

申請日期	87.12.24
案號	87121701
類別	C01B17/64

公告本
A4
C4

(以上各欄由本局填註)

520343

發明專利說明書
新 型

一、發明 名稱	中 文	硫代硫酸銨的製備方法
	英 文	PROCESS FOR PRODUCTION OF AMMONIUM THIOSULPHATE
二、發明 創作人	姓 名	彼德.修拜
	國 籍	丹 麥
	住、居所	丹麥 DK-2970 侯修姆.雷克凡傑 9 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	哈爾德杜薩公司
	國 籍	丹 麥
	住、居所 (事務所)	丹麥寧格拜 DK-2800,丹摩爾伊維傑 55 號
	代 表 人 姓 名	喬吉歐.吉羅拉

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝 訂 線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

丹麥 國(地區) 申請專利，申請日期：1998.01.09 案號：PA 1998 00030 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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (/)

發明背景

本發明係有關於一種連續製備硫代硫酸銨的方法。

已知硫代硫酸銨 (ATS) 水溶液的製備係藉由亞硫酸銨溶液與固體或液體形成之硫反應，或與一般於水溶液中之硫化物或聚硫化物反應，如同述於 Kirk-Othmer 化學技術百科全書，第四版，1997，第 24 冊，第 62 頁，與美國專利號 2,412,607；3,473,891；3,524,724 和 4,478,807。

由美國專利號 3,431,070 亦得知由包含 H_2S ， NH_3 和 SO_2 的氣體原料流中製備 ATS 的連續方法。於該專利之方法中，ATS 和硫之製得係由包含 H_2S 和 NH_3 的第一原料氣體流，和包含 SO_2 之第二原料氣體流，在包含三個吸收步驟之方法中而得。在第一吸收塔中，在第一原料氣體流中之 NH_3 和 H_2S 被分離在 ATS 之 H_2S 廢氣流和富含 NH_3 之溶液。該溶液的主要部份被通經第二吸收塔，在其中在形成被排出之廢氣及富 ATS 和亞硫酸銨之溶液下與富 SO_2 的原料氣體流接觸，再於第三吸收塔中與得自於第一吸收塔之 H_2S 廢氣，及選用之額外的 H_2S 接觸。移除在第三吸收塔中形成之硫後，在第三吸收塔中所形成之 ATS 溶液主要部份循環至第一吸收塔，少量部份與在第一吸收塔形成之 ATS 之富含 NH_3 溶液餾分混合以形成 ATS 產物溶液。

該方法之主要缺點為得自第三吸收塔之廢氣含有高濃度之 H_2S 需由該方法釋出。

發明概要

本發明的一般目的為建立製備硫代硫酸銨之改良方法

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(2)

而沒有習知方法之缺點。

因此，本發明提供一種由 H_2S ， SO_2 和 NH_3 中連續製備硫代硫酸銨之方法，所包含之步驟為在第一吸收步驟中製備亞硫酸銨溶液，其係藉由包含 SO_2 之第一氣體流在依序相連之一或多個吸收塔中與 NH_3 及包含亞硫酸銨的水溶液接觸，及由其中之一的吸收塔釋出排出氣，於第一吸收步驟所得之溶液通至第二吸收步驟，其中包含 H_2S 之第二氣體流與 NH_3 及硫代硫酸銨水溶液接觸，藉由製得富含硫代硫酸銨之溶液。

發明敘述

參照本發明之特定具體實施例而由具有 H_2S ， NH_3 ， SO_2 ，可燃之硫化合物，烴， CO_2 和 H_2O 之廢氣製備濃縮硫代硫酸銨(ATS)溶液，本發明於下列敘述中將更詳細地描述。藉由在一或兩個依序相連吸收塔中之 SO_2 吸收步驟， SO_2 於氨中被吸收以得到亞硫酸銨(AHS)濃縮液。後來 AHS 與 H_2S 及 NH_3 在 H_2S 吸收塔中反應成為以少量亞硫酸銨穩定的 ATS 濃縮液。被通經 SO_2 吸收塔之氣體流內之可燃化合物被在 SO_2 吸收塔上游之相當量氧氣氧化成為 SO_2 ， H_2O 和 CO_2 。得自 H_2S 吸收塔之廢氣含有相當量之 H_2S 且被通至焚燒爐。

