

256294 MAR 1902



PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case No.G.14006.

25 6294

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de fabricación de disulfuro de carbono y como subproducto, de sulfuro de hidrógeno".

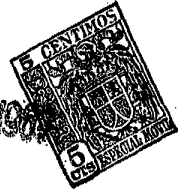
Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, domiciliada en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, Inglaterra.

Este invento se refiere a un procedimiento para la fabricación de disulfuro de carbono que se funda, a la vez, en la reacción catalizada y sin catalizar de hidrocarburos constituidos principalmente por hidrocarburos que contengan, como mínimo, 5 átomos de

5.

25 6294

5 MAR 1958



- 2 -

carbono, con azufre. Constituye un perfeccionamiento o un desarrollo de los inventos descritos en las solicitudes de patente británica pendientes de resolución número 36.335/58 y 40.680/58.

5. La primera solicitud describe un procedimiento para la fabricación de disulfuro de carbono y, como subproducto, de sulfuro de hidrógeno, que comprende el hacer reaccionar un suministro de hidrocarburo, previamente calentado y vaporizado, líquido a la temperatura atmosférica normal, que se vaporiza prácticamente por completo a una temperatura inferior a 200°C., y que consiste principalmente en hidrocarburos que tengan por lo menos 5 átomos de carbono en la molécula, con azufre en vapor, en presencia de un catalizador sin
10. mezclar anticipadamente los reactivos antes de que el recipiente de reacción contenga el catalizador; la zona de éste se mantiene a una temperatura del orden de 700°C. a 1.300°C. En dicho procedimiento pueden usarse varios tipos de hidrocarburos como material de partida, a condición de que dicho material esté líquido a la
15. temperatura atmosférica normal y se halle prácticamente vaporizado por completo a una temperatura inferior a 200°C., y esté constituido principalmente por hidrocarburos que contengan como mínimo 5 átomos de
20. carbono en la molécula. Desde luego, un hidrocarburo muy adecuado es el constituido principalmente por hidrocarburos que contengan por lo menos 6 átomos de
25. carbono en la molécula. Para el material de partida o hidrocarburo introducido pueden usarse hidrocarburo
30. alifáticos, alicíclicos y aromáticos. Se obtienen muy



- buenos resultados con una introducción de hidrocarburos que contengan una cantidad predominante de hidrocarburos alifáticos saturados. Un origen adecuado de hidrocarburos puede encontrarse en los destilados de petróleo de
5. calidad inferior, inadecuados para uso especialmente como combustible para motores. Un destilado de petróleo de esta naturaleza tiene C_6H_{14} como fórmula media y está constituido esencialmente por hidrocarburos alifáticos saturados pero contiene también 2% volumen/volumen de hidrocarburos
10. no-alifático, el 1% de los cuales, volumen/volumen son naftenos, de 0,3% á 0,8% volumen/volumen, es benceno junto con trazas de tolueno; el 99% del material destila entre 36,5°C. y 90°C. Otro destilado análogo, tiene $C_{7,75}H_{15,9}$ de fórmula media y consiste en aproximadamente 80%
15. volumen/volumen de hidrocarburos alifáticos saturados, 14% volumen/volumen de naftenos y 6% volumen/volumen de hidrocarburos aromáticos, y menos de 1% de hidrocarburos olefínicos; el 99% del material destila entre 34°C. y 171°C. Todavía otro destilado de este tipo es aquel cuyo
20. uso se describe a continuación en el ejemplo 1. En esa solicitud se describe también, por vía de ejemplo solamente, que un catalizador adecuado que se conoce como susceptible de catalizar la reacción de hidrocarburos con azufre, para dar disulfuro de carbono y que
25. puede usarse en el procedimiento reivindicado, es el vanadato potásico depositado sobre sílice. También se describe en dicha solicitud que la reacción puede llevarse a cabo en presencia de hidrógeno, El efecto es que por la reacción exotérmica del hidrógeno con el
30. azufre, puede obtenerse la temperatura necesaria dentro

25 6294



de la zona de reacción, evitando al mismo tiempo la necesidad de un caldeo previo excesivo del azufre.

