

(21) 申請案號：102142158

(22) 申請日：中華民國 102 (2013) 年 11 月 20 日

(51) Int. Cl. : C01B17/50 (2006.01)

C01B17/76 (2006.01)

(30) 優先權：2012/12/19 世界智慧財產權組織

PCT/EP2012/076073

(71) 申請人：哈爾德杜薩公司 (丹麥) (DK)

丹麥

(72) 發明人：勒賴夫森 莫頓 THELLEFSEN, MORTEN (DK)

(74) 代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：3 共 19 頁

(54) 名稱

含硫材料的燃燒器

COMBUSTOR FOR SULFUR CONTAINING MATERIAL

(57) 摘要

本發明係關於一種燃燒器，其包括均與燃燒室流體連接之一或多個入口及一個出口，該等入口中之一或多者經組態用於接收燃料、氧化劑、粒子前驅體及視情況存在之另外化合物，其中至少一者含有硫氧化態等於或低於 0 之含硫化合物，且該燃燒器經組態用於在燃燒室中在粒子前驅體存在下燃燒燃料及含硫化合物，從而提供包含二氧化硫與直徑介於 2 與 500 nm 之間、較佳介於 10 與 100 nm 之間之粒子的熱製程氣體流，其相關益處在於該等粒子支持硫酸蒸氣在下游冷凝器中冷凝。

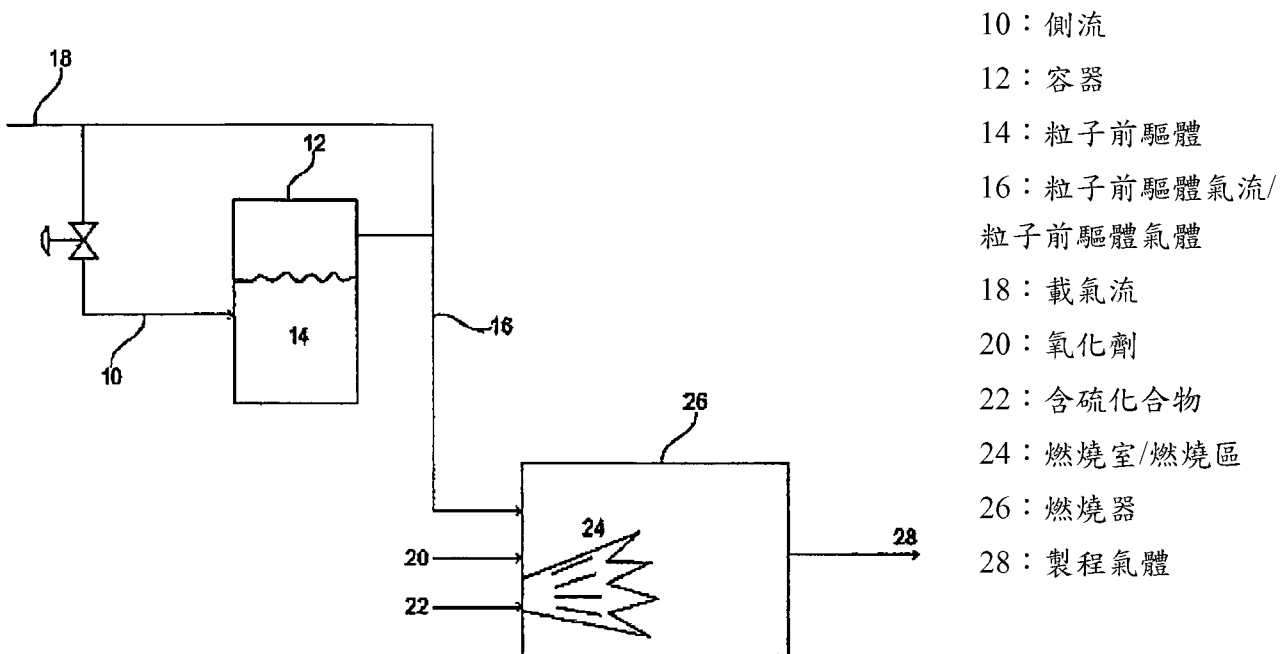


圖 1

(21) 申請案號：102142158

(22) 申請日：中華民國 102 (2013) 年 11 月 20 日

(51) Int. Cl. : C01B17/50 (2006.01)

C01B17/76 (2006.01)

(30) 優先權：2012/12/19 世界智慧財產權組織

PCT/EP2012/076073

(71) 申請人：哈爾德杜薩公司 (丹麥) (DK)

丹麥

(72) 發明人：勒賴夫森 莫頓 THELLEFSEN, MORTEN (DK)

(74) 代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：3 共 19 頁

(54) 名稱

含硫材料的燃燒器

COMBUSTOR FOR SULFUR CONTAINING MATERIAL

(57) 摘要

本發明係關於一種燃燒器，其包括均與燃燒室流體連接之一或多個入口及一個出口，該等入口中之一或多者經組態用於接收燃料、氧化劑、粒子前驅體及視情況存在之另外化合物，其中至少一者含有硫氧化態等於或低於 0 之含硫化合物，且該燃燒器經組態用於在燃燒室中在粒子前驅體存在下燃燒燃料及含硫化合物，從而提供包含二氧化硫與直徑介於 2 與 500 nm 之間、較佳介於 10 與 100 nm 之間之粒子的熱製程氣體流，其相關益處在於該等粒子支持硫酸蒸氣在下游冷凝器中冷凝。

