

由硫化氫廢氣回收硫礦技術之現況

賴敏中*

一、前　　言

硫化氫(H_2S)為無色可燃性氣體，且具有強烈惡臭及毒性，在0.01 ppm之低濃度時仍有令人難以忍受的臭味。自然界的硫化氫主要存在於岩層內的岩漿及天然氣中，一旦火山爆發或開採天然氣，則大量的硫化氫隨之由地下逸出。某些特殊的植物或細菌(如厭氣細菌)具有製造硫化氫的能力，但是產量微不足道。而工業製程如採礦冶煉、石油煉製等，基於精製理由而祛除原料中的硫份，產生了大量的硫化氫廢氣。以石油煉製業為例，由於天然石油中大都含有硫份(有機硫及無機硫)，其成份及比率隨石油產地而不同，由近乎零至高達7.5% (重量比)，因此必須於煉製過程中以加氫脫硫方式將油品中之硫化合物反應成硫化氫而祛除。另外天然氣(natural gas)及煤氣(coal gas)之開採生產中，也伴隨0.3~3.0%之硫化氫，必須以各種方法將其祛除，如此才能防止由於燃燒高硫份燃料產生二氧化硫(SO_2)及水分，導致機件材料腐蝕損壞。近年來酸雨情形日趨嚴重，大量使用含硫燃料更是罪魁禍首之一。所以工業國家紛紛訂定法令降低大眾用燃料之硫含量，尤其是重質油料(如柴油)。工業界為了配合增產低硫燃料，因而產生更多硫化氫廢氣。

由於硫化氫具有毒性及強烈惡臭，硫化氫廢氣不得直接排放於大氣。若以焚化處理將產生二氧化硫及水，排放至大氣，不但未減輕反而加速酸雨現象，昂貴的燃料脫硫處理完全功虧一簣。當然，空氣污染防治法亦不能容許如此愚蠢的處理。依照我國空氣污染物排放管制標準，有關硫化物於排放口處之管制標準如表1所示，而許多先進工業國家之管制標準比我的嚴格許多。因此，如何有效地處理煉油廠及天然氣廠的硫化氫廢氣為全球空氣污染防治工作中最重要的最後一環。

*中鼎工程股份有限公司專案經理

表 1 我國空氣污染物（硫化物部份）排放管制標準（排放口）

年度 項目	現 行	82 年	未 来
H ₂ S (ppm)	100	100	30
SO ₂ (ppm)	750	500	100~300

*：未來之管制標準為參考韓國現行標準及環保署草案而推測，施行年度可能自87年開始。

將硫化氫製成硫礦而回收再利用，是一種最直接且防止硫化物逸散於大氣中最有效的處理方法。同時，回收的硫礦純度高達99.5%以上，可以作為化工原料來製造硫酸及化學肥料，因此廣為工業界採用，實際應用已逾50年了。而由這類硫化氫廢氣中回收的硫礦自西元1950年中期以後已經成為世界硫礦生產的主要來源，佔了60%以上。根據世界銀行調查（參見表2），於1984年全世界3,370萬公噸的硫礦產量中，有2,038萬公噸來自硫礦回收，採自天然硫礦礦的僅有1,332萬公噸。由於環保壓力日增，世界銀行預測至西元1992年時，自石油回收的硫礦量將迅速增加¹。硫礦回收技術經多年改進，其回收率亦由早年的90%左右提昇至最近的99.7%。可是，硫礦的價格近年來一直低迷（參見表3），回收硫礦出售可能不像昔日有利可圖，但是為了符合環保需求又不得不作，因此必須由污染防治的角度判斷硫礦回收工場存在的價值。而更進一步如何在經濟效益與環保需求間取得最佳平衡，並選擇最合適的減硫策略及硫礦回收技術，成為極為棘手的難題。本文目的在介紹各種硫礦回收技術，將公開的資料綜合整理後提供讀者參考。近年來，排煙脫硫技術(Flue Gas Desulfurization, FGD)漸漸擷取硫礦回收技術之精華而獲得突破避免了固體或液體含硫廢棄物回收資源化的難題。一些廢水中去除硫酸根(SO₄²⁻)的技術（我國放流水管制標準尚未管制硫酸鹽），亦融入硫礦回收技術之概念而入到確實防止污染的目標。有興趣之讀者可以再深入研究，探討這些技術之共通點及特殊處。

表 2 全世界硫礦產量(百萬公噸)¹

來 源	1984	百分比(%)	1992 (預測)	百分比(%)
硫礦礦(Frasch)	13.32	39.6	16.01	34.3
硫礦回收				
天然氣	10.19	30.2	10.51	22.5
石 油	10.19	30.2	20.20	43.2
合 計	33.70	100.0	46.72	100.0

表 3 美國歷年硫礦售價(礦場或工場FOB價)^{1,2}

年 度	礦硫礦	回收硫礦
1981	121.11	97.97
1982	120.79	97.89
1983	100.76	76.22
1984	109.20	80.02
1985	—	92.12
1986(12月底)	153 *	92.06
1987(12月底)	128 *	79.63
1988(12月底)	142 *	77.03
1989(12月底)	116 *	78.70
1990(12月底)	140 *	115 *
1991(12月底)	98 *	68 *
1992(3月底)	98 *	68 *

*: 摘自Chemical Marketing Reporter

單位：美金／公噸

- : 資料不詳

二、處理流程與環保法規衝擊

不論煉油或天然氣生產的硫化氫廢氣，其處理均包括下列三個步驟：吸收 / 吸附（濃縮）、硫礦回收及尾氣處理，圖 1 以方塊流程圖說明此三個步驟之關聯，有些技術將三個或二個步驟合成一個步驟完成。

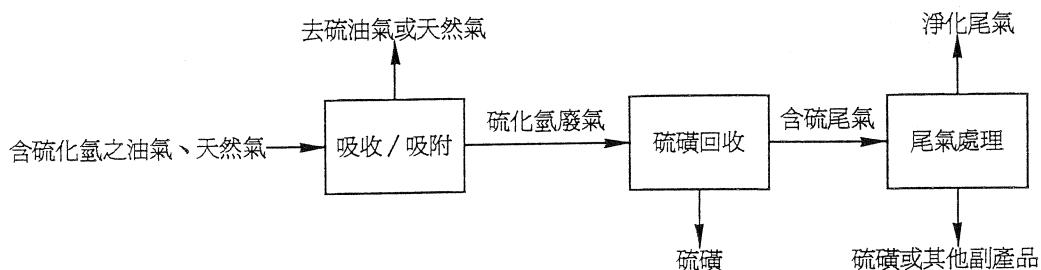


圖 1 硫化氫回收硫礦之方塊流程圖

吸收 / 吸附步驟通常以各種吸收液（物理性或化學性）或吸附劑（如活性碳、分子篩），將天然氣或油氣中較稀薄之硫化氫氣體吸收或吸附出，再由吸收液或吸附劑再生程序中取得濃度較濃的硫化氫廢氣，除了達成淨化天然氣或油料的目的外，此濃縮處理亦提高了硫化氫濃度，使得硫磺回收之反應速率增加而達到實用價值。由於濃縮處理增加投資及操作成本，所以發展價廉高效率的吸收 / 吸附方法，一直是許多研究機構努力的目標。吸收液及吸附劑種類繁多，其配合之流程亦有所不同，由於採用吸收法處理較為普遍，本文僅將介紹吸收法處理程序。

將硫化氫反應成為硫磺之硫磺回收步驟為此技術之核心，通常廢氣中尚含有其他成分，如氨 (NH_3)，二氧化碳、一氧化碳及碳氧化合物，表 4 為二個硫磺回收工場之進氣組成³，工廠 #2 之進氣更含有氰酸氣 (HCN)，碳硫類 (CDS 及 CS_2)，因此硫磺回收工場也要將這些有害毒性氣體同時分解或去除，又不影響硫磺回收效率。早年硫磺回收工場的硫磺回收率在 90% 左右，近年來由於環保壓力日增，硫磺回收率已提高至 96% 以上，甚至有些技術宣稱可達 99.5%。回收率之提高，小部分從改良硫磺回收技術著手，大部分增設尾氣處理工場直接回收硫磺或回收殘餘硫化物再送回硫磺回收工場。雖然增加的昂貴投資無實質經濟效益，但在強大的環保聲浪中，變成不可或缺。有些國家更以法令規定硫磺回收工場之整體硫磺回收率，如表 5 為美國環保署要求的陸地天然氣廠硫磺回收工場之整體硫磺回收率，其值隨工場規模之不同自 74.0% 至 99.8% 不等，而對低於 5LT/D 的小廠較寬鬆。加拿大阿伯特省 (Alberta) 能源節約委員會於 1988 年 8 月公布新的硫磺回收準則⁴，對小廠的要求比上述美國環保署之要求寬鬆，不過若以 100T/D 硫磺進料量來比較，硫磺回收率須在 98.5% 以上，又比美國嚴格了許多。

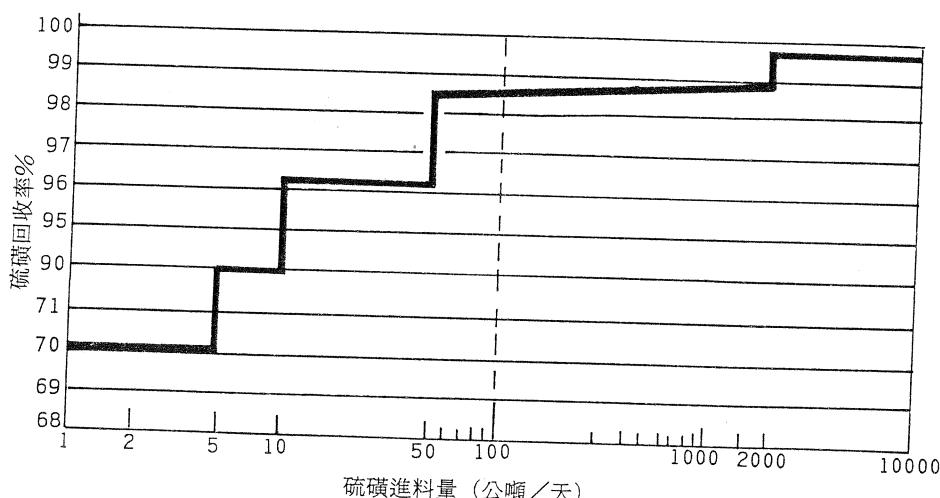


圖 2 加拿大阿伯特省要求的硫磺回收率 (1988年)⁴ (天然氣廠)

