

03.18.14

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

DIRECCION DE INVESTIGACION Y DESARROLLO

GERENCIA DE PROCESOS QUIMICOS

Departamento de Química

PROVISION DE SULFURO DE HIDROGENO PARA LA PLANTA MODELO
EXPERIMENTAL DE AGUA PESADA.

Por: Augusto D. Zonis, Roberto Aprile, Osvaldo A. Lires
y Marcelo A. Molinari.

1978

PROVISION DE SULFURO DE HIDROGENO PARA LA PLANTA MODELO
EXPERIMENTAL DE AGUA PESADA.

Por: Augusto D. Zonis, Roberto Aprile, Osvaldo A. Lires y
Marcelo A. Molinari.

RESUMEN

Se estudia la factibilidad técnica de dos alternativas de suministro: generación en una planta especial o adquisición a proveedores.

El trabajo comprende métodos de generación, características de materias primas y productos, diagrama preliminar del proceso, investigación de proveedores, condiciones del suministro y análisis de costos.

División Fisicoquímica

INDICE

	Pág.
1.- INTRODUCCION.	1
2.- CONCLUSIONES.	3
TABLA I	4
3.- ESTUDIO DE LA POSIBILIDAD DE GENERACION DE H ₂ S	5
3.1) Métodos de generación	5
3.1.1) Revisión de métodos conocidos	5
3.1.2) Métodos utilizados en el país.	9
3.1.3) Adopción del método más conveniente	10
3.2) Selección de materias primas	10
3.2.1) Obtención de Na ₂ S a partir de NaOH y S	11
3.2.2) Estudio del H ₂ S generado	12
3.2.3) Discusión de otros factores operativos	15
3.3) Pautas para establecer el tamaño de la planta	15
3.3.1) Discusión de requerimientos	15
3.3.2) Dimensiones de equipos	16
3.3.3) Adecuación al sistema de licuación	17
3.3.4) Selección de tamaño	17
3.3.5) Comparación de una alternativa menor	18
3.4) Diagrama tentativo de operaciones básicas	19
3.5) Costo de generación.	22
4.- ESTUDIO DE LA POSIBILIDAD DE ADQUISICION	24
4.1) Mercado local	24
4.2) Ofertas preliminares de proveedores del exterior	25
4.2.1) Recipientes	26
4.2.2) Costo	27
5.- COMPARACION DE ADQUISICION Y GENERACION	29
5.1) Factores técnicos	29
5.2) Factores económicos	30
6.- AGRADECIMIENTO	32
7.- BIBLIOGRAFIA	33
TABLAS II al XI	34-43
FIGURAS 1 al 3	44-46

pág.

ANEXO I. OBTENCION DE Na_2S A PARTIR DE NaOH Y S	I-1 - 13
ANEXO II. GENERACION DE H_2S	II-1 - 9
ANEXO III. EVALUACION ECONOMICA DEL PROYECTO PRELIMINAR DE PRODUCCION DE ACIDO SULFIDRICO PARA LA PLANTA MODELO EXPERIMENTAL DE AGUA PESADA (en volumen aparte).	

1.- INTRODUCCION

El presente trabajo tiene por finalidad suministrar los datos necesarios para elegir la forma de provisión de sulfuro de hidrógeno que se adoptará para la carga inicial y la reposición de la Planta Modelo Experimental de Agua Pesada a ser construída en Atucha.

Las condiciones requeridas por el Proyecto Agua Pesada, son las siguientes:

Pureza: 99,7%, con mínimo contenido de impurezas orgánicas.

Carga inicial: 30.000 Kg, disponibles a fines de 1980.

Reposición: 500-1000 Kg/año, disponibles a partir de 1981

Al respecto se han planteado dos posibilidades:

- A) Generación de H_2S en una planta construída con ese fin.
- B) Adquisición de H_2S , entregado en recipientes adecuados.

Ambas alternativas tienen posibles variantes y en cada caso deben estudiarse factores de naturaleza química como características de métodos, pureza del producto y factores técnico-económicos como facilidad o seguridad del suministro, costos, etc.

Queda un tercer tipo de factores, político-económicos, que pueden tener influencia importante en la decisión a tomar, pero que salen del ámbito de este trabajo.

Se resumen primeramente las principales conclusiones a que se ha podido llegar, a fin de facilitar el acceso a las mismas, y a continuación se describen los distintos trabajos ejecutados para obtenerlos. Después de tratar la selección del método de generación a partir de sulfhidrato de sodio ($NaSH$) y ácido sulfúrico (H_2SO_4), se describen las características de este proceso (materias primas, propiedades del producto, tamaño de planta, diagrama de operaciones, costos, etc.).

Se acompaña como Anexo copia del trabajo sobre cálculo de costo preliminar de una planta que realizó la Sección Costos y Suministros del Departamento Desarrollo de Procesos.

Este trabajo no es exhaustivo sobre la información básica requerida para la ingeniería de diseño de la planta. Si esta

fuese la alternativa adoptada, deberían ejecutarse investigaciones sobre algunos parámetros específicos poco o mal conocidos, que se señalan en el texto y en el Anexo III. Capítulo 7.

Como antecedente del tema, puede citarse un capítulo incluido en el " Estudio de Factibilidad de una Planta de Agua Pesada" (1).

2.- CONCLUSIONES

- 1) Técnicamente ambas alternativas son factibles y no se señalan ventajas técnicas fundamentales de algunas de ellas.
- 2) Las características más convenientes de una planta de generación serían:
 - a) Proceso: sulfhidrato de sodio/ácido sulfúrico.
 - b) Capacidad: 100 Kg de H_2S /hora, de producción nominal.
- 3) Las condiciones más convenientes de adquisición serían:
 - a) Material importado.
 - b) Cilindros grandes o tanques.
 - c) Envío en 2 ó 3 remesas.
- 4) Existe una ventaja en costo comprando el H_2S en el exterior, que se revertiría ampliamente si la planta pudiese alcanzar un mayor grado de aprovechamiento.

Un resumen de los argumentos discutidos en el capítulo 5, se muestra en el cuadro siguiente. (Tabla I).

TABLA I

CUADRO COMPARATIVO DE 2 ALTERNATIVAS

	GENERACION	ADQUISICION
VENTAJAS	1) Suministro adecuado. 2) Provisto localmente. 3) Son posible suministros mayores, sin aumentar inversiones. 4) Mejor posibilidad de entrenamiento y experimentación. 5) Costo compatible con otras erogaciones de la PMEAP: aprox. 294.000 U\$, inversión: 395.000 U\$, (en moneda argentina).	1) Suministro adecuado, garantizado por un proveedor del exterior. 2) Mínimo esfuerzo técnico. 3) Son posibles suministros mayores. 4) Apoyo técnico especializado. 5) Costo conveniente: 225.000 U\$, (gastos en divisas).
DESVENTAJAS	1) Mayor inversión en tiempo, esfuerzos y capital. 2) Posibilidad (mínima) de inconvenientes que afecten el abastecimiento. 3) Inevitable sobre-dimensionamiento. 4) Costo algo superior a la otra alternativa, para las presentes necesidades.	1) Dependencia del exterior. 2) Posibilidad (mínima) de inconvenientes que afecten el abastecimiento. 3) Posible exceso de recipientes sin uso. 4) Costo algo superior a la otra alternativa, en caso de ampliarse considerablemente las necesidades.

3.- ESTUDIO DE LA POSIBILIDAD DE GENERACION DE H₂S

3.1) Métodos de generación:

Para seleccionar el método conveniente para el suministro de la Planta Modelo Experimental de Agua Pesada deben tenerse en cuenta la pureza del producto y la cantidad y cronograma de los requerimientos, indicados en la Introducción.

En base a ello solo son aceptables métodos con costo de inversión lo bastante bajo para justificar una planta capaz de producir en corto tiempo la carga inicial, aunque quede sobredimensionada para la producción de reposición.

Debe ser posible además su operación en períodos cortos o a bajo régimen y generar en todos los casos un producto de calidad adecuada.

Estos factores imponen además una gran elasticidad y rapidez en la disponibilidad de materias primas que deben ser por lo tanto de origen local, de abundante producción normal y sin problemas de escasez ocasional.

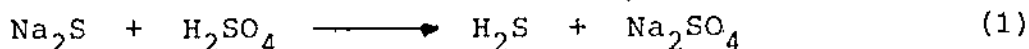
3.1.1) Revisión de métodos conocidos:

Los métodos de producción de H₂S que se citan en la bibliografía (2), (3), (4), (5), (6) son los siguientes:

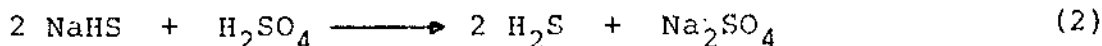
I) Por desplazamiento químico a partir de sulfuros:

a) Ataque de sulfuros con ácidos fuertes: donde pueden usarse sulfuros metálicos solubles o insolubles como Na₂S, NaHS, CaS, FeS, Zn₂S, etc., y ácidos minerales fuertes no oxidantes, como H₂SO₄, HCl, HPO₃, etc.

Una reacción característica sería:

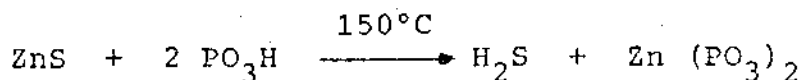


o bien:

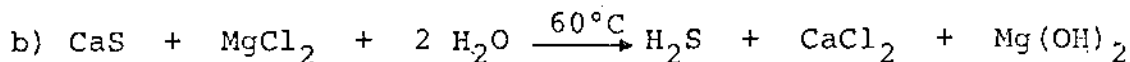


Puede verse que el consumo de H_2SO_4 es la mitad para la reacción (2) respecto de la (1), para iguales cantidades de H_2S producido.

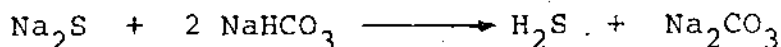
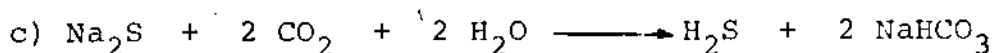
Una variante especial de este tipo de reacción es la siguiente:



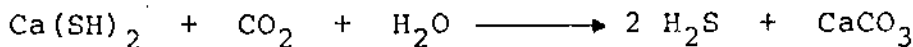
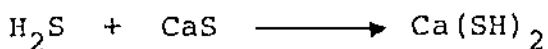
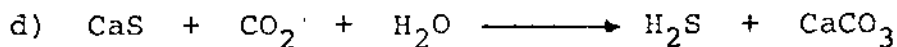
que tiene lugar entre reactivos sólidos. Aparece H_2 como producto lateral, que se elimina por evacuación a baja temperatura.



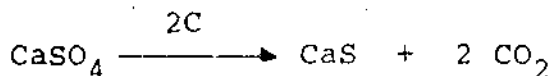
Solo puede dar H_2O como impureza volátil.

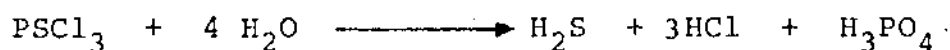
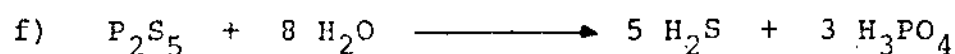
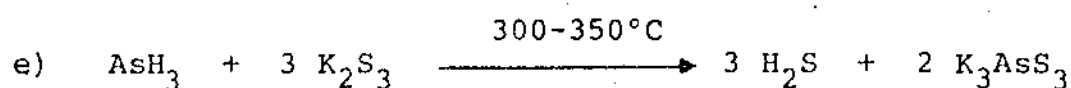


Se realiza calentando el Na_2S en corriente de vapor de H_2O y CO_2 .

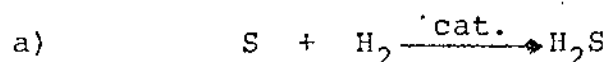


El CaS (o de otro metal alcalino-térreo como BaS) puede obtenerse por reducción del sulfato.

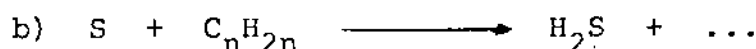




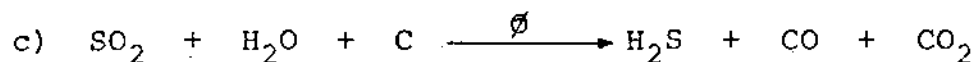
II) Métodos sintéticos a partir de S u otros compuestos de S.



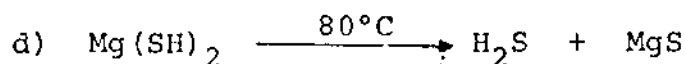
El catalizador usado es una bauxita (silicatos hidratados de Al). La pureza, si se usan materias primas adecuadas, puede ser alta.



donde C_nH_{2n} representa un hidrocarburo parafínico sólido (parafina). Tiene lugar calentando, con un rendimiento de 85%.



Se realiza pasando SO_2 y vapor sobre coque candente.



Se usa como método de purificación formando el sulfhidrato a partir de H_2S y $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

III) H_2S obtenido como subproducto:

a) Refinerías de petróleo.

a.1) Recuperación del gas de destilería.

Procesos de : Cracking catalítico.

Gas residual de coque.

Purificación de gas licuado.

Impurezas: CH_4 - C_2H_6 - C_2H_4 - C_3H_8 - C_3H_6 - C_4H_{10} - i C_4H_{10} - C_4H_8 - e hidrocarburos superiores; H_2 - CO_2 - CO - O_2 - N_2 .

Las cantidades de estos gases se mantienen acotadas en valores máximos y mínimos, pero la concentración de H_2S depende del tipo de crudo que se procese, ya sea agrio o dulce, correspondiendo para el primero una concentración de 5,4 moles % de H_2S y 1,2 moles % de H_2S para el segundo.

a.2) Agotamiento de aguas de procesos:

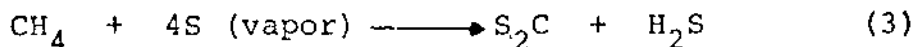
El agotamiento de aguas de proceso (Stripping) puede ser por inyección directa de vapor o por calentamiento en un intercambiador con vapor.

b) Plantas de Rayón y Celofán:

En estas plantas, durante la xantogenación, se producen reacciones que, al llevar a cabo la regeneración en baño ácido generan H_2S . La mezcla de gases extraída contiene: H_2S , aire, H_2O y S_2C . El S_2C está presente en ~ 1%, ya que la mayor parte se recupera por ser una materia prima cara y el H_2S puede tener una concentración del 20%.

c) Casos especiales:

c.1) Síntesis de S_2C :



Se verifica a 500 - 700°C en presencia de sílica-gel u otros catalizadores.

