

354913



P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACIÓN EN CONTINUO DE SULFURO DE CARBONO", a favor de la firma francesa PROGIL, S.A., domiciliada en "77, Rue de Miromesnil" -PARIS (8^e) - Francia.

= =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento tiene por objeto un nuevo procedimiento para la fabricación de sulfuro de carbono por reacción, a temperatura elevada, de azufre sobre hidrocarburos olefínicos ó diolefínicos.

5. Se ha descrito ya, en la Patente norteamericana nº 2.369.377, del 28 de Diciembre de 1940, la preparación de sulfuro de carbono por reacción, en fase gaseosa, de azufre sobre hidrocarburos alifáticos no saturados en C_3 y C_4 . La reacción se efectúa en presencia de un catalizador, tal como
10. un compuesto metálico depositado sobre un soporte como la

POOR
QUALITY



alúmina o la sílice, y también de un agente moderador, tal como, por ejemplo, un hidrocarburo parafínico, H_2S o CS_2 , que tiene la finalidad de prolongar la duración del catalizador y reducir la formación de productos secundarios de punto de ebu-

5. llición elevado.

Como puede verse, según dicha patente, la necesidad de hacer actuar un catalizador en este tipo de reacción a partir de olefina impone la obligación de diluir esta última por medio de un agente gaseoso de "regulación" que sea menos

10. reactivo que la olefina. Aún cuando de este modo pueda acrecentarse la duración del catalizador, no se suprimen sin embargo los fenómenos de taponamiento, puesto que en el ejemplo 1 del documento citado antes fue preciso detener la operación al cabo de 3.1/2 horas de funcionamiento del reactor

15. y que, en el ejemplo 2, la duración total de las operaciones no fue más que de 16 horas, sin que, no obstante, el autor no dé indicación de la tasa de conversión de la olefina ni de la pureza del sulfuro de carbono obtenido.

Ahora se ha descubierto que puede obtenerse, con
20. un rendimiento prácticamente cuantitativo, un sulfuro de carbono de gran pureza si se efectúa la reacción del azufre sobre un hidrocarburo olefínico o diolefínico en ausencia de todo catalizador. Contrariamente a lo que cabía esperar según los resultados de la reacción bien conocida del azufre
25. sobre los hidrocarburos parafínicos superiores a C_2 , la peticionaria ha comprobado que, en el procedimiento que aquí se



expondrá, no se produce ningún taponamiento del aparato al cabo de varias decenas de horas, e incluso al cabo de varios días, de sulfuración en continuo y que la formación de productos secundarios carbonosos es muy débil, prácticamente despreciable. Esta

5. ventaja, junto con el hecho de que se puede suprimir todo sistema catalítico y poner en acción hidrocarburos no saturados de tan fácil asequibilidad, en el momento actual, como las materias primas clásicas (por ejemplo, el metano), destaca el progreso técnico y el interés económico que son inherentes al
10. nuevo procedimiento puesto a punto por la peticionaria.

Según el procedimiento del invento, se hace reaccionar en continuo el hidrocarburo no saturado y el azufre en una zona gaseosa a temperatura comprendida entre 550 y 850°C, en la cual los reactivos se mantienen en contacto durante 0,1 a 20 segundos.

15. Luego se hace condensar el azufre reciclando al reactor la fracción que no ha reaccionado. El sulfuro de carbono producido se separa de los otros componentes reactivos gaseosos (en particular, el hidrógeno sulfurado) según las técnicas conocidas de adsorción y desorción, y luego se le purifica por destilación.

20. Como materias primas pueden utilizarse, ya sea olefinas de escasa condensación en carbono, tales como el etileno, el propileno, los butenos o aún sus mezclas (por ejemplo, los cortes de olefinas ligeras obtenidas como fracción de cabeza en la destilación y/o el craqueo de cortes petrolíferos), ya
25. sea diolefinas tales como, por ejemplo, el butadieno, el isopreno, el piperileno, etc.



El procedimiento no exige criterios especiales de pureza para la materia prima y conviene lo mismo cuando se parte de productos técnicos (por ejemplo, productos brutos de destilación que encierran una proporción principal de olefina y/o diolefina) que

5. cuando se actúa a partir de hidrocarburos en estado puro:

La temperatura adecuada puede elegirse en la gama que se ha citado antes. En la práctica, es preferible generalmente mantenerla entre 600 y 750°C para lograr tasas de conversión óptimas:

10. El azufre se calienta previamente a temperatura de 550°C a lo menos antes de ponerlo en contacto con la carta hidrocarburada; mientras que esta última puede introducirse en el reactor de sulfuración, ya sea a la temperatura ordinaria, ya sea después de calentarla hasta temperaturas de 220°C o más.

