

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1999-38**
(22) Přihlášeno: **07.01.1999**
(30) Právo přednosti: **09.01.1998 DK 1998/30**
(40) Zveřejněno: **12.07.2000**
(Věstník č. 7/2000)
(47) Uděleno: **21.07.2006**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **13.09.2006**
(Věstník č. 9/2006)

(11) Číslo dokumentu:

297 100

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:
C01B 17/64 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:
US 3431070; US 4478807.

(73) Majitel patentu:
HALDOR TOPSOE A/S, Lyngby, DK

(72) Původce:
Schoubye Peter, Horsholm, DK

(74) Zástupce:
JUDr. Pavel Zelený, Hálkova 2, Praha 2, 12000

(54) Název vynálezu:
Způsob kontinuální výroby thiosíranu amonného

(57) Anotace:
Při způsobu kontinuální výroby thiosíranu amonného se (a) v prvním absorpčním kroku uvede do styku první proud plynů obsahující oxid siřičitý s amoniakem a cirkulujícím roztokem hydrogensířičitanu amonného v protiproudu s proudem plynů v alespoň jednom absorbéru a odvádí se odplyn a roztok hydrogensířičitanu amonného s jeho koncentrací vyšší než v cirkulujícím roztoku z jednoho z absorbérů, (b) vede se roztok hydrogensířičitanu sodného odváděný z jednoho z absorbérů v kroku (a) do druhého absorpčního kroku, ve kterém se druhý proud plynů obsahující sulfan kontaktuje s amoniakem a cirkulujícím vodným roztokem thiosíranu amonného s druhým proudem plynů, a (c) odvádí se z kroku (b) roztok obohacený o thiosíran amonný, přičemž první proud plynů obsahující oxid siřičitý se produkuje spalováním proudu plynů obsahujícího sulfan a proudu odpadního plynu z druhého absorpčního kroku.

CZ 297100 B6

Způsob kontinuální výroby thiosíranu amonného

Oblast techniky

5

Tento vynález se týká způsobu kontinuální výroby thiosíranu amonného ze sulfanu, oxidu siřičitého a amoniaku.

10 Dosavadní stav techniky

Je známo jak připravovat vodné roztoky thiosíranu amonného (ATS) reakcí roztoku siřičitanu amonného se sírou v pevném nebo kapalném stavu nebo se sulfidy nebo polysulfidy, obvykle ve vodném roztoku, jak je popsáno v Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 15 4. vydání, 1997, svazek 24, strana 62, a v patentech US 2 412 607, US 3 473 891, US 3 524 724 a US 4 478 807.

Z patentu US 3 431 070 je rovněž znám postup výroby thiosíranu amonného v kontinuálním procesu v proudu plynné násady obsahující sulfan, amoniak a oxid siřičitý. V procesu popisaném 20 tímto patentem jsou thiosíran amonný a síra vyráběny z prvního nasazovaného proudu plynů obsahujícího sulfan a amoniak a z druhého nasazovaného proudu obsahujícího oxid siřičitý ve třech absorpčních fázích. V prvním absorbéru jsou amoniak a sulfan v prvním nasazovaném proudu plynů separovány na proud odpadního plynného sulfanu a amoniakem obohacený roztok thiosíranu amonného. Převážná část roztoku je přiváděna do druhého absorbéru, ve kterém 25 přichází do styku s plynným nasazovaným proudem obohaceným oxidem siřičitým, přičemž se tvoří odpadní plyn, který je odváděn, a roztok bohatý na thiosíran amonný a siřičitan amonný, který ve třetím absorbéru je kontaktován s odpadním plynným sulfanem přiváděným z prvního absorbéru a případně s dalším přidaným sulfanem. Po odstranění síry vznikající ve třetím absorbéru, je převážná část vzniklého roztoku thiosíranu amonného přiváděna zpět do prvního absorbéru, zatímco 30 menší část je mísená s částí roztoku thiosíranu amonného bohatého na amoniak, který vzniká v prvním absorbéru, čímž je vytvořen konečný produkt – roztok thiosíranu amonného.

Hlavní nevýhodou tohoto způsobu je, že odpadní plyn ze třetího absorbéru obsahuje vysoké koncentrace sulfanu, který se vyvíjí při tomto procesu.

35

Účelem tohoto vynálezu je poskytnout vylepšený způsob výroby thiosíranu amonného, který bude zbaven nevýhody doposud známého způsobu.

40 Podstata vynálezu

Předmětem tohoto vynálezu je způsob kontinuální výroby thiosíranu amonného ze sulfanu H_2S , oxidu siřičitého SO_2 a amoniaku NH_3 tím, že

45 a) v prvním absorpčním kroku se uvede do styku první proud plynů obsahující oxid siřičitý s amoniakem a cirkulujícím vodným roztokem obsahujícím hydrogensířičitan amonný v protiproudém toku s proudem plynů v jednom nebo několika absorbérech zapojených v sérii a odvádí se odplyn a roztok hydrogensířičitanu amonného mající vyšší koncentraci hydrogensířičitanu amonného než cirkulující vodný roztok z jednoho z absorbérů,

50

b) vede se roztok hydrogensířičitanu sodného odváděný z jednoho z absorbérů v kroku a) do druhého absorpčního kroku, ve kterém se druhý proud plynů obsahující sulfan uvádí do styku s amoniakem a cirkulujícím vodným roztokem thiosíranu amonného s druhým proudem plynů, a

55 c) odvádí se z kroků b) roztok produktu obohacený o thiosíran amonný,

jehož podstata spočívá v tom, že první proud plynů obsahující oxid siřičitý se produkuje spalováním dávkovaného proudu plynů obsahujícího sulfan a proudu odpadního plynu z druhé absorpčního kroku.

5

Podle výhodného provedení tohoto vynálezu při způsobu hodnota pH vodného roztoku odváděného z prvního absorpčního kroku se udržuje v rozsahu od 4,5 do 6,5 a roztok produktu odváděný z druhého absorpčního kroku se udržuje v rozsahu od 6,0 do 8,5.