上述方法相較於連續製備高濃度 ATS 流之習知方法具有下列優點：只有二個吸收步驟被使用，及其不需要且不與硫，亞硫酸鹽或聚硫化物產生任何的固體或液體。該方法可使用廣範圍的原料氣體成份。在原料氣體中至多可達

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (3)

99.99%之硫可由具有至多 65%ATS 和 0.1-1%亞硫酸鹽濃度之 ATS 產物溶液中回收。未有 H₂S 由該方法中釋出。當 SO₂ 吸收步驟在兩個依序的吸收塔中進行時，該方法唯一釋出物為在得自 SO₂ 吸收步驟之廢氣中 100-200 ppm 之 SO₂ 和極少 ppm 之 NH₃。

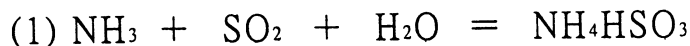
示於圖示中圖 1 之方法中，硫代硫酸銨 (ATS) 水溶液由包含 H₂S 和 H₂S 與 NH₃ 之混合物之氣體原料流中製得。該原料流典型地為廢氣流且得自煙的脫硫作用，燃料之氣化和煉焦方法。適合用於該方法之原料流進一步含有 SO₂，CO₂，硫，COS，N₂，H₂O，和例如煙的可燃成份。

被加入該方法之唯一物質為 NH₃。該方法係進行於製備亞硫酸氫銨 (AHS) 之 SO₂ 吸收塔 8，製備 ATS 之 H₂S 吸收塔 25 和於 SO₂ 吸收塔上游之焚燒爐 5。於 SO₂ 吸收塔中，於管線 7 之入口氣體 SO₂ 被 NH₃ 滌洗以生成亞硫酸氫銨 (AHS) 水溶液，其與 H₂S 與 NH₃ 在 H₂S 吸收塔 25 中反應成為硫代硫酸銨水溶液。來自第二吸收塔之廢氣典型地至少含有 10% H₂S 且經管線 26 通至焚燒爐 5，其中其與於管線 1 中之原料流共同焚燒。

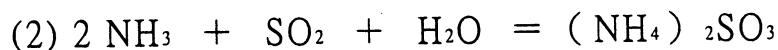
具有極低量或未存有 NH₃ 之氣體流較佳於管線 1 中加入至原料流，(原料流 1)。富含 H₂S 與 NH₃ 且未存有 SO₂ 之氣體流較佳於管線 23 中被併入 (原料流 2)，其被通至 H₂S 吸收塔。俗稱之『酸性水汽提器氣體』(Sour Water Stripper Gases)，其典型地含有 30-40 體積%之 H₂S，NH₃ 和 H₂O 個別成份，特別適合加入至原料流 2。

五、發明說明 (4)

在焚燒爐 5 中，於管線 1 之原料流 1 及於管線 26 中之廢氣之所有可燃物均於 900°C 至 1500°C 下焚燒成 SO₂，H₂O 和 CO₂，較佳者，低於 0.5% 之 O₂ 存在於焚燒爐的出口氣體中。焚燒溫度之控制可依據習知的原則，藉由循環冷卻之 SO₂ 氣體至焚燒爐入口而得。被焚燒的氣體在熱交換器 6 中被冷卻且經由管線 7 進入至第一吸收塔，於其中包含亞硫酸氫銨 (AHS) 之溶液被製得，其係藉由於管線 7 之氣體與 NH₃ 水溶液接觸，該 NH₃ 水溶液係經由管線 12 至管線 10 之循環溶液且其量為保持該溶液之酸鹼值在 5 與 6 之間，藉此 AHS 依據下列反應於溶液中形成：



