



1968

344937

344937

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

a favor de:

ELECTRO-QUIMICA DE FLIX S.A. , de nacionalidad española,
residente en Pº de Gracia nº 56 BARCELONA por:

"PROCEDIMIENTO E INSTALACION PARA LA FABRICACION DE TETRA-
CLORURO DE CARBONO POR CLORACION DE SULFURO DE CARBONO Y
APROVECHAMIENTO DE SUBPRODUCTOS"

Memoria Descriptiva

En la literatura están publicados varios procedi-
mientos de fabricación del Tetracloruro de carbono por clo-
ración de sulfuro de carbono según la siguiente reacción:



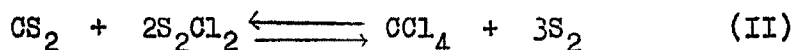


VE. 1308

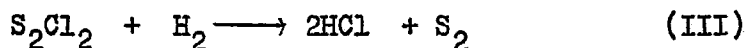
344937

5 Las variantes de los procesos ya conocidos están encaminadas al aprovechamiento del subproductos protocloruro de azufre.

En la mayor parte de estos procesos se transforma en una segunda fase el protocloruro de azufre formado en (I) en Tetracloruro de carbono + azufre, por nueva adición de sulfuro de carbono según la siguiente reacción:



15 Es conocida también la reacción entre protocloruro de azufre con hidrógeno en presencia de catalizadores obteniendo azufre y clorhídrico según la ecuación:



Asimismo se conoce la reacción entre protocloruro de azufre con sulfhídrico para obtener azufre y clorhídrico.

La primera cloración (I) se efectúa discontinuamente en calderas o continuamente en baterías de pequeños cloradores para disipar el gran calor de reacción de 68,7 Kcal por Mol de Tetracloruro de carbono formado. Esta última forma de trabajo requiere un gran número de controles en



344937

la alimentación de las primeras materias y en el proceso mismo.

30 El Tetracloruro de carbono obtenido en estos procesos, contiene impurezas de sulfuro de carbono en el caso más favorable del 0,1%. Este relativamente alto contenido en sulfuro de carbono requiere un tratamiento complicado para alcanzar la pureza exigida en el mercado al Tetracloruro de carbono destinado a la fabricación de hidrocarburos clorofluorados.

35 La reacción (II) entre protocloruro de azufre y sulfuro de carbono requiere largo tiempo para alcanzar el equilibrio, por lo que presenta serios inconvenientes. Por otra parte, dado que se produce una mezcla de sulfuro de carbono - protocloruro de azufre - Tetracloruro de carbono
40 y azufre, exige para su separación una instalación complicada, una segunda cloración de la mezcla de tetracloruro de carbono - sulfuro de carbono y una difícil purificación del azufre recuperado.

45 Con el proceso que se propone hemos encontrado las siguientes ventajas:

La cloración continua (I) se lleva a cabo en una sola etapa, con un solo clorador (1), que por su disposición anular y por su dimensionado, permite eliminar el calor de reacción y mantener al mismo tiempo la temperatura entre
50 105 - 130° C, que hemos observado, es la temperatura óptima de cloración para que la mezcla de Tetracloruro de carbono - protocloruro de azufre que sale del clorador, con-

344937



ENE. 1968

tenga como máximo un 0,03% de sulfuro de carbono.

55 Esta mezcla después de destilada en (2), da un
Tetracloruro de carbono crudo del 95% con un contenido
máximo de sulfuro de carbono del 0,05%.

60 En comparación con los datos del BIOS, Final-
Report nº 731, Manufacture of carbón tetrachloride at I.G.
Farben, Bitterfeld, donde está indicada una transformación
de 400 kg/h sulfuro de carbono por 7,8 m³ de reactor =
51,3 kg/h CS₂ por m³, hemos logrado con el nuevo procedi-
miento una de 200 kg/h CS₂ por m³.

65 Con el tetracloruro de carbono crudo se entra
en un descomponedor (3), donde se destruyen con lechada de
cal, el protocloruro de azufre y el dicloruro de azufre
que le acompañan.

