

公告本

297778

申請日期	84.02.21
案 號	84101602
類 別	BOLD 15/00

A4
C4

297778

(以上各欄由本局填註)

發明型專利說明書

一、發明 名稱	中 文	用以移除硫化氫之可流體化吸收劑組合物之製法
	英 文	"METHOD OF PREPARING FLUIDIZABLE SORBENT COMPOSITIONS USEFUL FOR REMOVAL OF HYDROGEN SULFIDE"
二、發明 人	姓 名	1 格亞尼奇·P·哈爾 2 布萊恩·W·卡斯
	國 籍	美國
三、申請人	住、居所	1 美國屋拉荷馬州巴特勞斯維爾市威廉斯堡 2657號 2 美國屋拉荷馬州巴特勞斯維爾市郵政信箱 7890號
	姓 名 (名稱)	美商飛利浦石油公司
三、申請人	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國屋拉荷馬州巴特勞斯維爾市
三、申請人	代 表 人 姓 名	傑·伊·菲利普斯

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權
美 1994.03.04 08/206,300

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

五、發明說明(1)

本發明係關於一種用以自流體流移除硫化氫之改良方法。於另一方面，本發明係關於一種適合於在此種方法中使用之組合物。本發明之一項另外之態樣係關於一種用以製造一種適合於在自流體流移除硫化氫中使用之硫吸收劑之改良方法。

由於各種原因，自流體流移除硫可係良好的或需要的。倘若流體流係作為一種廢棄物流排放，則自流體流移除硫可係必要的，以符合由各種空氣污染管制官府制定之硫排放規定。於流體流中，此等規定通常係於約10 ppm至500 ppm之硫之範圍內。倘若流體流係作為一種燃料燃燒，則自流體流移除硫可係必要的以避免環境之污染。倘若將加工流體流，則硫之移除時常係必要的，以避免硫敏感之觸媒之中毒或滿足其他之製程需要。

傳統上，於用以自流體流移除硫之方法中使用之硫吸收劑係於固定床應用中使用之黏聚物。由於自使用流體化床之各種方法優點，因此於自流體流移除硫成分中使用一種氧化鋅基之吸收劑之流體化床可係良好的。然而，具有多種與於硫吸收中使用流體化床之發展相關之問題，於本文中敘述之本發明之發現之前此等問題尚未解決。特定言之，用以製造可流體化之材料之習用方法必要地需要噴霧乾燥技術，俾能獲得於可流體化之範圍內之粒子尺寸及獲得充份地球形形狀之粒子，認為此等粒子對於流體化係必要的。然而，由於噴霧乾燥技術之相對地高之費用及比較上低之製造能量，因此彼等具有缺點。具有一種用以經濟地

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

製造一種可流體化之吸收劑材料而不依賴昂貴之噴霧乾燥技術之方法、及利用於自含流之流體流移除硫化合物中之一種流體化床之優點，將係良好的。

根據本發明之一項態樣，有提供一種具有於約 20 微米至約 500 微米之範圍內之平均粒子尺寸並包含鋁氧、矽石及氧化鋅之微粒狀可流體化之吸收劑。

根據本發明之另一項態樣，有提供一種製造一種可流體化、氧化鋅基之吸收劑組合物之方法。此種方法包括生成一種鋁氧、矽石及氧化鋅之混合物之一種黏聚物、及粒化黏聚物以求製造一種適合於作為吸收劑組合物使用之經粒化之材料。該方法較佳係另外包含用一種含促進劑金屬之化合物之一種水溶液浸漬混合物、黏聚物或粒狀材料。於本發明之一種較佳具體實施例中，方法包含將適合比例之鋁氧、矽石及氧化鋅混合以生成一種混合物。用一種含鎳之化合物之一種水溶液浸漬混合物，以生成一種經浸漬之混合物。將經浸漬之混合物黏聚、接著粒化，以提供一種適合於作為一種可流體化材料使用之經粒化之材料。

本發明之另一項態樣係一種用以經由將一種含硫化氫之流體流與一種可流體化、氧化鋅基之吸收劑材料接觸而自該流體流移除硫化氫，及回收一種具有比含硫化氫之流體流較低之硫化氫濃度之流。可流體化、氧化鋅基之吸收劑材料可係一種包含具有於約 20 微米至約 500 微米之範圍內之平均粒子尺寸並包含鋁氧、矽石及氧化鋅之粒子之可流體化吸收劑。

