



(12) PATENTSKRIFT

Patent- og
Varemærkestyrelsen

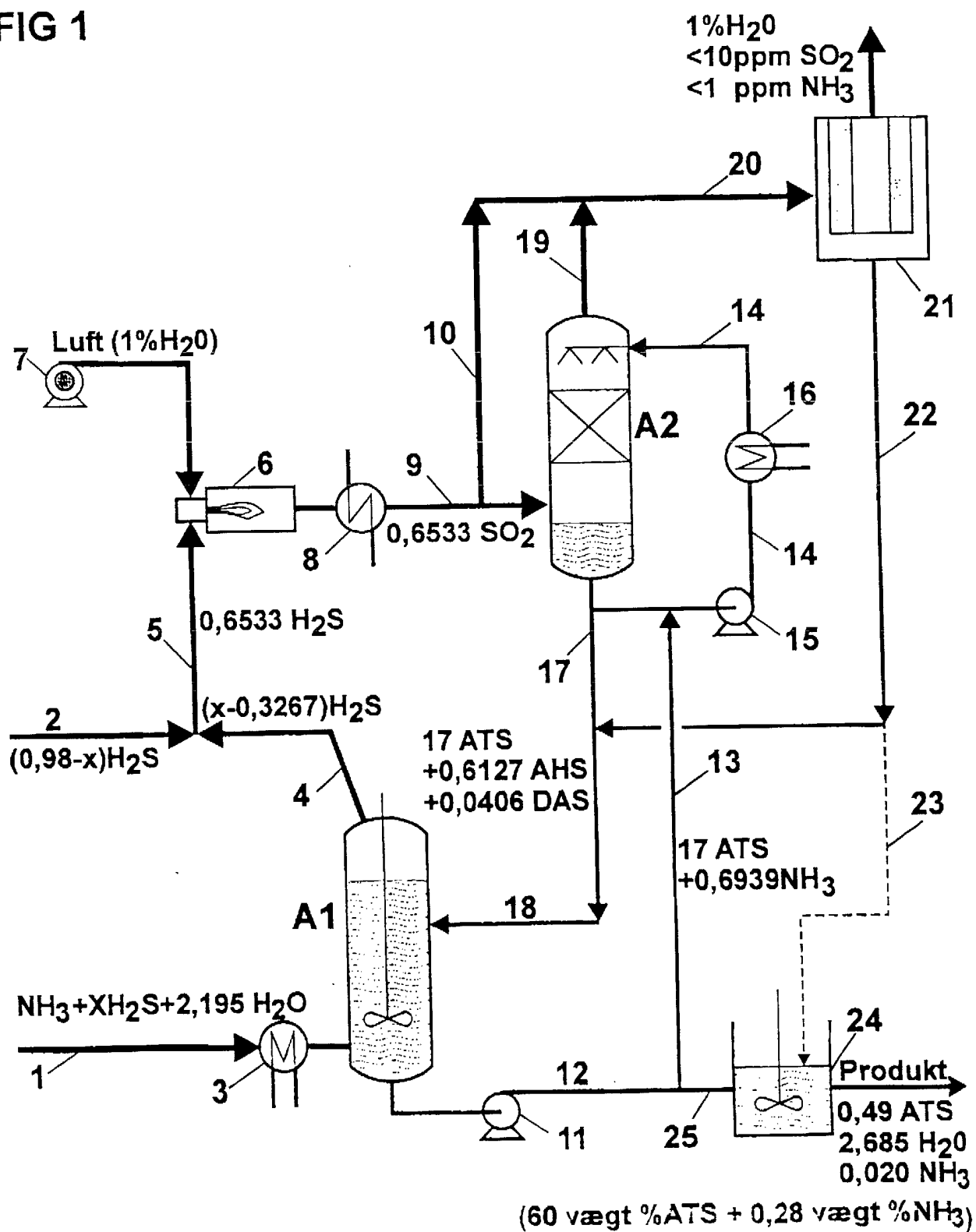
-
- (51) Int.Cl.: **C 01 B 17/64**
(21) Patentansøgning nr: **PA 2001 00568**
(22) Indleveringsdag: **2001-04-05**
(24) Løbedag: **2001-04-05**
(41) Alm. tilgængelig: **2002-10-06**
(45) Patentets meddelelse bkg. den: **2003-02-17**
- (73) Patenthaver: **Haldor Topsøe A/S, Nymøllevej 55, 2800 Lyngby, Danmark**
(72) Opfinder: **Peter Schoubye, Lærkevænget 9, 2970 Hørsholm, Danmark**
Kurt Agerbæk Christensen, Nordvangsparken 4, 3460 Birkerød, Danmark
-