A la mezcla de gases obtenidos se le extrae el S_2C con kerosene o gas oil. El gas contiene 90 - 95% en moles de H_2S y el resto está constituido por hidrocarburos, S_2C e inertes.

c.2) Síntesis de sulfuros:

Para la producción de sulfuros metálicos puros, como CaS , ZnS , etc., se genera H_2S a partir de sulfuros impuros, según reacciones similares a las (1) ó (2) ya citadas. Ese H_2S es inmediatamente absorbido en soluciones del catión correspondiente.

3.1.2) Métodos utilizados en el país:

En nuestro país, solo existe producción de H_2S como subproducto o producto intermedio de las industrias del petróleo, rayón, celofán, síntesis de S_2C , o sulfuros especiales. En todos los casos el H_2S se encuentra dentro del proceso industrial como parte de mezclas gaseosas y finalmente se lo elimina por chimenea o se lo hace reaccionar, formando S , SO_2 o sulfuros, sin separarlo como tal. Los ejemplos más importantes se citan en la Tabla II.

La concentración de H_2S en estas mezclas es en general baja (menor del 5%), lo que les resta aplicabilidad, salvo en tres casos:

- Plantas de tratamiento de gas licuado y de gas de combustión de la empresa Shell S.A. (Dock Sud) donde es de 55 y 82%.
- En el efluente de la recuperación de S_2C en la planta de celofán de la empresa Ducilo S.A.I.C. (Berazategui) donde llega a 20%.
- En la planta de síntesis de S_2C de Duperial (San Lorenzo) que alcanza al 95%.

De todos ellos, el caso más favorable es este último, que opera según la reacción (3) ya citada.

Las impurezas que acompañan al H_2S alcanzan solo al 5%, pero entre ellas se cuentan principalmente compuestos orgánicos.

La posible utilidad de este material para nuestros fines se analiza en el punto 4.1.

Esas industrias locales, sin embargo, son o pueden llegar a ser fuentes de sulfuros, utilizables como materia prima para la generación de H_2S , lo que se trata en el punto 3.2)

3.1.3) Adopción del método más conveniente:

De estos métodos, solo permite cumplir con los requerimientos de este caso, la reacción de sulfuros solubles con H_2SO_4 (como (1) ó (2) ya citadas).

Esta reacción se ajusta a las condiciones señaladas en 3.1) de acuerdo a lo siguiente:

- a) Materias primas nacionales de suministro fácil y conveniente.
No se requiere un stock considerable.
- b) Producto libre de impurezas orgánicas.
- c) El H_2SO_4 no aporta impurezas volátiles al producto gaseoso.
La principal impureza sería CO_2 .
- d) Proceso simple, que no debe requerir la adquisición de tecnología o patentes y cuyo desarrollo e ingeniería básica puede encararse en el país y, posiblemente solo con recursos propios de la C.N.E.A.
- e) Costo de inversión bajo en comparación con otros posibles procesos.
- f) Con el mínimo de operaciones peligrosas o delicadas.
- g) La puesta en marcha, llegada a régimen y parada de la planta hacen posible su operación durante tiempos cortos (aún cuando éste no es el procedimiento óptimo).
- h) Apta para producción continua a fin de satisfacer la demanda máxima.

En los capítulos siguientes se completa el estudio de las características de este método.

3.2) Selección de materias primas:

Adoptándose como método la reacción (1) ó (2), entre sulfuros solubles y H_2SO_4 , corresponde evaluar las distintas posibilidades de uso de sulfuros que se presentan localmente.

Una investigación realizada en la Cámara Argentina de la Industria Química, en la Secretaría de Industria y Comercio y en publicaciones especializadas⁽⁷⁾ indicó los productores que se muestran en la Tabla III.

Se obtuvieron muestras de productos de cada uno de ellos, cuyos análisis se presentan en la Tabla IV. Las mismas muestras fueron además utilizadas para ensayos de generación de H_2S , como se trata en 3.2.2).

Como caso especial, se estudió la obtención de Na_2S por un método especial, lo que se describe por separado en el punto siguiente (3.2.1) y en el Anexo I. El material obtenido en nuestro laboratorio también se incluye en la Tabla IV. Como puede observarse, con el procedimiento disponible por el momento, está impurificado con Na_2CO_3 , lo que se traduce en valores algo altos de CO_2 en el H_2S generado.

Entre las distintas materias primas, la solución de NaHS presenta las siguientes ventajas:

- 1) Menor consumo de ácido que los sulfuros neutros, para iguales cantidades de H_2S generado. (ver reacciones 1 y 2).
- 2) Antecedentes de su uso en la planta de Savannah River.
- 3) Menor cantidad de agua de dilución, ya que el Na_2S requiere un volumen adicional, por ser menos soluble.
- 4) Menor costo.
- 5) Amplia producción local.
- 6) Facilidad de manipulación y uso directo como solución, provista por los fabricantes.
- 7) Escaso porcentaje de impurezas totales.
- 8) En ensayos realizados en el laboratorio (ver 3.2.2) se encontró bajo porcentaje de impurezas en el H_2S generado.

3.2.1) Obtención de Na_2S a partir de $NaOH$ y S .

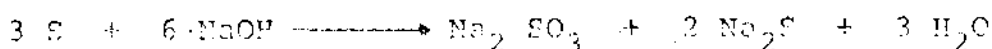
Según datos obtenidos^(*), es posible evitar cualquier eventual inconveniente proveniente de impurezas (especialmente compuestos orgánicos) en el H_2S usado en las plantas de D_2O , si se parte de materias primas de alta pureza y de origen inorgánico, como son el $NaOH$ y S , para obtener el Na_2S necesario.

(*) Ing. M. Turtureanu. SCNE, Rumania. Comunicación privada.

La reacción entre NaOH y S, es citada en la bibliografía y se ha localizado una patente al respecto, pero su aplicación al caso que tratamos no se encuentra publicada.

Es por ello que se decidió hacer ensayos de laboratorio para estudiar el método y obtener muestras del producto.

La reacción principal es la siguiente:



Como se ve, se producen cantidades importantes de $\text{Na}_2 \text{ SO}_3$, el que debe separarse.

Las experiencias incluyeron un estudio de la reacción, del método de separación del $\text{Na}_2 \text{ SO}_3$, de la influencia de las condiciones de reacción, del rendimiento de productos e impurezas, etc. Distintas muestras del $\text{Na}_2 \text{ S}$ fueron analizadas y usadas para generar $\text{H}_2 \text{ S}$ y los últimos datos de análisis se presentan en las Tablas IV, V y VI. Los detalles de este trabajo se incluyen en el Anexo I.

Con los datos disponibles hasta el momento no se puede encarar el uso de este método para suministrar la materia prima para generar $\text{H}_2 \text{ S}$, ya que existen aún detalles básicos del proceso sin resolver que, al menos, se traducirían en bajos rendimientos y excesiva impurificación con CO_2 .

Las ventajas en relación a las impurezas orgánicas en el $\text{H}_2 \text{ S}$ generado pierden su importancia, ya que el producido con NaSH tiene igualmente un bajo contenido, muy inferior al del producto comercial (ver 3.2.2 y 4).

3.2.2) Estudio del $\text{H}_2 \text{ S}$ generado:

La mejor evaluación sobre la calidad de las materias primas consiste en estudiar el producto obtenido con ellas.

Con ese fin se realizaron 2 tipos de experiencias:

- Análisis del total de los productos de la reacción.
- Análisis del $\text{H}_2 \text{ S}$ obtenido simulando operaciones unitarias similares a las del proceso industrial.

Con el primer procedimiento se estudiaron todas las muestras de sulfuros disponibles. Consistió en hacer reaccionar la solución de sulfuro con una cantidad estequiométrica de solución de H_2SO_4 , en atmósfera inerte, recogiendo los productos en una trampa a -196°C . Luego se midió el volumen total y se los trasvasó a una ampolla de muestreo con septum de goma, en una línea de vacío.

Para el análisis de la mezcla gaseosa obtenida, fue necesario desarrollar métodos especiales de cromatografía gaseosa que pudiesen abarcar las distintas posibilidades de impurezas. Este trabajo se detalla en otro Informe⁽⁹⁾.

Con el dato de volumen (temperatura y presión) del gas generado y de análisis se calculó el rendimiento de la reacción.

Los resultados de análisis obtenidos se resumen en la Tabla V.

Con el segundo procedimiento solo se estudiaron los dos sulfuros de mayor interés, o sea la solución de NaSH (Duperial) y el Na_2S obtenido en el laboratorio con $\text{S} + \text{NaOH}$, (" Na_2S lab"). Consistió en hacer reaccionar una corriente de solución de sulfuro con la cantidad calculada de solución de H_2SO_4 , que ingresaban simultáneamente a un tubo y luego a un balón con agua a ebullición. El gas desprendido se pasó por un refrigerante, un frasco lavador con agua y un filtro de lana de vidrio y finalmente fue recogido en una ampolla de muestreo con septum de goma. Esta disposición simula las operaciones del reactor, separador de líquido, columna agotadora, lavador- enfriador y separador de niebla de una planta industrial.

Se analizó igualmente por cromatografía gaseosa⁽⁹⁾. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla VI.

Los detalles experimentales de ambas técnicas se presentan en el Anexo II.

En las Tablas V y VI se puede observar que la única impureza importante detectada es CO_2 en distintas proporciones.

En el análisis químico de los sulfuros se encontró contenidos variables de Na_2SO_3 y debe suponerse la formación consi-

guiente de SO_2 . Sin embargo, solo en algunos casos se consiguió detectar pequeñas cantidades de SO_2 analizando el gas muy poco después de ser producido, mediante una válvula de muestreo conectada directamente al cromatógrafo de gases (*).

Finalmente se demostró que, a pesar de que el método de análisis permitía detectar SO_2 sin dificultad, éste reaccionaba rápidamente con H_2S en presencia de H_2O dando S. Por lo tanto no podía estar presente en la corriente gaseosa después de permanecer en contacto con el líquido.

La existencia de Na_2SO_3 , por lo tanto, no se traduce en aparición de SO_2 acompañando al H_2S húmedo, sino en la formación de S (que se deposita en los equipos) y en el correspondiente consumo de H_2S .

En relación al contenido de materia orgánica, se puede comparar estos datos con los del producto importado en cilindros marca Airco, disponible en el laboratorio.

En la Figura 1 se reproducen 3 cromatogramas que ilustran al respecto. Se aprecia que las impurezas de los dos gases generados, no son cualitativamente iguales entre sí. En ambos casos (< 10 ppm) son muy inferiores a las del producto comercial (Ver Tabla X), que contiene ~ 3000 ppm.

La comparación de ambos tipos de experiencias (gas total y simulación de operaciones) no señala diferencias notables, lo que indica más bien dificultades para obtener en el laboratorio gas generado sin que esté sometido a un tratamiento de agotamiento, lavado, etc.

Se puede deducir solamente que la purificación ensayada no es capaz de reducir las pequeñas cantidades de CO_2 presentes.

El rendimiento de H_2S total generado es cercano, en casi todos los casos, a lo calculado por el contenido en sulfuro de las materias primas, dentro de un margen de error del 5-10%. Una excepción es el BaS con carbón, debido seguramente al efecto de los

(*) Este sistema no se siguió usando, por dificultades operativas. Ver Anexo II.

sólidos presentes en el acceso del ácido al reactivo.

Para la solución de NaSH de Duperial, que se sometió a varios ensayos, se obtuvo un rendimiento de H_2S de 90,8%.

Desde el punto de vista del H_2S generado, todas las muestras estudiadas fueron satisfactorias, excepto el Na_2S Algora y el obtenido en el laboratorio con $S + OHNa$, que presentaron un excesivo contenido de CO_2 . En ambos casos, no pueden excluirse factores de contaminación del sulfuro con CO_2 atmosférico.

3.2.3) Discusión de otros factores operativos:

Los sulfuros sólidos requieren ser almacenados en recipientes herméticos y disueltos en ausencia de CO_2 , ya que fijan fácilmente este compuesto atmosférico.

El BaS produce un residuo insoluble de $BaSO_4$ en el ataque con H_2SO_4 y el material que contiene carbón agrega también este último al insoluble. La presencia de insolubles en el líquido madre complica la operación del reactor, separador de líquido y agotador.

Nuevamente estos factores señalan las ventajas de la solución de SHNa como materia prima.

3.3) Pautas para establecer el tamaño de la planta:

3.3.1) Discusión de requerimientos:

Las necesidades establecidas por el Proyecto Agua Pesada en el momento de hacer este Informe son:

Carga inicial: 30 T(*)

Reposición : 0,5 - 1T/año

La carga inicial, que incluye un amplio margen de reserva, debe estar disponible a fines de 1980. Si estimamos en 12-18 meses el tiempo necesario para el diseño y construcción de la planta, a partir de enero de 1979, se deduce que se dispone de 6 a 12 meses para producir el H_2S . En base a ello podría suponerse que la producción anual requerida sería :

(*) 1 T = 1000 Kg.

30 - 60 T/año

Como la reposición es mucho menor que la carga inicial, solo podrían compatibilizarse ambas, disponiendo de un tiempo exageradamente largo para completar la primera carga de 30T. Es evidente que, en las condiciones planteadas, la planta estará necesariamente muy sobredimensionada en lo que respecta a la reposición anual.

Debe recordarse, sin embargo, que existen proyectos de construcción de una planta industrial con un requerimiento de H_2S mucho mayor y fecha de iniciación posterior.

Esta necesidad adicional sería, para una planta de 250 T/año de D_2O :

Carga inicial: 370 T

Reposición : 25 T/año

Sería posible entonces usar ésta instalación para obtener la carga inicial y/o satisfacer la reposición anual para la planta industrial.

