

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

61467

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 01.II.1967 (P 118 801)

Pierwszeństwo: 07.IV.1966 dla zastrz.
1, 2, 5—7 i 9
15.XI.1966 dla zastrz.
3, 4, 8 i 10
Francja

Opublikowano: 31.X.1970

Kl. 12 i, 31/26

MKP C 01 b 31/26

UKD 661.66:661.21+
+ 661.66:546.265.2+
+ 661.66:546.265.423

Właściciel patentu: Société Progil, Paryż (Francja)

Ciągły sposób wytwarzania dwusiarczku węgla

1

Przedmiotem wynalazku jest ciągły sposób wytwarzania dwusiarczku węgla przez reakcję w wysokiej temperaturze siarki i węglowodorów alifatycznych.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki Nr 2369377 podany jest sposób wytwarzania dwusiarczku węgla przez reakcję w stanie gazowym siarki z węglowodorami alifatycznymi nienasyconymi o 3—4 atomach węgla. Reakcję tę prowadzi się w obecności katalizatora w postaci związku metalu osadzonego na nośniku z tlenku glinu lub krzemionki oraz w środowisku moderatora reakcji, takiego jak węglowodory parafinowe, H_2S lub CS_2 , stosowanego w celu przedłużenia okresu pracy katalizatora i zapobieżenia powstawaniu produktów ubocznych o wysokiej temperaturze wrzenia.

W powyższym procesie żywotność katalizatora można przedłużyć przez zastosowanie do reakcji rozcieńczonych olefin za pomocą gazowego czynnika mniej reaktywnego od olefin użytych do reakcji. Postępowanie takie nie eliminuje jednak zjawiska zatykania reaktora, gdyż jak wynika np. z przykładów przytoczonych w cytowanym opisie patentowym, w jednym przypadku reakcję trzeba było przerwać już po upływie 3,5 godzin, a w innym po 16 godzinach.

Sposób według wynalazku umożliwia otrzymanie z ilościową wydajnością bardzo czystego dwusiarczku węgla na drodze reakcji siarki z węglo-

2

wodorem olefinowym lub dwuolefinowym bez użycia katalizatora, przy czym nie następuje zatkanie reaktora w czasie jego kilkudziesięciogodzinnego, a nawet wielodniowego ciągłego działania, ponieważ węglowe produkty uboczne powstają w ilościach nieznacznych.

Sposób według wynalazku polega na przeprowadzeniu reakcji metodą ciągłą pomiędzy węglowodorem nienasyconym i siarką w fazie gazowej w temperaturze 600—850°C, przy czasie kontaktu wynoszącym 0,1—20 sek. Następnie kondensuje się nieprzereagowaną siarkę i ponownie, po przeprowadzeniu jej w stan gazowy, wprowadza do reaktora, a otrzymany dwusiarek węgla, po uprzednim oczyszczeniu od innych związków gazowych, odprowadza się z obiegu i wydziela przez skroplenie, przy czym nie wykroplony CS_2 oddziela się od gazów na drodze kolejnej adsorpcji i desorpcji.

Jako surowiec stosuje się olefiny o 2—4 atomach węgla, takie jak etylen, propylen, buteny lub ich mieszaniny, np. frakcje przedgonowe z destylacji i/lub krakingu frakcji ropy naftowej lub dwuolefiny, takie jak butadien, izopren, piperylen itp.

Stosowany surowiec nie musi odznaczać się specjalną czystością. Równie dobre wyniki otrzymuje się przy użyciu np. surowych produktów destylacji o znacznej zawartości olefin lub dwuolefin, jak i przy zastosowaniu czystych węglowodorów.

Temperatura reakcji korzystnie powinna wynosić 600—750°C.

Siarkę należy przed jej kontaktem z węglowodorem ogrzać przynajmniej do temperatury 600°C, a węglowódor można wprowadzić do reaktora w temperaturze otoczenia lub po ogrzaniu go do temperatury 200°C lub powyżej.

Proces można prowadzić pod ciśnieniem atmosferycznym, jednak w instalacji przemysłowej korzystne jest stosowanie ciśnienia podwyższonego, dochodzącego do 10 atmosfer.

