

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. 德國；2004/03/12；10 2004 012 293.8

2.

3.

4.

5.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 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。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種經由將 SO_2 催化氧化為 SO_3 ，接著再將 SO_3 吸收於硫酸中而製造硫酸之方法及裝置，其中將 SO_3 引入至第一吸收段中並於該處吸收於濃硫酸中，使由於吸收而具有較高濃度之硫酸通過熱交換器並冷卻，且將未經吸收之 SO_3 供給至第二吸收段，以進一步被吸收於硫酸中。

【先前技術】

硫酸之製造通常係利用所謂的雙重吸收法達成，其如說明於烏爾曼工業化學百科全書 (Ullmann' s Encyclopedia of Industrial Chemistry)，第 5 版，A25 卷，635 至 700 頁中。使經由燃燒硫而得或作為冶金廠廢氣之二氧化硫 (SO_2) 於四或五段轉化器中，藉由固體催化劑 (其例如以五氧化二釩作為活性成分) 轉化而得三氧化硫 (SO_3)。將製得之 SO_3 於轉化器之接觸段之後取出並供給至中間吸收器，或於轉化器之最終接觸段之後供給至最終吸收器，其中將含 SO_3 之氣體逆流供給至濃硫酸並吸收於其中。

使 SO_3 被吸收於硫酸中為放熱程序，其中會釋放大量的熱，習知方式係經由冷卻迴路將其供給至冷卻水成為廢熱。為利用於吸收過程中所得之部分的熱，已知以升高之酸溫度操作中間吸收器。雖然習知之吸收器經注入在 60°C 與 90°C 之間的酸溫度，但於所謂的熱吸收器中， SO_3 經吸收於濃硫酸中，而具有在 160°C 與 180°C 之間的溫度。熱酸通過熱交換器，於其中經由產生低壓蒸汽而冷卻。部分的

酸流經排出(產物酸)，而其餘部分則經再循環至吸收器，以產生更多的硫酸。氣體經由氣體導管離開吸收器而進入轉化器中。

在位於習知之中間吸收器上游的細腰(Venturi)吸收器(第一吸收器)中進行根據奧托昆布(Outokumpu)之方法的熱吸收。含有 SO_3 之氣體同流通過細腰系統。未於細腰系統中被吸收之 SO_3 經由氣體導管進入至下游的中間吸收器(第二吸收器)中，在此其於習知之溫度下被逆流吸收於濃酸中。

其他方法同樣分兩段進行熱吸收，但僅於一裝置中進行。使包含 SO_3 之氣體逆流通過熱吸收塔。在此，兩吸收段係由上下設置之兩注入系統所組成。未於第一段中分離之 SO_3 被吸收於第二段中，且再循環至第一段成為硫酸。

所有系統的共同點係各於各別段中分離之 SO_3 的量係視物理條件(溫度、濃度等)而定，並無法自外部影響，或僅可有相當有限程度的影響。

為使此等熱回收裝置中之蒸汽回收最大化，熱酸之稀釋完全係利用製程水進行。因此，必需將於燃燒空氣之乾燥塔中經由乾燥空氣而得之水使用於與在中間吸收器及最終吸收器中得到之 SO_3 反應。在高空氣濕度的情況中，可能會發生經由乾燥空氣而得到較與於中間吸收器及最終吸收器中得到之 SO_3 之相關反應所需者多之水的情況。此尤其係當應製造高濃度(>98.5%)酸時所發生的情況。

因此，為避免稀釋產物酸，需要將過剩的水自另一迴路

轉移至熱吸收器中。因此，現有熱回收裝置（例如 Outokumpu HEROS）的概念提供在個別迴路之間交換酸。為此，熱吸收器迴路必需以較其他迴路高之濃度操作。然而，由於與理想濃度（98.3 至 98.5%）的小偏差已對酸之吸收容量具有負面影響，因而對於濃度之選擇有嚴密的限制。