五、發明說明 ()

於硫化氫吸收方法中使用之可流體化、氧化鋅基之吸收劑材料包括經由用以製造此種吸收劑材料之新穎方法而製造者，此種方法包括將適合比例之鋁氧、矽石及氧化鋅混合以生成一種混合物之步驟。該混合物較佳係浸漬於一種含鎳之化合物之水溶液中，以生成一種經浸漬之混合物。將經浸漬之混合物黏聚、接著粒化以製造一種適合於作為可流體化材料使用之經粒化之材料。

於本文中敘述之新穎吸收組合物係一種當接觸一種升舉氣體 (lifting gas) 時、能於流體化區內流體化之可流體化材料。因此，對於吸收組合物，具有某些物理性質俾能其係可流體化而且可經由一種吸收機構而自一種含硫化氫之流體流移除硫化氫，係重要的。已發現，於本文中敘述之方法製造一種具有流體化需要之性質之氧化鋅基之吸收劑材料。

於可流體化材料之製造中，主要成分之鋁氧、矽石及氧化鋅係以適合之比例經由任何適合之方法組合，此種方法提供成分之密切之混合以供應一種實質上均勻之混合物。於混合步驟之期間，亦可將一種黏合劑作為一種成分組合入生成之混合物中。此種黏合劑可係提供黏合性質之任何適合之材料，包括選自包括鋁酸鈣、膨土、高嶺土、膠態矽石、矽酸鈉及其之任何兩種或兩種以上者。於混合步驟中使用之黏合劑之數量可係，諸如於混合物中提供約 1 至約 20 重量百分比之混合物總重量之黏合劑濃度，而較佳係，5 至 20 重量百分比。

五、發明說明(4)

可使用混合吸收劑成分之任何適合之裝置，以達成材料之需要之分散。適合於在本發明之方法中使用之多種可能之混合裝置係於培利之化學工程師手冊，第六版 (Perry's Chemical Engineers' Handbook, Sixth Edition) (由麥克勞 - 希爾公司 (McGraw-Hill, Inc.) 出版，於第 19 - 14 至 19 - 24 頁) 中詳細地說明，此等頁數係併於本文供參考。因此，適合之混合裝置可包括，但不限於，裝置諸如滾筒、固定之殼或溝槽、研磨混合器 (其可係批式或連續式類型)、沖擊混合器、及其類似物。於矽石、鋁氧及氧化鋅成分之混合中，最好使用一種研磨混合器。

一旦吸收劑成分已適當地混合，用一種促進劑或一種促進劑之一種先質諸如一種金屬氧化物化合物或一種金屬氧化物化合物之一種先質浸漬混合物。適合之金屬氧化物之實例包括鉬、鎢、選自周期表之族 VIII 之一種或一種以上金屬、及已知具有將硫氧化物物質還原成為硫化氫而需要之類型之氫化能力之任何其他金屬之氧化物。

可將金屬氧化物促進劑以元素金屬、金屬氧化物、及／或於煅燒之條件下可轉化成為金屬氧化物之含金屬之化合物之形式加入混合物中。此等含金屬之化合物之某些實例包括金屬醋酸鹽、金屬碳酸鹽、金屬硝酸鹽、金屬硫酸鹽、金屬硫氰酸鹽、及其之兩種或兩種以上之混合物。於本發明之一種較佳具體實施例中，吸收之組合物係以氧化鎳之一種先質諸如硝酸鎳促進。

五、發明說明(5)

元素金屬、金屬氧化物、及／或含金屬之化合物可係經由用一種包含元素金屬、金屬氧化物、及／或含金屬之化合物之溶液（水性或有機性）浸漬混合物而加入混合物中。

於製造可流體化之吸收劑組合物之方法中，鋁氧、矽石及氧化鋅之混合物於黏聚接著粒化之前，可係以一種金屬促進劑之一種水溶液浸漬。方法亦可包括以金屬氧化物之水溶液浸漬鋁氧、矽石、及氧化鋅之混合物之一種黏聚物，接著粒化。另一種可採取之方法包括用金屬氧化物之水溶液浸漬經由鋁氧、矽石、及氧化鋅之混合物之一種黏聚物之粒化而生成之粒狀物質。倘若金屬氧化物係氧化鎳或氧化鎳之一種先質，則最好於粒化步驟之後進行浸漬步驟。

