

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 95482

REQUERENTE: UNION OIL COMPANY OF CALIFORNIA, americana,
industrial e comercial, com sede em 1201 West
5th Street, Los Angeles California 90017,
Estados Unidos da América.

EPÍGRAFE: " PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES AQUO
SAS DE TETRATIOCARBONATO"

INVENTORES: MARJORIE M HATTER E CHARLES F. WONG

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris
de 20 de Março de 1883.

Prioridade nos Estados Unidos da América em 2 de Outubro de
1889 e 21 de Novembro de 1989, respectivamente sob os N.ºs
07/415.874 e 07,440.24

Wifano

RESUMO

A invenção refere-se ao processo para a preparação de soluções aquosas de sais de ácido tetratiocarbónico, segundo o qual se faz reagir um hidróxido, com sulfureto de hidrogénio, enxofre e dissulfureto de carbono, sequencial ou continuamente. Produzem-se os sais sob a forma de soluções aquosas tendo concentrações compreendidas no intervalo entre cerca de 15 e cerca de 55 por cento em peso.

Campo da Invenção

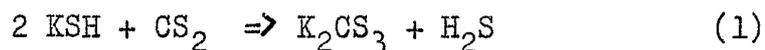
A invenção está relacionada com a produção de sais do ácido tetratiocarbónico. Num dos seus aspectos mais particulares, a invenção relaciona-se com um processo para a produção de soluções aquosas de tetratiocarbonatos, a uma escala comercial.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

A química dos ácidos tiocarbónicos e dos seus sais foi estudada com algum pormenor, como o indicam O'Donoghue e Kahan, Jornal da Sociedade de Química, Vol. 89(II), páginas 1812-1818 (1906); Yeoman, Jornal da Sociedade de Química, Vol. 119, páginas 38-54 (1921); Mills e Robinson, Jornal da Sociedade de Química, Vol. 128(II), páginas 2326-2332 (1928) e por Stone et al. na Patente U.S. 2 893 835, datada de 7 de Julho de 1959.

Wifama

- De acordo com O'Donoghue e Kahan, Berzelius preparou cerca de 1826 derivados do ácido tiocarbónico, fazendo reagir soluções aquosas de hidrosulfuretos com dissulfureto de carbono, obtendo soluções instáveis que contêm sais cristalinos instáveis de acordo com a seguinte reacção:



Outros tiocarbonatos foram preparados e caracterizados por O'Donoghue e Kahan. O seu artigo, na página 1818, relata a formação de tiocarbonato de amónio pela reacção de amónia líquida com ácido tiocarbónico alcoólico frio, preparado pela adição gota a gota de uma solução de tiocarbonato de cálcio em ácido clorídrico concentrado, de maneira a produzir ácido tiocarbónico livre (H_2CS_3). O tiocarbonato de cálcio utilizado pelos autores é descrito como um sal duplo, incluindo o cátion cálcio em combinação com os aniões hidróxido e tritiocarbonato. Além do ácido tiocarbónico, outros compostos preparados por O'Donoghue e Kahan incluem os sais de sódio, potássio, zinco e chumbo. No entanto, na preparação de qualquer um destes sais, uma característica comum era a sua relativa instabilidade, podendo os sais preparados, numa questão de minutos, decompor-se libertando dissulfureto de carbono, ácido sulfídrico e/ou um sulfureto de metal.

O referido artigo de Yeoman relata mais estudos sobre tiocarbonatos (chamados ali de tritiocarbonatos) além da preparação e propriedades dos pertiocarbonatos (ou tetratiocarbonatos), derivados do ácido tetratiocarbónico (H_2CS_4). Yeoman descreve métodos para preparar sais de amónio, de metais alcalinos e metais alcalinoterrosos destas espécies ácidas. Por exemplo Yeoman preparou tritiocarbonato de amónia pela saturação de uma solução alcoólica de amónia com ácido sulfídrico, adicio-

4
Wifama

nando depois dissulfureto de carbono para precipitar o sal produzido. O pertiocarbonato de amônio foi preparado de uma maneira similar, excepto em que depois de se fazer reagir a amônia com o ácido sulfídrico, juntou-se enxofre elementar para formar o dissulfureto $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$; adicionando-se dissulfureto de carbono precipitou imediatamente o produto.

Yeoman refere que as soluções de tritiocarbonato e pertiocarbonato de amônio são muito instáveis, devido à decomposição para formar como produto o tiocianato, e à dissociação completa de novo em amônio, ácido sulfídrico e dissulfureto de carbono.

No que diz respeito à estabilidade de tiocarbonatos é dada uma importante explicação, como é exemplificado pelo tritiocarbonato e pertiocarbonato de sódio. As soluções de tritiocarbonato de sódio em água são referidas como permanecendo estáveis apenas com a absoluta exclusão de oxigênio e dióxido de carbono; a presença de oxigênio causa a decomposição em dissulfureto de carbono e tiosulfatos, enquanto que o dióxido de carbono decompõe a solução em carbonato, enxofre elementar, dissulfureto de carbono e ácido sulfídrico. De acordo com Yeoman, o tritiocarbonato de potássio comporta-se semelhantemente.

Yeoman também tentou preparar e caracterizar a estabilidade de sais tiocarbonato de quatro dos metais alcalino-terrosos. Yeoman foi incapaz de preparar um tri- ou tetratiocarbonato de cálcio puro, mas observou que o sal duplo de tritiocarbonato de cálcio que preparou, era mais estável (provavelmente porque era menos higroscópico) que os tiocarbonatos de sódio ou potássio. O sal de bário do ácido tetratiocarbônico não pode ser isolado, embora Yeoman acreditasse que existia em solução. O tritiocarbonato de bário sólido não pode ser isolado, embora tenha sido dito que se comportava como o tritio-car-

Wifama

- bonato de sódio, quando dissolvido em água. A preparação de soluções aquosas dos tri- e tetratiocarbonatos de magnésio e estrôncio foi alegada, mas os tiocarbonatos de magnésio não foram isolados.

O artigo de Mills e Robinson antes referidos mostra a preparação de tiocarbonato de amónio pela digestão do pentassulfureto de amónio (obtido pondo em suspensão enxofre em amónia aquosa que é depois saturada com ácido sulfídrico) com dissulfureto de carbono. Verificou-se um resíduo cristalino da reacção é pertiocarbonato de amónio. No entanto os autores prepararam um pertiocarbonato de amónio "melhor" pela extracção de pentassulfureto de amónio com dissulfureto de carbono num aparelho de Soxhlet.

Stone et al. mostraram vários métodos de preparar sais tri- e tetraperoxitiocarbonatos de amónio, de metais alcalinos e alcalino-terrosos, sólidos, daqui em diante referidos simplesmente como "tetratiocarbonatos". Um desses métodos envolve a solução de um metal activo, como o sódio, em etanol anidro, formando um etóxido que, por sua vez, reage com ácido sulfídrico e dissulfureto de carbono para formar tritiocarbonato de sódio. Eles referiram, no entanto, que os tritiocarbonatos tendiam a ser bastante solúveis em etanol, e que se desejava recuperar o material sólido da solução, era necessário tratar a mistura reactiva com um "agente deslocante", como o éter, caso em que os tiocarbonatos costumam separar-se, não como sólidos, mas como óleos de difícil cristalização que parecem ser soluções aquosas saturadas do sal tritiocarbonato. Consequentemente, tal processo não é considerado realizável à escala comercial. Problemas similares são relatados com sais tetratiocarbonatos, que foram preparados usando processos análogos aos dos tritiocarbonatos.

- Estes problemas foram resolvidos efectuando-se a reacção de

6
Wifama

preparação num meio composto na maior parte por um não-solvente dos componentes da reacção, e uma pequena parte de líquido miscível com o não-solvente e que é um solvente, mensurável, dos sulfuretos inorgânicos. Os não-solventes preferidos usados eram hidrocarbonetos com baixo ponto de ebulição, como o hexano, ciclohexano e benzeno. O segundo solvente era de preferência etanol, isopropanol ou dioxano.

As propriedades Químicas e Físicas básicas destes materiais assim como um certo número de métodos para os preparar são resumidos com considerável pormenor, começando na página 154, em "Sulfuretos de carbono e a sua Química inorgânica e complexa" por G. Gattow e W. Behrendt, Volume 2 do "Tópicos na Química do Enxofre", A. Senning, Editor, George Thieme Publicadores, Estugarda, 1977.

O que é necessário é um processo para a produção de sais do ácido tetratiocarbónico que seja menos trabalhoso que os processos antes usados. Tal processo deve ser capaz de produzir soluções aquosas de tetratiocarbonatos numa escala comercial. A presente invenção proporciona esse processo.

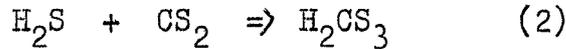
RESUMO DA INVENÇÃO

A presente invenção providencia um processo para a produção de sais do ácido tetratiocarbónico, capaz de providenciar soluções aquosas de tetratiocarbonatos em concentrações úteis para várias aplicações comerciais, como o controlo de nemátodos ou outros organismos patogéneos do solo ou água.