表4 不同硫礦回收工場之進氣組成³ (%)

成 分	工 場 #1		工 場 #2	
	含硫化氫酸氣	含氨酸氣	含硫化氫酸氣	含 氨 酸 氣
H ₂ S	96.4	27.2	34.1	4.5
COS	—	—	3.7	1.1
CS ₂	—	—	—	0.6
CO	0.1	—	2.5	2.3
CO ₂	2.6	—	50.2	51.2
NH ₃	—	28.0	—	13.6
HCN	—	—	2.5	20.5
N ₂	0.4	—	6.0	4.5
H ₂	0.2	—	1.0	1.1
CH ₄ +C ₂ H ₆	—	—	—	0.6
CH ₃ OH	—	—	微量	微量
HC	0.3	0.1	—	—
H ₂ O	Sat'd at 40°C, 1.8 atm	44.7	Sat'd at 40°C, 1.5 atm	Sat'd at 90°C, 1.6 atm
合 計	100.0	100.0	100.0	100.0

表5 美國環保署要求陸地天然氣廠硫礦回收工場的硫礦回收率(1985年)

進 料 中 含 硫 量	進 料 中 H ₂ S 濃 度 (mole%)									
	10		20		40		60		80	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
1,000	97.6	97.1	98.5	97.9	99.3	98.8	99.8	99.3	99.8	99.7
555	97.1	96.2	97.9	97.1	98.8	98.0	99.2	98.5	99.6	98.8
100	95.4	93.9	96.2	94.7	97.0	95.6	97.5	96.1	97.9	96.4
10	93.2	90.8	94.0	91.6	94.8	92.4	95.3	92.9	95.6	93.3
5	92.5	89.9	93.3	90.7	94.2	91.5	94.6	92.0	95.0	92.4
低於5	79.0	74.0	79.0	74.0	79.0	74.0	79.0	74.0	79.0	74.0

A : 使用新觸媒時回收率(初期要求)

B : 使用舊觸媒時回收率(長期要求)

LT/D : long tonnes/day約等於公噸 / 天

尾氣處理在1970年代以前是不需要的，慣常的設計是以焚燒爐將尾氣燃燒後逕排至大氣，其硫氧化合物濃度可能達數萬ppm（當然硫磺回收率普遍90%左右）。直至各國空氣污染防治法規問世後，尾氣處理技術才隨之上市。經過尾氣處理將硫化物去除後，再進入焚燒爐燃燒，排氣才能符合空污排放標準（我國標準參見表1）。而最近10年美加等國以整體硫磺回收率作總量管制，尾氣處理與硫磺回收更是不可分割，其對達成法定硫磺回收率佔有關鍵性地位。尾氣處理通常將硫氧化合物還原成硫化氫，與殘餘的硫化氫一併回收，直接回收硫磺或送回硫磺回收工場回收硫磺，亦有少數技術製造硫氧化合物，於本文則介紹較常見的吸收處理技術。

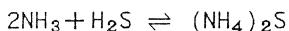
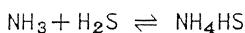
三、吸收技術

3.1 基本原理

由於伴隨硫化氫的氣體尚有二氧化碳及氮，吸收液必須具有選擇性，常見的吸收液有醇胺類(alkanolamine)液氨、鹼鹽溶液(alkaline salt solution)及水等，而以醇胺類應用最為普遍。因為吸收性佳，極適合處理僅含有硫化氫及二氧化碳兩種雜質之天然氣、油料、及合成氣。市場上有許多商業化醇胺類吸收液，除了主成分(MEA, DEA, TEA等)之外，尚有不對外公開的特殊添加劑，如腐蝕抑制劑，泡沫消除劑及活化劑等。表6為部份廠商公開發表的醇胺吸收液物理性質，其中MEA為乙醇胺(monoethanolamine)，DEA為二乙醇胺(diethanolamine)，TEA為三乙醇胺(triethanolamine)，MDEA為甲基二乙醇胺(methyldiethanolamine)，DIPA為二異丙醇胺(diisopropanolamine)，DGA為二乙二醇胺(diglycolamine)。醇胺類吸收液與二硫化碳(CS₂)，氯酸氣(HCN)及有機酸等會形成無法再生化合物，因此無法使用，此時必須使用液氨。使用乙醇胺(MEA)，吸收硫化氫之反應式如下：



而液氨吸收硫化氫之反應式為：



若尚有其他氣體（如二氧化碳、水蒸汽等）存在，則多項複雜反應式並列，再生程序逆反應行之。圖3為使用MEA之基本流程⁵，各廠商針對各種應用對象發展出特殊配方的吸收液，吸收或再生塔的獨創設計、以及改良式流程等。

3.2 主要技術擁有者

表7 綜合整理全世界吸收技術之主要技術擁有者(Licensor)及其最近實績^{5,6,7}在此

22種技術中，有10種採用醇胺類吸收液，其中以 Union Carbide 公司的 Amine guard (375座以上) 及 Shell 公司的 ADIP (370座以上) 為建廠數目最多的技術，國內中油公司亦有多座此類工場在操作中，由國外技術擁有者提供流程設計(process design)及基本工程設計(basic engineering design)，而國內中鼎工程公司負責細部工程設計(detailed engineering design)。其他，例如 DEsulf 及 DIAMOX 2項技術使用液氯作吸收液，Benfield、Catacarb、Giammarco-Vetrocoke 及 Potash Vacuum 等技術使用碳酸鹽溶液，Chemsweet 技術使用醋酸鋅(zinc acetate)溶液，Purisol 技術使用 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)特殊吸收液，Rectisol 技術使用甲醇(methanol)、Selexol 技術使用二甲基乙醚(dimethylether)或聚乙烯乙二醇(polyethyleneglycol)。比較特別的是 Sulfa-Treat 技術，使用乾式含鐵之吸收材料，採批式操作，適合小型工場⁸，此外尚有許多技術如 Estasolvan、MCA、Sepasolv MPE 等以及薄膜分離技術(membrane separation)，種類及內容繁雜，本文不作介紹，有興趣讀者可自行參考相關資料^{5,6,7}，或向技術擁有廠商洽詢。至於吸收與硫礦回收一併完成的技術，如 Streford 技術，將在第四章介紹。各種技術均有其應用的合適範圍及限制，實際選擇技術時必須先充分了解，完成初步篩選，才能進一步分析比較經濟效益。

表 6 部分醇胺吸收液之物理性質⁵

性 質	MEA*	DEA*	TEA*	MDEA*	DIPA*	DGA**
分子量	61.09	105.14	149.19	119.17	133.19	105.14
比重(22/20°C)	1.0179	1.0919 30/20°C	1.1258	1.0418	0.9890 45/20°C	1.0550
沸點(°C)						
760mmHg	171	decomp.	360	247.2	248.7	221
50mmHg	100	187	244	164	167	—
10mmHg	69	150	208	128	133	—
蒸氣壓(mmHg)						
20°C	0.36	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
凝固點(°C)	10.5	28.0	21.2	-21.0	42	-9.5
水中溶解度 (%wt, 20°C)	Complete	96.4	Complete	Complete	87	Complete
黏度						
cps(20°C)	24.1	380(30°C)	1,013	101	198(45°C)	26(24°C)
汽化熱						
Btu/lb, 1atm	355	288(23mm) (168.5°C)	230	223	184.5	219.1
單價(\$/lb)	0.47	0.48	0.49	0.97	0.44	0.68

