



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

263599
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 01 B 17/16

(22) Prihlášené 18 03 88
(21) [PV 1777-88.G]

(40) Zverejnené 16 09 88

(45) Vydané 15 07 89

(75)

Autor vynálezu

JEŽEK MARIÁN ing. CSc., DUBA LUCIÁN ing., KEŮČOVSKÝ
PAVOL ing. CSc., BRATISLAVA, DŽUGAN IVAN ing., ČERNÝ JAN ing.,
MALEČEK VÁCLAV ing., PRAHA, UHLÁRIK VIKTOR ing., NITRA

(54) Zapojenie aparátov pre výrobu kvapalného sírovodíka

1

2

Zapojenie je utvorené tak, že technologická časť aparátov tvorená zásobníkom pre kvapalnú síru, dávkovacím čerpadlom a reaktorom katalytickej syntézy sírovodíka opatrená vstupnou trasou vodíka a síry je predradená časti separácie síry od sírovodíka, ktorú tvorí kondenzátor a systém dvoch paralelných vetiev výmenníkov s možnosťou vytavovania a odvodu síry, pričom časť separácie síry je predradená časti komprimácie a skvapalňovania sírovodíka tvorenej systémom plynojem, kompresora, kondenzátorov a zásobníkov kvapalného sírovodíka.

Vynález sa týka zapojenia aparátov pre výrobu kvapalného sírovodíka prostého síry.

Sírovodík sa dá pripraviť priamym syténím vodíka parami síry o molárnom pomere 1 ku 1 až 6, keď zmes $H_{2(g)}$ a $S_{(g)}$ sa vedie do katalyzátorovej trubice plnenej známymi katalyzátormi, ktorých hlavné zložky sú siričky wolfrámu, niklu, vanádu, prípadne ich kombinácie. Na katalytickom kontakte dochádza ku konverzii vodíka a síry za uvoľnenia tepla. Reaktor tohto typu je popísaný v Chem. Engineering 24, 62 (1958), resp. pre laboratórnu prípravu v Chemische technik 9, (8) 503 (1967) a Neftepererabotka i neftechimija 1, 42 (1976).

Podľa britského patentu č. 1 193 040 sa pre zvýšenie syténia vodíka parami síry využíva sytiaca kolóna skrúpaná sírou v protiprúde s tokom vodíka. Súčasne sa vodík ohrieva na reakčnú teplotu. Katalyzátor v tomto usporiadaní je umiestnený nad sytiacou kolónou. Podľa čs. AO č. 190 792 sa vodík pri teplote 180 až 400 °C sytí parami síry pri teplote 180 až 350 °C. Podľa čs. AO č. 190 793 sa postupuje tak, že k jednému dielu vodíka o teplote 20 až 400 °C sa prímieša 1 až 6 dielov vyrobeného cirkulujúceho sírovodíka, čo umožňuje znížiť teplotu síry až na 180 °C pri zachovaní kvantitatívnej konverzie vodíka na sírovodík.

Uvedenými postupmi možno získať suchý plyný sírovodík vo vysokých výťažkoch bez tvorby vedľajších odpadných látok.

Nevýhodou doteraz známych spôsobov výroby sírovodíka je to, že neriešia systém separácie síry, ktorá za podmienok konvertovania plynného vodíka a síry na katalytickom kontakte je strhávaná do prúdu vznikajúceho sírovodíka. Inou nevýhodou sú špeciálne nároky na konštrukciu reaktora z dôvodu odvodu tepla exotermnej reakcie tvorby sírovodíka.

Dnešné zariadenia popísané v literatúre pre výrobu sírovodíka riešia hlavne systém syténia vodíka parami síry pri teplotách 180 až 400 °C a konštrukciu samotného reaktora s náplňou katalyzátora na báze siričkov Ni, W, V. V procese syténia vodíka parami síry vzniká zmes pár síry a vodíka s vyšším obsahom pár síry, než zodpovedá ekvivalentu vodíka zvlášť pri teplotnom režime syténia blízko 400 °C. Toto spôsobuje i pri vysokej, resp. kvantitatívnej konverzii vodíka na sírovodík vysoký obsah pár a/alebo hmly síry vo vystupujúcom z reaktora sírovodíku, ktorá spôsobuje ťažkosti, napríklad pri skvapalňovaní sírovodíka.

