公告本

申請日期	89.5.22.
案號	89109827
類別	C01B 17/50, 17/04

（以上各欄由本局填註）

A4
C4

539642

發明 ~~新型~~ 專利說明書

一、發明 ~~新型~~ 名稱	中文	自廢酸流中產生含可回收硫化合物之方法
	英文	PROCESS FOR GENERATING RECOVERABLE SULFUR CONTAINING COMPOUNDS FROM A SPENT ACID STREAM
二、發明 ~~創作~~ 人	姓名	1.查爾斯 安東尼 達夫特 2.康妮 林內 懷特
	國籍	1.-2.均美國
	住、居所	1.美國德州法蘭茲渥德市皮爾格林姆巷503號 2.美國德州理克市藍亞得波尹特圓環2002號
三、申請人	姓名（名稱）	美商羅門哈斯公司
	國籍	美國
	住、居所（事務所）	美國賓州費勒德費亞市獨立大道西區100號
	代表人姓名	詹姆士 G. 謀諾斯

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

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

美國　　1999 年 06 月 03 日　60/137,288　　☑ 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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4 規格（210 × 297 公釐）

五、發明說明（1 ）

本發明係關於一種自廢酸液中產生可回收硫化合物之方法。特定言之，本發明係關於一種自製備(甲基)丙烯酸酯之商業方法中產生可回收硫化合物之方法。

許多工業方法會導致廢酸之產生。例如，通常使用強酸(例如，硫酸)作爲直接酯化觸媒以製備(甲基)丙烯酸酯。例如，見同在申請中之美國專利申請案系列第60/106947號。在這些方法可能使用大量硫酸。在該酯化過程中，所使用大部份硫酸降解，因此產生廢酸。就經濟及環境理由而論，該廢酸通常可被回收並再製以供進一步利用。

爲了達成廢硫酸之再製，必須先使該廢酸自該產物酯中分離出。一旦分離時，使該廢酸接受再生法處理。通常，該再生法包括將該廢硫酸噴入燃燒爐內，並例如，經由燃燒及/或熱分解該廢酸，產生二氧硫(“SO_2”)。然後使該SO_2轉化成三氧化硫(“SO_3”)，並被吸收在98%硫酸中以獲得99+%純硫酸。

與燃燒及/或熱分解廢酸有關之一項問題爲操作大燃燒爐之成本。使用以燃燒及/或熱分解廢酸之該燃燒爐係採用天然氣以燃燒該廢酸。提供燃燒廢酸之溫度所需之天然氣消耗量根據該廢酸小滴大小而不同。

一般而言，一滴廢酸小滴很大，亦即，該小滴之沙得(Sauter)平均直徑大於700微米。一般而言，燃燒爐必需於1085℃至1120℃下操作才能夠燃燒或熱分解此種大小之廢酸小滴。爲了減少使用以燃燒或熱分解該廢酸之該燃燒爐之操作成本，較佳使該廢酸小滴大小減至最小。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)

五、發明說明（2 ）

與燃燒及/或熱分解廢酸有關之另一項問題爲霧化該爐中廢酸所需氣流之量及壓力。需要使用壓縮機以產生該氣流。一般而言，該壓縮機需要用電，因此通常會使該方法之操作成本增加。然而，既使使用該增加之氣流，該小滴大小並非最佳。已嚐試數種方法以克服廢酸再製法這些及其它問題。

已使用外噴氣噴嘴進行噴霧操作以提供霧化廢酸流。液體離開該噴嘴後，此種外噴氣噴嘴使空氣與液體混合。這些噴嘴傾向需要高氣流速率，其由於操作空氣壓縮機需要能源，所以會增加操作成本。

使小滴大小減至最小之一種方法爲提供一種利用高壓氣體[亦即壓力高於或等於75 psig(每平方英寸磅表壓)]之產生聲波之系統。Sonic Development Corporation在其Sonicore®噴嘴之產物文件中揭示此種系統。該文件並未明確揭示此種將得自直接酯化法之廢酸噴入燃燒爐中之系統之用途。而且，其亦未述及減少該操作步驟所需之氣流量。此外，與該使用以使小滴大小減至最小之sonicating系統方法有關之一項問題爲壓縮該氣體之成本很高。與此種系統有關之另一項問題爲該噴霧嘴只能夠處理每分鐘約4至5升之流率。商業直接酯化法每分鐘可以產生超過100升廢酸，因此，該產生聲波之系統可能不適用於這些目的。

美國專利第5,553,783號揭示一種使氣體霧化液體之噴霧嘴。該噴嘴可產生一種平風扇噴霧模式及較大流率。然

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)

