

公告本

發明專利說明書

101年3月2日修正替換頁

中文說明書替換頁(101年3月)

(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：097111507

※ 申請日期：97.3.28

※ IPC 分類：C01B 17/16 (2006.01)

C01B 17/16 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

製造硫酸之方法及操作此方法之裝置

METHOD FOR PRODUCING SULPHURIC ACID AND
INSTALLATION FOR CARRYING OUT THE METHOD

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

德商泰森克普烏德股份有限公司
THYSSENKRUPP UHDE GMBH

代表人：(中文/英文)

哈斯特
HASTEDT
摩索斯
MASSOTH

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國多特蒙德市腓特烈-烏德街 15 號
FRIEDRICH-UHDE-STR. 15, 44141 DORTMUND, GERMANY

國籍：(中文/英文)

德國 GERMANY

三、發明人：(共1人)

姓名：(中文/英文)

霍傑爾 席勒特
THIELERT, HOLGER

國籍：(中文/英文)

德國 GERMANY

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；2007年03月29日；102007015137.5

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 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。

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種用於製造硫酸之方法，其中含有 SO_2 之原料氣體係在硫酸回收設施中製造，該原料氣體係通過至少一個反應容器，其中發生 SO_2 至 SO_3 之催化反應，並且將因此所形成之 SO_3 轉化為硫酸。根據本發明，在離開硫酸回收設施之氣流的至少部分氣流中之 SO_2 排放物係在後處理階段經富含 H_2 之氣體氫化。將該藉由氫化形成之含 H_2S 氣流饋入煉焦廠或石油化工廠之 H_2S 氣體洗滌器。本發明另關於一種用於操作此方法之裝置。

六、英文發明摘要：

The invention relates to a method for producing sulphuric acid wherein an SO_2 -containing raw gas is produced in a sulphuric acid recovery plant, the raw gas is passed through at least one reaction container in which a catalytic reaction of SO_2 to SO_3 takes place, and the SO_3 thereby formed is converted into sulphuric acid. According to the invention, the SO_2 emission at least a partial stream of the gas stream leaving the sulphuric acid recovery plant is hydrogenated with an H_2 -rich gas in an aftertreatment stage. The H_2S -containing gas stream formed by the hydrogenation is fed into the H_2S gas scrubber of a coke oven plant or a petrochemical plant. The invention also relates an installation for carrying out the method. - Fig. 1.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- | | |
|----|-----------------------|
| 1 | 硫酸回收設施 |
| 2 | 原料氣體 |
| 3 | 含有氫-硫化物之氣體 |
| 4 | 含有酸性氣體組份之空氣流 |
| 5 | 燃燒爐 |
| 6 | 燃燒室 |
| 6' | 燃燒室 |
| 7 | 空氣 |
| 8 | 冷卻爐 |
| 9 | 反應容器 |
| 10 | 熱交換器 |
| 11 | 富含SO ₂ 之氣流 |
| 12 | 吸收器 |
| 13 | 液體回路 |
| 14 | 硫酸流 |
| 15 | 水 |
| 16 | 氣流 |
| 17 | 後處理階段 |
| 18 | 富含H ₂ 之氣體 |
| 19 | 含有H ₂ S之氣流 |
| 20 | 氫化反應器 |

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)

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種生產硫酸之方法，其中含有 SO_2 之原料氣體係在硫酸回收設施中製造，引導該原料氣體穿過至少一個反應容器，在反應容器中 SO_2 係經過催化反應以產生 SO_3 ，並且將由此形成之 SO_3 被轉化為硫酸。

【先前技術】

原料氣體可以藉由燃燒或催化轉化含有氫-硫化物之廢氣來製得，其中含有氫-硫化物之廢氣(舉例來說)在純化煉焦氣體期間聚積。原料氣體主要具有之 SO_2 含量係在3至12 vol. %之間。該氣體通常在廢熱鍋爐中冷卻並且視情況經空氣稀釋以調整超-化學計量之 O_2/SO_2 比。由 SO_2 之放熱反應生產 SO_3 係在催化劑上發生，例如在溫度 400°C 至 650°C 之間之 V_2O_5 催化劑上發生。冷卻由此形成之 SO_3 並且由吸收器內之濃硫酸吸收。在文獻中亦被命名為接觸法之已知方法中， SO_2 及 SO_3 以硫酸霧之形式進行實體排放。 SO_2 之排放係由 SO_2 不完全轉化成 SO_3 所引起。未轉化之 SO_2 僅以非常小之程度被吸收至吸收器內。若無使用適當之措施以減少排放， SO_2 之排放量可達 3000 mg/Nm^3 。