*: Union Carbide Chemicals 公司資料

**: Texaco Chemical 公司資料

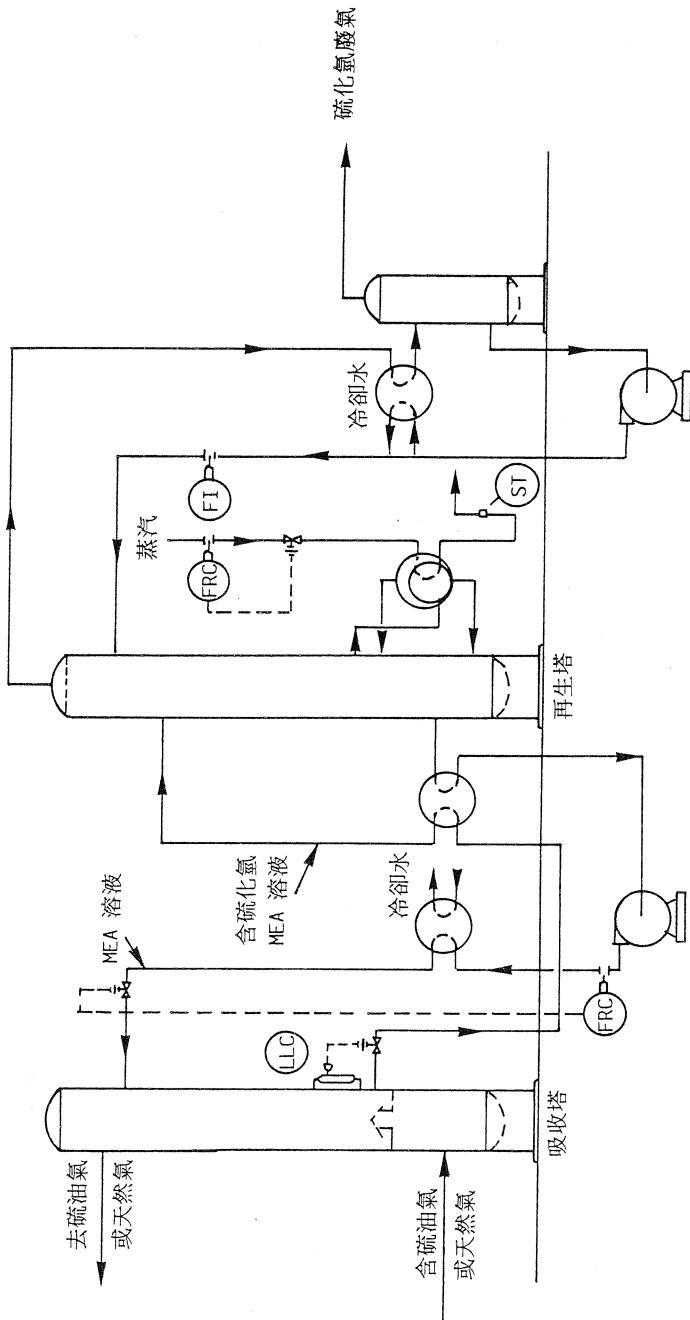


圖 3 MEA 吸收硫化氫基本流程⁵

表7 硫化氫吸收主要技術擁有者^{5,6,7}

技 術 商 業 名 稱	主要吸收液	實績座數*	技 術 擁 有 者
Activated MDEA	MDEA	30	BASF AG
ADIP	DIPA	>370	Shell Development Co., and Shell Internationale Research Mij.B.V.
Amine guard	Amine	>375	Union Carbide Corp.
Amisol	MEA/DEA	4	Lurgi GmbH
Benfield	Carbonate	>600	UOP
Catacarb	Carbonate	>100	Eickmeyer & Associates
Chemsweet	Zinc Acetate	150	C-E Natco
DEsulf H ₂ S removal	Ammonia	1	Didier Engineering GmbH
DIAMOX	Ammonia	6	Mitsubishi Chemical Industries and Mitsubishi Kakoki Kaisha
FLEXSORB absorbents	Amine	> 30	Exxon Research & Engineering
Eoonamine	DGA	> 30	Fluor Engineers, Inc.
Giammarco-Vetrocoke	Carbonate	>200	Giammarco
Optisol	Amine	6	C-E Natco
Potash Vacuun process	Carbonate	> 20	Krupp Koppers GmbH GKT Gesellschaft fur Kohle- Technologie mbH
Purisol	NMP	5	Lurgi GmbH
Rectisol	Methanol	> 70	Lurgi GmbH and Linde AG
Ryan/Holmes	?	9	Koch Process System Inc.
Selexol	Dimethylether/ Polyethyleneglycol	> 40	Norton Chemical Process Products Co.
SNEA(P)-MDEA	MDEA	12	Societe Nationale Elf Aquitaine (Production)
SNEA(P)-DEA low energy	DEA	> 65	Societe Nationale Elf Aquitaine (Production)
SulfaTreat	-	150	Gas Sweetener Associates, Inc.
SULFINOL	DIPA	>180	Shell Development Co.and Shell Internationle Research Mij. B.V.

? : 資料不足

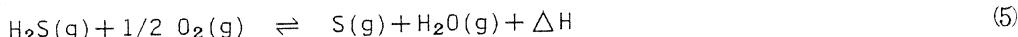
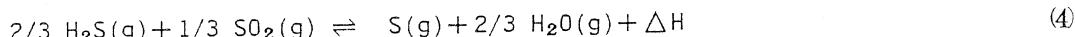
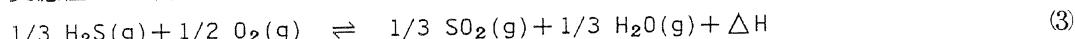
*: 至1991年底止

四、硫礦回收技術

硫礦回收技術分為乾式及濕式流程兩種，乾式以Claus 製程為代表（其他尚有氧化鐵及活性碳法等），濕式以還原氧化(redox) 製程為代表，均將硫化氫與氧反應產生硫礦與水，並回收硫礦再利用。只是前者在氣相中進行，後者在溶液中進行，故有乾式及濕式之分。當然，使用的觸媒亦大不相同。乾式適合大型工場，根據統計資料得知⁹，1990年全世界自石油及天然氣中回收硫礦之工場設計產能共約99,600公噸／日，使用乾式Claus 製程佔90%以上。濕式製程由於操作成本較貴，作為主要硫礦回收工場以小型工場居多，且大都在採礦治煉業。將濕式製程作為次要工場，來處理由乾式製程排放的低濃度硫化氫尾氣，應用實例反而較多。以處理氣體量為衡量標準，許多這些濕式工場均為大型工場，然而其硫礦回收量卻很少，因為是處理殘餘的硫化氫尾氣，濕式製程之應用範圍極廣，操作彈性度大。以下分別介紹乾式及濕式硫礦回收技術。

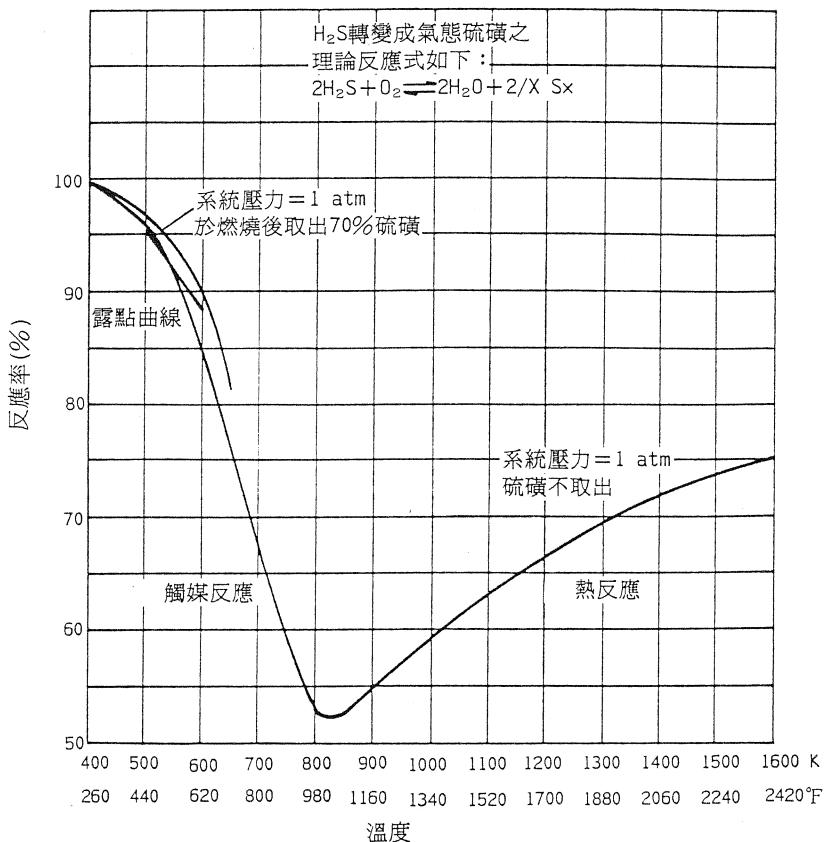
4.1 乾式硫礦回收技術

在嚴格控制氧氣量之下，將一部分硫化氫先燃燒生成二氧化硫，再與剩餘之硫化氫反應產生硫礦，以下列二段反應為主，此外尚有副反應達10種以上。



此原理為Claus 氏在1883年首次在英國取得專利，繼由Chance氏取得類似專利，故稱Claus 法或Chance法。反應式(3)及(4)在常溫時反應速率極低無實用價值，唯有昇高溫度並藉觸媒，才能加速反應速率得到良好反應率。通常先藉反應爐(muffle furnace)，進行燃燒以昇溫至1,100~1,650°C促成反應產生硫礦⁵。由於反應釋出熱量，必須立即冷卻。此部分為熱處理區，約能回收60~70%硫礦。經過回收硫礦後，未反應的氣體再加熱昇溫，再以氧化鋁觸媒協助回收更多的硫礦，此部分為觸媒處理區，反應率可達80~90%。增加觸媒反應器數目，可以增加回收率。通常二段式觸媒反應器可以使全部反應率達到94~95%，三段式則可達到96~97%。圖4為理想狀況下，硫化氫轉化成氣態硫之平衡反應率與溫度之關係，顯示溫度對熱處理及觸媒處理有截然不同的影響。反應式(3)，(4)及(5)互成平衡狀況，雖然以冷凝方式不斷將產生的氣態硫取出，有利於反應朝右方進行。可是為了避免水蒸汽凝結而造成嚴重的腐蝕損壞，冷凝溫度必須保持在露點之上，所以反應率受到限制。

此外，由於副反應產生二硫化碳(CS_2)及硫氧化碳(COS)等，使得硫礦回收率又低於反應率。通常未加改良或未設尾氣處理系統的傳統式Claus 工場，其硫礦回收率能夠達到94%即屬極佳設計。近年來改良式設計及流程，以及尾氣處理之增設，可以使全部硫礦回收率提高至99.8%以上（見表5）。回收的硫礦純度在99.5%（重量比）左右，含有部份雜質（如水份、有機及無機物、殘餘硫化氫等），故售價比礦硫礦便宜20~30%（見表3）。

圖 4 硫化氫反應成氣態硫之理論平衡反應率⁵

4.1.2 典型流程

圖 5 為傳統式 Claus 之典型流程，採用二段式反應器，全部硫磺回收率為 92%，熱處理部分回收了 60%。其採用焚燒爐處理尾氣，所以煙囪排放的 SO₂ 濃度高達 10,000~30,000 ppm。這個早期的設計如今已經完全不能符合環保法規之要求（參見表 1，表 5 及圖 2），不過可以作參考，幫助讀者了解 Claus 製程。