Uvedené nevýhody rieši vynález, ktorého podstatou je zapojenie aparátov pre výrobu kvapalného sírovodíka prostého síry, pri ktorom reaktor katalytickej syntézy sírovodíka, prevádzkový zásobník kvapalnej síry (s funkciou zabezpečenia teplotného režimu v reaktore) a čerpadlo sú zapojené do cirkulačného obvodu, ktorému je predradený kapacitný zásobník kvapalnej síry a záro-

veň cirkulačný okruh je predradený systému separátorov síry, ďalej filtračnej jednotke, ktorá je predradená technologickej časti skvapalňovania sírovodíka.

Kapacitný zásobník tavenej síry, opatrený vstupným potrubím tavenej síry a vratným potrubím síry je spojený potrubím síry cez dávkovacie čerpadlo s prevádzkovým zásobníkom síry opatreným výstupným potrubím síry do dávkovacieho čerpadla síry spojeného potrubím s reaktorom sírovodíka, ktorý je opatrený vstupným potrubím vodíka, potrubím vratného sírovodíka, vratným potrubím síry do prevádzkového zásobníka síry, vratným potrubím síry z kondenzátora síry, potrubím vypúšťania síry do predlohy síry, ktorá je spojená potrubím síry s čerpadlom síry z výtlaku spojeného potrubím síry s kapacitným zásobníkom síry a zároveň reaktor sírovodíka je opatrený výstupným potrubím sírovodíka do kondenzátora síry chladeného odparovaním vriacej vody.

Kondenzátor je spojený potrubím s paralelne zapojenými kondenzátormi chladenými teplou vodou s možnosťou vytavovania vykondenzovanej síry, ktoré sú potrubím samostatne spojené s kondenzátormi síry chladenými studenou vodou a tie sú opäť samostatne spojené potrubím sírovodíka s kondenzátormi chladenými chladiacim médium, ktoré sú spoločne spojené potrubím s filtrami s drevným uhlím. Zároveň sú kondenzátory síry, chladené teplou vodou, studenou vodou a glykolom spojené potrubím síry s prevádzkovým zásobníkom síry.

Výstupné potrubie síry z paralelne zapojenej dvojice filtrov s dreveným uhlím je spojené s dvojicou paralelne zapojených filtrov (s papierovou vložkou), ktoré sú potrubím spojené s plynojemom opatreným vstupným potrubím vratného sírovodíka z výroby, napr. tiolu, vratným potrubím inertov a sírovodíka zo zásobníkov kvapalného sírovodíka a výstupným potrubím sírovodíka spojeným s kompresorom sírovodíka.

Kompresor je z výstupu spojený potrubím s kondenzátorom sírovodíka, ktorý je priamo spojený potrubím so zásobníkom kvapalného sírovodíka, pričom zásobník sírovodíka je opatrený vstupným potrubím vratného sírovodíka (z výroby tiolu), výstupným potrubím inertov do deflegmátora a výstupným potrubím sírovodíka do dávkovacieho čerpadla sírovodíka. Deflegmátor je spojený vratným potrubím so zásobníkom kvapalného sírovodíka a tiež potrubím s plynojemom.

Zapojenie podľa vynálezu má oproti doterajším známym zapojeniam a zariadeniam nasledujúce výhody. Umožňuje kontinuálne vyrábať sírovodík vo vysokých, resp. kvantitatívnych výťažkoch bez tvorby (vedľajších) balastných látok. Zapojenie aparátov pre výrobu sírovodíka umožňuje separovať síru vo forme pár a/alebo hmly pri získaní

vysoko čistého sírovodíka vhodného pre skvapalňovanie alebo pre ďalšie priame využitie, napr. pri výrobe merkaptotlúčenín, sírnikov alebo sulfidov.