浸漬溶液及此種溶液之數量係，適合地提供鋁氧、矽石及氧化鋅之混合物之浸漬，以於最後氧化鋅基之吸收劑組合物中產生具有如於本文中其他處敘述之金屬促進劑濃度之金屬促進劑之數量之任何水溶液。因此，水溶液可包括一種促進劑金屬化合物，其係可溶於水中並且係一種金屬氧化物或一種金屬氧化物先質。含促進劑金屬之化合物於水溶液中之濃度可係於每克水之約0.1克之含促進劑金屬之化合物至每克水之約2克之含促進劑鎳之化合物之範圍內。較佳地，於水溶液中含促進劑金屬之化合物比水之重量比例可係於0.5:1至約1.5:1之範圍內，但，最佳地，其係於0.75:1至1.25:1之範圍內。

五、發明說明(6)

金屬氧化物促進劑通常將係以約 0.1 重量 - % 至約 15 重量 - % 之範圍內之數量存在於氧化鋅基之吸收劑組合物中，而更佳將係於約 2.0 重量 - % 至約 12.0 重量 - % 之範圍內，最佳係約 10.0 重量 - %，該重量 - % 係以吸收組合物之總重量為基準之金屬氧化物之方式表示。

本發明之良好且未預期態樣之一項係，不使用特別且昂貴之黏聚方法，以生成其後粒化以形成一種可流體化材料之黏聚物。於本文中敘述之新穎且未預期之方法之發現之前，熟諳製造可流體化材料之技藝者相信，為了製造此種可流體化材料，昂貴之噴霧 - 乾燥技術係需要的。然而，本發明之方法使用黏聚，不使用噴霧乾燥，接著粒化以生成一種具有對於流體化性係必須之重要性質之吸收劑材料。

可使用適合於生成經浸漬之混合物之一種黏聚物之任何裝置，其條件為不使用噴霧乾燥技術以生成黏聚物。黏聚物可係經由方法諸如模製、製錠、壓製、製粒、擠製、滾動及壓實而生成。較佳之黏聚方法係經由壓實。

於進行混合物之較佳之壓實中，可使用各種方法。於此等方法之較佳者中，將粉碎之成分置於一種捏和器或研磨混合器之碗內，其中旋轉碗與輪葉而同時將水（或，較佳地，一種水性酸溶液）加入混合物中以生成一種糊劑。水性酸溶液可具有約 0.1 至約 10 重量百分比選自包括 HCl、 H_2SO_4 、 HNO_3 及 CH_3COOH 之酸之酸濃度。於壓實之期間加入混合物中之水或水性酸溶液之數量通常可係於約 20 至約

五、發明說明 (7)

60重量百分比之生成之漿液或糊劑之範圍內，但，較佳地，其可係於30至50重量百分比之範圍內。

經由壓實方法而製造之糊劑係於約150°F至約350°F之溫度範圍內乾燥，以生成一種乾燥之黏聚物。乾燥之黏聚物亦可係於約400°F至約1500°F之溫度範圍內煅燒，及較佳地，於800°F至1300°F之範圍內。

於製造一種可流體化、氧化鋅基之吸收劑材料之方法中，最後之步驟包括黏聚物之磨碎、壓碎或粒化，以便製造具有對於可流體化材料係需要之重要物理性質之一種經粒化之材料。可使用將黏聚物粒化成為具有提供可流體化材料之物理性質之任何適合之裝置。適合於在本發明之方法中使用之多種粒化裝置或磨碎裝置或壓碎裝置係於前述之培利之化學工程師手冊，第六版於第8-20至8-48頁中詳細地說明，此等頁數係併於本文供參考。因此，適合之磨碎、粒化或壓碎裝置可包括裝置諸如壓碎機、粉碎機、撕散機、及切斷機。用以將黏聚物尺寸降低成為可流體化之粒子之較佳裝置包括粉碎機。

於本文中敘述之本發明之製程或方法之一項重要之態樣係，可流體化、氧化鋅基之吸收劑材料係具有於約20微米至約500微米之範圍內之平均粒子尺寸之微粒狀材料之必要條件。較佳地，粒子可具有於約40微米至約400微米之範圍內之平均尺寸及，最佳地，粒子尺寸可係於100至300微米之範圍內。

當於本文中提及術語可流體化材料之“平均粒子尺寸”

五、發明說明(8)