4.1.3 主要技術擁有者

由於傳統式 Claus 流程實際已無市場價值，許多改良式流程不斷發展出來以增加硫磺回收率。表 8 列出了 16 種市場上主要的技術及其擁有者，其中以 Amoco 公司及 Parsons 公司兩家的技術佔了市場的大部份，各有 370 及 300 座以上的工場實績。在國內，中鼎公司為 Amoco 公司授權之技術移轉者，曾獨力自流程設計至基本及細部工程設計，為中油公司設計完成了 4 座硫磺回收工場（見表 9）。而中油公司則擁有使用 Amoco、Parsons 及 JGC 等技術的多座硫磺回收工場，總設計產量在每日 1,000 噸硫磺以上。圖 6 為 Amoco 技術的典型流程圖，與圖 5 之傳統式流程比較似乎無特別之處，但是硫磺回收率可達 98%⁵，其關鍵在於設備設計改良，新型觸媒及先進的控制系統等。

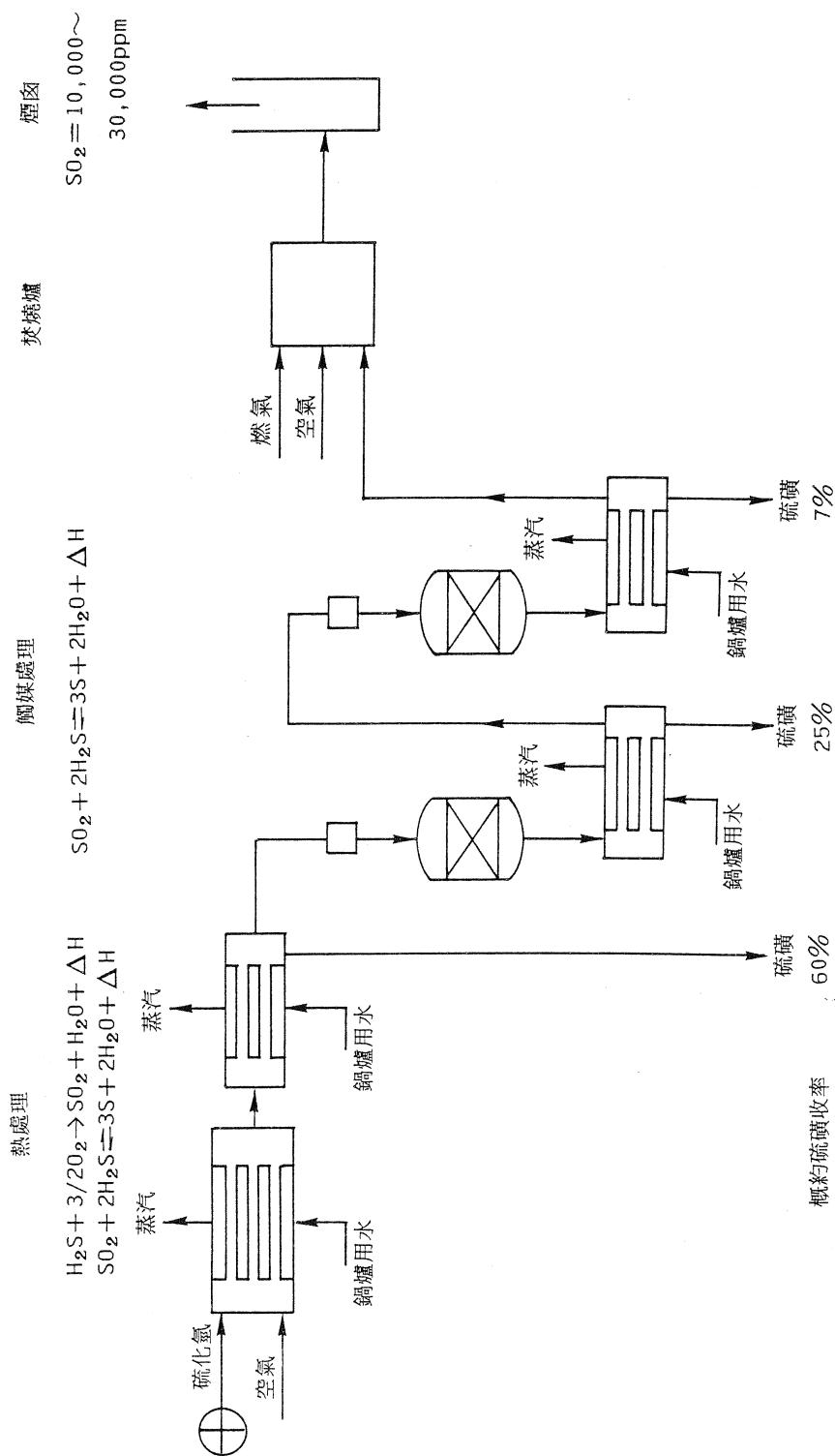


圖 5 早期傳統式二段觸媒反應器之典型Claus流程 5

表 8 乾式硫礦回收技術主要技術擁有者^{5,6,7,10}

技術商業名稱	實績座數*	技術擁有者
< Claus或改良Claus法>		
Ammon-Ex	1	TPA, Inc. and Big Three Industrial Gas
Amoco Sulfur Recovery	>370	Amoco Corp.
Catasulf	1	BASF AG
Claus Plus (to 100% O ₂)	?	HTPA, Inc. and Big Three Industrial Gas
Claus Oxygen-based Process Expansion (COPE)	6	Air Products & Chemicals, Inc. and Goar, Allison & Associates, Inc.
MTE	?	H ? (Canada)
Oxygen Enrichment (to 28% O ₂)	?	HTPA, Inc. and Big Three Industrial Gas
Oxygen Injection (to 50% O ₂)	11	TPA, Inc. and Big Three Industrial Gas
Parsons Claus Sulfur Recovery	>300	R.M. Parsons Co.
Staged Combustion (to 80% O ₂)	?	HTPA, Inc. and Big Three Industrial Gas
Selectox and Recycle Selectox	> 10	Unocal Science and Technology Division, and R.M. Parsons Co.
SNEA(P) Sulfur Recovery	33	Societe Nationale Elf Aquitaine (Production)
SRU	31	JGC Corp.
SULFRETURN	?	HTPA, Inc. and Big Three Industrial Gas
SuperClaus	18	Comprimo B.V.
Sure	1	British Oxygen Corp. and R.M.Parsons

? : 資料不足

*: 至1991年底

為了符合愈來愈嚴格的環保標準，以最經濟的方法來提高硫礦回收率為近年來技術改進的熱門課題。其中以富氧法(Oxygen-enrichment)及新型觸媒為最多，表 8 中TPA公司的Claus Plus、Oxygen Enrichment、Oxygen Injection、Staged Combustion，以及Air Products & Chemicals公司的COPE等技術，都是採用富氧法，COPE技術曾得到美國1987年Kirkpatrick化工成就獎¹¹。表 8 中BASF公司的Catasulf，Unocal公司的Selectox，及Comprimo公司的Super Claus 等技術則採用新發展的觸媒。Super Claus 技術宣稱其觸媒具選擇性可克服前述Claus 反應平衡的限制，使硫礦回收率提昇至99%。若再增設氫化反應器(hydrogenation reactor)，硫礦回收率更可高達99.5%，所以不需要額外的尾氣處理系統^{4,12}。日本JGC 公司的SRU 技術則對熱處理部分的muffle furnace及分流燃燒控制系統等有獨創設計，能抑制三氧化硫(SO₃)的產生及氮氣的轉變，可以延長觸媒使用壽命及促進下游尾氣處理系統之效率⁷。國內中油公司擁有數座採用JGC 技術之工場在操作中(見表 9)。於加拿大發展中的MTE 技術使用完全創新的概念，採用觸媒流體化床的設計，以減少反應器數目及體積，並降低觸媒耗用量¹³，惟尚未見商業化實績。

表 9 中鼎工程公司參與硫礦回收工場設計及建造實績表*

業主	工場	地點	設計產能(MTD)	技術	工作範圍	完工日期
中國石油公司 高雄煉油廠	K-#8 SRU	大林蒲	200	JGC(SRU)	ED+C	建造中
泰國石油公司	Siracha Refinery	泰國	30	Comprimo	ED+C	1989
中國石油公司 桃園煉油廠	T-#4 SRU	桃園	90	JGC(SRU)	ED+C	1989
中國石油公司 高雄煉油廠	K-#7 SRU	左營	250	JGC(SRU)	ED+C	1989
中國石油公司 桃園煉油廠	T-#3 SRU	桃園	200	Amoco	EP+EB+ED	1985
中國石油公司 高雄煉油廠	K-#6 SRU	大林蒲	200	Amoco	EP+EB+ED	1985
中國石油公司 高雄煉油廠	K-#5 SRU	左營	200	Amoco	EP+EB+ED	1985
中國石油公司 桃園煉油廠	T-#2 RU	桃園	120	Amoco	EP+EB+ED	1983
中國石油公司 高雄煉油廠	K-#4 SRU	左營	117	Amoco	ED	1983
中國石油公司 高雄煉油廠	K-#3 SRU	林園	45	Parsons	ED	1983
中國石油公司 高雄煉油廠 (已停工)	K-#2 SRU	左營	45	Parsons	ED	1978
中國石油公司 桃園煉油廠 (已拆除)	T-#1 SRU	桃園	35	Parsons	ED	1976
中國石油公司 高雄煉油廠 (已拆除)	K-#1 S	左營	45	Parsons	ED	1974