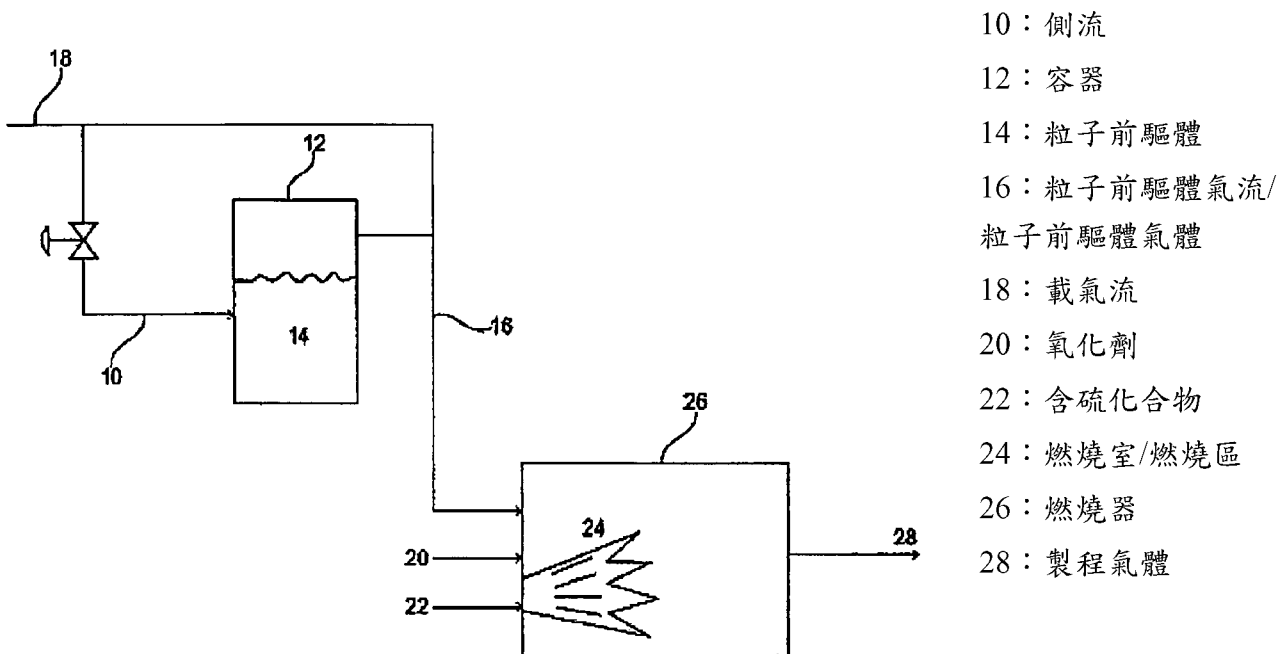


圖 1

## 發明摘要

※ 申請案號：102142158

※ 申請日：102.11.20

※IPC 分類：C01B 17/50 (2006.01)

C01B 17/76 (2006.01)

## 【發明名稱】(中文/英文)

含硫材料的燃燒器

Combustor for sulfur containing material

## 【中文】

本發明係關於一種燃燒器，其包括均與燃燒室流體連接之一或多個入口及一個出口，該等入口中之一或多者經組態用於接收燃料、氧化劑、粒子前驅體及視情況存在之另外化合物，其中至少一者含有硫氧化態等於或低於 0 之含硫化合物，且該燃燒器經組態用於在燃燒室中在粒子前驅體存在下燃燒燃料及含硫化合物，從而提供包含二氧化硫與直徑介於 2 與 500 nm 之間、較佳介於 10 與 100 nm 之間之粒子的熱製程氣體流，其相關益處在於該等粒子支持硫酸蒸氣在下游冷凝器中冷凝。

## 【英文】

The present disclosure relates to a combustor comprising one or more inlets and one outlet both in fluid connection with a combustion chamber, one or more of said inlets configured for receiving a fuel, an oxidant, a particle precursor and optionally a further compound, at least one of which contains a compound comprising sulfur in an oxidation state equal to or below 0, and said combustor configured for combustion of the fuel and the compound comprising sulfur in the presence of the particle precursor in the combustion chamber, providing a stream of hot process gas

comprising sulfur dioxide and particles having a diameter between 2 and 500 nm, preferably between 10 and 100 nm with the associated benefit of said particles supporting condensation of sulfuric acid vapor in a downstream condenser.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：第（ 1 ）圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

10：側流

12：容器

14：粒子前驅體

16：粒子前驅體氣流/粒子前驅體氣體

18：載氣流

20：氧化劑

22：含硫化合物

24：燃燒室/燃燒區

26：燃燒器

28：製程氣體

**【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，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

含硫材料的燃燒器

Combustor for sulfur containing material

【0001】 本發明係關於一種燃燒器，其接收含有含硫化合物之燃料及粒子前驅體且提供包含二氧化硫與冷凝核之製程氣體，以及一種採用該種燃燒器產生硫酸之方法。

【0002】 在專利 US 5,198,206 「Condensing sulfuric acid vapors to produce sulfuric acid」中，描述向含有硫酸蒸氣之製程氣體中添加冷凝核之作用。在此專利中，描述在外部單元中產生冷凝核之不同方式，例如藉由分解聚矽氧油、藉由在預期形成煙灰下操作煙火焰或藉由添加焊接煙塵。

【0003】 在專利 US 7,361,326 「Process for the production of sulfuric acid」中，描述一種硫酸製程以及分析製程氣體中冷凝核之最佳數目。

【0004】 根據先前技術，藉由向位於硫酸冷凝器上游不遠處之具有硫酸蒸氣之主製程氣體體積中或向二氧化硫轉化器上游之包含二氧化硫之製程氣體中添加具有高濃度核之側流來向製程氣體中添加冷凝核。此意謂固體粒子必須在外部單元中產生且需要良好混合兩種物流以達成硫酸冷凝器中最佳之酸霧控制，但選擇涉及在側流中產生粒子之解決方案的前提可能在於使粒子產生與主要脫硫製程間之干擾減至最小。

【0005】 然而，該種側流需要將額外體積氣體引導至硫酸冷凝器中，由此使得硫酸冷凝器所需之尺寸增加。此外，外部粒子產生單元需要個別饋送不含硫化合物之燃料氣體且需要在一定程度上維護燃燒器管理及旋轉

設備。

【0006】 本發明克服了該等缺陷，根據本發明，直接在主燃燒器中形成固體冷凝核因此自然確保了粒子與製程氣體之完美混合。

【0007】 此外，聚矽氧油之熱分解溫度藉由饋入氣體與高濃度之還原硫化合物一起燃燒來達成，其必須經燃燒以用於產生硫酸。因此，不需要如 US 5,198,206 中所述之用於外部粒子產生單元之「純」烴燃料。

【0008】 下文中，單位  $\text{Nm}^3$  應理解為「標準」 $\text{m}^3$ ，亦即在  $0^\circ\text{C}$  及 1 大氣壓下佔據此體積之氣體量。