少量之二-亞硫酸銨 (DAS) 依據下列反應與 AHS 平衡形成。



在溶液中之 DAS : AHS 莫耳比率由酸鹼值 5 之 0.01 增加至酸鹼值 6 之 0.1。

酸鹼值藉由 NH₃ 的加入而控制。另者，NH₃ 可經由管線 1 以 NH₃ 之氣體形式被加至第一吸收塔。必需的水然後藉由管線 12 加入。

如同於下文實施例所述者，在 SO₂ 吸收步驟中藉由使用二個依序相連的 SO₂ 吸收塔可使由 SO₂ 吸收步驟中釋出之 SO₂ 和 NH₃ 降低至 10-20 因子，因此於進料流中之 99.9 % 硫在 ATS 產物流中回收。

於 SO₂ 吸收步驟中所生成之亞硫酸鹽溶液的溫度和酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

裝

五、發明說明 (5)

酸鹼值之選擇係依據 AHS 和 DAS 的溶解度和與溶液平衡之部分壓力而定。通過 H_2S 吸收塔之 H_2O 物料衡算(mass balance)之計算顯示，至 H_2S 吸收塔之氣體流中不存有 H_2O 時，在產物溶液中的 ATS 濃度相較於在通至 H_2S 吸收塔溶液中之 AHS+DAS 濃度為低於 3% (但得自 H_2S 吸收塔之 H_2O 未有顯著的蒸發作用)。當至 H_2S 吸收塔之入口中 H_2O : H_2S 比率增加時該差值增加，且在以莫耳基準之 H_2O : $H_2S = 1$ 時達到 6.5%。因此，在 H_2S 吸收塔中具有一般的進料氣體組成物時，在 SO_2 吸收步驟中可達到具有 60% 的 ATS 在產物溶液中，而 64-70% 的 AHS+DAS 在產物溶液中。在 25°C 時，在酸鹼值為 5 時至多 70-75% 的 AHS+DAS 可溶解於水。在酸鹼值為 6 時溶解度減少至大約 60-65%，其係因為 DAS 較 AHS 較不溶解，且藉由增加酸鹼值由 5 至 6 時 DAS : AHS 比率大約由 0.01 增加至 0.1。AHS 和 DAS 的溶解度因溶液溫度增加而增高。

由於 SO_2 和 NH_3 由 SO_2 吸收塔之釋出係依溫度的增加而強烈地增加，因此於吸收塔中的溫度可配合鹽類於溶液中之溶解度而被維持在儘可能的低。因此在 SO_2 吸收步驟中，大約為 25°C 的溫度係為通常的選擇。當 SO_2 吸收步驟包含兩個依序的吸收塔時，為了在溶液中保持極高之亞硫酸鹽濃度，第二個 SO_2 吸收塔較佳係操作在更多的稀釋溶液中，且在酸鹼值高達 6 及溫度低至 10°C 或更低，而第一吸收塔操作於酸鹼值低至 5 及溫度高至 40-50°C。

在 SO_2 吸收步驟之一或兩個吸收塔中得到的廢氣中所

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (6)

存的 SO_2 和 NH_3 部份分壓與循環溶液平衡係依據亞硫酸鹽於溶液中之溫度，酸鹼值和濃度而定。該因素可由稀釋溶液之相關文獻中得知，但是對於濃縮溶液具有相當的不確定性。圖 1 顯示 SO_2 和 NH_3 平衡氣相濃度的典型值，其係使用稀釋系統中通常被接受之數值計算且於 25°C 時對 H_2SO_3 之 $\text{pK}_a=1.81$ ，對 HSO_3^- 為 7，對 NH_4^+ 為 9.25，及對 SO_2 和 NH_3 分別具有亨利(Henry)常數為 0.58 和 0.03 大氣壓 / 莫耳 / 升。

在 25°C 之開放條件和大氣壓下，對 8 個典型案例之 SO_2 和 NH_3 平衡濃度之計算示於下列表 1。

表 1

溶液之 Ph	5.0	5.5	6.0
AHS 莫耳 / 溶液	0.425 8.6	0.425 8.5	0.425 8.0
(AHS+DAS)重量 % / 溶液	4.15 66	4.2 67	4.5 68
於氣相中 SO_2 / ppm	160 3200	50 1000	16 270
於氣相中 NH_3 / ppm	0.7 15	25 50	9 140

