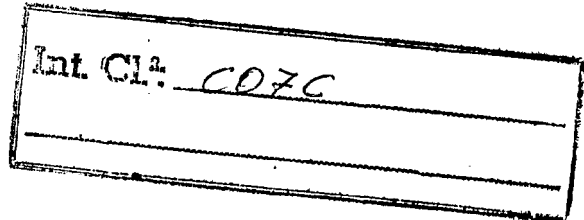


438771

REF: 169.H./ESPAGNE/FF/AG



M E M O R I A D E S C R I P T I V A

correspondiente a la solicitud de concesión de una

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

SOLICITANTE: PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN

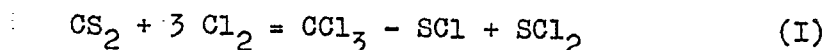
RESIDENCIA: 25 boulevard de l'Amiral Bruix,
PARIS 16^e, Francia

ENUNCIADO: PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN,
O RELACIONADOS CON UN PROCEDIMIENTO
DE PREPARACION DE PERCLOROMETILMER-
CAPTANO.

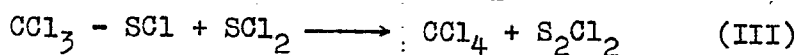
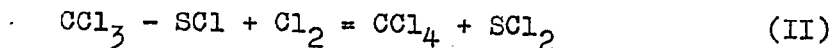
Prioridad: Patente francesa nº 74 21586 del 21-6-74

1 Esta invención se refiere a un procedimiento de pre-
paración de perclorometilmercaptano por cloración de sulfuro
de carbono.

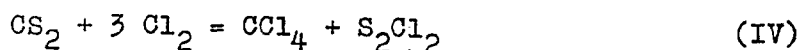
5 De acuerdo con los procedimientos conocidos el perclo-
rometilmercaptano, que a continuación se designará por las
siglas PCMM, se fabrica por cloración de sulfuro de carbono
en presencia de pequeñas cantidades de yodo, de 0,005 al 2%,
como catalizador según la reacción total I siguiente:



10 Esta reacción consume teóricamente 409 g de sulfuro
de carbono y 1.145 g de cloro por kg de PCMM formado. Pero
en la práctica industrial apenas se puede sobrepasar una
relación molar Cl_2/CS_2 igual a 2,50, en lugar de 3,0 según
la reacción (I), sin correr el riesgo de destruir una parte
15 del PCMM formado de acuerdo con las reacciones siguientes
descritas muchas veces en la literatura:



20 Al mismo tiempo se produce la reacción concurrente
(IV) de formación de tetracloruro de carbono la cual es fa-
vorecida por la luz y por indicios de cloruros metálicos:

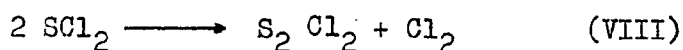


25 Esta reacción se realiza de un modo inevitable con
un rendimiento mínimo del 5% con relación al sulfuro de
carbono utilizado produciendo CCl_4 y alterando la pureza
del PCMM fabricado. En efecto, después de la separación
por destilación de los productos ligeros queda como mínimo
un 1,5% de cloruro de azufre difícil de eliminar debido a
su punto de ebullición (138°C) próximo al del PCMM (148°C).

30 También se realiza prácticamente en las mejores con-

1 Mediante destilación a presión reducida se separan
los productos de la reacción (VII) en un pie de PCMM que
contiene del 10 al 15% de S_2Cl_2 y en nuevas cabezas de
destilación, llamadas segundas cabezas prácticamente exen-
5 tas de sulfuro de carbono, pero muy ricas en S_2Cl_2 y conte-
niendo del 10 al 15% de CCl_4 procedente de la reacción IV
que tiene lugar paralelamente a la reacción (VII).

Estas segundas cabezas pueden descomponerse a una
temperatura de $90^\circ C$ a $150^\circ C$ con recuperación de cloro en
10 el separador conteniendo como catalizador una pequeña can-
tidad de cloruro metálico, particularmente pentacloruro de
molibdeno, según la reacción (VIII):



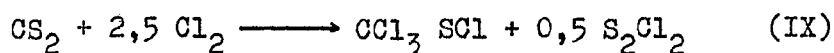
El PCMM obtenido en la reacción VII puede bien ser
15 introducido de nuevo en la primera destilación según la
reacción (V) o ser purificado por separado mediante clora-
ción bajo presión en presencia de 100 a 2.000 ppm de yodo.
Mediante eliminación por destilación de bicloruro de azufre
se puede obtener así un PCMM técnico de pureza elevada, que
20 da una proporción del 96 al 99% de perclorometilmercaptano.

