

257659

26



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a una solicitud de patente de invención, por veinte años, para España y sus Posesiones, por UN PROCEDIMIENTO PARA PURIFICACION DEL TETRACLORURO CRUDO DE CARBONO a favor de la entidad FOOD MACHINERY AND CHEMICAL Co., de nacionalidad estadounidense, residente en Nueva York, 161 East 42nd street, Nueva York 17, Estados Unidos.

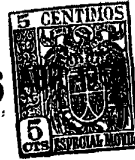
La presente invención se refiere a un procedimiento para la purificación del tetracloruro crudo de carbono que contiene compuestos de azufre, cloroformo y, en ocasiones, otras impurezas.

En la descripción que sigue, todos los porcentajes y partes, salvo indicación contraria, vienen expresados en pesos.

Uno de los sistemas principales para la preparación del tetracloruro de carbono consiste en purificar con cloro el bisulfuro de carbono. El producto de la reacción

5

10

-2-257659²⁶

15 está formado principalmente por una mezcla de tetracloruro de carbono y monocloruro de azufre (S_2Cl_2) en proporciones equimoleculares. Estos productos se preparan separándose mediante una destilación fraccionada, purificándose el tetracloruro de carbono, crudo, tratándose el monocloruro de azufre para recuperar el azufre y el cloro del mismo. Este sistema implica utilización del monocloruro de azufre como un agente purificador por medio del cloro, para reaccionar con el bisulfuro de carbono y producir así tetracloruro de carbono y azufre. Tales procedimientos se dan en la producción de tetracloruro de carbono, conteniendo impurezas tales como el cloro sulfúrico (monocloruro sulfúrico, bicloruro sulfúrico o una mezcla de ambos), cloroformo, bisulfuro de carbono y, en ocasiones, impurezas no volátiles, especialmente hierro.

25 Entre las finalidades de la presente invención está la de proporcionar un procedimiento eficaz de purificación del tetracloruro de carbono, produciendo así un producto químicamente puro, satisfaciendo con ello necesidades comerciales, y también aquellas, en los laboratorios donde dicho producto ha de emplearse como reactivo.

30 De conformidad con la invención, el tetracloruro de carbono se purifica primeramente con cloro, en presencia de un catalizador de coloración, para convertir los compuestos de azufre en hexacloruro sulfúrico ($S_2Cl_4 + Cl_2$). La cantidad de cloro que se utiliza en esta coloración, es igual o superior a la cantidad estequiométrica que se necesita para reaccionar con todos los compuestos de azufre presentes para formar el hexacloruro sulfúrico; si se desea puede utilizarse un exceso hasta el doble de la cantidad estequiométrica.

257659 26



45 El producto purificado en cloro se lava después en
álcali acuoso, con preferencia sosa cáustica, para producir
la eliminación del hexacloruro sulfúrico. A continuación se
elimina el cloroformo sometiendo el tetracloruro de carbono
a coloración fotoquímica. De esta forma el cloroformo se
50 convierte en tetracloruro de carbono produciéndose simul-
táneamente el cloruro de hidrógeno. Se somete después el
producto purificado en cloro, a un segundo lavado en álcali
acuoso, neutralizando con ello el cloruro de hidrógeno en
el producto fotoclorado, y eliminando el cloro residual del
citado producto fotoclorado. Si el tetracloruro de carbono
contiene impurezas no volátiles, tales como hierro, se so-
mete después a un segundo lavado con álcali, a la destila-
55 ción al vapor, produciendo así la separación del tetraclo-
ruro de carbono en forma de vapor, que queda en la parte su-
perior, de las impurezas no volátiles. El tetracloruro de
carbono puede separarse de las impurezas no volátiles por
medio de la filtración en lugar de por la destilación al va-
60 por. La mezcla vaporosa de tetracloruro de carbono, se con-
densa, separa y disuelve separándose por destilación el agua
arrastrada por dicho tetracloruro de carbono.