- En la solicitud nº 40.680/58, también pendiente de resolución, se describe un procedimiento para la
5. fabricación de disulfuro de carbono, que comprende el hacer reaccionar el mencionado hidrocarburo de partida, previamente calentado y vaporizado, con azufre sin mezclar previamente los reactivos antes de entrar en la zona de reacción, en ausencia de catalizador y prácticamente a la presión atmosférica normal; la zona de reacción se mantiene a una temperatura del orden de 680°C. a
10. 1.300°C.

- De acuerdo con este invento, la reacción de los hidrocarburos antes citados con azufre, que se
15. realiza en la zona de reacción que contiene el catalizador, puede continuarse en una zona no-catalítica situada después de la zona catalítica; la zona no-catalítica se mantiene también a una temperatura del orden de 700° a
- 1.300°C.

20. El procedimiento a que este invento se refiere comprende, por tanto, el hacer reaccionar con vapor de azufre y en presencia de un catalizador, un hidrocarburo de partida, previamente calentado y vaporizado, líquido a la temperatura atmosférica normal, y que se vaporiza
25. prácticamente por completo a una temperatura inferior a 200°C. y se halla constituido principalmente por hidrocarburos que tengan como mínimo 5 átomos de carbono en la molécula, sin mezcla previa de los reactivos antes de que la zona de reacción contenga el catalizador;
30. éste se mantiene a una temperatura del orden de 700°C.

25 6294

- 5 -

5 MAR 19



á 1.300°C., y luego se continúa la reacción en una zona no-catalizadora situada después de la zona de catalización; la zona no-catalizadora se mantiene también a una temperatura del orden de 700°C. á 1.300°C.

5. Se ha comprobado que a bajas temperaturas de reacción, por ejemplo 700°C., en una reacción catalizada de los hidrocarburos antes citados, con azufre, las conversiones de disulfuro de carbono son más elevadas que las que podrían obtenerse en una reacción completamente sin catalizar. Sin embargo se ha observado que esta
10. diferencia disminuye al aumentar la temperatura, de tal modo que a una temperatura de 900°C. aproximadamente, la diferencia de conversión en disulfuro de carbono, es muy pequeña. Además a temperaturas relativamente bajas,
15. de 700°C. a 900°C., existe menos depósito de carbono en la zona del catalizador, con respecto a la que se obtendría en una zona no-catalizadora mantenida a la misma temperatura. Con preferencia, la temperatura en la zona de catalización es prácticamente de 700°C. a 900°C. y la
20. temperatura en la zona no catalizadora es prácticamente de 900°C. a 1.100°C.

- En la práctica, la zona de catalización puede situarse inmediatamente después de la zona no catalizadora. Así, la zona catalizadora, con un contenido de catalizador muy inferior al que sería preciso en una
25. reacción completamente catalítica, puede situarse en la parte de un tubo más próximo a los reactivos de entrada, mientras que la zona no catalizadora, puede estar constituida por una parte vacía del tubo, alejada de
30. la entrada de reactivos.



- Constituye una característica sorprendente de este invento, el que los hidrocarburos que contengan 5 átomos de carbono, y más pueden utilizarse en esta reacción con azufre, a temperatura bastante elevada,
5. para proporcionar altamente conversiones en disulfuro de carbono. Sin embargo, este invento no excluye las mejoras en esencia conocidas como útiles en la reacción de hidrocarburos inferiores, tales como el metano y el etano, con azufre, por ejemplo la dilución de los
10. hidrocarburos de partida con un gas inerte tal como el nitrógeno, el empleo de catalizadores especiales, el caldeo previo y la evitación de la mezcla previa de los hidrocarburos y el azufre de partida, y el empleo de un exceso estequiométrico de azufre con respecto al
15. hidrocarburo. Desde luego estos perfeccionamientos son extremadamente útiles en este invento.