15. La utilización de presiones superiores a la presión atmosférica no resulta necesaria en el procedimiento de este invento. Sin embargo, en una instalación industrial puede ser ventajoso actuar con presiones totales que pueden llegar hasta 10 atmósferas.

Las proporciones respectivas de azufre y de olefina pueden mantenerse alrededor de la proporción estequiométrica:

20. No obstante, se ha comprobado que es ventajoso, en ciertos casos, emplear un exceso de azufre respecto a la cantidad teóricamente necesaria para transformar la carga hidrocarburada en CS_2 y H_2S . En este caso, el exceso está generalmente comprendido entre 1 y 50%; pero en realidad no hay límite superior, pues el azufre
25. que no haya reaccionado puede reciclizarse sin purificación al reactor de sulfuración.

Según una variante del procedimiento del invento, es posible diluir la olefina, antes de introducirla en el reactor de sulfuración, por medio de un gas inerte en las condiciones de la reacción.



(por ejemplo, nitrógeno). Este recurso operatorio, que puede ser interesante en ciertas operaciones industriales, no parece sin embargo que modifique sensiblemente los resultados del procedimiento.

Se ha descubierto además (y ésto constituye otra

5. forma de realización del procedimiento del invento) que se podía mejorar el balance térmico de la reacción de sulfuración diluyendo el azufre, antes de su introducción en el reactor, con una parte de la producción de los productos finales deseados, o sea el sulfuro de carbono, el hidrógeno sulfurado o su mezcla.
10. Esta operación de dilución permite rebajar sensiblemente la presión parcial del azufre a su temperatura de precalentamiento y mejorar así el régimen término del medio reaccional.

- El sulfuro de carbono y/o el hidrógeno sulfurado que se utilizan como diluentes pueden proceder, ya sea de una producción de CS_2 a partir de materias primas convencionales (como, por ejemplo, el metano), ya sea de la fabricación según el procedimiento del invento, a partir de olefinas o de diolefinas. En este último caso, basta reciclar en continuo una fracción de la producción a la canalización de alimentación de azufre.

20. El volumen total de la fracción de reciclización puede variar entre amplios límites y no constituye un factor crítico en esta modalidad de realización del invento. Se ha comprobado, sin embargo, que es ventajoso hacer actuar cantidades de CS_2 , H_2S o CS_2 más H_2S del orden de 10 a 150 partes (en peso) por 100 partes de azufre.
- 25.

En la práctica, la carga de olefina y el azufre (este



- último después de haber experimentado un calentamiento previo y haber sido eventualmente diluido con CS_2 y/o H_2S) se envían en continuo a un reactor construido de material resistente a la corrosión, en el que la temperatura es igual a 550°C por lo
5. menos. El reactor puede actuar de manera isotérmica (y en este caso se mantiene la carga a la temperatura indicada por calentamiento interno o externo) o de manera adiabática (y en este caso, después de la puesta en contacto de los reactivos, la mezcla reaccional se mantiene en la zona de las temperaturas
 10. antes indicadas sin aportación de calorías). La parte interna del reactor puede eventualmente encerrar un material sólido inerte (como, por ejemplo, anillos Raschig) destinado a favorecer los contactos entre los reactivos gaseosos. El efluente gaseoso, que encierra fundamentalmente S , H_2S y CS_2 , se envía
 15. luego a un condensador, en el que se licúa el azufre que no haya reaccionado, y a continuación a coalescedores o lavadores, en los que se eximen los gases de los últimos vestigios de azufre. Después se recoge el sulfuro de carbono en un condensador y, eventualmente, un separador de fase. Los gases residuales,
 20. que encierran fundamentalmente H_2S y CS_2 no condensados, pueden atravesar luego una serie de absorbedores y desorbedores, donde se separa el H_2S , mientras que se recupera y se recoge el CS_2 con la primera fracción, después de haber desembarazado ésta del azufre y del H_2S que lleva en disolución.
 25. Los ejemplos que siguen muestran como puede ponerse en práctica el procedimiento del invento. Salvo indicación con-

24010



traria, todas las partes de reactivos o productos obtenidos representan partes en peso.

EJEMPLO 1

5. En un reactor tubular de sulfuración hecho de acero cromado se introduce en continuo, por hora, una mezcla de 2730 partes de azufre y 303 partes de propileno, después de haber calentado previamente los reactivos a las temperaturas respectivas de 600° y 200°C.
10. El exceso de azufre respecto a la cantidad estequiométrica es en este caso del 31,5%.
- Se mantiene el reactor a temperatura de 700°C aproximadamente, a presión atmosférica, y el tiempo de permanencia de los reactivos a esta temperatura es de 2,6 segundos.
15. En estas condiciones se recogen, por hora, 1523 partes de un condensado que presenta la composición centesimal siguiente:
- | | |
|------------------|--------|
| CS ₂ | 99,30% |
| H ₂ S | 0,22% |
| Tiofeno | 0,48%. |
20. La tasa de conversión del propileno en sulfuro de carbono de pureza superior al 99% es de 92%.
- El hidrógeno sulfurado se produce, durante la sulfuración, en cantidades molares equivalentes a las de sulfuro de carbono.
- 25.