3.3.2) Dimensiones de equipos:

Otro factor a ser tenido en cuenta es el dimensionamiento de equipos e instalaciones. Si bien no puede disponerse aún de un diseño de los mismos, se puede usar como pauta comparativa los datos de una planta similar⁽⁸⁾ instalada en Savannah River, U.S.A.. Su producción era de 567 Kg/hora de H_2S , o sea 4900 T/año, y algunos equipos representativos son los siguientes:

Reactores (2): Diámetro: 5 cm . Largo : 300 cm

Separador : Diámetro: 46 cm . Largo : 120 cm

Agotador : Diámetro: 60 cm . Largo : 520 cm

Lavador : Diámetro: 60 cm . Largo : 460 cm

Separador de Niebla : Diámetro: 40 cm . Largo : 76 cm

Enfriador : Superficie: 25 m² Largo : 610 cm

Comparando con la primera estimación de producción requerida: 30 - 60 T/año, se ve que habría una reducción de escala de 80 - 160 veces. Este factor podría atenuarse adoptando un régimen de producción discontinuo, por ejemplo 16 Horas/día o 4,5 días/semana, (lo que no sería óptimo desde el punto de vista de la operación de los equipos). Se llegaría así a una reducción de escala de aproximadamente 50 - 100 veces.

Aún una reducción de solo 50 veces resulta impracticable, ya que los equipos resultantes serían de muy pequeñas dimensiones y por lo tanto de difícil operación y costo relativamente muy elevado.

Deben aceptarse por lo tanto reducciones de escala bastante menores, en el orden de, por ejemplo, 5:1.

3.3.3) Adecuación al sistema de licuación:

Otro factor concurrente es la selección del sistema de licuación del gas generado. En la P.M.E.A.P. ya está previsto un sistema similar, para recuperación y almacenamiento de H_2S , que tiene una capacidad máxima de 700 Kg/hora. Se ha aconsejado adaptarlo también para la planta de generación de H_2S , ya que ambas aplicaciones serían discontinuas. Sin embargo, no se cree conveniente que los caudales de diseño de estas dos alternativas de uso, difieran excesivamente, como sucedería si se adoptara una producción de 60 T/año (aproximadamente 7 Kg/hora).

3.3.4) Selección de tamaño:

Una elección de compromiso que permitiría disponer de una planta lo más pequeña posible, pero compatible con el sistema de licuación y con equipos de tamaño aceptable, sería adoptar una producción máxima de 100 Kg/hora (o sea 860 T/año, máximo nominal, para 8600 Horas/año).

Esto equivale aproximadamente a una reducción de escala de 5 veces respecto de la planta de Savannah River y una relación de 7:1 con el caudal máximo de diseño del compresor.

Este valor correspondería a lapsos de producción:

Rendimiento:	90%	50%
Carga inicial	14 días	25 días
Reposición (anual)	5-10 horas	10-20 horas

Igualmente para las necesidades de la planta industrial:

Rendimiento:	90%	50%
Carga inicial	171 días	308 días
Reposición (anual)	12 días	21 días

Se observa que, para regímenes de producción fácilmente alcanzables del 50% del máximo nominal, se puede hacer frente holgadamente a las necesidades de la P.M.E.A.P., aún en caso de atrasarse la puesta en marcha de la planta generadora de H_2S . Incluso es posible proveer el H_2S para una planta industrial con solo unos 6-10 meses de tiempo.

Los equipos correspondientes, si bien de pequeñas dimensiones, permiten una construcción y operación normal.

3.3.5) Comparación con una alternativa menor:

Teniendo en cuenta el largo tiempo ocioso^(*) de esta planta, se consideró también otra alternativa, con la mitad de la producción nominal, o sea de 50 Kg/hora, aproximadamente 1/10 de la de Savannah River.

Los tiempos de operación serían el doble de los indicados precedentemente y puede verse que igualmente satisfarían los

(*) El tiempo ocioso o no-productivo, incluye el consumido en puesta en marcha, cierre de operación, limpieza, acondicionamiento, reparaciones y otros períodos inevitables y además el tiempo de detención debido a falta de necesidad del producto.

requerimientos.

Sin embargo, dicho tiempo ocioso, se modifica proporcionalmente muy poco, como se ve en la Tabla siguiente, calculada para 5 años de operación.

	PMEAP + Industrial			PMEAP		
	uso hs.	ocioso hs.	ocioso %	uso hs.	ocioso hs.	ocioso %
100 Kg/h.	5886	37114	86,3	386	42614	99,1
50 Kg/h.	11772	31228	72,6	772	42228	98,2
50 Kg/h. 50%	23240	19456	45,2	1544	41456	96,4

No podemos aseverar las características y operabilidad de los componentes de una planta de tan pequeño tamaño, sin contar con un estudio de diseño, pero seguramente deberán resolverse numerosos problemas, con soluciones no rutinarias, proporcionalmente costosas y desde este punto de vista se considera una alternativa más desfavorable en inversión de tiempo, esfuerzos y dinero, que la antes propuesta.

3.4) Diagrama tentativo de operaciones básicas:

Se ha formulado un diagrama de operaciones básicas partiendo de las experiencias de laboratorio realizadas y de los datos conocidos sobre la planta de Savannah River⁽⁸⁾.

Las operaciones unitarias principales son:

- Reacción química principal.
- Separación de aguas madres y gas.
- Agotamiento de las aguas madres.

- Lavado del gas, con enfriamiento.
- Separación de niebla.

Otras operaciones auxiliares incluyen:

- Trasvase de soluciones de NaSH y H_2SO_4 a los depósitos.
- Alimentación de reactivos y agua de dilución al reactor.
- Suministro de agua de dilución y de lavado.
- Suministro de vapor al agotador y tanque de NaSH.
- Recirculación de agua de lavado y enfriamiento.
- Desecho de efluentes.

Un esquema de bloques, tentativo, se muestra en la Figura 2, donde se indican algunos valores de caudales obtenidos por simple cálculo estequiométrico o de la bibliografía, despreciando las pérdidas de H_2S en efluentes y considerando un rendimiento de 100%.

Un diagrama de flujo preliminar se muestra en la Figura 3. Los reactivos, que se almacenan en tanques, son dosificados a un tubo de reacción (reactor) junto con agua de dilución. En el reactor se genera el gas que se separa de las aguas madres, conteniendo fundamentalmente Na_2SO_4 y pequeñas cantidades de S, NaSH sin reaccionar e impurezas, en un separador.

Las aguas madres son despojadas del H_2S disuelto en una columna agotadora con alimentación de vapor. También ingresa un reciclo proveniente del lavador.

No se debe exceder la solubilidad del Na_2SO_4 (aproximadamente 30%) en el líquido agotado que se desecha. Como se agrega un pequeño exceso de NaSH, este líquido debe mantenerse alcalino (pH 9-10).

El gas proveniente del reactor, junto con el producido en el agotador, se somete a un lavado con agua en una columna, donde también se enfría a temperatura ambiente.

Por último, se separa de pequeñas gotitas de líquido arrastradas en 2 separadores, (un tanque y un ciclón) y se deriva al sistema de recuperación de H_2S , para su licuación por compresión y enfriamiento.

Esta última parte no se incluye en este estudio, ya que existe en la P.M.E.A.P. un sistema con este fin, aplicable también para este uso alternativo.

Igualmente, el desecho de efluentes líquidos y gaseosos, que son de pequeño volumen, se deriva directamente a los de la planta de agua pesada.

Una lista de los equipos principales sería la siguiente:

- Reactor : 2 tubos de vidrio pyrex para alta presión, dentro de una cámara metálica de protección.
- Separador de líquido: Ciclón separador de entrada tangencial y desflegmador.
- Agotador : Columna con relleno, con entrada inferior de vapor y alimentación superior de líquido.
- Lavador : Columna con relleno, líquido-gas en contracorriente, bomba recirculadora de líquido y alimentación de agua pura.
- Enfriador: Intercambiador con agua fría.
- Separador 1: Tanque de expansión.
- Separador 2: Ciclón separador, con entrada tangencial y elemento filtrante a la salida.
- Tanque de almacenamiento de NaHS, de acero revestido, con serpentín de calefacción.
- Tanque de almacenamiento de H_2SO_4 , de acero encamisado.
- Bombas dosificadoras para reactivos y agua.
- Bomba de recirculación de agua de lavado.

Los tanques de almacenamiento de NaHS y H_2SO_4 se pueden dimensionar en base a la producción prevista y a la capacidad de los camiones-tanques de provisión. El mínimo sería entonces de unos $10m^3$, suficientes para 1 día de operación (NaSH) y 3 días (H_2SO_4).

Como hipótesis preliminar para facilitar estimaciones de costo y mientras no se haga un estudio de materiales, se ha aceptado el uso de acero inoxidable o acero con capas protectoras en los distintos equipos, excepto el reactor.

El volumen de agua de dilución para los reactores y de lavado es muy pequeño comparado con el de la P.M.E.A.P. y por lo tanto se acepta que será suministrada por la planta de tratamiento de esta última, siendo además de alta pureza.

Igual temperamento se adopta respecto del vapor.

Estos datos preliminares, junto con otras hipótesis elaboradas para el caso, fueron suministradas como base de partida para el cálculo de costo de una planta de estas características (Anexo III), que fue solicitado al Departamento de Desarrollo de Procesos.

3.5) Costo de Generación:

Del estudio que se acompaña como Anexo III se desprende que los costos estimados para una planta según las características indicadas en 3.2 y 3.3 son los siguientes:

Inversión directa (máquinas, equipos y edificio):	312.590.000\$
Capital de trabajo (materias primas):	21.700.224\$
Costos de conversión directos e indirectos:	10.079.800\$
INVERSION TOTAL	<u>344.370.024\$</u>

Valor de recuperación de la planta :	78.106.000\$
Costo total de fabricación de 30 T :	<u>256.184.224\$</u>

Costo unitario ~ 8.500\$/Kg.

Se hace notar que, como ya se ha explicado, no está incluido el sistema de licuación, ni tampoco cualquier adaptación del mismo.

Ya que no se obtuvo referencias cercanas de costo de plantas similares, fue necesario sumar los costos de los elementos que la componen. Sin disponer de datos sobre los equipos, se tuvo que adelantar parte de su diseño, adoptando los datos disponibles, en algunos casos con hipótesis no verificadas directamente. Este trabajo ha dado una utilidad adicional al producir

un diseño básico preliminar y señalar así diversos parámetros que no se conocen suficientemente, entre ellos:

- Condiciones de salida del reactor y separador.
- Propiedades de algunos líquidos y gases.
- Cantidad y características de la solución de lavado y su reciclo al agotador y purificador.
- Características de algunos suministros.

Se señala que los costos corresponden a octubre de 1978 (1 US\$ = 870 \$).

4.- ESTUDIO DE LA POSIBILIDAD DE ADQUISICION

Aunque existen ejemplos de la adopción de la alternativa anterior, o sea generar especialmente el H_2S para plantas de agua pesada, las principales plantas actuales reciben su suministro de gas H_2S de proveedores que se dedican a su producción y comercialización en gran escala.

Según datos obtenidos, las plantas industriales canadienses usan H_2S de origen petroquímico, provisto por las firmas Thiopet Chemical Ltd o Laurentide Chemical & Sulfur Ltd., que se mencionan más adelante.

Es evidente sin embargo que la elección de una forma u otra de suministro depende de condiciones locales y por lo tanto es necesario evaluar las circunstancias de nuestro caso particular.

Las condiciones del suministro requerido, son las ya enunciadas en la Introducción.

4.1) Mercado local:

En el capítulo 3.1.2) ya se mencionaron todas las fuentes de H_2S existentes en el país y entre ellas se señaló algunas de posible utilización para nuestros fines, que provienen de las siguientes firmas: (ver Tabla II).

- Shell S.A. (refinería de petróleo).
- Ducilo S.A.I.C. (plantas hilados sintéticos).
- Duperial S.A. (planta S_2C).

En todos los casos, el gas disponible se encuentra impurificado y es de baja concentración (20-95%) y baja presión (1-30 atm). Es necesario por lo tanto recuperarlo, purificarlo, licuarlo y envasarlo en tanques especiales. Estas operaciones, en especial la purificación, requieren estudiar los métodos a aplicar y diseñar las instalaciones correspondientes, antes de proceder a su construcción y puesta en uso.

A pesar de no existir las instalaciones necesarias, en los tres casos se obtuvo buena recepción a nuestras consultas sobre posible utilización de ese H_2S disponible.

En caso de ser de interés para la C.N.E.A. utilizar dicho gas, las firmas permitirían la instalación de los equipos necesarios bajo nuestro total costo y riesgo, cobrando el gas suministrado, los servicios auxiliares que presten y los bienes de que haga usufructo la C.N.E.A.

El producto debería ser además transportado, para lo cual deben obtenerse los tanques y vehículos adecuados.

Se obtuvo una muestra e informes de análisis del H_2S que posee mejores características (pureza 95%, presión 2,7 atm) proveniente de la planta de Duperial en San Lorenzo, Pcia. de Santa Fé. Los datos de composición correspondientes se muestran en la Tabla VII.

Se observa un alto contenido de impurezas orgánicas provenientes del lavado previo con un solvente de destilación de petróleo (fracción kerosene-gas oil).

Como factor favorable, se ha establecido que las cantidades disponibles en dichas plantas exceden ampliamente nuestras necesidades.

Esta posibilidad no se considera conveniente, ya que los esfuerzos de desarrollo y realización de convenios y las inversiones en equipos, transporte, etc., serían mayores que los de generación a partir de sulfuros.

4.2) Ofertas preliminares de proveedores del exterior:

Se enviaron notas solicitando datos y cotizaciones preliminares a las firmas que se indican en la Tabla VIII, que serían proveedores de H_2S .

En todos los casos se hicieron los siguientes requerimientos:

- a) Precios y condiciones de venta de 30 T de H_2S (99,7%) en no más de 3-4 embarques antes de Diciembre de 1980.

- b) Descripción de recipientes.
- c) Costo de los mismos o de su alquiler.
- d) Otros gastos involucrados (flete, seguros, etc.).
- e) Servicio de entrenamiento de personal o suministro de expertos.
- f) Análisis del material.
- g) Provisión de sistemas de trasvase o vaciado de recipientes.

Se recibieron respuestas favorables de 4 de ellas, que son:

- AIRCO (U.S.A.)
- AKZO (Alemania)
- MATHESON (U.S.A.)
- UNION CARBIDE (U.S.A.)

Las tres firmas norteamericanas fueron visitadas recientemente a fin de informarnos sobre las técnicas de manipulación de H_2S y confirmar datos sobre su comercialización.

Las respuestas obtenidas se resumen en el cuadro de la Tabla IX.

Las cuatro firmas indicaron una disposición favorable respecto de los requerimientos e), f) y g) sobre entrenamiento, análisis y sistema de trasvase. Los datos típicos de análisis informados por los proveedores se dan en la Tabla X.

