

發明專利說明書 200424121

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92133425

※申請日期：92年11月27日

※IPC分類：C01B¹/22

壹、發明名稱：

(中) 無水鹼金屬硫化物之製造方法

(外) Process for producing anhydrous alkali sulfide

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 提古沙公司

(英) DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT

代表人：(中) 1.馬汀 費曼 2.賀柏特 波普

(英) 1.FELDMANN, MARTIN 2.BOPP, HUBERT

地址：(中) 德國杜塞爾朵夫班尼格聖佩雷茲一號

(英) Bennigsenplatz 1, DE-40474 Dusseldorf, Germany

國籍：(中英) 德國 GERMANY

參、發明人：(共 3 人)

1. 姓名：(中) 漢克利斯汀 奧特

(英) ALT, HANS-CHRISTIAN

地址：(中) 德國吉霍森梅賀樂斯·史賓沙街九號

(英) Spessartstrasse 9, D-63571 Gelnhausen- Meerholz, Germany

2. 姓名：(中) 安德烈 高茲

(英) GOLZ, ANDREAS

地址：(中) 德國羅登巴克亨里奇漢街二號

(英) Heinrich-Heine-Strasse 2, DE-63517 Rodenbach, Germany

3. 姓名：(中) 艾福瑞德 艾利吉

(英) ALIG, ALFRED

地址：(中) 德國居賽貝區歐摩斯貝區加頓街五號

(英) Gartenstrasse 5, DE-63826 Geiselbach- Omersbach, Germany

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

發明專利說明書 200424121

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92133425

※申請日期：92年11月27日

※IPC分類：C01B¹/22

壹、發明名稱：

(中) 無水鹼金屬硫化物之製造方法

(外) Process for producing anhydrous alkali sulfide

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 提古沙公司

(英) DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT

代表人：(中) 1.馬汀 費曼 2.賀柏特 波普

(英) 1.FELDMANN, MARTIN 2.BOPP, HUBERT

地址：(中) 德國杜塞爾朵夫班尼格聖佩雷茲一號

(英) Bennigsenplatz 1, DE-40474 Dusseldorf, Germany

國籍：(中英) 德國 GERMANY

參、發明人：(共 3 人)

1. 姓名：(中) 漢克利斯汀 奧特

(英) ALT, HANS-CHRISTIAN

地址：(中) 德國吉霍森梅賀樂斯·史賓沙街九號

(英) Spessartstrasse 9, D-63571 Gelnhausen- Meerholz, Germany

2. 姓名：(中) 安德烈 高茲

(英) GOLZ, ANDREAS

地址：(中) 德國羅登巴克亨里奇漢街二號

(英) Heinrich-Heine-Strasse 2, DE-63517 Rodenbach, Germany

3. 姓名：(中) 艾福瑞德 艾利吉

(英) ALIG, ALFRED

地址：(中) 德國居賽貝區歐摩斯貝區加頓街五號

(英) Gartenstrasse 5, DE-63826 Geiselbach- Omersbach, Germany

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 德國 ; 2002/12/04 ; 102 56 531.7 有主張優先權

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種無水鹼金屬硫化物之製造方法。

【先前技術】

當鹼金屬硫化物呈乾燥狀態且細小地分散、而溫度又較高時，鹼金屬硫化物就會與空氣反應，使得熱乾燥期間有著相當大的潛在風險及產物耗損。此等現象為此種製法功效之主要加工及安全性障礙。

以含結晶水之固體起始，藉真空接觸乾燥來製造無水鹼金屬硫化物的方法，已揭曉在 EP 0 924 165 A1 中。再者，利用高熱的無水惰性氣體來對流性噴乾無水鹼金屬硫化物則揭示在 WO 01/255146。

在使用無水惰性氣體如氮作為乾燥氣體之前進式 (pass-through) 操作之習知製法的缺點為有著昂貴的操作成本。因此氣體循環式方法為較佳方法。然而，循環的氣體可能不總是完全無水的，所以必需加以乾燥。