吸收塔之操作係在高液體循環率且在吸收塔之入口及出口之液態組成物大約為相同。

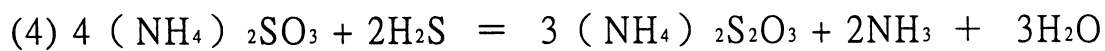
工業用 SO_2 吸收塔被使用於本發明方法，在吸收塔出口之 SO_2 和 NH_3 部分壓力之預估可依據上述計算之壓力對稀釋溶液乘以 1.5 的因子，且對濃縮溶液之因子為 3-4。

五、發明說明 (7)

在 SO₂ 吸收步驟中所產生的 AHS 和 DAS 溶液經由管線 21 通經 H₂S 吸收塔 25，於其中被加入於管線 31 中且經過吸收塔再循環之吸收溶液。氣體 NH₃ 經由管線 20 被加至第二吸收塔之底部，且其量為維持該循環溶液之酸鹼值在 7-7.5，藉此 ATS 依據下列反應式生成於第二吸收步驟：



於溶液中之少量 DAS 依據下列反應式反應：



吸收塔中之溫度藉由設置於管線 31 中之熱交換器 33 而控制。

在吸收塔 25 中所生成之溶液經由管線 27 離開吸收塔。爲了要獲得 AHS+DAS 的最佳轉化率，酸鹼值應維持在 6.7-7.7 之範圍（藉由調整 NH₃ 之加入率而控制），而得自第二吸收塔之廢氣中所存在之 H₂S 濃度（藉由調整富含 H₂S 之原料流 2 之流率而控制）高於約 10% 之 H₂S。在廢氣中之 NH₃ 含量爲約 0.5%。當酸鹼值超過 8 時，CO₂ 亦可被吸收，且亞硫酸鹽可在溶液中出現，而當酸鹼值爲低於 6.5 時游離硫可能於溶液中出現。在 20-40°C 的範圍時，ATS 之轉化與溫度無關。ATS 之溶解度隨溫度而稍微增加，且由 20°C 之 64% 重量至 40°C 之 67%。H₂S 吸收塔的操作溫度最佳在大約 25°C，而溶液中產生 55-60% 之 ATS 和至多 1% 之 DAS+AHS。

經由管線 26 通至焚燒爐之 H₂S 和 NH₃ 數量依據在原料流 2 中成份，例如 CO₂，N₂ 和烴，濃度之增加而增加，

五、發明說明 (8)

且它們並不在 H_2S 吸收塔中吸收。氣體中所有之 NH_3 在焚燒爐被燃燒成 N_2 而失去。由 H_2S 吸收塔 25 釋出之廢氣中所存有之 H_2S 被完全氧化為 SO_2 且在 SO_2 吸收塔中用於製造 AHS 和 DAS。在吸收塔 25 中之 ATS 形成率之增加係依據在吸收塔中之 H_2S 平均部分分壓而定，而且來自吸收塔的廢氣典型地至少包含 10% 之 H_2S 以便得到亞硫酸鹽轉化至 ATS 之 98% 最小轉化率。因此，有利地係在昇高的總壓力下操作第二吸收塔。

在第二吸收塔及大氣壓下亞硫酸鹽最多可達 99.9% 之轉化率。

焚燒爐 5 之中之焚燒需確使在原料流中之所有可燃物被燃燒成爲 SO_2 ， H_2O 和 CO_2 。該燃燒係進行於具有最小過量之氧，以避免亞硫酸鹽在 SO_2 吸收塔中氧化爲硫酸鹽，且避免在燃燒 NH_3 期間生成 NO_x 。

流 1 和流 2 之間的流動率被調節至 SO_2 在吸收塔 8 中之吸收相對於 H_2S 於 25 中之吸收比率爲大約 2:1。該比率之得到係依據在 SO_2 吸收塔和在 H_2S 吸收塔中所進行反應之計量化學。