4.2.1) Recipientes:

Como puede observarse uno de los factores más importantes corresponde a los recipientes. Existen en el mercado una variedad de recipientes de distintas características, entre ellos:

Cilindro tipo laboratorio:

0,1 - 1,4 - 4 - 10 - 27 Kg neto.

Cilindros grandes:

tipo 7520/3: 50 Kg neto.

tipo FS 6 1C: 77 6 82 Kg neto.

Tanques:

"ton container" : aproximadamente 435 Kg neto.

tambores GF3 : 600 Kg. neto.

Acoplados "truck-trailers": 12.247 Kg neto.

Estos últimos, son tanques montados sobre un chasis, para ser acoplado o remolcado por un camión, equivalentes a los utilizados para gas licuado u otros materiales líquidos a presión. Pueden ser estacionados en planta y con una base estructural adecuada, utilizados indefinidamente como recipientes de reserva, ya que su construcción es tanto o más segura que la de cualquier tanque fijo.

Los recipientes deben ser adquiridos por el cliente y no se entregan en alquiler, salvo (para algunas firmas) los cilindros comunes de 27 Kg de capacidad. En algunos casos, se aceptan en devolución reconociendo parte de su costo. (ver Tabla IX).

Respecto de la facilidad de trasvase son más ventajosos los recipientes grandes. Los menores aumentan la posibilidad de pérdidas, pero disminuye la magnitud de un accidente aislado.

La relación peso neto/peso bruto es en general más favorable para los cilindros grandes (FS).

En nuestro caso solo son aceptables cilindros grandes o tanques.

Solo recientemente, una compañía (Matheson) nos ha comunicado que obtuvo autorización para embarque marítimo de los tanque-acoplados, los que antes estaban aprobados solo para transporte terrestre. Los demás recipientes pueden embarcarse (sobre cubierta) en baterías de hasta 25 cilindros (FS) o en contenedores que pueden llevar 200 cilindros llenos de 27 Kg o 400 vacíos.

4.2.2) Costo:

Un cálculo del costo de 30.000 Kg de H_2S incluyendo gastos de recipientes y estimación de gastos de envío, se muestra

en la Tabla XI, en dolares estadounidenses, para distintas variaciones de sistemas de envío en una o hasta tres entregas, retornando los recipientes para ser rellenos.

Aún cuando aumentan los gastos de transporte, resulta más conveniente el suministro en varias partidas al reducirse la cantidad de recipientes a adquirir, existiendo plazo suficiente para los viajes correspondientes (total estimado para 3 envíos, o sea 5 viajes simples: 1 año). En los casos que los proveedores lo propusieron por disponer de suficientes recipientes, se incluye igualmente el caso de un solo envío.

Puede observarse que el costo total oscila entre 146.000 y 316.000 U\$ y el costo unitario total entre 5 y 10 U\$/Kg, iniciando considerablemente el costo de recipientes y gastos de envío.

No se ha incluido el valor del sistema de trasvase, que depende de las facilidades que haya disponibles en la planta. Un sistema completo de cañerías y válvulas se estima en el equivalente a 75.000 U\$.

Las propuestas menores, de Airco y Matheson, solo difieren en el costo en aproximadamente 3%, lo cual no constituye un factor decisivo. Para seleccionar el proveedor deben estudiarse los demás detalles de la operación, en particular el sistema de trasvase, apoyo técnico y facilidad del suministro. Creemos que estos aspectos favorecen a la oferta de costo más elevado, o sea Matheson.

Una evaluación final solo puede hacerse frente a propuestas definitivas.

5.- COMPARACION DE ADQUISICION Y GENERACION

5.1) Factores técnicos:

Los datos ya mencionados se pueden resumir como sigue:

- a) El método de generación a partir de solución de sulfhidrato de sodio y ácido sulfúrico es técnicamente adecuado para producir el sulfuro de hidrógeno en la cantidad y con la pureza requeridas.
- b) El tamaño de planta de generación de H_2S más conveniente es cercano a 100 Kg/hora de producción nominal.
- c) El Na_2S obtenido a partir de $NaOH$ y S es adecuado para generar el H_2S necesario, pero el método requiere ulteriores desarrollos.
- d) La utilización de H_2S disponible en distintos procesos en el país, requiere un tratamiento y licuación, con un desarrollo previo de métodos al efecto y no se estima conveniente.
- e) La adquisición de H_2S no presenta actualmente problemas técnicos, pudiéndose obtener de la calidad, cantidad y forma de envío requeridos.

Entre las ventajas del método de generación podemos señalar:

- 1) Es posible obtener H_2S de la pureza y cantidad requeridas, en el plazo estipulado.
- 2) La planta a construir es de tecnología sencilla y lo mismo que las materias primas, es asequible al mercado local.
- 3) Con la capacidad propuesta, puede asegurar incluso el suministro de H_2S para plantas de mayor tamaño.
- 4) Permitirá iniciar la operación con H_2S en gran escala antes de la puesta en marcha de la P.M.E.A.P., lo que significará posibilidades de entrenamiento del personal y verificación de equipos. Asimismo, se podrá seguir experimentando también con esta parte del proceso, mientras se opera la planta piloto.

Las desventajas del método de generación serían:

- 1) Necesidad de invertir tiempo y esfuerzos en diseñar, construir y operar la planta.

- 2) Una imprevisible, aunque pequeña, posibilidad de inconvenientes en el diseño, construcción y/o operación de la planta, que pudieran afectar el normal abastecimiento de H_2S .
- 3) Inevitable sobredimensionamiento, que además del exceso de inversión, produce inconvenientes por las detenciones del proceso

Las ventajas del procedimiento de adquisición serían:

- 1) Suministro garantizado en calidad, cantidad y plazo de entrega, dentro de los límites de una compra al exterior de este carácter.
- 2) Mínima aplicación de esfuerzos técnicos en la C.N.E.A.
- 3) Resulta posible ampliar el suministro en caso de mayores necesidades futuras.
- 4) Facilidad para recurrir al asesoramiento o apoyo técnico del proveedor, frente a necesidades colaterales, o a variantes imprevistas en los requerimientos.

Las desventajas del procedimiento de adquisición serían:

- 1) Dependencia del exterior en un suministro vital para la Planta Modelo Experimental de Agua Pesada.
- 2) Una imprevisible, aunque pequeña, posibilidad de inconvenientes que pudieran surgir en los trámites de compra, pagos, transporte, trasvase, etc., que afecten el normal abastecimiento de H_2S .
- 3) Un posible exceso de recipientes sin uso permanente asegurado.

5.2) Factores económicos:

Una comparación de los datos de la Tabla XI (4.2), con los mencionados en 3.4, indica que para 30 T de H_2S el costo mínimo de adquisición, que es del orden de 225.000 U\$ incluido el sistema de trasvase, es algo menor que el costo total de fabricación, que es de unos 256.000.000 \$, lo que equivale aproximadamente a 294.000 U\$ al cambio usado, con una inversión de 395.000 U\$.

Esta diferencia se atenúa en significación si se considera que la planta requiere fundamentalmente inversiones en moneda argentina.

Por otra parte, si se asignara a la planta la producción potencial de 530 T en 5 años, requeridas por la P.M.E.A.P. y una posible planta industrial, el costo de esa cantidad sería aproximadamente 220.000 U\$. Si se comparase con el valor de 530 T adquiridas en el exterior, lo que sumaría más de 2.700.000 U\$, sería indudable la ventaja económica de generar H_2S . A ello se sumaría la complicación de transportar y trasvasar cientos de toneladas de H_2S . Sin embargo, no puede afirmarse que esta comparación se justifique actualmente, ya que no se dispone de datos sobre dicha planta industrial.

Un resumen de estas consideraciones (5.1 y 5.2) fue incluido al principio, en las Conclusiones (2) y Tabla I.

AGRADECIMIENTO

El análisis químico de las muestras de sulfuros estuvo a cargo de la División Química Analítica de la C.N.E.A.

Es de destacar la amable atención de las firmas comerciales consultadas.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Estudio de Factibilidad de una planta de Agua Pesada. C.N.E.A. 1975. Vol. III. Anexo IX.
- 2) Inorganic Synthesis. Vol. I. W.D. Bickford, S.A. Wilkinson pág. 111-113. Ed. McGraw-Hill.
- 3) Enciclopedia de Química Industrial. Ed. G. Gili 2^a. 1950. F. Ullmann. Vol II. pág. 201-205 y 480.
- 4) A comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry. J.W. Mellor. Ed. Longmans 1952. Vol. X, pág. 123.
- 5) Química General e Inorgánica. Ed. Dossat 1962. J.R. Partington. Version cast. de IV Ed. inglés. pág. 757-8.
- 6) C.E.A. 1382. D. Marx. Etude des constantes des equilibres isotopiques du deutérium entre l'eau et les hidrures des Metalloides de la deuxieme famille. 1962.
- 7) Guía de Proveedores de la Industria Química. A.Q.A., 2^a. Ed. 1974.
- 8) Production of H.W. Savannah River and Dana Plants Technical Manual. DP-400. W.P. Bebbington, V.R. Thayer, J.F. Proctor. 1959. pág. 85-96.
- 9) Desarrollo de métodos de cromatografía gaseosa para análisis de impurezas en sulfuros de hidrógeno. PQ-Q-FQ- 37, C.N.E.A. A. Zonis y O.A. Lires. 1978.

TÁBLA II

FUENTES DE H_2S EN NUESTRO PAÍS (MAYORES DE 0,3 T/DÍA).

Origen	Cantidad gases T/día	Concentr. H_2S % peso	Cantidad H_2S T/día	Productos finales
<u>Gas residual VPF</u>				
La Plata	340	2-8	6,8-27	SO_2
Luján de Cuyo	250	0,9	2,2	SO_2
<u>Duperial (S_2C)</u>				
San Lorenzo	21	94-95	20 ^(*)	NaSH
<u>Shell (Dock Sud)</u>				
Gas licuado	0,5-1	82	0,4-0,8	SO_2
Gas combustión	4,6	55	2,5	SO_2
Agua proceso	8-12	7	0,6-0,8	SO_2
<u>Ducilo (celofán)</u>	1,6	20	0,3	SO_2
<u>Esso (Campana)</u>				
Gas residual FCCU	240-312	0,37	0,9-1,1	SO_2
Gas residual P-F	51-66	0,4	0,3	
<u>SNIAFA</u>				
Rayón	14.000	0,006	0,8	SO_2
Fibrana	2.400	0,017	0,4	
Sniafan	624	0,027	0,3	
<u>Réy Sol (rayón)</u>			0,3	SO_2
<u>Progreso</u>			0,4	NaSH

(*) No se incluye el reciclo al proceso Claus para regenerar S.
1T = 1000 Kg.

TABLA III
PRODUCTORES DE SULFUROS EN EL PAIS

N°	Firma	Producto	\$/Kg (*)	Envase	Obs.
1	Cía. Ind. Progreso	Sol. NaHS 20%	98	Cisterna 6-25 T	Hay más concentrado y recipient. menores
	Cía. Ind. Progreso	BaS 60-70%	500	Bolsas 50 Kg.	
	Cía. Ind. Progreso	BaS 75-80%	700	Bolsas 50 KG.	
	Cía. Ind. Progreso	SrS	700	Bolsas 50 Kg.	
2	Algora S.A..	Na ₂ S 49%	470	Tanbor 108 Kg	
3	Proa S.A.	Na ₂ S escamas	630	Bolsas 50 Kg.	Importado
4	Quím. Ind. Mebomar	Na ₂ S sol. 15%	110	Cisterna	
	Quím. Ind. Mebomar	Na ₂ S fundido	645	Bolsas 50 Kg.	
	Quím. Ind. Mebomar	Na ₂ S polvo			
5	Ossur S.A.	Na ₂ S sol. 15%	110	Tambores 200 Kg.	
		Na ₂ S sól. 45%	645	o a granel.	
6	Duperial S.A.I.C.	NaSH sol. 40%	120	Cisterna o tambores	

(*) Precio al X/78, para pedidos del orden de 100 T.

TABLA IV
ANALISIS QUIMICO DE MUESTRAS DE SULFUROS

Producto	Na ₂ S	NaSH	Na ₂ SO ₃	Na ₂ CO ₃	Na ₂ S ₂ O ₃
NaSH (Progreso)	0,02-0,9	24-27	-----	0,4-0,8	1-1,2
BaS (Progreso)	31 (*)	3,7 (*)	-----	1,2	1
Na ₂ S (Algora)	28	-----	0,6	5,1	0,2
Na ₂ S (Proa)	61	0,8	0,6-0,8	0,6-1,7	-----
Na ₂ S Soluc. (Mebomar)	13,4	-----	-----	0,3	1,1
Na ₂ S sólido (Mebomar)	47	16	-----	2,4	0,2
Na ₂ S Lab.	31	-----	-----	0,6	0,2 (**)
NaSH (Duperial)	0,3	46-47	-----	0,3	0,7

Expresados como g/100 ml de solución ó g/100 g de sólido.

(*) Expresado como sal sódica, correspondiente a SBa.

(**) NaOH: 15%

Técnica utilizada: Standard Methods of Chem. Anal. W.W. Scott.
Vol. II. Va Nostrand Co. 5^a. Ed. 1939, Pág
2184-7.

TABLA V
COMPOSICION DE H₂S GENERADO (PRODUCTO TOTAL)

Sulfuro	% CO ₂ v/v	Materia orgánica (*)
NaHS (Duperial)	0,3	10 ppm
NaHS (Progreso)	1	N.D.
Na ₂ S solución (Mebomar)	1,3	N.D.
Na ₂ S sólido (Mebomar)	1,7	N.D.
Na ₂ S (Algora)	15	N.D.
BaS (Progreso)	0,5-0,3	N.D.
Na ₂ S (Proa)	0,4	N.D.
Na ₂ S (Laboratorio)	1-8	10 ppm

NOTA: En todas las muestras: SO₂ y SCO: no detectados (<20 ppm)

N.D.: Menores que el límite de detección del cromatógrafo (catarómetro).

(*) Total, expresada como CH₄.

TABLA VICOMPOSICION DE H₂S GENERADO (SIMULACION DE OPERACIONES UNITARIAS)

Producto	% CO ₂ v/v
NaSH (Duperial)	0,3
Na ₂ S (Laboratorio)	1-3

NOTA: H₂, CO, SO₂, SCO, hidrocarburos: menores que el límite de detección del cromatógrafo (catarómetro).

H₂O: saturación.