El perfeccionamiento introducido en el procedimiento
de preparación del PCMM por cloración de CS_2 en presencia
de yodo por la Firma solicitante consiste pues en realizar
sobre las cabezas obtenidas en la destilación hecha para
25 separar el PCMM obtenido el tratamiento siguiente:

- 1 - cloración en presencia de yodo de las cabezas
- 2 - separación por destilación del PCMM obtenido de
las nuevas cabezas llamadas cabezas de segunda destilación
constituidas esencialmente por bicloruro de azufre.
- 30 3 - tratamiento térmico de las cabezas de la segunda

1 destilación a una temperatura de 90 a 150°C en presencia de
cloruro metálico con regeneración de cloro y formación de
monocloruro de azufre.

5 El balance de materia en la preparación de PCMM según
este procedimiento que corresponde a la adición de las reac-
ciones globales V, VII y VIII corresponde aproximadamente a
la reacción IX:



10 lo cual a pesar de los 5 a 7% de CS₂ consumidos por la reac-
ción parásita (IV) permite fabricar 1 kg de PCMM con 430 a 450
g de sulfuro de carbono y 1.015 a 1.080 g de cloro, lo cual
corresponde a una economía de materias primas del orden del
10% con relación a los consumos del procedimiento clásico.

15 El procedimiento de preparación del PCMM llevado a
cabo por la Firma solicitante puede realizarse de modo dis-
contínuo, pero puede ser interesante, sobretodo para insta-
laciones de gran capacidad, realizarlo de modo contínuo efec-
tuando sucesivamente la cloración del sulfuro de carbono en
varias etapas, la destilación bajo presión reducida con
20 trasiego del PCMM técnico obtenido, la cloración de las
cabezas de destilación seguida de la separación por destila-
ción bajo presión reducida del PCMM obtenido en esta clora-
ción que se recicla en la primera columna de destilación y
de las segundas cabezas de destilación, la descomposición
25 térmica del bicloruro de azufre de estas segundas cabezas
con recuperación del cloro que se vuelve a introducir en el
primer ciclo de cloración y formación de monocloruro de
azufre.

30 Los ejemplos siguientes ilustran de forma no limita-
tiva la realización del procedimiento de preparación de per-

1. clorometilmercaptano llevado a cabo por la Firma solicitante con equipos esquematizados en las figuras 1 y 2.

El equipo de la figura 1 comprende 3 cloradores tubulares con doble cubierta de enfriamiento numerados 1 - 2 - 3 y un aparato de maduración 4 destinado para permitir la reacción de un 3 a 4% de cloro y de CS_2 que no hayan podido reaccionar en los 3 cloradores, y quedando la del SCl_2 sobre el CS_2 para aumentar los rendimientos de PCMM.

Los medidores de caudal 101, 201 y 301 permiten conocer respectivamente los caudales de cloro enviados a los cloradores respectivos 1, 2 y 3 mientras que unas probetas de equilibrado de niveles 102, 202, 302 y 402 permiten, por medio de densímetro, conocer la densidad del caldo de cloración, y por consiguiente controlar el grado de avance de la cloración.

Una bomba volumétrica 19 alimentada a partir de una vasija de almacenado de sulfuro de carbono catalizado con 0,08% aproximadamente de yodo, alimenta al clorador 1 con un caudal en función del caudal de cloro enviado en 101. La pequeña parte de este cloro que no ha reaccionado en 1 se mezcla con un complemento de cloro medido en 201 para inyectarse al clorador 2, contribuyendo la contra presión de barboteado del cloro en 2 en hacer subir el líquido a la probeta de equilibrado 102; sucede lo mismo con el clorador 3 y el madurador 4 que operan bajo presiones decrecientes de cloro hasta el depósito 17 y el absorbedor 18 que lleno de solución de sosa cáustica al 20%, atrapa las últimas trazas de cloro que se producen de los líquidos contenidos en 402 y en el almacenado frío 5 intermedio.