【發明內容】

本發明之目的係在提供一種製法，其可無需將氣體乾燥來進行氣體循環操作。

本發明提供一種無水鹼金屬硫化物之製造方法，其特徵在於鹼金屬硫化物溶液、鹼金屬硫化物懸浮液，鹼金屬硫化物分散液或鹼金屬硫化物之結晶水熔融物係用載有水

(2)

蒸氣的惰性乾燥氣體來噴乾乾燥。

【實施方式】

惰性乾燥氣體可以是氮、氬、氫或所述氣體之混合物。載有水蒸氣之惰性乾燥氣體可以為超加熱之純水蒸氣。載有水蒸氣之惰性乾燥氣體中之水蒸氣負載量可以大於 1 克/公斤(露點高於 -15°C)，較佳地大於 5 克/公斤(露點高於 5°C)，特佳地大於 15 克/公斤(露點高於 20°C)。

鹼金屬硫化物可以是二鹼金屬硫化物、鹼金屬氫硫化物或鹼金屬多硫化物。

鹼金屬硫化物溶液、鹼金屬硫化物懸浮液，鹼金屬硫化物分散液或鹼金屬硫化物之結晶水熔融物可以在固體含量為 $10 \text{ 重量}\% < X_{\text{固體}} < 95 \text{ 重量}\%$ 之槽內噴乾，該固體含量較佳地為 $20 \text{ 重量}\% < X_{\text{固體}} < 70 \text{ 重量}\%$ ，更佳地為 $40 \text{ 重量}\% < X_{\text{固體}} < 70 \text{ 重量}\%$ 。

該鹼金屬硫化物溶液可以是鹼金屬於水的溶液。

可使用 $\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($3 \leq x \leq 9$) 作為鹼金屬硫化物。

本發明方法所製得的鹼金屬硫化物之殘餘水含量小於 10.0 重量%，較佳地小於 3.0 重量%，更佳地小於 1.5 重量%。

於噴乾過程中，液體物質調製品(鹼金屬硫化物之溶液、懸浮液、分散液及熔融物)，此後稱為乾燥器進料(dryer feed)，會在加工槽中霧化且與熱氣流接觸。用此種方式可使得溶劑全部或部份地蒸發且形成含有乾燥氣體

(3)

(drying gas)、固體粒子及揮發溶劑的廢氣流。然後將固體與廢氣流分離開來。

供應到系統或從系統去除掉之能量的份量會與乾燥用氣流成比例。乾燥氣流及乾燥氣體之入口溫度可被升高以增加製法產量。

可使用離心霧化器或噴嘴來將乾燥器進料噴到加工槽中或使其霧化。可同時透過噴嘴來餵入一或多種物質。它們可為壓力噴嘴或壓縮霧化器的形式。如果是使用壓力噴嘴，那麼只能噴入加壓之乾燥器進料。如果是使用另外的壓縮霧化器，則除了液體物質以外還可以噴入霧化氣體及噴嘴淨化氣體。噴嘴的技術性設計或物流通過噴嘴進入到加工槽之方向原則上可自由選擇且視產品而定。可透過噴嘴餵入之物質的最大數值無論如何都不能限制到鹼金屬硫化物的乾燥作用。用來幫助霧化的輔助氣體可為低含氧量的惰性氣體，其含氧量低於 0.1 體積%，較佳地低於 0.05 體積%；或者為不含氧之惰性氣體。

溶劑可透過熱從乾燥氣體轉移到溼粒子之熱轉移作用來蒸發掉。當揮發性溶劑通過加工室時，乾燥氣體可吸收掉揮發性溶劑且將其從製程中移除掉。

噴乾作用可連續地或批次地進行。在氣體再循環操作中，較佳能循環性地利用循環氣體的分流。

本發明之製法可應用在第 1 圖所示之前進式操作中。

在前進式操作中，可加熱惰性氣體來作為乾燥氣體。乾燥氣體可為低含氧量的惰性氣體，其含氧量低於 0.1 體

(4)

積%，較佳地低於 0.05 體積%；或者為不含氧之惰性氣體。乾燥氣體加熱器可具有蒸氣或熱轉移媒介經由電力來運作。為了經濟地經營一座乾燥設備，將乾燥氣體加熱器組合可能會較方便。