【0009】 術語霧控制潛能在本文中應理解為給定條件組及冷凝核尺寸之硫酸蒸氣冷凝潛能。

【0010】 除非明確規定，否則術語粒子或冷凝核應視為等同的。

【0011】 術語粒子前驅體應理解為在規定條件下可反應形成具有適用作冷凝核之尺寸之粒子的化合物。

【0012】 下文中，當提及含有含硫化合物之燃料時，此應理解為還原形式之可燃燒硫化合物或包含硫化合物以及燃料之混合物，其兩者均可反應形成包含二氧化硫之熱製程氣體。

【0013】 下文中，當術語氧化態應根據 IUPAC 定義理解且特別關於硫時，此將意謂硫在  $\text{CS}_2$ 、 $\text{COS}$  及  $\text{H}_2\text{S}$  中之氧化態為 -2 且在元素硫中為 0，且因此該等化合物為包含氧化態等於或低於 0 之硫之化合物的實例，而硫在  $\text{SO}_2$  中具有 +4 之氧化態，且在  $\text{SO}_3$  中具有 +6 之氧化態。

【0014】 一般而言，除非特別規定，否則化學反應可由術語轉化、分解、反應或氧化中之任一者來描述，而不應從中獲取任何特定理解。

【0015】 本發明係關於一種燃燒器，其包括均與燃燒室流體連接之一或多個入口及一個出口，該等入口中之一或多者經組態用於接收燃料、氧

化劑、粒子前驅體及視情況存在之另外化合物，其中至少一者含有硫氧化態等於或低於 0 之含硫化合物，且該燃燒器經組態用於在燃燒室中在粒子前驅體存在下燃燒燃料及含硫化合物，從而提供包含二氧化硫與直徑介於 2 與 500 nm 之間、較佳介於 10 與 100 nm 之間之粒子的熱製程氣體流，其相關益處在於該等粒子支持硫酸蒸氣在下游冷凝器中冷凝。

【0016】 在另一具體實例中，燃燒器經組態以在燃燒（亦即，藉由氧化作用轉化）之前、在燃燒區上游至少 0.1 s（諸如 0.5 s）使粒子前驅體與氧化劑組合，其相關益處在於經組合之氧化劑與粒子前驅體為一種易於處理之氣體混合物，其在進入燃燒區時將充分混合。

【0017】 在另一具體實例中，燃燒器經組態以使粒子前驅體與燃料及/或視情況存在之另外化合物在燃燒之前，在燃燒區上游至少 0.1 s 或 0.5 s 組合，其相關益處在於自包含粒子前驅體與燃料之組合氣體分離純氧化劑氣體，同時獲得充分混合之氣體混合物。

【0018】 在另一具體實例中，燃燒器經組態以使該等入口中之一者接收燃料、氧化劑、粒子前驅體及視情況存在之另外化合物中之任意兩者、三者或四者之組合，其相關益處在於根據可用製程實現最佳物流混合及控制。

【0019】 在包括與該燃燒室流體連接之下游入口之另一具體實例中，該下游入口經組態用於將粒子前驅體，視情況與另外一定量之燃料及/或氧化劑組合，引導至燃燒室中之某一位置，在此處燃燒至少部分完成，其相關益處在於由粒子前驅體形成核較不依賴於燃料燃燒，同時又獲益於紊流燃燒之高溫及混合作用。

【0020】 在另一具體實例中，粒子前驅體選自矽基材料（諸如聚矽氧油）、有機金屬或煙灰煙之群，其相關益處在於所形成之粒子為無害二氧化矽或硫酸中之其他不複雜的低濃度污染物。



【0021】 在另一具體實例中，製程氣體包含  $4 \cdot 10^{10}$  至  $1.5 \cdot 10^{12}$  個粒子/ $\text{Nm}^3$  ( $0^\circ\text{C}$ ， $1 \text{ atm}$ )，該等粒子具有介於 2 與 500 nm 之間、較佳介於 10 與 100 nm 之間之粒度，其相關益處在於該等粒子在如專利 US 7,361,326 中所述之硫酸蒸氣之冷凝潛能最小質量與加工設備及燃燒器出口與硫酸冷凝器入口間催化劑中之最低粒子沈積之間具有最佳平衡。

【0022】 在另一具體實例中，至少 50%、80% 或 90% 之含硫化合物為選自包含硫化氫、二硫化碳、羰基硫及元素硫之清單的化合物，其相關益處在於該等含硫化合物廉價易得或甚至為廢棄材料，使得可具成本效益地產生硫酸，同時提供脫硫製程氣體。

【0023】 在另一具體實例中，燃燒期間之溫度為至少  $600^\circ\text{C}$ 、較佳為至少  $700^\circ\text{C}$  且最佳為至少  $1000^\circ\text{C}$ ，且滯留時間為 0.1 s、0.3 s 或 0.5 s 至 1.5 s、2.5 s 或 5 s，其相關益處在於該溫度及滯留時間非常適合在  $600^\circ\text{C}$  以上形成核粒子或分解粒子前驅體、在  $700^\circ\text{C}$  以上燃燒硫化氫及在  $1000^\circ\text{C}$  以上燃燒其他硫化合物。

【0024】 在另一具體實例中，燃燒器包括粒子前驅體飽和器，其包括用於液體粒子前驅體之容器，該容器具有受控溫度用於控制粒子前驅體之分壓，且該容器具有用於接收載氣流之入口及經組態用於將載氣與粒子前驅體之組合流引導至該燃燒器之出口，且視情況另外包含用於稀釋載氣與粒子前驅體之該組合粒子前驅體流之構件，其相關益處在於粒子前驅體流完全由載氣流之流動速率及液體粒子前驅體之溫度限定，且稀釋視情況具有之另一益處在於經稀釋物流之露點溫度降低避免了粒子前驅體冷凝。

【0025】 在另一具體實例中，載氣為氮氣或空氣，其相關益處在於該等載氣易得、廉價且處理起來不複雜。

【0026】 本發明之另一態樣係關於一種產生硫酸之方法，其包含以下步驟：

- a. 提供包含燃料、粒子前驅體、氧化劑及硫化合物（諸如呈可燃形式之硫，在呈可燃形式之硫之情況下，此將構成該燃料之至少一部分）之反應物，
  - b. 使該粒子前驅體、該氧化劑及該燃料在燃燒區中反應，其中反應在 5 s、2.5 s 或 1.5 s 滯留時間內發生，形成燃燒區排出物，
  - c. 自燃燒區排出物形成製程氣體，
  - d. 引導該製程氣體以與具有使二氧化硫氧化成爲三氧化硫的催化活性之材料接觸，
  - e. 使三氧化硫與水反應形成硫酸蒸氣，
  - f. 使硫酸蒸氣在冷凝器中冷凝，及
  - g. 自該冷凝器抽取硫酸及脫硫製程氣體，
- 且該方法另外包含以下步驟（h）及（i）中之一或兩者，其均產生步驟（c）之包含二氧化硫與粒子之製程氣體；
- h. 若該硫化合物爲二氧化硫，則引導至少部分該二氧化硫繞過該燃燒區且與該燃燒區之排出物組合以形成該製程氣體，
- 其相關益處在於由於存在冷凝核而使得硫酸冷凝有效且簡單。