En este invento, no es preciso utilizar presión superatmosférica, de tal modo que se evita el cuidado y sigilo en el proyecto y el empleo de equipo de presión.

20. El procedimiento se aplica con muy buenos resultados a la presión prácticamente atmosférica. En la práctica, esto se consigue utilizando solamente la presión muy pequeña necesaria para impulsar los reactivos a través del recipiente de reacción.

25. El producto gaseoso de reacción que abandona la zona catalizadora, está constituido esencialmente por disulfuro de carbono, sulfuro de hidrógeno, hidrocarburos y azufre; estos componentes pueden separarse unos de otros. Así, los gases salientes de la zona de reacción, pueden
30. enfriarse suficientemente para condensar el azufre que



- luego vuelve a introducirse en el procedimiento. De los gases residuales, el disulfuro de carbono o se absorbe en un medio adecuado, tal como una fracción de destilado ligero de petroleo, del cual se separa a continuación, o como variante, el disulfuro de carbono se condensa de los gases residuales, por nueva refrigeración. El sulfuro de hidrógeno puede absorberse en un medio apropiado, tal como las aminas alifáticas, de las cuales se despoja ulteriormente. El sulfuro de hidrógeno así obtenido, puede
5. convertirse en azufre en un horno de Claus; este azufre se introduce nuevamente también en el proceso. En un modo de convertir el sulfuro de hidrógeno en azufre en un horno de Claus, parte del sulfuro de hidrógeno subproducto se oxida pasándolo a dióxido de azufre, que
10. luego se hace reaccionar con el sulfuro de hidrógeno subproducto residual, para obtener azufre; el dióxido de azufre ^{puede} sin embargo obtenerse quemando óxido apurado y en tal caso el dióxido de azufre se hace reaccionar con el sulfuro de hidrógeno subproducto, para obtener azufre.
15. Como variante, el sulfuro de hidrógeno subproducto puede usarse como materia prima en otros procesos químicos, tal como, por ejemplo, en la fabricación de sulfuro de sodio.
- 20.

Los ejemplos siguientes aclaran este invento sin limitarlo.

25. Cuando se citan porcentajes, son ponderales.

EJEMPLO 1 -

- El hidrocarburo de partida en este ejemplo y en los siguientes, era un destilado de petroleo de C_7H_{15} de formula media y constituido esencialmente por
30. 80% volumen/volumen de hidrocarburos alifáticos saturados,



5 MAR 1954

256204

- 8 -

15,2% volumen/volumen de naftenos, 4,7% volumen/volumen de hidrocarburos aromáticos y que tenía un peso específico de 0,660, a 15,5/15,5°C. el 99% del material destilaba de 45°C. a 115°C.

5. El aparato estaba constituido esencialmente por un tubo de sílice de 2,5 cm. de diámetro interno y abierto en un extremo. A través del extremo cerrado, se acoplaban otro tubo de sílice de 0,6 cm. de diámetro que servía como envoltura de un termo-par y un tubo concéntrico de sílice de 1 cm. de diámetro. El vapor de hidrocarburo se admitía a través del espacio anular comprendido entre los tubos de 0,6 cm. y de 1 cm. de diámetro. Este último tubo estaba perforado en varios puntos cerca del extremo para proporcionar una distribución radial del hidrocarburo en el interior del vapor de azufre admitido a través de la conexión entre el espacio anular formado entre los tubos de 1 cm. y de 2,5 cm. de diámetro. El catalizador, a saber, vanadato de potasio sostenido en sílice, se disponía en el tubo de 2,5 cm. después del tubo de 1 cm., y ocupaba un volumen de 10 c.c. La parte vacía restante del tubo de 2,5 cm. en la que la ulterior reacción había de realizarse, tenía un volumen de 45 c.c.
- 10.
- 15.
- 20.