時，此術語應意表微粒狀材料之尺寸，如經由使用一種 RO-TAP 試驗篩搖動器（由孟特(Mentor)、俄亥俄州之 W.S. 泰勒公司(Tyler Inc.)製造）或其他相當之篩而測定。受測量之材料係置於具有於底部上一個盤之標準 8 吋直徑不銹鋼框篩之一個網之頂部中。此材料經歷篩分歷時約 10 分鐘之時間；其後，稱重於每個篩上保留之材料。於每個篩上保留之百分比係經由以於一個特定之篩上保留之材料之重量除以原有樣本之重量而計算。使用此種資料以計算平均粒子尺寸。

本發明之多項未預期態樣之一項係，經粒化之材料不必要係實質上球形之形狀，俾能係可流體化的。但是，由於製造經粒化之材料之方法，因此經粒化之材料之粒子不必需係球形之形狀。而係，此等粒子通常將係不規則或隨機之形狀之粒子，因此，不是實質上球形的。本發明之令人驚訝之態樣係，前述之不規則或隨機之形狀之粒子、或非球形形狀之粒子可適合地使用作為於流體化區之內一種流體化床材料。此僅由於經由性質諸如混合物之密度及硬度、混合物之特定之成分、及微粒狀材料之尺寸賦與之吸收劑基質或材料之物理性質之獨特組合，而係可能的。

本發明之另一種具體實施例包括一種乾燥步驟，藉以將黏聚物於粒化如此乾燥之黏聚物之前乾燥。黏聚物可係於粒化之前較佳地通常於約 150°F 至約 575°F 之範圍內（而，更佳地，於約 200°F 至約 500°F 之範圍內）之溫度乾燥、歷時至少約 0.5 小時（但，通常，於約 0.5 小時至約 4 小時

五、發明說明(9)

之範圍內，及，更佳地，於約1小時至約3小時之範圍內)之一段時間。

乾燥之黏聚物亦可係於氧之存在下於適合於達成需要程度之煅燒之溫度煅燒，例如，通常於約700°F至約1600°F之範圍內及，更佳地，於約900°F至約1400°F之範圍內。煅燒步驟係進行歷時適合於達成需要程度之煅燒之一段時間，例如，通常於約0.5小時至約4小時之範圍內及，更佳地，於約1小時至約3小時之範圍內，以製造用以粒化之一種材料。

組合物之開始之鋁氧成分可係任何適合之市販之鋁氧材料，包括膠態之鋁氧溶液及，通常，經由鋁氧水合物之脫水而製造之鋁氧化合物。一種較佳之鋁氧係柏買石鋁氧。鋁氧亦可包含次要數量之其他成分，諸如，例如，1-10重量百分比矽石，其不有害地影響最後組合物之品質，但具有一種本質上純粹之鋁氧作為本發明之組合物之開始材料通常係良好的。開始之鋁氧可係以於此技藝中熟知之任何方式製造，其之實例係於寇克-歐斯莫(Kirk-Othmer)化學技術之百科全書(Encyclopedia of Chemical Technology)，第三版，第二冊，第218-240頁中詳細地說明。例如，於本發明之組合物中使用之一種適合之市販之開始鋁氧係由維士達公司(Vista Corporation)製造，標示如Catapal[®]及Dispall[®]鋁氧。

於吸收組合物之製備中使用之氧化鋅可係於氧化鋅之形式、或者於在本文中敘述之製備條件下可轉化成為氧化鋅

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(10)

之一種或一種以上鋅化合物之形式。此等鋅化合物之實例包括硫化鋅、硫酸鋅、氫氧化鋅、碳酸鋅、醋酸鋅、及硝酸鋅。較佳地，氧化鋅係於粉碎之氧化鋅之形式。

於吸收組合物之製備中使用之矽石可係於矽石之形式、或者於在本文中敘述之製備條件下可轉化成為矽石之一種或一種以上矽化合物之形式。於本發明之方法中使用之吸收組合物中可使用任何適合類型之矽石。適合類型之矽石之實例包括矽藻土、silicalite、矽石膠體、煅燒之矽石、水解之矽石、及沈澱之矽石，而矽藻土係目前較佳者。於本文中敘述之製備條件下可轉化成為矽石之矽化合物之實例包括矽酸、矽酸鈉、及矽酸銨。較佳地，矽石係於矽藻土之形式。

氧化鋅通常將係以於約10重量-%至約90重量-%之範圍內之數量存在於吸收劑組合物中，而更佳將係於約30重量-%至約90重量-%之範圍內，而最佳將係於約40重量-%至約60重量-%之範圍內，該重量-%係以吸收劑組合物之總重量為基準之氧化鋅之方式表示。