Embora pudesse esperar-se que o ácido sulfídrico e o dissulfureto de carbono reagissem para formar ácido tritiocarbónico

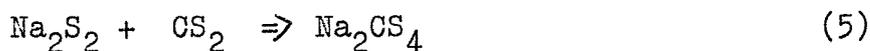
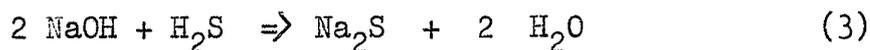
Wifama

de acordo com a seguinte reacção:



isto não ocorre. A presente invenção fornece um método menos trabalhoso que os anteriores e que pode ser prontamente realizado duma maneira simples e directa.

De acordo com um dos processos da presente invenção, descobriu-se que os tetratiocarbonatos podem ser produzidos em concentrações acima dos 30 % em água, por meio de um processo global em que, por exemplo, hidróxido de sódio reage com ácido sulfídrico para produzir sulfureto de sódio, numa reacção exotérmica; o sulfureto de sódio assim produzido reage com enxofre elementar numa reacção endotérmica produzindo dissulfureto de sódio; por sua vez o dissulfureto de sódio assim produzido reage com o dissulfureto de carbono para produzir tetratiocarbonato de sódio numa reacção exotérmica. A sequência reactiva é a seguinte:



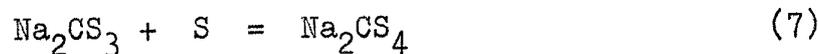
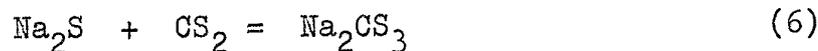
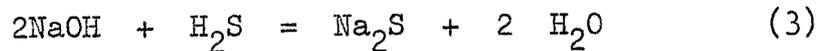
Adicionando os reagentes das reacções (3), (4) e (5) sequencialmente, sob condições controladas, resulta num produto que compreende soluções aquosas de tetratiocarbonatos em concentrações acima de 30 por cento em peso.

De acordo com outro dos processos desta invenção, soluções aquosas de tetratiocarbonatos podem ser produzidas num proces-

Wifama

so contínuo, em concentrações relativamente altas, como cerca de 30 % em peso ou mais, através de alimentação contínua com água, um hidróxido, enxofre, dissulfureto de carbono e ácido sulfídrico; fazendo reagir continuamente o hidróxido, o enxofre, o dissulfureto de carbono e o ácido sulfídrico; e recuperando continuamente uma solução aquosa de um sal do ácido tetratiocarbónico.

As reacções que ocorrem simultaneamente num processo contínuo para a produção do tetratiocarbonato de sódio são as seguintes:



Adicionando água, hidróxido de sódio, enxofre fundido, dissulfureto de carbono e ácido sulfídrico, simultânea mas separadamente, a um reactor e deixando reagir continuamente sob condições controladas, resulta num produto que compreende uma solução aquosa com uma concentração de tetratiocarbonato de sódio de 30 ou mais por cento em peso. Estas soluções de tetratiocarbonatos são estáveis e directamente tóxicas para muitos organismos patogéneos de plantas, pois decompõem-se no solo libertando dissulfureto de carbono, que age como fumigante. Os tetratiocarbonatos são biodegradáveis, produzindo sulfatos e carbonatos, e não deixa resíduos no solo ou nas plantas que com eles foram tratadas.

Wifanus

BREVE DESCRIÇÃO DO DESENHO

A única figura do desenho é uma representação esquemática de uma carta de fluxo, em alçado parcial, mostrando um sistema para realizar o processo contínuo da presente invenção, incluindo um reactor-tanque com agitação contínua e o seu equipamento auxiliar.

PROCESSO GLOBAL

No processo global da presente invenção, um hidróxido, ácido sulfídrico, enxofre e dissulfureto de carbono reagem em quantidades aproximadamente estequiométricas num meio aquoso produzindo soluções aquosas de tetratiocarbonato, com concentrações de 30 ou mais por cento em peso, geralmente entre 31 e 35 por cento em peso.

A descrição da invenção vai prosseguir usando o tetratiocarbonato de sódio como um exemplo dos tetratiocarbonatos aos quais esta invenção é dirigida. Deve ficar bem claro, no entanto, que outros tetratiocarbonatos tais como o tetratiocarbonato de potássio, o tetratiocarbonato de amónio, o tetratiocarbonato de lítio, o tetratiocarbonato de cálcio e o tetratiocarbonato magnésio podem ser similarmente preparados usando os respectivos hidróxidos.

O processo pode ser realizado em qualquer reactor adequado em que os reagentes possam ser bem misturados e que possa ser arrefecido ou aquecido para controlar a temperatura de reacção. A pressão não é um requisito importante, dado serem suficientes para o processo pressões na gama de cerca de 1 a 2 kg/cm². O aquecimento e o arrefecimento podem ser realizados por per-

10
W. J. ...

-mutadores de calor externos ou internos. Um reactor tipo tanque, em agitação, por exemplo, é satisfatório para realizar o processo da presente invenção.

Para assegurar que a via reactiva seguida no processo global da presente invenção é a via desejada, ilustrada nas reacções (3), (4) e (5), é essencial que os reagentes sejam introduzidos no reactor na devida ordem, nas devidas quantidades e à temperatura optima para as reacções prosseguirem como desejado. A seguinte descrição de uma marcha de reacção típica define as condições de reacção e outros factores que são importantes na obtenção dos resultados desejados.

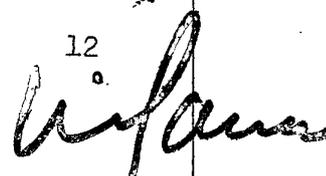
Um reactor-tanque com agitador, de 23 000 litros é cheio com azoto para firmar uma atmosfera inerte essencialmente livre de oxigénio. O nível de oxigénio é usualmente menor que 1.0 por cento em peso e preferivelmente menor que 0.3 por cento em peso. Adiciona-se então água ao reactor a um débito de 135 00 kg/hr, por um período de 46 minutos. Adiciona-se hidróxido de sódio ao reactor num excesso de 5 a 15 por cento, de preferência 10 por cento em excesso. O hidróxido de sódio é adicionado como uma solução a 50 por cento em peso, à razão de 10 200 kg/hr. por um período de 43 minutos na primeira fase do processo. Isto resulta numa concentração de cerca de 26 por cento em peso. Podem ser utilizadas concentrações de cerca de 10 a 50 por cento, mas convém cerca de 15 a 35 por cento em peso. A solução de hidróxido de sódio é de preferência introduzida no reactor acima da superfície do líquido. Durante este tempo a temperatura sobe cerca de 22°C.

Na segunda fase do processo, que é exotérmica, adiciona-se ácido sulfídrico à solução de hidróxido de sódio à razão de 726 kg/hr, durante cerca de 2 horas, fornecendo um excesso não superior a 5 por cento. O ácido sulfídrico, que é adicionado

Wifama

— como gás, é de preferência introduzido o mais perto possível do fundo do reactor, para possibilitar que a camada hidrostática superior do conteúdo do reactor e a agitação sejam eficazes em fazer reagir o ácido sulfídrico com o hidróxido de sódio (reacção 3). Um excesso de ácido sulfídrico acima dos 5 por cento mencionados acima deve ser evitado pois este excesso em ácido sulfídrico pode eventualmente causar um aumento de pressão no reactor. Tipicamente, o ácido sulfídrico gasoso pode ter até cerca de 1-2 por cento em peso de gases inertes, os quais causam simplesmente um aumento de pressão e que podem ser removidos por ventilação. Um fluxo contínuo de cerca de 7,3-15 kg/hr. para um depurador de gases externo, por exemplo, é suficiente para arrastar os gases inertes e aliviar o aumento de pressão. Alternativamente, o aumento de pressão devido aos gases inertes pode ser aliviado por ventilação no fim da adição de ácido sulfídrico. Como foi dito acima, a reacção entre o hidróxido de sódio e o ácido sulfídrico é exotérmica. Como resultado a temperatura sobe cerca de 20°C.

Dado que o sulfureto de sódio, que é formado pela adição de ácido sulfídrico à solução diluída de hidróxido de sódio na segunda fase do processo, começa a precipitar a temperaturas inferiores a 32°C, o reactor deve ser mantido pelo menos à temperatura de 43°C. São adequadas pressões superiores à atmosférica de 0,175 a 0,7 kg/cm². O calor produzido aquando da mistura da solução de hidróxido de sódio com água e a reacção exotérmica com o ácido sulfídrico é geralmente suficiente para evitar a precipitação do sulfureto de sódio. No entanto, se a temperatura do reactor depois da adição de ácido sulfídrico à solução de hidróxido de sódio for insuficiente para manter o sulfureto de sódio em solução, pode-se adicionar calor ao reactor através de um aquecedor ou de uma camisa de vapor para manter a temperatura a cerca de 43°C. A agitação dos reagentes é essencial durante esta e as fases seguintes.