10

Podle jiného výhodného provedení tohoto vynálezu při způsobu teplota vodných roztoků v každém absorpčním kroku se udržuje v rozsahu od 0 do 60 °C.

Podle ještě jiného výhodného provedení tohoto vynálezu při způsobu se voda přidává do jednoho nebo více absorbérů v prvním absorpčním kroku.

15

Podle dalšího výhodného provedení tohoto vynálezu při způsob se přivádí amoniak ve formě plynu do prvního absorpčního kroku a míchá s vodou přidávanou do jednoho nebo více absorbérů a/nebo míchá s cirkulujícím vodným roztokem obsahujícím hydrogensířičitan amonný, který se vede mezi sériově zapojené absorbéry v prvním absorpčním kroku.

20

Podle ještě dalšího výhodného provedení tohoto vynálezu při způsobu amoniak přiváděný do druhého absorpčního kroku se mísí s druhým proudem plynu na vstupu do absorbérů.

Dále se uvádějí podrobnější údaje o předmětném vynálezu.

25

Vynález tedy v podstatě poskytuje způsob kontinuální výroby thiosíranu amonného ze sulfanu, oxidu siřičitého a amoniaku, sestávající z kroků produkce, kde v prvním absorpčním kroku se roztok thiosířičitanu amonného uvede do styku s prvním proudem plynů obsahujícím oxid siřičitý a amoniak a vodným roztokem obsahujícím hydrogensířičitan amonný v jednom nebo několika absorbérech zapojených v sérii, přičemž je z jednoho z absorbérů odváděn vznikající odplyn a roztok vytvořený v prvním absorpčním kroku přechází do druhého absorpčního kroku, kde dochází k reakci mezi proudem plynu obsahujícím sulfan, amoniakem a vodným roztokem thiosíranu amonného, přičemž vzniká roztok obohacený thiosíranem amonným.

30

Vynález je podrobněji popsán v následujících odstavcích, rozvádějících konkrétní implementace vynálezu výroby koncentrovaných roztoků thiosíranu amonného (ATS) z odpadních plynů obsahujících sulfan, amoniak, oxid siřičitý, hořlavé sloučeniny síry, uhlovodíky, oxid uhličitý a vodu. Během kroku absorpce oxidu siřičitého v jednom nebo dvou absorbérech spojených do série se oxid siřičitý absorbuje amoniakem a vzniká koncentrovaný roztok hydrogensířičitanu amonného (AHS). Pak roztok hydrogensířičitanu amonného reaguje se sulfanem a amoniakem v absorbérů sulfanu, přičemž vzniká koncentrovaný roztok thiosíranu amonného stabilizovaný malým množstvím siřičitanu amonného. Hořlavé sloučeniny v proudu zpracovávaných plynů jsou přiváděny do absorbérů siřičitého, kde oxidují na oxid siřičitý, vodu a oxid uhličitý s odpovídajícím množstvím kyslíku ze vzduchu přiváděného proti reakčnímu proudu do absorbérů oxidu siřičitého. Odpadní plyn z absorbérů sulfanu může obsahovat významná množství sulfanu a je odváděn do spalovací pece.

45

Výše popsaný proces má následující výhody ve srovnání s doposud známými postupy kontinuální výroby vysoce koncentrovaných proudů thiosíranu amonného: je třeba používat pouze dvou absorpčních kroků a výroba nevyžaduje a ani při ní nevzniká pevná nebo kapalná látka obsahující síru, siřičitany nebo polysulfidy. Proces může zpracovávat širokou škálu směsí dávkovaných z plynu. Až 99,99 % síry v přiváděných plynech je získáno ve výsledném produktu, roztoku s až 65 % thiosíranu amonného a 0,1 až 1 % siřičitanu. Během procesu nevzniká žádný sulfan. Jediným odpadem procesu je 100 až 200 mg/kg oxidu siřičitého a několik mg/kg amoniaku v odpad-

50

ním plynu z kroku absorpce oxidu siřičitého, pokud je absorpce oxidu siřičitého prováděna v sérii dvou absorpčních věží.

5 Přehled obrázků na výkresech

Obr. 1 znázorňuje způsob výroby thiosíranu amonného podle tohoto vynálezu.

10 Obr. 2 znázorňuje část způsobu výroby thiosíranu amonného podle tohoto vynálezu, při kterém je veškeré dostupné množství plynného sulfanu použito k výrobě thiosíranu amonného.

Obr. 3 znázorňuje část způsobu výroby thiosíranu amonného podle tohoto vynálezu, při kterém je do procesu přiváděn sulfan pouze v množství odpovídajícím množstvím plynného amoniaku v SWS plynu.

15

Příklady provedení vynálezu

20 Příklad 1

V procesu uvedeném na obr. 1 jsou vodné roztoky thiosíranu amonného vyráběny z proudů nasazovaných plynů obsahujících sulfan a směsi sulfanu a amoniaku. Takovéto nasazované plyny se obvykle vyskytují jako odpadní plyny z desulfurace uhlovodíků, zplyňování paliv a při procesech koksování. Nasazované proudy vhodné pro tento proces mohou rovněž obsahovat oxid siřičitý, oxid uhličitý, síru, COS, dusík, vodu a hořlavé složky, jako například uhlovodíky.

25

Jediným materiálem, který je třeba do procesu přidávat, je amoniak.

