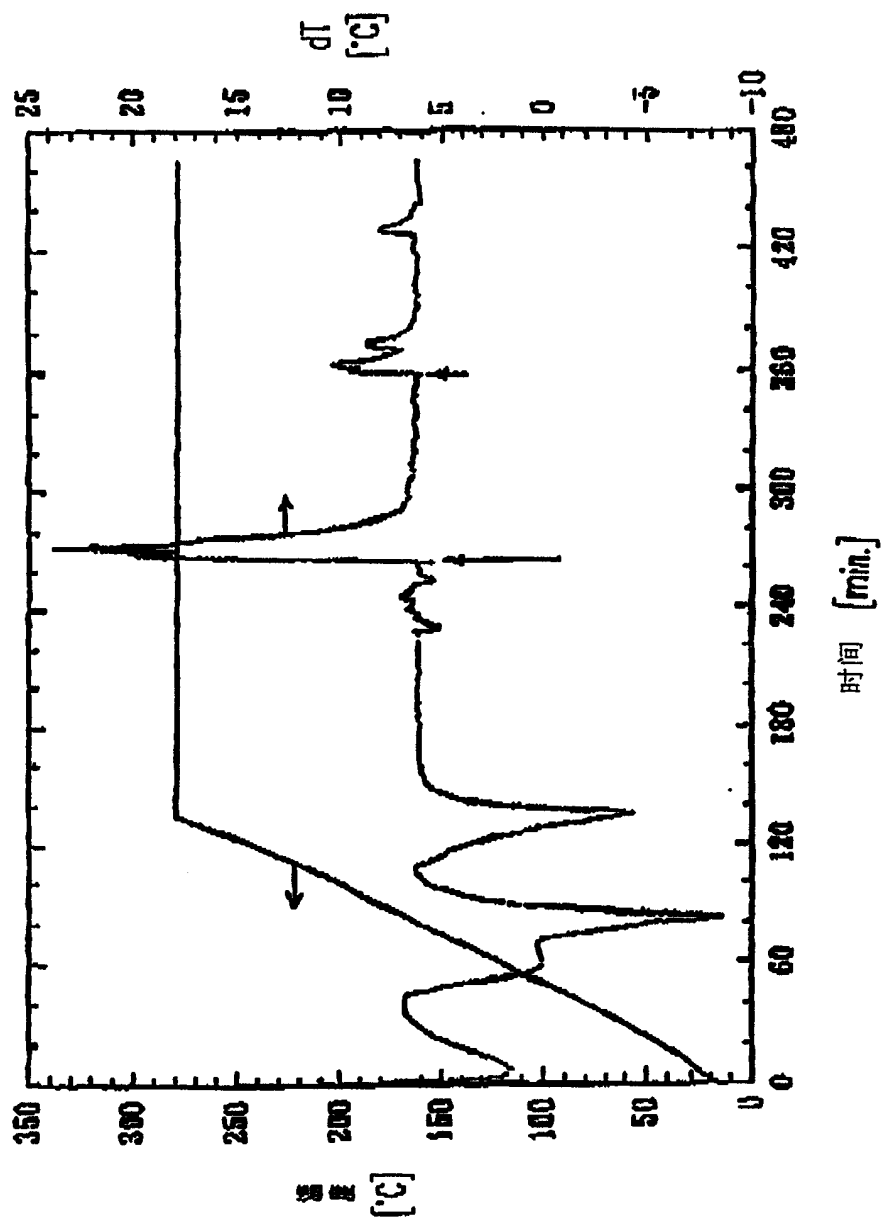


图 4

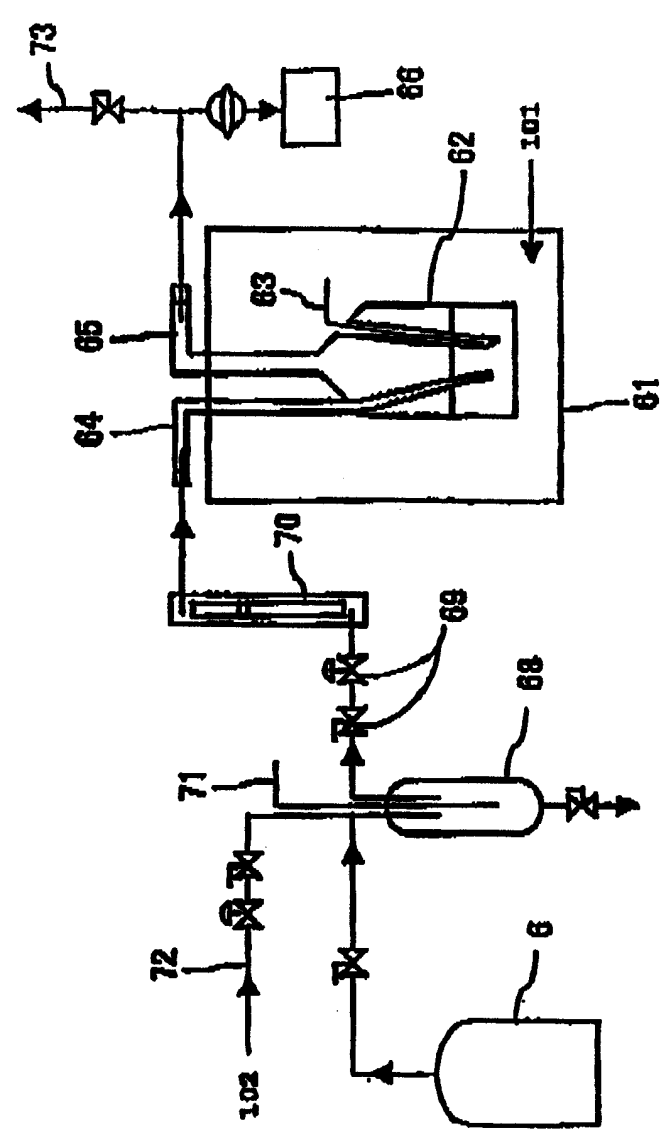