65 El importante llevar a cabo la cloración del tetra-
cloruro crudo de carbono para purificar con cloro el bisulfu-
ro de carbono y los cloruros sulfúricos hasta el hexacloru-
ro sulfúrico, antes de producir la extracción del cloroformo,
porque los compuestos sulfúricos pueden descomponerse
para formar azufre o sulfuros capaces de interferir la fo-
tocoloración posterior. Extrayendo primeramente los compues-
70 tos sulfúricos, se elimina esta probabilidad. La reacción de
cloración es más rápida a elevadas temperaturas y, por
consiguiente, el producto clorado se calienta a una tempera-

4- 257859 26



75

tura entre 40°C y 65°C . A medida que la temperatura se eleva, disminuye la solubilidad del cloro, para que pueda absorberse en el purificador de cloro menos de la cantidad que se necesita para la reacción si la temperatura es demasiado elevada. Las temperaturas sobre los 75°C deben por lo tanto, evitarse a la presión atmosférica; pueden emplearse temperaturas más elevadas con presiones atmosféricas superiores, pero por bajo del punto de ebullición del tetracloruro de carbono a tal presión.

80

Como catalizador puede usarse uno cualquiera, de cloración, tal como el cloruro férrico, hierro o pentacloruro de antimonio . El preferido es un compuesto de hierro soluble que lleva algunas partes (1/2 á 10 partes) por millón, de hierro, pudiendo obtenerse añadiendo cloruro férrico anhidro, o hierro metálico, disolviéndose el último lentamente por la acción del cloro disuelto. En el caso en que el purificador de cloro y los depósitos de formación, a través de los cuales pasa la mezcla de cloro y tetracloruro de carbono, estén hechos de hierro sin protección, la corrosión del dispositivo puede proporcionar un catalizador suficiente para la reacción. Cuando se actúa con flujo continuo, los depósitos de formación deben tener medidas tales que satisfagan las necesidades de un tiempo de retención entre 4 y 12 horas o algo mayor, con preferencia unas 8 horas.

90

95

100

El producto purificado con cloro se lava totalmente con una solución alcalina acuosa; es importante que se obtenga un contacto bueno entre el álcali y el material purificado con cloro, pudiéndose utilizar a tales fines un procedimiento de agitación vigorosa. El pH de la mezcla se controla entre 8 y 11, preferentemente cerca de 10 para evitar



257659²⁶

105

o disminuir la formación del cloroformo, debido al contacto del tetracloruro de carbono purificado con cloro, con el hierro u otros metales en presencia de la humedad. El lavado alcalino se realiza preferentemente en dispositivos recubiertos de vidrio o similar, en los que la mezcla no entre en contacto con el hierro u otro metal capaz de catalizar la formación del cloroformo.

110

Como álcali para cualquiera de ellos en particular, o para ambos lavados alcalinos, pueden utilizarse los hidróxidos o carbonatos de álcali (sodio o potasio) y metales alcalíneos (por ejemplo calcio). El hidróxido sódico se prefiere por su fácil manejo y efectividad. Los resultados mejores se obtienen cuando el lavado se realiza a temperaturas entre los 50° C y los 60°C manteniéndose esta temperatura automáticamente, mezclando el hidróxido sódico en forma de solución al 4% a 25°C en cantidad suficiente para mantener el pH entre 8 y 11; de 1 a 2 partes de la citada solución alcalina (hidróxido sódico) se mezclan con cada parte del tetracloruro de carbono purificado con cloro.

115

120

125

Una pequeña cantidad de solución alcalina permanece suspendida o es llevada por el tetracloruro de carbono una vez que se han separado las dos fases, siendo preferible, si bien no es esencial, lavar el tetracloruro de carbono con agua para eliminar indicios de la solución de lavado alcalina. A continuación se separa el agua con preferencia a una temperatura de 20°C a 40°C con anterioridad a la fotoclora-

130

ción. Es conveniente que la fotodoración se realice pasando tetracloruro de carbono a una temperatura entre 40°C y 60°C juntamente con un exceso de cloro por encima de la cantidad estequiométrica requerida para reaccionar con todo

-6- 257659²



135 el cloroformo, siendo tal exceso del orden del 50% al 500%
a través de uno o más recipientes transparentes, a través
de los cuales se pasa la luz procedente de lámparas de va-
por de mercurio. En lugar de lámparas de vapor de mercurio
140 pueden utilizarse otros procedimientos de radiación actíni-
ca tales como lámparas incandescentes, arcos eléctricos o
lámparas fluorescentes.

El aparato usado en la fotocloración puede adoptar
varias formas. Una de éstas, conveniente, consiste en dos
tubos concéntricos de vidrio, llevando una lámpara de arco
145 de mercurio en el tubo interno, y dispuestos en tal forma
que el tetracloruro de carbono pase a través del espacio
anular existente entre los citados tubos. Si se quiere ob-
tener un rendimiento mayor, se disponen en paralelo un nú-
mero de unidades, que dependerá de la capacidad deseada.