而後乾燥氣體可用來噴乾乾燥器進料。噴乾作用可在超壓下、常壓下或部份真空下進行。當乾燥氣體在系統可允許的最高溫度下能以最大產能製成符合說明書之粉末時，則可能存在著較佳製程壓力範圍。由於必需要避免將氧引入系統中，所以設備較佳地係在常壓下或在高出常壓 $\Delta p=0$ 到 200 mbar 之些微超壓下運作。加工槽內加熱過的乾燥氣體顯示的溫度可在 250°C 到 800°C 之間，使得乾燥器進料在與乾燥氣體接觸時溶劑就會被蒸發掉。

產物的分離可與產物的排放同時進行。產物流可透過適當的方式如使用過濾器或漩流器來從廢氣流中分離出來，任意地可經過冷卻且若有需要可在保護性氣體氛圍下或經過包裝後儲存。若使用具有調壓潔淨作用之界面過濾器來收集微塵，那麼淨化作用可利用任何不含氧之氣體進行，但較佳地以預熱過之惰性氣體或該乾燥氣體的分流進行。

溶劑可加以冷凝且廢空氣爾後處理。

在前進式操作中會重覆地將新鮮的乾燥空氣餵至加工槽中且離開加工槽的廢氣會被棄置。

本發明之製法可應用在第 2 圖所示之氣體再循環式操作中。與前進式操作不同之處在於廢氣可加以回收循環且

(5)

透過能量輸入來調理，其方式使得廢氣可再度被當成乾燥氣體使用。在調理期間在加工槽中蒸發的液體成份有一部份從廢氣中移除出來，讓此等成份得以再循環。就經濟的觀點來看，較佳地是儘可能地將過多的溶劑及惰性氣體徹底移除掉以進行氣體再循環。

在氣體再循環操作中，溶劑蒸氣會逐漸地累積在所用的純惰性氣體中。經過一段時間後會建立出平衡性乾燥氣體組成物，其係由額外導入的惰性氣體之比例及揮發性溶劑之比例所決定。

可將含水蒸氣之廢氣丟棄掉或較佳地將水蒸氣冷凝且將氣體成份再度調整以當作乾燥氣體來使用。

如第 2 圖所示的較佳製法中 - 避免將惰性氣體額外地導入正在進行的製程中 - 乾燥作用可在超加熱的純水蒸氣內以定態操作進行，藉此可除掉噴入加工槽內的水量。藉由此種操作模式，還可以消除掉對可能有異味之廢氣的後續處理之需要。

本發明方法製成的鹼金屬硫化物顯示的粒度分佈一般在 15 微米到 800 微米之間，較佳地在 20 微米到 300 微米之間，特佳地在 30 微米到 150 微米之間，且可呈粉末形式。

定態操作最好能避免惰性氣體的使用，如此就不會產生含有污染物的廢氣，否則將難以淨化。

本發明製法的優點為不用將再循環氣體加以乾燥，使得操作成本及生產成本得以較低。以此方式可有安全的設

(6)

備運作方式且無需消耗昂貴、不含氧的惰性氣體。

本發明亦提供一種進行本發明製法之裝置，其包含如下組件：

一個乾燥器，

一個用來將乾燥器進料導入該乾燥器之霧化裝置，

一個乾燥氣體的饋入裝置，

一個廢氣流的排出口，

一個固體分離系統，其經由該排出口與該乾燥器相連且含有廢氣管，管上任意地可裝有過濾單元以移除氣流，

一個從廢氣流中回收溶劑的設備，及

一個循環及調理裝置，其可至少部份地回收且調整廢氣成份，使其重新用來作為乾燥氣體(氣體循環操作)。

實施例

將 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 以 120°C 的溫度熔融於玻璃容器中。生成的熔融物具有約 41 重量%的含水量。使用一個齒輪泵來將熔融物輸送到乾燥器。熔融物係採用噴嘴直徑為 1.2 mm 之兩-流體噴嘴 (Schlick 970-S4) 來噴入乾燥器中。該噴嘴係以 3 巴爾的氣壓及 $4.5 \text{ m}^3/\text{h}$ 的霧化氣體流動率來運作。