迴路間之濃度的差異愈小，則必需交換愈多酸。當熱吸收器迴路係例如以 99% 酸操作，而其餘迴路以 98.5% 酸操作時，僅有 0.5% 之量可供轉移水之用。此意謂為將 1 公斤之水移入至熱吸收器中，必需將 200 公斤之酸輸送至其中。接著必需將大約相同的量自熱吸收器迴路再循環至原來的迴路。供此用途所需之相當大量的酸不僅需要相對尺寸的導管、泵等等，並且除此之外，由於熱酸於熱吸收器迴路中經由與冷酸交換而冷卻，使得蒸汽產生相應地退化。（圖 1 顯示在露點與特定低壓蒸汽產生之間的關聯。）為避免此情況，而嘗試儘可能地保持大的濃度差，以降低待輸送的量。

由於硫酸之水的分壓在低於共沸點（98.3%）下大大地增加（參照圖 2），因而無法以低於此點的濃度操作吸收器。否則將可預期會生成增加量的霧。因此，僅有乾燥塔之迴路可以具較高稀釋之酸操作（參照圖 3）。最小濃度係由酸之腐蝕性（其隨濃度之減小而增加）及蒸汽之分壓所決定。

為使進入至硫酸裝置中之水量減至最小，必需使乾燥器酸之蒸汽分壓減至最小。此僅可藉由相對調整溫度而達成，即酸濃度愈低，則必需維持的酸溫度愈低。藉由鼓風

機將離開乾燥塔之氣體引入至爐中，並於爐中使用作為硫之燃燒空氣。進入爐中之空氣的溫度愈低，則燃燒溫度愈低，因而在爐下游之高壓蒸汽廢熱鍋爐中的蒸汽產生愈低。因此，在乾燥塔中之選擇酸濃度與所產生之高壓蒸汽的量之間有直接的關聯。在乾燥器迴路與熱吸收器迴路之間交換之酸的量將隨乾燥塔中之濃度的減小而減小，但另一方面，所產生之高壓蒸汽的量降低，且待消散至冷卻水之熱量增加。

【發明內容】

因此，本發明之目的為克服前述缺點，且使在硫酸製程中之熱回收為更有效率。

根據本發明，此目的實質上由於在中間吸收之第一段（即第一吸收器）之前將 SO_3 之分流支引開並直接供給至另一吸收段（尤其係第二吸收器）而獲得解決。

因此，在迴路之間不再需要進行酸交換。為替代酸（或水），現使 SO_3 自一迴路移入至另一迴路中。此可消除酸之不受控制之稀釋的風險，即使係在空氣濕度極度偏離設計點時亦然。對於最糟的空氣濕度情況亦不再需設計泵及導管。

根據本發明，將經於熱交換器中冷卻之至少部分的硫酸流再循環至第一吸收器，並以其經製程水稀釋至期望濃度為較佳。

當製程係與經由燃燒硫而產生 SO_2 結合使用時，根據本發明之一較佳態樣，乾燥塔（其中藉由硫酸乾燥使用作為燃

燒空氣之空氣)係以與吸收器相同的硫酸濃度操作。乾燥塔可在較高的酸濃度及因而在較高的酸溫度下操作，使得高壓蒸汽之產量增加且免除冷卻迴路。

根據本發明之一較佳具體例，吸收器及乾燥塔係經由共同的儲存槽供給硫酸。

在根據本發明之製造硫酸之裝置中， SO_3 分流乃經由旁通導管支引出直接供給至第二吸收器，而該旁通導管係在第一吸收器之前自 SO_3 供給導管分支出且連結至第二吸收器。

根據本發明，旁通導管包括用於調整繞過第一吸收器之 SO_3 分流的閥。

根據本發明，吸收器及乾燥塔係連結至用於供給硫酸之共同的儲存槽。由於裝置就設備而言已被簡化，因此可降低成本。

本發明將接著參照具體例及圖式作詳細說明。在圖式中描述及／或說明之所有特徵的本身或其之任何組合乃構成本發明之主體內容，而與其於申請專利範圍或其之回溯參考文獻中之內容無關。

【實施方式】

在概略說明於圖4之根據本發明製造硫酸之裝置1中，使於轉化器中以已知之方式經由催化氧化 SO_2 所產生之 SO_3 經由供給導管2供給至構成根據一較佳具體例之細腰吸收器的第一吸收器(熱吸收器)3，其中 SO_3 與經由導管4供給之濃硫酸(98.5%)同流越過該吸收器。在 $>140^\circ\text{C}$ 之溫度