EP：流程設計

ED：細部工程設計

*: 至1991年止

ER：基本工程設計

C：建造施工

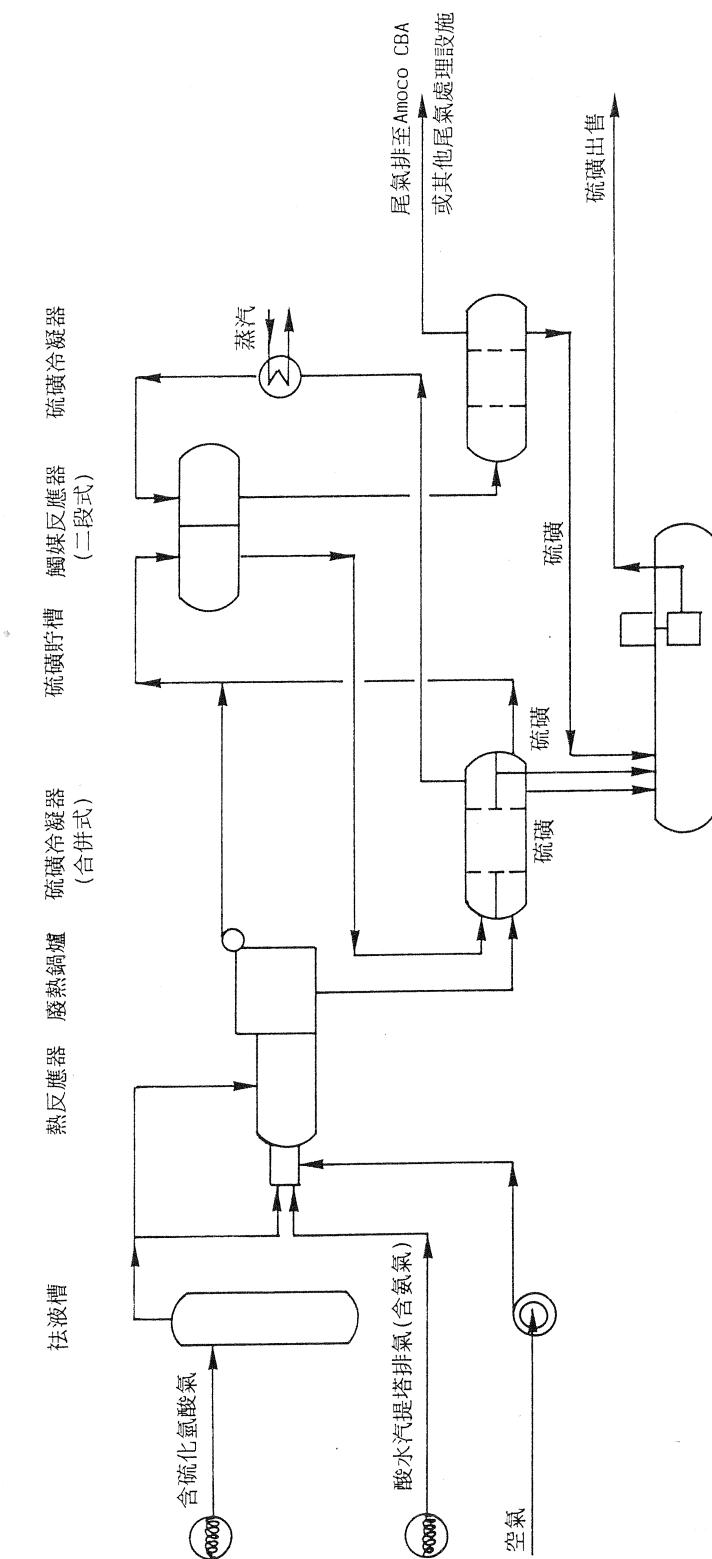


圖 6 Amoco 硫磺回收技術之典型流程⁶

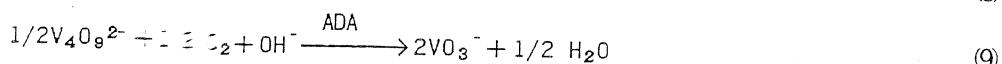
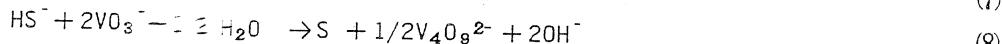
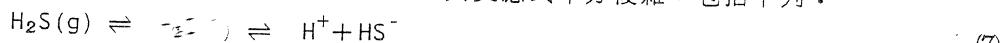
4.2 濕式硫礦回收技術

4.2.1 基本原理

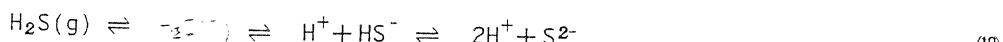
濕式法顧名思義在液相中回收硫礦，此法係以各種觸媒溶液來吸收硫化氫，再通入氧氣而產生固態硫礦，並同時再生觸媒。固態硫礦懸浮於溶液中，以過濾或離心方式收集。濕式法以還原氧化(Redox) 法為代表，其基本反應式與(5)相同，只是產生固態硫礦及水：



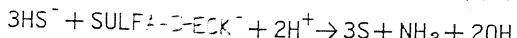
Redox 法使用的最主要分鉻(vanadium)系及鐵系兩種，另外有些技術加入quinone，其實觸媒溶液中除了觸媒，尚有碳酸鹽，thiocyanate, sulfonate, ADA (anthraquinone disulfonic acid) 等多類添加物，詳細配方為各家技術機密。第一個的Redox 法商業化流程是由North Western Gas Board 於1959年推出的Stretford 技術，採用溶有鉻鹽的碳酸鈉及次碳酸氮鈉溶液，並加入ADA。其反應式十分複雜，包括下列：



ADA 的作用在氧化鉻觸媒。Redox 法中亦有以氧化鐵(Fe_2O_3) 鹽作為觸媒，其反應式為：

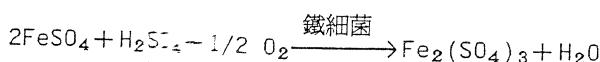
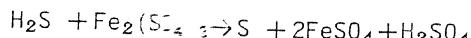


EDTA(ethylene-diamine-tetraacetic acid)常使用作螯合劑(chelating agent)。此外亦有使用Thioarsenate ($\text{Na}_4\text{As}_2\text{S}_5\text{O}_2$ 或 KH_2AsO_3) 溶液、氰化鐵(Iron Cyanide) 溶液， Na_2FeO_4 溶液等。美國Exxon Chemical公司發展的SULFA-CHECK處理液，則產生硫及氮¹⁴：



中間產品有亞硫酸及硫酸鹽等，副產物為氮及氮氧化物，其他尚有污泥廢棄物產生，處理液無法循環使用，需連續補充。日本有家公司使用硫酸鐵溶液回收硫礦，再以好氧性鐵細菌再生硫酸溶液供循環使用，十分富創意且免去再生時使用昂貴的ADA,EDTA 等藥劑，降低了操作成本¹⁵。

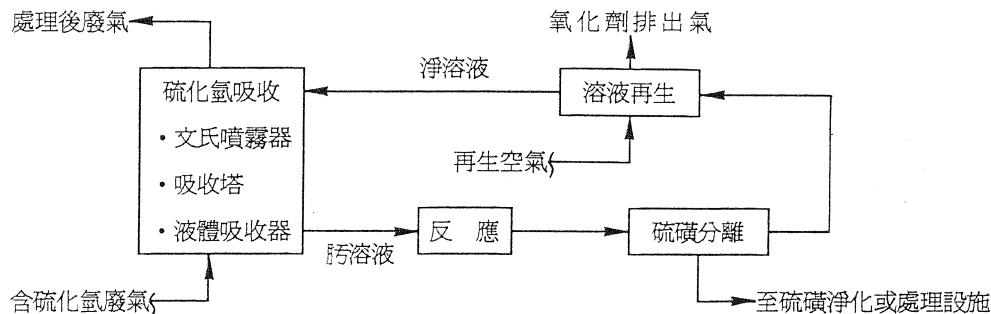
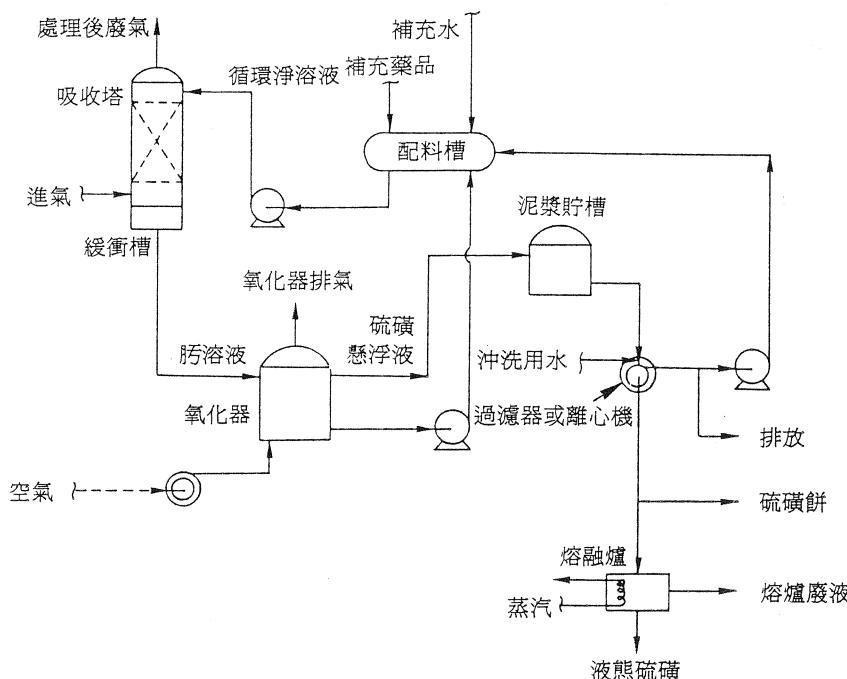
其反應式為：