於管線 27 中產物溶液所存在之微量 H_2S 之移除可藉由溶液之抽真空及／或以使用於焚燒爐中之燃燒空氣曝氣該溶液。

當通至 H_2S/NH_3 吸收塔之原料氣體中之惰性氣體濃度低於大約 20% 時，其可有利地在管線 26 循環一部份廢氣至吸收塔 25 之入口，或使用爲槽接觸劑之吸收劑，於其

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(9)

中不使用填充塔或泡罩塔而係將氣體通氣至溶液。

下列之實施例 1 為本發明中使用兩個依序的 SO_2 吸收塔，由『酸性水汽提器(SWS)氣體』和已在克勞司(Claus)方法中被使用於製造硫之 H_2S 氣體中製備 ATS 之典型操作條件。於本發明方法中有利者為必需被加入該方法之所有的水為加至最後的 SO_2 吸收塔（亦即該方法之廢氣由該吸收塔釋出）。

實施例 1

7.0 千莫耳／小時（ 157Nm_3 ／小時）之具有 35% H_2S ，30% NH_3 ，34% H_2O 和 1% 烴之 SWS 氣體，基於 C_3H_8 計算，被使用於製備具有最小為 60% ATS 和大約 1% 亞硫酸鹽之於水溶液之 1200 公斤／小時 ATS。至多為 33 千莫耳／小時之具有 80% H_2S ，15% CO_2 和 5% H_2O 的 H_2S 氣體被使用為該方法中之硫來源氣體。

該方法概要示於圖 2 和圖 3 且進行於兩個依序相連之 SO_2 吸收塔（A11 和 A12）且其具有分開之循環通路， H_2S ／ NH_3 吸收塔 A2，和焚燒爐 C。

NH_3 係以氣態 NH_3 之形式補充入該方法。

該方法之所需之所有水被加至 SO_2 吸收步驟之第二吸收塔。A12 的 NH_3 被溶解至被加入 A12 之水中，而且使用於 A11 之 NH_3 在混合裝置 D 中被溶解於由 A12 通至 A11 之溶液流。使用於 H_2S ／ NH_3 吸收塔 A 2 之 NH_3 在 A 2 入口處與至 A 2 之原料氣體混合。

二個案例之分析結果：於圖 3 之『小量化案例』中僅

五、發明說明 (10)

有必需配合 7 千莫耳／小時 SWS 氣體中 NH_3 含量之 H_2S 氣體進入該方法，而於圖 2 之『大量化案例』中所有可使用之 H_2S 氣體均被使用於該方法以製備 ATS。 NH_3 在『小量化案例』中並未被加至 A 2。

在兩個案例中，於原料流中約 99.9% 的硫含量於具有 60% ATS 和大約 0.6% 亞硫酸鹽之產物流中被回收。兩個案例之所有的有關操作資料分別示於圖 2 和圖 3。

【圖式簡單說明】

(一) 圖式部分

圖 1 圖示硫代硫酸銨 (ATS) 水溶液由包含 H_2S 和 H_2S 與 NH_3 之混合物之氣體原料流中製得之方法。

圖 2 和圖 3 圖示使用兩個依序的 SO_2 吸收塔，由『酸性水汽提器(SWS)氣體』和已在克勞司(Claus)方法中被使用於製造硫之 H_2S 氣體中製備 ATS 之典型操作條件。

(二) 元件代表符號(圖 1)

- 1：管線（原料流 1）
- 5：焚燒爐
- 6、33：熱交換器
- 7、10、12、20、21、26、27、31：管線
- 8： SO_2 吸收塔
- 23：管線（原料流 2）
- 25： H_2S 吸收塔

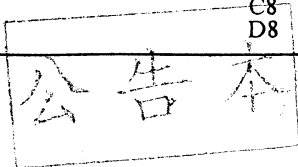
四、中文發明摘要 (發明之名稱：)