150 Las superficies de vidrio que separan del disposi-
tivo de luz del tetracloruro de carbono, deben mantenerse
limpias con el fin de obtener una transparencia elevada
respecto a la luz.

155 El tetracloruro de carbono sometido a la fotocló-
ración puede contener en principio 200 ó más partes por mi-
llón, de cloroformo. Esta concentración puede reducirse fá-
cilmente mediante el procedimiento de fotocloración descri-
to hasta cualquier nivel que satisfaga las necesidades, es
decir, hasta un nivel tan bajo como 100 ppm o menos si se
160 desea.

Después de la fotocloración, se dá un lavado al-
calino al tetracloruro de carbono, para producir la neutra-
lización del cloruro de hidrógeno y la extracción del clo-
ro residual. Preferentemente este lavado alcalino se contro-
165 la entre un pH de 8 á 11, mayormente 10, para disminuir el



26
257659

consumo alcalino.

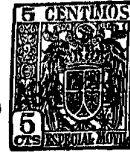
170 El tetracloruro de carbono purificado así parcial-
mente, se somete a destilación para eliminar el agua y el
CCl₄ en forma de mezcla azeotrópica, así como cualquier
ácido volátil que pudiera estar presente. El CCl₄ puro se
extrae en forma de sedimentos.

175 El dibujo que se acompaña para mejor ilustración
del procedimiento objeto de esta invención, muestra una dis-
posición preferida del dispositivo por el que se lleva a
realización el procedimiento de purificación según esta in-
vención.

180 Respecto a dicho dibujo esquemático, el tetraclo-
ruro de carbono, crudo, pasa a través de la línea (II) den-
tro de una torre (13) de purificación con cloro, que recibe
el suministro de cloro a través de una línea (12). Desde
dicha torre, el material purificado con cloro, pasa a tra-
vés del calentador (14) hasta uno o más depósitos formado-
res. Puede utilizarse un sólo depósito grande para estos fi-
nes, o bien varios depósitos pequeños (15a, 15b, 15c). La
185 formación puede realizarse escalonada, utilizando dos o más
depósitos, pero frecuentemente se hace en forma continua
utilizando depósitos conectados en serie. El tiempo que se
necesita desde la formación va desde 4 á 12 horas, prefe-
rentemente 8. Se añade cloro adicional en la cantidad que
190 se desee, a través de la línea (15) hasta el paso crudo, a
través de los depósitos de formación.

195 Desde el depósito de formación (15c) el crudo pasa
a través de la línea (16) hasta el depósito (17) de lavado
provisto de un agitador eficaz, y mezclándose totalmente
con una solución de álcali suministrada a través de la lí-

8- 287659²⁶



nea (18). La mezcla se derrama a través de la línea (19) en el depósito (20) donde se separan las dos fases líquidas. El consumo de solución alcalina se extrae de la parte superior del depósito (20) mientras el tetracloruro de carbono pasa desde el fondo del depósito (20) a través de la línea (21) hasta un depósito (22) de lavado con agua, provisto de un agitador, agitándose allí con agua que viene a través de la línea (23). Después, la mezcla pasa a un separador (25) donde se separan las dos fases.

200

La capa acuosa se extrae y la del tetracloruro de carbono, que ahora se encuentra aproximadamente a temperatura ambiente, se bombea mediante la bomba (27) a través del calentador (28) donde se calienta a 50°C aproximadamente, a través de la línea (29) dentro del absorbedor (30') de cloro, en el que se añade cloro hasta la línea (30). La mezcla fluye desde el absorbedor (30') de cloro hacia el fotoclorador (31). El tetracloruro de carbono que parte del fotoclorador, y que ahora se encuentra substancialmente libre de cloroformo, pero conteniendo una cantidad insignificante de cloruro de hidrógeno formado en la fotocloración, se agita en el lavador (32) con una solución alcalina, llevada a través de la línea (34). El consumo de solución alcalina se separa en el separador (35) desde donde se vierte en el colector o en otro punto de disposición adecuado.

205

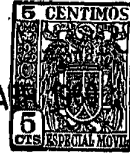
210

215

220

Si el tetracloruro de carbono lavado contiene impurezas no volátiles, puede someterse a filtración para separarlas, o bien puede pasarse a través de la línea (36) hasta el alambique (37) desde donde se destila a vapor con ayuda del vapor introducido a través de la línea (38). El destilado, que consiste en vapores de tetracloruro de carbono y agua, se condensa en un conmutador térmico (40) pasando al receptor (42). Aquí la mayor parte del agua se se-

225



26 A

257659

para y se extrae, dejando el tetracloruro de carbono saturado con agua.