Una bomba volumétrica 20 envía el caldo de cloración

1 a un evaporador 6 calentado a 70°C por una circulación de
agua caliente termostatada no representada. El conjunto,
parcialmente vaporizado, se dirige hacia la columna de des-
tilación 7 guarnecida por anillos helicoidales de 5 mm. El
5 pie de esta columna comprende un tubo helicoidal 8 de 10 mm
de diámetro, calentado a 120°C por una cubierta termostatada.
Este tubo sirve de hervidor-agotador mientras que el PCMM
fluye por la vasija 9. La cabeza de la columna sobremontada
por un refrigerante 10 recorrida por salmuera a -20°C com-
10 prende una cabeza magnética 11 accionada por un termómetro
de contacto que asegura una composición dada del trasiego
de las cabezas en 12 en una vasija sobremontada por un re-
frigerante de salmuera 13.

La pequeña cantidad de cloro que no ha reaccionado
15 pasa por el depósito 14 y el absorbedor de lejía de sosa 15
está conectado con la tubería de vacío 16 dirigida sobre
una trompa de agua y un sistema regulador de vacío no repre-
sentados en la figura. Un manómetro de mercurio 21, prote-
gido por una pequeña entrada de aire permite controlar la
20 presión de trabajo de la destilación.

EJEMPLO 1

Por medio de la bomba 19 se inyecta al clorador 1
152 g/h de sulfuro de carbono que contiene 0,14 g de yodo
y por mediación del medidor de caudal 101 232 g/h de cloro.

25 La salida 102 del clorador 1 está dirigida hacia el
clorador 2 que se alimenta por 201 con 108 g/h de cloro,
mientras que la salida 202 del clorador 2 está dirigida
hacia el clorador 3 alimentado por 301 con 27 g/h de cloro.

El madurador 4 absorbe la totalidad de algunos gramos
30 de cloro que salen del clorador 3 mientras que unos porcen-

1 tajes de cloro disueltos en el caldo acaban de reaccionar
sobre el sulfuro de carbono sobrante para formar PCMM. La
densidad en 402 llega hasta 1,616 mientras que en 302 llega
tan solo a 1,602. El caldo contenido en el recipiente de
5 almacenado 5 enfriado a -5°C tiene una proporción del 52,7%
de PCMM, 5,5% de sulfuro de carbono y 4,5% de tetracloruro
de carbono, siendo los demás constituyentes cloruros de azu-
fre.

 El caudal volumétrico de la bomba 20, sensiblemente
10 2,75 veces el de la bomba 19 está regulado con el fin de
mantener sensiblemente constante el nivel 5. El líquido se
dirige al evaporador 6 que vaporiza prácticamente todos los
productos ligeros, excepto el PCMM que va en la porción de
agotamiento de la columna 7 y luego al rehervidor 8. El
15 termómetro de contacto regulado a 28°C acciona la cabeza
magnética 19 que permite refluir una parte de las cabezas
en la columna 7 y trasegarlas en continuo al receptor 12.
Los refrigerantes 10 y 13 (de salmuera -20°C) atrapan los
constituyentes más ligeros (sulfuro de carbono y bicloruro
20 de azufre) pero dejan escapar una parte de cloro hacia el
absorbedor 15. El vacío se regula en 16 para tener 200 torrs
en el manómetro 21. Después de un tiempo de marcha continua
de aproximadamente 100 horas se trasiegan por término medio
280 g/h de PCMM que contiene 2,5% de monocloruro de azufre
25 y menos de 1.000 ppm de impurezas ligeras ($\text{CS}_2 + \text{SCL}_2 + \text{CCl}_4$).
En cabeza se trasiega por término medio 239 g/h de productos
ligeros que contiene 12% de sulfuro de carbono, 72,5% de bi-
cloruro de azufre y 9,7% de tetracloruro de carbono.