Pri vlastnej výrobe sa postupuje tak, že z kapacitného zásobníka kvapalnej síry 1 opatreného vstupným potrubím 26 síry je privedená síra trasou 27 s čerpadlom 71 síry do prevádzkového zásobníka 2 kvapalnej síry, z ktorého postupuje trasou 28, dávkovacím čerpadlom 6, ďalej trasou 29 síry do reaktora 4 sírovodíka. Nadbytok síry pri zaplnení reaktora 4 sírovodíka sa vracia trasou 30 síry do prevádzkového zásobníka 2 kvapalnej síry. Do reaktora 4 sírovodíka vstupuje trasou 25 vodík, ktorý po konverzii na sírovodík vystupuje z reaktora 4 sírovodíka do kondenzátora 5 trasou 31 sírovodíka.

Do reaktora 4 sírovodíka je možné alternatívne vracat trasou 70 recyklovaný sírovodík z výroby, napr. tiolu. Skondenzovaná síra steká z kondenzátora 5 trasou 32 do reaktora 4 sírovodíka. Sírovodík z kondenzátora 5 postupuje trasou 36 do výmenníka 8, z ktorého ďalej postupuje trasou 37 do výmenníka 10 a z neho postupuje trasou 39 do výmenníka 12. Z výmenníka 12 postupuje trasou 41 a ďalej trasou 43 do filtra s dreveným uhlím 14 a/alebo 15. Pri vykondenzovaní síry vo výmenníkoch 8, 10 a 12 je sírovodík z kondenzátora 5 vedený trasou 36 do výmenníka 9, z ktorého sírovodík postupuje trasou 38 do výmenníka 11, ďalej trasou 40 do výmenníka 13, z ktorého trasou 42 a ďalej trasou 43 postupuje do filtra s dreveným uhlím 14 a/alebo 15.

Vytavená síra z výmenníkov 8, 9, 10, 11, 12 a 13 postupuje trasami 44, 45, 46, 47, 48 a 49 do trasy 50, z ktorej postupuje do prevádzkového zásobníka 2 kvapalnej síry. Sírovodík postupuje z filtra s dreveným uhlím 14 a/alebo 15 trasou 51 do vložkových filtrov 16 a/alebo 17, z ktorých trasou 52 sa vedie do plynojemu 18, do ktorého sa prípadne vracia sírovodík trasou 53 z výroby napríklad tiolu. Sírovodík postupuje s plynojemom 18 trasou 54 do kompresora 19 sírovodíka, z ktorého sa sírovodík pod tlakom vedie trasou 55 do kondenzátora 20, kde po

ochladení skvapalní. Z kondenzátora 20 postupuje kvapalný sírovodík trasou 56 do zásobníka 22 kvapalného sírovodíka spojeného trasou 63 a trasou 64 s druhým zásobníkom 23 kvapalného sírovodíka.

Zo zásobníkov 22 a 23 kvapalného sírovodíka trasou 61 postupujú inertý s plyným sírovodíkom do kondenzátora 21, kde prípadne skondenzovaný sírovodík sa odvádza trasou 60 späť do zásobníka 23 kvapalného sírovodíka a inertý sú vedené trasou 62 do plynojemu 18, kde je regulačným obvodom udržiavaný konštantný tlak. Odvod zvýšeného obsahu inertov spolu s plyným sírovodíkom do alkalickéj absorpcie zabezpečuje regulačný obvod 67 trasou 65. Do výmenníka 68 sa kondenzuje plyný sírovodík recyklovaný napríklad z výroby tiolu trasou 69. Skondenzovaný sírovodík steká do zásobníka 23 sírovodíka trasou 59. Skvapalnený sírovodík zo zásobníkov 22 a/alebo 23 postupuje trasou 57, napríklad do dávkovacieho čerpadla 24 s výstupom 58 na ďalšie spracovanie (obr. 1 a 2).

Vynález je ďalej bližšie popísaný na konkrétnom príklade prevedenia.

Príklad

Do sírovodíkového reaktora sa pri ustálenom stave dávkovala síra z prevádzkového zásobníka kvapalnej síry v množstve 592,5 kg/hod. Prepádcom z reaktora sa do tavičky vrátilo 505,9 kg/h. tavenej síry. Teplota síry v prevádzkovom zásobníku bola 140 °C, teplota v reaktore bola 370 až 375 stupňov Celzia. Do reaktora vstupoval predohriaty vodík v množstve 5,66 kg/h. čistoty 98,7 % (hmot.). Sírovodík vystupujúci z reaktora pri teplote 550 až 575 °C bol vedený do kondenzátora síry. Po skondenzovaní síry sírovodík postupoval systémom výmenníkov a filtrov do plynojemu pred kompresorom, kde bol regulačným obvodom udržiavaný pretlak 0,01 MPa. Plyný sírovodík sa komprimoval do tlaku 2,1 MPa. V zásobníku kvapalného sírovodíka sa zachytilo za 8 h. 736 kg kvapalného sírovodíka, čo reprezentuje 97,5 %-nú konverziu.