已知多種用以減少 SO_2 排放之措施。由於通常較低之溫度值，高 O_2/SO_2 比可以熱力方式促進 SO_2 之轉化。使用摻雜鉍-催化劑材料可改善該轉化並且達到較低之 SO_2 排放。最終，為了改善轉化度，催化劑階段之數目可增加或可在最終催化劑階段之前提供中間物吸收器。然而，在某些情

況下，硫酸回收設施之生產費用可藉由所描述之措施而顯著增加。此外，該措施在加工技術及裝置技術方面係複雜的且只適合於修正現存硫酸回收設施至一有限程度。在出版物H. Wiesenberger "硫酸生產之技術現狀"，專題論文，Vol. 137 (2001)，第7至23頁，ISBN 3-8557-583-1中所提供用於降低硫酸回收設施中之SO₂排放量之已知措施之概況。

在發電廠、廢熱焚化廠以及工業生產設施中達到高分離程度後，使用石膏懸浮液洗滌器來分離SO₂。在具有下游硫酸回收設施之煉焦廠或石油化工廠中，通常無石膏懸浮液洗滌器可用。無法將該SO₂排放物引入石油化工廠中用於焦爐煤氣之純化裝置之H₂S洗滌器或相關氣體洗滌器中，因為其所製得之鹽干擾石油化工廠中慣用之焦炭氣體純化系統或相關設施之其他階段。

DE 26 58 208 A1揭示一種用於從燃燒碳氫化合物期間所製得之廢氣中除去硫氧化物之方法，其中廢氣中所含有之硫氧化物在催化轉化區域中還原成硫化氫。該硫化氫係從廢氣流中提取出，因此該已純化廢氣流僅含有少量硫。

從US 29 92 884A已得知以氫減少硫酸生產之殘餘氣體。

在DE 21 66 916 A1中得知之方法中，廢氣係藉由硫之催化氫化而純化，其中廢氣內所含之二氧化硫係利用化學計算量之氫轉化為H₂S，並且隨著鹼性水溶液之吸收而轉化為硫。

US 4 919 912 A描述一種方法，其中含有 SO_2 之氣流通過反應區，在該反應區中發生克勞斯(Claus)反應並且形成元素硫。因為氣流含有超化學計量之 SO_2 用於克勞斯反應，將該來自此克勞斯反應之廢氣供應給氫化區域，其中過量 SO_2 轉化為硫化氫。該硫化氫係從流出氣體中提取出並且供應回反應區，且可用於藉由克勞斯反應製造硫。

【發明內容】

本發明之目標係儘可能地完全除去發生在硫酸回收設施中之 SO_2 排放物。特別地，藉由併入可利用之氣體洗滌器，其應可修整現存之煉焦操作以及石油化工廠中之硫酸設施。在新廠的規劃中，該方法將有助於能夠製造具有高產率及能量效率之濃硫酸。

本發明之標的及此標的之解決方案係一種用於製造硫酸之方法，其中含有 SO_2 之原料氣體係在硫酸回收設施中製造，該原料氣體係通過至少一個反應容器，其中發生 SO_2 至 SO_3 之催化反應，並且將由此形成之 SO_3 轉化為硫酸，其中為減少離開硫酸回收設施之氣流中之 SO_2 排放物，至少部分離開硫酸回收設施之含有 SO_2 的氣流係經富含 H_2 之氣體氫化並且將藉由氫化形成之含有 H_2S 氣流饋入煉焦廠或石油化工廠之 H_2S 氣體洗滌器。根據本發明之方法中，該含有 H_2S 氣流係供應回通常為煉焦廠以及石油化工廠中之氣體純化所提供之 H_2S 氣體洗滌器中。根據本發明之方法係適合用於修整現存煉焦操作及石油化工廠中之硫酸回收設施，並且允許硫酸回收設施之氣體側進行幾乎無排放之