Para começar a terceira fase do processo, a adição do enxofre, a temperatura deve ser superior a 60°C para assegurar a reacção do enxofre com o sulfureto de sódio. São desejáveis temperaturas no intervalo de 60 a 76,5. O enxofre é adicionado fundido, à temperatura de cerca de 138°C, de preferência por pulverização no vapor acima da fase líquida do reactor. O tamanho das partículas do enxofre pulverizado deve ser de preferência de menos que 3 mm de diâmetro. E o contacto entre as gotas de enxofre fundido e as superfícies metálicas interiores do reactor deve ser durante cerca de 2 horas. A reacção do enxofre com o sulfureto de sódio (reacção 4) é endotérmica, dando origem a uma queda de temperatura de cerca de 30°C. É essencial que não exista enxofre por reagir aquando da adição de dissulfureto de carbono na quarta fase do processo. Dado que o enxofre é extremamente solúvel em dissulfureto de carbono, todo o enxofre por reagir passaria para a fase de dissulfureto de carbono em vez de estar disponível para a reacção com o sulfureto de sódio de acordo com a reacção 4, diminuindo assim o rendimento do produto.

Para que a reacção entre o dissulfureto de sódio e o dissulfureto de carbono (reacção 5) decorrer a uma velocidade razoável, foi achada a temperatura óptima de 57 a 60°C. Podem-se usar temperaturas de cerca de 50 a 70°C. A pressão típica do reactor é de cerca de 0,35 a 1,4 kg/cm², de preferência, de 0,7 a 1,05 kg/cm². O dissulfureto de carbono é adicionado sob a superfície dos líquidos do reactor a um débito de 1271 kg/hr. durante 2.5 horas. A temperatura pode ser mantida a cerca de 57 a 60°C, com arrefecimento se necessário, pois a reacção é exotérmica. A ventilação é indesejável pois o dissulfureto de carbono deve ser impedido de sair do reactor para assegurar um rendimento de tetratiocarbonato de sódio óptimo. Consequentemente, a agitação e a recirculação da solução resultante devem continuar até todo o dissulfureto de carbono ter

13
Wifama

reagido, o que pode levar algumas horas. Durante a reacção a pressão pode aumentar de 10,7 a cerca de 1,4 kg/cm².

O produto resultante é uma solução absolutamente límpida, não contendo nem enxofre por reagir, que diria um produto opaco, nem dissulfureto de carbono por reagir, que apareceria como uma fase separada ou emulsão. O produto tem a cor laranja-avermelhada e tem um leve odor a enxofre. As quantidades específicas acima descritas produziram 19000 litros tetratiocarbonato de sódio a 31.8 por cento em peso em água, com uma densidade de 1.20 a 1.30, tipicamente 1.26 a 21°C. O pequeno excesso de hidróxido de sódio e ácido sulfídrico usados no processo da presente invenção revelou-se adequado para ajudar a manter o componente activo, o dissulfureto de carbono, melhor em solução, assim reduzindo o odor e estabilizando o produto.

Assim, foi apresentado um processo global para produzir sais do ácido tetratiocarbónico como soluções aquosas com concentrações no intervalo 30-35 por cento em peso, que são relativamente estáveis, embora capazes de libertar dissulfureto de carbono sob certas condições.

PROCESSO CONTÍNUO

No processo contínuo da presente invenção, um hidróxido, ácido sulfídrico, enxofre e dissulfureto de carbono reagem continuamente em quantidades aproximadamente estequiométricos, num meio aquoso, para produzir soluções de tetratiocarbonatos com concentrações de 15 por cento em peso ou mais, ou de preferência concentrações de 30 a 55 por cento, ou melhor de 40 a 50 por cento em peso do sal tetratiocarbonato. As concentrações

¹⁴
Wifama

mais altas são particularmente desejáveis pois possibilitam maiores produções e os custos de transportes são menores. Embora os reagentes estejam tipicamente presentes em quantidades estequiométricas, um excesso de cerca de 5 a 10 por cento em peso do hidróxido e do ácido sulfídrico provaram serem desejáveis para estabilizar as soluções de tetratiocarbonato. Especialmente preferidos são um excesso de cerca de 10 por cento de hidróxido e de 5 por cento de ácido sulfídrico.

A descrição da invenção prosseguirá usando o tetratiocarbonato de sódio como exemplo dos tetratiocarbonatos a que esta invenção é dirigida. Deve ficar claro, no entanto, que outros tetratiocarbonatos, como o tetratiocarbonato de potássio, o tetratiocarbonato de amónio, o tetratiocarbonato de lítio, o tetratiocarbonato de cálcio e o tetratiocarbonato de magnésio podem ser similarmente preparados usando o hidróxido correspondente.

O processo pode ser realizado em qualquer reactor conveniente em que os reagentes possam ser introduzidos simultaneamente e continuamente e serem aí bem misturados, e no qual a temperatura da reacção possa ser mantida como desejado. O controle de temperatura pode ser feito por permutadores de calor tanto externos como internos. A pressão não é um factor importante. São tipicamente usadas pressões superiores à atmosférica, no intervalo de 0,35 a 2,1 kg/cm². Um reactor tipo tanque, com agitação contínua, (CSTR), por exemplo, é adequado à realização do processo da presente invenção.

O processo contínuo para a produção de tetratiocarbonato de sódio requer que todos os reagentes químicos reajam completamente para assegurar que as reacções representadas pelas equações (3), (4), (5), (6) e (7) sejam capazes de produzir o produto desejado e evitar problemas operacionais graves. Se, por



exemplo, o enxofre não reagir completamente, ficará como sólido e obstruirá os filtros e as condutas dos produtos. Se o CS_2 não reagir completamente, vaporizar-se-à e aumentará significativamente a pressão do reactor. Ou pior, entrará em competição com o Na_2S e Na_2CS_3 para o enxofre, dnando origem a uma reacção incompleta e obstruindo as condutas e o equipamento.

Num processo contínuo todos as possíveis vias de reacção estão em competição. A via dominante é a que tem a cinética global mais rápida. Pode determinar-se, em certa medida, qual será a via dominante pala escolha das condições de reacção, como a temperatura, concentração e tempo de permanência.

As baixas temperaturas e baixas concentrações, por exemplo, a via reactiva que predomina é a via definida pelas reacções (3), (6) e (7) e a altas temperaturas a via reactiva que predomina é a via definida pelas reacções (3), (4) e (5).

A reacção (3), comum à duas vias é uma reacção iónica e é muito rápida. Esta reacção, que é a mais rápida de toda a sequência de reacções, é instantânea e completa.

Se a temperatura e a concentração de produto forem baixas, a reacção do CS_2 com Na_2S (reacção 6) e a reacção do CS_2 com o Na_2S_2 (reacção 5) têm as velocidades de reacção imediatamente mais altas. A velocidade da reacção 5 está limitada pela transferência de massa e depende da concentração do CS_2 na fase aquosa, na qual ocorre a reacção. Esta reacção é mais lenta a altas temperaturas pois a solubilidade do CS_2 na água com o aumento de temperatura, diminui. A reacção do Na_2S com o CS_2 (reacção 6) é cineticamente limitada a baixas temperaturas e aumenta com a temperatura até a solubilidade se tornar limitante.

A adição de enxofre ao Na_2S (reacção 4) e a adição de enxofre

16
Wifama

ao Na_2CS_3 (reação 7) são as reacções mais lentas e mais sensíveis à temperatura. Normalmente, o enxofre fundido está presente na forma de uma estrutura cíclica com 8 átomos S_8 como enxofre monoclinico. O efeito do calor e da presença de iões hidróxido é abrir o anel de enxofre, transformando assim o enxofre cíclico monocíclico numa forma linear. A forma linear resultante ou é uma estrutura linear organizada, enxofre ortorrômbico, ou uma estrutura linear desorganizada, enxofre amorfo. Tanto o Na_2S como o Na_2CS_3 agregarão as moléculas de enxofre numa ou em ambas as extremidades da cadeia de enxofre para formar, no caso do Na_2S , um polissulfureto, Na_2S_x como o Na_2S_2 ou, no caso do Na_2CS_3 , o correspondente tetratiocarbonato, Na_2CS_4 . Aumentando a temperatura aumenta a velocidade de ambas as reacções do enxofre, mas particularmente a da reacção do enxofre com o Na_2CS_3 , que é a reacção mais lenta e que limita a velocidade na maior parte das condições operatórias. A via reactiva que predomina a baixas temperaturas e baixas concentrações é portanto a via definida pelas reacções 3,6 e 7.

A temperaturas e concentrações superiores, as reacções do CS_2 começam a limitar a velocidade devido ao facto de a solubilidade do CS_2 na fase reactiva aquosa ser contrabalançada pelas altas temperaturas e altas concentrações de Na_2CS_4 . À medida que a temperatura aumenta, a velocidade da reacção 6 aumenta até ser limitada pela solubilidade do CS_2 . Neste ponto a reacção 6 passa a ter a mesma velocidade que a reacção 5. Daqui resulta que, para maiores concentrações e menores tempos de resistência, a temperatura máxima está limitada. A altas temperaturas, as reacções do enxofre são mais rápidas, logo a via reactiva que predomina a altas temperaturas é a via definida pelas reacções 3,4 e 5.