70 A continuación se separa por destilación simple
(4) el Tetracloruro de carbono, de impurezas inorgánicas.
El destilado se condensa (5) para separar el agua del Te-
tracloruro de carbono. Este último se rectifica en una co-
lumna (6) adecuada de ocho metros de altura, obteniendo
un Tetracloruro de carbono con un contenido total de azu-
fre expresado como sulfuro de carbono de 0 hasta 5 ppm.

75 El protocloruro de azufre que se separa por des-
tilación del Tetracloruro de carbono crudo en (2), tiene
escasas aplicaciones y su eliminación o aprovechamiento



344937

plantea en los métodos conocidos hasta la fecha una serie de problemas difíciles de resolver ya que el azúfre obtenido a partir de él queda impurificado por protocloruro de azúfre.

80

El sistema azúfre - protocloruro de azúfre produce cloruros de poliazufre, que hacen prácticamente imposible la purificación a escala industrial del azúfre obtenido. M. Trautz (Z. Elektr. 35 (1929) 110/34) ha estudiado detenidamente las propiedades físicas anómalas de dicho sistema. Por ello los procesos actuales recurren a la transformación por reacción de las impurezas en el azúfre, mediante álcalis, con la necesidad de extracción y secado. Estos procesos requieren instalaciones de considerable capacidad.

85

90

Nuestro procedimiento se basa en la reducción mediante hidrógeno (III) del vapor de protocloruro de azúfre, sin catalizador, para dar un azufre de alta pureza (superior al 99,95) sin necesidad de ninguna etapa de purificación, y de ácido clorhídrico concentrado que cumple con las normas A.C.S. para la calidad reactivo.

95

La reducción se lleva a cabo en un reactor tubular (7) de cuarzo con relleno de anillos Raschig a una temperatura entre 350° y 500° C (especialmente a 450° C) al que se hace llegar una corriente de hidrógeno y una alimentación de protocloruro de azufre procedente de la destiladora (2).

100



1968

344937

La velocidad de descomposición alcanzada en el reactor es de 154 kg/h de protocloruro de azufre por m³.

105

Debajo de la zona de reacción hay un tramo de tubo de igual diámetro que se mantiene a 250° C. para impedir que el azufre fundido que desciende se impurifique por el protocloruro de azufre. Los gases de reacción que salen por la parte superior están formados por cloruro de hidrógeno con cantidades variables de protocloruro de azufre, trazas de sulfhídrico, trazas de azufre y ocasionalmente hidrógeno. Estos gases se hacen pasar por un condensador para protocloruro de azufre (8) a la salida del cual pasan a dos torres lavadoras (9) que tienen una ducha de Tetracloruro de carbono para retener los restos de vapores de protocloruro de azufre. A la salida de estas torres se coloca una torre de absorción adiabática (10) para ácido clorhídrico en la que queda cuantitativamente retenido este en forma de solución concentrada. En cabeza de la torre de absorción se desprende el sulfhídrico que ocasionalmente se forma en cantidades traza.

110

115

120

Ejemplo Parte A

En el clorador (1) que contiene una mezcla del 18% de tetracloruro de carbono, 81,9% de protocloruro de azufre, 0,08% de dicloruro de azufre y 0,02% de sulfuro de carbono, se introducen 310 kg/h de sulfuro de carbono y 910 kg/h de cloro. La temperatura que se alcanza en el clorador es de 118° (temperatura de ebullición de la mezcla).

125



344937

130 Los vapores se condensan y el líquido resultante se introduce en la parte baja del clorador en un reciclado continuo.

