



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 13.07.74 (P. 172730)

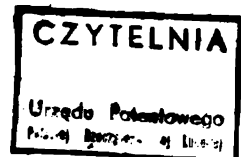
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 31.01.76

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1977

MKP C01b 17/04

Int. Cl.² C01B 17/04



Twórcy wynalazku: Danuta Kozak, Zdzisław Kozak, Janusz Barcicki,
Tadeusz Wolski, Edward Soczewiński, Mieczysław
Martynek, Marian Janczarek

Uprawniony z patentu: Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin;
Instytut Górnictwa Naftowego i Gazownictwa,
Kraków (Polska)

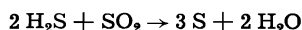
**Sposób otrzymywania siarki strąconej z siarkowodoru
i dwutlenku siarki ewentualnie zanieczyszczonych
innymi gazowymi związkami siarki**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania siarki strąconej z siarkowodoru i dwutlenku siarki ewentualnie zanieczyszczonych innymi gazowymi związkami siarki, w roztworze w rozpuszczalnikach niewodnych lub ich mieszaninach, w tym także z dodatkiem wody.

Sposób według wynalazku jest szczególnie przydatny w procesach odsiarczania gazów, w których stosowane są nietrwałe, zdolne do powolnej reakcji z siarkowodorem lub łatwopalne rozpuszczalniki oraz wówczas, gdy gazy odsiarczone wypuszczane są do atmosfery.

W rozpuszczalnikach niewodnych, zwłaszcza o charakterze elektronodonorowym, takich jak na przykład N,N-dwumetyloformamid, N,N-dwumetyloacetamid, czterometylenosulfon, N-metylopirrolidon, dwumetylosulfotlenek, sześciometylofosforotrójamid i im podobne, a także w ich mieszaninach, w tym także z dodatkiem nie dużych ilości wody, reakcja o sumarycznym równaniu:



przebiega bardzo szybko i prowadzi do wytworzenia czystej i dobrze filtrowanej siarki elementarnej.

Stopień konwersji gazów do siarki elementarnej w tego rodzaju rozpuszczalnikach, uzależniony jest przede wszystkim od dokładnego stechiometrycznego zestawienia składu mieszaniny gazowej.

2

Jeżeli stosunki stężeń siarkowodoru i dwutlenku siarki w gazie są odmienne od wynikających z podanego wyżej równania stechiometrycznego, wówczas składnik występujący w nadmiarze, początkowo tylko rozpuszczać się będzie w rozpuszczalniku, lecz po pewnym czasie, jeżeli nie zostanie dokonana korekta składu mieszaniny gazowej nasyci rozpuszczalnik całkowicie, po czym nadmiar tego składnika bez zmiany przechodzić będzie do gazów odlotowych.

Oprócz składu stechiometrycznego mieszaniny gazów siarkowych, na stopień ich konwersji do siarki elementarnej, wpływa aparaturowe rozwiązanie procesu absorpcji, które musi zapewnić niełatwą do uzyskania, jednakową szybkość absorpcji dwóch różnych gazów, czyli siarkowodoru i dwutlenku siarki. Różnice w szybkości absorpcji tych gazów siarkowych, nawet przy stechiometrycznym składzie mieszaniny gazowej, mogą prowadzić do takich samych skutków, jak opisane wyżej skutki niestechiometrycznego składu mieszaniny gazowej, to znaczy do przenikania do gazów odlotowych nieprzereagowanego siarkowodoru lub dwutlenku siarki. W przypadku niektórych rozpuszczalników, niestechiometryczny skład rozpuszczonego siarkowodoru i dwutlenku siarki może powodować jeszcze inne konsekwencje.