下， SO_3 大量地被硫酸吸收。由於吸收而具有較高濃度之硫酸被收集於第一吸收器 3 之坑 5 中，經由泵 6 取出，並於熱交換器 7 中經由產生蒸汽而冷卻。接著使部分的硫酸經由導管 8 排入至泵槽 12 中，同時使其餘的硫酸經由導管 4 再循環至第一吸收器 3 以再次吸收 SO_3 。亦可使用使含 SO_3 之氣體逆流流動之注入系統來替代圖示的細腰吸收器。

未於第一吸收器 3 中被吸收之氣態 SO_3 經由氣體導管 9 流入至第二吸收器 10 中，而於其中 SO_3 被吸收於逆流流動的硫酸 (98.5%) 中。製得之具較高濃度之硫酸經由導管 11 供給至泵槽 12 中。

泵槽 12 經由一或多個泵 13 而供給中間吸收器 10、用於乾燥空氣 (其接著被用於燃燒硫) 之乾燥塔 14 及最終吸收器 15，而離開轉化器 (未說明於圖中) 之最終段之 SO_3 即在該吸收器被吸收於硫酸 (98.5%)。

吸收器 10、15 及乾燥塔 14 皆經由共同的泵槽 12 而被供給相同濃度的硫酸。

在第一吸收器 3 之前，一旁通導管 16 自供給導管 2 分支出，經由此旁通導管使含有 SO_3 氣體之分流繞過第一吸收器 3 而直接供給至第二吸收器 10。為此，旁通導管開放至導管 11 中，藉此未被吸收於第一吸收器 3 之 SO_3 乃被供給至第二吸收器 10。大體而言，亦可將經支引出之 SO_3 的分流供給至另一吸收段或至最終吸收器。

在旁通導管 16 中設置有控制閥 17，藉此可調整繞過第一吸收器 3 之含 SO_3 氣流的量。

為替代根據先前技藝在迴路之間移動之酸(或水)，現使 SO_3 自一迴路移動至另一迴路。因此，待交換之物質相當地小，且泵及導管的尺寸可較小。此外，即使係空氣濕度極度偏離設計點時，亦沒有酸之不受控制之稀釋的風險。

在於複數個低壓蒸汽鍋爐中進行低壓蒸汽之回收的裝置中，現如其中一個鍋爐損壞時，仍可繼續操作裝置。在此情況，僅將可由單一鍋爐處理之量的 SO_3 引入至第一吸收器 3 中。其餘的 SO_3 則被引入至第二吸收器 10 中並於該處進行吸收。即使萬一其中一個低壓鍋爐故障，由於相關之冷卻迴路的設計，裝置仍可經由回收 50% 量之低壓蒸汽而於全負荷下繼續操作。

可控制低壓蒸汽之產生量。萬一低壓蒸汽之消耗故障，並不需將昂貴的蒸汽吹出或將整個裝置在降低的負荷下操作。反之，可將 SO_3 及所產生之熱移入至冷卻迴路中。

本文中所說明之方法主要可被利用於以燃燒硫為主的雙重吸收程序，但其同樣可用於處理冶金廢氣。

【圖式簡單說明】

圖 1 顯示蒸汽產生與空氣露點之相關性；

圖 2 顯示就蒸汽壓力對酸濃度之相關性而言之吸收器的操作範圍；

圖 3 概略顯示對吸收器及乾燥塔具有個別酸迴路之習知之硫酸製造裝置；及

圖 4 概略顯示利用本發明方法之硫酸製造裝置。

【主要元件符號說明】

- 1 裝 置
- 2 供 給 導 管
- 3 第 一 吸 收 器
- 4 供 給 導 管
- 5 坑
- 6 泵
- 7 熱 交 換 器
- 8 導 管
- 9 氣 體 導 管
- 10 第 二 吸 收 器
- 11 導 管
- 12 共 同 的 泵 槽
- 13 泵
- 14 乾 燥 塔
- 15 最 終 吸 收 器
- 16 旁 通 導 管
- 17 控 制 閥