PREDMET VYNÁLEZU

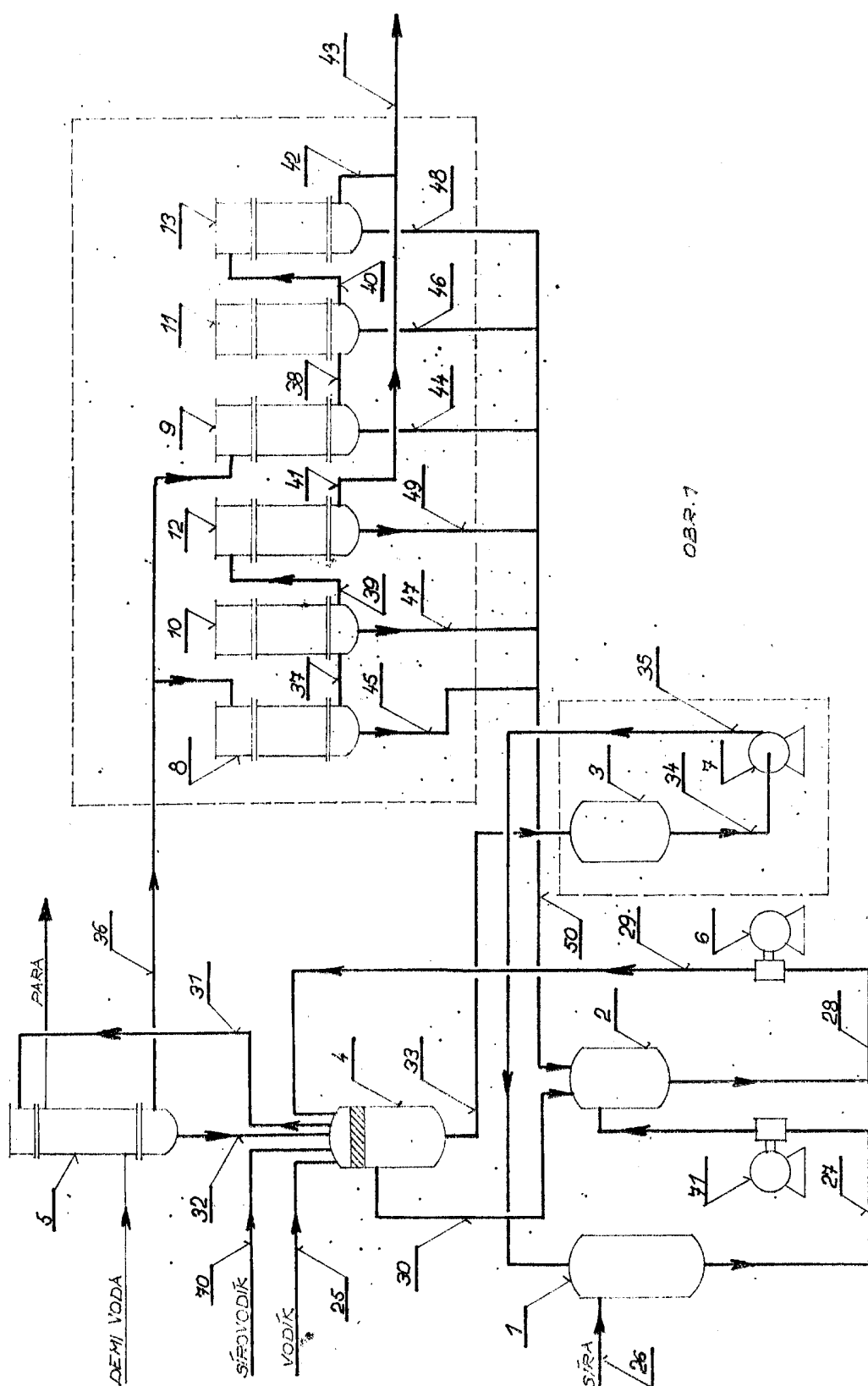
1. Zapojenie aparátov pre výrobu kvapalného sírovodíka vyznačené tým, že technologická časť aparátov tvorená zásobníkom pre kvapalnú síru, dávkovacím čerpadlom a reaktorom katalytickej syntézy sírovodíka opatrená vstupnou trasou vodíka a síry je predradená časti separácie síry od sírovodíka, ktorú tvorí kondenzátor a systém dvoch paralelných vetiev výmenníkov s možnosťou vytavovania a odvodu síry, pričom časť separácie síry je predradená časti komprimácie a skvapalňovania sírovodíka tvorenej systémom plynojemu, kompresora,