所用的噴乾器係由一個直徑 150 mm 且高 830 mm 的乾燥器所組成。其圓柱體部份為 630 mm 且錐狀部份為 200 mm。將一個直徑 80 mm 且高 300 mm 的漩流器與過濾器依序地串接起來以分離產物。使用一具用水來運作的

(7)

清洗器來額外淨化廢氣流。

乾燥氣體係使用氣體電熱器來加熱。

使用氮及來自水配送系統的水蒸氣作為乾燥氣體。水蒸氣先從 10 巴爾被降壓成室壓，通過冷凝分離器且然後超加熱。乾燥氣體是用 600°C 的溫度插入乾燥器中，於該處它會與噴出的熔融物接觸且將溶劑(結晶水)蒸發。乾燥作用是在廢氣溫度為 100 到 350°C 之間進行，且該熔融物的質通量會控制乾燥氣體的出口溫度。離開乾燥器的氣流會通過漩流器及過濾器，於該處可分離出乾燥固體。分離之固體粒度係在 20 到 120 微米之間。乾燥作用伴著抽吸進行。諸設備組件都是用玻璃及不銹鋼製成。

諸項設定參數及殘餘濕度係示於表 1。

表 1

參數	單位	比較測試						實施例				
乾燥氣流	m ³ /h	35										
霧化 氣體氮	m ³ /h	4.5										
入口溫度	°C	600										
廢氣溫度	°C	100	150	200	250	300	350	150	200	250	300	350
乾燥氣體		氮						水蒸氣				
殘餘濕度	重量 %	10.6	4.7	1.2	0.5	0.2	0.1	9.8	4.3	1.5	0.7	0.3

(8)

本發明製法之此等實施例顯示：當使用水蒸氣作為乾燥氣體時，殘餘濕度會低於 10 重量 %。

測定殘餘濕度

秤重 19.5 克 $\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 且置入 1000 毫升測量燒瓶中，將 $\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 溶解在去礦物質水中且將水加至燒瓶上方的標示記號處。從溶液中精確地量取出 10 毫升液體或用精準天平秤取出 10.0 克的液體，加到具有圓形玻璃栓塞之 300 毫升的錐形瓶中，用量筒量取約 90 毫升的去礦物質水且在錐形瓶中加入此去礦物質水來稀釋。吸取 Metrohm Dosimat 60 毫升碘溶液 (0.05 莫耳 / 公升) 且加入平瓶中並用磁性攪拌器溫和攪拌，在攪拌期間溶液會因為沉澱出硫而變得混濁，稍後則因為碘溶液過量而變成棕褐色。由於碘量滴定為一種時間反應，所以要讓反應溶液在室溫下靜置 15 分鐘，期間經常搖晃。在這段期間，溶液最好儲存在塞住瓶口的燒瓶中且若有可能最好置於黑暗中，因為碘具有揮發性且碘化物在接觸到光線時會被氧化成碘。

於這段反應時間後，使用 0.1 N 硫代硫酸鈉溶液滴定過量的碘。在滴定时先加入一般溶液，直到因為有碘出現使得溶液剛轉為棕褐色為止。加入 2 毫升澱粉溶液後 (藍色)，繼續滴定直到變色為止且記錄所用硫代硫酸鈉溶液的份量。對每一份溶解樣本都進行三次測定。

(9)

計算

硫化鈉與碘反應的莫耳數比為 1:1。在滴定取自 19.5 克 Na_2S (100%) 溶於 1000 毫升水製成之 10.0 克 Na_2S 溶液時，係使用整整 50.0 毫升且 $c = 0.05$ 莫耳/公升之碘溶液。當碘溶液初始量為 60 毫升時，多出的 10 毫升必須用 10.0 毫升硫代硫酸鈉溶液以 $c = 0.1$ 莫耳/公升量來回復滴定。然後使用如下公式，根據所消耗硫代硫酸鈉溶液的增加量來算出活性成份含量及所用 Na_2S 的含水量：

$$\frac{(V(I_2) - V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)) * 0.05 \text{mol/l} * M(\text{Na}_2\text{S})}{\text{Na}_2\text{S 所稱重量 [公克]}} * 100 * 100 = \text{活性成份之重量 \%}$$