(54) Benævnelse: **Fremgangsmåde til fremstilling af en vandig opløsning af ammoniumthiosulfat**

(57) Sammendrag:

Fremgangsmåde til fremstilling af ammonium thiosulfat (ATS) ud fra H_2S , NH_3 og SO_2 , der omfatter fremstilling af ATS i et første absorptionstrin ved at behandle en første strøm, der indeholder H_2S og NH_3 med mere end 0.3 mol H_2S pr. mol NH_3 , med en opløsning, som indeholder ATS og ammonium sulfid, hvilken opløsning fremstilles i et andet absorptionstrin ved at behandle en del af opløsningen fra det første absorptionstrin med en anden gasstrøm, som omfatter SO_2 . Nævnte anden gasstrøm opnås ved at forbrænde den H_2S -holdige spildgas fra det første absorptionsstrin suppleret med H_2S -holdig gas importeret fra andre kilder og/eller ved at importere SO_2 -holdig spildgasstrømme fra andre kilder. Indholdet af NH_3 i spildgassen fra anden absorber kan ned sættes ved at tilsætte den ækvivalente mængde SO_2 til den nævnte spildgas opstrøms et aerosol filter, som fjerner NH_3 og SO_2 som en NH_4HSO_3 -opløsning, som fødes til den første eller anden absorber.

FIG 1



Opfindelsens baggrund og formål

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til kontinuerlig fremstilling af en vandig opløsning af ammoniumthiosulfat (ATS) ud fra H_2S og blandinger af H_2S og NH_3 , såsom survandsstripper gas i raffinaderier.

Det er kendt at fremstille vandige opløsninger af ATS ved at bringe en opløsning af ammoniumsulfid til at reagere med svovl i væskeform eller med sulfider eller polysulfider i vandig opløsning som beskrevet i Kirk-Other Encyclopaedia of Chemical Technology, 4th edition, 1997, vol. 24, side 62, og i US patent nr. 2,412,607, 3,524,724 og 4,478,807.

Det er endvidere kendt fra US patent nr. 3,431,070 at fremstille ATS i en kontinuerlig proces ud fra gasformige fødestrømme, der omfatter H_2S , NH_3 og SO_2 . Ved fremgangsmåden i dette patent fremstilles ATS og svovl ud fra en første fødegasstrøm, der omfatter H_2S og NH_3 , og en anden fødegasstrøm, der omfatter SO_2 , i tre absorptionstrin. I en første absorber udskilles NH_3 og H_2S i en H_2S spildgasstrøm og en NH_3 -rig opløsning af ATS. Hovedparten af opløsningen føres til en anden absorber, i hvilken den bringes i kontakt med den SO_2 -rige fødegasstrøm under dannelse af en spildgas, som ledes bort, og en opløsning, der er rig på ATS og ammoniumsulfitter. Denne opløsning bliver i en tredje absorber bragt i kontakt med H_2S -gassen fra den første absorber og eventuelt med yderligere H_2S . Efter fjernelse af svovl, der dannes i den tredje absorber, recirkuleres hovedparten af ATS-opløsningen, som dannes i den tredje absorber, til den første absorber, medens en mindre del blandes med en fraktion af den NH_3 -rige opløsning af

ATS, der dannes i den første absorber, til dannelse af produktopløsningen af ATS. Der er tre hovedulemper ved denne fremgangsmåde: elementært svovl dannes i den tredje absorber og skal udskilles fra opløsningen, spildgassen, som
5 ledes bort fra den tredje absorber, har en høj koncentration af H_2S , og processen er kompliceret med tre integrerede absorptionstrin.

Det er fra US patent nr. 6,159,440 også kendt at fremstille
10 en vandig opløsning af ATS ud fra gasformige fødestrømme omfattende en eller to absorbere i serie. Ved denne fremgangsmåde fremstilles en koncentreret opløsning af ammoniumhydrogensulfit (AHS) ud fra NH_3 og SO_2 i et første absorptionstrin, der omfatter en eller to absorbere i serie.
15 Opløsningen bringes derpå i et andet absorptionstrin i kontakt med en gasformig blanding af H_2S og NH_3 , der danner produktopløsningen af ATS. Fremgangsmåden kræver import af NH_3 til processen.