Em geral, um processo contínuo requer que o volume do reactor, a temperatura do reactor, as velocidades de introdução de rea-

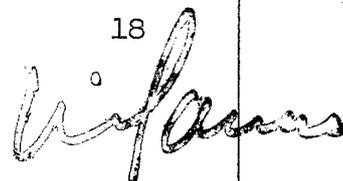
Wifanus

gentes e a composição dos produtos estejam correlacionados de maneira que seja proporcionado um tempo de permanência suficiente para uma completa conversão ao produto desejado. Comparado com um processo global no qual o tempo de reacção total necessário pode ser facilmente proporcionado num processo contínuo é o tempo de permanência que determina o tempo total de reacção.

Um processo contínuo é decididamente vantajoso, porque primeiro e mais importante, um processo contínuo é geralmente a maneira mais convenientemente e eficaz de realizar as reacções químicas, supondo que as dadas reacção ou resacções químicas podem ser realizadas continuamente.

As velocidades de produção dos processos contínuos podem ser muito maiores que as dos processos globais. Por exemplo enquanto um processo global seria capaz de produzir cerca de 1800 kg por dia de uma solução aquosa de tetratiocarbonato de sódio com concentração entre 30 a 35 por cento em peso, o processo contínuo da presente invenção pode produzir cerca de 6800-9000 kg de solução do produto por dia, usando o mesmo tamanho do reactor.

Outra vantagem do processo contínuo da presente invenção é que ele é capaz de produzir concentrações de tetratiocarbonato de sódio mais altas do que as obtidas no processo global, ou seja, concentrações até cerca de 55 por cento em peso. Mesmo concentrações mais altas podem ser produzidas usando o processo da presente invenção. No entanto, para concentrações acima dos 55 por cento em peso a velocidade de reacção decai por diminuir a solubilidade do CS_2 na fase aquosa de reacção e porque os contaminantes de carbonato introduzidos com a água começam a precipitar. Este último problema pode ser evitado usando água sem carbonatos e bicarbonatos.



Atendendo agora ao desenho, um reactor tipo tanque, de agitação contínua 10, está equipado com uma conduta de introdução de enxofre 12, uma conduta de fornecimento de água 14, uma conduta de soda cáustica (NaOH) 16, uma conduta de dissulfureto de carbono 18, uma conduta de azoto (N_2) 20 e uma conduta de ácido sulfídrico 22. A conduta 18 penetra bem no reactor 10. A conduta 20 tem uma válvula 24 e a conduta 22 tem uma válvula 26. O reactor 10 também está equipado com um duplo agitador 28 ligado a um motor 30. O reactor 10 é representado contendo uma solução 32. O reactor 10 tem ligado um indicador visual de nível 34. Um permutador de calor 36 está ligado ao reactor 10 por uma válvula de controlo de temperatura de 3 vias 37, uma conduta 38, filtros 40, uma conduta 42, uma bomba 44 e uma conduta 46. Uma conduta 48, também ligada à válvula de 3 vias 37, serve como desvio para o permutador de calor 36. A conduta 50 liga o permutador de calor 36 à conduta 52, que serve como linha de reciclagem e a conduta 54, que está ligada à válvula de controlo de nível 55, e serve como ligação aos tanques de armazenamento, não representados. Um depurador 56 está equipado com um tanque de cáustico 58 e uma linha de reciclagem 60, que contém a bomba 62. O depurador 56 está ligado ao reactor 10 pela conduta 64. Um depurador de emergência 66 está ligado ao reactor 10 pela conduta 68 equipada com uma válvula de tipo disco de ruptura para alívio de pressão 70.

Na realização do processo da presente invenção, a água é introduzida no reactor 10 pela conduta de fornecimento de água 14. Embora representada entrando pelo topo do reactor, a água pode ser introduzida no reactor tanto pelo topo como pelo fundo. A água é geralmente introduzida em condições ambientais. No entanto, a baixas temperaturas pode ser necessário aquecer a água para impedir a sua congelação.

O hidróxido é introduzido no reactor ou no topo, ou no fundo,

Wifano

como desejado. No desenho o cáustico é representado como entrando no reactor 10 pelo topo, pela conduta de cáustico 16. Dependendo do tetratiocarbonato particular que está a ser produzido, o correspondente hidróxido, como o hidróxido de sódio, potássio, amónio, lítio, cálcio ou magnésio, por exemplo, é introduzido como uma solução aquosa. Concentrações de 10 a 70 por cento em peso são exemplos típicos. São usadas de preferência concentrações de 20 a 60 por cento, ou mais preferivelmente de 40 a 50 por cento em peso. O hidróxido pode ser introduzido às condições ambiente. É no entanto importante que a temperatura do hidróxido seja mantida acima do seu ponto de congelação.

O enxofre é introduzido no topo do reactor 10 pela conduta de alimentação do enxofre 12. O enxofre fundido é pulverizado para o reactor através do espaço ocupado pelo vapor acima da superfície do líquido. De preferência o enxofre fundido é introduzido por uma agulheta aquecida para impedir que o enxofre entupa a agulheta à temperatura relativamente mais baixa do reactor. O enxofre fundido é geralmente introduzido a uma temperatura de 121 - 150°C, de preferência de 135 a 140°C. São usados tipicamente tamanhos de partículas de enxofre fundido de cerca de 0,8 mm a 3,2 mm de diâmetro. As partículas menores que 3 mm de diâmetro são referidas como tendo produzido os melhores resultados. Deve-se ter cuidado para que as partículas de enxofre fundido não toquem qualquer superfície metálica do reactor, para que o enxofre fundido esteja disponível para reagir, em vez de solidificar nas superfícies metálicas do reactor.

O dissulfureto de carbono é introduzido no reactor 10 pela conduta de dissulfureto de carbono 18. É introduzido abaixo da superfície do líquido no reactor para que fique disponível para a reacção na solução 32 e para impedir o seu contacto com as partículas de enxofre no espaço de vapor acima da solução

32. De preferência o dissulfureto de carbono é introduzido próximo do agitador 28 para assegurar que o dissulfureto de carbono é rápida e uniformemente disperso na solução. O dissulfureto de carbono pode ser introduzido nas condições de ambiente.

O ácido sulfídrico gasoso sulfureto de hidrogénio é introduzido no reactor 10 pela conduta de ácido sulfídrico 22. O volume introduzido é regulado pela válvula 26. O ácido sulfídrico é de preferência introduzido na solução 32, abaixo do agitador 28, para assegurar a máxima dispersão na fase líquida e para aproveitar a vantagem do volume superior hidroestática do líquido dentro do reactor, para se dar a reacção completa do ácido sulfídrico.

O processo começa pelo enchimento do reactor com uma base de produto seguida de uma purgação do vapor acima da solução com azoto introduzido no reactor 10 pela conduta de azoto 20. O fluxo do azoto é controlado pela válvula 24. O azoto sai do reactor 10 pela conduta 64 que liga o reactor ao depurador 56. Quando o conteúdo em oxigénio do reactor 10 é menor que cerca de 0,3 por cento em peso, a válvula 24 é fechada para parar a corrente de azoto. Simultaneamente introduz-se no reactor água, um hidróxido, ácido sulfídrico, enxofre fundido e dissulfureto de carbono, resultando na produção contínua de tetratiocarbonato enquanto se mantiverem as velocidades de introdução dos reagentes.

O produto é bombeado para fora do reactor 10 por meio de uma bomba 44, através das condutas 46 e 42, para os filtros 40 que funcionam para remover quaisquer sólidos, como o enxofre, da corrente de produto. O produto filtrado segue para a válvula de controlo de temperatura de 3 vias 37 que mantém a temperatura do reactor 10 dirigindo a corrente de produto, total ou

Wifama

parcialmente, para o permutador de calor 36 ou pela conduta de desvio 48. A maior parte do produto mais frio, recicla de volta ao reactor 10 por via da conduta 52. O resto do produto segue pela conduta 54 até à válvula de controlo de nível 55 para ser armazenado. A válvula de controlo de nível 55 mantém o líquido dentro do reactor 10 no nível de trabalho desejado.

Os gases recolhidos na fase de vapor do reactor, acima da superfície do líquido, são ventilados do reactor pela conduta 64 através do depurador de cáustico 56. Existe um depurador de emergência, como mostra o desenho. Uma válvula do tipo de disco de ruptura 70, para alívio de pressão, activa o depurador de emergência 66 quando a pressão dentro do reactor 10 subiu a um nível inaceitável.

Como foi dito acima, para que o processo da presente invenção produza os produtos desejados existe uma correlação entre volume de reactor, temperatura do reactor, velocidades de introdução de reagentes e composição do produto. É usual exprimir as velocidades de introdução em termos de tempo de permanência, dado que este é inversamente proporcional às velocidades de introdução. A correlação entre o tempo de permanência e a temperatura da reacção, medida como a temperatura da fase líquida, para diversas composições de produto é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1

<u>Concentração do produto (porcentagem em peso)</u>	<u>Tempo de permanência (horas)</u>	<u>Temperatura °C</u>
31.8	1,25	82
	2,8	71
	3,4	60
	4,2	54
40	3,0	60
	4,5	54
48	3,8	54
	4,7	49
	6,3	49
52	3,6	54

22
Wilsons

Wifama²

Em geral temperaturas de cerca de 43 a 82°C com tempos de permanência de cerca de 1 a 7 horas são eficazes na produção de concentrações de tetratiocarbonatos na gama de 30 a 55 por cento em peso. Especialmente preferidas são temperaturas de cerca de 54 a 71°C com tempos de permanência de cerca de 2.5 a 4.5 horas. Os melhores valores são temperaturas de 60 a 65°C com tempos de permanência de 3 a 4 horas.