操作。

若硫酸回收設施係被分配至煉焦廠操作，可將煉焦氣用於氫化 SO_2 排放物中。此外，其亦可將由氫化形成之含有 H_2S 氣體送回至用於煉焦氣之純化裝置之 H_2S 氣體洗滌器中。

氣流較佳地係在進入氫化反應器之前藉由與離開氫化反應器之氣流進行熱交換來加熱。

含有 SO_2 之原料氣體可藉由燃燒或催化轉化含有氫-硫化物之氣體來製造，含有氫-硫化物之氣體尤其在純化煉焦氣體期間聚積。根據如本發明方法之較佳具體實施例，將含有 SO_2 排放物之離開硫酸回收設施之氣流分為兩部分氣流，其中第一部分氣流係送回至含有 SO_2 之原料氣體，而其中將第二部分氣流饋入先前所描述之後處理階段，並且經富含 H_2 之氣體氫化。該硫酸產率可藉由將離開硫酸回收設施之氣流送回至含有 SO_2 之原料氣流獲得改善。將 SO_2 之排放物部分送回按照本發明之原料氣體中具有另一優點：可容忍 SO_2 至 SO_3 之催化反應之較低轉化度並特別同時保有良好之硫酸回收效率。此外，將 SO_2 排放物部分送回原料氣體的結果，在原料氣體中建立一較低含水量而提高硫酸之濃度，並且可用以獲得高濃度之硫酸。

按照本發明方法之另一有利之具體實施例提供藉由兩階段燃燒含有氫-硫化物之氣體製造含有 SO_2 之原料氣體，並且將第一部分氣流在第二燃燒階段之前供應給原料氣體。由 SO_2 之催化轉化所形成之 SO_3 係經吸收器中之濃硫酸適當

吸收。

本發明亦關於按照請求項8之操作該方法之設施。請求項9至11描述該設施之較佳具體實施例。

【實施方式】

假定含有 SO_2 之原料氣體2最初係在硫酸回收設施1中製得。該含有 SO_2 之原料氣體2係藉由超-化學計量燃燒含有氫-硫化物之廢氣3製得，其中廢氣3係與含有酸性氣體組份之空氣流4供應至燃燒爐5中。在示範性具體實施例中，燃燒係在二連續之燃燒室6、6'中提供，於該處用於調整超-化學計量 O_2/SO_2 比率之氣流係視情況經空氣7稀釋。該熱 SO_2 原料氣體2係在冷卻爐8中冷卻並且供應給複數個串聯之反應容器9，其中 SO_2 至 SO_3 之放熱反應係發生在催化劑上，例如 V_2O_5 催化劑上。在該等步驟之間，氣體以熱交換器10冷卻至下一個催化階段之入口溫度。形成富含 SO_2 之氣流11並且將其供應給濃硫酸操作之吸收器12。硫酸之液體回路13係分配至吸收器2。此從吸收器12之水池抽出、冷卻並再次送回頂部。連同氣體所供應之 SO_2 係被濃硫酸吸收，一部分相當於吸收量之硫酸流14係作為產品流釋放。可將水15提供給液體回路以調整硫酸濃度。

離開吸收器12之氣流16含有 SO_2 之排放。端視催化階段9之設計，其可以達到 3000 mg/Nm^3 。該氣流16係連同 SO_2 排放物離開硫酸回收設施1，其在後處理階段17由富含 H_2 氣體18依圖1所示之方法中氫化。將藉由氫化所形成之 H_2S 氣流19送回至未顯示之煉焦廠或石油化工廠之洗滌製程中，

其係位於硫酸回收設施1之上游。

煉焦氣含有 H_2 、 CH_4 作為其主要組份以及較小數量之 CO 、 C_NH_M 以及 CO_2 ，其係用於氫化 SO_2 之排放物。將該藉由氫化所形成之含有 H_2S 氣體19送回至煉焦氣純化方法之 H_2S 氣體洗滌器中。