Na_2S 所稱重量 [公克]

$V(I_2)$ = 碘溶液的初始體積，以公升計

$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ = 硫代硫酸鈉溶液的消耗量，以公升計

$M(\text{Na}_2\text{S})$ = 硫化鈉的分子量，以公克/莫耳表示

$m(\text{Na}_2\text{S})$ = Na_2S 樣本稱得重量，以公克計

殘餘濕度之重量% = 100 - 活性成份的重量%

【圖式簡單說明】

第 1 圖所示為本發明方法以前進式操作執行之態樣。

第 2 圖所示為本發明方法以氣體再循環式操作執行之態樣。

伍、中文發明摘要

發明之名稱：無水鹼金屬硫化物之製造方法

一種無水鹼金屬硫化物的製法，其特徵在於鹼金屬硫化物溶液、鹼金屬硫化物懸浮液、鹼金屬硫化物分散液或鹼金屬硫化物之結晶水熔融物係藉著以載有水蒸氣的惰性氣體噴乾來乾燥。

陸、英文發明摘要

發明之名稱： **Process for producing anhydrous alkali sulfide**

The invention concerns a process and a device for producing anhydrous alkali sulfide, wherein an alkali sulfide solution, alkali sulfide suspension, alkali sulfide dispersion or alkali water of crystallisation melt is dried by spray drying with inert drying gas loaded with water vapour.

(1)

拾、申請專利範圍

1. 一種無水鹼金屬硫化物的製法，其特徵在於鹼金屬硫化物溶液、鹼金屬硫化物懸浮液、鹼金屬硫化物分散液或鹼金屬硫化物結晶水熔融物係藉著以載有水蒸氣的惰性乾燥氣體噴乾方式來乾燥。