230

El tetracloruro de carbono húmedo, se destila en una columna (44) fraccionaria. El destilado consiste en una mezcla de carbono y agua en ebullición constante, conteniendo aproximadamente el 4% en peso del último. La totalidad del agua y bastante tetracloruro de carbono que forman la mezcla en ebullición constante, se separan por destilación a través de la línea (46) hasta el condensador (47). El condensado pasa a través de la línea (48) hasta el depósito (17) de lavado, o el separador (35) o bien en parte al depósito (17) y el resto al separador (35).

235

240

Cuando se trata tetracloruro de carbono conteniendo impurezas poco o nada volátiles, se pasa desde el separador (35) directamente hasta la parte superior de la columna (44) fraccionaria, eludiendo el alambique (37) el comuntador térmico (40) y el recibidor (42).

245

El flujo inferior, desde el recipiente metálico (45) del alambique secador, es el producto final purificado. Este pasa a través de la línea (49) hasta el refrigerador (50) y desde allí al depósito (51) de almacenaje del producto.

250

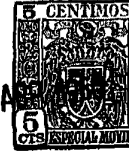
El ejemplo siguiente realizado con un dispositivo del tipo que se ilustra, se facilita a manera de realización práctica, pero haciendo constar que esta invención no se limita a dicho ejemplo:

255

Se trataron 1000 libras de tetracloruro crudo de carbono conteniendo aproximadamente 1,5% de monocloruro de azufre y bicloruro de azufre calculado como monocloruro sulfúrico; 1000 ppm de bisulfuro de carbono y 200 ppm de cloroformo, con 60 libras de cloro a 50°C. La cloración se

-10-

257659



260 llevó a efecto en presencia de 0'0003% de cloruro férrico basado en el peso del tetracloruro crudo de carbono. Se pasó la mezcla reactiva desde la cloración a través de tres depósitos en serie con un promedio de retención de tiempo en cada depósito de unas 3 horas, para permitir que la reacción de cloración llegase a su término.

265 Se agitaron 1.060 libras de material clorado con 1.150 libras de solución diluida de hidróxido sódico (4% de cloración) a 50°C; el pH fué 10. Se separó el tetracloruro de carbono de la solución alcalina, lavándose con agua y separándose de la última. Al analizarse el material lavado se observó que contenía 2 ppm de bisulfuro de carbono, cantidad inapreciable de cloruros sulfúricos, y, aproximadamente, 700 ppm de cloroformo. Se añadió 0.1% de cloro (basado en el peso del tetracloruro de carbono) a este tetracloruro de carbono, sometándose la mezcla a los efectos de la luz con una lámpara de arco de mercurio, durante 5 minutos. A 270 continuación se le dió un lavado alcalino parecido al aplicado después de la primera cloración. El contenido de cloroformo del material lavado fué 100 ppm.

280 El tetracloruro de carbono producido de esta forma, se destiló a vapor a la presión atmosférica, produciendo tetracloruro de carbono elevado, libre de impurezas no volátiles pero saturado de agua. Este tetracloruro de carbono se sometió a destilación en un alambique fraccionario, extrayendo, en forma de sedimentos, tetracloruro de carbono seco que no se oscureció al enfriarse a -20°C.

285 El tetracloruro de carbono así obtenido satisfizo todas las especificaciones existentes respecto a pureza.

Se observará que la presente invención ofrece un procedimiento eficaz para obtener tetracloruro de carbono



257 659 26 A

290

purificado, capaz de producir un grado químicamente puro del mismo.

Finalmente se hace constar que en la presente invención cabe cualquier variante de realización que no altere el espíritu de lo descrito.

- - - - -

295

N O T A. - Descrito suficientemente lo que antecede, sólo resta consignar que lo que se declara propio y nuevo del solicitante, es lo contenido en las siguientes:

REIVINDICACIONES

300

1 - Un procedimiento para purificación del tetracloruro crudo de carbono, caracterizado por el hecho de añadirse cloro al tetracloruro de carbono en cantidad suficiente para convertir la totalidad de los compuestos de azufre en hexacloruro sulfúrico, reaccionándose con los compuestos de azufre citados para producir hexacloruro sulfúrico, agitándose el material purificado con cloro con solución alcalina, obteniéndose la extracción del hexacloruro sulfúrico del tetracloruro de carbono; el cual, después de la separación de la solución alcalina, se trata con cloro y luz para convertir el cloroformo presente en tetracloruro de carbono, lavándose el material tratado en una solución alcalina, para extraer el cloruro de hidrógeno formado durante la fotocloración, y separándose el tetracloruro purificado de carbono, de la solución alcalina.