TABLA VII

ANÁLISIS DE IMPUREZAS DEL H_2S DUPERIAL (PLANTA SAN LORENZO)

Componente	Análisis tipo % v/v (Duperial)	Análisis muestra % v/v (CNEA)
H_2	0,5	Contiene (*)
O_2	---	0,02
N_2	0,9	0,2
CO	N.A.	0,4
CO_2	0,1	0,2
CH_4	2,5	3,9
C_2H_6	0,1	0,02
C_3H_8	N.A.	0,06
C_4H_{10}	N.A.	0,06
C_5H_x	N.A.	0,01
C_6H_x	N.A.	0,01
C_7H_x	N.A.	0,003
C_8H_x	N.A.	0,007
C_9H_x	N.A.	0,03
$C_{10}H_x$	N.A.	0,06
$C_{11}H_x$	N.A.	0,01
SCO	1,1	Contiene
S_2C	0,25	Contiene

N.A.: No analizado.

(*) Dato no cuantificado, porque depende del ataque al recipiente.

TABLA VIII
LISTA DE FIRMAS CONSULTADAS

Firma	Contestación
A.G.A.; Cap. Fed.	Negativa
L'AIR LIQUIDE S.A.; V. Alsina, Bs. As.	No contestó
L.O.S.A.; Cap. Fed.	Negativa
MUNDOGAS SUDAMERICANA; Cap. Fed.	Negativa
STAUFFER ROUSSELOT S.A.; Cap. Fed.	No contestó
UNION CARBIDE ARG. Div. Prod. Ind.; Cap. Fed.	Favorable
ABU DHABI GAS LIQ. Co. Ltd.; Abu Dhabi, Emiratos Arabes Unidos	No contestó
AIR PRODUCTION Co.; N.Y., EE.UU.	No contestó
AIR PRODUCTS AND CHEM. Inc., SPECIALIST GASES DEP. HOMETOWN FACILITY; Allentown, P.A., EE.UU.	No contestó
AIRCO INDUSTRIAL GASES; Murray Hill, N.Y., EE.UU.	Favorable
AKZO CHEMIE GmbH., GERLING HOLZ & Co.; Hamburgo, República Federal Alemana	Favorable
LAURENTIDE CHEMICAL AND SULFUR Ltd.; Quebec, Canada.	No contestó
MATHESON; Lyndhurst, N.J., EE.UU.	Favorable
PEMEX. PETROLEOS MEXICACOS; Mexico D.F., Mexico	No contestó
PHILLIPS. SPECIAL PROD. DIV. CHEMICAL DEPARTMENT, PHILLIPS PETROLEUM Co.; Bartlesville, Oklahoma, EE.UU.	No contestó
PPG. INDUSTRIES. CHEMICAL DIV.; Pittsburg, P.A., EE.UU.	Negativa
STAUFFER CHEMICAL Co. INTERNATIONAL DIV. INDU; Wesport, Conn., EE.UU.	Negativa
STAUFFER CHEMICAL Co.; New York, N.Y., EE.UU.	Negativa
THIOPET CHEMICAL Ltd.; Canada	No contestó
UNION CARBIDE CORP. LINDE DIV. NATIONAL SPECIALTY GAS OFFICE.; South Plainfield, N.J., EE.UU.	Favorable

TABLA IX

CONDICIONES DE SUMINISTRO DE H₂S IMPORTADO

Firma	Fecha	a	b	c	d	Observaciones
AIRCO	30/11/78	0,32 US\$/lb	"Ton container" (FT) y otros tanques menores 2 x 0,76 m. 1.085 lb neto. 3.360 lb. bruto	30 tanques 2140 US\$ c/u		Entrega 9-18 meses
AKZO	25/5/78	4,97 DM/Kg	2,2 x 0,86 m. (GF3) 600 Kg neto. 550 Kg vacío	50 tanques 3717 DM c/u		Entrega 2 - 6 meses
		5,07 DM/Kg	Cilindros 7520/3 1,84 x 0,26 m. 50 Kg neto. 80 Kg vacío.	500 cilindros 185 DM c/u		
MATHESON	16/10/78	0,48 US\$/lb	Tanque acoplado 27.000 lb neto.	40.000 US\$ c/u	Ida: 17.900 US\$ c/u Vuelta: 12.450 US\$ c/u	Solo 300-400 disponibles
		1,15 US\$/lb	Cilindros 9 x 52" 60 lb neto. 194 lb vacío.	147 US\$ c/u		
UNION CARBIDE	4/10/78	0,71 US\$/lb	Batería de 25 cilindros FS interconectados 4.700 lb neto. 9.075 lb bruto	50.000 US\$ c/u	Flete ida: 3.850 US\$ c/u Flete vuelta: 1.510 US\$ c/u	Retornables. disponibles 4-5 baterías

a = Precio H₂S ; b = Recipientes ; c = Costo recipientes ; d = Gastos de envío. (Ver 4.2) pág. 25).

TABLA X

ANALISIS DE H₂S IMPORTADO

Componente	Matheson	Airco	AKZO	Union Carbide
C ₂ H ₆	0	0,25	---	---
C _n H _x	--	(0,3) *	---	---
CO ₂	0,02(0,1) *	(0,02) *	---	---
N ₂	trazas	0,007	---	---
C ₃ H ₈	0,06	0,08	---	---
C ₃ H ₆ (propileno)	0,26	----	---	---
(CH ₃) ₂ S	0,003	0,003	---	---
H ₂ O	0,003	0,003	---	---
CH ₄ , C ₂ H ₄	0	----	---	---
H ₂	---	(0,15) *	---	---
Pureza	99,66	99,5	99,85	99,7

Valores expresados en % v/v.

(*) Datos obtenidos por cromatografía gaseosa, en la C.N.E.A.,
tomando muestra de la fase gaseosa de cilindros de laboratorio.

TABLA XI

COSTO DE H₂S IMPORTADO (en U\$)

Firmas	H ₂ S	Recipientes	Envío	Total	Forma de envío
AIRCO	21.145	66.340	70.000 (+)	157.485	2 envíos de 31 y 30 cilindros
		44.940	80.000 (+)	146.085	3 envíos de 21, 20 y 20 cilindros
AKZO (*)	79.023	98.500	90.000 (+)	267.533	1 envío de 50 tanques
	80.613	58.830	90.000 (+)	229.443	1 envío de 600 cilindros
	81.991	19.610	110.000 (+)	211.601	3 envíos de 200 cilindros
	80.056	49.250	110.000 (+)	239.306	2 envíos de 25 tanques
MATHESON	31.718	120.000	53.700	205.418	1 envío de 3 acoplados (1 sin llenar)
		40.000	78.600	150.318	3 envíos de 1 acoplado cada uno
	75.991	53.949	80.000 (+)	209.940	3 envíos de 367 cilindros
U. CARBIDE	46.916	200 000 (**)	69.490	316.406	3 envíos de 5 , 5 y 4 baterías

(+) = Estimado

(*) = 1 DM = 0,53 U\$ (14/11/78)

(**) = Cilindros separados pueden costar bastante menos

Columna: Silicona DC-11, 30% Chromosorb W-AW-IMDS.

Temperatura: 170°C.

Detector: FID

Carrier: He, 30ml/minuto

Atenuación: x 0,4

I = 250 μ l H_2S AIRCO

II = 500 μ l H_2S generado NaSH DUPERIAL

III = 500 μ l H_2S generado Na_2S LABORATORIO

Los picos coincidentes se indican por la misma letra.

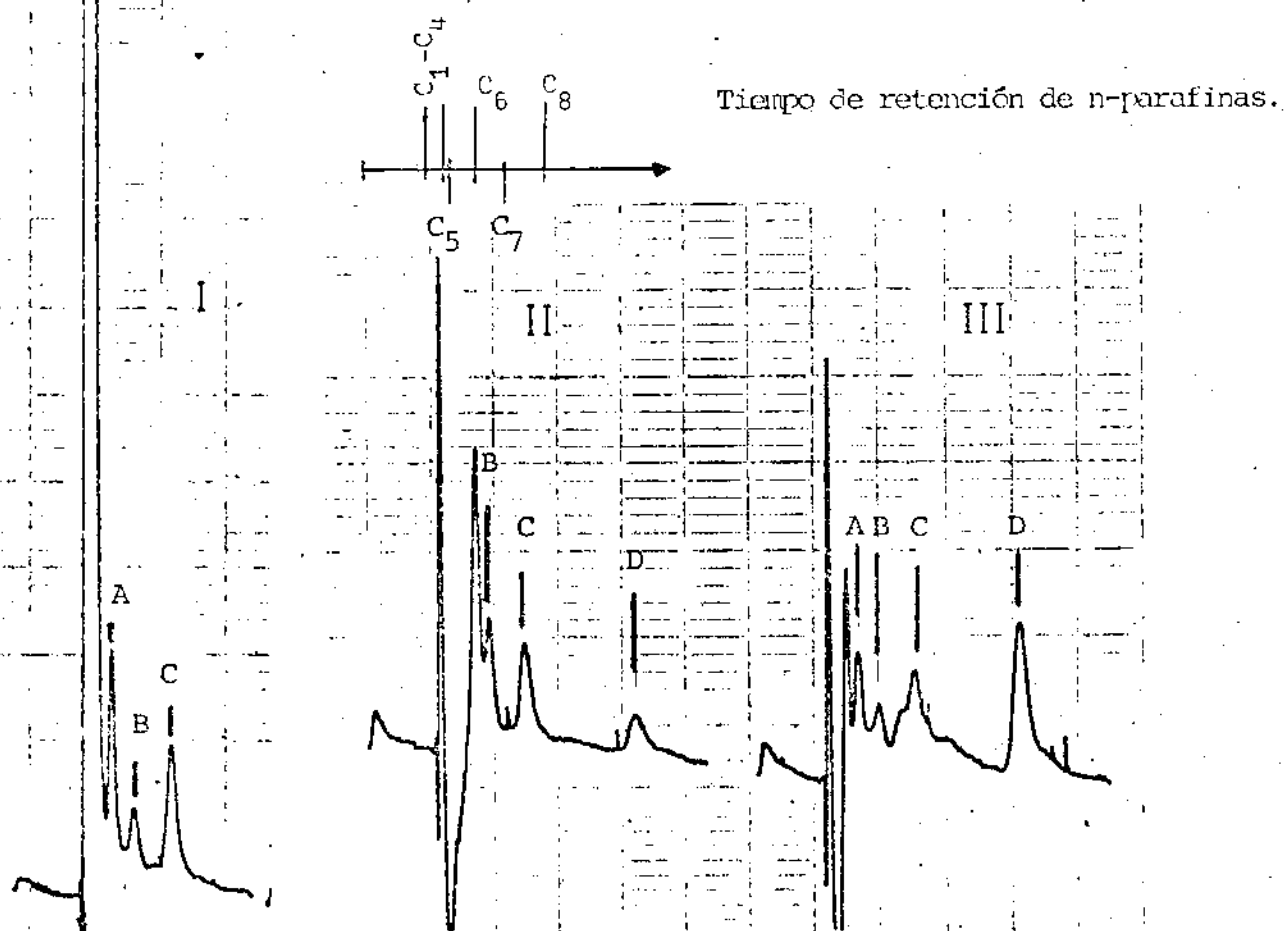


FIGURA 1

Cromatogramas de muestras de H_2S importado y generados con Sulfuros y Acido Sulfúrico.

