



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 136040

(51) Int. Cl.² C 01 B 31/26

(21) Patentsøknad nr. 1773/72

(22) Inngitt 18.05.72

(23) Løpedag 18.05.72

(41) Alment tilgjengelig fra 21.11.72

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 04.04.77

(30) Prioritet begjært 19.05.71, Frankrike, nr. 71/19172

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte for fremstilling av karbondisulfid.

(71)(73) Søker/Patenthaver RHONE-PROGIL,
6, rue Piccini,
F-Paris 16eme,
Frankrike.

(72) Oppfinner JEAN BERTHOUX, Decines,
GHISLAIN SCHWACHHOFER, Le Mas Rillier, Miribel,
Frankrike.

(74) Fullmektig A/S Oslo Patentkontor Dr. ing. K. O. Berg, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner US patent nr. 2369377 (23-206), 3436181 (23-206)

136040

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av karbondisulfid ved reaksjon mellom hydrokarbon, svoveldamp og svoveldioksyd.

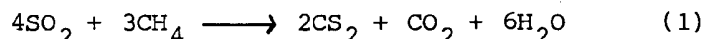
Det er kjent at karbondisulfid, hvilket tidligere ble fremstilt ved reaksjon mellom svovel og karbon i fast form, nå fremstilles ved hjelp av kjente fremgangsmåter ifølge hvilke man prinsipielt bringer svoveldampen til å reagere med mettede eller umettede alifatiske hydrokarboner. Disse fremgangsmåter gir vanligvis tilfredsstillende utbytte av karbondisulfid, men de er beheftet med den ulempe at de medfører en samtidig dannelselse av hydrogen-

136040

2

sulfid som biprodukt ved at svovel forbinder seg med hydrogenet i hydrokarbonene. Følgelig får man et økt og unødvendig forbruk av svovel, hvilket man deretter må gjennvinne ved bearbeiding av hydrogensulfidet.

Virkningen av svoveldioksyd på hydrokarbon har videre vært formål for studie og lignende arbeider. Man vet f.eks. at man kan anvende en fremgangsmåte for dehydrogenering. Når det anvendte hydrokarbonet består av metan, har man kunnet konstatere at forskjellige reaksjonsprosesser kan fåes avhengig av de molekylære forhold og den temperatur som leder til en foretrukket dannelselse av svovelhydrogen, svovel eller karbonoksydsulfid ved siden av karbonoksyd eller karbondioksyd samt vann eller hydrogen. I et visst antall tilfeller har man kunnet erholde karbonsulfid ved hjelp av disse to reaktantene. Fra et teoretisk synspunkt skulle en fremgangsmåte, som er basert på denne reaksjon, være av interesse da den forløper uten dannelselse av svovelhydrogen i henhold til følgende reaksjonsformel:



I virkeligheten er i de fleste tilfeller selektiviteten hos karbondisulfider ikke særskilt tilfredsstillende. Faktum er at reaksjonen ifølge formelen (1), som dessuten ikke kan gjennomføres selv i nærvær av katalysatorer, er vanskelig å styre p.g.a. at denne reaksjonen er utsatt for konkurranse fra andre reaksjonsprosesser, hvilke er nevnt i det foregående. Uten katalysator erholder man ikke noe karbondisulfid eller bare ubetydlige mengder derav. Dessuten krever reaksjonen ifølge formelen (1) en viss behandling og oppvarming av store gassvolumer, da det kreves to molekyler svoveldioksyd for at man skal få tilstrekkelig med svovel for dannelsen av en molekyl karbondisulfid. Endelig innebærer reduksjonen av svoveldioksyd et unyttig forbruk av hydrokarbon ved at dette forbinder seg med oksygenet i oksydet, som således resulterer i en karbonholdig gass.

Det har nå vist seg at det er mulig å komme frem til en fremgangsmåte som eliminerer ovenangitte ulemper, og som gir godt utbytte av karbondisulfid, og hvorved fremgangsmåten mulig-

gjør en anvendelse av en liten mengde svovel i forhold til kjente fremgangsmåter, ikke stort forbruk av hydrokarboner og uten behandling av store gassvolumer.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen består i å bringe i det minste et hydrokarbon i kontakt med svovel-damp og svoveldioksyd ved temperaturer mellom 500 og 1 000°C i 0,3 - 10 sekunder og i fravær av katalysator, og antall mol svoveldioksyd som bringes til reaksjon, er minst lik en fjerdedel av antallet hydrogenatomer i hydrokarbonet.

Det er meget overraskende at man under disse betingelser erholder en tilfredsstillende selektivitet av karbondisulfid, da man, som påpekt i det foregående, på teknikkens nåværende stadium har ansett at når svoveldioksyd deltar i reaksjonen med et hydrokarbon, dannes praktisk talt ikke noe karbondisulfid i fravær av katalysator.