 Las cabezas de destilación anteriores se bombean en
30 19 a un caudal de 478 g/h y se envían al clorador 1 alimen-

1 tado por 90 g/h de cloro. El vertimiento de estas cabezas
precloradas se realiza normalmente en 102 hacia el clorador
2 al cual se envían 21 g/h de cloro. Los vertidos sucesivos
se suceden en 202, 302 y 402 mientras que se añaden 17 g/h
5 de cloro al clorador 3. En 5 se recoge un caldo que contiene
0,58% de CS_2 , 3,07% de S_2Cl_2 y 19,7% de PCMM, siendo el res-
to bichloruro de azufre. La destilación de este caldo en la
columna 7, alimentada por la bomba 20 ha proporcionado 137,7 g/
10 h de un PCMM que contiene 13,5% de monocloruro de azufre y
467 g/h de cabezas llamadas de "segunda destilación" que con-
tienen 0,75% de CS_2 , 12% de CCl_4 y 84,7% de S_2Cl_2 .

En una ampolleta de filtrar de 3 litros se ha reco-
gido la producción diaria de PCMM de recuperación obtenido
como se ha indicado anteriormente, o sea 3,300 kg. Se disuel-
ven en él 0,75 g de yodo y se inyecta bajo enfriamiento a
15 20°C 310 g de cloro hasta la subida de presión a 0,4 bares.
Al cabo de 12 horas de contacto los 445 g de S_2Cl_2 conteni-
dos en este PCMM están casi totalmente clorados en S_2Cl_2 y
se forma 3,7% de CCl_4 , cayendo la presión de cloro a cero.

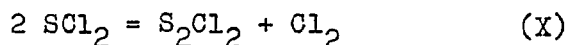
20 Los 3,61 kg de PCMM así obtenidos se cargan en el
recipiente de almacenado 5 y se bombean a razón de 300 g/h
hacia el evaporador 6 y la columna 7 bajo un vacío de 200
torrs. Se trasiegan del hervidor 8 hacia el 9 2,74 kg de PCMM
de 99,05% dando 0,85% de S_2Cl_2 , y 760 g de cabezas que con-
25 tienen 16,5% de CCl_4 y S_2Cl_2 que se puede añadir a las cabe-
zas de la segunda destilación.

EJEMPLO 2

Unas cabezas llamadas de "segunda destilación" que
contienen 2,35% de cloro disuelto, 0,7% de CS_2 , 64,4% de
30 S_2Cl_2 y 12,55% de CCl_4 almacenados en el recipiente 30 de la

1 figura 2 se bombean por medio de la bomba 31 a un caudal de
150 g/h hacia el matraz 32 que contiene 150 g de torsiones
helicoidales de hilo de hierro destinadas por un lado a
descomponer los vestigios de PCMM eventualmente presentes
5 y por otro lado para favorecer la cloración del sulfuro de
carbono en monocloruro de azufre y tetracloruro de carbono.

Aunque la reacción se inicia espontáneamente como
consecuencia de su exotermicidad, el matraz 32 se calienta
a 110°C con el fin de evaporar la totalidad del monocloruro
de azufre formado por la cloración del CS₂ y por la descom-
10 posición parcial del SCl₂ según la reacción equilibrada:



Los vapores que salen del matraz 32 se dirigen hacia
el refrigerante a reflujo 34 que deja escapar el cloro for-
15 mado hacia el recipiente 41 y la columna de absorción 42
previamente llenado de lejía de sosa caustica al 20% de NaOH.
Los vapores condensados por 34 se vaporizan de nuevo en 40
para dirigirse a la columna de destilación 36. Esta se en-
cuentra sobremontada por un refrigerante a reflujo 35 y por
20 un basculador magnético de reflujo 37 que envía de nuevo el
condensado particularmente rico en SCl₂ al matraz separador
33 que contiene 10 g de pentacloruro de molibdeno destinado
a favorecer la reacción (X) de izquierda a derecha. Como
consecuencia de la presencia de CCl₄ en el reflujo 37 se
25 establece una temperatura de equilibrio próxima a los 90°C
que mantiene el separador a un nivel sensiblemente constante.
Los vapores liberados por el separador 33 está constituidos
por cloro, de SCl₂ no reaccionado completamente, de CCl₄ y
de S₂Cl₂. Estos vapores se reagrupan con los del matraz 32
30 con el fin de ser tratados idénticamente.