4.2.2 典型流程

以Redox 為代表，其方塊流程圖如圖 7¹⁶，以Strefford 技術為例，圖 8 為其簡化流程圖¹⁷。其流程主要四大部分：硫化氫吸收、反應、硫礦分離及溶液再生等。視技術

特性，有些將後者三部分合而為一（如圖8所示），或次序改變。此流程已經涵蓋了圖1所示硫化氫回收硫礦的三個主要步驟，因此是一種直接而有效的技術。由於操作成本（包括溶液補充及能源消耗）較貴，以往大多應用在小型工場及乾式Claus法尾氣處理工場。近年來，日趨嚴格的空污排放管制標準使得尾氣處理工場之投資驟增。若將經濟效益評估的範圍擴大至全部硫礦回收的三步驟（圖1），採用濕式法可以兼顧前後處理等步驟，其成本在大型工場可能反而比乾式Claus法更便宜。另外，唯有濕式法才能處理中高壓廢氣，而乾式法受限於燃燒爐設計，僅能處理低壓廢氣。前述日本公司發展的生物法流程如圖9，可以處理高濃度硫化氫廢氣（濃度70%）¹⁵，硫礦產量估計約每日5公噸，適合小型工場。

圖7 Redox濕式硫礦回收法之方塊流程圖¹⁶圖8 Streford硫礦回收簡化流程圖¹⁷

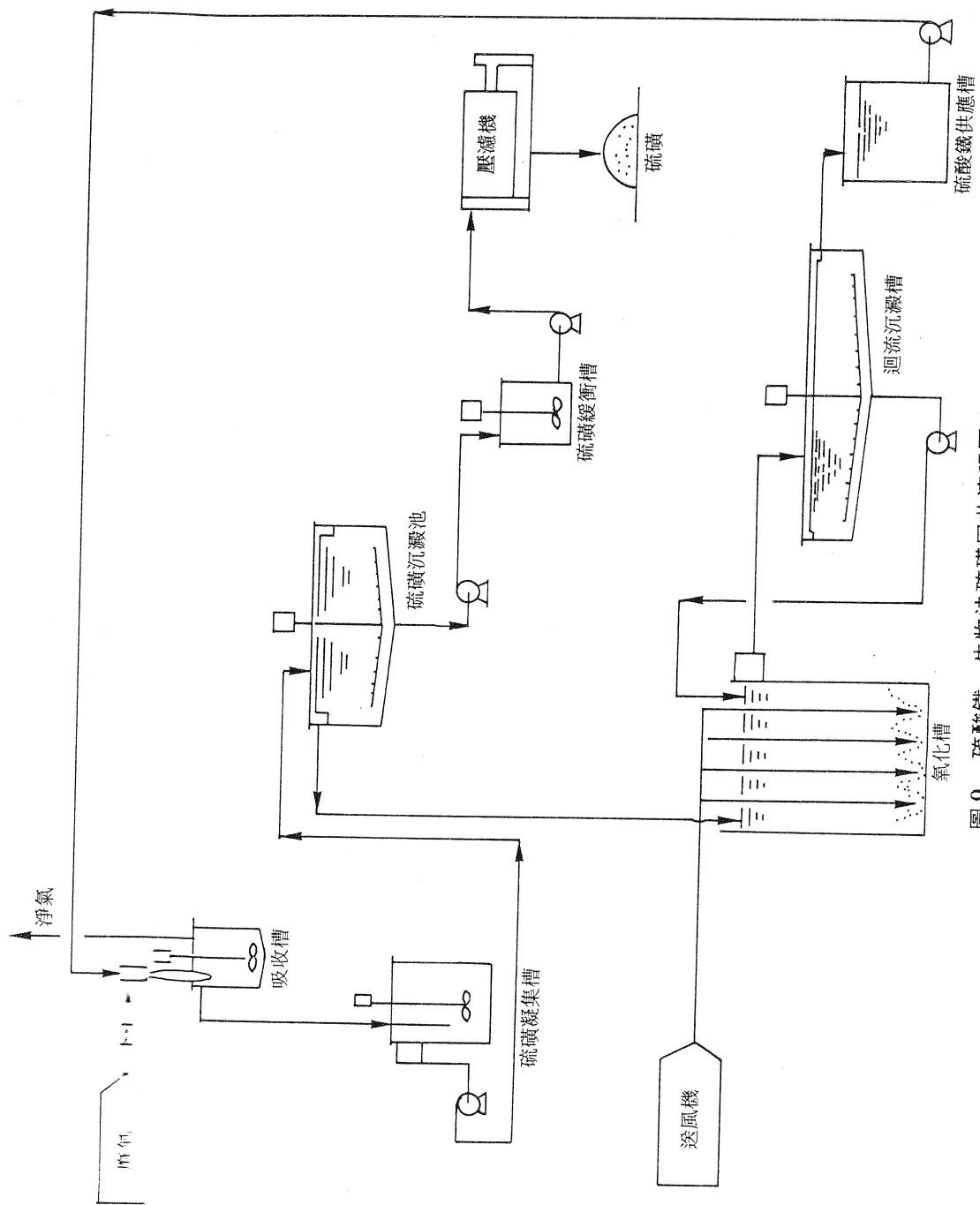


圖 9 硫酸鐵—生物法硫礦回收流程圖

4.2.3 主要技術擁有者

表10列出11種技術，其中Stretford 技術已經是公開化，無專利權的保護，許多公司均會設計。根據報導，1989年歐美有 120座以上的Stretford 工場運轉中，而中國大陸更可能有數百座之多¹⁶。Sulfolion及Unisulf技術都是在1985年才上市的。而Lo-Cat 技術由ARI Technologies公司在1970年代末期推出，有近 160座的實績，近年來更發展出Autocirculation Lo-Cat技術，以自動循環的設計來降低操作成本。至於SulFerox技術，是由Shell及Dow Chemical 公司在1987年發展出來。Hiperion,Sulfint及SOLCLAUS 技術公開資料不足，可能僅有數座或示範工廠的實績。SOLCLAUS使用特殊二醇醚溶劑，並以燃燒爐製造二氧化硫溶於此溶劑中，與硫化氫反應而產生硫礦，此技術將乾式Claus 法改變成濕式Claus 法，不同於一般濕式法¹⁸，惟迄今尚未見到商業化技術。

表10 濕式硫礦回收技術主要技術擁有者^{5,6,7,16}

技術 商業名稱	實績座數**	技術擁有人
鉻系觸媒法		
Stretford	>150*	British Gas PLC
Stretford	20	Pritchard
Stretford	>20	P.M. Parsons Co.
Sulfolin	6*	Linde AG
Unisulf	4*	Le Gaz Integral Entrepr.
鐵系觸媒法		
Autocirculation Lo-Cat H ₂ S Oxidation	28*	ARI Technologies, Inc.
Lo-Cat H ₂ S Oxidation	159	ARI Technologies, Inc.
Hiperion	1	Ultrasystems
SulFerox	29*	Shell Oil Co., Shell Internationale Research Mij. B.V., and GAS/SPEC Tech. Group of Dow Chemical.
Sulfint	2?	Le Gaz Integral Entreprise
有機系觸媒法		
SOLCLAUS	?	TOTAL Compagnie Francaise de Raffinage

? : 資料不足

* : 包括尾氣處理工場

** : 至1991年底

五、尾氣處理技術

尾氣處理技術主要針對乾式硫礦回收技術（以Claus 法為代表）之處理效率先天上限制（目前一般在95~97%左右），為了符合環保法規而發展出來的。經過尾氣處理，全部處理效率可以提高至98%以上。由於尾氣中的氣體種類多，有硫化氫、硫氧化合物

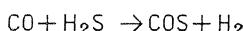
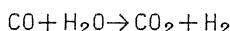
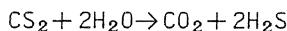
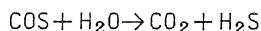
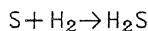
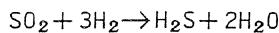
(SO_2 、 COS 、 CS_2)、硫礦氣，碳氧化合物(CO 及 CO_2)，氫氣、氧氣、氮氣及水汽等，因此處理技術種類繁多，而前述濕式硫礦回收技術亦可應用於尾氣處理，於此章不再重覆介紹。

5.1 基本原理

尾氣處理技術種類繁多，如前述Stretford 技術等以回收硫礦方式處理尾氣；有些則將硫氧化合物轉變成硫化氫，再回收自行製造或送至上游硫礦回收工場製造硫礦；有些反而將硫化氫轉變成二氧化硫，再將之回收送至上游硫礦回收工場作中間進料，茲說明後兩項之基本原理。

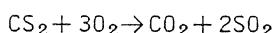
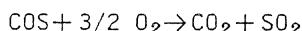
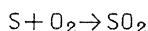
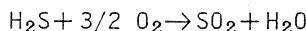
5.1.1 氢化還原反應 (Hydrogenation)

以觸媒進行氫化還原反應，將含硫化合物還原成硫化氫，其反應為：



5.1.2 氧化或焚化反應

利用燃燒或觸媒焚化，將含硫化合物氧化成二氧化硫，其反應為：



不論產生 H_2S 或 SO_2 ，最後仍須將其由尾氣中去除，採用的方法大都類似於第三章中介紹的吸收技術，不在此重覆。

5.2 典型流程

雖然技術種類繁多，其處理流程可以簡單以圖10的方塊流程圖表示之。各種技術使用觸媒不同，吸收濃縮方式及流程亦不同。以最普遍的SCOT技術為例，其簡化流程圖如圖11。其使用鈷-鉬(Cobalt-molybdenum) 觸媒在 300°C 進行氫化還原反應產生硫化氫，先以冷卻塔並去除水份，最後再以醇胺吸收液吸收濃縮硫化氫。淨化後的尾氣送至焚燒爐，濃縮的硫化氫則送回硫礦回收工場(claus unit)。表11為典型的SCOT處理效果¹⁹，硫礦回收率94%的硫礦回收工場，其尾氣含有8,500ppm硫化氫，4,200ppm二氧化硫，500ppm硫礦氣，500ppmCOS 及 400ppm CS_2 。若直接送至焚燒爐，不符合空氣污染管制標準。經過SCOT處理後，淨化尾氣中硫化氫濃度降至300ppm，COS 降至10ppm， CS_2 降至