图 5

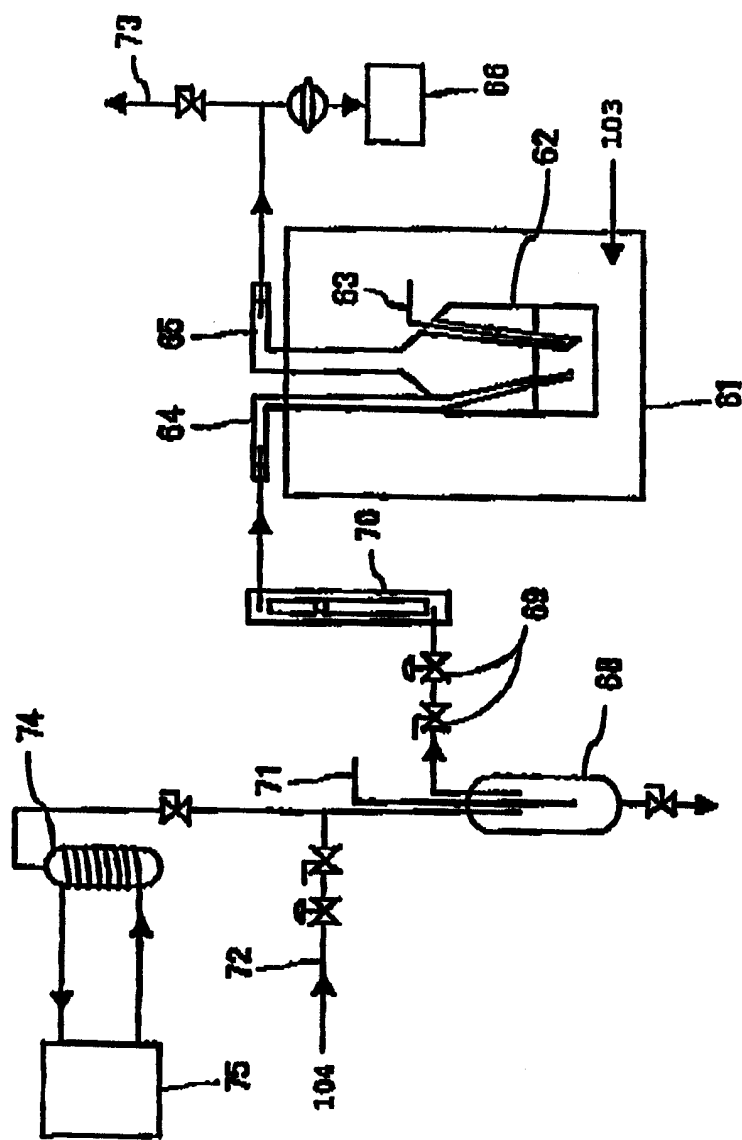


图 6