O seguinte exemplo descreve um processo para a produção de uma solução aquosa de tetratiocarbonato de sódio a 31.8 por cento em peso. Tem como único fim ser uma ilustração e não deve ser visto como implicando qualquer limitação ao horizonte da presente invenção, que está definido nas reivindicações anexas.

EXEMPLO

Foi introduzido como base num reactor tipo tanque com agitação contínua, de 750 litros, uma quantidade de 530 litros de uma solução aquosa de tetratiocarbonato de sódio a 31.8 por cento em peso. O reactor foi purgado com azoto e aquecido a 60°C. Introduziu-se continuamente no reactor água a um débito de 102,5 kg/hr., uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 50 por cento a um débito de 68,54 kg/hr., enxofre fundido a um débito de 12,43 kg/hr., dissulfureto de carbono a um débito de 29,5 kg/hr., e ácido sulfídrico gasoso a um débito de 13,84 kg/hr. O enxofre fundido foi introduzido a uma temperatura de 140°C. O reactor foi mantido a uma temperatura de 63°C e a uma pressão de 1,05 kg/cm². Uma solução aquosa de tetratiocarbonato de sódio a 31.8 por cento em peso foi continuamente produzida num caudal de 226,8 kg/hora.

A presente invenção fornece pois um processo contínuo para produzir sais de ácido tetratiocarbónico como soluções está-

— veis de alta concentração, por exemplo, no intervalo de 30 a 55 por cento em peso.

Esta invenção pode ser concretizada noutras formas sem se afastar do espírito ou características essenciais por isso. Por exemplo, como foi dito acima outros sais de ácido tetratiocarbónico podem ser preparados usando o processo da presente invenção. Consequentemente, as formas presentes devem ser consideradas meramente ilustrativas e não restritivas, sendo o âmbito da invenção indicado pelas reivindicações anexas. Todas as formas de realização que caíam dentro deste horizonte ou sejam equivalentes às reivindicações estão por isso aqui incluídas.

REIVINDICAÇÕES

1ª. - Processo para a preparação duma solução aquosa dum sal de ácido tetratiocarbónico, caracterizado pelo facto de compreender as operações que consistem

se fazer reagir uma solução aquosa dum hidróxido com ácido sulfídrico para se produzir uma solução aquosa do correspondente sulfureto;

se fazer reagir o sulfureto resultante, em solução aquosa, com enxofre elementar fundido, para se obter uma solução aquosa do correspondente dissulfureto; e

se fazer reagir o dissulfureto resultante, em solução aquosa, com dissulfureto de carbono, a fim de se obter uma solução

25
Wifama

- aquosa do correspondente sal do ácido tetratiocarbónico.

2ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o referido sal de ácido tetratiocarbónico ser um composto escolhido do grupo formado por

tetratiocarbonato de sódio,
tetratiocarbonato de potássio,
tetratiocarbonato de amónio,
tetratiocarbonato de lítio,
tetratiocarbonato de cálcio e
tetratiocarbonato de magnésio.

3ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o mencionado sal de ácido tetratiocarbónico ser tetratiocarbonato de sódio.

4ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a referida solução aquosa do sal de ácido tetratiocarbónico ter uma concentração superior a 30 por cento em peso.

5ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se fazer reagir o citado hidróxido, ácido sulfídrico, enxofre e dissulfureto de carbono em proporções aproximadamente estequiométricas.

- 6ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se fazer reagir o citado hidróxido com o ácido

Wifama

sulfídrico a uma temperatura compreendida no intervalo entre cerca de 43,3°C (110°F) e cerca de 76,7°C (170°F); se fazer reagir o referido sulfureto com enxofre a uma temperatura compreendida no intervalo entre cerca de 60°C (140°F) e cerca de 76,7°C (170°F) e se fazer reagir o citado dissulfureto com dissulfureto de carbono a uma temperatura no intervalo entre cerca de 57,2°C (135°F) e 71,1°C (160°F).

7ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o referido hidróxido se encontrar presente numa concentração de cerca de 15 % a cerca de 35 % em peso.

8ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a mencionada solução de hidróxido ser mantida a uma temperatura igual a pelo menos, cerca de 43,3°C (110°F).

9ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se fazer reagir o referido hidróxido com ácido sulfídrico a uma pressão superior à pressão atmosférica.

10ª. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se fazer reagir o mencionado ácido sulfídrico com o citado hidróxido a uma temperatura compreendida no intervalo entre cerca de 43,3°C e cerca de 76,7°C (110°F - 170°F).

11ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se fazer reagir o referido sulfureto com o citado enxofre a uma temperatura compreendida no intervalo entre cerca de 60°C e cerca de 76,7°C (140°F - 170°F).

27
Wifama

12ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se fazer reagir o citado dissulfureto de carbono com o referido dissulfureto a uma temperatura compreendida no intervalo entre cerca de 57,2°C e cerca de 71,1°C (135° F - 160° F).

13ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se fazer reagir o mencionado dissulfureto de carbono e dissulfureto de sódio a uma pressão superior à pressão atmosférica.

14ª. - Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo facto de a referida solução aquosa de tetratiocarbonato de sódio ter uma densidade compreendida entre cerca de 1,20 a cerca de 1,30, a 21,1°C (70° F).

15ª. - Processo para a preparação duma solução aquosa de tetratiocarbonato de sódio, caracterizado pelo facto de compreender as operações que consistem em

se alimentar a uma zona reaccional, uma solução aquosa de hidróxido de sódio com uma concentração compreendida no intervalo entre cerca de 15 e cerca de 35 por cento, em peso, a uma temperatura de pelo menos 43,3°C (110° F), aproximadamente;

se introduzir gás sulfídrico próximo do fundo da citada solução a uma pressão compreendida no intervalo entre cerca de 0,175 kg/cm² relativos (2,5 psig) e cerca de 0,7 kg/cm², relativos (10 psig), para regir com o referido hidróxido de sódio e originar uma solução aquosa de sulfureto de sódio;

se pulverizar enxofre elementar fundido por cima da superfície da solução aquosa resultante de sulfureto de sódio, com agita-

ção, para misturar e fazer reagir com o citado sulfureto de sódio, com uma temperatura compreendida no intervalo entre cerca de 60°C e cerca de 76,7°C (140° F - 170° F), até que todo o enxofre tenha reagido e se produzir uma solução aquosa de dissulfureto de sódio;

e

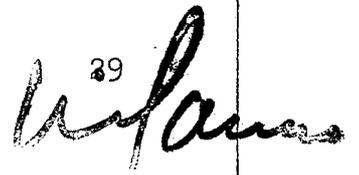
se introduzir dissulfureto de carbono por baixo da superfície da solução aquosa de dissulfureto de sódio resultante com agitação, a uma temperatura desde cerca de 57,2°C (135° F) até cerca de 71,1°C (160° F) e uma pressão compreendida no intervalo entre cerca de 0,35 kg/cm² relativos (5 psig) até cerca de 1,4 kg/cm² relativos (20 psig) para reagir com o citado dissulfureto de sódio e produzir uma solução aquosa de tetratiocarbonato de sódio tendo uma concentração superior a cerca de 30 por cento em peso;

empregando-se os mencionados hidróxidos de sódio, ácido sulfídrico, enxofre e dissulfureto de carbono em proporções aproximadamente estequiométricas.

16ª. - Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo facto de se preparar a citada solução aquosa de hidróxido de sódio por mistura duma solução de hidróxido de sódio com água.

17ª. - Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo facto de o mencionado hidróxido de sódio se encontrar presente num excesso compreendido no intervalo entre cerca de 5 e cerca de 15 por cento.

18ª. - Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo facto de a mencionada temperatura da solução de hidró-



xido de sódio ser mantida por adição de calor à referida zona reaccional.

19ª. - Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo facto de se efectuar a agitação contínua da referida zona reaccional.

20ª. - Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo facto de se introduzir o referido ácido sulfídrico num excesso máximo de cerca de 5 por cento.

21ª. - Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo facto de se manter a citada pressão durante a introdução do ácido sulfídrico por descarga a partir da zona reaccional a fim de aliviar a pressão devida aos gases inertes existentes com o citado gás sulfídrico.

22ª. - Processo de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo facto de o citado escape ser realizado continuamente durante a mencionada introdução de ácido sulfídrico.

23ª. - Processo de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo facto de a mencionada descarga se efectuar no fim da referida introdução de gás sulfídrico.

24ª. - Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo facto de a granulometria do referido enxofre que se encontra presente ser inferior a 3,175 mm (1/8 de polegada) de diâmetro.

*Wifama*³

25ª. - Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo facto de se pulverizar o referido enxofre elementar fundido de forma a evitar o seu contacto com as superfícies metálicas existentes na mencionada zona reaccional.