20 Det generelle formål med den foreliggende opfindelse er at tilvejebringe en forbedret fremgangsmåde til fremstilling af ATS, ved hvilken over 99,9% af alt svovl og alt NH_3 i fødestrømmene til processen genvindes som ATS uden anvendelse af yderligere NH_3 .

25 Den foreliggende opfindelse er følgelig en fremgangsmåde til kontinuerlig fremstilling af en vandig opløsning indeholdende ammoniumthiosulfat (ATS) ud fra H_2S , NH_3 og SO_2 , der omfatter i et første absorptionstrin at bringe en første fødestrøm, som indeholder NH_3 og mere end 0,3 mol H_2S
30 pr. mol NH_3 , i kontakt med en vandig opløsning, som indeholder ATS og ammoniumhydrogensulfit (AHS), hvilken vandige

opløsning fremstilles ved i et andet absorptionstrin at bringe en anden fødegasstrøm, som omfatter SO_2 , i kontakt med en del af opløsningen, der omfatter ATS og NH_3 fremstillet i det første absorptionstrin, idet den resterende
5 del af opløsningen eksporteres fra processen som produkt-ATS-opløsningen.

Beskrivelse af opfindelsen

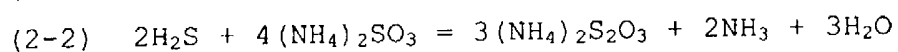
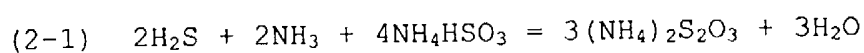
10 Eksempel 1

En foretrukken udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen, ved hvilken en første fødestrøm, der omfatter både NH_3 og H_2S , og en anden fødestrøm, der omfatter H_2S
15 uden NH_3 , behandles som vist skematisk i Fig. 1. Tallene vist i Fig. 1 henviser til massebalancer udtrykt i molenheder baseret på den forenkede antagelse, at 1 mol NH_3 i den første fødestrøm og 0,98 mol H_2S i den første og anden fødestrøm genvindes som 0,49 mol ATS i en produktopløsning
20 bestående af 60 vægt% ATS + 0,28 vægt% NH_3 + resten H_2O . Det støkiometriske af den samlede proces bliver så $\text{NH}_3 + 0,98 \text{ H}_2\text{S} + 0,98 \text{ O}_2 + 2,195 \text{ H}_2\text{O} = 0,49 \text{ ATS} + 2,685 \text{ H}_2\text{O} + 0,020 \text{ NH}_3$. Oxygenet tilføres som omgivelsesluft til forbrænding af 0,6533 mol H_2S til SO_2 , se nedenfor. De tre
25 bestanddele til højre repræsenterer de 121,3 g/mol NH_3 af produktopløsningen bestående af 60% ATS, 0,28% NH_3 og resten H_2O .

I praksis omfatter produkt-ATS-opløsningen også ca. 1%
30 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (hidrørende fra oxidation af SO_2 til SO_3 i forbrændingen af H_2S) og 0,1-1% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ (DAS), og koncentrationerne af ATS og NH_3 kan variere i området henholdsvis

55-60% og 0,1-0,8%. Disse variationer ændrer ikke fremgangsmådens principper som beskrevet nedenfor.

Den første fødestrøm i ledning 1 bestående af 1 mol NH_3 , x
 5 mol H_2S og 2,195 mol H_2O (idet det antages, at alt H_2O til
 processen tilsættes med den første fødestrøm) kondenseres
 fortrinsvis i en køler 3 ved en temperatur under 40°C , før
 den føres til den første absorber A1, i hvilken H_2S og NH_3
 reagerer med 0,6533 mol ammoniumhydrogensulfit og diammoni-
 10 umsulfit til dannelse af ATS:



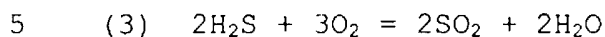
15 Overskud af NH_3 på (1-0,3267) mol NH_3 opløses i ATS-
 opløsningen, medens overskud af H_2S på (x-0,3267) mol H_2S
 forlader A1 i ledning 4. ATS-opløsningen frembragt i A1
 indeholder 60 vægt% ATS og 0,28 vægt% NH_3 og føres i led-
 ninger 12 og 13 til en recirkuleringssløjfe 14 for den an-
 20 den absorber A2.