五、中文發明摘要：

本發明描述一種藉由將 SO_2 催化氧化成 SO_3 及接著將 SO_3 吸收於硫酸中而製造硫酸之方法及裝置，其中將 SO_3 引入至第一吸收段中，並於該處吸收於濃硫酸中，使由於吸收而具較高濃度之硫酸通過熱交換器並冷卻，及將未經吸收之 SO_3 供給至第二吸收段，以進一步被吸收於硫酸中。在第一吸收段之前，將 SO_3 分流支引出並直接供給至第二吸收段。

六、英文發明摘要：

There are described a process and a plant for producing sulfuric acid by catalytic oxidation of SO_2 to SO_3 and subsequent absorption of SO_3 in sulfuric acid, wherein the SO_3 is introduced into a first absorption stage and absorbed there in concentrated sulfuric acid, wherein the sulfuric acid having a higher concentration due to the absorption is passed through a heat exchanger and cooled, and wherein the non-absorbed SO_3 is supplied to a second absorption stage for the further absorption in sulfuric acid. Before the first absorption stage a partial stream of SO_3 is branched off and supplied directly to the second absorption stage.

公告本

十、申請專利範圍：

1. 一種硫酸之製造方法，其係藉由將 SO_2 催化氧化成 SO_3 及接著將 SO_3 吸收於硫酸而達成者，其中將該 SO_3 引入至第一吸收段（第一吸收器）中，並於該處吸收於濃硫酸中，使由於吸收而具較高濃度之硫酸通過熱交換器並冷卻，及將該未經吸收之 SO_3 供給至第二吸收段（第二吸收器），以進一步被吸收於硫酸中，其特徵在於，在第一吸收段之前，將 SO_3 之分流支引出並直接供給至另一吸收段。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，將經於熱交換器中冷卻之至少部分的硫酸流再循環至第一吸收段。

3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中，以製程水稀釋經再循環至第一吸收段之硫酸流。

4. 如申請專利範圍第 1、2 及 3 項中任一項之方法，其中，在乾燥塔中利用硫酸將空氣或 SO_2 氣體乾燥，而該乾燥塔係利用與吸收器相同的硫酸濃度操作。

5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中，該吸收器及乾燥塔係經共同的儲存槽供給硫酸。

6. 一種硫酸之製造裝置，其係藉由將 SO_2 催化氧化成 SO_3 及接著將 SO_3 吸收於硫酸中而達成者，該裝置包括：

第一吸收器(3)，氣態 SO_3 及濃硫酸被供給至其中，及

第二吸收器(10)，未於第一吸收器(3)中被吸收之 SO_3 被供給至此第二吸收器，使其進一步被吸收於硫酸中，其特徵在於，一旁通導管(16)在第一吸收器(3)之前自 SO_3 供給導管(2)分支出，且被連結至第二吸收器(10)，以將

SO₃ 之 分 流 直 接 供 給 至 其 中 。

7. 如 申 請 專 利 範 圍 第 6 項 之 裝 置，其 中，該 旁 通 導 管 (16) 包 括 用 於 調 整 繞 過 第 一 吸 收 器 (3) 之 SO₃ 之 分 流 的 閥 (17)。

8. 如 申 請 專 利 範 圍 第 6 或 7 項 之 裝 置，其 中，該 吸 收 器 (10、15) 及 利 用 硫 酸 乾 燥 空 氣 之 乾 燥 塔 (14) 係 連 結 至 用 於 供 給 硫 酸 之 共 同 的 儲 存 槽 (12)。

十一、圖式：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (4) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- | | |
|----|-------|
| 1 | 裝置 |
| 2 | 供給導管 |
| 3 | 第一吸收器 |
| 4 | 供給導管 |
| 5 | 坑 |
| 6 | 泵 |
| 7 | 熱交換器 |
| 8 | 導管 |
| 9 | 氣體導管 |
| 10 | 第二吸收器 |
| 11 | 導管 |
| 12 | 共同的泵槽 |
| 13 | 泵 |
| 14 | 乾燥塔 |
| 15 | 最終吸收器 |
| 16 | 旁通導管 |
| 17 | 控制閥 |

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

發明專利說明書

(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：94106756

※ 申請日期：94/03/07

※IPC 分類：

1000年8月9日修正替換頁

一、發明名稱：(中文/英文)