305

310

315

2 - Procedimiento, según reivindicación 1ª caracterizado porque la primera cloración se realiza en presencia de un catalizador de cloración a una temperatura de 40°C á 75°C.



257659⁶

3 - Procedimiento, según reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el catalizador de cloración consiste en cloruro férrico.

320 4 - Procedimiento, según reivindicaciones de 1 a 3 caracterizado porque la primera solución alcalina de lavado comprende una solución de hidróxido sódico con un pH comprendido entre 8 y 11.

325 5 - Procedimiento, según reivindicaciones de 1 a 4 caracterizado porque el tetracloruro purificado, de carbono, que contiene agua disuelta y arrastrada, se somete a destilación para extraer la misma.

330 6 - Procedimiento, según reivindicaciones de 1 a 5 caracterizado porque el tetracloruro de carbono, desde el segundo lavado alcalino, se somete a destilación al vapor para extraer las sustancias no volátiles que tenga.

7 - UN PROCEDIMIENTO PARA PURIFICACION DEL TETRACLORURO CRUDO DE CARBONO.

- - - - -

335 Todo según queda descrito en esta memoria, que consta de doce hojas foliadas y mecanografiadas por una sóla cara, con un total de trescientas treinta y ocho líneas y hoja de planos que se acompaña.

Madrid 26 abril 1960

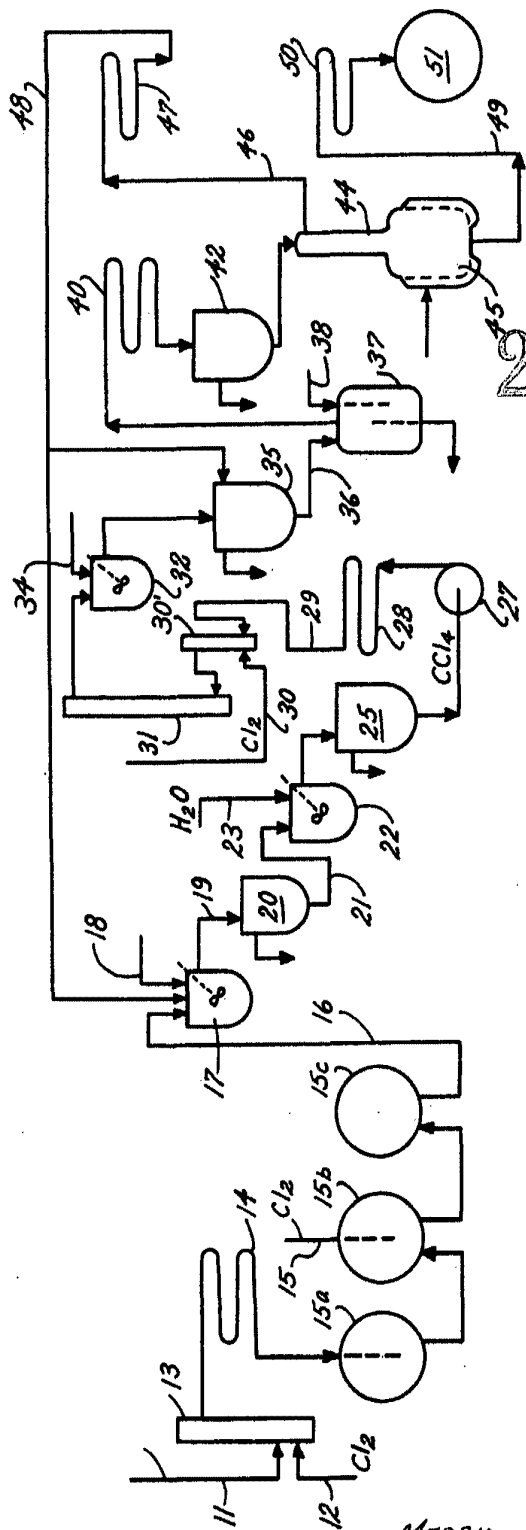
p.a.

M. Aranz



26 APR 1960

257659



MADRID 26 April 1960

Handwritten signature

ESCALA VARIABLE