Na przykład, w roztworze dwumetylosulfotlenku, nadmiar siarkowodoru może powoli redukować dwumetylosulfotlenek do siarczku dwumetylowego

i prowadzić w ten sposób nie tylko do bezpowrotnych strat rozpuszczalnika, ale także do zanieczyszczenia gazów odlotowych siarczkiem dwumetylowym. W praktyce tylko w sporadycznych wypadkach mieszanina gazów posiada z natury taki skład, że ilości H_2S i SO_2 występują w stosunkach stechiometrycznych zgodnych z podanym na wstępie równaniem reakcji chemicznej. Z reguły natomiast konieczne jest uzupełnienie ilości jednego z gazów siarkowych. Gdy gazy pochodzą z oczyszczania gazów ziemnych lub rafineryjnych, istnieje zwykle konieczność dostarczania dwutlenku siarki. Dwutlenek siarki do mieszaniny gazowej wprowadza się zwykle nie w postaci czystej chemicznie, lecz w mieszaninie z innymi gazami, w tym także z pewną ilością tlenu cząsteczkowego.

Jednoczesna obecność w mieszaninie gazowej H_2S oraz tlenu cząsteczkowego, a także często spotykanych w gazach siarkowych CS_2 , COS oraz palnych par rozpuszczalnika, na przykład w rodzaju dwumetyloformamidu, może doprowadzić do wytworzenia się mieszaniny wybuchowej i przypadkowego wybuchu.

Celem wynalazku jest opracowanie takiego sposobu otrzymywania siarki strąconej z siarkowodoru i dwutlenku siarki, ewentualnie zanieczyszczonych innymi gazowymi związkami siarki, aby nie było potrzeby zestawiania mieszaniny gazów o składzie ściśle stechiometrycznym, przy czym, aby także nie było niebezpieczeństwa przenikania gazów siarkowych do gazów odlotowych, zwłaszcza zaś, aby niebezpieczeństwo wybuchu gazów ograniczone zostało do minimum.

Sposób otrzymywania siarki strąconej według wynalazku polega na tym, że oddzielnie nasycą się rozpuszczalnik dwutlenkiem siarki i następnie roztwór nasycony SO_2 kontaktuje się z gazem zawierającym siarkowodor, przy czym kontaktowanie siarkowodoru z rozpuszczalnikiem nasyconym SO_2 przeprowadza się w ten sposób, aby wykluczona była możliwość zmieszania się gazów zawierających dodawany SO_2 z gazami zawierającymi H_2S i inne gazy najlepiej w oddzielnym absorberze, zaopatrzonym w układ chłodniczy umożliwiający utrzymanie temperatury na poziomie nie przekraczającym temperatury topnienia siarki elementarnej, a korzystnie znacznie niższym. Niższa temperatura jest pożądana nie tylko ze względu na otrzymanie siarki strąconej, możliwe tylko poniżej jej temperatury topnienia, ale także ze względu na korzystny wpływ niskiej temperatury na absorpcję gazów i mniejsze unoszenie par rozpuszczalnika.

Podczas nasycania roztworu SO_2 siarkowodorem wytrąca się siarka elementarna, dobrze filtrowana, którą oddziela się od roztworu, przemywa wodą i suszy w znany sposób. Otrzymany tym sposobem produkt spełnia wymogi stawiane przez Farmakopeę Polską IV odmianie siarki elementarnej, nazywanej siarką strąconą. Produkt ten przy próbie rozpuszczenia w CS_2 wykazuje tylko niewielką opalescencję.

Gazy po absorpcji H_2S zawierają jedynie niewielkie ilości SO_2 desorbującego się z rozpuszczalnika. Ponieważ rozpuszczalniki w rodzaju wymienionych na wstępie posiadają bardzo duże zdol-

ności absorbowania SO_2 , w razie konieczności, resztki dwutlenku siarki z gazów odsiarczanych można usunąć przez dodatkowe przemycie tych gazów niewielką ilością rozpuszczalnika nie zawierającego SO_2 , który po nasyceniu dołącza się bądź do dalszego nasycenia SO_2 , bądź do nasycenia siarkowodorem. Oddzielne nasycenie roztworu dwutlenkiem siarki i siarkowodorem, realizowane w dwóch odrębnych absorberach, ogranicza do minimum niebezpieczeństwo wybuchu, a jednocześnie pozwala na konstrukcyjne rozwiązanie absorberów dostosowane dobrze do specyfiki absorpcji SO_2 i specyfiki absorpcji H_2S .