1ppm，再送至焚燒爐焚燒後的排氣則僅有10ppm 以下的硫化氫，200ppm的二氧化硫。以上為20年前（1973年）公布的處理效果，最近改良的SCOT技術能將淨化尾氣中的硫化氫濃度降至50ppm 以下，因此焚燒後排氣的品質更好，推算二氧化硫濃度可能在 50ppm以下。

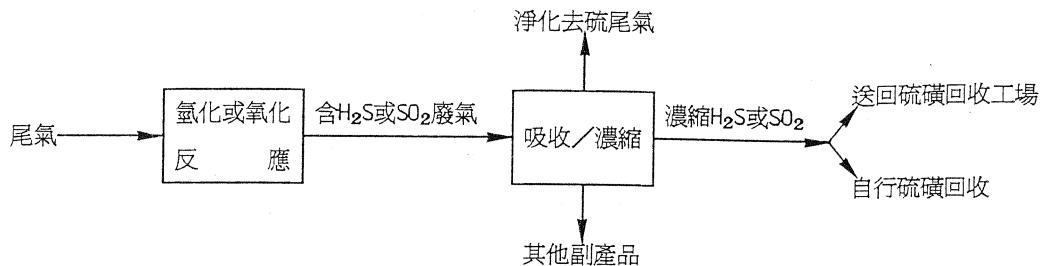


圖10 尾氣處理方塊流程圖

表11 SCOT尾氣處理典型氣體成份¹⁹

成份(vol%)	硫礦回收工場		經SCOT淨化後尾氣	淨化尾氣焚燒後排氣
	進氣	尾氣*		
H ₂ S	89.9	0.85	300ppm	<10ppm
SO ₂	—	0.42	—	200ppm
S ₈	—	0.05	—	—
COS	—	0.05	10ppm	—
CS ₂	—	0.04	1ppm	—
CO	—	0.22	—	—
CO ₂	4.6	2.37	3.05	4.42
HC	0.5	—	—	—
H ₂	—	1.60	0.96	—
H ₂ O	5.0	33.10	7.00	9.84
N ₂	—	61.30	88.96	83.94
O ₂	—	—	—	1.78
合計	100.0	100.00	100.00	100.00
氣體摩爾比	1	3.0	2.2	3.5

*：硫礦回收率94%時之情形

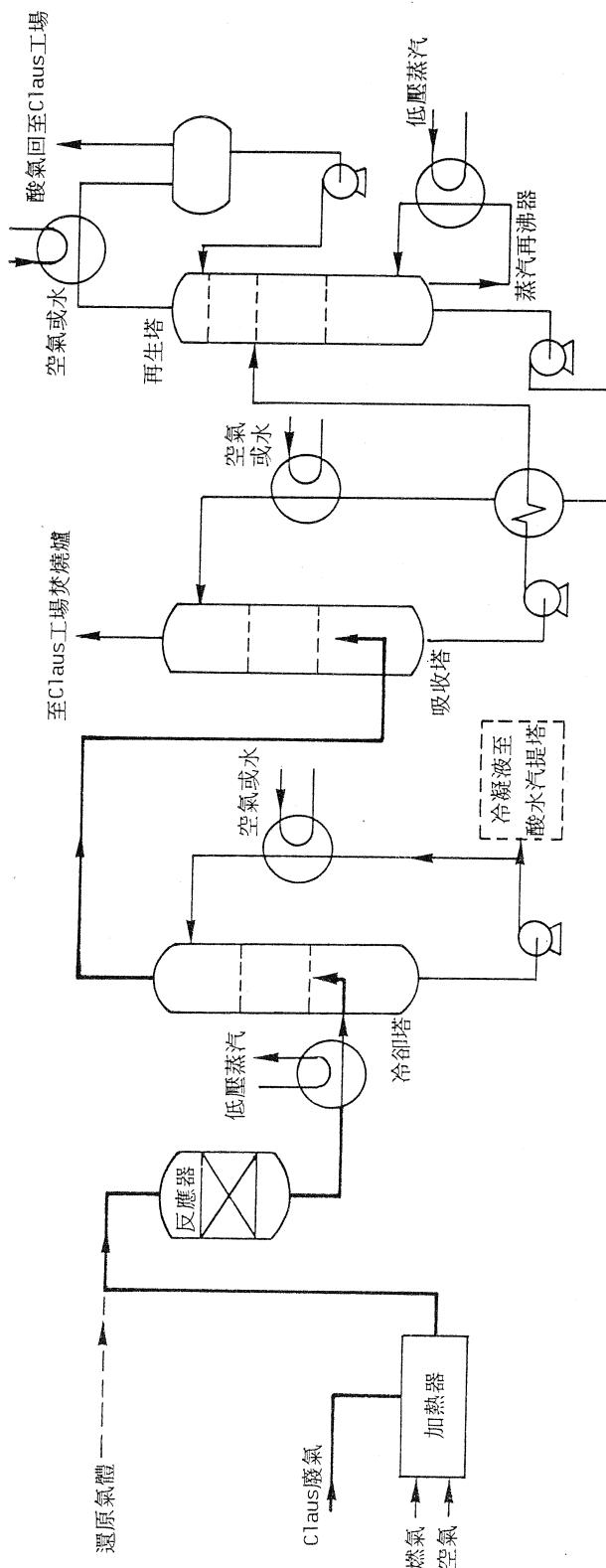


圖 11 SCOT尾氣處理典型流程圖 5

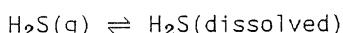
5.3 主要技術擁有者

表12共計列出了28種尾氣處理技術，其中9種為濕式流程，如Stretford、LO-Cat、Sulferox等技術在第四章曾介紹過，亦可以處理尾氣。除此之外，Shell公司的SCOT技術及Unocal/Parsons公司的BSR技術實績較多，各有130座及60座左右。BSR技術綜合氫化還原及Stretford回收硫磺兩種技術，將尾氣中的硫化物轉化成硫磺而加以回收。國內中油公司擁有數座SCOT及BSR尾氣處理工場，中鼎公司曾提供細部工程設計及建造管理等技術服務。Mobil Oil公司的Modop技術於流程前半段類似SCOT技術，但是於後半段採用氧化鈦觸媒在160°C將硫化氫轉變成硫磺而回收²⁰，與Claus法非常相似。另外，尾氣觸媒焚化技術有3種，都是用於取代燃燒爐，其中以ARI Technologies公司實績最多，請參見表13。

六、硫磺除氣技術

由硫化氫回收的硫磺，尤其是乾式Claus法產生的液態硫磺中，含有5~700ppm(wt)的硫化氫，一般平均濃度在250~300ppm(wt)間。當運輸時，硫化氫自硫磺中逸散出來而累積於貯槽或槽車上方，濃度累增至70ppm(wt)時到達毒性限度，至600ppm(wt)時則可致人於死，而到達3.5%(vol)及150°C時，在空氣中已達到爆炸界限。因此，為了安全理由必須將硫磺中的硫化氫祛除。

硫化氫以2種方式存在於液體硫磺中：溶解及聚合(H_2S_x 聚合物)，圖12說明硫化氫於硫磺之溶解度隨著溫度昇高而增加，與一般氣體在液體溶解度的特性相反，主要原因在於 H_2S_x 聚合物的形成隨著溫度昇高而迅速增加。因此當回收的熱硫磺冷卻後，硫化氫就慢慢逸散出來。欲將硫化氫從硫磺中祛除，需將 H_2S_x 聚合物分解並將溶解的 H_2S 由液體中驅出，使用的方法有觸媒法、攪拌法及氣體吹提法等，均促使下列反應產生逆向反應。



主要的硫磺除氣技術有5家，如表14所列。以SNEA(P)公司的觸媒除氣技術實績最多，有100家以上。Texasgulf技術於1974及1975年取得美國專利，但是迄今未見公開的商業化資料。

七、結語

硫磺回收技術之應用已有50年以上的歷史，早年因環保法規寬鬆，硫磺售價較高，自硫化氫廢氣回收硫磺出售有不錯的利潤，而硫磺回收率維持在90~94%之間，最為經濟。近20年來環保法規加嚴，對排氣中硫化物濃度嚴格管制，硫磺回收工場不得不增建

表12 尾氣處理技術主要技術擁有者^{5,6,7,16,20}

技術商業名稱	實績座數**	技術擁有者
吸收法		
Cold Bed Adsorption(CBA)	16	Amoco Corp.
Extremely Low Sulfur Emission(ELSE)	?	Amoco Corp.
MERC	?	Delta Engineering
Sulfreen	45	Societe Nationale Elf Aquitaine, and Lurgi GmbH
Sulfur-H ₂ S Removal by Activated Carbon	?	Chemengineering Co.,Ltd.
Ultra Low Temperature Reaction Adsorption (ULTRA)	?	Amoco Corp.
濕式法		
Ammonium Thiosulfate(ATS)	1	Pritchard and Coastal States
Autocirculation Lo-Cat H ₂ S Oxidation	28*	ARI Technologies, Inc.
Clauspol 1500	39	Institute Francais du Petrole
Clintox	3	Linde AG
Citrate	?	Pritchard/Pfizer
Hiperion	1	Ultrasystems
Lo-Cat H ₂ S Oxidation	159*	ARI Technologies, Inc.
Stretford	>150*	British Gas Co.PLC
Stretford	> 20*	R.M. Parsons Co.
Solinox	3	Linde AG
Sulfint	2?	Le Gaz Integral Entreprise
Sulfolin	6*	Linde AG
SulFerox	29*	Shell Oil co.,Shell Internationale Research Mij B.V.,and GAS/SPEC Technology Group of Dow Chemical, USA
Uhisulf	4*	Le Gaz Integral Entreprise
乾濕合併法		
Beavon Sulfur Removal(BSR)	60	Unocal Science and Technology Division, and R.M. Parsons Co.
BSR/MDEA	20	Ditto
BSR/Selectox	2	Ditto
Modop	2	Mobil Oil Corp.
Resulf	10	TPA, Inc.
Resulf-10	1	TPA, Inc.
Shell Claus Offgas Treating(SCOT)	130	Shell Internationale Petroleum Mij B.V. and Shell Development
Sulften	2	Union Carbide Corp. and Ford, Bacon & Davis

