



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 06.01.77 (P. 195165)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 17.07.78

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1981

CZYTELNIA

Urzedu Patentowego

Int. Cl.²

C01B 31/26

Twórcy wynalazku: Henryk Babiński, Zbigniew Leszczyński, Ignacy Lachman, Juliusz Rokossowski

Uprawniony z patentu: Biuro Projektów i Realizacji Inwestycji Przemysłu Syntezy Chemicznej „Prosynchem”, Gliwice (Polska)

Sposób wytwarzania dwusiarczku węgla

1

Wynalazek dotyczy nowej metody otrzymywania dwusiarczku węgla z siarki i węglowodorów korzystnie z alifatycznych węglowodorów nasyconych i nienasyconych. Wynalazek określa sposób wprowadzania surowców do konwencjonalnej aparatury do wytwarzania dwusiarczku węgla z metanu, może być zatem zastosowany w istniejących instalacjach przemysłowych.

Otrzymywanie dwusiarczku węgla z siarki i nienasyconych węglowodorów C_3 i C_4 znane jest z opisu patentowego St. Zjedn. Ameryki nr 2369377. Redakcja według opisaney metody prowadzona jest na katalizatorze osadzonym na tlenku glinu lub żelu kwasu krzemowego. Do reakcji dodaje się substancje inhibujące tworzenie się produktów ubocznych wysokowrzących (smół). Są to węglowodór parafinowy, H_2S lub CS_2 . Chociaż zwiększone w ten sposób żywotność katalizatora, nie uniknięto zatykania aparatury; po kilkunastogodzinnej pracy proces musi być przerwany.

Usprawnienie powyższej metody stanowi proces podany w opisie patentowym W. Brytanii nr 1104125 i odpowiadającym mu patencie nr 61467 według którego strumień propylenu lub innego węglowodoru olefinowego wymieszany jest z nadmiarem w stosunku do stechiometrii, elementarnej siarki, ogrzany do temperatury 600 do 850°C i wprowadzony do reaktora. Czas kontaktowania par siarki i olefiny bez udziału katalizatora wynosi od 0,1 do 20 sekund. Sposób ten przewiduje możliwość

2

rozcieńczenia substratów (siarka + węglowodory) gazem obojętnym (azotem) przy czym zakłada się wprowadzenie tych wszystkich składników do reakcji łącznie w jednym miejscu. Chociaż metoda ta pozwala na wysoką konwersję węglowodoru do dwusiarczku węgla nie jest ona zadawalająca do zastosowania przemysłowego ze względu na trudność kontroli reakcji termicznej.

Dalszym usprawnieniem tej metody jest proces opisany w opisie patentowym W. Brytanii nr 1225226 oraz patencie polskim nr 69637 charakteryzującym się kontrolą reakcji i dalszym zredukowaniem tworzenia się produktów ubocznych.

Stwierdzono, że wprowadzenie olefiny w więcej jak jednym punkcie do systemu reakcji pomaga w utrzymaniu odpowiedniego nadmiaru siarki w całym systemie. Stopiona siarka o temperaturze 130:150°C może być rozcieńczona odpadowym H_2S lub recyrkulowanym CS_2 przy czym stosunek S do CS_2 mieści się między 1:0,1 i 1:1,5 wag. Stopiona siarka wprowadzana jest w jednym punkcie węzownicy grzewczej natomiast propylen wprowadzany jest w szeregu punktach węzownicy 7 której ciśnienie może wynosić od 1 do 10 barów. Mieszanina poreakcyjna przechodzi z węzownicy grzewczej prosto do sekcji wydzielania i oczyszczania dwusiarczku węgla lub przez dalszą strefę reakcji. W tym drugim przypadku propylen wprowadzany jest zarówno do węzownicy grzewczej jak i do reaktora. Siarka wprowadzona jest w

nadmiarze od 1 do 50% w stosunku do stechiometrii.

Proces Progila przewiduje zastosowanie zamiast propylenu innych olefin lub ich mieszanin oraz surowców w skład których wchodzi również węglowodory nasycone.

Uważa się za korzystne stosowanie metanu jako części surowca w którym to przypadku udział wagowy $\text{CH}_4:\text{C}_3\text{H}_6$ jest zwykle utrzymywany między 10:1 i 1:10. W uzyskanym dwusiarczku węgla poziom benzenu i tiofenu utrzymywał się na poziomie kilkuset części na milion. Proces ten znalazł przemysłowe zastosowanie niemniej charakteryzuje go duża częstotliwość zatrzymywania instalacji dla jej odkoksovania. Zadaniem technicznym było rozwiązanie sprawy wprowadzenia surowców do reakcji w sposób umożliwiający istotną redukcję reakcji ubocznych przebiegających w kierunku tworzenia smoł i koksu.