24 DIC.



Al cabo de más de 60 horas de actuación, no se ha comprobado ningún taponamiento en las canalizaciones del dispositivo y la formación de carbonilla es muy escasa.

5. EJEMPLO 2

10. Se procede en las mismas condiciones de temperatura y de tiempo de contacto de los reactivos y con un exceso de azufre del mismo orden que en el Ejemplo 1, salvo que el propileno está diluido con nitrógeno en las proporciones respectivas de 70% y 30% en volumen.

15. Cargando en continuo en el reactor de sulfuración, por hora, 2450 partes de azufre y 289 partes de propileno diluido con 43% de su volumen de nitrógeno, se obtienen, por hora, 1470 partes de condensado de la composición centesimal siguiente:

CS ₂	99,08%
H ₂ S	0,22%
Tiofeno	0,70%.

20. En estas condiciones, la tasa de conversión de la olefina en sulfuro de carbono es de 93%.

EJEMPLO 3

25. En el mismo dispositivo que en el Ejemplo 1, se carga en continuo, por hora, una mezcla de 2990 partes de azufre (calentado previamente a 640°C) y 310 partes de etileno (a 25°C).



bajo presión de 2 atmósferas. La temperatura del reactor está alrededor de los 650°C y el tiempo de permanencia de los reactivos es de 6,5 segundos (funcionamiento isotérmico).

- Se recogen así, por hora, después de separar el exceso de azufre y de condensar el efluente gaseoso, 1587 partes de un líquido con un tenor de 99,9% en CS_2 . La tasa de conversión del etileno en sulfuro de carbono, idéntica por otra parte a la de la transformación en hidrógeno sulfurado, es de 94,3%.
- 5.

- Deteniendo la operación al cabo de 6 horas de funcionamiento en continuo, se comprueba que la formación de residuos alquitranados es prácticamente despreciable (inferior a 500 partes por millón, o "p.p.m" del peso de azufre en exceso).
- 10.

E J E M P L O 4

15.

Se ha realizado una campaña de fabricación industrial de sulfuro de carbono en un reactor de ladrillo refractario de 4 m³ de volumen, provisto de anillos Raschig.

- En el reactor (de funcionamiento adiabático) se ha introducido, por hora, una mezcla de:
- 20.

5500 kg de azufre, calentado previamente a 700°C, y
655 kg de propileno técnico no calentado previamente (a unos 25°C).

- La materia prima olefínica tenía un tenor (en peso) de: 94,2% de propileno, 5% de propano, 0,7% de etano y 0,1% de etileno.
- 25.



La presión media en el reactor era del orden de 5 atmósferas, y la temperatura alcanzaba 665°C a la entrada y 600°C a la salida.

5. El tiempo de permanencia medio del azufre y de la olefina en el reactor fue de unos 15 segundos.

En estas condiciones, se ha recogido una producción de 3500 kg/hora de CS_2 y 1050 metros cúbicos normales por hora de H_2S . La tasa de conversión del propileno resultó pues prácticamente cuantitativa.

10. El sulfuro de carbono obtenido tenía una pureza de 99,99%. Estaba exento de tiofeno (menos de 1 ppm) e incluía, como único vestigio microscópico de impureza, 5 a 20 ppm de benceno.

15. El exceso de azufre (al principio de 23% respecto a la cantidad estequiométrica) pudo reciclizarse tal cual, ya que el peso total de alquitranes (calculados en peso de carbono en el azufre en exceso) era inferior a 500 ppm al cabo de 40 horas de marcha en continuo.

20. EJEMPLO 5

Este ejemplo y el siguiente ilustran operaciones industriales de fabricación de CS_2 en las que el azufre estaba diluido con sulfuro de carbono e hidrógeno sulfurado.

25. Se actuó en el mismo reactor que en el Ejemplo 4, introduciendo en continuo, por hora:



410 kg de propileno técnico a 25°C
3100 kg de azufre diluido con 1730 kg de CS₂ y
1550 kg de H₂S.

Estos productos azufrados estaban mezclados en fase
5. de vapor y calentados preliminarmente a 650°C.

El exceso de azufre respecto a la cantidad estequiométricamente necesaria era de 11%. La temperatura, en el reactor no calentado, fue de 640°C a la entrada y de 610°C a la salida, mientras que la presión interna se acercaba a 5,2 atmósferas.