1 El pie de la columna 36 está constituido por un her-
vidor 38, calentado a 110-120°C del cual se escapa hacia 39,
118 g/h de residuo pesado que contiene aún 9% de SCl₂, 19%
de CCl₄ y 72% de S₂Cl₂. Esta mezcla destilada en discontinuo
5 bajo presión reducida de 200 torrs permite separar CCl₄ que
esta compuesto por 99,8% de CCl₄ y 400 ppm de derivados azu-
frados, expresados en azufre. El tratamiento de este CCl₄
por una solución de sosa cáustica al 20% o por lejía a 12°C
clorométricos proporciona un producto con 2 ppm de azufre,
10 adecuado para múltiples aplicaciones.

 En resumen, la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Perfeccionamientos introducidos en, o relacionados
15 con un procedimiento de preparación de perclorometilmercap-
tano por cloración de sulfuro de carbono en presencia de yodo,
seguido de una separación por destilación del perclorometil-
mercaptano técnico de cabezas ligeras que consiste en un tra-
tamiento de estas cabezas que incluye las etapas siguientes:

20 1.1 - cloración en presencia de yodo de estas cabe-
zas.

25 1.2 - separación por destilación del perclorometil-
mercaptano obtenido en las nuevas cabezas llamadas cabezas
de segunda destilación constituidas esencialmente por biclo-
ruro de azufre.

30 1.3 - tratamiento térmico de las nuevas cabezas de
segunda destilación a una temperatura de 90 a 150°C en pre-
sencia de cloruros metálicos con regeneración del cloro y
formación de monocloruro de azufre.

 1.4 - tratamiento del perclorometilmercaptano impuro

1 obtenido en 1.2 mediante cloro bajo presión, en presencia de
yodo y eliminación del bicloruro de azufre así formado por
medio de una destilación bajo presión reducida.

5 2. Perfeccionamientos según la reivindicación 1 donde
el tratamiento térmico de las cabezas de la segunda destila-
ción se realiza en presencia de pentacloruro de molibdeno.

3. Perfeccionamientos según las reivindicaciones 1
y 2, caracterizados porque el procedimiento se lleva a cabo
de forma continua.

10 4. Se reivindica por último como objeto sobre el que
ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por:
PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN, O RELACIONADOS CON UN
PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE PERCLOROMETILMERCAPTANO.

15 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente Memoria descriptiva que consta de doce páginas me-
canografiadas, y dibujos que se acompañan.

Madrid, 20 de Junio de 1.975

BERNARDO UNGRIA
P.P.