硫代硫酸銨的製備方法

一種由 H_2S ， SO_2 和 NH_3 中連續製備硫代硫酸銨之方法，所包含之步驟為在第一吸收步驟中製備亞硫酸銨溶液，其係藉由包含 SO_2 之第一氣體流在依序相連之一或多個吸收塔中與 NH_3 及包含亞硫酸銨的水溶液接觸，及由其中之一的吸收塔釋出排出氣，於第一吸收步驟所得之溶液通至第二吸收步驟，其中包含 H_2S 之第二氣體流與 NH_3 及硫代硫酸銨水溶液接觸，藉由製得富含硫代硫酸銨之溶液。

英文發明摘要 (發明之名稱：)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)



六、申請專利範圍

1. 一種由 H_2S 、 SO_2 和 NH_3 中製備硫代硫酸銨之方法，所包含之步驟為在第一吸收步驟中製備亞酸氫銨溶液，其係藉由包含 SO_2 之第一氣體流在依序相連之一或多個吸收塔中與 NH_3 及包含亞硫酸氫銨的水溶液接觸，及由其中之一的吸收塔釋出排出氣，於第一吸收步驟所得之溶液通至第二吸收步驟，其中包含 H_2S 之第二氣體流與 NH_3 及硫代硫酸銨水溶液接觸，藉由製得富含硫代硫酸銨之溶液。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中通至第一吸收步驟之 SO_2 氣體流係由焚燒包含 H_2S 之原料氣體流和由第二吸收步驟而致之廢氣而生成。

3. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中在第一吸收步驟中每個吸收塔所生成溶液之酸鹼值被控制於 4.5-6.5 之間，及於第二吸收步驟係控制於 6.0-8.5 之間。

4. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中在每個吸收塔溶液之溫度維持於 $0-60^{\circ}C$ 之範圍。

5. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中在第一個方法中水被加至吸收塔且排出氣被釋出。

6. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中於第一吸收步驟導入吸收塔之 NH_3 流與被加至吸收塔之水混合及／或與被通經兩個連續吸收塔之溶液混合。

7. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中於第二吸收步驟中導入吸收塔之 NH_3 在吸收塔之入口與原料氣體混合。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