Mechanizm tworzenia substancji smolistych i koksu w procesie produkcji dwusiarczku węgla z węglowodorów wynika z reakcji wtórnych w których uczestniczą wytworzone z węglowodorów olefiny i/lub ich rodnikowe odpowiedniki. Wiadomo, że znaczny nadmiar siarki ma inhibujący wpływ na tworzenie smolistych produktów ubocznych. Wiadomo również, że dodanie do reakcji substancji o mniejszej reaktywności albo też H_2S lub CS_2 zwiększa żywotność katalizatora i redukuje tworzenie wysokowrzących produktów ubocznych. Dotychczasowe rozwiązania techniczne wykorzystują opisane możliwości w sposób umiarkowany, ze względu na znaczne koszty związane z recyrkulacją dużych ilości siarki i produktów reakcji.

W trakcie prac nad wynalazkiem odkryto, że istotnym jest wprowadzenie węglowodorów w określonym punkcie reakcji, gdzie panuje największe rozcieńczenie węglowodoru produktami reakcji siarki z metanem a czas jest wystarczający do pełnego przereagowania węglowodorów. Zbyt wczesna lub wielopunktowe wprowadzenie węglowodoru zwiększa możliwość reakcji ubocznych. Szczególnie niewskazane jest wprowadzenie węglowodoru do rur pieca, gdzie istnieją sprzyjające warunki do powstawania koksu (np. katalityczne działanie żelaza i niklu na tworzenie się koksu).

Istotnym czynnikiem stanowiącym o wartości metody okazało się obok czynników wymienionych powyżej rozcieńczanie węglowodoru azotem. Inhibujące działanie azotu jest bardziej korzystne niż wynikałoby to z obniżenia ciśnienia cząstkowego węglowodorów i ciśnienia wysokowrzących produktów ubocznych.

Współzależności powyższe zostały wykorzystane w sposobie według wynalazku. Sposób według wynalazku dotyczy otrzymywania dwusiarczku węgla z siarki w stanie gazowym oraz z węglowodorów i/lub związków siarkoorganicznych względnie mieszaniny powyższych składników. Proces prowadzi się w znanej aparaturze, która składa się z ogrzewanej wężownicy oraz reaktora wypełnionego katalizatorem lub masą kontaktową. Metan i siarka wprowadzone są do wężownicy pieca w różnych miejscach i ogrzewane do temperatury 600° do

750°C pod ciśnieniem i do 10 atm. Siarkę doprowadza się do pieca w ilości od 1 do 50% wagowych powyżej ilości stechiometrycznej reakcji siarki z metanem.

Istota sposobu według wynalazku polega na tym, że węglowodory C_2 i wyższe i/lub związki siarkoorganiczne rozcieńczane są azotem w stosunku do 4:1 mol i doprowadzone do strumienia gazów wylotowych z pieca po reakcji siarki z metanem w miejscu między piecem a reaktorem lub do reaktora w którym węglowodory i/lub związki siarkoorganiczne względnie mieszaniny tych składników podlegają reakcji do dwusiarczku węgla. Stosunek siarki do węgla zawartego w węglowodorach w miejscu ich prowadzania jest większy niż 6:1. Azot służący do rozcieńczania może zawierać H_2S i/lub CS_2 . Korzystne też jest aby azot ten i/lub węglowodory i/lub związki siarkoorganiczne były wstępnie ogrzane przed wprowadzeniem do reakcji. Jako węglowodory mogą być stosowane w szczególności czyste olefiny np. propylen.

Korzystnie jest też stosować frakcje olefin, wąskie frakcje naftowe oraz mieszaniny węglowodorów nasyconych i nienasyconych. Zastosowanie sposobu według wynalazku dało nieoczekiwane skutki, w postaci wyraźnej poprawy czystości produktu, a mianowicie zmniejszenie zawartości tiofenu w porównaniu z produktem otrzymywanym wg patentu nr 61697 z 0,7% do 0,3—0,15% (tiofen + benzen), przy czym zużycie środka rozcieńczającego zmniejszyło się z ok. 43% obj. N_2 w stosunku do propylenu do 17—24% obj. N_2 .

Na rysunku zilustrowano zasadę prowadzenia procesu wg wynalazku. Aparaturę stosowaną do reakcji siarkowania jest wężownica grzewcza 1 do której dołączony jest reaktor 2 wypełniony masą kontaktową, lub katalizatorem.