30 Proces se uskutečňuje v prvním absorbéru 8 oxidu siřičitého, pro produkci hydrogensířičitanu amonného, ve druhém absorbéru 25 sulfanu, pro produkci thiosíranu amonného, a ve spalovací peci 5 umístěné proti proudu do prvního absorbéru 8 oxidu siřičitého. V prvním absorbéru 8 je oxid siřičitý obsažený ve vstupním plynu z potrubí 7 probírán amoniakem, čímž vzniká vodný roztok hydrogensířičitanu amonného, který reaguje se sulfanem a amoniakem ve druhém absorbéru 25 sulfanu za vzniku vodného roztoku thiosíranu amonného. Odpadní plyn z druhého absorbéru 25 obvykle obsahuje minimálně 10 % sulfanu a je přiváděn vedením 26 odpadních plynů do spalovací pece 5, ve které je spalován spolu s přívodním proudem z vedení 1.

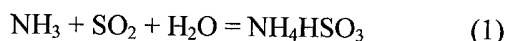
35

40 Proudly plynů s velmi malým množstvím amoniaku nebo bez jeho obsahu je vhodné přivádět vedením 1 přívodního proudu. Proudly plynů bohaté na sulfan a amoniak a bez obsahu oxidu siřičitého je vhodné provádět vedením 23 přívodního proudu, které je zavedeno do druhého absorbéru 25 sulfanu. Takzvané „SWS plyny“ (plyny z vymývání síry vodou), které obvykle obsahují 30 až 40 % objemových sulfanu, amoniak a vodu, jsou zvláště vhodné pro zavedení do přívodního proudu 2.

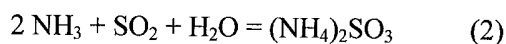
45

50 Ve spalovací peci 5 jsou všechny hořlaviny obsažené v přívodním proudu z vedení 1 a v odpadních plynech z vedení 26 spalovány při teplotách 900 až 1500 °C na oxid siřičitý, vodu a oxid uhličitý, nejlépe s méně než 0,5 % kyslíku v plynu vystupujícím ze spalovací pece. Spalovací teplota může být regulována podle známých principů recirkulování ochlazeného plynného oxidu siřičitého na vstup do spalovací pece. Spalovaný plyn je ochlazován v tepelném výměníku 6 a přiváděn potrubím 7 do prvního absorbéru 8 oxidu siřičitého, kde při kontaktu plynu z potrubí 7, vodného roztoku amoniaku z vedení 12 a cirkulujícího roztoku z potrubí 10, v množství potřebném pro udržení hodnoty pH mezi 5 a 6, vzniká během níže uvedených reakcí roztok obsahující hydrogensířičitan amonný:

55



V rovnováze s hydrogensířičitanem amonným se vytváří rovněž malé množství sířičitanu amonného při reakci:



Poměr molární sířičitanu amonného a hydrogensířičitanu amonného stoupá od hodnoty 0,01 při pH 5 až k 0,1 při pH 6.

Hodnota pH je řízena přidáváním amoniaku. Amoniak lze případně přidávat v plynné formě do prvního absorbéru 8 oxidu sířičitého přívodním potrubím 11. Nezbytná přídavná voda je dodávána vedením 12 ve formě vodném roztoku amoniaku. Odplyn z prvního absorbéru 8 oxidu sířičitého se odvádí vypouštěcím potrubím 13, zatímco ze dna prvního absorbéru 8 oxidu sířičitého se odtahuje potrubím 9 roztok, který se dělí na dva proudy, z nichž jeden se cirkuluje potrubím 10 přes tepelný výměník 14 do prvního absorbéru 8 oxidu sířičitého a druhý odvádí vedením 21 a přívodem 22 do druhého absorbéru 25 sulfanu.

Při použití dvou absorbérů (na obr. 1 neznázorněno) oxidu sířičitého zapojených do série v kroku absorpce oxidu sířičitého, jak je popsáno v příkladu 2 dále, uvolňování oxidu sířičitého a amoniaku z kroku absorpce oxidu sířičitého je sníženo 10 až 20-ti násobně, takže 99,9 % síry v přiváděných prouděch plynů je na výstupu zpracováno na produkovaný thiosíran amonný.

Teplota a hodnoty pH roztoku sířičitanu vznikajícího v kroku absorpce oxidu sířičitého jsou voleny s ohledem na rozpustnost hydrogensířičitanu amonného a thiosíranu amonného a na partiální tlak při rovnovážném stavu roztoku. Výpočet hmotnostní rovnováhy vody v druhém absorbéru 25 sulfanu ukazuje, že při absenci vody v proudě plynů přicházejících do druhého absorbéru 25 sulfanu, je koncentrace thiosíranu amonného ve výsledném roztoku o 3 % nižší než koncentrace hydrogensířičitanu amonného a sířičitanu amonného v roztoku přiváděném do druhého absorbéru 25 sulfanu (s předpokladem zanedbatelného vypařování vody v tomto absorbéru). Tento rozdíl se zvyšuje se stoupajícím poměrem vody a sulfanu na vstupu do druhého absorbéru 25 sulfanu a dosahuje 6,5 % při poměru molárním vody a sulfanu rovném jedné. To znamená, že při obvyklém složení nasazovaných plynů přiváděných do druhého absorbéru 25 sulfanu lze dosáhnout 60% koncentrace thiosíranu amonného v produkovaném roztoku při koncentraci hydrogensířičitanu amonného a sířičitanu amonného v roztoku produkovaném v kroku absorpce oxidu sířičitého mezi 64 až 70 %. Při teplotě 25 °C a hodnotě pH 5 může být ve vodě rozpuštěno až do 70 až 75 % hydrogensířičitanu amonného a sířičitanu amonného. Rozpustnost klesá na přibližně 60 až 65 % při pH 6, přičemž v důsledku lepší rozpustnosti thiosíranu amonného a sířičitanu amonného stoupá poměr sířičitanu amonného a hydrogensířičitanu amonného z 0,01 na 0,1 při vzrůstání hodnoty pH z 5 na 6. Rozpustnost hydrogensířičitanu amonného a sířičitanu amonného stoupá se vzrůstající teplotou roztoku.