10. El tiempo de permanencia de los reactivos, en las condiciones indicadas antes, fue del orden de 7 segundos.

De esta manera se obtuvo, en una marcha continua de 18 horas, una producción cuantitativa de sulfuro de carbono, de pureza igual por lo menos a 99,99%.

15.

E J E M P L O 6

Se produjo en continuo, durante 13 horas, un sulfuro de carbono exento de impurezas, por transformación cuantitativa del propileno en las condiciones siguientes, aplicadas en el mismo dispositivo que en el Ejemplo 5:

Alimentación (caudal en horas):

Propileno a 25°C : 510 kg

Azufre calentado a 660°C : 3650 kg (exceso sobre la teoría: 1%)

25. Diluyente del azufre: 1930 kg de CS₂ y 1725 kg de H₂S.

24 DIC



Presión a la entrada del reactor : 5,8 atmósferas.

Temperatura en el reactor (funcionamiento adiabático):

entrada, 640°C;

salida, 610°C.

5.

Después de esta operación, como de otra parte también después de la del Ejemplo 5, se ha comprobado que no existía prácticamente ningún vestigio de productos alquitranados en las canalizaciones del dispositivo.

10.

E J E M P L O 7

15.

Se cargó en continuo y por hora, en el mismo dispositivo que en el Ejemplo 1, una mezcla de 152 partes de butadieno-1,3, no calentado previamente (alrededor de 25°C), y 1500 partes de azufre calentado previamente a 750°C, bajo presión de 1,3 atmósferas. La temperatura del reactor se mantuvo a 800°C, y el tiempo de permanencia de los reactivos fue del orden de 3 segundos.

20.

Se actuó durante 6 horas, prácticamente sin formación de residuos alquitranados, recogiendo por hora, después de la separación del exceso de azufre y del H₂S, 770 partes de CS₂ con un tenor de 99,99%. La tasa de conversión fué en este caso del 90%. Del mismo orden resultó para la producción de H₂S.

N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran como nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de las solicitudes de patentes francesas nº FV. 47.139 Rhône del 7 de Abril de 1.966 y nº FV. 47.948

5. Rhône del 15 de Noviembre de 1.966, existiendo en ambas unidades de invención.

10. 1.- Procedimiento para la fabricación en continuo de sulfuro de carbono, por reacción en fase gaseosa de azufre sobre un hidrocarburo alifático no saturado, caracterizado en que el azufre y el hidrocarburo (elegido en el grupo de las olefinas y de las diolefinas de escasa condensación de carbono) se ponen en contacto en un reactor de sulfuración, a temperatura de 15. 550 a 850°C, durante 0,1 a 20 segundos y en ausencia de todo sistema catalítico, después de lo cual se condensa y luego se recicla el azufre que no ha reaccionado, mientras que se recupera el sulfuro de carbono, después de separación de los otros compuestos gaseosos, por las técnicas conocidas de condensación y adsorción-desorción.

20. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el azufre y el hidrocarburo no saturado se calientan previamente a temperaturas de 550°C a 600°C y respectivamente



24 DIC. 1950

- 14 -

de 200°C o más, antes de ponerlos en contacto en el reactor de sulfuración.

5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el azufre se calienta previamente a temperatura de 550°C por lo menos antes de ponerlo en contacto con el hidrocarburo no saturado, mientras que éste se introduce en el reactor de sulfuración a la temperatura ordinaria.

10. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado en que la carga de azufre se diluye, antes de su puesta en contacto con el hidrocarburo no saturado, por medio de sulfuro de carbono, de hidrógeno sulfurado o de su mezcla, estando las relaciones ponderales de S/CS_2 , S/H_2S o $S/CS_2 + H_2S$ comprendidas ventajosamente entre 1/0,1 y 1/1,5.

15. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por hacerse actuar un exceso de azufre respecto a la cantidad estequiométricamente necesaria y estando este exceso comprendido generalmente entre 1 y 50% en peso.

20. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por actuarse bajo presiones que pueden ir desde la presión atmosférica hasta presiones de 10 atmósferas.

25. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado en que el hidrocarburo no saturado se diluye con un gas inerte antes de introducirlo en el reactor de sulfuración.



8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado en que el hidrocarburo no saturado es un producto técnico tal como un producto bruto de la destilación de cortes petrolíferos que encierran una proporción principal de olefina y/o de diolefina de escasa condensación en carbono.

9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado en que la sulfuración se efectúa en un reactor de funcionamiento isotérmico.

10. 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado en que la sulfuración se efectúa en un reactor de funcionamiento adiabático.

15. 11.- Procedimiento para la fabricación en continuo de sulfuro de carbono.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 15 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

20. Madrid, a 24 DIC. 1966
P. a.

JAIME ISERN

P. A.

Firmado: LUIS REY PADILLA