20

25

30

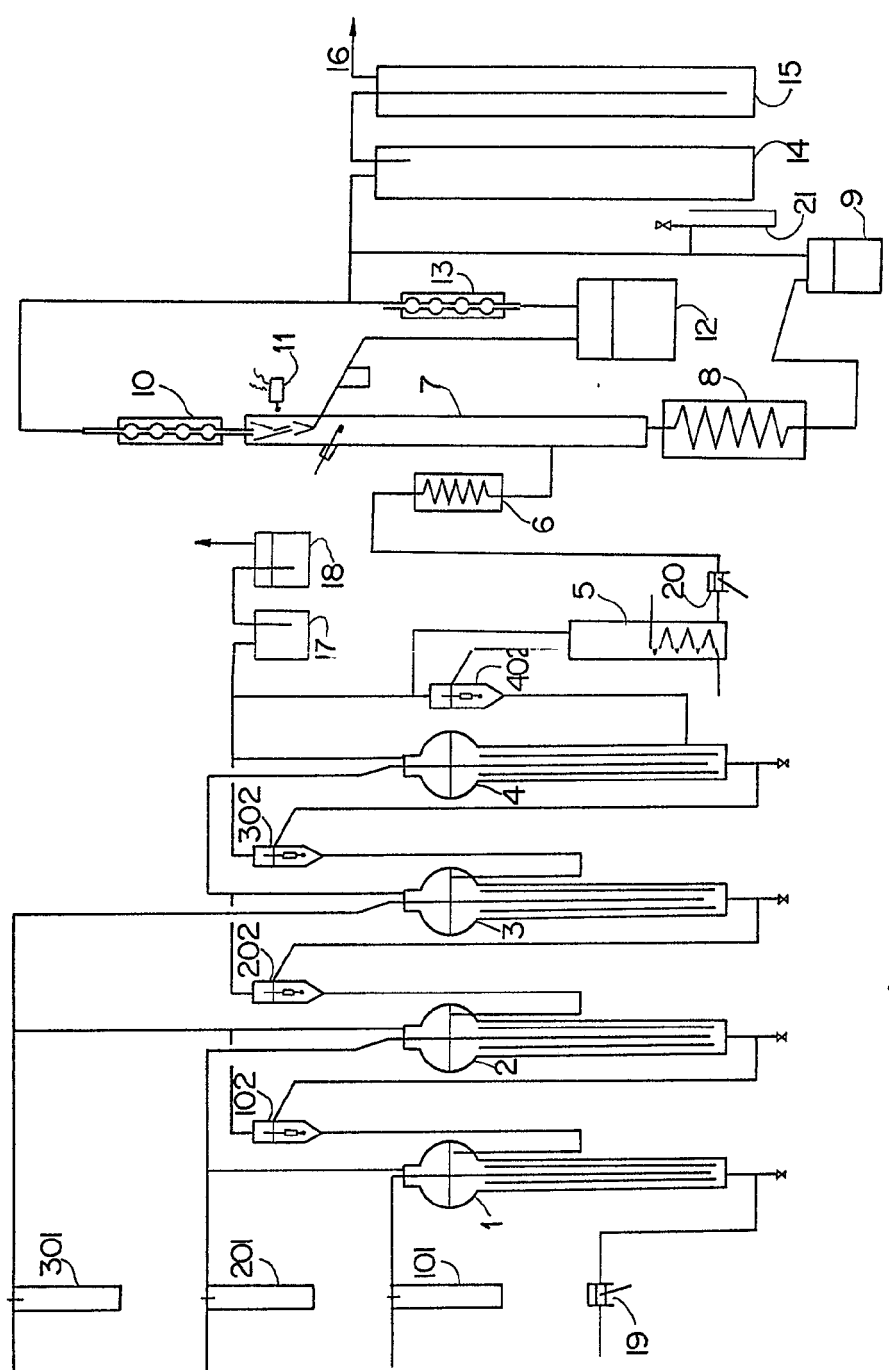


FIG. 1

ESCALA VARIABLE
 Madrid, 20 de Julio de 197
 BERNARDO UNGRIA
 P. P.