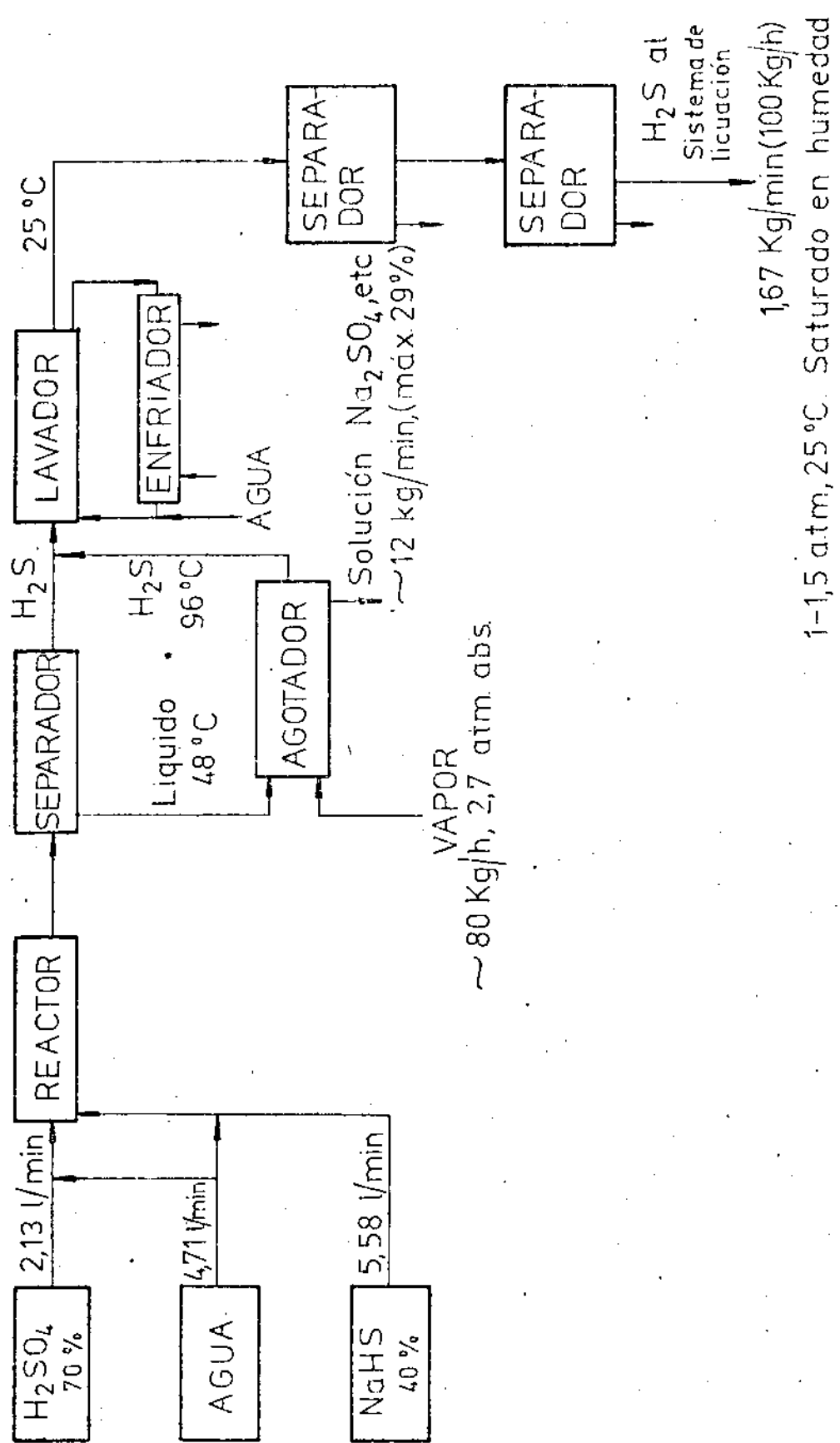


FIGURA 2

DIAGRAMA DE BLOQUES DE OPERACIONES BASICAS

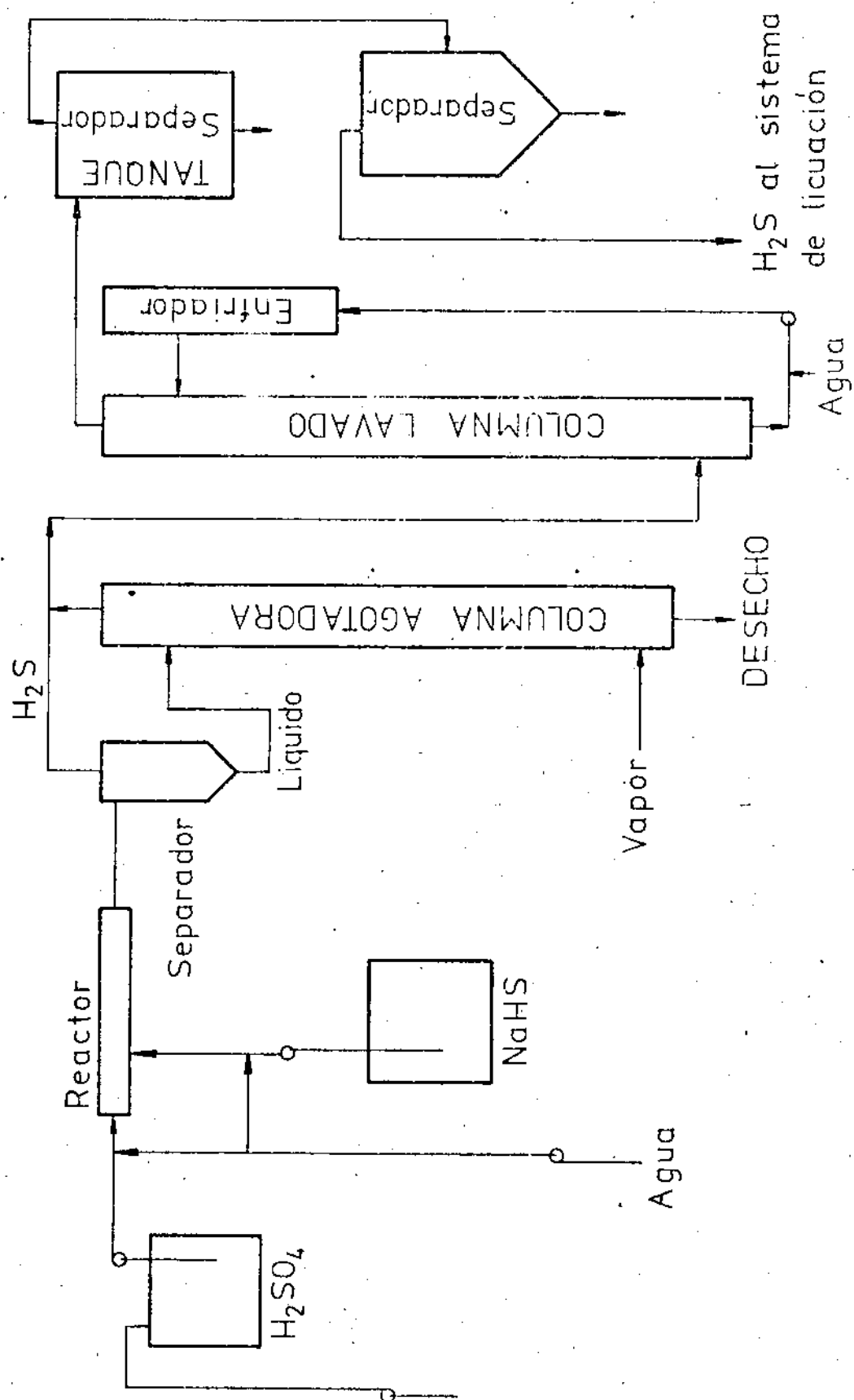


FIGURA 3
DIAGRAMA DE PROCESO

ANEXO I

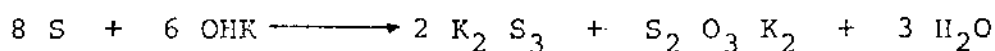
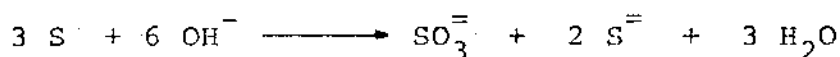
OBTENCION DE Na₂S A PARTIR DE NaOH Y S

1) INTRODUCCION Y ANTECEDENTES.

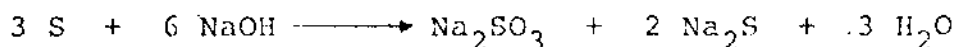
Este trabajo tiene por finalidad la obtención de Na₂S de alta pureza y libre de cualquier contaminación orgánica. Se basa en datos obtenidos⁽¹⁾ sobre su aplicación para la obtención de H₂S, usado en una planta piloto de agua pesada. En esa planta se adoptó el criterio de operar en ausencia de posibles factores contaminantes, para lo cual se usó agua de alta pureza y H₂S especialmente obtenido.

Aun cuando existen otras posibles reacciones para obtención de sulfuros usando compuestos con nulas o escasas posibilidades de impurificación orgánica, se justifica esta selección ya que posiblemente el NaOH y el S sean reactivos más económicos y fáciles de conseguir.

La reacción entre bases fuertes y azufre^{(2), (3), (4)}, produce sulfuros, sulfito, tiosulfato o polisulfuros según las condiciones:



Su aplicación como método de obtención de Na₂S no es mencionada explícitamente en textos generales, pero fue posible localizar una patente⁽⁵⁾ referida a la obtención de Na₂S y Na₂SO₃ con esta reacción:



El trabajo se basó por lo tanto en esa información, ensayándose la forma de llevar a cabo la reacción, la separación de

Na_2SO_3 y la cristalización del Na_2S , estudiándose rendimientos e impurezas.

La reacción se realiza con exceso de NaOH , con la finalidad de evitar la formación de polisulfuros y tiosulfatos. El Na_2SO_3 se separa como sal anhidra y el sulfuro de sodio como $\text{Na}_2\text{S} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

2) PARTE EXPERIMENTAL.

2.1) Reactivos:

NaOH p.a.

S sublimado.

Na_2SO_3 p.a.

2.2) Ensayos de reacción:

Se variaron en distintas experiencias los siguientes parámetros:

- Relación S/NaOH : 200, 150, 100 y 50% de exceso de NaOH .
- Material del digestor: acero inoxidable, teflón, vidrio pyrex.
- Tiempo de digestión a temperatura ambiente.
- Forma de calentamiento: fuego directo o baño de arena.
- Temperatura de filtración del Na_2SO_3 : 80-120°C.
- Volumen y concentración de soluciones de lavado.
- Tiempo de cristalización del Na_2S .
- Operaciones al aire o en atmósfera inerte.
- Reciclado de aguas madres.

La técnica adoptada fue la siguiente:

Se puso en digestión S con solución de NaOH al 50% a temperatura ambiente, y luego calentando a ebullición hasta reducir el volumen a la mitad, alcanzándose hasta 150°C y obteniéndose la disolución total del S . Se enfrió a la temperatura correspondiente y se filtró el insoluble formado (Na_2SO_3) por placa de vidrio porosa, lavando con solución de NaOH caliente.

El líquido de filtrado y lavado se llevó a temperatura ambiente y después de un tiempo determinado se filtró los cristales ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) y se lavó con solución concentrada de NaOH.

Se separaron muestras de Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ y aguas madres para analizar (Ver Tabla I-2).

El esquema del proceso se indica en la Figura I-1 y las cantidades y condiciones finalmente adoptadas en la Tabla I-1.

Las variaciones ensayadas se discuten a continuación.

2.3) Relación S/NaOH:

No se observó diferencias importantes en el rendimiento o pureza de productos al variar el exceso de NaOH respecto del teórico en 50, 100, 150 y 200%.

Para facilitar la manipulación de las pequeñas cantidades usadas en el laboratorio con el mínimo de pérdidas, se adoptó un exceso del 200% (al que corresponden las cantidades de la Tabla I).

Como las aguas madres deberían reciclarse, un exceso de NaOH no aumenta el consumo y el valor adoptado debe fijarse en función de conveniencias operativas, las que pueden ser distintas en mayor escala.

2.4) Condiciones de digestión:

2.4.1) Materiales:

La mayor parte de las experiencias se realizaron en vidrio pyrex, que es atacado pero no interfiere con el proceso.

El acero inoxidable 18:8, es igualmente atacado e introduce hidróxidos metálicos que dificultan la precipitación y filtración de los cristales.

No se observó ataque en teflon.

Otros materiales aconsejables son: "Hastelloy B" e "Inconel".

2.4.2) Tiempo de digestion:

Se reguló en función de la evaporación de agua, para llevar a mitad de volúmen.

A temperatura ambiente el S se disuelve en aproximadamente 10 horas y calentando a ebullición son suficientes aproximadamente 30 minutos para las cantidades ensayadas.

No se observó otras variaciones en función del tiempo de digestión.

2.4.3) Calentamiento.

La temperatura se fijó por la de ebullición de la solución y fue de 120 a 150°C al avanzar la concentración.

La forma de calentamiento no influye en los resultados, si se evitan sobrecalentamientos localizados.

La solución es viscosa y tiene tendencia a producir salpicaduras.

2.5) Estudio de la contaminación con Na_2CO_3 :

Los análisis de las primeras muestras de Na_2S indicaron un alto contenido de Na_2CO_3 , que alcanzó al 11%.

Las únicas fuentes posibles de carbonato son las impurezas del NaOH y el CO_2 atmosférico.

Un análisis del NaOH reveló valores de Na_2CO_3 mayores que el especificado, crecientes en función del tiempo de uso del frasco original, hasta llegar a un valor del 1%. Como las cantidades de NaOH usadas son grandes, su contribución es considerable y se podría alcanzar un porcentaje de Na_2CO_3 en el $\text{Na}_2\text{S} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, del mismo orden del contenido en el NaOH, si todo el carbonato quedase retenido con el sulfuro.

Los valores originalmente obtenidos fueron mucho mayores y por lo tanto se sospechó absorción de CO_2 . Se procedió entonces a trabajar purgando el agua y aparato con N_2 y efectuando en contacto con el aire solo trasvases rápidos.

Los contenidos de Na_2CO_3 en estas condiciones se redujeron al 0,6 - 1,7%.

El control de Na_2CO_3 también se hizo mediante el dato de CO_2 en el H_2S generado con H_2SO_4 , con resultados compatibles.

2.6) Determinación de la temperatura de filtración del Na_2SO_3 y del Na_2S :

La primera de estas temperaturas se fija a fin de mantener el máximo de Na_2S y el mínimo de Na_2SO_3 en solución. No pueden usarse directamente los datos de solubilidad en agua, que se reproducen en la Tabla I-3 ya que puede esperarse importantes efectos por la presencia de altas concentraciones de NaOH .

Los datos de la patente citada⁽⁵⁾ fijando una temperatura de 110-120°C, permitieron suponer alguna anomalía en la curva de solubilidad del Na_2SO_3 en medio de NaOH concentrado. Por lo tanto, se decidió determinar experimentalmente este parámetro.

Para ello se utilizó una pipeta de Landolt para tomar muestras de una solución saturada de Na_2SO_3 en NaOH concentrado. Para obtener esta última se disolvió totalmente la cantidad calculada de Na_2SO_3 en solución de NaOH al 5% y se agregó luego solución de NaOH al 40%, a una temperatura algunos grados por encima de la experiencia.

Se agregaron algunos cristales de Na_2SO_3 y se llevó a la temperatura deseada en un baño termostático, con agitación.

Después de demostrar la oxidación del Na_2SO_3 en presencia de aire, todas las operaciones se realizaron en ausencia de oxígeno, con corriente de nitrógeno.

La concentración de Na_2SO_3 se determinó por análisis químico de las muestras pesadas. Debido a las características de la solución, los datos obtenidos presentaron una gran dispersión y solo deben tomarse como indicativos de la forma de la curva (Ver Tabla I-4).

Se puede observar que, en la zona estudiada, la solubilidad aumenta con la temperatura en forma normal y que la

pendiente crece por encima de 90°C.

Teniendo en cuenta que la curva del Na_2S es igualmente normal, aunque con valores mayores, se decidió fijar 80°C como temperatura de separación del Na_2SO_3 .

Respecto de la segunda filtración se reconoció, después de los primeros resultados, que el Na_2S precipitado estaba impurificado con Na_2CO_3 .

Los datos de solubilidad del Na_2CO_3 en agua muestran una discontinuidad alrededor de 30°C (Ver Tabla 1). Por lo tanto se consideró más conveniente filtrar la solución a temperatura ambiente, cercana a 30°C, para separar el Na_2S , con bajo contenido en Na_2CO_3 .

2.7) Cristalización y filtración:

El Na_2SO_3 cristalizó fácilmente en todos los ensayos, agitando y llevando a la temperatura requerida, durante aproximadamente 30 minutos.

El Na_2S cristalizó en general más lentamente y se obtuvieron mejores rendimientos dejando cristalizar durante una noche.

Los cristales obtenidos en ambos casos fueron casi incoloros, de tamaño visible, y de filtración sin inconvenientes aplicando pequeña presión de N_2 .

2.8) Lavado de insolubles filtrados:

Se ensayó el uso de cantidades y concentraciones variables de solución de NaOH . Se determinó la necesidad de un lavado intenso del Na_2S para obtener la pureza requerida, sin solubilizar demasiado producto.