W sposobie według wynalazku, absorpcja SO_2 przy odpowiednio dobranych warunkach prowadzenia procesu, to znaczy przy niedopuszczeniu aby w roztworze nasyconym dwutlenkiem siarki znajdowały się niewielkie nawet ilości rozpuszczonego siarkowodoru, przebiega bez wytwarzania się zawiesiny siarki elementarnej i może być realizowana na przykład w absorberach z bardzo drobnym wypełnieniem. Absorpcja H_2S w rozpuszczalniku nasyconym dwutlenkiem siarki przebiega z wytworzeniem siarki elementarnej i powinna być realizowana najlepiej w absorberach typu barbotażowego.

W sposobie według wynalazku, uprzednie nasycenie rozpuszczalnika dwutlenkiem siarki powoduje, że następna absorpcja siarkowodoru przebiega w tym roztworze znacznie szybciej niż w czystym rozpuszczalniku, a o ile tylko stężenie SO_2 w roztworze nie jest zbyt małe, to w gazach odlotowych po absorpcji H_2S nie wykrywa się nawet śladów siarkowodoru. Bardzo korzystny przebieg absorpcji i konwersji siarkowodoru jest wynikiem znacznie wyższego stężenia SO_2 w roztworze, możliwego do uzyskania przy stosowaniu sposobu według wynalazku. Zwiększone stężenie SO_2 w roztworze, zgodnie z prawem działania mas, zwiększa szybkość procesów z udziałem SO_2 , zarówno w fazie ciekłej jak też na granicy faz ciecz — gaz. Zwiększone stężenie SO_2 w roztworze nie wpływa przy tym na chemiczną równowagę reakcji konwersji w roztworze, ponieważ produkt konwersji czyli siarka strącona wypada ze środowiska reakcji.

Sposób otrzymywania siarki strąconej według wynalazku jest dalej szczegółowo wyjaśniony na przykładzie, w którym jako rozpuszczalnika użyto sulfotlenek dwumetylowy (DMSO).

Przykład. Techniczny sulfotlenek dwumetylowy, oznaczony dalej skrótem DMSO, nasycano dwutlenkiem siarki do zawartości 15,1 Nl SO_2 /1 l DMSO w temperaturze pokojowej. Otrzymany roztwór SO_2 przepompowano do drugiego naczynia, w którym przepuszczano przezeń gaz zawierający 80% objętości H_2S . W wyniku reakcji pomiędzy gazami w roztworze wytrącała się siarka elementarna tworząc osad wyglądem przypominający żółty twardy.

Nasycanie roztworu gazem zawierającym H_2S prowadzono do czasu, gdy zawartość SO_2 obniżyła się do 1,5 N l SO_2 /1 l DMSO. Wówczas zawiesinę siarki kierowano do filtracji, oddzielano wytworzoną siarkę od roztworu, przemywano wodą i suszono. Z jednego litra DMSO wymienionego wy-

5

żej otrzymano w ten sposób 44,5 g S, co odpowiada wydajności 100%. Filtrat zawierający 1,5N1 SO₂ kierowano do nasycenia SO₂ i używano do wytwarzania dalszych porcji siarki.

W otrzymanej siarce wyglądem i badaniami tożsamościowymi odpowiadającej przepisom dla siarki strąconej zawartości siarki elementarnej wynosiła 99,86%. Obecności siarczków, wolnych kwasów oraz selenu nie stwierdzono, znaleziono natomiast 0,09% popiołu i 0,0007% chlorków w wyciągu wodnym. Roztwór otrzymanej siarki w CS₂ wykazywał lekką opalescencję.