26ª. - Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo facto de se manter a temperatura durante a reacção do citado dissulfureto de sódio com dissulfureto de carbono por arrefecimento.

27ª. - Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo facto de se realizar a reacção do citado dissulfureto de sódio com dissulfureto de carbono, sem descarga.

28ª. - Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo facto de a pressão subir até cerca de 0,7 a 1,4 kg/cm² relativos (10 a 20 psig) durante a reacção do citado dissulfureto de sódio com o dissulfureto de carbono, para produzir o referido tetratiocarbonato de sódio.

29ª. - Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo facto de a mencionada solução aquosa de tetratiocarbonato de sódio ter uma concentração compreendida no intervalo entre cerca de 31 % e cerca de 35 % em peso.

30ª. - Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo facto de a referida solução aquosa de tetratiocarbonato de sódio ter uma concentração igual a cerca de 31,8 % em peso.

31ª. - Processo de acordo com a reivindicação 15, caracteriza-

31
Wifanus

do pelo facto de a referida solução aquosa de tetratiocarbonato de sódio ser uma solução límpida.

32ª. - Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo facto de a citada solução aquosa de tetratiocarbonato de sódio não conter enxofre nem dissulfureto de carbono livre.

33ª. - Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo facto de a mencionada solução aquosa de tetratiocarbonato de sódio ter uma densidade igual a cerca de 1,26 a 21°C (70° F).

34ª. - Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo facto de a referida zona reaccional estar essencialmente isenta de oxigénio.

35ª. - Processo para a preparação duma solução aquosa dum sal de ácido tetratiocarbónico, caracterizado pelo facto de compreender as operações que consistem em

se alimentar a uma zona reaccional uma solução aquosa dum hidróxido com uma concentração compreendida no intervalo entre cerca de 15 e cerca de 35 por cento, em peso, a uma temperatura de pelo menos 43,3°C (110° F), aproximadamente;

se introduzir ácido sulfídrico gasoso próximo do fundo da citada solução a uma pressão compreendida no intervalo entre cerca de 0,175 kg/cm² relativos (2,5 psig) e cerca de 0,7 kg/cm² relativos (10 psig), para reagir com o referido hidróxido e produzir uma solução aquosa do correspondente sulfureto;

se pulverizar enxofre elementar fundido por cima da superfície

3
Wifama

- sa solução aquosa resultante do correspondente sulfureto, com agitação, para misturar e fazer reagir com o citado sulfureto a uma temperatura compreendida no intervalo entre cerca de 60°C e cerca de 76,7°C (140° F - 170° F), até que todo o enxofre tenha reagido, para produzir uma solução aquosa do correspondente dissulfureto; e

se introduzir dissulfureto de carbono por baixo da superfície da solução aquosa resultante do correspondente dissulfureto com agitação, a uma temperatura desde cerca de 57,2°C (135° F) até cerca de 71,1°C (160° F) e a uma pressão compreendida no intervalo entre cerca de 0,35 kg/cm² relativos (5 psig) até cerca de 1,4 kg/cm² relativos (20 psig), para reagir com o citado dissulfureto e produzir uma solução aquosa do correspondente sal do ácido tetratiocarbónico tendo uma concentração superior a cerca de 30 por cento em peso;

empregando-se o mencionado hidróxido, ácido sulfídrico enxofre e dissulfureto de carbono em proporções aproximadamente estequiométricas.

36ª. - Processo de acordo com a reivindicação 35, caracterizado pelo facto de o referido sal de ácido tetratiocarbónico ser escolhido do grupo formado por

tetratiocarbonato de sódio,
tetratiocarbonato de potássio,
tetratiocarbonato de amónio,
tetratiocarbonato de lítio,
tetratiocarbonato de cálcio e
tetratiocarbonato de magnésio.

- 37ª. - Processo de acordo com a reivindicação 35, caracteriza-

do pelo facto de se preparar a citada solução aquosa de hidróxido de sódio por mistura duma solução do mencionado hidróxido com água.

38ª. - Processo de acordo com a reivindicação 35, caracterizado pelo facto de o mencionado hidróxido se encontrar presente num excesso compreendido no intervalo entre cerca de 5 e cerca de 15 por cento.

39ª. - Processo de acordo com a reivindicação 35, caracterizado pelo facto de se efectuar uma agitação contínua na referida zona reaccional.

40ª. - Processo de acordo com a reivindicação 35, caracterizado pelo facto de se efectuar uma agitação contínua na referida zona reaccional.

41ª. - Processo de acordo com a reivindicação 35, caracterizado pelo facto de se introduzir ácido sulfídrico num excesso máximo igual a cerca de 5 por cento das proporções estequiométricas.

42ª. - Processo de acordo com a reivindicação 35, caracterizado pelo facto de se manter a citada pressão durante a introdução de ácido sulfídrico por descarga de gases da zona reaccional, a fim de aliviar a pressão devida aos gases inertes existentes em mistura com o citado ácido sulfídrico.

43ª. - Processo de acordo com a reivindicação 42, caracterizado pelo facto de a citada descarga de gases se realizar continuamente durante a mencionada introdução do ácido sulfídrico.

34
Wifama

44ª. - Processo de acordo com a reivindicação 43, caracterizado pelo facto de a mencionada descarga de gases se efectuar no fim da referida introdução de ácido sulfídrico.

45ª. - Processo de acordo com a reivindicação 35, caracterizado pelo facto de o referido enxofre estar presente com uma granulometria inferior a 3,175 mm (1/8 de polegada) de diâmetro.

46ª. - Processo de acordo com a reivindicação 35, caracterizado pelo facto de se pulverizar o referido enxofre elementar fundido de forma a evitar o seu contacto com as superfícies metálicas existentes na mencionada zona reaccional.

47ª. - Processo de acordo com a reivindicação 35, caracterizado pelo facto de a temperatura durante a reacção entre o citado dissulfureto e o dissulfureto de carbono ser mantida por arrefecimento.

48ª. - Processo de acordo com a reivindicação 35, caracterizado pelo facto de se realizar a reacção do citado dissulfureto com dissulfureto de carbono, sem espaço de gases para a atmosfera.

49ª. - Processo de acordo com a reivindicação 35, caracterizado pelo facto de a pressão subir até cerca de 0,7 a 1,4 kg/cm² relativos (10 a 20 psig), durante a reacção do citado dissulfureto com o dissulfureto de carbono, para produzir o referido sal de ácido tetratiocarbónico.

50ª. - Processo de acordo com a reivindicação 35, caracteriza-

35
Wifama

do pelo facto de a mencionada solução aquosa do sal de ácido tetratiocarbónico possuir uma concentração compreendida no intervalo entre cerca de 31 % e cerca de 35 % em peso.

51ª. - Processo de acordo com a reivindicação 35, caracterizado pelo facto de a referida solução aquosa do sal de ácido tetratiocarbónico possuir uma concentração igual a cerca de 31,8 % em peso.

52ª. - Processo de acordo com a reivindicação 35, caracterizado pelo facto de a referida solução aquosa de sal de ácido tetratiocarbónico ser uma solução límpida.

53ª. - Processo de acordo com a reivindicação 35, caracterizado pelo facto de a citada solução aquosa de sal de ácido tetratiocarbónico não conter enxofre num dissulfureto de carbono livre.

54ª. - Processo de acordo com a reivindicação 35, caracterizado pelo facto de a mencionada solução aquosa de tetratiocarbonato de sódio ter uma densidade igual a cerca de 1,26 a 21,1^o C (70^o F).

55ª. - Processo de acordo com a reivindicação 35, caracterizado pelo facto de a referida zona reaccional estar essencialmente isenta de oxigénio.

56ª. - Processo contínuo para a preparação duma solução aquosa dum sal de ácido tetratiocarbónico, caracterizado pelo facto de compreender a operação de se fazer reagir continuamente uma

3
Wifama

— mistura aquosa dum hidróxido, enxofre, dissulfureto de carbono e ácido sulfídrico, a uma temperatura compreendida no intervalo entre cerca de 43,3°C (110° F) e cerca de 82,2°C (180° F) para produzir uma solução aquosa dum sal de ácido tetratiocarbónico.

57ª. - Processo de acordo com a reivindicação 56, caracterizado pelo facto de o referido sal de ácido tetratiocarbónico ser um composto escolhido do grupo formado por

tetratiocarbonato de sódio,
tetratiocarbonato de potássio,
tetratiocarbonato de amónio,
tetratiocarbonato de lítio,
tetratiocarbonato de cálcio e
tetratiocarbonato de magnésio.

58ª. - Processo de acordo com a reivindicação 56, caracterizado pelo facto de o mencionado sal de ácido tetratiocarbónico ser tetratiocarbonato de sódio.

59ª. - Processo de acordo com a reivindicação 56, caracterizado pelo facto de a referida solução aquosa dum sal de ácido tetratiocarbónico ter uma concentração superior a 15 por cento em peso.

60ª. - Processo de acordo com a reivindicação 56, caracterizado pelo facto de a citada solução aquosa dum sal de ácido tetratiocarbónico possuir uma concentração compreendida no intervalo entre cerca de 30 % em peso e 55 % em peso.