矽石通常將係以於約5重量-%至約85重量-%之範圍內之數量存在於吸收劑組合物中，而更佳將係於約20重量-%至約60重量-%之範圍內，該重量-%係以吸收劑組合物之總重量為基準之矽石之方式表示。

鋁氧通常將係以於約5.0重量-%至約30重量-%之範圍內之數量存在於吸收劑組合物中，而更佳將係於約5.0重量-%至約15重量-%之範圍內，該重量-%係以與吸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

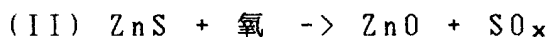
五、發明說明(11)

收劑組合物之總重量比較之鋅氧之重量表示。

本發明之方法係一種用以自其中包含硫化合物（其特定言之包括硫化氫）之一種氣體流移除此等硫化合物之吸收方法。將一種包含硫化氫之流體流於適合之吸收條件下與本發明之吸收劑組合物接觸，以實質地降低流體流之硫化氫之濃度，而不有意義地提高其中二氧化硫之濃度。

咸信，硫化氫係由吸收劑組合物吸收，及因此為了方便使用術語“吸收方法”及“吸收組合物”、或類似之術語。然而，發生之確實之化學現象不是本發明之方法之發明特性，及術語“吸收”、“吸收劑”、或類似術語以任何形式之使用不用以限制本發明。

咸信，於此種循環方法之期間於吸收組合物中發生之化學變化係摘述於下列方程式中：



可使用本發明之吸收組合物以自任何適合之氣體流移除硫化氫。硫化氫可係經由有機硫化合物之加氫脫硫而產生或者可係原來以硫化氫存在於氣體流中。此等適合之氣體流之實例包括輕烴諸如甲烷、乙烷及天然氣；自石油產物及自煤炭及褐煤之萃取及／或液化之產物衍生之氣體；自瀝青砂及頁岩油衍生之氣體；煤炭衍生之合成氣；氣體諸如氫及氮；碳之氣體氧化物；蒸氣及惰性氣體諸如氬及氫

五、發明說明(12)

。有害地影響硫化氫之移除而且應不存在於受處理之氣體流中之氣體係氧化劑，其之實例包括空氣、分子氧、鹵素、及氮之氧化物。

本發明之吸收方法之一項特性包括以於本文中敘述並包含於流體化區之內之吸收組合物之一種流體化床接觸包含硫化氫濃度之一種流體或氣體流。流體化區可係由可適合地界限此種流體化區之任何裝置或設備界限，包括，例如，一種容器。接觸之氣體流充當升舉氣體之作用，以提供流體化。升舉氣體將以一種速率向上通過吸收劑材料之床流動，以使摩擦阻力等於床之重量。升舉氣體或流體化氣體之速度應係足夠以提供吸收劑之需要之流體化，但，通常可係於約0.1呎／秒至約25呎／秒之範圍內。更佳地，流體化氣體通過流體化區之速度可係於約0.15呎／秒至約20呎／秒之範圍內，及，最佳地，流體化速度可係於0.175呎／秒至15呎／秒之範圍內。

於流體化區之內之方法條件係致使於流體化氣體流中之一部分（較佳係實質之一部分）之硫化氫濃度係經由以吸收劑組合物之吸收機構或者自流體化氣體流移除硫化氫而降低。此等適合之吸收方法條件包括於約500°F至2000°F之範圍內之方法溫度。較佳地，接觸溫度可係於約600°F至約1800°F之範圍內，及，更佳地，其可係於700°F至1700°F之範圍內。

對於本發明之方法，可使用任何適合之壓力。咸信，受處理之氣體進料流之壓力對於本發明之吸收方法不具有重

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(13)

要之影響，及於處理之期間通常將係於約大氣壓力至約 2,000 psig 之範圍內。

受處理及充當流體化氣體或升舉氣體之作用之流體流之硫化氫濃度通常將係於約 200 ppmv 至約 20,000 ppmv 之範圍內。特定言之，硫化氫濃度可係於約 300 ppmv 至約 10,000 ppmv 之範圍內，及，較佳地，約 500 ppmv 至約 5,000 ppmv。

離開流體化區之經處理之流應具有低於進入流體化區之流之硫化氫濃度。因此，於經處理之流中硫化氫之濃度可係低於約 200 ppmv。更佳地，濃度係低於約 150 ppmv，及，最佳地，其係低於 100 ppmv。