Jelikož množství oxidu sířičitého a amoniaku vystupujícího z absorbéru (na obr. 1 neznázorněny) oxidu sířičitého prudce stoupá se vzrůstající teplotou, je teplota v absorbérech udržována na nejnižší hodnotě, jakou dovoluje rozpustnost solí v roztoku. Proto jsou pro krok absorpce oxidu sířičitého obvykle voleny teploty okolo 25 °C. Pokud je krok absorpce oxidu sířičitého zajišťován dvěma absorbéry v sérii, pak je ve druhém absorbéru, který pracuje s více zředěnými roztoky, hodnota pH zvýšena až na 6 a teplota snížena na 10 °C nebo méně, zatímco první absorbér může pracovat při pH sníženém až k hodnotě 5 a zvýšených teplotách mezi 40 a 50 °C, aby bylo možné v roztoku udržet vysoké koncentrace sířičitanů.

Partiální tlak oxidu sířičitého a amoniaku v plynu vystupujícího z absorbéru v kroku absorpce oxidu sířičitého v rovnováze s cirkulujícím roztokem je závislý na teplotě, hodnotě pH a koncentraci sířičitanu v roztoku. Tato funkce je popisována v literatuře pro zředěné roztoky, ale při aplikaci na koncentrované roztoky dochází ke značným odchýlkám. Obvyklé hodnoty koncentrace

oxidu siřičitého a amoniaku pro vyváženou plynnou fázi jsou vypočteny pomocí obecně uznávaných hodnot pro zředěné systémy při 25 °C, $\alpha = 1,81$ pro H_2SO_3 , 7 pro HSO_3^- a 9,25 pro NH_4^+ , a Henryho konstant 0,58 a 3 kPa/mol na litr pro oxid siřičitý a amoniak.

- 5 Rovnovážné koncentrace pro oxid siřičitý a amoniak vypočtené pro 8 obvyklých případů v otevřeném systému při teplotě prostředí 25 °C a atmosférickém tlaku jsou uvedeny v tabulce 1 dále.

10 Tabulka 1

pH roztoku	5,0	5,5	6,0
Roztok NH_4HSO_3 , mol/l	0,425 8,6	0,425 8,5	0,425 8,0
Roztok NH_4HSO_3 a $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, % hmotnostní	4,15 66	4,2 67	4,5 68
SO_3 v plynné fázi, mg/kg	160 3200	50 1000	16 270
NH_4 v plynné fázi, mg/kg	0,7 15	25 50	9 140

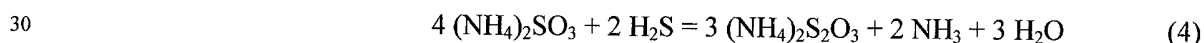
Absorbér je provozován při vysokých množstvích kapaliny vracené zpět, takže spojení kapaliny na vstupu je přibližně stejné jako složení na výstupu absorbéru.

- 15 V průmyslových absorbérech oxidu siřičitého používaných pro tento způsob mohou být parciální tlaky oxidu siřičitého a amoniaku na výstupu z absorbéru odhadnuty podle výše vypočtených tlaků násobením faktorem 1,5 pro zředěné roztoky a faktorem 3 až 4 pro koncentrované roztoky.

20 Jak je znázorněno na obr. 1, roztok hydrogensířičitanu amonného a sířičitanu amonného vytvářený při kroku absorpce oxidu siřičitého je přiváděn vedením 21 do druhého absorbéru 25 sulfanu, kde je přiváděn do absorbujícího roztoku z cirkulačního potrubí 31. Plynný amoniak je přiváděn trubicí 20 ke dnu druhého absorbéru 25 sulfanu v množství potřebném pro udržení hodnoty pH recyklujícího roztoku na 7 až 7,5. Zde v druhém absorpčním kroku vzniká thiosíran amonný podle rovnice:



Malé množství sířičitanu amonného v roztoku reaguje podle rovnice:



Teplota v absorbéru je řízena tepelným výměníkem 33 instalovaným na cirkulačním potrubí 31.

35 Roztok $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ vytvořený v druhém absorbéru 25 sulfanu opouští tento absorbér vypouštěcím potrubím 27, kam se dostává z výpusti 29 po svém čerpání čerpadlem 30. Aby bylo docíleno optimální konverze hydrogensířičitanu amonného a sířičitanu amonného, má být hodnota pH udržována v rozsahu 6,7 až 7,7 (řízeno úpravou množství přidávaného amoniaku), zatímco je koncentrace sulfanu v odpadním plynu z druhého absorbéru 25 sulfanu (řízena regulováním přítékajícího množství přírodního proudu 2 bohatého na sulfan) vyšší než přibližně 10 % sulfanu.