在進入氫化反應器20之前，該氣流16係藉由與離開氫化反應器20之氣流進行熱交換來預熱。

圖2所顯示之製程變化例不同於圖1所顯示之方法，其中將含有 SO_2 排放物之離開硫酸回收設施1的氣流16分為兩部分氣流21、21'，其中將第一部分氣流21送回至含有 SO_2 之原料氣體2，並且其中第二部分氣流21'係經富含 H_2 之氣體18在後處理階段17中氫化。根據本發明較佳具體實施例之示範性具體實施例中，該含有 SO_2 之原料氣體係藉由兩階段燃燒含有氫-硫化物之氣體製得，並且第一部分氣流21係在第二燃燒階段6'之前供應給原料氣體。

本發明亦關於一種用於操作此方法之裝置。

【圖式簡單說明】

本發明係藉由參考示範性具體實施例解釋於上文中。在圖中：

圖1係按照本發明方法之程序圖；

圖2顯示圖1中所示具有 SO_2 之排放物額外部分送回含有 SO_2 之原料氣體之方法。

【主要元件符號說明】

1 硫酸回收設施

- 2 原料氣體
- 3 含有氫-硫化物之氣體
- 4 含有酸性氣體組份之空氣流
- 5 燃燒爐
- 6 燃燒室
- 6' 燃燒室
- 7 空氣
- 8 冷卻爐
- 9 反應容器
- 10 熱交換器
- 11 富含SO₂之氣流
- 12 吸收器
- 13 液體回路
- 14 硫酸流
- 15 水
- 16 氣流
- 17 後處理階段
- 18 富含H₂之氣體
- 19 含H₂S之氣流
- 20 氫化反應器
- 21 第一部分氣流
- 21' 第二部分氣流

十、申請專利範圍：

1. 一種製造硫酸之方法，其中含有 SO_2 之原料氣體(2)係在硫酸回收設施(1)中製得，該原料氣體(2)係通過至少一個反應容器(9)，其中發生 SO_2 至 SO_3 之催化反應，並且將因此所形成之 SO_3 轉化為硫酸，且其中為了減少離開硫酸回收設施(1)之氣流(16)之 SO_2 排放物，至少一部分離開硫酸回收設施(1)之含有 SO_2 之氣流係經富含 H_2 之氣體(18)氫化，並且將藉由氫化形成之含有 H_2S 之氣流(19)饋入煉焦廠或石油化工廠之 H_2S 氣體洗滌器中。
2. 如請求項1之方法，其特徵在於煉焦氣係用於氫化 SO_2 排放物。
3. 如請求項1或2之方法，其特徵在於在進入氫化反應器(20)之前，該氣流係藉由與離開氫化反應器(20)之氣流進行熱交換來加熱。
4. 如請求項1之方法，其特徵在於該含有 SO_2 之原料氣體(2)係藉由燃燒或催化轉化含有氫-硫化物之氣體(3)所製得，其尤其係在純化煉焦氣期間聚積，並且將該含具 SO_2 排放物之離開硫酸回收設施(1)之氣流(16)分成兩個部分氣流(21, 21')，其中將第一部分氣流(21)送回至含有 SO_2 之原料氣體(2)，且其中將第二部分氣流(21')饋入後處理階段(17)並且經富含 H_2 之氣體(18)氫化。
5. 如請求項4之方法，其特徵在於該含有 SO_2 之原料氣體(2)係藉由兩階段燃燒含有硫化氫之氣體(3)所製得，並且將該第一部分氣流(21)在第二燃燒階段(6')之前供應給原料

103-1-11 發明專利

氣體(2)。

6. 如請求項1或2之方法，其特徵在於：藉由催化轉化 SO_2 所形成之 SO_3 被吸收於吸收器(12)中濃硫酸裏。

7. 一種實施如請求項1至6中任一項之方法之裝置，其包括：

一硫酸回收設施(1)，其具有至少一個反應容器(9)以用於進行 SO_2 至 SO_3 之催化反應，以及一以硫酸操作之吸收器(12)；以及

一後處理階段(17)，其中離開該硫酸回收設施之氣流(16)之至少一部分氣流係被供給至該後處理階段(17)中；

其中該後處理階段(17)包括一暴露於用於氫化該供給氣流之 SO_2 排放物之富含 H_2 之氣體的氫化反應器(20)，並且其中可將藉由氫化所形成之含有 H_2S 之氣流(19)饋入氣體洗滌器，該氣體洗滌器連接後處理階段，其中該氣體洗滌器係用於煉焦氣之純化裝置之組件。