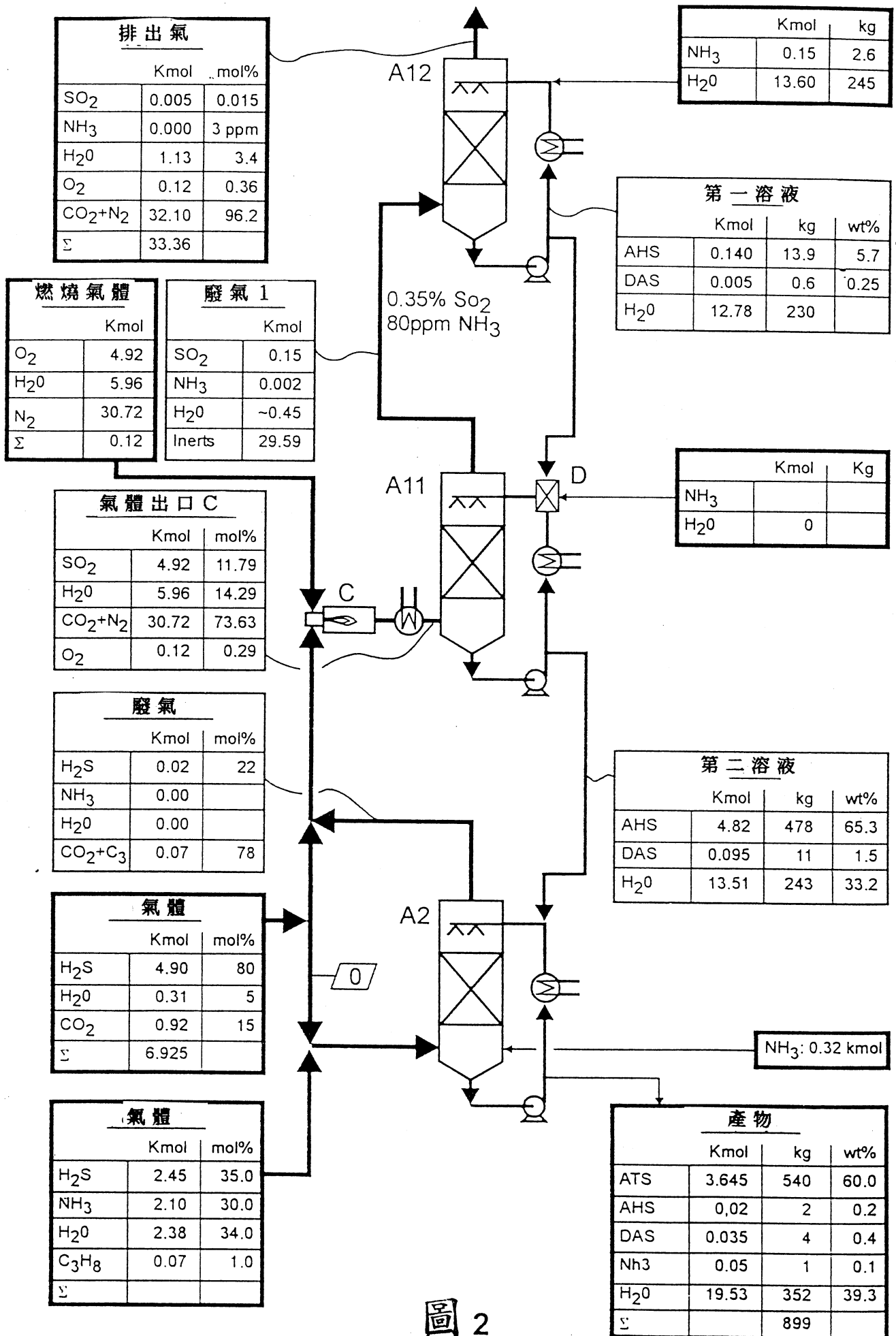
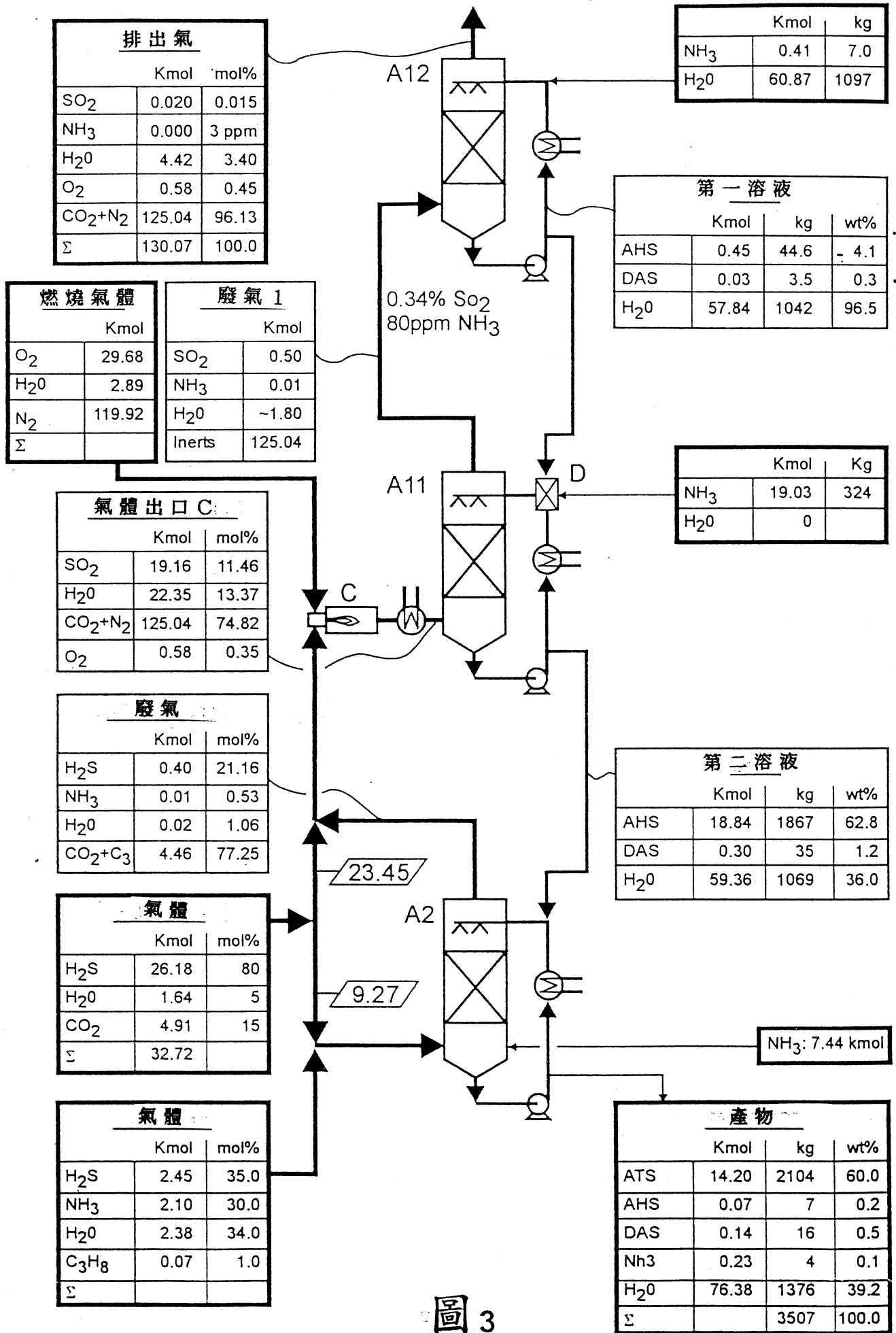