- Obsah amoniaku v odpadním plynu je asi 0,5 %. Pokud pH překročí hodnotu 8, je absorbován rovněž oxid uhličitý a ve vyráběném roztoku se mohou vyskytovat siřičitany, zatímco při hodnotách pH nižších než 6,5 se v roztoku může vyskytovat volná síra. Konverze na thiosíran amonný je nezávislá na teplotě v rozsahu od 20 do 40 °C. Rozpustnost thiosíranu amonného mírně stoupá s teplotou z 64 % hmotnostních při 20 °C na 67 % při 40 °C. Provozní teplota absorberu sulfanu kolem 25 °C je vhodnější při výrobě roztoků obsahujících 55 až 60 % thiosíranu amonného a nejvýše 1 % hydrogensířičitanu amonného a siřičitanu amonného.
- Množství sulfanu a amoniaku přiváděného vedením 26 odpadních plynů ke spalovací peci 5 stoupá se vzrůstajícími koncentracemi oxidu uhličitého, dusíku a uhlovodíků v přívodním proudu 2, jelikož tyto složky se neabsorbují v druhém absorberu 25 sulfanu. Veškerý amoniak v plynu přiváděném do spalovací pece 5 je spálen na dusík. Sulfan z odpadního plynu z druhého absorberu 25 sulfanu je zcela oxidován na oxid siřičitý a použit při výrobě hydrogensířičitanu amonného a siřičitanu amonného v alespoň jednom absorberu 8 oxidu siřičitého. Množství vytvářeného thiosíranu amonného ve druhém absorberu 25 sulfanu stoupá s průměrným parciálním tlakem sulfanu v absorberu a odpadní plyn z absorberu bude obvykle obsahovat minimálně 10 % sulfanu, aby byla zajištěna minimálně 98% konverze siřičitanů na thiosíran amonný. Kromě toho je výhodné druhý absorber 25 sulfanu provozovat za zvýšeného celkového tlaku.
- Rozsah konverze siřičitanu až 99,9 % lze za atmosférického tlaku dosáhnout při použití druhého absorberu 25 sulfanu.
- Spalování ve spalovací peci 5 zajišťuje, že jsou veškeré hořlaviny v dávkovaných proudech spáleny na oxid siřičitý, vodu a oxid uhličitý. Spalování je prováděno plynem s minimálním obsahem přebytku kyslíku, zaváděným přívodním potrubím, 3, aby nedocházelo k oxidaci siřičitanů na sírany v množství jednom absorberu 8 oxidu siřičitého a aby nevznikaly oxidy dusáku při spalování amoniaku.
- Poměr průtoku přívodního proudu ve vedení 1 ku přívodnímu proudu 2 je nastaven tak, aby poměr oxidu siřičitého absorbovaného v prvním absorberu 8 oxidu siřičitého k sulfanu absorbovanému v druhém absorberu 25 sulfanu byl přibližně 2:1. Tento poměr je dán stechiometrií reakcí probíhajících v absorberech oxidu siřičitého a absorberech sulfanu.
- Zbytky sulfanu a uhlovodíků lze z vyrobeného roztoku ve vypouštěcím potrubí 27 odstranit evakuací roztoku a/nebo provzdušněním roztoku vzduchem použitým pro spalování.
- Pokud je koncentrace netečných plynů v proudu přiváděném do druhého absorberu 25 sulfanu nebo amoniaku menší než přibližně 20 %, pak může být výhodné recyklovat část odpadního plynu vedením 26 do vstupu do druhého absorberu 25 sulfanu nebo lze použít jako absorber kontaktní nádrž (neznázorněno), ve které plyn probublává skrz roztok, místo plněné kolony nebo probublávací kloboučkové kolony.
- Příklad 2**
- Uvádí se typické provozní podmínky provozu zařízení se dvěma absorberů oxidu siřičitého zapojenými v sérii pro výrobu thiosíranu amonného z proudu „SWS plynu“ a plynného sulfanu v souladu s tímto vynálezem. Řešení může být rovněž použito k výrobě síry Clausovým procesem. Je výhodné veškerou vodu, kterou je třeba přidávat do procesu, přivádět do posledního absorberu oxidu siřičitého (tj. do absorberu, ze kterého vycházejí odpadní plyny).
- SWS plyn o průtoku 7,0 kmol/h (157 Nm³/h) s obsahem 35 % sulfanu, 30 % amoniaku, 34 % vody a 1 % uhlovodíků, započítávaných jako C₃H₈, je používán k výrobě až 1200 kg/h thiosíranu amonného ve vodném roztoku s minimálním obsahem 60 % thiosíranu amonného a přibližně 1 %

siřičitanu. Plynný surový sulfan v množství až 33 kmol/h, o složení 80 % sulfanu, 15 % oxidu uhličitého a 5 % vody, je dostupný jako plynný zdroj síry pro proces.

5 Proces je schematicky znázorněn na obr. 2 a 3, a je zajišťován dvěma absorberými (první absorber A11, druhý absorber A12), oxidu siřičitého zapojenými do série se samostatnými recirkulačními okruhy, absorberem A2 sulfanu a amoniaku a spalovací pecí C.

Amoniak je dodáván do procesu v plynném stavu.

10 Veškerá dodatečná voda potřebná pro proces je přiváděna do druhého absorberu v kroku absorpce oxidu siřičitého. Amoniak pro druhý absorber A12 oxidu siřičitého je rozpuštěn ve vodě přiváděné do druhého absorberu A11 oxidu siřičitého je rozpuštěn v mísicím zařízení D v proudu roztoku přecházejícího z druhého absorberu A12 oxidu siřičitého do prvního absorberu A11 oxidu siřičitého. Amoniak používaný v absorberu A2 sulfanu a amoniaku je mísen s přiváděným
15 plynem pro adsorbér A2 na vstupu do absorberu A2.

Dále jsou vyhodnoceny dva případy: „Minimální případ“ na obr. 3, ve kterém je do procesu přiváděn sulfan pouze v množství odpovídajícím množství plynného amoniaku a SWS plynu (7 kmol/h) přiváděném do procesu, a „maximální případ“ na obr. 2, ve kterém je veškeré dostupné množství plynného sulfanu použito k výrobě thiosíranu amonného. Amoniak není v „minimálním případě“ přidáván do absorberu A2.
20

V obou případech je zhruba 99,9 % obsahu síry v přiváděných proudech získáván v proudu produktu s 60 % thiosíranu amonného a přibližně 0,6 % siřičitanu. Na obr. 2 a 3 jsou vyznačeny všechny proudy, kde se zjišťují operační údaje. Operační údaje pro řešení znázorněné jak na obr. 2, tak na obr. 3, jsou uvedena tabelární formou dále.
25

Operační údaje z obr. 2:

30 Roztok amoniaku 16:

	Kmol	kg
NH ₃	0,15	2,6
H ₂ O	13,60	245

Cirkulační roztok 18:

Roztok 1			
	Kmol	kg	hmotn. %
NH ₄ H ₂ SO ₃	0,140	13,9	5,7
(NH ₄) ₂ SO ₃	0,005	0,6	0,25
H ₂ O	12,78	230	

35

Roztok amoniaku 20:

	Kmol	kg
NH ₃		
H ₂ O	0	

Cirkulační roztok 22:

<u>Roztok 2</u>			
	Kmol	kg	hmotn. %
NH ₄ HSO ₃	4,82	478	65,3
(NH ₄) ₂ SO ₃	0,095	11	1,5
H ₂ O	13,51	243	33,2

5 Amoniak 24

NH₃: 0,32 kmol

SWS plyn 2:

<u>SWS</u>		
	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		

10

H₂S plyn 4:

<u>H₂S – plyn</u>		
	Kmol	mol %
H ₂ S	4,90	80
H ₂ O	0,31	5
CO ₂	0,92	15
Σ	6,925	

A2 odplyn 6:

15

<u>Odp. plyn A2</u>		
	Kmol	mol %
H ₂ S	0,02	22
NH ₃	0,00	
H ₂ O	0,00	
CO ₂ +C ₃	0,07	78

SO₂ plyn 8:

<u>SO₂ – výst. plyn C</u>		
	Kmol	mol %
SO ₂	4,92	11,79
H ₂ O	5,96	14,29
CO ₂ +N ₂	30,72	73,63
O ₂	0,12	0,29

20

Spalovací vzduch 10:

Spal. vzduch.	
	Kmol
O ₂	4,92
H ₂ O	5,96
N ₂	30,72
Σ	0,12

5 Odpadní plyn 1 12:

	Kmol
SO ₂	0,15
NH ₃	0,002
H ₂ O	-0,45
Inert	29,59

Odplyn 14:

Odplyn		
	Kmol	mol %
SO ₂	0,005	0,015
NH ₃	0,000	3 mg/kg
H ₂ O	1,13	3,4
O ₂	0,12	0,36
CO ₂ +N ₂	32,10	96,2
Σ	33,36	

10

Roztok produktu 26:

Produkt			
	Kmol	kg	hmotn. %
(NH ₄) ₂ SO ₂ O ₃	3,645	540	60,0
NH ₄ HSO ₃	0,02	2	0,2
(NH ₄) ₂ SO ₃	0,035	4	0,4
NH ₃	0,05	1	0,1
H ₂ O	19,53	352	39,3
Σ		899	

Operační údaje z obr. 3:

15

Roztok amoniaku 16:

	Kmol	kg
NH ₃	0,41	7,0
H ₂ O	60,87	1097

Cirkulační roztok 18:

Roztok 1			
	Kmol	kg	hmotn. %
NH ₄ HSO ₃	0,45	44,6	4,1
(NH ₄) ₂ SO ₃	0,03	3,5	0,3
H ₂ O	57,84	1042	96,5

Roztok amoniaku 20:

5

	Kmol	kg
NH ₃	19,03	324
H ₂ O	0	

Roztok 22:

Roztok 2			
	Kmol	kg	hmotn. %
NH ₄ HSO ₃	18,84	1867	62,8
(NH ₄) ₂ SO ₃	0,30	35	1,2
H ₂ O	59,36	1069	36,0

10 Amoniak 24:

NH₃: 7,44 kmol

SWS plyn 2:

SWS		
	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		

15

H₂S plyn 4:

H ₂ S – plyn		
	Kmol	mol %
H ₂ S	26,18	80
H ₂ O	1,64	5
CO ₂	4,91	15
Σ	32,72	

A2 odplyn 6:

20

Odp. plyn A2		
	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

SO₂ plyn 8:

SO ₂ – výst. plyn 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

5 Spalovací vzduch 10:

Spal. vzduch.	
	Kmol
O ₂	29,68
H ₂ O	2,89
N ₂	119,92
Σ	

Odpadní plyn 1 12:

	Kmol
SO ₂	0,50
NH ₃	0,01
H ₂ O	~1,80
Inert	125,04

10

Odplyn 14:

Odplyn		
	Kmol	mol %
SO ₂	0,020	0,015
NH ₃	0,000	3 mg/kg
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

Roztok produktu 26:

15

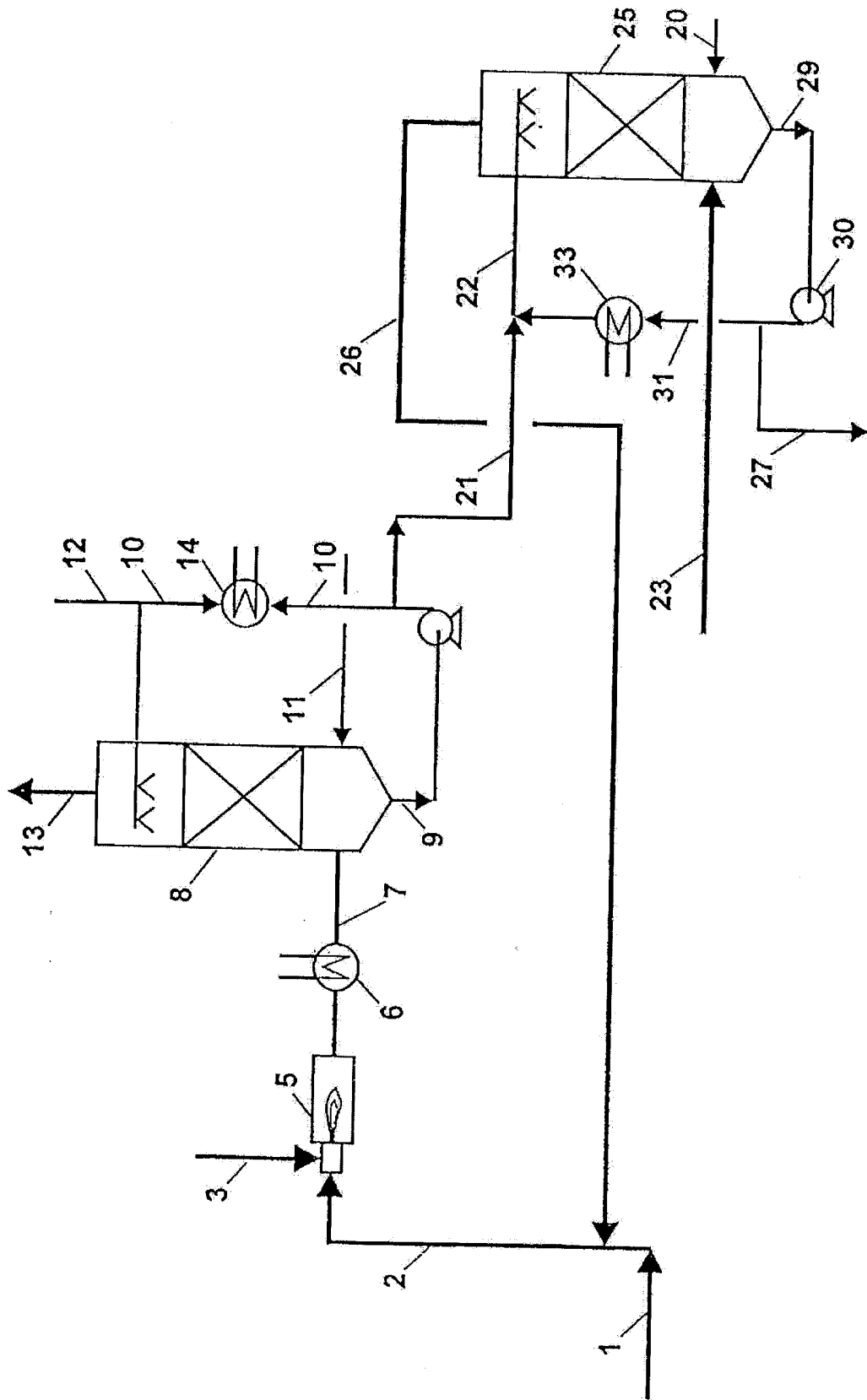
Produkt			
	Kmol	kg	hmotn. %
(NH ₄) ₂ SO ₂ O ₃	14,20	2104	60,0
NH ₄ HSO ₃	0,07	7	0,2
(NH ₄) ₂ SO ₃	0,14	16	0,5
NH ₃	0,23	4	0,1
H ₂ O	76,38	1376	39,2
Σ		3507	100,0

PATENTOVÉ NÁROKY

- 5
1. Způsob kontinuální výroby thiosíranu amonného ze sulfanu H_2S , oxidu siřičitého SO_2 a amoniaku NH_3 při kterém se
- 10 a) v prvním absorpčním kroku uvede do styku první proud plynů obsahující oxid siřičitý s amoniakem a cirkulujícím vodným roztokem obsahujícím hydrogensířičitan amonný v protiproudém toku s proudem plynů v jedno nebo několika absorbérech zapojených v sérii a odvádí se odplyn a roztok hydrogensířičitanu amonného mající vyšší koncentraci hydrogensířičitanu amonného než cirkulující vodný roztok z jednoho z absorbérů,
- 15 b) vede roztok hydrogensířičitanu sodného odváděný z jednoho z absorbérů v kroku a) do druhého absorpčního kroku, ve kterém se druhý proud plynů obsahující sulfan uvádí do styku s amoniakem a cirkulujícím vodným roztokem thiosíranu amonného s druhým proudem plynů, a
- 20 c) odvádí z kroku b) roztok produktu obohacený o thiosíran amonný,
- vyznačující se tím**, že první proud plynů obsahující oxid siřičitý se produkuje spalováním dávkovaného proudu plynů obsahujícího sulfan a proudu odpadního plynu z druhého absorpčního kroku.
- 25 2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že hodnota pH vodného roztoku odváděného z prvního absorpčního kroku se udržuje v rozsahu od 4,5 do 6,5 a roztok produktu odváděný z druhého absorpčního kroku se udržuje v rozsahu od 6,0 do 8,5.
- 30 3. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že teplota vodných roztoků v každém absorpčním kroku se udržuje v rozsahu od 0 do 60 °C.
4. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že voda se přidává do jednoho nebo více absorbérů v prvním absorpčním kroku.
- 35 5. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že množství amoniaku se přivádí ve formě plynu do prvního absorpčního kroku a míchá s vodou přidávanou do jednoho nebo více absorbérů a/nebo míchá s cirkulujícím vodným roztokem obsahujícím hydrogensířičitan amonný, který se vede mezi sériově zapojené absorbéry v prvním absorpčním kroku.
- 40 6. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že množství amoniaku přiváděného do druhého absorpčního kroku se mísí s druhým proudem plynu na vstupu do absorbéru.