**【0027】** 對於硫並非二氧化硫形式之情況，此態樣對應於一種產生硫酸之方法，其包含以下步驟：

- a. 提供包含燃料、粒子前驅體、氧化劑及視情況存在之另外化合物之反應物，其中至少一者含有硫氧化態小於或等於 0 之含硫化合物，
- b. 將該硫化合物引導至燃燒區進行燃燒，
- c. 使該粒子前驅體、該氧化劑及該燃料在燃燒區中反應，在該燃燒區中反應在 5 s、2.5 s 或甚至 1.5 s 滯留時間內發生，形成燃燒區排出物，
- d. 自燃燒區排出物形成製程氣體，
- e. 引導該製程氣體以與在二氧化硫氧化爲三氧化硫中具催化活性之

材料接觸，

- f. 使三氧化硫與水反應形成硫酸蒸氣，
- g. 使硫酸蒸氣在冷凝器中冷凝，及
- h. 自該冷凝器抽取硫酸及脫硫製程氣體，

其相關益處在於由於存在冷凝核而使得硫酸冷凝有效且簡單。

【0028】 在另一具體實例中，該方法包含在該冷凝器上游位置添加水蒸氣之製程步驟，其相關益處在於使得硫酸冷凝有效且簡單，在條件涉及具有次化學計量含水量之製程氣體的情況下亦如此。

【0029】 在另一具體實例中，該方法包含獲得酸霧量之量測值及根據該量測值控制所添加之粒子前驅體之量的步驟，其相關益處在於即使在變化的操作條件之情況下亦使酸霧量減至最少。控制每體積之粒子數目可涉及控制載氣向飽和器之流動、溫度或分流掉一定比例之粒子前驅體氣體。

【0030】 本發明具體實例之又一態樣係關於一種包括如上所述之燃燒器之用於產生硫酸之設備，其相關益處在於由於存在冷凝核而使得硫酸冷凝有效且簡單。

【0031】 更特定而言，本發明描述一種用於產生粒子之燃燒器，其用於控制自還原硫化物（例如  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CS}_2$ 、 $\text{COS}$  及元素硫）及視情況存在之輔助燃料燃燒產生濃硫酸之加工設備之酸霧排放。

【0032】 硫酸蒸氣冷凝及硫酸冷凝器中形成之硫酸液滴後續生長所需之核藉由粒子前驅體（諸如聚矽氧油蒸氣）在用於使還原硫化物氧化之燃燒室中熱分解或氧化而形成。或者，粒子前驅體亦可為有機金屬化合物或煙灰煙。

【0033】 可藉助於使小量且受控之載氣（諸如空氣或氮氣）流通過具有例如聚矽氧油之容器來將粒子前驅體添加至還原硫化物燃燒所需要之燃燒空氣中。聚矽氧油之溫度保持恆定以確保恆定蒸氣壓。

【0034】 使經聚矽氧油飽和之載氣與另一載氣流混合以降低露點溫度，從而避免蒸氣冷凝。經由較佳伴熱管線（heat traced line）將聚矽氧油蒸氣添加至主燃燒空氣流，可能在燃燒室上游較遠處以確保蒸氣與空氣完全混合。

【0035】 該種聚矽氧油飽和器幾乎無需維護，因為此單元中無火焰或移動部件。

【0036】 在燃燒室中，溫度遠高於約 600°C 之聚矽氧油蒸氣分解溫度且因此形成極細（< 100 nm）的二氧化矽一級粒子。

【0037】 一級粒子將碰撞且聚集成較大粒子，但因為粒子濃度低因此聚集被減至最少，且聚集之粒子通常將具有 2 至 500 nm 之直徑範圍。小粒度之另一作用在於大部分粒子即使在視情況存在之粒子過濾器存在下仍保留於氣相中且繼續向下游穿過催化劑床。

【0038】 燃燒室中形成之固體冷凝核與氣體一起移動穿過廢熱鍋爐（若存在）、SO<sub>2</sub> 氧化催化劑床及熱交換器，之後進入硫酸冷凝器，其在此處將有助於硫酸蒸氣冷凝以使得硫酸冷凝器之酸霧排放減少。

【0039】 冷凝核尺寸應在 2 至 500 nm 之尺寸範圍內，其中擴散係數及衝擊傾向性足夠低以使得不會被捕捉於黏性硫酸催化劑表面上。

【0040】 硫酸冷凝器之酸霧排放通常將由酸霧分析器來監測，其可用作酸霧控制器之輸入以例如藉由控制載氣流向聚矽氧油容器或聚矽氧油容器中之溫度控制器來控制粒子濃度，其目標在於使酸霧排放最少。

【0041】 冷凝核終止於硫酸產物中，此意謂核愈小，硫酸中將發現之二氧化矽濃度愈低。

【0042】

圖 1 展示根據本發明一具體實例之燃燒器，

圖 2 展示根據本發明另一具體實例之燃燒器，及

圖 3 展示根據本發明其他具體實例之製程佈局及加工設備，其中硫來源為可燃的。

【0043】 根據圖 1，自諸如周圍空氣或氮氣之載氣流 18 分出側流 10。將側流 10 引導至含有液體粒子前驅體（諸如聚矽氧油）14 之容器 12。此將產生聚矽氧油濃度接近飽和之粒子前驅體氣流 16。爲了確保聚矽氧油不冷凝，此氣流可較佳經熱管線傳輸，且其亦可由視情況選用之主要載氣流 18 稀釋以避免冷凝。將此粒子前驅體氣流 16、氧化劑（諸如周圍空氣）20 及含有含硫化合物 22 之燃料（諸如來自煤氣化製程之包含  $H_2S$  之廢氣流）引導至燃燒器 26 之燃燒室 24，於此處將其在足以使  $H_2S$  燃燒之溫度下點燃以主要形成  $SO_2$  及  $H_2O$  且對於聚矽氧油而言形成  $SiO_2$  以便形成製程氣體 28，其包含二氧化硫及粒子，其在下游冷凝製程中將充當冷凝核。