- Se utilizaba un ritmo de alimentación de hidrocarburos de 43 g/hora (\approx 1,1 litros/hora a presión y temperatura corrientes) y un ritmo de alimentación de azufre de 42 g/hora (\approx 14,7 litros/hora de azufre a presión y temperatura corriente), que representaba un 50% de exceso estequiométrico de azufre. Los vapores de hidrocarburo y de azufre, se calentaban previa y separa-
- 25.
- 30.

5 MAR 19



- 9 -

256294

5. damente de tal modo que la temperatura de mezcla al principio del catalizador fuera de 720°C. La velocidad espacial era de 300 hr⁻¹. La temperatura, inmediatamente después de catalizador y el principio de la parte vacía del tubo de 2,5 cm. era de 830°C. La temperatura máxima alcanzada en el tubo vacío, era de 900°C. El proceso se hizo funcionar durante un período de 16 horas y se consiguió una eficiencia de conversión en CS₂ con respecto al contenido de carbono del hidrocarburo de partida, del 88,5%.
- 10.

EJEMPLO 2 -

15. Se utilizó el procedimiento general y el aparato que se describen en el ejemplo 1, pero en este caso la temperatura máxima al principio del catalizador fué de 730°C., la temperatura inmediatamente después del catalizador y al principio de la parte vacía del tubo de 2,5 cm., fué de 880°C. y la temperatura máxima alcanzada en el tubo vacío fué de 1.000°C.

20. El procedimiento se aplicó durante un período de 16 horas, y se consiguió una eficiencia de conversión en CS₂ con respecto al contenido de carbono del hidrocarburo de partida, de 89,7%.

N O T A

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con fecha 6 de
- 30.



marzo de 1959 nº7829/59 acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de

5. Invención por 20 años en España: "Procedimiento de fabricación de disulfuro de carbono y como subproducto, de sulfuro de hidrógeno"; caracterizándose por lo siguiente:

10. 1º.- Procedimiento de fabricación de disulfuro de carbono y como subproducto, de sulfuro de hidrógeno, caracterizado por hacerse reaccionar con azufre en vapor, y en presencia del catalizador, un hidrocarburo de partida, previamente calentado y vaporizado, líquido a la temperatura atmosférica normal y que se vaporiza por

15. completo prácticamente a una temperatura inferior a 200°C. y está constituido principalmente por hidrocarburos que, como mínimo, contengan 5 átomos de carbono en la molécula, sin mezclar previamente los reactivos antes de que la zona de reacción contenga el catalizador;

20. éste se mantiene a una temperatura del orden de 700°C. a 1.300°C., y luego se continúa la reacción en una zona no-catalizadora situada después de la zona de catalización; la zona no-catalizadora, se mantiene también a una temperatura del orden de 700°C. a 1.300°C.

25. 2º.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque la zona no catalizadora está situada inmediatamente después de la zona de oatalización.

30. 3º.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracteri-

5 MAR 1960
5 CENTIMOS
LOS ANGELES, CALIF.

256294

zado porque el hidrocarburo introducido es tal que está formado principalmente por hidrocarburos que tienen por lo menos 6 átomos de carbono en la molécula.

5. 4^a.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el hidrocarburo introducido es tal que contiene una proporción predominante de hidrocarburos alifáticos saturados.

10. 5^a.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el hidrocarburo introducido es un destilado de petróleo de calidad inferior.

15. 6^a.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la temperatura en la zona de catalización es prácticamente de 700°C. a 900°C. y la temperatura de la zona no catalizadora es, prácticamente, de 900°C. a 1.100°C.

20. 7^a.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador empleado en la zona de catalización es vanadato potásico depositado sobre sílice.

25. 8^a.- Procedimiento de fabricación de disulfuro de carbono y como subproducto, de sulfuro de hidrógeno; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 5 de Marzo de 1960.

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GÓMEZ AGUDO Y CIA