I denne beskrivelse betegner "hydrokarbon" enhver ved normale betingelser, og da med hensyn til temperatur og trykk, gass- eller væske-formig hydrokarbonforbindelser eller blandinger derav, spesielt olefiner eller diolefiner, f.eks. etylen, propylen, buten, butadien, isopren, pentadien o.s.v. hver for seg eller i blanding, i ren tilstand eller i form av tekniske produkter, sykliske hydrokarboner eller komplekse blandinger av hydrokarboner med forskjellig struktur, i hovedsak parafin-, aromatisk og naften-struktur, og som danner lette fyringsoljer, som fåes ved petroleumdestillasjon, eller tunge fyringsoljer, som består av væskerester fra petroleumdestillasjon og da eventuelt med tilsetning av destillasjonsfraksjoner fra petroleum. Det er ikke noe problem med det svovelet som kan forekomme i de tunge fyringsoljene da dette selv deltar i den reaksjon som gir karbondisulfid.

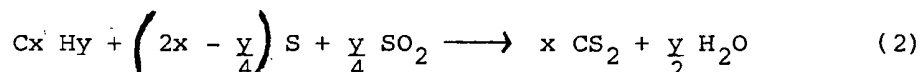
De totale mengdene av svovel og svoveldioksyd i forhold til hydrokarbon og de aktuelle mengdene av svovel og svoveldioksyd, som tilføres for gjennomførelse av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, kan variere innen vide grenser. I det følgende mener man med "total mengde svovel" summen av det svovel som tilsettes i form av damp, eller svovel som tilsettes i form av svoveldioksyd. Prinsipielt er det hensiktsmessig at

136040

4

den totale mengden svovel er minst lik den stökiometriske nødvendige mengden for omdannelse av hydrokarbon til karbon-disulfid, d.v.s. at blandingen inneholder minst to atomer svovel pr. karbonatom i hydrokarbonet. Imidlertid har man kunnet konstatere at det i alminnelighet er hensiktsmessig å arbeide med et overskudd av den totale mengden svovel, og da å anvende f.eks. 2,1 - 3,5 atomer totalmengde svovel per karbonatom.

De relative mengdene av svoveldamp og svoveldioksyd er i prinsipp ikke spesielt kritiske, og kan generelt tilsvare et molforhold S/SO₂ på mellom 0,2 og 5. Det har imidlertid vist seg at fremgangsmåten i alminnelighet gir de beste resultatene når svoveldioksydet er nærværende i en mengde som minst er tilstrekkelig for at det ved fremgangsmåten erholdte oksygenet i form av vann kan danne alle de hydrogenatomer som forekommer i det anvendte hydrokarbonet. For beregning av denne minimale mengde av svoveldioksyd kan man anvende nedenstående formel (2), som teoretisk representerer reaksjonsfremgangsmåten ved arbeidsmåten ifølge oppfinnelsen:



Her skal det pånytt påpekes at antallet mol svoveldioksyd som tilføres, er minst lik fjerdedelen av antallet hydrogenatomer som er nærværende i det hydrokarbon som deltar i reaksjonen. Hvis man ifølge den mest egnede utførelsesformen av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen arbeider med et overskudd av total-svovel, så kan dette tilføres enten ved hjelp av svoveldamp eller svoveldioksyd eller samtidig på begge måter. Det er imidlertid hensiktsmessig at dette overskudd i samtlige tilfeller tilføres ved hjelp av svoveldamp.

Når man anvender en hydrokarbon-kilde, som består av en kompleks blanding av hydrokarboner hvilket er tilfellet ved fyringsoljer, kan man anvende de relative andelene av svovel, svoveldioksyd og hydrokarbon ifølge nedenstående kriterier med karboninnholdet i hydrokarbonblandingen og den empiriske formen, hvilken anskueliggjør det gjennomsnittlige antall hydrogenatomer

pr. karbonatom i nevnte blanding som utgangsprødukt.

Det foreligger en viss forbindelse mellom parametrene, reaksjonstemperatur og oppholdstid. Man velger således en oppholdstid som er kortere hvis temperaturen er høyere. Dessuten skal i hvert enkelt tilfelle den temperatur, som skal anvendes innenfor rammen

av oppfinnelsen, stå i forhold til andre faktorer, nemlig den type hydrokarbon som kommer til anvendelse, de relative andeler av reaktantene som kommer til anvendelse o.s.v. F.eks. foregår reaksjonen med olefiner på tilfredsstillende måte ved forholdsvis lave temperaturer innenfor rammen av oppfinnelsen. Temperaturen kan også være en funksjon av kondensasjonen av karbon i samme hydrokarbon-klasse. Dessuten tillater forekomsten av et overskudd av totalmengde svovel, og da spesielt i form av svoveldamp, at man kan velge temperaturen lavere, og da en mengde som ikke er hensiktsmessig for et bestemt hydrokarbon, det vil med andre ord si at overskudd av svovel begunstiger reaksjonen ved samme temperatur. Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen blir ikke merkbart modifisert ved forskjellige trykkforhold. Fremgangsmåten kan med utmerket resultat gjennomføres ved et trykk over normaltrykk, men den kan også gjennomføres ved atmosfærisk trykk, hvilket innebærer en av fordelene med oppfinnelsen.