硫酸之製造方法及裝置

Process and plant for producing sulfuric acid

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

奧圖泰公司 / Outotec Oyj

代表人：(中文/英文)

馬嘉 拉霍南 / Marja Lahonen

住居所或營業所地址：(中文/英文)

芬蘭艾斯波市里希頓藤路7號

Riihitontuntie 7, FI-02201 Espoo, Finland

國 籍：(中文/英文)

芬蘭 / Finland

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

(1) 卡爾-漢茨 道姆 / Karl-Heinz Daum

(2) 沃爾夫-克里斯多福 勞瑟 / Wolf-Christoph Rauser

國 籍：(中文/英文)

(1)~(2) 德國 / German

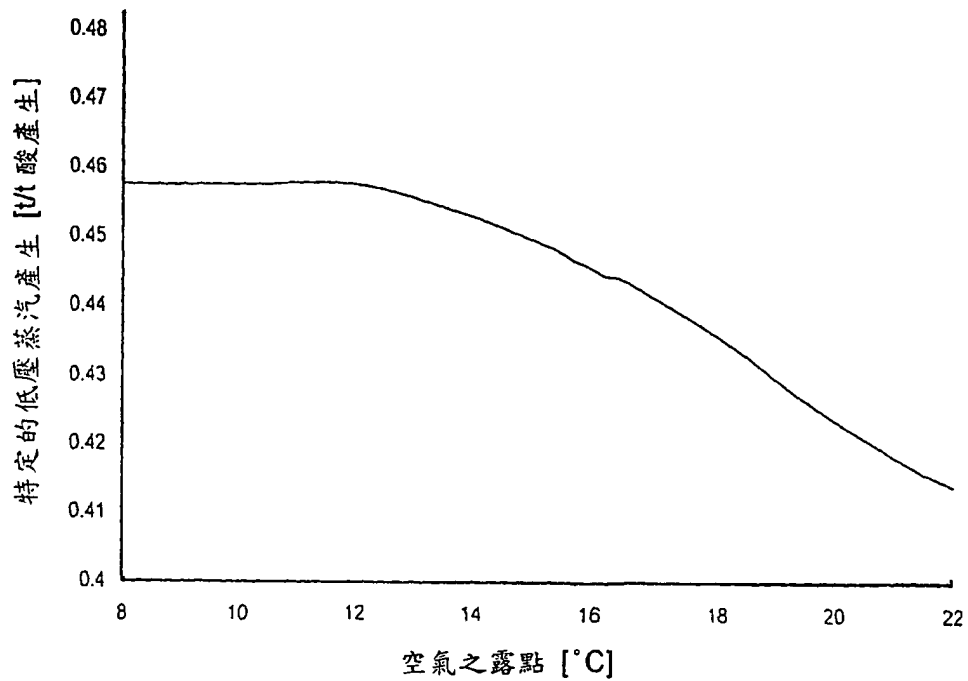


圖 1

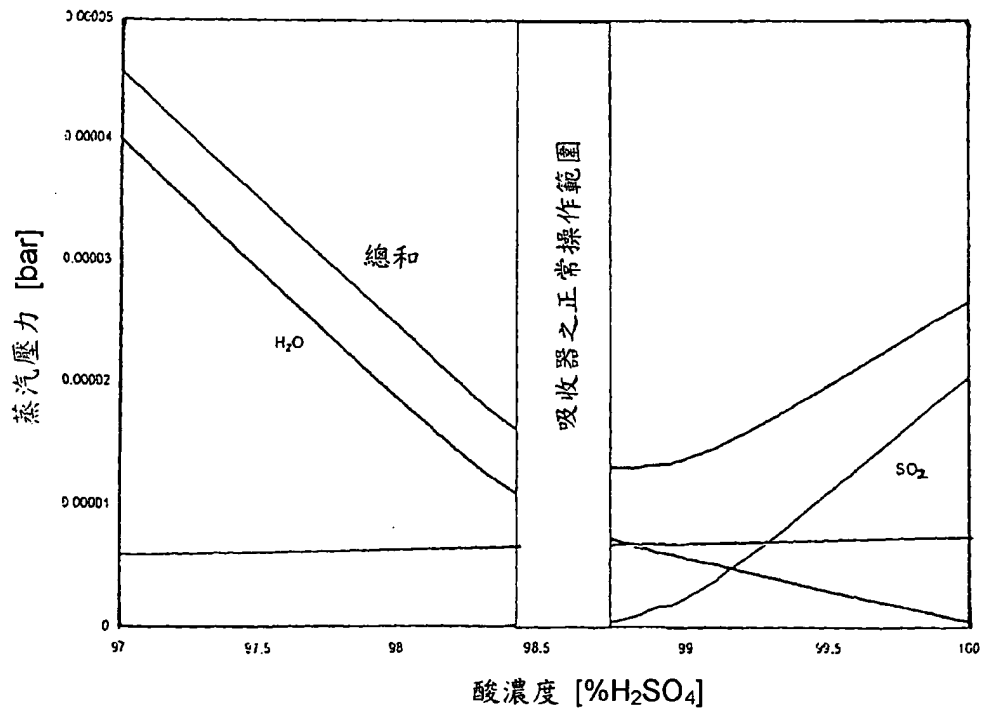


圖 2

(4) 年 1 月 9 日修正替換頁

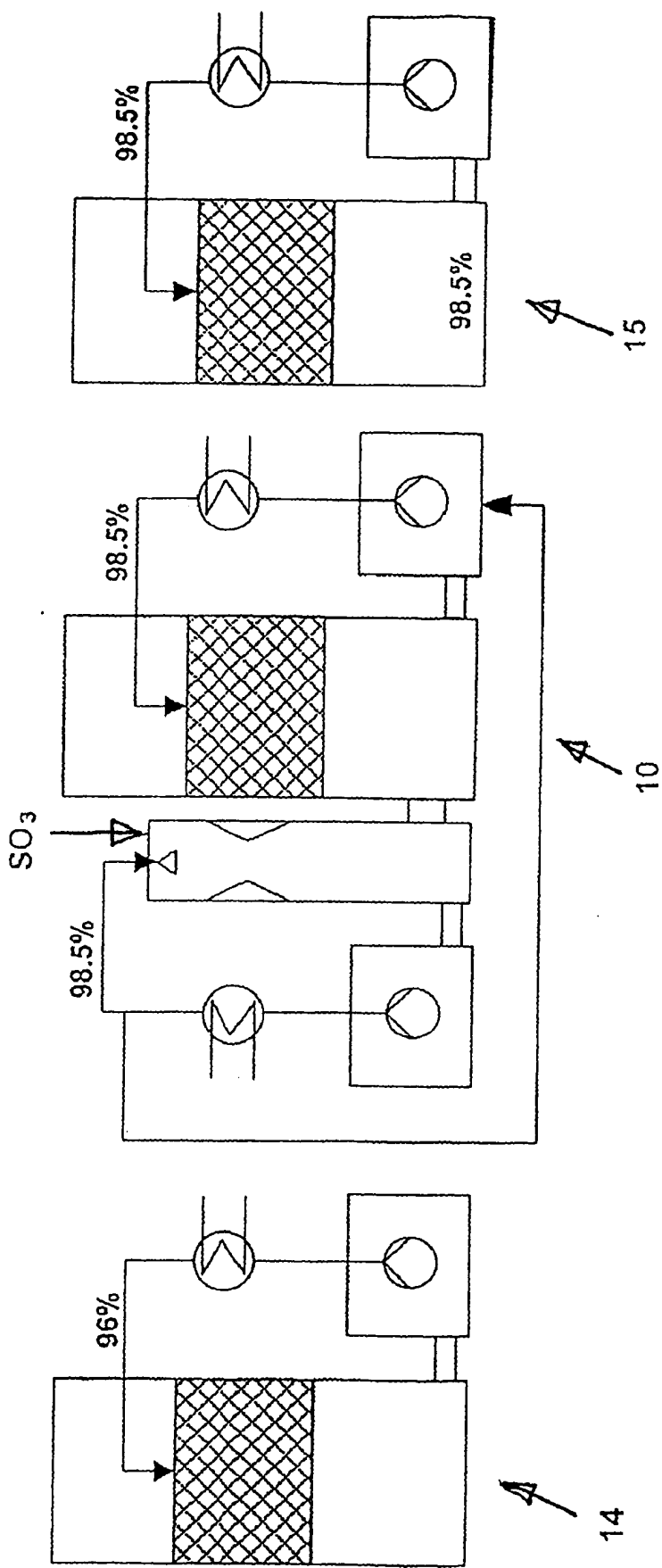


圖 3

00年 月 日修正替換頁

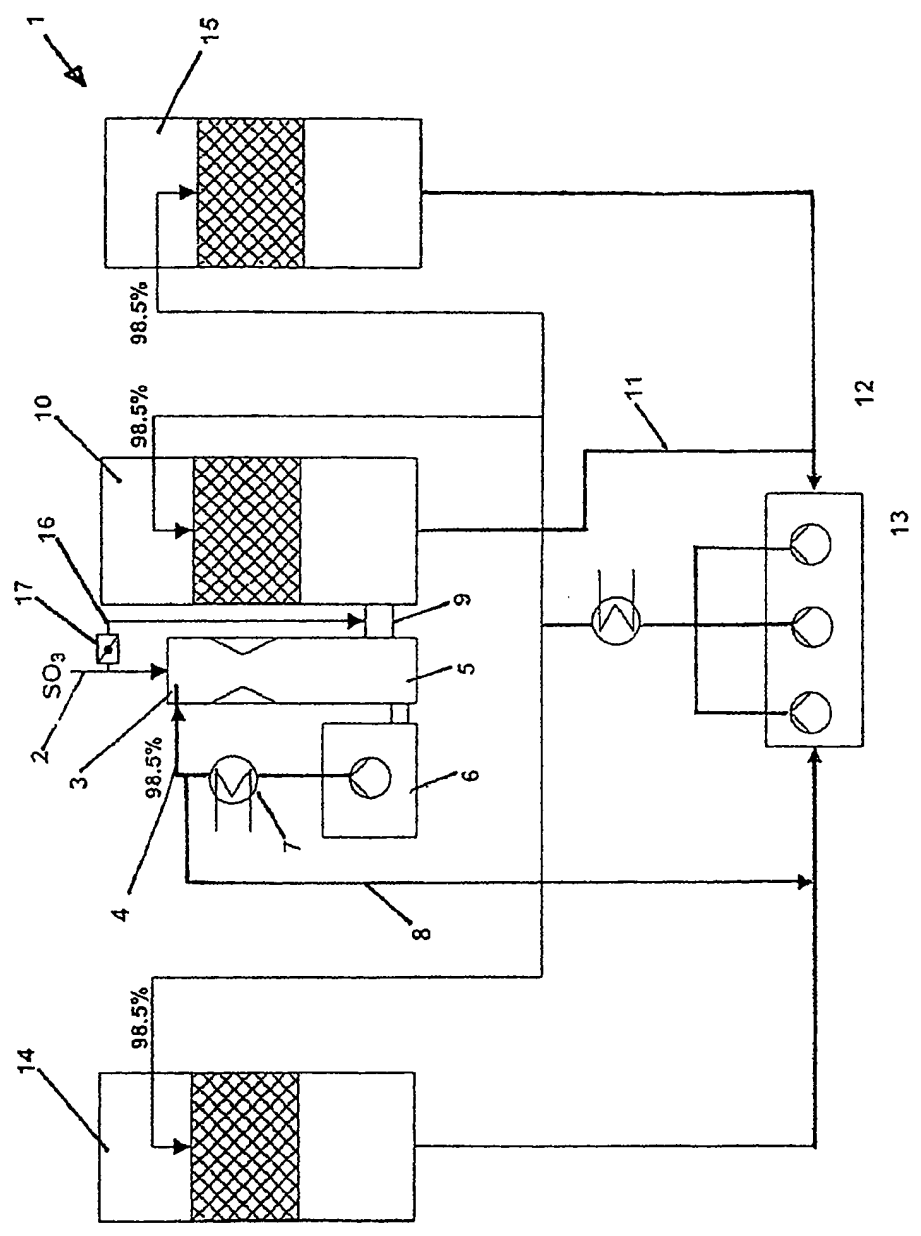


圖4