Siarkę i olefiny można użyć w stosunku stechiometrycznym, lecz w niektórych przypadkach lepiej jest zastosować pewien nadmiar siarki w stosunku do ilości teoretycznej, potrzebnej do przetworzenia doprowadzonego węglowodoru w CS₂ i H₂S. Nadmiar ten może wynosić 5—30%, a nawet wyżej, gdyż nadmiar siarki, która nie wzięła udziału w reakcji można wprowadzić ponownie do reaktora.

Stwierdzono również, że można uzyskać bilans cieplny procesu przez rozcieńczenie siarki przed jej wprowadzeniem do reaktora częścią końcowych produktów reakcji, tj. dwusiarczkiem węgla i/lub siarkowodorem. Rozcieńczenie siarki produktami reakcji obniża w warunkach procesu jej ciśnienie parcjale, a tym samym obniża zapotrzebowanie ciepła w środowisku reakcji. Dwusiarczek węgla i/albo siarkowódor użyte do rozcieńczania siarki mogą pochodzić z produkcji CS₂ zarówno z takiego surowca jak metan, jak też z olefin lub dwuolefin. W tym drugim przypadku trzeba jedynie wprowadzać w sposób ciągły część otrzymanego produktu do przewodu doprowadzającego siarkę do reaktora.

Całkowitą objętość produktu wprowadzonego ponownie do reaktora można zmieniać w szerokich granicach, lecz najkorzystniej do rozcieńczania siarki stosuje się 10—150 części wagowych CS₂ lub H₂S albo ich mieszaninę, na 100 części wagowych siarki.

W praktyce olefiny i siarka ogrzana wstępnie i ewentualnie rozcieńczona przez CS₂ i/lub H₂S są wprowadzane w sposób ciągły do reaktora, w którym panuje temperatura co najmniej 600°C, wykonanego z materiału odpornego na korozję. Reaktor ten może pracować adiabaticznie lub izotermicznie, przy utrzymywaniu pożądanej temperatury za pomocą ogrzewania zewnętrznego lub od wewnątrz. W przypadku procesu adiabaticznego, ciepła nie doprowadza się z zewnątrz. Proces można prowadzić w reaktorze z wypełnieniem, np. w postaci pierścieni Raschiga, ułatwiających kontakt reagujących ze sobą gazów. Gaz uchodzący z reaktora, składający się głównie z: S, H₂S i CS₂, wprowadza się do kondensatora, gdzie prawie cała siarka ulega skropleniu, a pozostałość przekazuje się do wykraplaczy lub płuczek w celu usunięcia z gazów resztek siarki.

Otrzymany dwusiarczek węgla wprowadza się następnie do kondensatora i ewentualnie do rozdzielacza faz. Pozostałe gazy, zawierające głównie H₂S i nieskroplony CS₂ wprowadza się do szeregu absorberów i desorberów, w których H₂S zostaje oddzielony, a odzyskany CS₂ dołącza się do głównej masy CS₂, wykraplanej z gazów po-

reakcyjnych i pozbawionej rozpuszczonego H₂S.

W sposobie według wynalazku można węglowodory nienasycone, przed wprowadzeniem do reaktora rozcieńczyć gazem obojętnym w warunkach reakcji, co umożliwia regulowanie szybkości reakcji i zwiększa warunki bezpieczeństwa procesu.

Poniższe przykłady wyjaśniają sposób według wynalazku, przy czym podane w nich części oraz procenty, o ile nie podano inaczej, wyrażają ilości wagowe.

Przykład I. Do cylindrycznego reaktora, wykonanego ze stali chromowej, wprowadzają w sposób ciągły na godzinę, mieszaninę składającą się z 2730 części siarki i 303 części propylenu, ogrzanych wstępnie odpowiednio do temperatury 600°C i 200°C. Nadmiar siarki w stosunku do ilości stechiometrycznej wynosił w mieszaninie 31,5%. W reaktorze utrzymywano temperaturę około 700°C i ciśnienie atmosferyczne, przy czym reagujące substraty utrzymywano w tej temperaturze 2,6 sekundy. W tych warunkach otrzymywano na godzinę 1523 części kondensatu o następującym składzie:

CS ₂	— 99,30%
H ₂ S	— 0,22%
tiofen	— 0,40%

Stopień przemiany propylenu w dwusiarczek węgla o czystości powyżej 99% wynosił 92%, przy czym podczas syntezy powstawał siarkowódor w ilości cząsteczkowej równorzędnej do otrzymywanej ilości dwusiarczku węgla. W okresie do 60 godzin pracy reaktora nie było zatknięć w jego przewodach, a osadzanie się węgla było bardzo niewielkie.