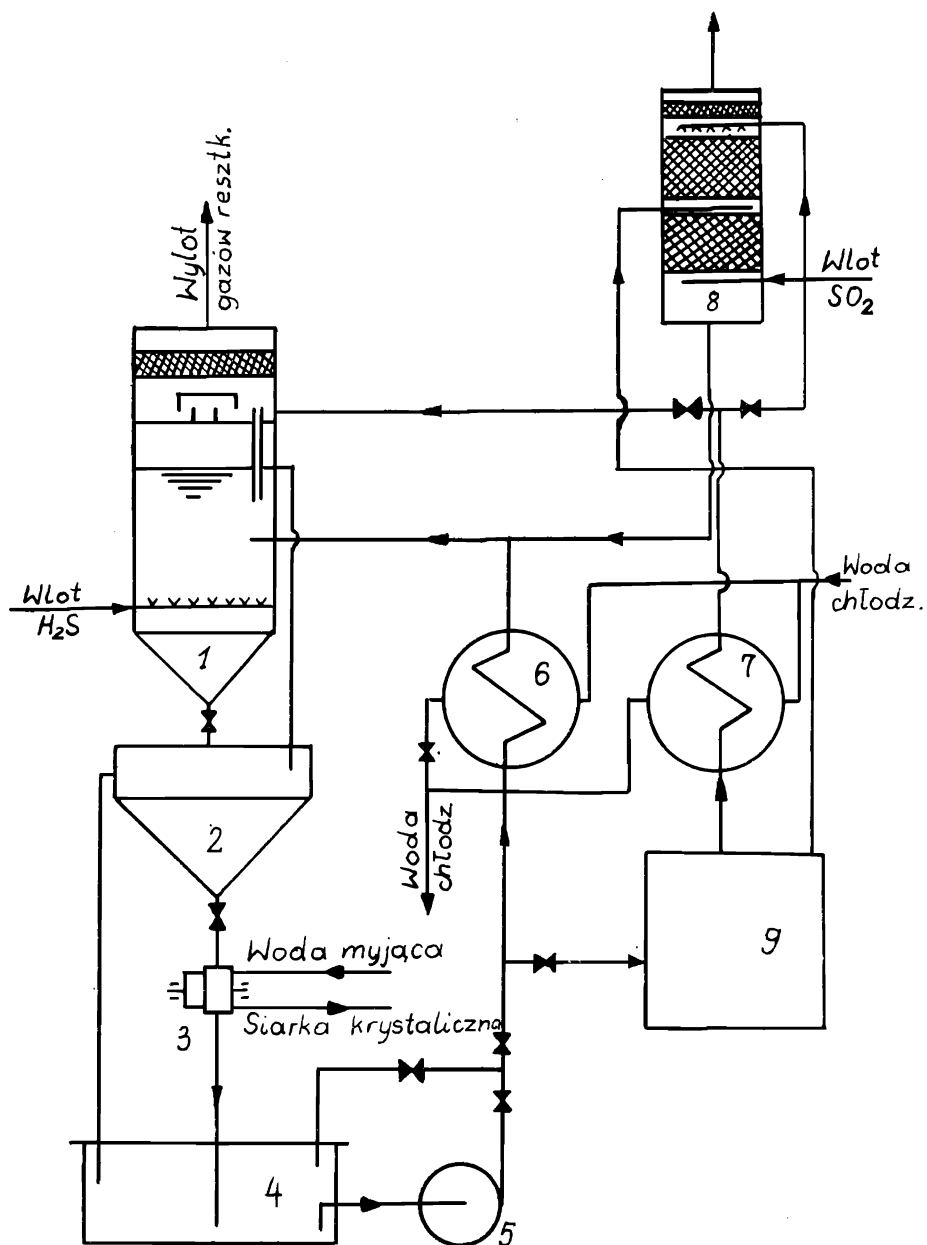
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania siarki strąconej z siarkowodoru i dwutlenku siarki, ewentualnie za-

6

nieczyszczonych innymi gazowymi związkami siarki, przez reakcję w rozpuszczalnikach niewodnych lub ich mieszaninach, ewentualnie z dodatkiem wody, **znamienny tym**, że rozpuszczalnik lub mieszaninę rozpuszczalników nasyca się najpierw gazem zawierającym dwutlenek siarki, a otrzymany roztwór SO₂ nasyca się następnie gazem zawierającym siarkowodór, przy czym wysycanie przeprowadza się w oddzielnych aparatach, pomiędzy którymi cyrkuluje nasycany rozpuszczalnik lub mieszanina rozpuszczalników.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że gaz po reakcji dodatkowo przemywany jest rozpuszczalnikiem lub mieszaniną rozpuszczalników nie zawierającą dwutlenku siarki.



Rys 1