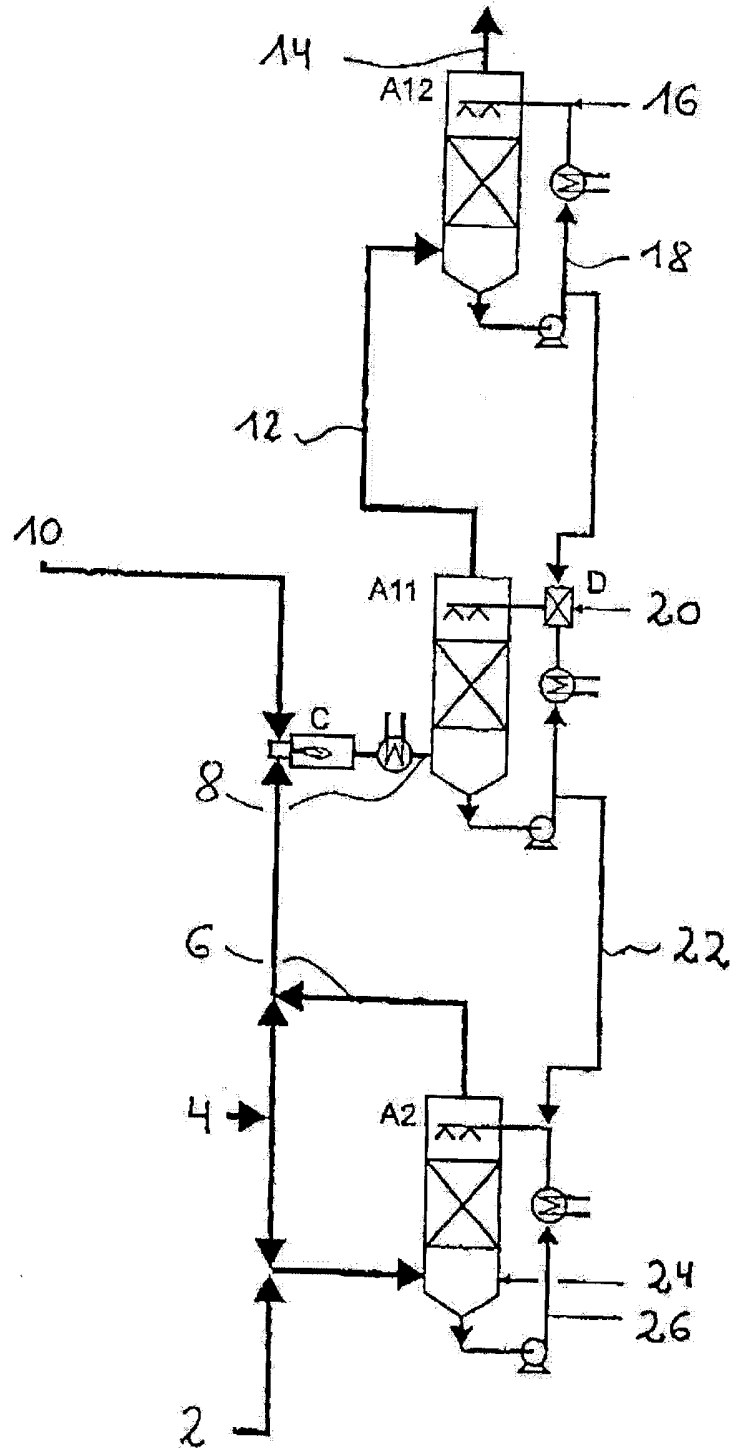
45

3 výkresy

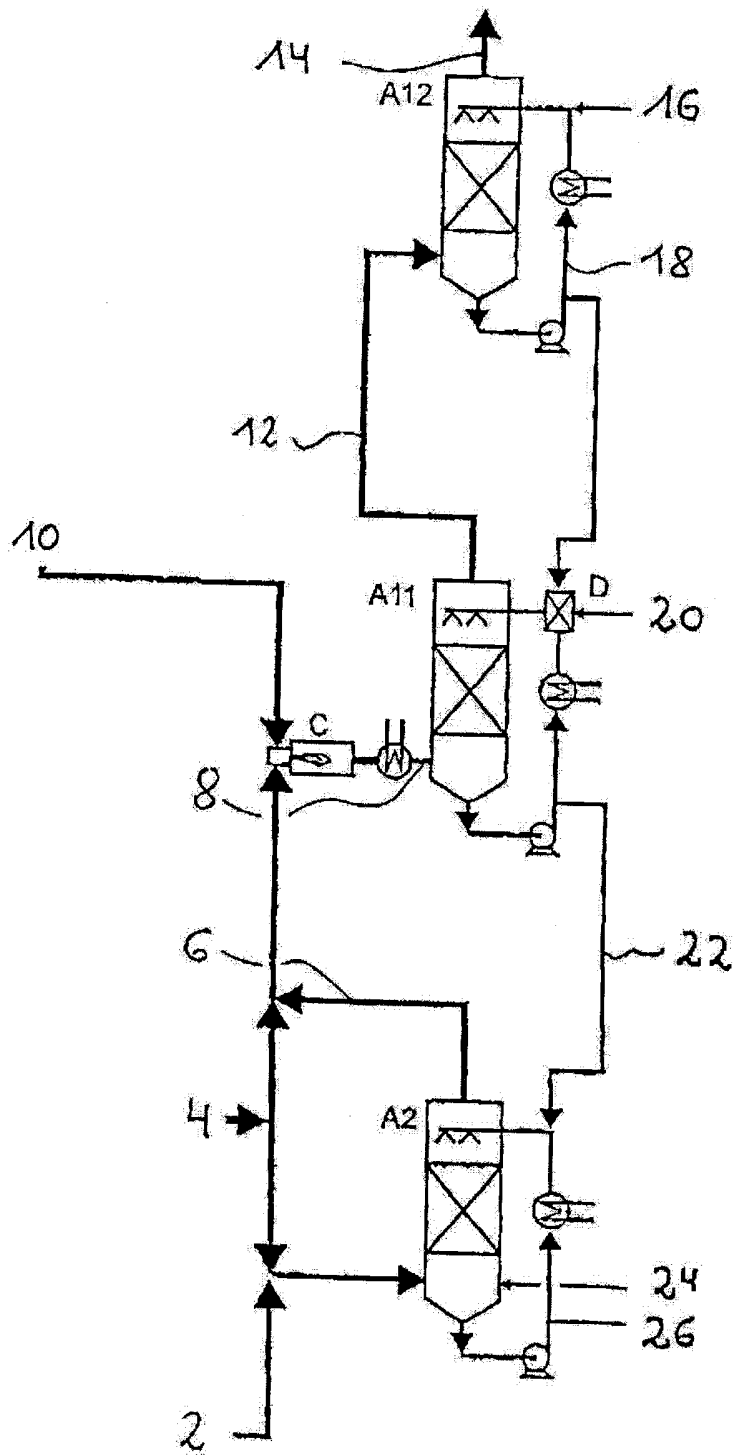


Obr. 1

Obr. 2



Obr. 3



Konec dokumentu