En ambos casos se usó solución concentrada de NaOH (30% para el Na_2SO_3 y 50% para el Na_2S). Una concentración menor de NaOH para el lavado del Na_2S (30%) produce mucha pérdida de producto, bajando el rendimiento de cristales de Na_2S hasta 10-15%.

2.9) Reciclado de aguas madres:

Se utilizó las aguas madres provenientes de una operación anterior, agregándole la cantidad correspondiente de S, sin otro agregado de solución de NaOH.

La composición de las aguas madres era similar a la indicada en la Tabla I-2 (F3), con 1,6 g de Na_2S y 74g de NaOH en 100 ml.

La preparación no presentó mayores diferencias, solo observándose una mayor dificultad para iniciarse la cristalización del Na_2S (fue necesario sembrar cristales) y una ligera coloración amarilla del producto.

El rendimiento del producto para 6,67g de S y 100 ml de aguas madres fue el siguiente:

Peso cristales húmedos (F2)=	32,84 g	
Na_2S cristales	= 7,22 g	(66,8%)
Na_2S total	= 8,75 g	(81,0%)

Comparando con los datos de la Tabla I-1 se observa un aumento del rendimiento de Na_2S separado como cristales hasta el 67%, con lo cual la recuperación en esa fracción del Na_2S total producido alcanzó al 82%.

El análisis de los productos fue similar al indicado en la Tabla I-2.

3) RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

- a) El método descripto (Ver 2 y Tabla I-1) permite obtener Na_2S con rendimiento aceptable, si se reciclan las agua madres.
- b) Se obtienen paralelamente grandes cantidades de Na_2SO_3 .
- c) La impurificación del producto con Na_2SO_3 es mínima, pero se obtuvo un contenido alto de NaOH (5%) y de Na_2CO_3 (3,6 - 1,7%).
- d) El reciclado de aguas madres produjo como se esperaba un aumento del rendimiento de Na_2S .

4) RECOMENDACIONES.

En los trabajos futuros, es necesario completar el estudio de la influencia del reciclado de aguas madres en la pureza del producto y la forma de reducir la impurificación con Na_2CO_3 . Para ello son necesarias experiencias en mayor escala y con una simulación más adecuada en condiciones industriales.

5) AGRADECIMIENTO.

Los análisis químicos fueron realizados por la División Química Analítica.

Los trabajos iniciales en este tema fueron realizados por Carmen Klavzar de Vitale.

BIBLIOGRAFIA

- 1) M. Turtureanu, S.C.N.E., Rumania, Comunicación privada.
- 2) T. Moeller, Inorganic Chemistry, pág. 493.
- 3) J.W. Mellor, A Comprehensive treatise of inorganic and theoretical Chemistry. Tomo X- pág. 101.
- 4) R.H. Arntson; F.W. Dickson; G. Tunell. Systems $S-Na_2O-H_2O$ and $S-H_2O$. Application to the mode of origin of natural alkaline polysulfide and thiosulfate solutions. Am. J. Sci. 258, 574, (1960) CA. 55.67c.
- 5) G.N. Terziev. Manufacture of sodium sulfide and sulfite. U.S. Pat. 2.705.187 (1955) (Allied Chem. & Dye Corp.). CA: 49.8572e.
- 6) Solubilities of organic and metal organic compounds. Seidell, A.C.S. 4^a. Ed. 1965, pág. 915, 1113 y 1118.

TABLA I-1OBTENCION DE Na_2S . DATOS DE UNA OPERACION TIPICA.Reactivos:

NaOH : 46,05 g
 H_2O : 46,05 g
 S : 6,15 g

solución al 50% p/p (exceso 200%).

1^{er} lavado:

NaOH : 45 g en 105 g de H_2O .

2° lavado:

NaOH : 15 g en 15 g de H_2O

Digestión: 0,5 h, hasta mitad de volumen (150°C)

Cristalización $\text{Na}_2\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 24 horas a temperatura ambiente

1^a. filtración: 80°C Peso cristales húmedos 6-7 g (F1)

2^a. filtración: 30°C Peso cristales húmedos 17-27 g (F2)

Aguas madres: 200-260 ml (F3)

Na_2S	{	Rendimiento total : 6,6-7,6 g : 66 - 76 % del teórico
		Rendimiento cristales: 4,6-5,3 g : 46 - 55 % del teórico

Na_2SO_3	{	Rendimiento total : 4,0-6,8 g : 49 - 84 % del teórico
		Rendimiento cristales: 2,5-4,8 g : 31 - 60 % del teórico.

TABLA I-2

ANÁLISIS DE FRACCIONES OBTENIDAS

	Na_2S	Na_2SO_3	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Na_2CO_3	NaOH
Cristales (F1) gr% $\text{Na}_2\text{S} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20 - <u>31</u>	0 - 0,5	0,2 - 1,2	<u>0,6 - 1,7</u>	5 - 23
Cristales, (F2) gr% Na_2SO_3	<u>0</u> 0,9	34 - 62	0,05 - 1,5	0,4 - 4	2 - 10
Aguas madres (F3) gr/l	9 - 19	1 - 3	1,3 - 9,7	2,6 - 12,6	570 - 740

NOTA: Los valores extremos subrayados corresponden a la técnica adoptada finalmente, cuyos otros datos varían dentro del ámbito que se da en la Tabla.

TECNICA ANALITICA USADA: Standard Methods of Chemical Anal. W.W. Scott. Vol II. Van Nostrand Co.

5ª. Ed., 1939. pág. 2181-7.

TABLA I-3
SOLUBILIDAD EN AGUA (5)

t °C	Na ₂ S g/g solución	Na ₂ SO ₃ g/g H ₂ O	Na ₂ CO ₃ g/g solución
10	11 (9H ₂ O)	20 (7H ₂ O)	11 (10H ₂ O)
20	16 (9H ₂ O)	27 (7H ₂ O)	18
30	19 (9H ₂ O)	35 (7H ₂ O)	33,6 (1H ₂ O)
40	23 (9H ₂ O)	36 (anh.)	32,8 (1H ₂ O)
50	27 (6H ₂ O)	35 (anh.)	32 (1H ₂ O)
70	30 (6H ₂ O)	31 (anh.)	31 (1H ₂ O)
80		28 (anh.)	
90	36 (6H ₂ O)		31 (1H ₂ O)
90	58 (1H ₂ O)		
100		26 (anh.)	
120			30 (anh.)
130			29 (anh.)
140			28 (anh.)

TABLA I-4

SOLUBILIDAD DE Na₂SO₃ EN SOLUCION CONCENTRADA (~ 38%) DE NaOH.

t °C	g/100 g solución
50	0,08
90	0,12
120	0,3
135	1

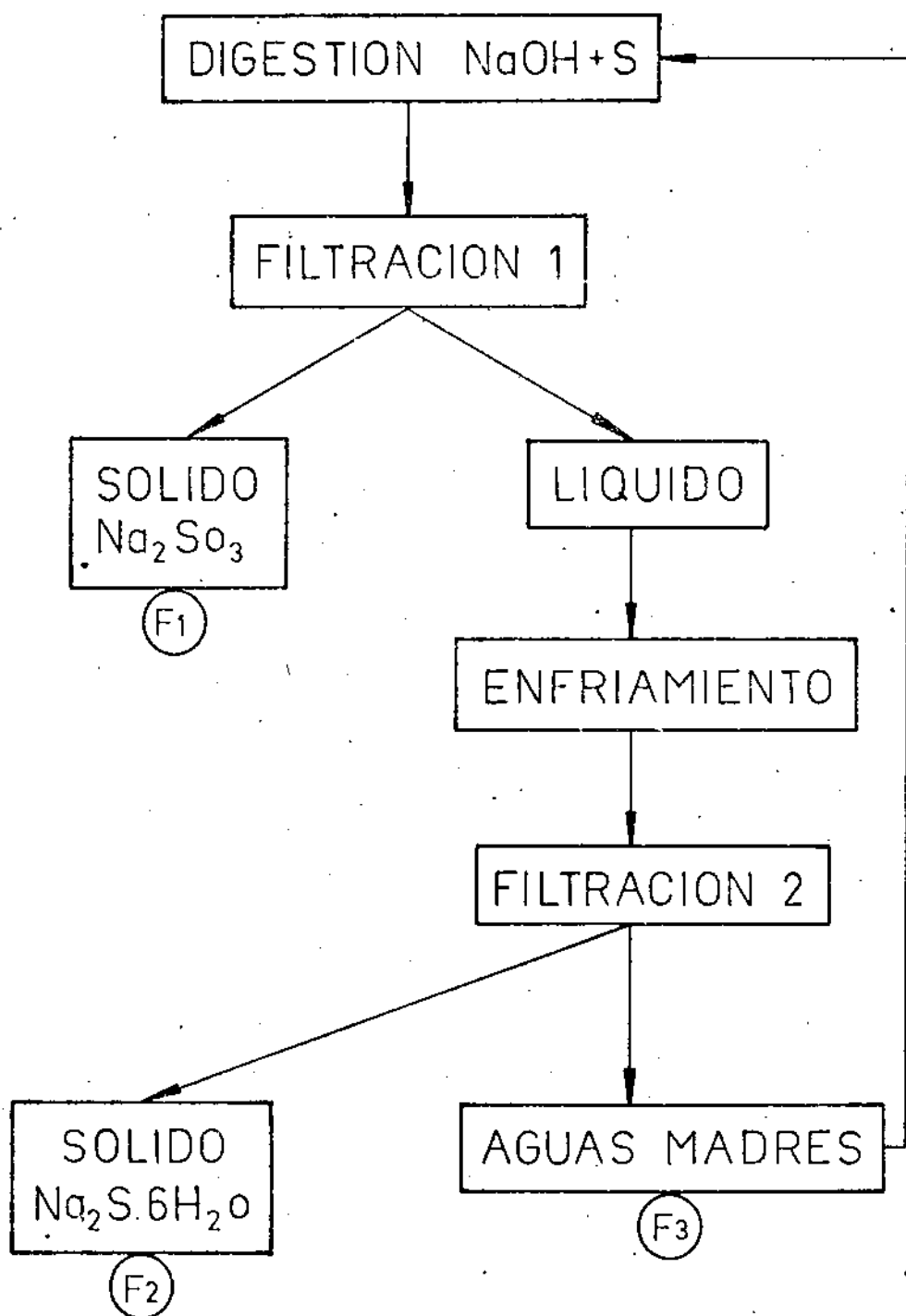


Fig I-1

ANEXO IIGENERACIÓN DE H_2S 1) INTRODUCCION.

Se realizaron experiencias de producción de H_2S por reacción entre soluciones de sulfuros y ácido sulfúrico (ver reacciones 1 y 2) con los siguientes fines:

- a) Obtener muestras para efectuar análisis del H_2S generado, a fin de seleccionar materias primas, comparar con otros de distinto origen y estudiar la necesidad de purificación.
- b) Determinar el rendimiento de H_2S .
- c) Estudiar la reacción y simular operaciones similares a las de planta.

Las técnicas usadas fueron las siguientes:

- 1) Obtención de productos totales de la reacción.
- 2) Simulación de operaciones unitarias de una planta.

En ambos casos se tomaron muestras del producto para su análisis por cromatografía gaseosa, según métodos ya descritos⁽⁹⁾.

2) OBTENCION DE PRODUCTOS TOTALES.

Se hizo con la finalidad de obtener el rendimiento de productos gaseosos y proveer muestras para ser analizadas.

2.1) Técnica utilizada:

Se utilizó el aparato de la Figura II-1 conectado a una línea de vacío.

Se emplearon como reactivos solución de $NaSH$ o Na_2S y H_2SO_4 de concentración similar a las que figuran en el Informe DP-400, considerando el agua que se agrega como diluyente, repartida en partes iguales entre ellos. Estos valores resultaron para

el NaSH 28% y 39% para el H_2SO_4 (gramos x 100 ml). Se utilizaron cantidades estequiométricas.

Para otros sulfuros se utilizaron las soluciones de la concentración provista por el fabricante o se preparó de 21-50% a partir de droga sólida.

El procedimiento fue el siguiente:

- a) Se cargó en I la solución de NaSH. Se purgó el aparato hasta C con nitrógeno via llave A. Con nitrógeno burbujeando por el manómetro 1, se colocó un termo con nitrógeno líquido en III. Cuando se consideró purgado el aparato y desgasada la solución de NaSH se cerró A. El termo con nitrógeno líquido se colocó durante el pasaje del N_2 de purga, para evitar la depresión por enfriamiento y mantener presión atmosférica dentro del sistema.
- b) Se decidió agregar el H_2SO_4 sobre el NaSH con el fin de mantener baja la concentración del primero y evitar su reacción con el H_2S . Se agregó lentamente, con una jeringa, por el inyector II, la solución de H_2SO_4 . Los gases generados se recogieron en III (nitrógeno líquido).

La jeringa estaba provista de una aguja larga, que llegaba hasta el nivel de la solución de NaSH, para evitar salpicaduras en el goteo. No se utilizó el agitador magnético por la misma causa en las determinaciones de rendimiento.

El baño de agua fría se utilizó para evitar calentamiento por reacción de las soluciones y destilación de H_2O a III.

- c) Al finalizar el agregado de solución de H_2SO_4 , se volvió a hacer pasar N_2 gaseoso lentamente para arrastrar los gases generados, que permanecían en solución en I hacia III; al finalizar se cerró A.

Se controló que no escapase H_2S por el burbujeador/manómetro 1, colocando un papel impregnado en solución de acetato de plomo.

- d) Se aisló I con la llave B y se bombeó lentamente el N_2 via C. El termo con nitrógeno líquido permaneció en III con los productos de reacción condensados.

- e) Se aisló el sistema de bombeo con F y se transfirieron los productos de reacción en forma total de III a IV por condensación con nitrógeno líquido. Se cerró la llave D.
- f) Se desgasaron los productos de reacción por el procedimiento de expansión/condensación/bombeo.
- Se dejaron expandir y equilibrar térmicamente y se midió la presión en 2.
- El balón IV y el manómetro 2 eran de volumen conocido (531,3 ml y 1,02 ml/10 mm respectivamente).

En cada operación el volumen de reactivos que se cargó (aproximadamente 30 ml de cada solución), fue calculado de manera tal que la presión en IV fuese del orden de 600 torr.

Este volumen de gases medido, incluye además del H_2S generado por la reacción del $NaSH$, el generado por el Na_2S que lo impurifica y CO_2 generado por el Na_2CO_3 . Conociendo la cantidad presente de éste por los análisis efectuados, se lo resta del volumen medido. También hay presente vapor de H_2O provenientes de las soluciones, entrampado en III y transferido a IV.