【0044】 在其他具體實例中，氧化劑 20、含有含硫化合物 22 之燃料及粒子前驅體氣流 16 之組合可藉由組合該等物質中之任意兩者之後添加第三組分或藉由在同一位置（例如在燃燒室中）組合所有三者而製得。該組合亦可爲逐步的例如以提供最佳混合。燃燒器 26 亦可饋以包含氧化劑以及含硫化合物 22 之單一燃料/氧化劑流，例如在  $CS_2$  與  $H_2S$  之廢料流情況下，其將由產生黏膠纖維而獲得。

【0045】 在圖 2 中說明之另一具體實例中，可將粒子前驅體氣體 16 添加至燃燒區 24 或燃燒區 24 下游之區域中，此處溫度足以產生粒子，例如在由聚矽氧油形成之二氧化矽核的情況下高於  $600^\circ C$ 。

【0046】 圖 3 說明本發明之另一具體實例，其爲一種採用如上所述之燃燒器 26 產生硫酸之方法。該種方法將涉及引導含有含硫化合物 22 之燃料（視情況與輔助燃料組合）、氧化劑 20 及粒子前驅體 14 以進行組合且在該燃

燒器中燃燒。燃料中所含之含硫化合物 22 可為  $H_2S$ ，氧化劑 20 典型地可為視情況在所示方法中經預熱之周圍空氣，但其亦可為純氧，其益處在於需要較小製程體積。或者，燃燒器 26 可接收包括該含硫化合物與氧化劑之燃料/氧化劑混合物。在燃燒器 26 中，此混合物將燃燒形成熱製程氣體 28，其在廢熱鍋爐 30 中冷卻且經引導至二氧化硫轉化器 32，二氧化硫於該二氧化硫轉化器中在一個或若干個催化活性材料床 34 中轉化為三氧化硫。為了回收能量且為了藉由將  $SO_2$  與  $SO_3$  間之平衡移向  $SO_3$  來確保高轉化，轉化器可包含一或多個夾層冷卻器 36，亦即經定位以使該等催化活性材料床 34 之間的產物氣體冷卻之熱交換器。在轉化器 32 下游，製程氣體中存在之水與形成之  $SO_3$  反應形成  $H_2SO_4$  且經引導至冷凝器 38 以用於將  $H_2SO_4$  冷凝為濃硫酸 40 且用於提供脫硫製程氣體 42，其可經引導至堆疊 44。酸霧分析器 50 可經組態用於向控制器 52 提供輸入，該控制器藉由控制流經液體粒子前驅體之空氣來控制粒子前驅體濃度。

【0047】 在另一具體實例中，粒子前驅體亦可以液體或溶液形式直接添加至氧化劑或周圍空氣流中。此將需要準確計量泵且具有避免飽和器單元複雜性之益處。

## 申請專利範圍

1. 一種燃燒器，其包括均與燃燒室流體連接之一或多個入口及一個出口，該等入口中之一或多者經組態用於接收燃料、氧化劑、粒子前驅體及視情況存在之另外化合物，其中至少一者含有硫氧化態等於或低於 0 之含硫化合物，且該燃燒器經組態用於在該燃燒室中在該粒子前驅體存在下燃燒該燃料及該含硫化合物，從而提供包含二氧化硫與直徑介於 2 與 500 nm 之間、較佳介於 10 與 100 nm 之間之粒子的熱製程氣體流。
2. 如申請專利範圍第 1 項之燃燒器，其經組態以在燃燒之前、在燃燒區上游至少 0.1 s（諸如 0.5 s）使該粒子前驅體與該氧化劑組合。
3. 如申請專利範圍第 1 項之燃燒器，其經組態以在燃燒之前、在燃燒區上游至少 0.1 s 或 0.5 s 使該粒子前驅體與該燃料及/或該視情況存在之另外化合物組合。
4. 如申請專利範圍第 1 項、第 2 項或第 3 項之燃燒器，其經組態以使該等入口中之一者接收該燃料、該氧化劑、該粒子前驅體及該視情況存在之另外化合物中之任意兩者、三者或四者之組合。
5. 如申請專利範圍第 1 項或第 4 項之燃燒器，其包含與該燃燒室流體連接之下游入口，該下游入口經組態用於將該粒子前驅體，視情況與另外一定量之燃料及/或氧化劑組合，引導至該燃燒室中之某一位置，在此處燃燒至少部分完成。
6. 如申請專利範圍第 1 項、第 2 項、第 3 項、第 4 項或第 5 項之燃燒器，其中該粒子前驅體選自矽基材料（諸如聚矽氧油）、有機金屬或煙灰煙之群。
7. 如申請專利範圍第 1 項、第 2 項、第 3 項、第 4 項、第 5 項或第 6 項之燃燒器，其特徵在於該製程氣體包含  $4 \cdot 10^{10}$  至  $1.5 \cdot 10^{12}$  個粒子/ $\text{Nm}^3$