提供下列實例以進一步舉例說明本發明。

實例 I

吸收劑 A 係經由於一個混合研磨器中，將 145.6 克之維士達化學公司 Dispal 180 鋁氧、462.4 克矽藻土砂石、及 575.6 克之氧化鋅混合歷時 10 分鐘而製備。於 3 分鐘之時間內用溶解於 281 克去離子水中之 335.6 克硝酸鎳之溶液浸漬充份混合之粉末，及將生成之混合物進一步混合歷時 10 分鐘。將另外之 68.7 克去離子水加入，以使混合物“濕潤”。濕潤之糊劑係經由於一個通風烘箱中於 316°F 乾燥歷時 16 小時而黏聚。將乾燥之黏聚物於一個桌上型 (bench top) Stokes Pennwalt 粒化器 (型號 43，史托克斯賓瓦耳特公司 (Stokes Pennwalt)，瓦明斯特

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(14)

(Warminster)，賓夕凡尼亞州，裝備有一個40篩孔篩)中粒化。將產物通過50及140篩孔篩篩選及於1175°F煅燒歷時1小時。

於一種典型之製備中，吸收劑B係經由首先於一個混合-研磨器中將452克之矽藻土與568克之氧化鋅乾燥混合歷時15分鐘而製備。當仍然混合時，將575克之Nyacol A1-20膠體鋁氧溶液加入粉末中及將糊劑進一步混合歷時25分鐘。然後糊劑係經由於300°F乾燥歷時1小時及於1175°F煅燒歷時1小時而黏聚。使用裝備有一個40篩孔篩之Stokes Pennwalt粒化器將黏聚物粒化。每100克之粉末用溶解於24.8克去離子水中之29.7克硝酸鎳之溶液浸漬經粒化之粉末。將經浸漬之粉末再於300°F乾燥歷時1小時及於1175°F煅燒歷時1小時。

吸收劑A與B之物理及化學特性係包括於表I中。於表I及Ⅲ中表示之磨耗數據係經由使用一種類似於在美國專利第4,010,116號中敘述之程序而獲得，該專利係併於本文供參考。然而，不使用磨耗指數，而係報導百分比磨耗。百分比磨耗代表於5小時試驗之結束時，材料以細粉末損失(由於磨耗)之數量。於表I及Ⅲ中報導之值可與一種於石油精煉廠裂解爐中使用之商用FCC(流體觸媒裂解)觸媒比較。一種此種觸媒，戴維森化學公司(Davison Chemicals)之GXP-5，於相同之試驗條件下產生4.59%磨耗。

五、發明說明 (15)

表 I		
物理性質	吸收劑 A	吸收劑 B
粒子尺寸分布，%		
>297微米	0.4	0.0
149微米	78.0	65.1
105微米	19.5	22.7
88微米	1.9	6.9
74微米	0.1	4.8
53微米	0.0	0.5
<53微米	0.0	0.0
體密度，克／立方厘米	0.90	1.01
%磨耗（5小時試驗）	19.4	14.1

實例 II

為了試驗新穎之可流體化吸收劑之功效，將吸收劑 B 經歷一種標準吸收試驗，其中吸收劑係交替地與一種含硫化氫 (H_2S) 之氣體流及再生空氣接觸。含硫化氫之氣體係與二氧化碳 (CO_2) 及氮 (N_2) 之惰性氣體混合，及於吸收步驟之期間吸收劑係以硫負載以生成 ZnS 。於再生步驟之期間使用空氣以將經負載硫之吸收劑再生成為其之原有之 ZnO 形式。再種步驟之反應器溫度分別係 $800^\circ F$ 及 $1100^\circ F$ 。當於流出物流中偵測硫化氫於 100 ppm 時，決定吸收劑之硫負載已完成，於此時將經硫化之材料於空氣中再生。

五、發明說明 (16)

吸收劑 B 之試驗數據係包括於表 II 中。此等數據清楚地顯示，本發明之吸收劑於硫移除中係很有效的。甚至於 13 次操作循環之後，於失效時移除之硫之數量仍然係相當高。

表 II 硫化氫吸收試驗結果 吸收劑 B	
循環 #	硫負載 %
1	15.4
2	14.4
3	13.7
4	13.4
5	13.0
6	12.7
7	12.7
8	12.5
9	12.5
10	12.2
11	12.0
12	11.8
13	11.7