2. 如申請專利範圍第 1 項之製法，其中該乾燥作用係在常壓下或者在高出周圍壓力 $\Delta p=0$ 到 200 mbar 之些微過壓下進行。

3. 如申請專利範圍第 1 項之製法，其避免在定態操作時使用惰性氣體。

4. 如申請專利範圍第 1 項之製法，其中將乾燥氣體再循環，避免於定態操作中使用惰性氣體且藉著冷凝作用除掉過量水蒸氣使其不含廢氣。

5. 一種進行如申請專利範圍第 1 項之製法之裝置，其特徵在於是由如下組件所組成：

乾燥器，

導入該乾燥器內用來將乾燥器進料霧化的霧化裝置，

乾燥氣體的饋入裝置，

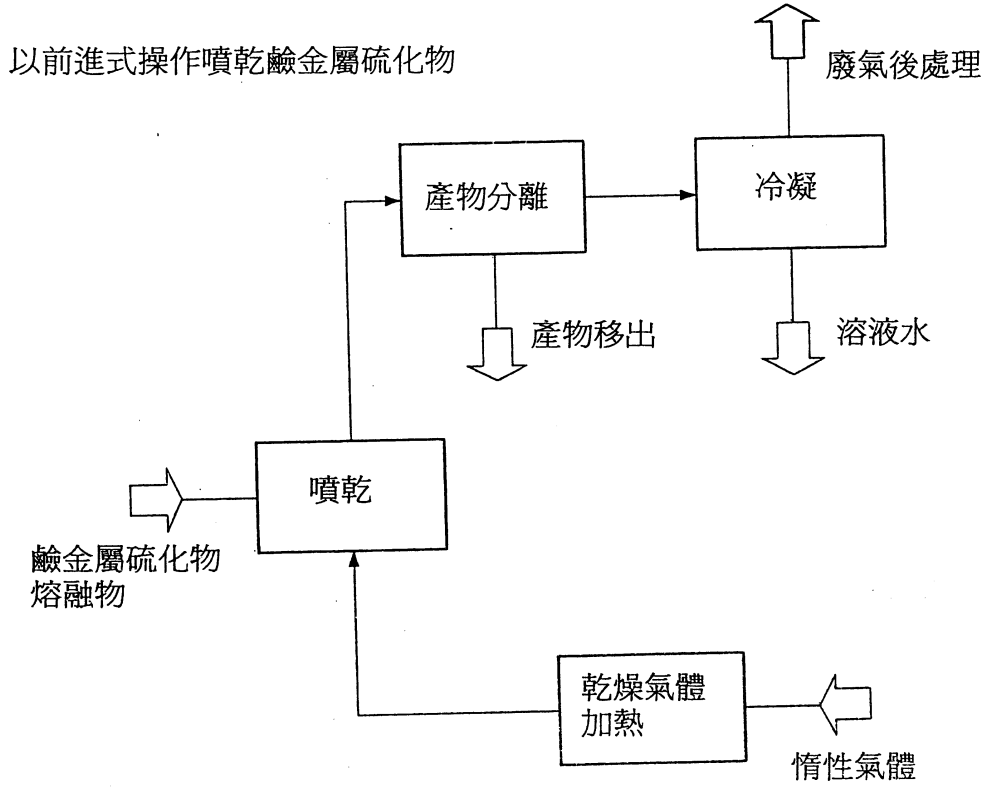
廢氣流的排出口，

固體分離系統，其經由該排出口與該乾燥器相連且含有廢氣管，此廢氣管可任意地裝有過濾單元以移除氣流，

從廢氣流中回收溶劑的設備，及

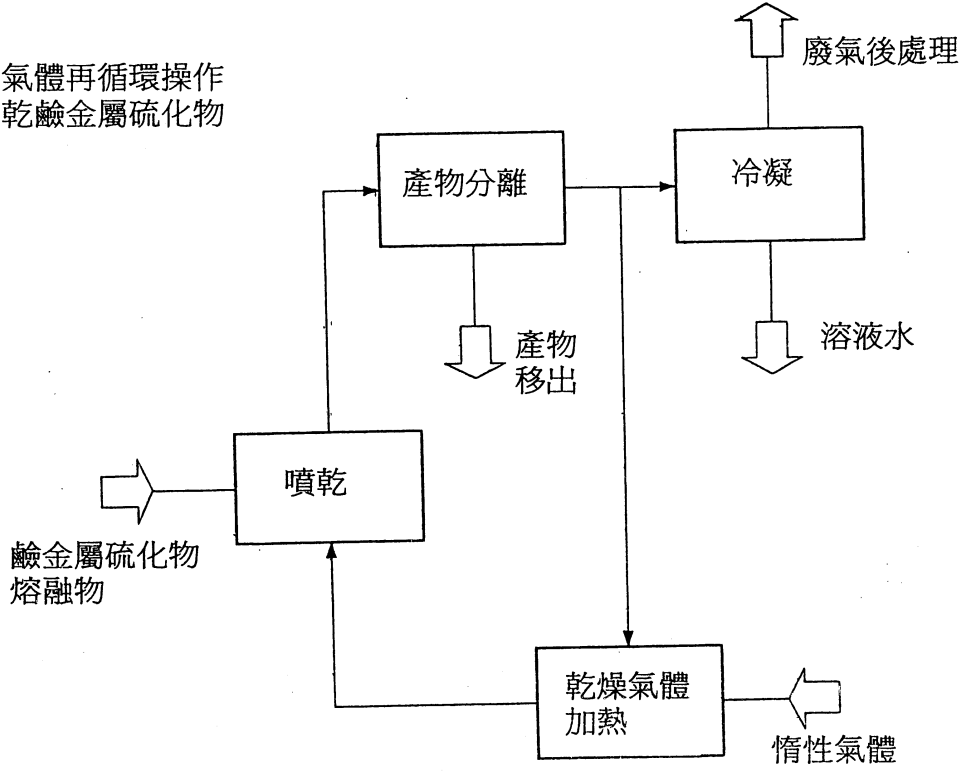
循環及調理裝置，其可至少部份地循環且調理廢氣，使其重新用來作為乾燥氣體。

第1圖



第2圖

以氣體再循環操作
噴乾鹼金屬硫化物



柒、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第 2 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無