五、發明說明（3 ）

而，該揭示文並未明確揭示此種將得自直接酯化法之廢酸噴入燃燒爐內之噴嘴之用途。

不管該參考資料之揭示內容，仍然需要一種可以自廢酸中產生可回收硫化合物，並自該硫化合物中回收酸之合乎成本效率之方法。本發明之發明者現在已發現一種新穎方法，其中：

1)可以使該廢酸小滴大小減至最小，因此可減少操作成本；

2)需要低空氣/氣體壓力以進行該噴霧操作；

3)此種噴霧操作之能力足以使用在商業直接酯化法中；及

4)減少該廢酸小滴大小，可以使該爐於較低溫下操作，因此得到一種更有效燃燒及熱分解之方法。

在本發明第一方面中，係提供一種包括以下步驟之方法：提供一種廢酸流，將該廢酸流噴射通過一種低壓空氣協助之噴嘴以形成霧化廢酸流；並自該霧化廢酸流中產生二氧化硫流。

在本發明第二方面中，係提供一種自廢酸流中回收酸之方法，其包括：摻合硫酸鎂與廢酸流；將所形成廢酸流噴射通過一種低壓空氣協助之噴嘴以形成霧化廢酸流；自該霧化廢酸流產生二氧化硫流；使該二氧化硫經催化轉化成三氧化硫；並以大於90重量%硫酸之量吸收該三氧化硫以進一步濃縮該硫酸。

如文中使用，廢酸係意指含硫化合物之殘餘物流。亦如

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)

五、發明說明（4 ）

文中使用，(甲基)丙烯酸係兼指丙烯酸及甲基丙烯酸。就本專利申請案而言，空氣係意指任何氣體流，其包括(但不限於)空氣，富含氧氣之空氣，純氧，水蒸汽，天然氣，流程氣體流，及其混合物。

除有另有指示，本專利說明書及申請專利範圍從頭至尾，提及之百分比係指重量百分比，且全部溫度係以攝氏度數表示。

亦必需瞭解就本發明說明書及申請專利範圍而言，文中列舉之範圍及比率範圍可混合使用。例如，若列舉1-20及5-15範圍作爲特定參數，已知亦涵蓋1-15或5-20範圍。

如上述，可以使用酸以催化直接酯化反應。雖然本發明方法適用於得自任何來源之廢酸，但是文中所述係關係自一種製備甲基丙烯酸甲酯之方法中產生之廢酸。在該酯化法進行中，該酸會分解，因此形成一種廢酸。該酯化反應完成後，使該酯自雜質(其包含該廢酸)中分離出。該分離步驟可經由本技藝已知之任何方法(例如，蒸餾，重力相分離等等)進行。此種分離步驟可形成一種產物流及一種廢酸流。一般而言，該廢酸流包括(但不限於)水，20%至40%硫酸，40%至60%亞硫酸氫銨，及可能存在之其它雜質。

然後經由至少一種低壓空氣協助之霧化器將該廢酸流噴入燃燒爐中。該低壓空氣協助之霧化器可以是一種低壓空氣協助之噴霧嘴。適合之噴霧嘴揭示在例如，美國專利第5,553,783號，第5,692,682號及第5,240,183號中，這些專利

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)

五、發明說明（5　）

皆併於本文供參考。如該第5,553,783號專利中所述，經由在螺旋葉或噴霧構件中使空氣與該廢酸混合，該噴霧嘴可產生一種充氣的廢酸流。通常，“空氣協助”係意指在離開該噴嘴尖端前將空氣打入該噴嘴中以便與該廢酸混合。一般而言，經由使用至少一種空氣壓縮機達成此目的。一般而言，該壓力爲20 psig至50 psig，較佳爲30 psig至40 psig。

該噴霧嘴可具有至少一個孔。在一項較佳具體實例中，該噴霧嘴具有許多孔。該孔之大小可經由通過該噴霧嘴之廢酸體積，該廢酸之流速，及欲採用該燃燒爐之長度決定。該噴霧嘴可以自與該方法具適合相容性之任何材質製成。相容材質包括(但不限於)Hastelloy B-2, Hastelloy C，或鋯。較佳爲Hastelloy B-2。所採用該噴霧嘴之大小及噴霧嘴之數目根據該直接酯化法中所產生廢酸之量而定。此種設計標準在熟悉本技藝的人之能力範圍內，且在文中並未有進一步討論。

該噴霧嘴中至少一個孔與低壓空氣協助之組合可產生廢酸小滴，亦即沙得(Sauter)平均直徑爲200微米至700微米(較佳爲300微米至600微米)之小滴。由於該廢酸小滴之大小很重要，因此需要提供一種預防該爐內之霧化流衝擊之方法。該霧化流之衝擊會使該小滴大小自可接受直徑增加至不能接受的直徑，因此使爐溫度增加或霧化器容量降低。可以將一種轉節附著於該霧化器以提供引導爐內該流並預防該流衝之能力。當採用時，該轉節可以以任何方向