(0°C, 1 atm), 該等粒子具有介於 2 與 500 nm 之間、較佳介於 10 與 100 nm 之間之粒度。

8. 如申請專利範圍第 1 項、第 2 項、第 3 項、第 4 項、第 5 項、第 6 項或第 7 項之燃燒器，其中至少 50%、80% 或 90% 之該含硫化合物為選自包含硫化氫、二硫化碳、羰基硫及元素硫之清單的化合物。
9. 如申請專利範圍第 1 項、第 2 項、第 3 項、第 4 項、第 5 項、第 6 項、第 7 項或第 8 項之燃燒器，其中燃燒期間之溫度為至少 600°C、較佳為至少 700°C 且最佳為至少 1000°C，且滯留時間為 0.1 s、0.3 s 或 0.5 s 至 1.5 s、2.5 s 或 5 s。
10. 如申請專利範圍第 1 項、第 2 項、第 3 項、第 4 項、第 5 項、第 6 項、第 7 項、第 8 項或第 9 項之燃燒器，其另外包含粒子前驅體飽和器，其包括用於液體粒子前驅體之容器，該容器具有受控溫度用於控制該粒子前驅體之分壓，且該容器具有用於接收載氣流之入口及經組態用於將載氣與粒子前驅體之組合粒子前驅體流引導至該燃燒器之出口，且視情況另外包含用於稀釋載氣與粒子前驅體之該組合流之構件。
11. 如申請專利範圍第 10 項之燃燒器，其中該載氣為氮氣或空氣。
12. 一種產生硫酸之方法，其包含以下步驟：
  - a. 提供包含燃料、粒子前驅體、氧化劑及視情況存在之另外化合物之反應物，其中至少一者含有硫氧化態小於或等於 0 之含硫化合物，
  - b. 將該硫化合物引導至燃燒區進行燃燒，
  - c. 使該粒子前驅體、該氧化劑及該燃料在燃燒區中反應，其中該反應在 5 s、較佳 2.5 s 滯留時間內發生，形成燃燒區排出物，
  - d. 自該燃燒區排出物形成製程氣體，
  - e. 引導該製程氣體以與具有使二氧化硫氧化成爲三氧化硫的催化活



- 性之材料接觸，
- f. 使三氧化硫與水反應形成硫酸蒸氣，
  - g. 使硫酸蒸氣在冷凝器中冷凝，及
  - h. 自該冷凝器抽取硫酸及脫硫製程氣體。
13. 如申請專利範圍第 11 項或第 12 項之方法，其另外包含在該冷凝器之上游位置添加水蒸氣之製程步驟。
14. 如申請專利範圍第 11 項、第 12 項或第 13 項之方法，其另外包含獲得酸霧量之量測值及根據該量測值控制所添加之粒子前驅體之量的步驟。
15. 一種用於產生硫酸之設備，其包含如上述申請專利範圍中任一項之燃燒器。