W zasadzie w układzie zaadoptowanym do wynalazku do górnej części wężownicy doprowadzana jest siarka rurociągiem 4. Siarka może być rozcieńczona przed wejściem do wężownicy za pomocą CS_2 i/lub H_2S wprowadzonymi rurociągiem 5. Metan wprowadzany jest do wężownicy rurociągiem 6. Wprowadzenie strumienia węglowodorów i/lub związków siarkoorganicznych względnie mieszaniny tych składników rozcieńczonych azotem następuje rurociągiem 7 między wężownicą i reaktorem względnie do reaktora. Strumień węglowodorów jest wstępnie ogrzany w aparacie 9 przed wprowadzeniem do reaktora. Azot doprowadzony jest rurociągiem 8. Produkt z reaktora skierowany jest do sekcji wydzielania i oczyszczania dwusiarczku węgla 3.

Siarka doprowadzana do wężownicy grzewczej posiada temperaturę 130 do 150°C. Ciśnienie na wlocie do reaktora wynosi od 2—6 atm.

Rozcieńczenie węglowodorów azotem zależy od surowca i warunków reakcji siarki z metanem. W przypadku zastosowania propylenu dobre rezultaty otrzymuje się już przy stosunku azot: propylen 0,2:1 do 0,6:1. Czas kontaktu mieszaniny gazów w reaktorze dla poszczególnych surowców i parametrów może się znacznie różnić jednak stwierdzono, że najlepsze wyniki uzyskuje się w czasie kontaktu poniżej 30 sek.

W procesie według wynalazku korzystnie jest stosować czyste olefiny bądź frakcje olefinowe a także wąskie frakcje naftowe oraz mieszaniny węglowodorów nasyconych i nienasyconych.

Przykład. Produkcję dwusiarczku węgla prowadzono w aparaturze do siarkowania składającej się z ogrzewanej wężownicy oraz reaktora wypełnionego żelem kwasu krzemowego. Do wężownicy wprowadzono ciekłą siarkę o temperaturze 130—140°C oraz metan ogrzany do temperatury 300—310°C. Siarkę dozowano w ilości ok. 30% wag. przekraczającą ilość stechiometryczną. Mieszaninę ogrzewano w wężownicy do temperatury 680 do 700°C. Czas przebywania w wężownicy ok. 5 sekund. Propylen podgrzewano do temperatury 100 do 120°C, a następnie mieszano z azotem ($t = 140^\circ\text{C}$) w stosunku 1:0,2 do 1:0,4 mol. po czym wprowadzano do rurociągu między wężownicą a reaktorem. Ciśnienie na wlocie do reaktora 3 do 4 ata. Ilość zastosowanego propylenu w stosunku do siarki na wlocie do wężownicy: od 0,04:1 do 0,05:1 wag. Czas przebywania mieszaniny w reaktorze 16 sek. Gazy wylotowe z reaktora kondensowano.

Konwersja węglowodorów wynosiła 93 do 96%.

Kondensat zawierał

CS_2 99,3—99,5%

H_2S 0,4—0,3%

tiofen, benzen 0,3—0,15%

Po kilkudziesięciu godzinach pracy nie stwierdzono zmian katalizatora w reaktorze.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania dwusiarczku węgla z siarki w stanie gazowym oraz z węglowodorów

i/lub związków siarkoorganicznych w aparaturze do siarkowania składającej się z ogrzewanej wężownicy oraz reaktora wypełnionego katalizatorem lub masą kontaktową, gdzie metan oraz siarkę wprowadza się do wężownicy pieca i ogrzewa do temperatury 600° do 750°C pod ciśnieniem 1 do 10 atm a siarkę doprowadza się do pieca w ilości od 1 do 50% wagowych powyżej ilości stechiometrycznej reakcji siarki z metanem, **znamienny tym**, że węglowodory C_2 i wyższe i/lub związki siarkoorganiczne rozcieńcza się azotem w stosunku do 4:1 mol. i doprowadza do strumienia gazów wylotowych z pieca po reakcji siarki z metanem w miejscu między piecem a reaktorem lub do reaktora w którym węglowodory i/lub związki siarkoorganiczne podlegają reakcji do dwusiarczku węgla przy czym stosunek siarki do węgla zawartego w węglowodorach w miejscu ich wprowadzenia jest większy niż 6:1.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że azot służący do rozcieńczania zawiera H_2S i/lub CS_2 .

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że azot i/lub węglowodory i/lub związki siarkoorganiczne są wstępnie ogrzane przed wprowadzeniem do reakcji.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako węglowodory stosuje się czyste olefiny zwłaszcza propylen.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako węglowodory stosuje się frakcje olefin, wąskie frakcje naftowe bądź mieszaniny węglowodorów nasyconych i nienasyconych.