五、發明說明(17)

實例 III

吸收劑 B 係於一個輸送流體床反應器試驗單元中於室溫、使用空氣作為升舉氣體而測試，以決定其之流體化能力及磨耗抗性。反應器單元係由一個 23 呎高升流管（一個中有管）組成，其係以一個環狀管夾套。

吸收劑係於升流管中流體化，及於升流管與環狀管之間循環。於此種試驗中，將 10 磅之吸收劑引進入環狀管中及用空氣以 15 呎／秒之線性速度通過升流管流動（向上流動）。於環狀管中，流體化空氣係控制於 0.2 呎／秒。此於環狀管中產生約 50 吋之固體床高度及 250 磅／小時之固體循環速率。平均升流管床密度係 6 磅／立方呎。於試驗之後期，將另外之 11 磅之吸收劑加入環狀管中以提高固體床高度至 105 吋及固體循環至 590 磅／小時。如此，於 4.5 小時試驗中，吸收劑係以 15 - 25 呎／秒之線性氣體速度流體化及固體夾帶至下游集塵器之速率係僅 0.4 重量％。此表示，磨耗率係極低，藉以顯示吸收劑之耐久性。

於試驗之期間，輸送流體化床系統維持很穩定，顯示吸收劑之非常良好之流體化特性。因此，本發明之吸收劑係很耐久、具有低磨耗及優良之流體化能力，縱然吸收劑粒子不是實質上球形的，此於習知技術中認為係一項必要條件，俾能使材料適合於在流體化床反應器中之使用。

硫化氫吸收／吸收劑再生試驗係於一種另外具有高溫度及高壓力容量之相似之輸送流體化反應器試驗單元中進行。於此種試驗單元中，升流管係 30 呎高度。將 34 磅之吸收

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(18)

劑進料入反應器中。於環狀管中之流體化氣體係維持於約 0.175 呎／秒，而同時通過升流管之氣體速度係設定於 15 呎／秒。吸收係於 1000°F 及 100 psia 進行。吸收試驗係以於氮進料中 500 ppmv H₂S 開始，及逐步地提高至 8,000 ppm，而於約 42 小時運轉之後發生吸收劑失效。於失效時，完全硫化之吸收劑包含 15.7 重量 % 硫。

經硫化之吸收劑係使用一種空氣／氮之混合物於 65 psia 及 1200°F 再生。氣體線性速度係 15 呎／秒。完全再生耗費 4 小時。吸收劑之硫含量係自 15.7 重量 % 硫降低至 0.05 重量 % 硫，表示成功之再生。

吸收劑 B 於新鮮、經硫化及經再生之狀態中之物理及化學特性係包括於表 III 中。自此等數據，推論本發明之吸收劑係很耐久的、具有優良之流體化能力、低磨耗率及於自流體流移除硫中係很有效的。應注意，吸收劑於硫化及再生之後，具有本質上相同於新鮮吸收劑之粒子尺寸分布。此顯示，材料係耐久的並且堅硬的、具有低磨耗。令人驚訝地，經硫化及經再生之吸收劑具有比新鮮吸收劑較低之百分比磨耗，表示於流體床操作之期間彼等不變成“柔軟”，而係實質上變成“較硬”。此外，磨耗率目前係可與商用之 FCC 觸媒比較。

來自領試流體床反應器之使用過之吸收劑亦係於標準實驗室試驗中試驗歷時 13 循環。自使用過之吸收劑之試驗獲得之結果係表示於表 IV 中。此等數據建議，吸收劑之硫化氫移除效率，於其已經歷嚴苛、領試流體化反應器操作之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (19)

後，係相同或較佳。

表 Ⅲ			
新鮮、經硫化、及經再生之流體床吸收劑 B 之性質			
物理性質	吸收劑 B 新鮮	吸收劑 B 經硫化	吸收劑 B 經再生
粒子尺寸分布，%			
>297微米	0.0	0.0	0.0
149微米	65.1	70.4	63.5
105微米	22.7	17.7	18.9
88微米	6.9	5.5	7.1
74微米	4.8	3.5	4.9
53微米	0.5	2.8	5.1
<53微米	0.0	0.1	0.5
體密度，克／立方厘米	1.01	1.32	1.23
% 磨耗（5 小時試驗）	14.1	5.4	4.3

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(20)