圖式

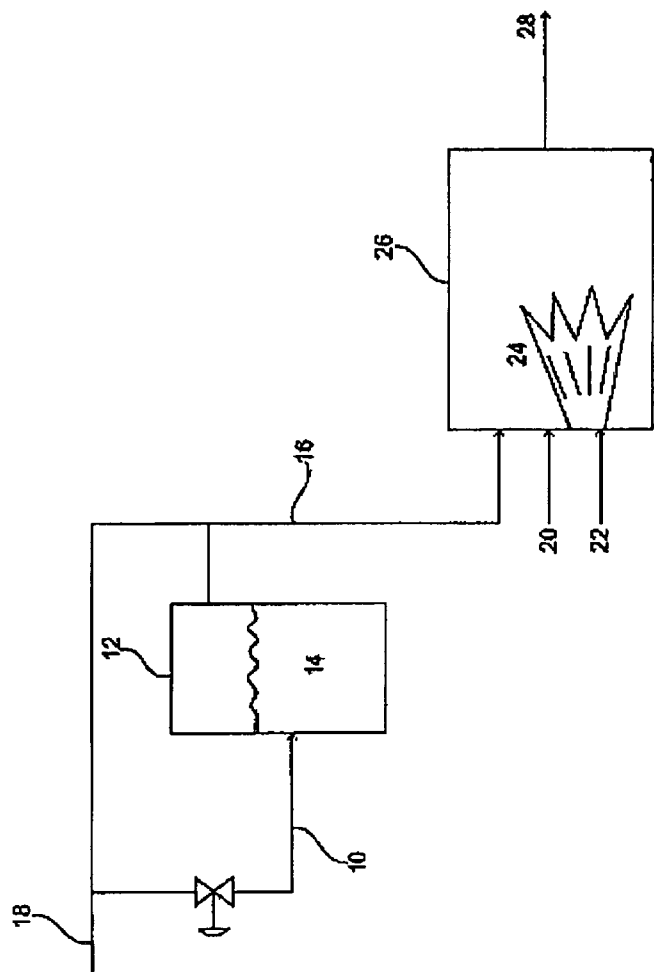


圖1

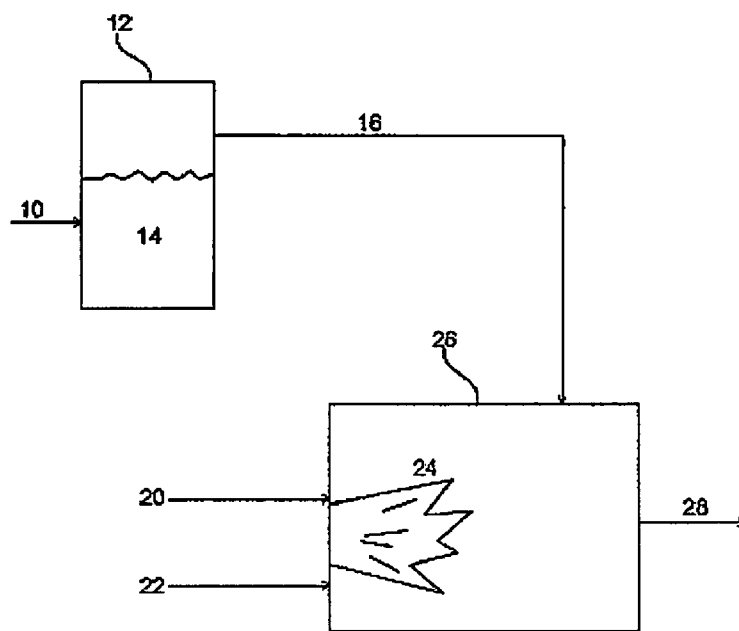


圖2

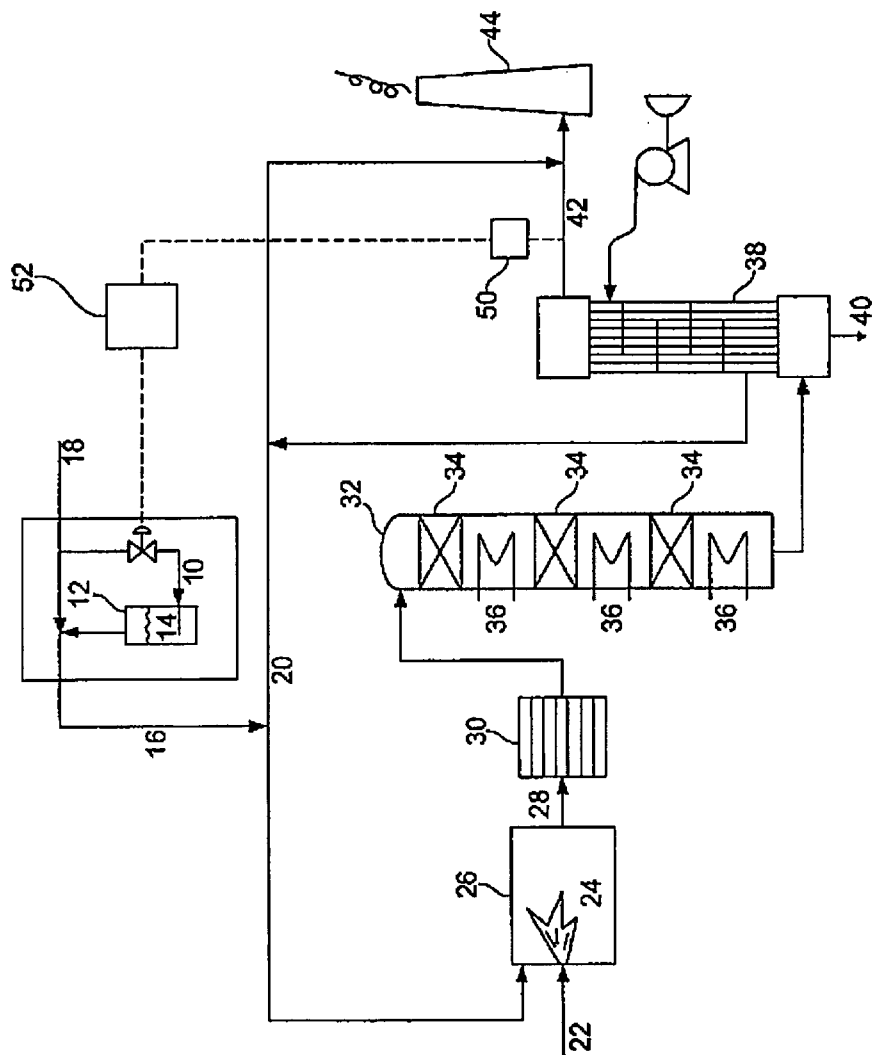


圖 3

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

含硫材料的燃燒器

Combustor for sulfur containing material

## 【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種燃燒器，其接收含有含硫化合物之燃料及粒子前驅體且提供包含二氧化硫與冷凝核之製程氣體，以及一種採用該種燃燒器產生硫酸之方法。

## 【先前技術】

【0002】 在專利 US 5,198,206 「Condensing sulfuric acid vapors to produce sulfuric acid」中，描述向含有硫酸蒸氣之製程氣體中添加冷凝核之作用。在此專利中，描述在外部單元中產生冷凝核之不同方式，例如藉由分解聚矽氧油、藉由在預期形成煙灰下操作煙火焰或藉由添加焊接煙塵。

【0003】 在專利 US 7,361,326 「Process for the production of sulfuric acid」中，描述一種硫酸製程以及分析製程氣體中冷凝核之最佳數目。

【0004】 根據先前技術，藉由向位於硫酸冷凝器上游不遠處之具有硫酸蒸氣之主製程氣體體積中或向二氧化硫轉化器上游之包含二氧化硫之製程氣體中添加具有高濃度核之側流來向製程氣體中添加冷凝核。此意謂固體粒子必須在外部單元中產生且需要良好混合兩種物流以達成硫酸冷凝器中最佳之酸霧控制，但選擇涉及在側流中產生粒子之解決方案的前提可能在於使粒子產生與主要脫硫製程間之干擾減至最小。

【0005】 然而，該種側流需要將額外體積氣體引導至硫酸冷凝器中，由此使得硫酸冷凝器所需之尺寸增加。此外，外部粒子產生單元需要個別饋送不含硫化合物之燃料氣體且需要在一定程度上維護燃燒器管理及旋轉

設備。

【0006】 本發明克服了該等缺陷，根據本發明，直接在主燃燒器中形成固體冷凝核因此自然確保了粒子與製程氣體之完美混合。

【0007】 此外，聚矽氧油之熱分解溫度藉由饋入氣體與高濃度之還原硫化物一起燃燒來達成，其必須經燃燒以用於產生硫酸。因此，不需要如 US 5,198,206 中所述之用於外部粒子產生單元之「純」烴燃料。

【0008】 下文中，單位  $\text{Nm}^3$  應理解為「標準」 $\text{m}^3$ ，亦即在  $0^\circ\text{C}$  及 1 大氣壓下佔據此體積之氣體量。

【0009】 術語霧控制潛能在本文中應理解為給定條件組及冷凝核尺寸之硫酸蒸氣冷凝潛能。

【0010】 除非明確規定，否則術語粒子或冷凝核應視為等同的。

【0011】 術語粒子前驅體應理解為在規定條件下可反應形成具有適用作冷凝核之尺寸之粒子的化合物。

【0012】 下文中，當提及含有含硫化合物之燃料時，此應理解為還原形式之可燃燒硫化合物或包含硫化合物以及燃料之混合物，其兩者均可反應形成包含二氧化硫之熱製程氣體。

【0013】 下文中，當術語氧化態應根據 IUPAC 定義理解且特別關於硫時，此將意謂硫在  $\text{CS}_2$ 、 $\text{COS}$  及  $\text{H}_2\text{S}$  中之氧化態為 -2 且在元素硫中為 0，且因此該等化合物為包含氧化態等於或低於 0 之硫之化合物的實例，而硫在  $\text{SO}_2$  中具有 +4 之氧化態，且在  $\text{SO}_3$  中具有 +6 之氧化態。

【0014】 一般而言，除非特別規定，否則化學反應可由術語轉化、分解、反應或氧化中之任一者來描述，而不應從中獲取任何特定理解。

### 【發明內容】

【0015】 本發明係關於一種燃燒器，其包括均與燃燒室流體連接之一或多個入口及一個出口，該等入口中之一或多者經組態用於接收燃料、氧

【0034】 使經聚矽氧油飽和之載氣與另一載氣流混合以降低露點溫度，從而避免蒸氣冷凝。經由較佳伴熱管線（heat traced line）將聚矽氧油蒸氣添加至主燃燒空氣流，可能在燃燒室上游較遠處以確保蒸氣與空氣完全混合。