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝　訂　線

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)

五、發明說明（6）

使該霧化器向上移動20°。

如本技藝中皆已熟知，燃燒需要氧。任何氧源皆可，例如，純氧，空氣，富集氧氣之空氣，及氧與其它氣體之混合物。本發明方法之該氧源部份來自使用以增加噴射該廢酸之壓力之空氣。一般而言，空氣與餵至該噴霧嘴內之廢酸比率範圍爲0.01至0.1，較佳爲0.025至0.075。

可能需要額外氧以提供最佳燃燒及熱分解。若需要額外氧時，可以自氧源將氧餵至該噴霧嘴內。額外氧源可以如上述，且不限於純氧。餵至該噴霧嘴內之額外氧量範圍爲二分之一體積百分比至99體積百分比。

該充氣廢酸流離開該噴霧嘴進入燃燒爐內。可以使用本技藝中已知之任何適合燃燒爐。該燃燒爐之大小取決於欲燃燒或熱分解之該廢酸量。通常該燃燒爐之燃料爲天然氣，且其操作溫度爲800℃至1200℃，較佳爲1000℃至1100℃。

以足以提供有效燃燒或熱分解之速率將該廢酸噴射通過該燃燒爐。該燃燒爐中該廢酸之滯留時間根據該廢酸小滴大小而定，然而，一般而言，自2秒至4秒。可使用風扇以幫助攜帶該燃燒或熱分解產物通過該爐。

該廢酸之燃燒或熱分解可產生主要含二氧化硫，及部份雜質之氣體二氧化硫流。使該二氧化硫流離開該爐，然後經加工處理，使該二氧化硫轉化成硫酸。在一項具體實例中，使該二氧化硫轉化成三氧化硫前，可進行一或多個純化步驟。在一項較佳具體實例中，使該廢酸流通過熱交換

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（7）

器以經由冷凝移除水及其它雜質。可以使用本技藝中已知之任一種熱交換器。通常該熱交換器經由在該氣體流外面之冷卻劑(例如，水)冷卻該氣體流。

該二氧化硫流具強烈腐蝕性，並有腐蝕熱交換器之可能。在另一項具體實例中，爲了減少該熱交換器之腐蝕速率，可以在將該廢酸流噴入該爐內前，先將硫酸鎂注入該廢酸流中。餵至該廢酸流內之該硫酸鎂量取決於該廢酸流中之鈉濃度，該廢酸流之體積，及該廢酸流中硫酸分解產物之濃度。一般而言，已注入硫酸鎂之廢酸流中該鈉與鎂之比率爲3.5或更低。該硫酸鎂隨同該二氧化硫流進入該熱交換器內，並被覆該熱交換器之表面。其可降低該熱交換器之腐蝕速率。

由於該二氧化硫流之冷卻作用，在該熱交換器中可產生水蒸汽。可以在其它方法中使用該水蒸汽以驅動渦輪機，或預熱欲使用之反應器或物質。

然後使該二氧化硫流離開該熱交換器，並可進一步經純化，例如，將其餵至滌氣機內，其中該流經進一步冷卻，且額外雜質經由與苛性鹼接觸而移除。若需要，可採取額外步驟(例如，冷凝，電離作用，及乾燥)以移除雜質，產生純化二氧化硫流。

然後將該純化二氧化硫流餵至轉化器內，其係在附加氧存在下，使用一種觸媒使該二氧化硫轉化成三氧化硫。可以以氧，純氧，富含氧之空氣，或任何適合氧源之型式添加該氧。本發明方法之觸媒在本技藝中皆已熟知，且其包

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)

五、發明說明（8）

括(但不限於)五氧化釩觸媒種類及經銫促效之五氧化釩觸媒種類。該觸媒大小範圍為6毫米至20毫米，且被製成，例如(但不限於)，圓柱形，環狀，或雛菊狀。該轉化步驟通常於400℃至600℃溫度範圍下進行。一般而言，該反應中該氧體體與該二氧化硫體積之比率範圍為1至1.5。

然後使該二氧化硫與大於90重量%硫酸(較佳大於93重量%硫酸，最佳範圍為96重量%至98.5%重量%硫酸)之溶液接觸，產生濃度更高之硫酸。在一項具體實例中，一般而言，該濃度更高之硫酸含99+重量%硫酸。可添加水及/或自90%至96%硫酸至該99+重量%硫酸中以維持該酸強度。

以下各實例意欲說明本發明方法，然而，不意視為對本發明範圍之限制。

實例1-外噴氣噴嘴(比較性)