圖 2



排出氣

	Kmol	mol%
SO ₂	0.020	0.015
NH ₃	0.000	3 ppm
H ₂ O	4.42	3.40
O ₂	0.58	0.45
CO ₂ +N ₂	125.04	96.13
Σ	130.07	100.0

	Kmol	kg
NH ₃	0.41	7.0
H ₂ O	60.87	1097

第一溶液

	Kmol	kg	wt%
AHS	0.45	44.6	4.1
DAS	0.03	3.5	0.3
H ₂ O	57.84	1042	96.5

燃燒氣體

	Kmol
O ₂	29.68
H ₂ O	2.89
N ₂	119.92
Σ	

廢氣 1

	Kmol
SO ₂	0.50
NH ₃	0.01
H ₂ O	~1.80
Inerts	125.04

	Kmol	Kg
NH ₃	19.03	324
H ₂ O	0	

氣體出口 C:

	Kmol	mol%
SO ₂	19.16	11.46
H ₂ O	22.35	13.37
CO ₂ +N ₂	125.04	74.82
O ₂	0.58	0.35

廢氣

	Kmol	mol%
H ₂ S	0.40	21.16
NH ₃	0.01	0.53
H ₂ O	0.02	1.06
CO ₂ +C ₃	4.46	77.25

第二溶液

	Kmol	kg	wt%
AHS	18.84	1867	62.8
DAS	0.30	35	1.2
H ₂ O	59.36	1069	36.0

氣體

	Kmol	mol%
H ₂ S	26.18	80
H ₂ O	1.64	5
CO ₂	4.91	15
Σ	32.72	

NH₃: 7.44 kmol

氣體

	Kmol	mol%
H ₂ S	2.45	35.0
NH ₃	2.10	30.0
H ₂ O	2.38	34.0
C ₃ H ₈	0.07	1.0
Σ		

產物

	Kmol	kg	wt%
ATS	14.20	2104	60.0
AHS	0.07	7	0.2
DAS	0.14	16	0.5
Nh3	0.23	4	0.1
H ₂ O	76.38	1376	39.2
Σ		3507	100.0

圖 3