8. 如請求項7之裝置，其特徵在於該後處理階段(17)包括一熱交換器，以在該氣流進入氫化反應器(20)之前，先藉由與離開氫化反應器(20)之氣流進行熱交換來預熱該氣流。

9. 如請求項7或8之裝置，其特徵在於該硫酸回收設施(1)包括一燃燒爐(5)，其中含有 SO_2 之原料氣體(2)係藉由燃燒或催化轉化含有氫-硫化物之氣體來製造，以及提供一送回器件，藉由該器件可將該含有 SO_2 排放物之離開該硫

酸回收設施之氣流之部分氣流(21)送回至含有SO₂之原料
氣體。

十一、圖式：

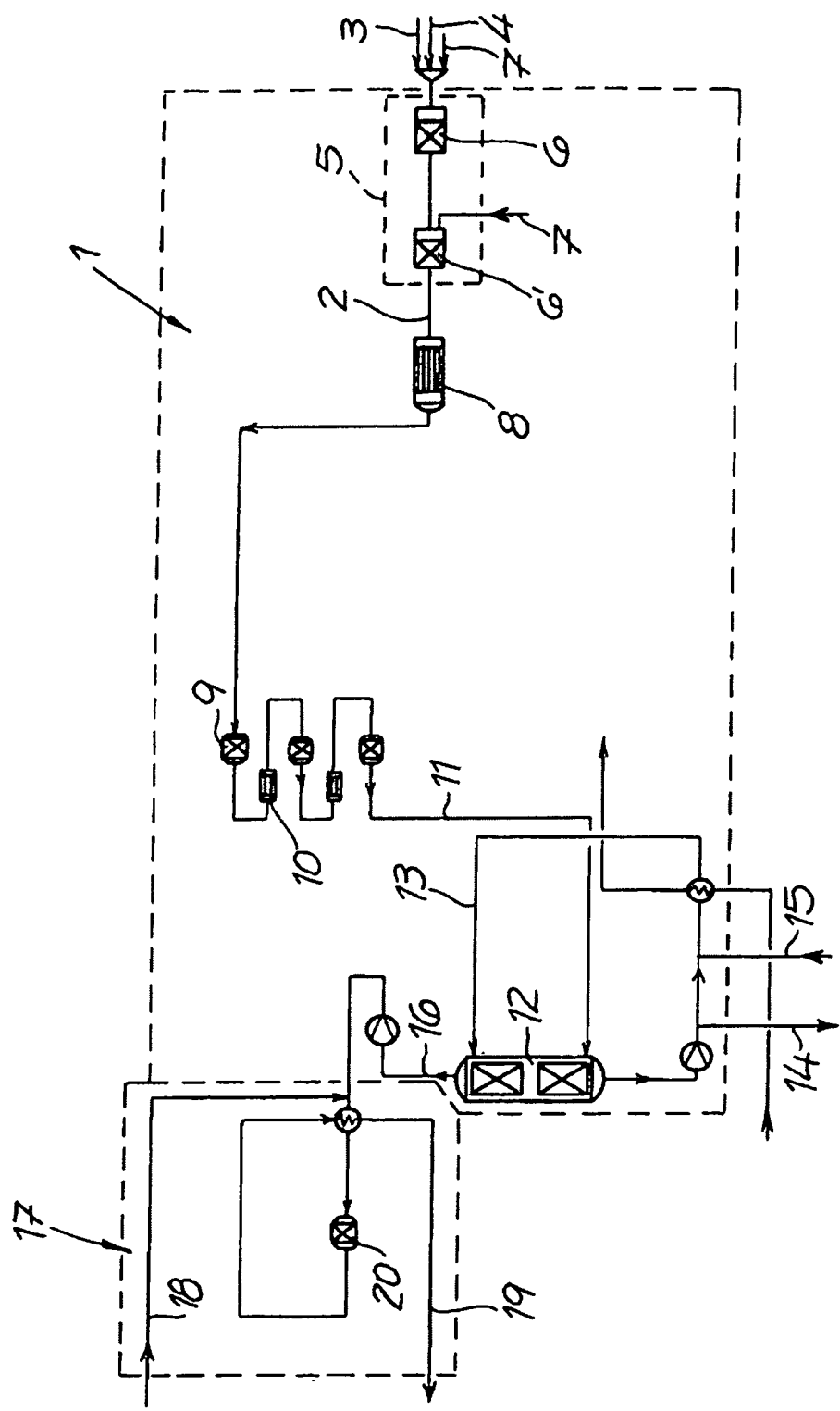
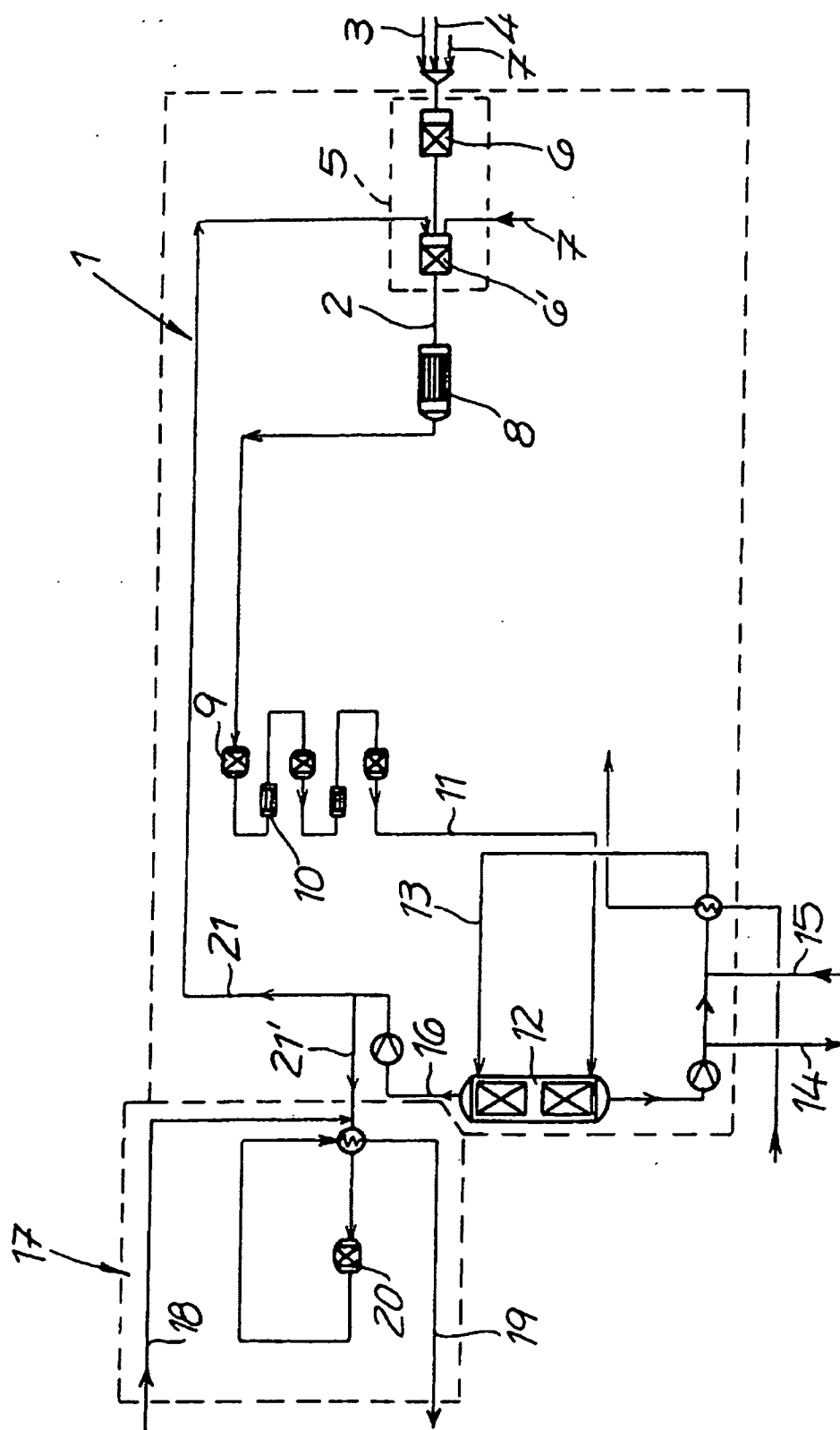


圖 1



2
圖