【0035】 該種聚矽氧油飽和器幾乎無需維護，因為此單元中無火焰或移動部件。

【0036】 在燃燒室中，溫度遠高於約 600°C 之聚矽氧油蒸氣分解溫度且因此形成極細（< 100 nm）的二氧化矽一級粒子。

【0037】 一級粒子將碰撞且聚集成較大粒子，但因為粒子濃度低因此聚集被減至最少，且聚集之粒子通常將具有 2 至 500 nm 之直徑範圍。小粒度之另一作用在於大部分粒子即使在視情況存在之粒子過濾器存在下仍保留於氣相中且繼續向下游穿過催化劑床。

【0038】 燃燒室中形成之固體冷凝核與氣體一起移動穿過廢熱鍋爐（若存在）、SO<sub>2</sub> 氧化催化劑床及熱交換器，之後進入硫酸冷凝器，其在此處將有助於硫酸蒸氣冷凝以使得硫酸冷凝器之酸霧排放減少。

【0039】 冷凝核尺寸應在 2 至 500 nm 之尺寸範圍內，其中擴散係數及衝擊傾向性足夠低以使得不會被捕捉於黏性硫酸催化劑表面上。

【0040】 硫酸冷凝器之酸霧排放通常將由酸霧分析器來監測，其可用作酸霧控制器之輸入以例如藉由控制載氣流向聚矽氧油容器或聚矽氧油容器中之溫度控制器來控制粒子濃度，其目標在於使酸霧排放最少。

【0041】 冷凝核終止於硫酸產物中，此意謂核愈小，硫酸中將發現之二氧化矽濃度愈低。

#### 【圖式簡單說明】

【0042】

圖 1 展示根據本發明一具體實例之燃燒器，

圖 2 展示根據本發明另一具體實例之燃燒器，及

圖 3 展示根據本發明其他具體實例之製程佈局及加工設備，其中硫來源為可燃的。

### 【實施方式】

【0043】 根據圖 1，自諸如周圍空氣或氮氣之載氣流 18 分出側流 10。將側流 10 引導至含有液體粒子前驅體（諸如聚矽氧油）14 之容器 12。此將產生聚矽氧油濃度接近飽和之粒子前驅體氣流 16。爲了確保聚矽氧油不冷凝，此氣流可較佳經熱管線傳輸，且其亦可由視情況選用之主要載氣流 18 稀釋以避免冷凝。將此粒子前驅體氣流 16、氧化劑（諸如周圍空氣）20 及含有含硫化合物 22 之燃料（諸如來自煤氣化製程之包含  $H_2S$  之廢氣流）引導至燃燒器 26 之燃燒室 24，於此處將其在足以使  $H_2S$  燃燒之溫度下點燃以主要形成  $SO_2$  及  $H_2O$  且對於聚矽氧油而言形成  $SiO_2$  以便形成製程氣體 28，其包含二氧化硫及粒子，其在下游冷凝製程中將充當冷凝核。

【0044】 在其他具體實例中，氧化劑 20、含有含硫化合物 22 之燃料及粒子前驅體氣流 16 之組合可藉由組合該等物質中之任意兩者之後添加第三組分或藉由在同一位置（例如在燃燒室中）組合所有三者而製得。該組合亦可爲逐步的例如以提供最佳混合。燃燒器 26 亦可饋以包含氧化劑以及含硫化合物 22 之單一燃料/氧化劑流，例如在  $CS_2$  與  $H_2S$  之廢料流情況下，其將由產生黏膠纖維而獲得。

【0045】 在圖 2 中說明之另一具體實例中，可將粒子前驅體氣體 16 添加至燃燒區 24 或燃燒區 24 下游之區域中，此處溫度足以產生粒子，例如在由聚矽氧油形成之二氧化矽核的情況下高於  $600^\circ C$ 。

【0046】 圖 3 說明本發明之另一具體實例，其爲一種採用如上所述之燃燒器 26 產生硫酸之方法。該種方法將涉及引導含有含硫化合物 22 之燃料（視情況與輔助燃料組合）、氧化劑 20 及粒子前驅體 14 以進行組合且在該燃



燒器中燃燒。燃料中所含之含硫化合物 22 可為  $H_2S$ ，氧化劑 20 典型地可為視情況在所示方法中經預熱之周圍空氣，但其亦可為純氧，其益處在於需要較小製程體積。或者，燃燒器 26 可接收包括該含硫化合物與氧化劑之燃料/氧化劑混合物。在燃燒器 26 中，此混合物將燃燒形成熱製程氣體 28，其在廢熱鍋爐 30 中冷卻且經引導至二氧化硫轉化器 32，二氧化硫於該二氧化硫轉化器中在一個或若干個催化活性材料床 34 中轉化為三氧化硫。為了回收能量且為了藉由將  $SO_2$  與  $SO_3$  間之平衡移向  $SO_3$  來確保高轉化，轉化器可包含一或多個夾層冷卻器 36，亦即經定位以使該等催化活性材料床 34 之間的產物氣體冷卻之熱交換器。在轉化器 32 下游，製程氣體中存在之水與形成之  $SO_3$  反應形成  $H_2SO_4$  且經引導至冷凝器 38 以用於將  $H_2SO_4$  冷凝為濃硫酸 40 且用於提供脫硫製程氣體 42，其可經引導至堆疊 44。酸霧分析器 50 可經組態用於向控制器 52 提供輸入，該控制器藉由控制流經液體粒子前驅體之空氣來控制粒子前驅體濃度。

【0047】 在另一具體實例中，粒子前驅體亦可以液體或溶液形式直接添加至氧化劑或周圍空氣流中。此將需要準確計量泵且具有避免飽和器單元複雜性之益處。

### 【符號說明】

#### 【0048】

- 10：側流
- 12：容器
- 14：粒子前驅體
- 16：粒子前驅體氣流/粒子前驅體氣體
- 18：載氣流
- 20：氧化劑
- 22：含硫化合物

- 24：燃燒室/燃燒區
- 26：燃燒器
- 28：製程氣體
- 30：廢熱鍋爐
- 32：二氧化硫轉化器
- 34：催化活性材料床
- 36：夾層冷卻器
- 38：冷凝器
- 40：濃硫酸
- 42：脫硫製程氣體
- 44：堆疊
- 50：酸霧分析器
- 52：控制器