表 IV		
硫化氫吸收試驗結果		
吸收劑 B		
	新鮮之吸收劑	使用過之吸收劑
循環 #	硫負載(%)	
1	15.4	17.3
2	14.4	14.4
3	13.7	14.4
4	13.4	14.6
5	13.0	14.2
6	12.7	14.2
7	12.7	14.0
8	12.5	14.0
9	12.5	13.5
10	12.2	13.7
11	12.0	13.5
12	11.8	13.4
13	11.7	13.4

於本揭示之範圍之內、不違背其之範圍之精神，合理之改變及修飾係可能的。

四、中文發明摘要 (發明之名稱：用以移除硫化氫之可流體化吸收劑組合物之製法)

本發明提供一種用以經由將一種經硫化氫污染之流體流與一種包含氧化鋅、鋁氧及矽石之新穎可流體化吸收劑組合物接觸而自流體流移除硫化氫之改良方法。本發明另外提供一種製造一種包含氧化鋅、鋁氧及矽石之可流體化吸收劑組合物之新穎方法。

英文發明摘要 (發明之名稱："METHOD OF PREPARING FLUIDIZABLE SORBENT COMPOSITIONS USEFUL FOR REMOVAL OF HYDROGEN SULFIDE")

Provided is an improved process for removing hydrogen sulfide from fluid streams by contacting a hydrogen sulfide contaminated fluid stream with a novel fluidizable sorbent composition comprising zinc oxide, alumina and silica. Further provided is a novel method for producing a fluidizable sorbent composition containing zinc oxide, alumina and silica.

六、申請專利範圍

1. 一種製造適用於移除硫化氫之吸收劑組合物之方法，該吸收劑包含鋁氧、矽石及氧化鋅之混合物，其包含：
生成一種黏聚物，含5重量百分比至30重量百分比範圍之鋁氧、5重量百分比至85重量百分比範圍之矽石，及10重量百分比至90重量百分比範圍之氧化鋅；及
粒化該黏聚物以製造一種經粒化之材料，其具有20微米至500微米範圍內之平均粒子尺寸，以適用作為流體化床中之吸收劑。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其另外包含於粒化步驟之前，以於150°F至575°F之範圍內之溫度乾燥該黏聚物歷時至少0.5小時之一段時間、接著以於700°F至1600°F之範圍內之溫度煅燒歷時0.5小時至4小時之一段時間。
3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該平均粒子尺寸係於40微米至300微米之範圍內。
4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其係包含浸漬該混合物，該黏聚物或該粒狀材料於含促進劑金屬之化合物之水溶液中。
5. 根據申請專利範圍第4項之方法，其包含：
於生成該黏聚物之前用該水溶液浸漬該混合物以生成一種經浸漬之混合物；
黏聚該經浸漬之混合物以生成該黏聚物；及
粒化該黏聚物以求製造該經粒化之材料。
6. 根據申請專利範圍第4項之方法，其包含：
生成該黏聚物；

六、申請專利範圍

用該水溶液浸漬該黏聚物以生成一種經浸漬之黏聚物；及

粒化該經浸漬之黏聚物以求製造該經粒化之材料。

7. 根據申請專利範圍第4項之方法，其包含：

生成該黏聚物；

粒化該黏聚物以求製造該經粒化之材料；及

用該水溶液浸漬該經粒化之材料。

8. 根據申請專利範圍第4項之方法，其中於該水溶液中之含該促進劑之化合物係一種含鎳之化合物。

9. 根據申請專利範圍第4項之方法，其中該水溶液具有每克水之於0.1至2.0克之該含促進劑金屬之化合物之範圍內之該含促進劑金屬之化合物之濃度。

10. 一種用以自流體流中移除硫化氫之方法，其包含：

於根據申請專利範圍第1-9項中任一項之方法製造之吸收劑組合物之流體化床之流體化區域內接觸該流體流；及

回收一種具有比該流體流較低之硫化氫濃度之經處理之流。

11. 根據申請專利範圍第10項之方法，其中硫化氫於該流體流中之濃度係於200 ppmv至20,000 ppmv之範圍內及硫化氫於該經處理之流中之濃度係低於200 ppmv。

12. 根據申請專利範圍第10項之方法，其中該流體流於該流體化區中之速度係於0.1呎／秒至25呎／秒之範圍內。

13. 根據申請專利範圍第10項之方法，其中接觸溫度係於

(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

200°F 至 2000°F 之範圍內及接觸壓力係於大氣壓力至
2000 psig 之範圍內。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線