經由外噴氣噴嘴將得自甲基酸甲酯製法之廢酸餵至爐內。該外噴氣噴嘴係在內部製成，且於30 psig空氣及50 psig液體之壓力下操作，獲得具有廢酸小滴大小為900微米之廢酸流。經由尋找剝片及不完全小滴分解(其表示不完全燃燒)以目視法監測該製程，並證明該方法令人滿意。該爐之操作溫度為1100℃至1120℃，且該廢酸被熱解成SO_2。使該SO_2通過熱交換器，經由冷凝作用移除水，在其含量適於供應莫耳過量氧至五氧化釩觸媒(其係得自Haldor Topsoe A/S of Lyngby, Denmark)上面之附加氧存在下，轉化成SO_3。使該SO_3與96重量%硫酸流接觸，產生

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)

五、發明說明（9 ）

99重量%硫酸流。獲得99重量%硫酸流所需之該氣流與廢酸進料之比率經由進入該噴嘴中之該氣流及該液體流計算，且認爲於20 psig至25 psig氣壓下爲0.25。

實例2-低壓空氣協助之噴嘴

自甲基丙烯酸甲酯製法中獲得廢酸，並經由一種低壓空氣協助之噴嘴餵至爐內。該低壓空氣協助之噴嘴係得自Bete Fog Nozzle公司(Greenfield, Massachusetts)，並於30 psig至50 psig空氣壓力下操作，獲得具有廢酸小滴大小爲600微米之廢酸流。如實例1，以目視法監測該方法，並認爲可令人滿意。該爐之操作溫度爲1050℃至1100℃，且使該廢酸被熱解成SO_2。使該SO_2通過熱交換器，經由冷凝作用移除水，並在其含量適於供應莫耳過量氧至五氧化釩觸媒(其係得自Haldr Topsoe A/S)上面之附加氧存在下，轉化成SO_3。使得SO_3與96重量%硫酸流接觸，產生99重量%硫酸流。獲得99重量%硫酸流所需之該氣流與廢酸進料之比率經由進入該噴嘴中之該氣流及該液體流計算，並認爲是0.034。

這些結果顯示本發明方法可減少餵入該爐中之該廢酸小滴大小，並減少將該廢酸餵入該爐內所需之氣流量。因此，本發明方法之操作成本比該技藝中已知之方法還低。

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)

A5
B5

四、中文發明摘要（發明之名稱：自廢酸流中產生含可回收硫化合物之方法）

本發明係關於一種自廢酸流中產生含可回收硫化合物之方法。該方法採用噴嘴以使該廢酸小滴大小減至最小。

英文發明摘要（發明之名稱：PROCESS FOR GENERATING RECOVERABLE SULFUR CONTAINING COMPOUNDS FROM A SPENT ACID STREAM）

This invention relates to a process for generating recoverable sulfur containing compounds from a spent acid stream. The process utilizes a spray nozzle to minimize the spent acid droplet size.

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

91. 6. -8. 修正 補充

六、申請專利範圍

1. 一種自廢硫酸流中產生可回收含硫化合物之方法，其包括：

提供一種廢硫酸流；

將該廢硫酸流與硫酸鎂摻合；

將該合成之廢硫酸流噴射通過一種低壓空氣協助之噴嘴以形成霧化廢硫酸流進入一爐中；並

當於該爐中燃燒一燃料時藉以自該霧化廢硫酸流中產生二氧化硫流。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該噴嘴具有許多小孔。

3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中將該廢硫酸流噴射穿過低壓空氣協助之噴嘴可形成沙得(Sauter)平均直徑為200微米至700微米之廢硫酸小滴。

4. 根據申請專利範圍第3項之方法，其中該廢硫酸小滴之沙得平均直徑為300至600微米。

5. 根據申請專利範圍第3項之方法，其中該爐之操作溫度為800℃至1200℃。

6. 根據申請專利範圍第5項之方法，其中該爐之操作溫度為1000℃至1100℃。

7. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該空氣與餵至該噴霧嘴之廢硫酸之比率為0.01至0.1：1。

8. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該空氣與餵至該噴霧嘴中之廢硫酸之比率為0.025至0.075：1。

9. 一種自廢硫酸流中回收酸之方法，其包括：

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

六、申請專利範圍

摻合硫酸鎂與廢硫酸流；

將所形成廢硫酸流噴射通過一種低壓空氣協助之噴嘴以形成霧化廢硫酸流進入一爐中；

當於該爐中燃燒燃料時藉以自該霧化廢硫酸流中產生二氧化硫流；

使該二氧化硫經催化轉化成三氧化硫；並

於硫酸濃度大於90重量%之硫酸溶液中吸附該三氧化硫以進一步濃縮該硫酸溶液。

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線