Det optimale pH for reaktionerne i A1 er i området 8,0-8,2.
 Lavere pH har en tendens til at formindske reaktionshas-
 tigheden, så at indholdet af ureageret sulfit i pro-
 25 duktstrømmen øges. Højere pH har en tendens til at give
 sulfider (NH_4HS) i produkt-ATS-opløsningen, som kan bringes
 til at reagere med ATS ved tilsætning af små mængder af
 AHS-rig ATS-opløsning fra ledning 22 eller 18 til produkt-
 ATS-opløsningen i en produkttank 24.

30

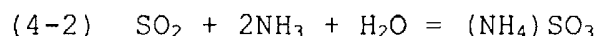
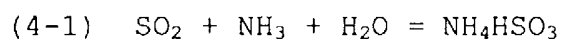
Den anden fødestrøm på (0,98-x) mol H_2S i ledning 2 blandes
 med de (x-0,3267) mol H_2S spildgas i ledning 4 og føres

gennem ledning 5 til en brænder 6, hvor H_2S brændes for at give 0,6533 mol SO_2 med forbrændingsluft tilført fra en blæser 7:



Den SO_2 -rige gas føres i ledning 9 til den anden absorber A2, i hvilken SO_2 absorberes i form af AHS og DAS af indholdet på ca. 0,28% NH_3 indeholdt i ATS-opløsningen fremstillet i A1:

10



15 ATS-opløsningen, der omfatter AHS og en mindre mængde DAS, recirkuleres i ledning 17 og 18 til A1, i hvilken AHS og DAS reagerer i overensstemmelse med (2-1) og (2-2).

Den minimale recirkuleringshastighed af ATS-opløsning mellem A1 og A2 bestemmes af koncentrationen af NH_3 i produkt ATS-opløsningen, der recirkuleres, og af mængden af NH_3 , som kræves til dannelse i A2 af ammoniumsulfitten, der kræves til dannelsen af ATS i A1. ATS er ikke stabil i opløsninger med pH under 6. Absorptionen af SO_2 i A2 skal

20

25 følgelig finde sted ved et pH over 6,0, hvilket betyder, at der vil være et betydeligt udslip af NH_3 i spildgassen i ledningen 19 fra A2.

Dette NH_3 -udslip genvindes og recirkuleres til processen ved omledning i ledning 10 af en mængde af SO_2 , der er ækvivalent med mængden af NH_3 i ledningen 19, og blanding af de to gasstrømme opstrøms for et aerosolfilter 21, i

30

hvilket den dannede AHS fjernes fra gasfasen og returneres i ledning 22 til den sulfitfyldte recirkuleringsstrøm ved 17. Den resulterende recirkuleringsstrøm indeholder 0,6533 mol sulfit, med et forhold mellem AHS og DAS på 15,1, hvilket svarer til $\text{pH} = 6,0$.

Mængden af NH_3 , der kræves til dannelse af de tilsvarende mængder af AHS og DAS, bestemmes til 0,6963 mol NH_3 , medens den relative mængde af NH_3 i ATS-produktet, som føres til produkttanken 24, er 0,02 mol NH_3 . Recirkuleringsforholdet er således $0,6963/0,02 = 35$, hvilket betyder, at 35 kg ATS opløsning recirkuleres pr. kg af produkt-ATS-opløsning 25, som føres til produkttanken 24.

pH og koncentrationen af NH_3 i ATS-opløsningen fra A1 forøges med et stigende forhold mellem NH_3 i den første fødestrøm og H_2S i den første og den anden fødestrøm, medens pH i A2 vokser med voksende recirkuleringsforhold og med voksende pH for produkt ATS-opløsningen.

20

Eksempel 2

En første fødestrøm, der omfatter 1 mol NH_3 + x mol H_2S , hvor $x > 0,33$ i dette eksempel, forenes, som det ses i Fig. 2, med en anden fødestrøm, der omfatter 0,6533 mol SO_2 fortyndet i en gasstrøm med et relativt højt indhold af H_2O . Den anden fødestrøm er spildgas fra et Claus anlæg med 0,5-1% SO_2 og 20-30% H_2O efter oxidation af det brændbare i gassen til SO_2 , CO_2 og H_2O .