Przykład II. Prowadzono reakcję w tych samych warunkach temperatury, czasu kontaktu reagentów i takiego samego nadmiaru siarki, jak w przykładzie I, z tą różnicą, że propylen rozcieńczano azotem w procentowym stosunku objętościowym odpowiednio 70:30. Do reaktora wprowadzano w sposób ciągły na godzinę 2450 części siarki i 289 części propylenu rozcieńczonego 43% objętościowymi azotu, otrzymując w ciągu godziny 1470 części kondensatu o następującym składzie:

CS ₂	— 99,08%
H ₂ S	— 0,22%
tiofen	— 0,70%

W tych warunkach stopień przemiany olefin na dwusiarczek węgla wynosił 93%.

Przykład III. Analogicznie jak w przykładzie I, wprowadzano do reaktora w sposób ciągły, na godzinę mieszaninę 2990 części siarki ogrzanej do temperatury 640°C i 310 części etylenu o temperaturze 25°C pod ciśnieniem 2 atmosfer, przy czym reaktor, pracujący izotermicznie, utrzymywano w temperaturze około 650°C, a czas kontaktu reagentu 6,5 sekundy.

Po oddzieleniu nadmiaru siarki i skropleniu uchodzących gazów otrzymano 1587 części cieczy o zawartości 99,9% dwusiarczku węgla. Stopień przemiany etylenu w dwusiarczek węgla i w siarkowódor wynosił 94,3%.

Po 6 godzinach ciągłego działania reaktora stwierdzono w nim minimalny osad substancji

smolistych, wynoszący poniżej 500 części na milion części wagowych nadmiaru siarki.

Przykład IV. Prowadzono produkcję dwusiarczku węgla w skali przemysłowej w reaktorze wykonanym z cegły ogniotrwałej o pojemności 4 m³, z wypełnieniem pierścieniami Raschiga. W ciągu godziny wprowadzono do reaktora, działającego adiabaticznie, mieszaninę składającą się z 5500 kg siarki ogrzanej do temperatury 700°C i 655 kg propylenu technicznego o temperaturze 25°C, którego skład wynosił 94,2% propylenu, 5% propanu, 0,7% etanu i 0,1% etylenu. W reaktorze ciśnienie wynosiło około 5 atmosfer. Temperatura przy wejściu do reaktora wynosiła 665°C, zaś przy wyjściu 600°C. Czas kontaktu reagentów wynosił średnio około 15 sekund. W tych warunkach produkcja wynosiła na godzinę: 3500 kg CS₂ i 1050 Nm³ H₂S. Stopień przemiany propylenu był więc praktycznie biorąc ilościowy. Otrzymywany dwusiarek węgla wykazywał 99,99% czystości, był wolny od tiofenu i zawierał, jako jedyne zanieczyszczenie, ślady (5–20 ppm) benzenu. Nadmiar siarki w mieszaninie gazów wylotowych, obliczony w stosunku do zawartości węgla, wynoszący początkowo 23% ilości stechiometrycznej, można było ponownie wprowadzać do reaktora, ponieważ zawarta w nim smoła wynosiła poniżej 500 ppm po 40 godzinach ciągłego działania reaktora.

Przykład V. Do reaktora wprowadzano na godzinę w sposób ciągły, jak opisano w przykładzie IV, 410 kg propylenu technicznego o temperaturze 25°C i 3100 kg siarki rozcieńczonej, 1730 kg dwusiarczku węgla i 1550 kg siarkowodoru, w postaci mieszaniny gazów ogrzanej wstępnie do temperatury 650°C. Nadmiar siarki w stosunku do ilości stechiometrycznej wynosił 11%. Temperatura w reaktorze nieogrzewanym wynosiła przy wejściu 640°C, a przy wyjściu 610°C, zaś ciśnienie wewnętrzne około 5,2 atmosfery. Substraty reagujące przebywały w powyższych warunkach około 7 sekund. W ciągu 18 godzin pracy reaktora otrzymano ilościową wydajność dwusiarczku węgla o 99,99% czystości.