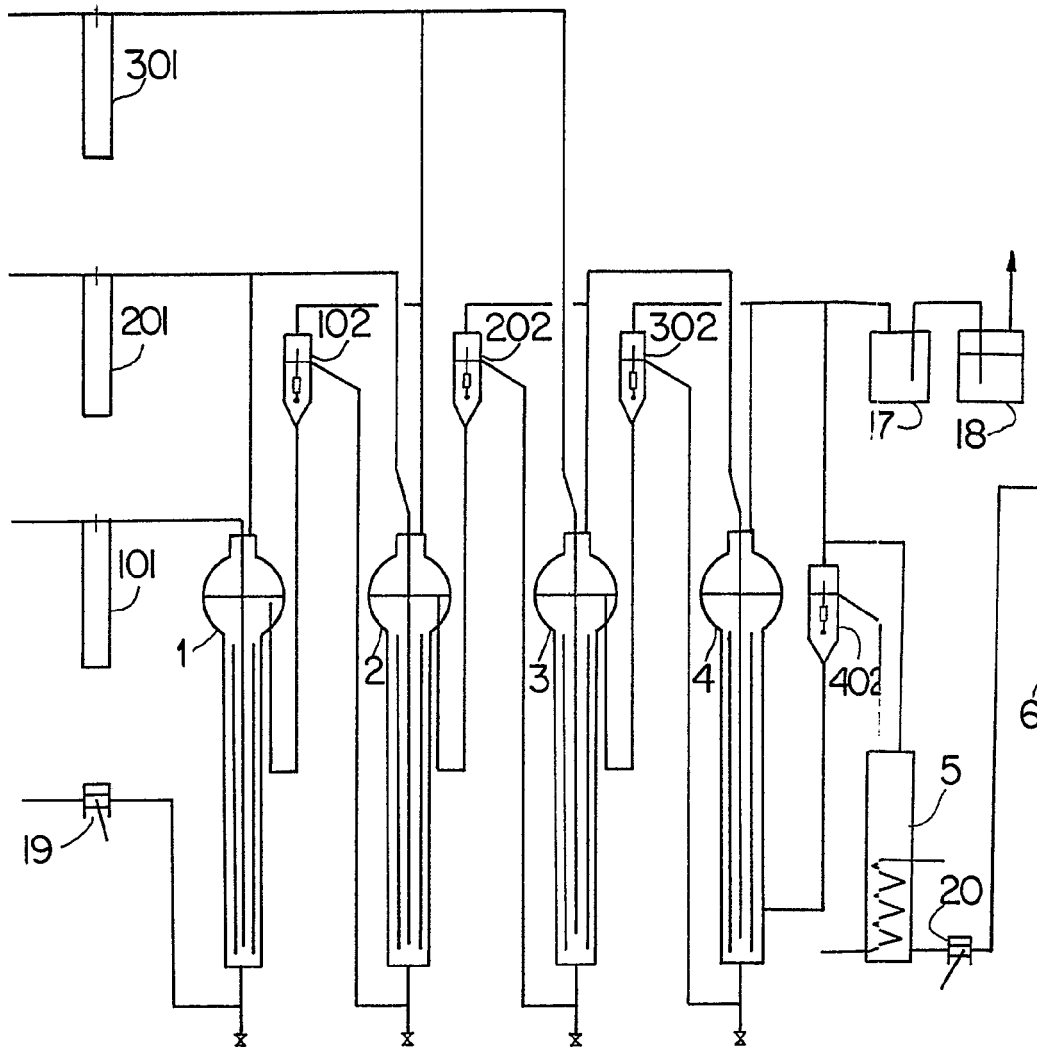
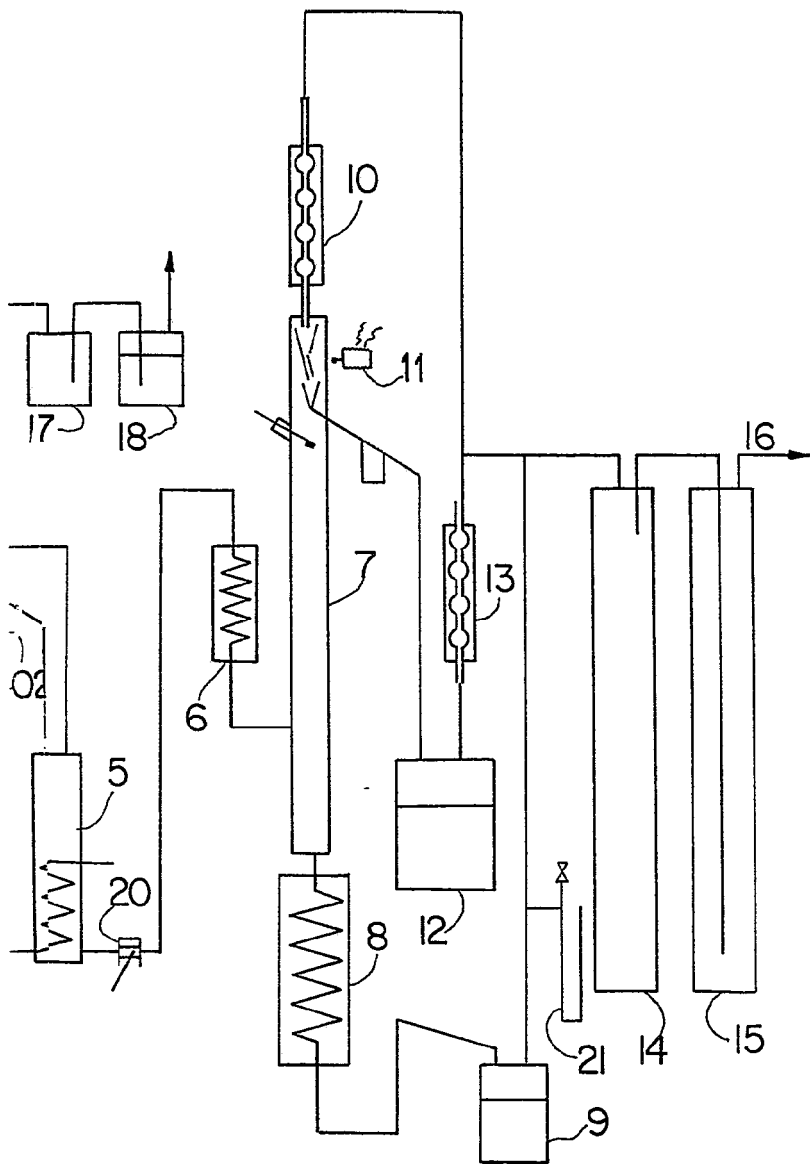


FIG. 1



ESCALA VARIABLE

Madrid, 20 de junio de 1975

BERNARDO UNGRIA

p. p.