135 Los 1.180 kg/h de mezcla que salen del clorador y que tienen los porcentajes antes indicados, pasan a la columna destiladora (2) en la cual, se separan en colas 520 kg/h de protocloruro de azufre y en cabezas 660 kg/h de una mezcla del 95% de Tetracloruro de carbono, 4,83% de protocloruro de azúfre, 0,14% de dicloruro de azufre y el 0,03% de sulfuro de carbono. Esta mezcla se trata en (3) con lechada de cal, trabajando siempre con un ligero exceso para que el pH no baje de 8. De esta manera se destruye el protocloruro y el dicloruro de azufre y queda el Tetracloruro de carbono con el 0,032% de sulfuro de carbono mezclado con los productos resultantes de la reacción entre los cloruros de azúfre y el hidróxido de calcio, de los que 140 se separa por destilación simple (4). El destilado se separa en dos capas, la superior acuosa y la inferior de Tetracloruro de carbono y sulfuro de carbono. Por último, el Tetracloruro de carbono que contiene estas pequeñas cantidades de sulfuro de carbono, se rectifica en la columna (6) 145 en la cual se retienen en colas 615 kg/h de tetracloruro de carbono con un contenido entre 0-5 ppm. de sulfuro de carbono y en cabezas 15 kg/h de Tetracloruro de carbono con el 1,3% de sulfuro de carbono. Estas cabezas vuelven a la cloración. 150



344937

155 Parte B

200 kg/h de protocloruro de azufre (120 litros) se hacen reaccionar con 42 m³/h de hidrógeno a una temperatura de 450^o C en una zona de reacción con un volumen de 1,3 m³. El tramo inferior de la cámara de reacción, que ca
160 rece de relleno, se mantiene a 250^o C y el depósito colector de azufre a 230^o C.

Calculando sobre producto entrado a reacción, se obtiene un rendimiento en azufre del 80 %. El protocloruro de azufre que no ha reaccionado se recicla. El rendimiento
165 en clorhídrico referido a producto transformado es prácticamente total.

La producción diaria alcanza a 1.830 kg. de azufre del 99,98% con un contenido en cloruro del 0,002 %.

R E I V I N D I C A C I O N E S

=====

170 1). Procedimiento e instalación para la fabricación de tetracloruro de carbono por cloración de sulfuro de carbono y aprovechamiento de subproductos caracterizado por obtenerse por cloración continua en una sola cloración y un solo reactor que, por su disposición anular, permite
175 eliminar el calor de reacción manteniendo al mismo tiempo en la zona de reacción una temperatura entre 105-130^o C, seguido de una destilación para separar protocloruro de azufre, del tetracloruro de carbono más impurezas de sulfuro de carbono no reaccionado, de un tratamiento alcalino para



180 eliminar impurezas del tetracloruro de carbono crudo, de
una destilación simple para eliminar residuos inorgánicos
de una reactivación final verificada en una columna de
8 metros de altura y con el aprovechamiento del protoclo-
185 ruro de azufre obtenido como subproducto de la cloración,
para transformarlo por reducción con hidrógeno y sin em-
pelo de catalizadores a una temperatura entre 350° y 500°
C, en azúfre de pureza superior a 99,95% con un contenido
máximo en cloruros del 0,002% y clorhídrico concentrado
puro.

190 2).- Procedimiento según la reivindicación an-
terior caracterizado porque la cloración se efectua a una
temperatura de 118° C, y la reducción del protocloruro de
azúfre a 450° C.

195 3).- Instalación caracterizada por un reactor en
forma de columna rellena de Raschig de 50 milímetros el
cual tiene con un condensador multitubular y una tubería
reciclado de los gase condensados, adoptando forma anular.

200 4).- Instalación según la reivindicación 3), ca-
racterizada por el empleo de un segundo reactor relleno
de Raschig, con una cámara de fusión de azufre y un con-
densador de protocloruro de azúfre.

5).- Instalación según las reivindicaciones 3)
y 4) caracterizada por comprender dos torres de lavado



1968

344937

de gases.