3
Wifam

- 61ª. - Processo de acordo com a reivindicação 56, caracterizado pelo facto de o mencionado hidróxido, enxofre, dissulfureto de carbono e ácido sulfídrico serem submetidos a reacção em proporções aproximadamente estequiométricos.
- 62ª. - Processo de acordo com a reivindicação 56, caracterizado pelo facto de a referida mistura aquosa conter um excesso compreendido no intervalo entre cerca de 5 por cento e cerca de 10 por cento em peso do citado hidróxido e ácido sulfídrico.
- 63ª. - Processo de acordo com a reivindicação 56, caracterizado pelo facto de a referida mistura aquosa conter um excesso compreendido no intervalo entre cerca de 10 por cento e cerca de 5 por cento em peso do citado hidróxido e ácido sulfídrico.
- 64ª. - Processo de acordo com a reivindicação 56, caracterizado pelo facto de se fazer reagir a citada mistura aquosa de hidróxido, enxofre, dissulfureto de carbono e ácido sulfídrico a uma pressão superior à pressão atmosférica.
- 65ª. - Processo de acordo com a reivindicação 64, caracterizado pelo facto de a referida pressão ficar compreendida no intervalo entre cerca de 0,35 e 2,1 kg/cm² relativos (5 psig e cerca de 30 psig).
- 66ª. - Processo de acordo com a reivindicação 56, caracterizado pelo facto de a citada temperatura ficar compreendida no intervalo entre cerca de 54,4°C e cerca de 71,1°C (cerca de 130° F e cerca de 160° F).

38
Wifama

- 67ª. - Processo de acordo com a reivindicação 56, caracterizado pelo facto de a referida temperatura ficar compreendida entre cerca de 60°C e cerca de 65,6°C (cerca de 140° F e cerca de 150° F).
- 68ª. - Processo de acordo com a reivindicação 56, caracterizado pelo facto de o tempo de permanência para a realização da reacção do mencionado hidróxido, enxofre, dissulfureto de carbono e ácido sulfídrico estar compreendido entre cerca de 1 hora e cerca de 7 horas.
- 69ª. - Processo de acordo com a reivindicação 56, caracterizado pelo facto de o tempo de permanência para a realização da reacção do referido hidróxido, enxofre, dissulfureto de carbono e ácido sulfídrico estar compreendido no intervalo entre cerca de 2,5 horas e cerca de 4,5 horas.
- 70ª. - Processo de acordo com a reivindicação 56, caracterizado pelo facto de o tempo de permanência para a realização da reacção do referido hidróxido, enxofre, dissulfureto de carbono e ácido sulfídrico estar compreendido no intervalo entre cerca de 3 horas e cerca de 4 horas.
- 71ª. - Processo contínuo para a produção duma solução aquosa dum sal de ácido tetratiocarbónico, caracterizado pelo facto de compreender as operações que consistem em
- se alimentar, contínua e simultaneamente, a uma zona reaccional agitada, correntes separadas de água, de uma solução aquosa dum hidróxido, de enxofre fundido, de dissulfureto de carbono e sulfureto de hidrógénio gasoso;

3
Wifama

— se manter a citada zona reaccional a uma temperatura compreendida no intervalo entre cerca de 43,3°C (110° F) e cerca de 82,2°C (180° F), com o tempo de permanência compreendido no intervalo entre cerca de 1 hora e cerca de 7 horas; e

se recuperar continuamente, da mencionada zona reaccional, uma solução aquosa dum sal de ácido tetratiocarbónico que tem uma concentração compreendida entre cerca de 15 por cento em peso e cerca de 55 por cento em peso.

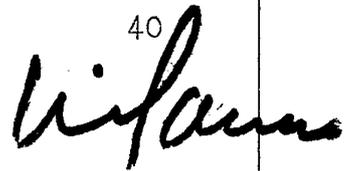
72ª. - Processo de acordo com a reivindicação 71, caracterizado pelo facto de o referido sal de ácido tetratiocarbónico ser um composto escolhido do grupo formado por

tetratiocarbonato de sódio,
tetratiocarbonato de potássio,
tetratiocarbonato de amónio,
tetratiocarbonato de lítio,
tetratiocarbonato de cálcio e
tetratiocarbonato de magnésio.

73ª. - Processo de acordo com a reivindicação 71, caracterizado pelo facto de o mencionado sal de ácido tetratiocarbónico ser tetratiocarbónico de sódio.

74ª. - Processo de acordo com a reivindicação 71, caracterizado pelo facto de o citado hidróxido, enxofre, ácido sulfídrico e dissulfureto de carbono serem alimentados em proporções aproximadamente estequiométricas.

— 75ª. - Processo de acordo com a reivindicação 74, caracteriza-



do pelo facto de o citado hidróxido e ácido sulfídrico serem alimentados num excesso compreendido no intervalo entre cerca de 5 por cento e cerca de 10 por cento em peso.

76ª. - Processo de acordo com a reivindicação 74, caracterizado pelo facto de o referido hidróxido ser alimentado num excesso igual a cerca de 10 por cento em peso e o citado ácido sulfídrico ser alimentado num excesso igual a cerca de 5 por cento em peso.

77ª. - Processo de acordo com a reivindicação 71, caracterizado pelo facto de a mencionada água ser alimentada próximo da parte superior da citada zona reaccional.

78ª. - Processo de acordo com a reivindicação 71, caracterizado pelo facto de o referido hidróxido ser alimentado próximo da parte superior da citada zona reaccional.

79ª. - Processo de acordo com a reivindicação 71, caracterizado pelo facto de o referido enxofre fundido ser alimentado próximo da parte superior da mencionada zona reaccional.

80ª. - Processo de acordo com a reivindicação 71, caracterizado pelo facto de o referido dissulfureto de carbono ser alimentado por baixo da superfície do líquido existente na mencionada zona reaccional.

81ª. - Processo de acordo com a reivindicação 71, caracterizado pelo facto de o citado ácido sulfídrico ser alimentado perto do fundo da referida zona reaccional.

4
Wifama

- 82ª. - Processo de acordo com a reivindicação 71, caracterizado pelo facto de a mencionada água ser alimentada sob as condições ambientais.
- 83ª. - Processo de acordo com a reivindicação 71, caracterizado pelo facto de a referida solução aquosa dum hidróxido ser alimentada a uma temperatura superior ao seu ponto de congelação.
- 84ª. - Processo de acordo com a reivindicação 71, caracterizado pelo facto de a citada solução aquosa dum hidróxido ser uma solução aquosa dum hidróxido escolhido do grupo formado por hidróxido, hidróxido de potássio, amónio, hidróxido de lítio, hidróxido de cálcio e hidróxido de magnésio.
- 85ª. - Processo de acordo com a reivindicação 71, caracterizado pelo facto de a mencionada solução aquosa dum hidróxido ser uma solução aquosa de hidróxido de sódio.
- 86ª. - Processo de acordo com a reivindicação 71, caracterizado pelo facto de a referida solução aquosa dum hidróxido ter uma concentração compreendida no intervalo entre cerca de 10 por cento e cerca de 70 por cento em peso.
- 87ª. - Processo de acordo com a reivindicação 71, caracterizado pelo facto de a referida solução aquosa dum hidróxido ter uma concentração compreendida no intervalo entre cerca de 20 por cento e cerca de 60 por cento em peso.
- 88ª. - Processo de acordo com a reivindicação 71, caracteriza-

42
Wifama

do pelo facto de a citada solução aquosa dum hidróxido possuir uma concentração compreendida no intervalo entre cerca de 40 por cento e cerca de 50 por cento em peso.

89ª. - Processo de acordo com a reivindicação 71, caracterizado pelo facto de o referido enxofre fundido ser alimentado a uma temperatura compreendida no intervalo entre cerca de 121,1° C (250° F) e 148,9° C (300° F), aproximadamente.

90ª. - Processo de acordo com a reivindicação 71, caracterizado pelo facto de o citado enxofre fundido ser alimentado a uma temperatura compreendida no intervalo entre cerca de 135° C (275° F) e cerca de 140,6° C (285° F).

91ª. - Processo de acordo com a reivindicação 71, caracterizado pelo facto de o mencionado enxofre fundido ser pulverizado para dentro da zona reaccional.

92ª. - Processo de acordo com a reivindicação 91, caracterizado pelo facto de o tamanho do diâmetro das partículas das gotículas de enxofre fundido pulverizado estar compreendido no intervalo entre cerca de 0,79 mm (1/32 de polegada) e cerca de 9,5 mm (3/8 de polegada).

93ª. - Processo de acordo com a reivindicação 91, caracterizado pelo facto do tamanho do diâmetro das partículas das gotículas de enxofre fundido pulverizado ser inferior a 3,2 mm (1/8 de polegada).

94ª. - Processo de acordo com a reivindicação 91, caracteriza-

4
Wifama

do pelo facto de se pulverizar o mencionado enxofre fundido para dentro da citada zona reaccional de forma a evitar o contacto com as superfícies metálicas existentes na referida zona reaccional.