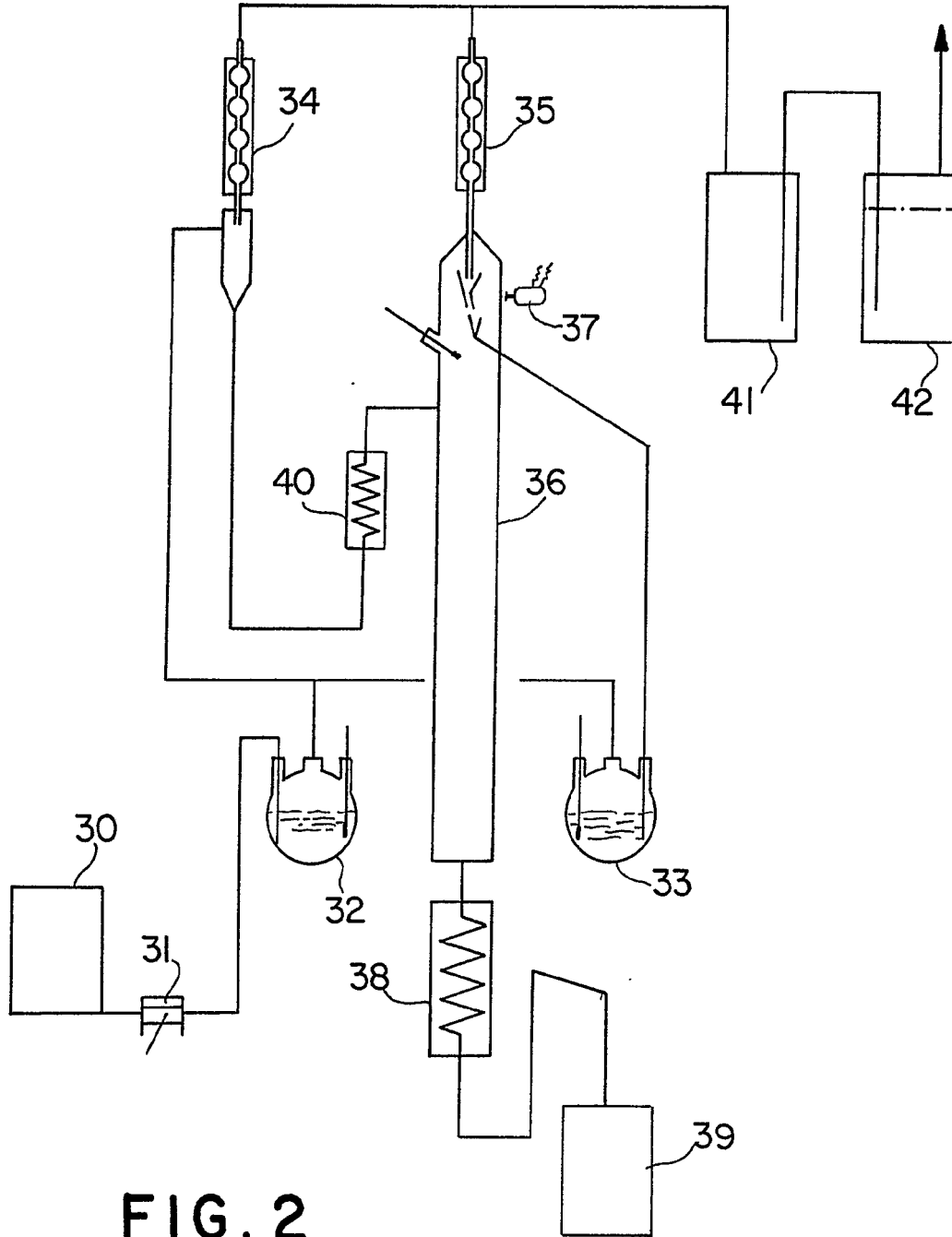


FIG. 2

ESCALA VARIABLE

Madrid, 20 de junio de 1975

BERNARDO UNGRIA

p. p.