I praksis kan man i et reaksjonskammer, som holdes ved den nødvendige temperatur, separat innblåse svoveldioksyd og hydrokarbon, eventuelt etter forvarming, samt svovel som allerede er oppvarmet i det minste til sin minimumsfordampningstemperatur, d.v.s. ca. 450°C . Det er imidlertid hensiktsmessig at svovelet befinner seg ved en høyere temperatur, hvilken kan være den samme som reaksjonstemperaturen, før den strømmes inn i reaktoren. Reaktoren kan også mates med en tredje reaktant som tilføres separat. Innmatningen av svoveldioksyd og svoveldampen i form av en på forhånd fremstilt blanding utgjør

forresten en bekvemmelig måte for praktisk gjennomførelse av oppfinnelsen, og man kan faktisk innblåse svovelet i væsketilstand i et forbrenningsapparat, som er koblet for reaksjonskammeret, hvorved svovelmengden tilsvarende den nødvendige totale svovelmengden for reaksjonen, samt derved brenne en del for å fremstille svoveldioksyd og hvorved man samtidig kan tillate at forbrenningsvarmen fordampes av resten av det frie svovelet. Ved å regulere tilførselen av brennstoff, luft eller oksygen kan man lett kontrollere innholdet av brent svovel og derved sammensetningen for blandingen samt dennes sluttemperatur. Når hydrokarbonet foreligger i flytende form så fordampes det alt etter betingelsene innen det bringes til kontakt med de andre reaktantene, eller det finforddeles i reaksjonskammeret.

Ved utløpet fra reaktoren inneholder strømmen av reaktanter en større andel karbondisulfid svovel eller ikke omdannet svoveldioksyd, og da spesielt når man anvender disse reaktantene i overskudd, vann og vanligvis små mengder biprodukter, f.eks. karbonoksyd, karbon dioksyd, eventuelt hydrokarbon fra krakkingen av utgangshydrokarbon. Man skal også generelt påpeke nærværelsen av en viss mengde hydrogensulfid. For å separere karbondisulfidet fra denne material-strøm kan man f.eks., hvis nødvendig, først kondensere svovel i overskudd ved kjøling av gassen på kjent måte ved 120 - 150°C, og deretter la den resterende blandingen passere gjennom en absorpsjonsvæske, f.eks. en alkalieløsning, for å eliminere de sure bestanddelene, og deretter kondensere karbondisulfid og vann, hvilke kan skilles ved enkel dekantering. De gasser, som ikke kondenseres og ikke absorberes, kan gjeninnføres i reaksjonen. En annen mulighet er å foreta en eventuelt fullstendig eller delvis kondensasjon av svovel i overskudd, samt å behandle reaksjonsproduktene i vannfase for å regenerere svovelen fra nærværende hydrogensulfid og svoveldioksyd. Reaksjonen mellom H_2S og SO_2 i vannmiljø kan gjennomføres på en hvilken som helst måte, men hensiktsmessig på den måte som beskrives i de svenske utlegningsskrifter nr. 375293 og 375294. Hvis den ene eller den andre av de to reaktantene ikke skulle forekomme i tilstrekkelig mengde i gassstrømmen, så innstiller man den ønskede verdi ved tilsetning av

et nytt produkt. Ifølge den første av de nevnte patentansøkingene er det regenererte svovelet i løsning i det kondenserte karbondisulfidet, og man destillerer deretter karbondisulfidet og oppsamler svovelet ved nedre delen av den avvendte kolonnen. Ifølge en annen ansøking er det regenererte svovelet i fast form og karbondisulfidet i gass-form. Deter således det sistnevnte som kondenseres.

De følgende eksemplene skal tjene til å anskueliggjøre oppfinnelsen uten å begrense denne.

EKSEMPEL 1.