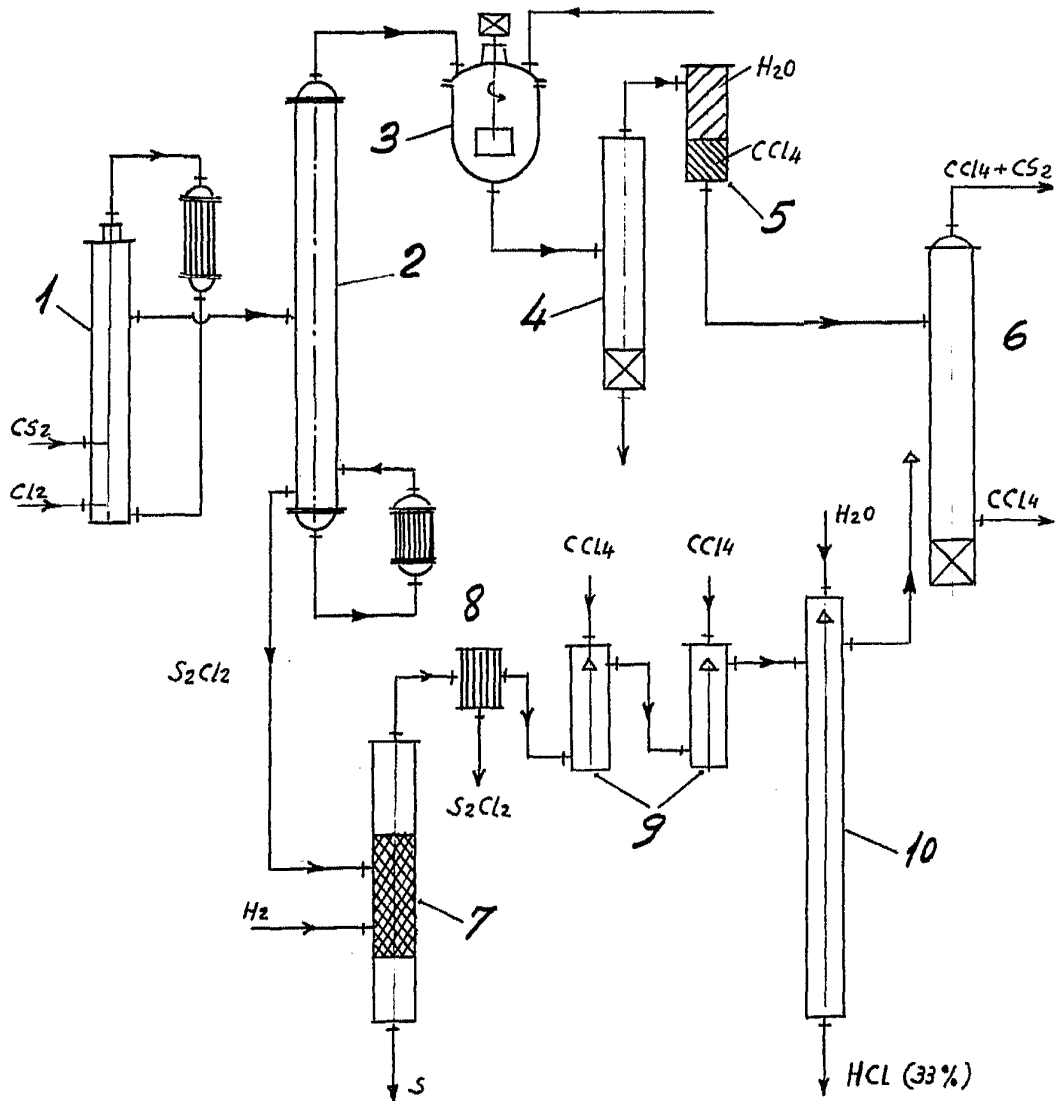
205

6).- "PROCEDIMIENTO E INSTALACION PARA LA FABRICACION DE TETRACLORURO DE CARBONO POR CLORACION DE SULFURO DE CARBONO Y APROVECHAMIENTO DE SUBPRODUCTOS"

Esta Memoria consta de 10 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 11 de Septiembre de 1.967

344937



Escala variable
Madrid, 11 Septiembre de 1967

Pico