30

For at reducere tilførslen af H_2O til processen, så at 55-60% ATS-opløsning kan produceres direkte som i Eksempel 1,

afkøles den anden fødestrøm, og det meste af H_2O kondenseres ved skrubning af den anden fødegasstrøm i en skrubber 5 med cirkulerende koldt vand opstrøms for den anden absorber. Ca. 0,5% af SO_2 i den anden fødestrøm vil
5 være opløst og indeholdt i strømmen af kondenseret vand i ledning 6. Det genvindes ved luftning af det kondenserede vand i et separat apparat, der ikke er vist i Fig. 2. Overskud af H_2S fra den første absorber returneres i ledning 4
10 til hovedgasstrømmen af H_2S , så at der ikke er behov for nogen H_2S -brænder og kedel.

Koncentrationen af overskydende NH_3 i produkt ATS-opløsningen styres ved at styre strømmen af SO_2 i den anden fødestrøm, når strømmen og sammensætningen af den første
15 fødestrøm er givne.

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåde til kontinuerlig fremstilling af en vandig opløsning af ammoniumthiosulfat (ATS) ud fra H_2S , NH_3 og SO_2 , **kendetegnet ved**, at i et første absorptionstrin at bringe en første fødestrøm (1), som indeholder NH_3 og mere end 0,3 mol H_2S pr. mol NH_3 , i kontakt med en vandig opløsning (18), som indeholder ATS og ammoniumhydrogensulfid (AHS), hvilken vandige opløsning fremstilles ved i et andet absorptionstrin at bringe en anden fødegasstrøm (9), som omfatter SO_2 , i kontakt med en del (13) af en opløsning (12), der omfatter ATS og NH_3 fremstillet i det første absorptionstrin, og at eksportere den resterende del af en opløsning (12) fra processen som produkt-ATS-opløsning (25).
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, **kendetegnet ved**, at den anden fødestrøm (9) fremstilles ved forbrænding af en overskudsstrøm af H_2S (14), som afgives fra det første absorptionstrin, suppleret med yderligere H_2S (2), så at indholdet af H_2S i den første fødestrøm (1) plus strømmen (2) af yderligere H_2S udgør 0,9-1, fortrinsvis 0,97-0,99, mol H_2S pr. mol af NH_3 i den første fødestrøm (1).
3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, **kendetegnet ved**, at den anden fødegasstrøm (9) omfattende SO_2 består helt eller delvist af en importeret strøm af gas omfattende SO_2 suppleret med SO_2 fremstillet ved forbrænding af H_2S , så at strømmen af SO_2 indeholdt i den anden fødegasstrøm (9) udgør 0,6-0,7, fortrinsvis 0,64-0,66, mol SO_2 pr. mol NH_3 i den første fødestrøm (1).

4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, **kendetegnet ved**, at det første absorptionstrin er en væskefasereaktor med omrøring, i hvilken den første fødestrøm (1) indføres som et kondensat.

5

5. Fremgangsmåde ifølge krav 1, **kendetegnet ved**, at det andet absorptionstrin er en pakket absorber med fast leje efterfulgt af tilsætning af en fraktion (10) af den SO₂-indeholdende gas (9) til en spildgas (19) fra den nævnte absorber opstrøms for et aerosolfilter, som fra spildgassen (20) fjerner indholdet af AHS, der dannes som aerosol ved reaktionen mellem NH₃ i spildgassen (19) og det SO₂ (10), der tilsættes til spildgassen.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 1, **kendetegnet ved**, at pH værdien for opløsningen (12), som omfatter ATS og NH₃, der fremstilles i det første absorptionstrin, holdes i området 7-9, fortrinsvis i området 7,90-8,3, ved justering af forholdet mellem den samlede strøm af H₂S + SO₂ importeret til processen og strømmen af NH₃ importeret i den første fødestrøm (1) inden for et område på 0,9-1, fortrinsvis inden for området 0,97-0,99 mol (H₂S + SO₂) pr. mol NH₃.