I en rørformet reaktor, som var omgitt av en ovn, og som etterfølges av en kondensator for svovel, en absorpsjonsanordning fylt med natriumhydroksyd og en kondensator for karbondisulfid og vann, innmates dels en blanding av svovel og svoveldioksyd, som er oppvarmet til reaksjonstemperatur, og delvis ikke forvarmet etylen. Man forandrer proposjonene av de respektive reaktantene samt også reaksjonstemperaturene og oppholdstiden. Ved utløpet fra reaktoren kondenseres svovel i overskudd, og gasstrømmen fikk deretter passere gjennom absorpsjonsanordningen, hvor de sure bestanddelene ble eliminert, og deretter gjennom kondensatoren, hvor karbondisulfid og vann ble separert. Den gjenværende gassfasen ble oppsamlet. Man foretok analyser i dampfase på kjemisk og kromatografisk vei. Driftsbetingelsene for hvert forsøk samt erholdte resultat gjengis i nedenstående tabell:

136040

00

TABELL 1

Antall atomer S/etylen- mol (1)	Antall mol SO ₂ / etylen- mol	Forholdet S/C (2)	Temp. °C	Opp- holds- tid (sek)	Omdan- nelse av etylen (%)	CS ₂ / dannede karbon- forb. (%)	Molfor- hold dannet CS ₂ /H ₂ S
4,4	1	2,7	600	3,8	89	90,8	2,3
5,24	1	3,12	650	3,2	99,8	86,7	3
4,24	1	2,62	650	3,6	98,2	85,8	3,2
4,4	1	2,7	700	3,4	98,6	85,9	4

(1) S=svoveldamp

(2) S=total-svovel

Ovenstående försök åpenbarer fordelene med fremgangsmåten. Man erholder faktisk en god omdannelse av hydrokarbon og en tilfredsstillende selektivitet av karbondisulfid. Det fremgår dessuten at dannelsen av hydrogensulfid minsker kraftig sammenlignet med kjente fremgangsmåter under anvendelse av bare svovel, og hvor forholdet $\text{CS}_2/\text{H}_2\text{S}$ i dette tilfellet blir 1.

EKSEMPEL 2

Man gjentok forsøkene ifølge eksempel 1, men anvendte denne gang propylen som erstattet etylen. De erholdte resultatene fremgår av nedenstående tabell 2.

TABELL 2

Antall atomer S/propylen- mol	Antall mol SO_2 /pro- pylenmol	For- holdet S/C	Temp. °C	Opp- holds- tid (sek)	CS_2 / dannede karbon- forb. (%)
5,7	1,5	2,4	650	4	85
5,7	1,5	2,4	700	4	83
5,7	1,5	2,4	800	4	80
5,7	1,5	2,4	800	2	83
6,6	1,5	2,7	700	4	91

Ovenstående forsök, ved hvilke man etterstrebet å variere visse parametere i reaksjonen, og ved hvilke omdannelsen av propylen praktisk talt var kvantitativt, åpenbarer at det er hensiktsmessig å minske oppholdstiden når man öker temperaturen, og at ved en viss temperatur så vil en ökning av svoveloverskuddet begunstige reaksjonen.

EKSEMPEL 3

Man anvendte denne gang som hydrokarbon-kilde en lett fyringsolje, (av samme kvalitet som anvendes i villa-kjeler) og som bestod av en destillasjonsfraksjon av petroleum, og da 65% av den blanding som avdestillerer under 270°C , og som har en viskositet på 9,5 centistoke ved 20°C . Den empiriske formelen var $\text{CH}_{1,9}$.

136040

10

I et apparat av samme slag som her beskrevet i eksempel 1, innførte man en blanding av svovel og svoveldioksyd, hvilke ble oppvarmet til reaksjonstemperaturen, samt brennstoff som var forvarmet til 250°C . Fordampningen av brennstoffet ble avsluttet i og med at dette ble innført i reaktoren. Det totale forholdet S/C var 3,5, antallet mol SO_2 per karbonatom gikk opp til 0,80. Man arbeidet ved en temperatur på 800°C og med en oppholdstid på 1,6 sekund. Behandlingen av reaksjonsblanding og analysene ble gjennomført på tidligere beskrevne måte.

Reaksjonsutbytte av brennstoffet ble praktisk talt kvantitativt, og selektiviteten hos karbondisulfid var 65%. Forholdet CS_2 /dannet H_2S oppgikk til 12.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for fremstilling av karbondisulfid fra et hydrokarbon valgt blandt olefiner, diolefiner samt lette og tunge brennbare oljer, k a r a k t e r i s e r t v e d at man bringer hydrokarbonet i kontakt med både svoveldamp og svoveldioksyd ved en temperatur mellom 500 og 1000°C i løpet av 0,3 - 10 sek. i fravær av katalalysator, og antall mol svoveldioksyd som bringes til å reagere, er minst lik en fjerdedel av antallet hydrogenatomer i hydrokarbonet.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at totalmengden av svovel, hvilken er summen av svovel, som tilføres i form av damp, og svovel, som tilføres i form av svoveldioksyd, velges mellom 2,1 og 3,5 atomer pr. karbonatom i hydrokarbonet.
3. Fremgangsmåte ifølge ett av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at svoveldampen og svoveldioksydet bringes til kontakt i form av en på forhånd fremstilt blanding av hydrokarbon.