La cantidad de H_2O presente es suficiente como para que se produzcan pequeñas gotas de H_2O en las paredes de IV. El volumen de estas y la cantidad de H_2S que puedan disolver no se tiene en cuenta en el cálculo de rendimiento, por no ser posible determinarlos. La presión parcial del vapor de H_2O se resta a la presión leída en el balón de medición.

- g) Los gases generados se mantuvieron con N_2 líquido en la ampolla IV, la que se cerró a la llama en el estrechamiento G. La presión resultante a temperatura ambiente fue de 800-1000 torr, lo que permitió extraer muestras para analizar a través del septum de goma.

2.2) Resultados:

A una experiencia típica corresponden los siguientes datos:

NaSH : 0,94 g (en solución ~31%)

Na₂S : 0,03 g (impureza de la solución de NaSH).

H₂SO₄ : 0,82 g (en solución ~39%)

Teórico H₂S : 384,6 ml (PTN)

Obtenido (promedio de 4 operaciones): 348,9 ml (PTN)

(Restado CO₂ y H₂O).

Rendimiento : 90,8%

Los resultados de análisis⁽⁹⁾ se dan por separado (Ver 3.1.3).

2.3) Sistema de inyección directa:

En algunas experiencias se usó una ampolla similar a (I). de la Figura II-1 conectada directamente a un cromatógrafo de gases, mediante una válvula de presión para muestreo de gases marca Carle.

El H₂S generado circulaba por uno de los circuitos de toma de muestra de la válvula y era inyectado periódicamente en el cromatógrafo.

El sistema parecía en principio muy conveniente ya que debido a su pequeño volumen muerto permitía un frecuente muestreo y análisis inmediato. Sin embargo se presentaron las siguientes dificultades que obligaron a desecharlo.

- a) El purgado del aparato exigía el consumo de la casi totalidad de la capacidad de reactivos y por lo tanto solo podían analizarse muestras del final de la reacción.
- b) La restricción de la válvula obligaba a aumentar considerablemente la presión de H₂S en el balón, con inconvenientes para el agregado de reactivos, pérdidas, etc.
- c) Se observó la formación de depósitos (fundamentalmente de S) en la válvula, que produjeron primeramente aumento de la presión requerida para el pasaje del caudal de gas y finalmente su obstrucción total.

3) SIMULACION DE OPERACIONES DE PLANTA.

Se trató de reproducir en pequeña escala de laboratorio las condiciones de planta que se indican en el punto 3.3) del Informe de que forma parte este Anexo.

3.1) Aparato: (Ver Figura II-2)

Consta de:

- 1) Inyector con septum de goma y 2 jeringas de inyección con agujas de acero inoxidable.
- 2) Tubo de reacción de 8 mm x 150 mm.
- 3) Frasco separador-agotador de aproximadamente 200 ml.
- 4) Calefactor eléctrico.
- 5) Refrigerante Liebig de 15 cm de largo.
- 6) Frasco lavador, con baño de agua fría.
- 7) Separador de gotas, tipo a bolas con relleno de lana de vidrio.
- 8) Ampolla de muestreo con porta septum de goma y 2 llaves.
- 9) Sistema absorbedor para retener H_2S que sale.

Fue construido en vidrio pyrex (salvo el inyector) e instalado en una campana.

Volumen total: aproximadamente 600 ml.

3.2) Procedimiento:

Se calculó el volumen de reactivos necesarios para producir 5 litros de H_2S , lo que se consideró suficiente para el barrido de la ampolla ⁽⁸⁾.

Para mantener disuelto el Na_2SO_4 formado se incorporó a la solución de H_2SO_4 el agua correspondiente, hasta igualar aproximadamente el volumen del $NaSH$. Se facilitó así el agregado manual de reactivos con las dos jeringas.

Las operaciones fueron las siguientes:

- a) Se cargó 30 ml de agua en el separador (3) y 50 ml en el lavador (4). Esta cantidad es aproximadamente 3 veces mayor que la necesaria para disolver, en condiciones de equilibrio estático, todo el CO_2 producido en la experiencia.

- b) Se inició el barrido con N_2 a través del inyector y se calentó el separador (3) hasta tener reflujo en (5), manteniéndolo 20 minutos, con las corrientes de agua fría en circulación.
- c) Se suspendió el N_2 y se inició el agregado simultáneo de ambos reactivos, gota a gota, a velocidad similar, a lo largo de 30 minutos.

No se observó formación de burbujas más allá de la mitad del tubo (2).

Cantidad de reactivos:

NaSH : 12,5 g ; volumen : ~ 31 ml de solución

H_2SO_4 : 10,9 g ; volumen : ~ 31 ml de solución

- d) Se mantuvo un reflujo suave en el refrigerante (5) regulando el calentamiento en (4).
- e) Durante el agregado de reactivos se extrajo muestra del gas en (8) para comprobar el proceso de barrido del N_2 por el H_2S .
- f) Al agotarse los reactivos, se cerraron las llaves y se separó la ampolla (8) que se destinó a análisis por cromatografía gaseosa.

3.3) Resultados:

El aparato funcionó correctamente, comprobándose que el N_2 remanente en la muestra, originado en la atmósfera original, era de aproximadamente 1% v/v, al fin de la operación.

La reacción tuvo lugar principalmente en la primera mitad del tubo (2).

La operación de lavado difiere de la industrial; su función principal puede ser enfriar el gas por contacto con agua fría, en cuyo caso se encuentra cumplida tanto por el refrigerante (5) como por el burbujeador (6).

El líquido remanente en (3) contenía S, al terminar la operación, lo mismo que partes del aparato (2) y (5) y el H_2O en el lavador (6).

Los análisis del H_2S generado se describen separadamente⁽⁹⁾ y sus resultados se tratan en el Informe que antecede (3.1.3).

3.4) Recomendaciones:

Sin salir de la escala de laboratorio es posible ensayar este proceso acercándose más a las operaciones de planta en cuanto a equipos.

Si se adoptase este método, resultaría factible y conveniente realizar experiencias con agregado de los reactivos mediante bombas dosificadoras, hacer el agotamiento con vapor directo, lavar en una columna de relleno y ensayar separadores de niebla de tipo ciclón o de malla metálica. En ese caso podrían medirse algunos de los parámetros aún poco conocidos, con bastante aproximación.

I: Reactor con agitador magnetico y baño de agua fria, II: Inyector, III: Trampa,
 IV: Balon de medicion, V: Ampolla de muestreo, 1y2 Manómetros de mercurio,
 A, B, C, D, E, y F: LLaves para vacio

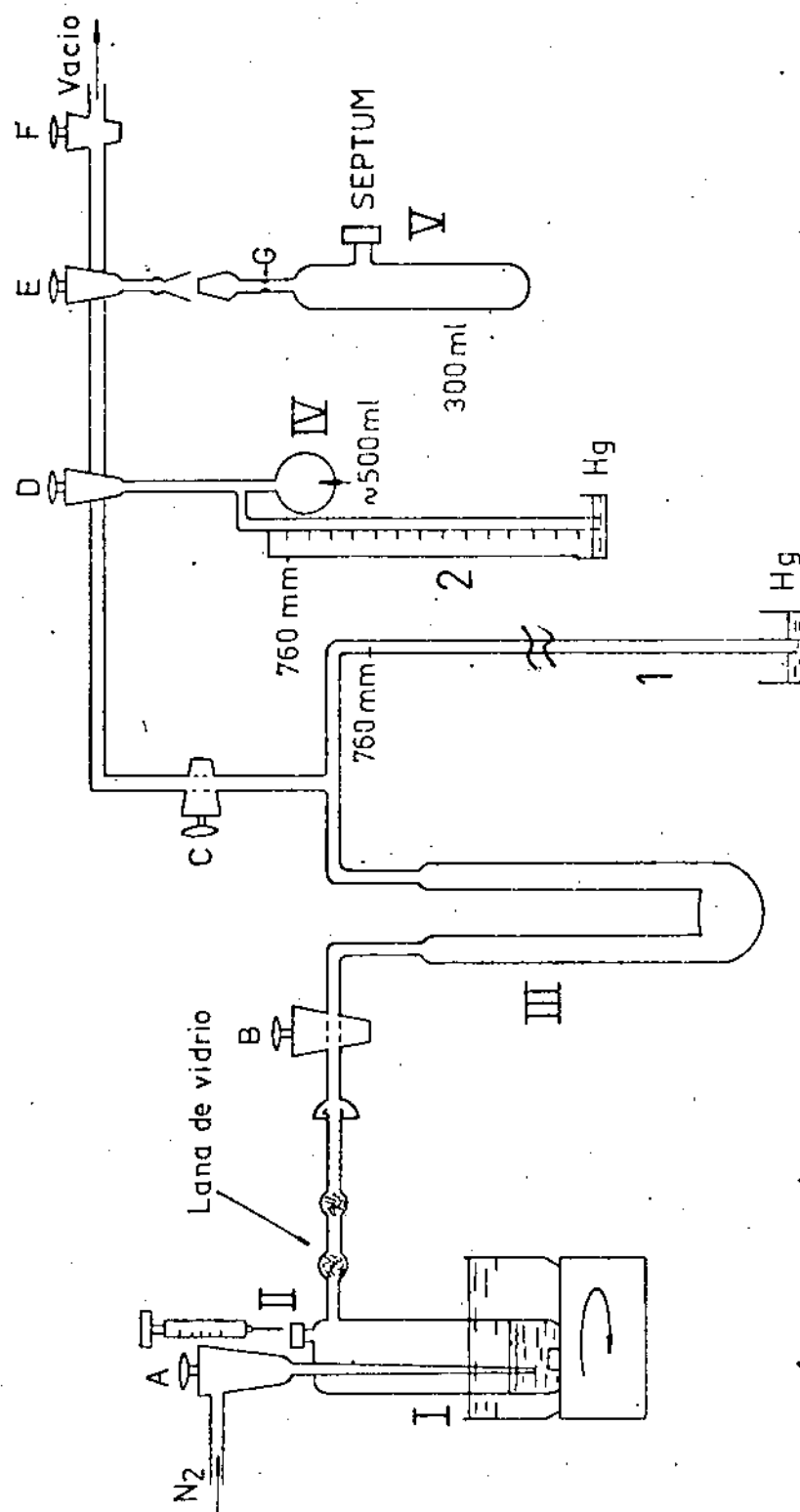


Fig. II-1

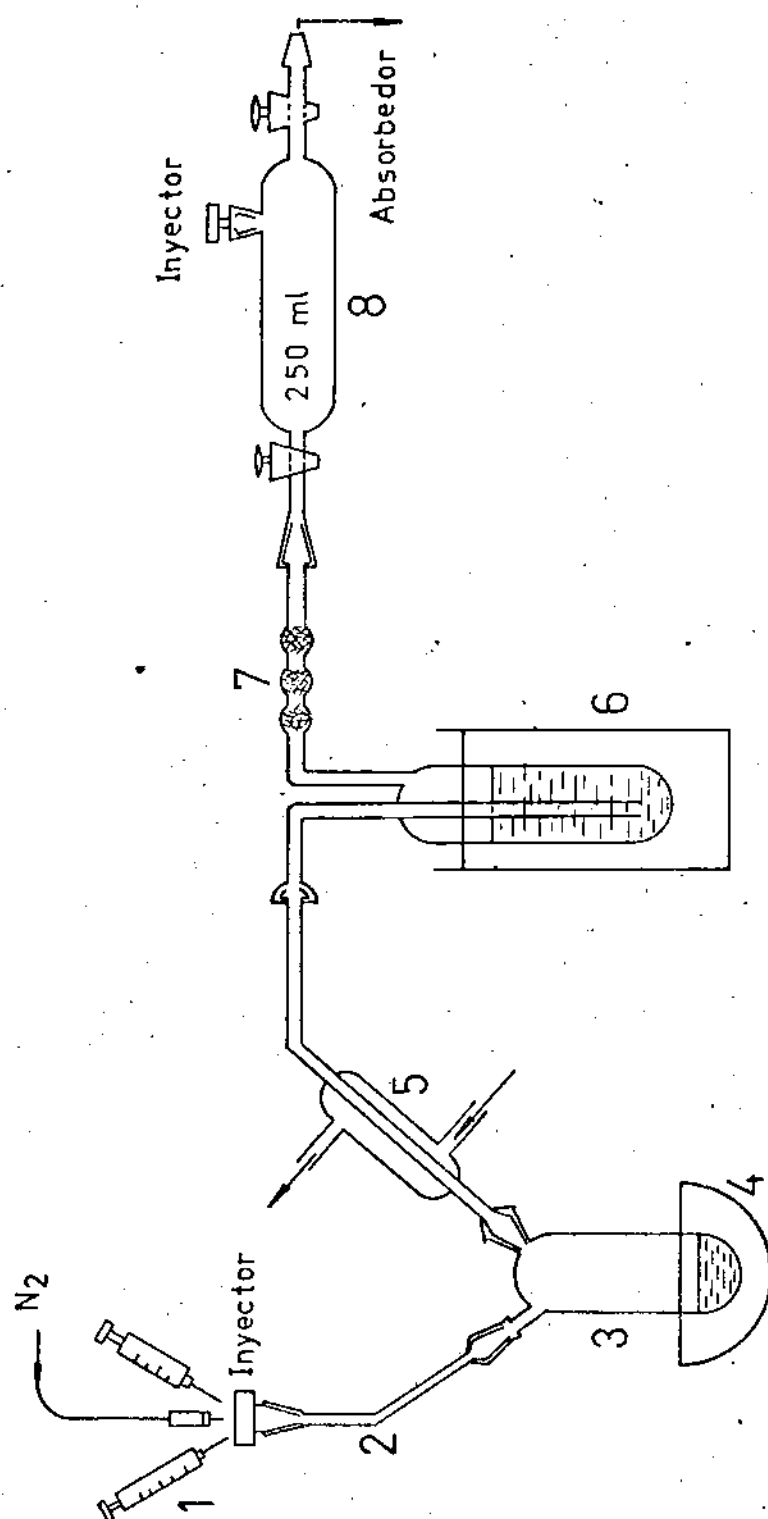


Fig. II-2

1: Entrada de reactivos, 2: Tuba de reaccion, 3: Separador-agotador
 4: Calefactor, 5: Refrigerante, 6: Lavador con baño de agua fria, 7: Separador de gotas (lana de vidrio), 8: Ampolla de muestreo