7. Fremgangsmåde ifølge krav 1, **kendetegnet ved**, at pH værdien for opløsningen (18), der omfatter ATS og AHS, holdes inden for området 5,6-7,5, fortrinsvis inden for området 5,9-6,3, ved justering af forholdet mellem strøm (13) af produkt ATS-opløsningen, der omfatter ATS og NH₃, som recirkuleres, til det andet absorptionstrin, og strømmen af produkt-ATS (25), som føres til en produkttank.

FIG 1

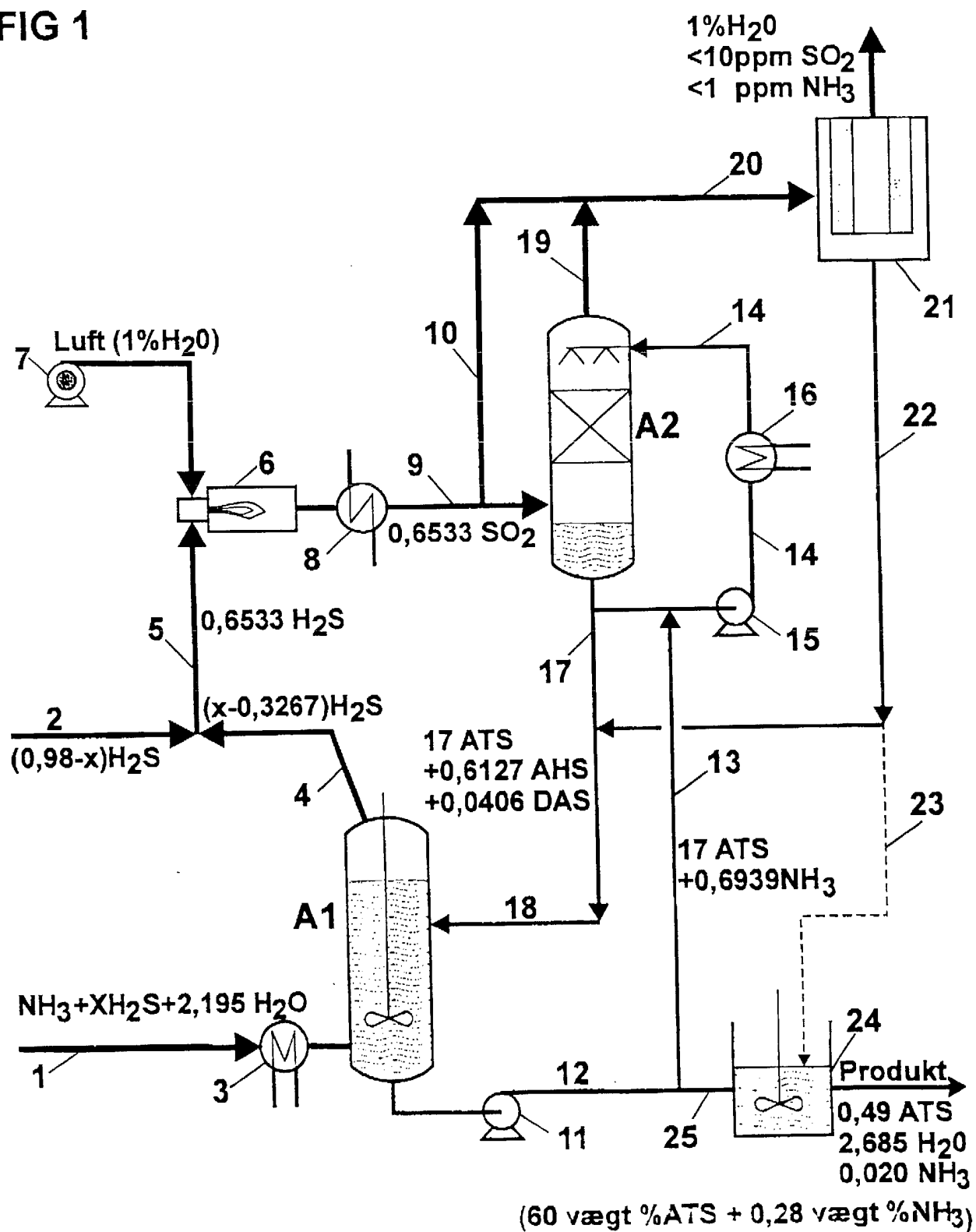


FIG 2