? : 資料不足

* : 包括硫磺回收工場

** : 至1991年底

尾氣處理工場及除氣裝置等，將硫礦回收率提高至98%，甚至99%以上。如此龐大的額外投資及增加的操作成本，再加上硫礦售價低迷，自硫化氫廢氣回收硫礦出售，可能不但無利可圖反而虧本。可是硫化氫廢氣具強烈毒性，各國空氣污染防治法規均嚴格禁止任意排放或焚燒，硫礦回收技術變成具有回收資源化特點的空氣污染防治技術，其存在的價值如同廢水處理技術一樣，不能由狹義的實質經濟效益來評估，必須由廣義的環保及風險效益來作判斷。目前各國積極發展廢棄物回收資源化技術，以降低昂貴的污染防治成本，此歷史悠久的技術能夠回收硫礦出售，與此環保精神不謀而合。

1990年全世界自石油及天然氣中回收硫礦之設計產能約99,600噸／日，以加拿大的30,000噸／日及美國的29,100噸／日為最多，佔了約60%。全世界的平均設備利用率在50%左右，可是目前仍有近60座的工場在世界各地建造中，設計總產量達14,000噸／日，14%的成長率顯示硫礦回收技術的市場需求因應環保壓力而持續增加中。國內因為自產天然氣量少，硫礦回收工場之應用，目前集中在煉油工業及少數金屬冶煉業，未來十年內由於油品市場成長及環保法規加嚴，硫礦回收產能推測可能由目前的1,000～1,500噸／日倍增至2,000～3,000噸／日。這些產能增加將包括以先進技術（如富氧、新觸媒、尾氣處理或先進控制等）改良舊有工場提昇產能，以及新建的工場，而前述各家技術擁有者均可充分提供技術。國人自行開發的技術尚未見萌芽，若有雛型恐怕也不是這些國外成熟技術的對手。

表13 尾氣觸媒焚化主要技術擁有者^{6,7}

技術商業名稱	實績座數*	技術擁有者
Catalytic Incineration	7	Institute Francais du Petrole
Econ-Abator	90	ARI Technologies, Inc.
Selectox-Catalyzed Incineration	3	Unocal Science and Technology Division, and R.M.Parsons

*：至1991年底

表14 硫礦除氣主要技術擁有者^{6,7,21}

技術商業名稱	實績座數*	技術擁有者
觸媒法		
SNEA(P) Catalytic Sulfur Degassing	100	Societe Nationale Elf Aquitaine(Production)
Sulfur Degas- Catalytic	10	Exxon Research and Eng. Co.
Sulfur Degassing- Catalytic	2	Amoco Corp.
非觸媒法		
Sulfur Degasification	>25	Shell Internationale Petroleum Maatschappij B.V. and Shell Development Co.
Texasgulf Degasification	?	Texasgulf ?

?：資料不足

*：至1989年底

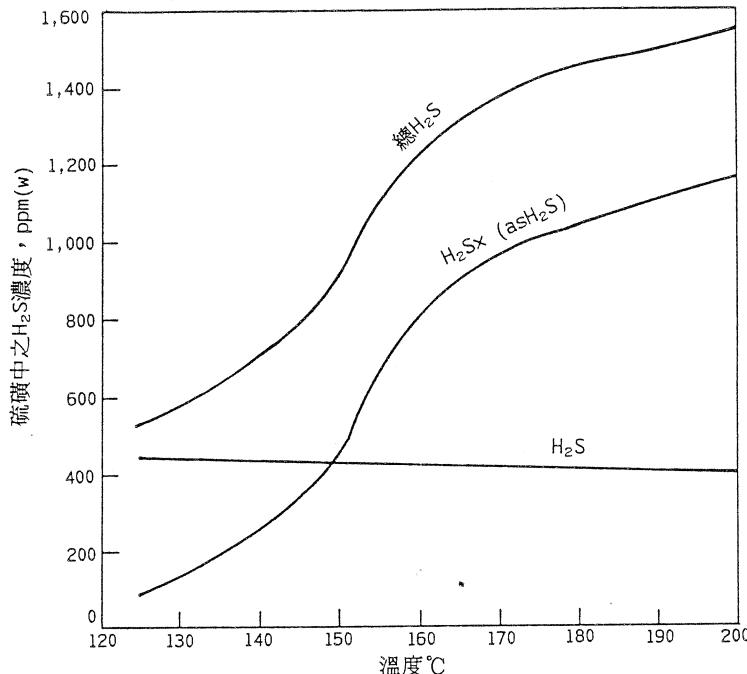


圖12 硫化氫於硫礦之溶解度(硫化氫蒸氣壓1 bar)

值得國內從事應用研究發展的公司機構注意的是，硫礦回收技術與其他污染防治技術之整合。譬如排煙脫硫技術已有與硫礦回收技術整合成功之例子，避免了傳統使用石灰或鹼性等方法產生龐大固體副產品的棘手問題。由於這些回收硫礦的排煙脫硫技術屬創新技術，市場上佔有率仍小，國內業者不敢冒然試用，所以許多新建的排煙脫硫工場仍舊採用傳統技術。此外對廢水厭氣處理產生的硫化氫氣體、水中硫化物及硫酸鹽等去除方法，已有南非的研究機構發展出可以回收硫礦的技術，利用生物法產生硫化氫廢氣再製成硫礦回收。至於較棘手的排煙脫硝(DeNO_x)技術，日本及美國均已發展出創新方法，利用NH₃和NO_x反應成為N₂及H₂O，減低了二次污染，其反應途徑與硫礦回收有異曲同工之處。希望本文能觸發讀者靈感，進而於各領域中發明創新之技術。

八、參考文獻

1. Swain,E.J.,Estimate Sulfur Production and Recovery,Hydrocarbon Processing, pp.138-D~138-M,Apr. 1986.
2. Swain,E.J.,U.S. Refineries Now Major Source of Elemental Sulfur, Oil & Gas Journal, pp.45~48, Mar. 25 1991.
3. Fischer,H., Claus Plants Prove Flexible, Hydrocarbon Processing,pp.79~81, Apr. 1985.

4. Nasato E., Goar B.G., Borsboom,J., Canadian Retrofit Meefs Stiffer Sulfur Recovery Regulations, Oil & Gas Journal, pp.61~64, Feb. 10 1992.
5. Kohl,A.L.,and Riesenfeld,F.,Gas Purification, 4th Edition, Gulf Publishing Company, 1985.
6. 1986 Gas Process Handbook, Hydrocarbon Processing, pp.75~106, Apr. 1986.
7. Gas Process Handbook '90, Hydrocarbon Processing, pp. 69~99, Apr. 1990.; Gas Process Handbook'92, pp. 85~140,Apr. 1992.
8. H₂ S Removal System Shows Promise Over Iron Sponge, Oil & Gas Journal, pp. 44~46, Feb. 5 1990.
9. Thrash,L.A., World Sulfur Derived from Oil, Gas Production, Oil & Gas Journal ,pp.85~89,Jul. 22 1991.
- 10(Personal Communication) Brochure of TPA, Inc.
- 11 "1987 Kirkpatrick Chemical Engineering Achievement Award, Chem. Eng., pp. 96~100,Dec. 7 1987.
- 12Lagas L.A., Borsboom, J.,and Heijkoop, G., Claus Process Gets Extra Boost, Hydrocarbon Processing,pp. 40~42, Apr. 1989.
- 13Simek,I.O., Sulfur Unit Circulates Catalyst, Hydrocarbon Processing,pp.45, Apr. 1991.
- 14王志成、李福成，硫化氫(H₂S)新處理技術－SULFA-CHECK與現行處理方法之比較，工業污染防治，pp 197~202,1989年 4月 .
- 15楊顯謨，廢氣中硫化氫之脫硫、脫臭處理系統及實例，工業污染防治，pp.138~146, 1988年 7月 .
- 16Dalrymple, D.A., Trofe,T.W., and Evans,J.M., Liquid Redox Sulfur Recovery Options, Costs, and Environmental Considerations, Environmental Progress, pp,217~222,Nov.1989.
- 17Dalrymple, D.A., Trofe,T.W., and Evans, J.M., An Overview of Liquid Redox Sulfur Recovery, Chem.Eng.Progress,pp.43~49, Mar. 1989.
- 18Biedermann, J.M. and Rossarie, J.H., The SOLCLAUS Process: Direct Sulfur Recovery form Sour Gas, Environmental Progress,pp.148~152, Aug. 1983.
- 19Naber,L.E., Wesselingh, J.A., and. Groenendaal,W., The Shell Claus Off-gas Treating Process, Presented at the annual meeting of AICHE, New Orleans ,U.S.A., Mar. 1973.
- 20Kettner ,R.,and Lieman, N., New Claus Tail-gas Prcoess Proved in German Operation, Oil & Gas Journal,pp.63~66,Lan. 11 1988.
- 21Lagas,J.A., Stop Emissions from Liquid Sulfur, Hydrocarbon Processing, pp.85~89, Oct. 1982.