



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

Int. Cl.³ C01B 17/12

Zgłoszono: 16.07.79 (P. 217142)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 21.04.80

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1982



Twórcy wynalazku: Małgorzata Wójcik, Andrzej Kasprowicz, Jan Homel,
Andrzej Haber, Zdzisław Gałdecki, Andrzej Wroński

Uprawniony z patentu tymczasowego: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Siarkowego
„Siarkopol“, Tarnobrzeg (Polska)

Sposób otrzymywania siarki nierozpuszczalnej

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania siarki nierozpuszczalnej w dwusiarczku węgla.

Siarka nierozpuszczalna stosowana jest w przemyśle gumowym do produkcji wysokiej jakości wyrobów, a zwłaszcza opon samochodowych.

Sieciowanie kauczuku czyli tak zwany proces wulkanizacji przeprowadza się za pomocą siarki. Wyroby gumowe o najwyższych parametrach jakościowych uzyskuje się poprzez przyrządzenie mieszanek gumowych, w których zwykłą siarkę rombową zastąpiono siarką nierozpuszczalną.

Znanych jest kilka procesów prowadzących do uzyskiwania siarki nierozpuszczalnej w dwusiarczku węgla.

W jednym z tych sposobów siarkę rombową podgrzewa się przeprowadzając ją w stan pary o temperaturze około 450°C a następnie schładza się te pary w ciekłym dwusiarczku węgla. W tym ostatnim etapie następuje ekstrakcja siarki rozpuszczalnej i surowej siarki nierozpuszczalnej. Produktem końcowym jest siarka nierozpuszczalna wykazująca znaczną nietrwałość w czasie, co w konsekwencji prowadzi do częściowej przemiany siarki nierozpuszczalnej w trwałą siarkę rombową rozpuszczalną w dwusiarczku węgla. Trwałą w wyższych temperaturach oraz w odpowiednio długich okresach czasu siarkę nierozpuszczalną uzyskuje się na drodze stabilizacji tej odmiany siarki. Stabilizacja taka polega na wprowadzeniu odpowiednich stabilizatorów nieorganicznych i organicznych bądź też poddawaniu tej siarki odpowiednio dobranej obróbce fizyko-chemicznej, w której decydującą rolę odgrywa temperatura.

Znane i stosowane sposoby otrzymywania stabilnej siarki nierozpuszczalnej prowadzone są zwykle w kilku etapach. Początkowymi etapami są procesy zmierzające do uzyskania mieszaniny siarki nierozpuszczalnej zawierającej znaczne jeszcze ilości siarki rozpuszczalnej. Dalsze etapy to wzbogacanie w siarkę nierozpuszczalną uzyskanego produktu zwanego często surową siarką nierozpuszczalną. Końcowym etapem jest stabilizacja wzbogacanego produktu zawierającego zwykle powyżej 80% a nawet i więcej siarki nierozpuszczalnej.

Celem wynalazku było opracowanie takiego sposobu otrzymywania siarki nierozpuszczalnej, w którym wyeliminowany byłby etap stabilizacji.

Zostało to rozwiązane według wynalazku w ten sposób że surową siarkę nierozpuszczalną otrzymuje się na drodze kondensacji sublimacyjnej par siarki w stosunkowo wysokiej temperaturze i w ściśle określonym przedziale temperatur w atmosferze gazów obojętnych. Im wyższa temperatura par siarki oraz procesu kondensacji, tym lepsza jakość uzyskiwanej surowej siarki nierozpuszczalnej. Tak otrzymaną siarkę poddaje się co najmniej jednokrotnej ekstrakcji dwusiarczkiem węgla w temperaturach niskiej prężności par tego rozpuszczalnika.

Przeprowadzone badania potwierdziły stwierdzenie, że wyższą zawartość siarki nierozpuszczalnej w produkcie otrzymuje się stosując temperaturę par siarki powyżej 445°C. Wysoką jakość siarki nierozpuszczalnej uzyskuje się według wynalazku bez dodatkowego procesu stabilizacji, przeprowadzając kondensację par siarki w wysokich temperaturach wyższych od 60°C.

Prowadzenie kondensacji sublimacyjnej w temperaturach między 97°C a 110°C powoduje otrzymanie produktu charakteryzującego się dużą stabilnością siarki nierozpuszczalnej. Szczególnie wysoką jakość siarki o specjalnie dobrych parametrach otrzymuje się kondensując pary siarki w temperaturach tuż poniżej temperatury topnienia siarki.

Przykład. Odparowano 4 kg siarki w temperaturze 450°C. Pary siarki przeprowadzono przez podgrzewacz par doprowadzając temp. do 500°C i poddano je kondensacji sublimacyjnej w kolumnie, dbając aby przechłodzenie par S nie nastąpiło poniżej 60°C. Kondensację sublimacyjną przeprowadzono w atmosferze azotu. Otrzymano 3,4 kg siarki surowej jako drobnokrystaliczny produkt o zawartości 46,5% formy nierozpuszczalnej. Produkt poddano 3-krotnej ekstrakcji w CS₂. Proces ten prowadzono w temperaturze 15°C zachowując stosunek dwusiarczku węgla do ekstrahowanej siarki jak 1:1. W wyniku przeprowadzonych operacji uzyskano produkt zawierający 94% siarki nierozpuszczalnej w ilości 1,5 kg. Stabilność uzyskanej siarki rozpuszczalnej określono znanymi metodami. Stwierdzono niezmiennosc składu nierozpuszczalnej formy siarki w ciągu roku w granicach 2%.

Analiza trwałości termicznej w 110°C podczas ogrzewania w czasie 10 minut otrzymanej siarki w formie zawiesiny w oleju parafinowym, wykazała ubytek 35,3% formy nierozpuszczalnej. Wydajność całego procesu otrzymywania siarki nierozpuszczonej w stosunku do siarki rombowej używanej w procesie kondensacji sublimacyjnej wynosiła 37,5% wagowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania siarki nierozpuszczalnej poprzez rozpuszczanie dwusiarczkiem węgla siarki rombowej z mieszaniny zawierającej siarkę nierozpuszczalną i rombową, **znamienny tym**, że pary siarki podgrzewane do temperatury powyżej 445°C poddaje się kondensacji sublimacyjnej w atmosferze gazu obojętnego w zakresie temperatur od 60–110°C.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że utrzymuje się temperatura kondensacji sublimacyjnej wyższa od 97°C, a niższa od 110°C.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że prowadzi się kondensację sublimacyjną w temperaturach nieznacznie niższych od temperatury topnienia siarki.