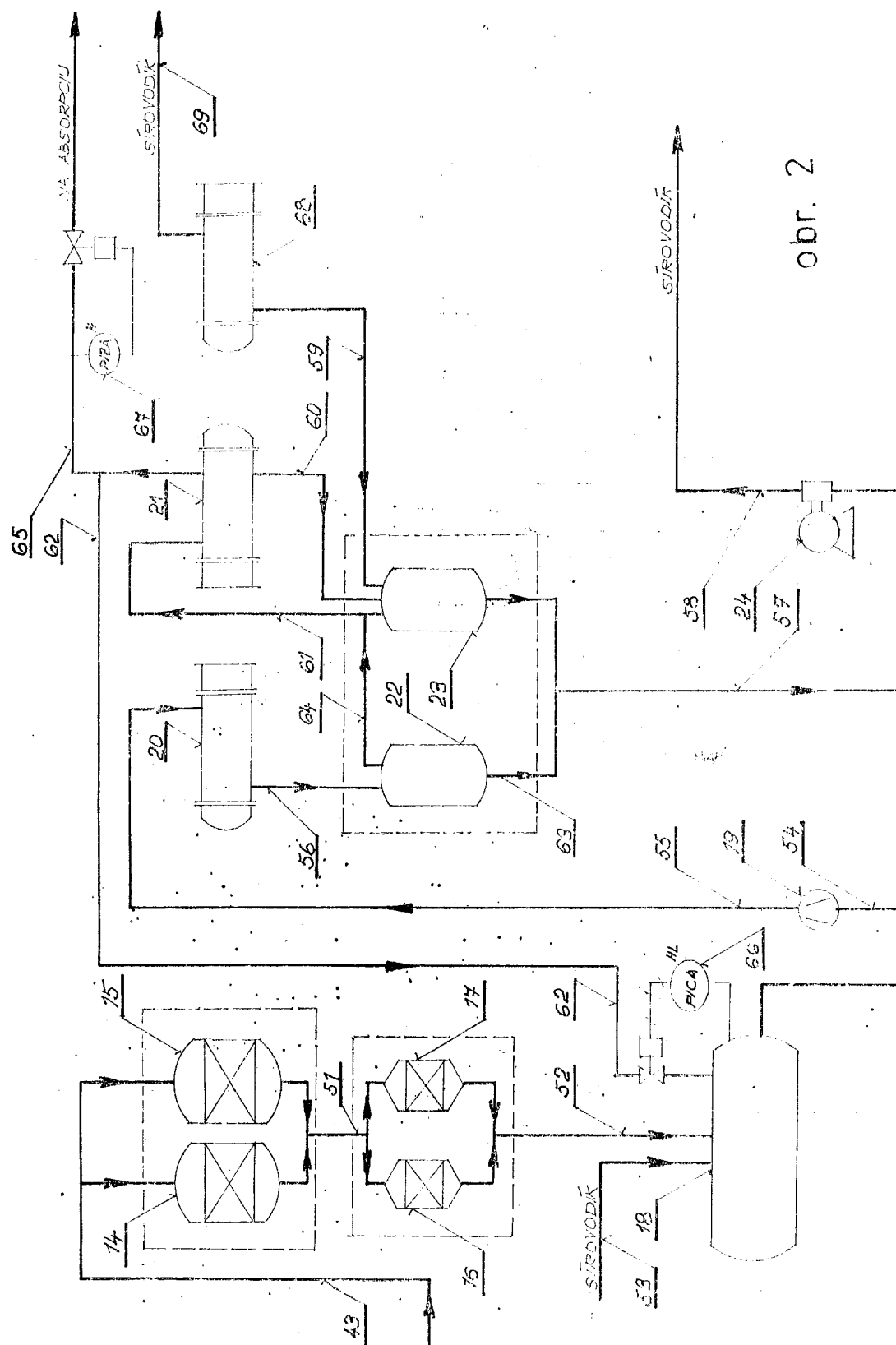
kondenzátorov a zásobníkov kvapalného sírovodíka.