Przykład VI. W reaktorze opisanym w przykładzie V prowadzono w ciągu 13 godzin produkcję ciągłą dwusiarczku węgla, wolnego od zanieczyszczeń, przez przemianę ilościową propylenu wprowadzając do reaktora w ciągu godziny: 2510 kg propylenu o temperaturze 25°C i 3650 kg siarki (przy teoretycznym nadmiarze 1%) ogrzanej do 660°C, rozcieńczonej 1930 kg CS₂ oraz 1725 kg H₂S. W reaktorze działającym adiabaticznie temperatura przy wejściu wynosiła 640°C, a przy wyjściu 610°C oraz ciśnienie 5,8 atmosfer, przy czym czas kontaktu reagentów wynosił 10 sekund.

Po zakończeniu produkcji nie znaleziono w przewodach reaktora, podobnie jak w przykładzie V, osadów smolistych.

Przykład VII. Do reaktora, jak w przykładzie I, wprowadzono w sposób ciągły na godzinę, pod ciśnieniem 1,3 atmosfery, mieszaninę 152 części butadienu-1,3 o temperaturze około 25°C i 1500 części siarki ogrzanej do temperatury 750°C. Reaktor utrzymywano w temperaturze około 800°C, a czas kontaktu reagentów wynosił 3 sekundy. Po upływie 6 godzin syntezy w tych warunkach nie stwierdzono w reaktorze smolistego osadu, przy wydajności na godzinę, po oddzieleniu nadmiaru siarki i H₂S, 770 części dwusiarczku węgla o 99,99% czystości i stopniu konwersji na CS₂ i H₂S — 90%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Ciągły sposób wytwarzania dwusiarczku węgla na drodze bezkatalitycznej reakcji siarki w stanie gazowym z węglowodorami alifatycznymi nienasyconymi, **znamienny tym**, że siarkę i węglowodory w postaci olefin lub dwuolefin, o 2–4 atomach węgla, poddaje się kontaktowi w temperaturze 600–850°C w czasie 0,1–20 sekund, po czym nieprzereagowaną siarkę ewentualnie skrapla się i po przeprowadzeniu jej w stan gazowy, wprowadza ponownie do reaktora, a otrzymany dwusiarek węgla, po uprzednim oczyszczeniu od innych związków gazowych w znany sposób przez skraplanie i absorpcję-desorpcję, odprowadza się z obiegu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przed wprowadzeniem do strefy reakcji, siarkę ogrzewa się do temperatury 600°C, a węglowodory do temperatury 200°C.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do strefy reakcji wprowadza się siarkę, uprzednio ogrzaną do temperatury co najmniej 600°C, a węglowodory o temperaturze pokojowej.

4. Sposób według zastrz. 1–3, **znamienny tym**, że siarkę, przed wprowadzeniem do strefy reakcji, rozcieńcza się dwusiarczkiem węgla i/lub siarkowodorem, stosując 10–150 części wagowych środka rozcieńczającego na 100 części wagowych siarki.

5. Sposób według zastrz. 1–4, **znamienny tym**, że siarkę stosuje się w nadmiarze 5–30% wagowych w stosunku do ilości stechiometrycznej.

6. Sposób według zastrz. 1–5, **znamienny tym**, że proces prowadzi się pod ciśnieniem 1–10 atmosfer.

7. Sposób według zastrz. 1–6, **znamienny tym**, że węglowodory, przed wprowadzeniem do strefy reakcji rozcieńcza się gazem obojętnym.

8. Sposób według zastrz. 1–7, **znamienny tym**, że jako węglowodory nienasycone stosuje się olefiny i/lub dwuolefiny, stanowiące produkt destylacji ropy naftowej.

9. Sposób według zastrz. 1–8, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w reaktorze działającym izotermicznie.

10. Sposób według zastrz. 1–8, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w reaktorze działającym adiabaticznie.