95ª. - Processo de acordo com a reivindicação 71, caracterizado pelo facto de se manter a referida zona reaccional a uma temperatura compreendida no intervalo entre cerca de 54,4°C (130º F) e cerca de 71,1°C (160º F).

96ª. - Processo de acordo com a reivindicação 71, caracterizado pelo facto de se manter a referida zona reaccional a uma temperatura compreendida no intervalo entre cerca de 60°C (140º F) e cerca de 65,5°C (150º F).

97ª. - Processo de acordo com a reivindicação 71, caracterizado pelo facto de o tempo de permanência estar compreendido no intervalo entre 2,5 horas e 4,5 horas, aproximadamente.

98ª. - Processo de acordo com a reivindicação 71, caracterizado pelo facto de o citado tempo de permanência estar compreendido no intervalo entre cerca de 3 horas e cerca de 4 horas.

99ª. - Processo de acordo com a reivindicação 71, caracterizado pelo facto de a mencionada solução aquosa dum sal de ácido tetratiocarbónico possuir uma concentração compreendida no intervalo entre cerca de 30 por cento em peso e cerca de 55 por cento em peso.

100ª. - Processo de acordo com a reivindicação 71, caracteriza-

44
Wifan

do pelo facto de a referida solução aquosa dum sal de ácido tetratiocarbónico possuir uma concentração compreendida no intervalo entre cerca de 40 por cento em peso e cerca de 50 por cento em peso.

101^a. - Processo contínuo para produção duma solução aquosa dum sal de ácido tetratiocarbónico, caracterizado pelo facto de compreender as operações que consistem em

se alimentar continuamente, a uma zona reaccional agitada, correntes separadas de água, uma solução aquosa dum hidróxido, enxofre fundido, dissulfureto de carbono e sulfureto de hidrogénio gasoso;

se fazer reagir continuamente o citado hidróxido, enxofre, dissulfureto de carbono e sulfureto de hidrogénio, a uma temperatura compreendida no intervalo entre cerca de 43,3°C (110° F) e cerca de 82,2°C (180° F), com um tempo de residência compreendido no intervalo entre cerca de 1 hora e cerca de 7 horas; e

se recuperar continuamente, da citada zona reaccional, uma solução aquosa dum sal de ácido tetratiocarbónico tendo uma concentração compreendida no intervalo entre 15 % e 55 % em peso, aproximadamente.

102^a. - Processo de acordo com a reivindicação 101, caracterizado pelo facto de o referido sal de ácido tetratiocarbónico ser um composto escolhido do grupo formado por

tetratiocarbonato de sódio,
tetratiocarbonato de potássio,
tetratiocarbonato de amónio,

tetratiocarbonato de lítio,
tetratiocarbonato de cálcio e
tetratiocarbonato de magnésio.

103^a. - Processo de acordo com a reivindicação 101, caracterizado pelo facto de o mencionado sal de ácido tetratiocarbónico ser tetratiocarbonato de sódio.

104^a. - Processo de acordo com a reivindicação 101, caracterizado pelo facto de o citado hidróxido, enxofre, ácido sulfídrico e dissulfureto de carbono serem alimentados em proporções aproximadamente estequiométricas.

105^a. - Processo de acordo com a reivindicação 104, caracterizado pelo facto de o citado hidróxido e sulfureto de hidrogénio serem alimentados com um excesso compreendido no intervalo entre cerca de 5 por cento e cerca de 10 por cento em peso.

106^a. - Processo de acordo com a reivindicação 104, caracterizado pelo facto de o referido hidróxido ser alimentado com um excesso igual a cerca de 10 por cento em peso e o citado sulfureto de hidrogénio ser alimentado com um excesso igual a cerca de 5 por cento, em peso.

107^a. - Processo de acordo com a reivindicação 101, caracterizado pelo facto de a mencionada água ser alimentada próximo da parte superior da citada zona reaccional.

108^a. - Processo de acordo com a reivindicação 101, caracteri-

- zado pelo facto de o referido hidróxido ser alimentado próximo da parte superior da citada zona reaccional.

109ª. - Processo de acordo com a reivindicação 101, caracterizado pelo facto de o referido enxofre fundido ser alimentado próximo da parte superior da mencionada zona reaccional.

110ª. - Processo de acordo com a reivindicação 101, caracterizado pelo facto de o referido dissulfureto de carbono ser alimentado por baixo da superfície do líquido existente na mencionada zona reaccional.

111ª. - Processo de acordo com a reivindicação 101, caracterizado pelo facto de o citado sulfureto de hidrogénio ser alimentado perto do fundo da referida zona reaccional.

112ª. - Processo de acordo com a reivindicação 101, caracterizado pelo facto de a mencionada água ser alimentada sob as condições ambientais.

113ª. - Processo de acordo com a reivindicação 101, caracterizado pelo facto de a referida solução aquosa dum hidróxido ser alimentada a uma temperatura superior à do seu ponto de congelação.

114ª. - Processo de acordo com a reivindicação 101, caracterizado pelo facto de a citada solução aquosa de hidróxido ser uma solução aquosa dum hidróxido escolhido do grupo formado por hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, amónio, hidróxido de lítio, hidróxido de cálcio e hidróxido de magnésio.

115ª. - Processo de acordo com a reivindicação 101, caracterizado pelo facto de a mencionada solução aquosa dum hidróxido ser uma solução aquosa de hidróxido de sódio.

116ª. - Processo de acordo com a reivindicação 101, caracterizado pelo facto de a referida solução aquosa de hidróxido ter uma concentração compreendida no intervalo entre cerca de 10 por cento e cerca de 70 por cento em peso.

117ª. - Processo de acordo com a reivindicação 101, caracterizado pelo facto de a referida solução aquosa dum hidróxido ter uma concentração compreendida no intervalo entre cerca de 20 por cento e cerca de 60 por cento, em peso.

118ª. - Processo de acordo com a reivindicação 101, caracterizado pelo facto de a citada solução aquosa dum hidróxido possuir uma concentração compreendida no intervalo entre cerca de 40 por cento e cerca de 50 por cento, em peso.

119ª. - Processo de acordo com a reivindicação 101, caracterizado pelo facto de o referido enxofre fundido ser alimentado a uma temperatura compreendida no intervalo entre cerca de 121,1°C (250° F) e 149,8°C (300° F), aproximadamente.

120ª. - Processo de acordo com a reivindicação 101, caracterizado pelo facto de o citado enxofre fundido ser alimentado a uma temperatura compreendida no intervalo entre cerca de 135°C (275° F) e cerca de 140,6°C (285° F).

121ª. - Processo de acordo com a reivindicação 101, caracteri-

48
Wifama

zado pelo facto de o mencionado enxofre fundido ser pulverizado para dentro da zona reaccional.

122^a. - Processo de acordo com a reivindicação 101, caracterizado pelo facto de o tamanho do diâmetro de partículas das gotículas de enxofre fundido pulverizado estar compreendido no intervalo entre cerca de 0,79 mm (1/32 de polegada) e cerca de 9,5 mm (3/8 de polegada).

123^a. - Processo de acordo com a reivindicação 101, caracterizado pelo facto de o tamanho do diâmetro de partículas das gotículas de enxofre fundido pulverizado ser inferior a 3,175 mm (1/8 de polegada).

124^a. - Processo de acordo com a reivindicação 101, caracterizado pelo facto de se pulverizar o mencionado enxofre fundido para dentro da citada zona reaccional de forma a evitar o contacto com as superfícies metálicas existentes na referida zona reaccional.

125^a. - Processo de acordo com a reivindicação 101, caracterizado pelo facto de se manter a referida zona reaccional a uma temperatura compreendida no intervalo entre cerca de 54,4°C (130° F) e cerca de 71,1°C (160° F).

126^a. - Processo de acordo com a reivindicação 101, caracterizado pelo facto de se manter a referida zona reaccional a uma temperatura compreendida no intervalo entre cerca de 60°C (140° F) e cerca de 65,6°C (150° F).

4
Silva

127ª. - Processo de acordo com a reivindicação 101, caracterizado pelo facto de o tempo de permanência estar compreendido no intervalo entre 2,5 horas e 4,5 horas, aproximadamente.

128ª. - Processo de acordo com a reivindicação 101, caracterizado pelo facto de o citado tempo de permanência estar compreendido entre cerca de 3 horas e cerca de 4 horas.

129ª. - Processo de acordo com a reivindicação 101, caracterizado pelo facto de a mencionada solução aquosa dum sal de ácido tetratiocarbónico possuir uma concentração compreendida no intervalo entre cerca de 30 por cento em peso e cerca de 55 por cento em peso.

130ª. - Processo de acordo com a reivindicação 101, caracterizado pelo facto de a referida solução aquosa dum sal de ácido tetratiocarbónico possuir uma concentração compreendida no intervalo entre cerca de 40 por cento em peso e cerca de 50 por cento em peso.

Lisboa, 1 de Outubro de 1990

/O Agente Oficial da Propriedade Industrial

Américo da Silva Carvalho

Américo da Silva Carvalho

Agente Oficial de Propriedade Industrial

R. Castilho, 201-3. E.-1000 LISBOA

Telefs. 65 13 39 - 65 46 13