2. Zapojenie aparátov podľa bodu 1 vyznačené tým, že zásobník (1) kvapalnej síry opatrený vstupným potrubím (26) síry, vratným potrubím síry (35) a výstupnou trasou (27) cez čerpadlo (71) síry je predradený prevádzkovému zásobníku (2) síry spojenému vstupným potrubím síry (28) do dávkovacieho čerpadla (6) síry s výstupom (29) do reaktora (4) sírovodíka s výstupom (30) vratnej síry do prevádzkového zásob-

níka (2) síry, výstupom (33) do predlohy (3) kvapalnej síry opatrenej výstupom (34) do čerpadla (7) síry spojeného potrubím (35) síry s kapacitným zásobníkom (1) síry a súčasne je reaktor (4) sírovodíka opatrený vstupným potrubím (25) vodíka, vstupným potrubím (70) vratného sírovodíka a výstupným potrubím (31) zmesi síry a sírovodíka do kondenzátora (5) opatreného výstupom (32) síry do reaktora (4) sírovodíka a výstupným potrubím (36) sírovodíka do paralelne zapojených výmenníkov (8) a (9) opatrených výstupným potrubím (37) sírovodíka z výmenníka (8) do výmenníka (10) a výstupným potrubím (38) sírovodíka z výmenníka (9) do výmenníka (11), pričom výmenník (10) je opatrený výstupným potrubím (39) do výmenníka (12) a výmenník (11) je opatrený výstupným potrubím (40) do výmenníka (13) a súčasne sú výmenníky (8, 9, 10, 11, 12, 13) v poradí opatrené výstupnými potrubiami síry (45, 44, 47, 46, 49, 48) spojenými do trasy (50) zvedenej do prevádzkového zásobníka (2) síry a zároveň výmenník (12) je opatrený výstupným potrubím (41) sírovodíka a výmenník (13) je opatrený výstupným potrubím (42) sírovodíka, pričom trasy (41, 42) sú spojené do potrubia (43) spojeného s paralelne zapojenými filtrami (14, 15) s dreveným uhlím, a výstupné potrubie (51)

z filtrov s dreveným uhlím je spojené s paralelne zapojenými vložkovými filtrami (16, 17) opatrenými výstupným potrubím (52) sírovodíka spojeným s plynojemom (18) sírovodíka opatreným vstupným potrubím (53) vratného sírovodíka, napríklad z výroby tiolu, vratným potrubím (62) zmesi inertov a sírovodíka opatreného regulačným obvodom tlaku (66) a výstupným potrubím (54) sírovodíka do kompresora (19) s výstupom (55) spojeným s kondenzátorom (20) opatreným výstupným potrubím (56) skvapalneného sírovodíka do zásobníka (22) kvapalného sírovodíka spojeného s potrubím (64) a (63) so zásobníkom (23) kvapalného sírovodíka, pričom zásobník (23) je opatrený vstupným potrubím (59) sírovodíka z kondenzátora (68) so vstupom (69) vratného sírovodíka, napríklad z výroby tiolu a súčasne je zásobník (23) kvapalného sírovodíka opatrený vratným potrubím (60) sírovodíka z kondenzátora (21) a výstupným potrubím (61) do kondenzátora (21) s výstupným potrubím (65) sírovodíka opatreným regulačným obvodom tlaku (67) a zároveň zásobníky (22, 23) kvapalného sírovodíka sú opatrené spoločným výstupným potrubím (57) kvapalného sírovodíka do dávkovacieho čerpadla (24) opatreného výstupným potrubím (58), napríklad do výroby tiolu.





obr. 2