

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②

N° 80 18298

⑤④ Procédé pour préparer le sulfure de carbonyle.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³). C 01 B 31/26.

②② Date de dépôt 21 août 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *EUA*, 22 août 1979, n° 68 743.

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 9 du 27-2-1981.

⑦① Déposant : IHARA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD., résidant au Japon.

⑦② Invention de : Nobuo Takahashi, Masanobu Uchiyama, Takaaki Futami et Yoji Imamiya.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : André Bouju,
38, av. de la Grande-Armée, 75017 Paris.

La présente invention concerne un procédé pour préparer le sulfure de carbonyle par réaction de monoxyde de carbone et de soufre en phase vapeur dans un réacteur dans lequel au moins la surface intérieure est constituée d'un
5 alliage spécial de chrome-nickel.

Le sulfure de carbonyle est utilisable en tant que matériau de base pour la préparation de pesticides, de produits pharmaceutiques et d'autres produits chimiques. On a déjà proposé de nombreux procédés pour préparer le
10 sulfure de carbonyle. Des exemples illustratifs de telles compositions sont un procédé dans lequel on chauffe un mélange de sulfure de carbone et de dioxyde de carbone en présence d'un catalyseur ; un procédé dans lequel on chauffe un mélange de sulfure de carbone et de dioxyde de soufre
15 dans un tube scellé ; un procédé dans lequel on chauffe un mélange d'hydrogène sulfuré et de monoxyde de carbone ; un procédé dans lequel on traite du thiocyanate d'ammonium avec de l'acide sulfurique ; et un procédé dans lequel on chauffe un mélange de monoxyde de carbone et de soufre en phase
20 vapeur en présence ou non d'un catalyseur. Parmi tous ces procédés proposés , le dernier mentionné, c'est-à-dire, le procédé comprenant la réaction en phase vapeur du soufre avec le monoxyde de carbone est considéré comme étant le plus avantageux.

25 Différents procédés sont déjà connus dans lesquels on fait réagir du soufre en phase vapeur avec du monoxyde de carbone. Par exemple, dans la publication après examen de la demande de brevet allemand 1.222.024, on décrit un procédé dans lequel on fait réagir du monoxyde de carbone avec du
30 soufre en phase vapeur en l'absence de catalyseur à une température comprise entre 350 et 510°C. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique no. 2.983.580 décrit la réaction en phase vapeur du soufre avec le monoxyde de carbone, réaction effectuée en présence d'aluminosilicate comme catalyseur à
35 une température comprise entre 500° et 900°F, c'est-à-dire

entre 260° et 483°C. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique
no. 3.764.661 décrit un procédé dans lequel on injecte en
continu du monoxyde de carbone dans du soufre fondu contenant
un sulfure anhydre d'un métal alcalin, et ensuite, on met
5 en contact le mélange gazeux résultant avec du sulfure
anhydre de métal lourd maintenu à une température élevée.
Le brevet des Etats-Unis d'Amérique no. 4.078.045 décrit la
réaction en phase vapeur de soufre avec du monoxyde de carbone
effectuée en présence d'un composé de métal alcalino-terreux
10 à titre de catalyseur à une température comprise entre 250°
et 450°C.

Les procédés mentionnés ci-dessus dans lesquels on fait
réagir du soufre en phase vapeur avec du monoxyde de carbone
présentent généralement un inconvénient à savoir que la
15 pureté du sulfure de carbonyle produit diminue progressive-
ment au cours du temps dans une opération continue et pro-
longée. Ce problème est observé avec plus ou moins d'intensité
selon que la réaction en phase vapeur est effectuée en
présence ou non d'un catalyseur. Toutefois, la diminution
20 dans la pureté du sulfure de carbonyle produit est plus
marquante dans le cas où on effectue la réaction en phase
vapeur en l'absence de catalyseur et à une température
relativement élevée.

De plus, les brevets mentionnés ci-dessus sont muets
25 en ce qui concerne le matériau de construction du réacteur
utilisé. On suppose que la plupart des matériaux de construc-
tion connus ne sont pas complètement satisfaisants du point
de vue de leurs propriétés anti-corrosion pour l'utilisation
en tant que réacteur pour la réaction en phase vapeur de
30 préparation du sulfure de carbonyle. En effet, à température
élevée, le mélange réactionnel contenant essentiellement du
sulfure de carbonyle est hautement corrosif.

Il a été trouvé dans le cadre de l'invention que lorsque
l'on utilise un réacteur dans lequel au moins la paroi interne
35 est réalisée en un alliage spécial nickel-chrome décrit plus

en détail plus loin, dans la réaction en phase vapeur du soufre avec le monoxyde de carbone, la pureté du sulfure de carbonyle produit diminue seulement d'une manière négligeable au cours du temps dans une opération continue et prolongée.

5 Il est connu que l'alliage chrome-nickel préconisé selon l'invention présente une bonne résistance à la corrosion pour des emplois généraux. Toutefois, il est constaté de façon surprenante que cet alliage chrome-nickel, non seulement présente une bonne résistance à la corrosion vis-à-vis

10 du mélange réactionnel pour la réaction en phase vapeur de préparation du sulfure de carbonyle, mais restreint en outre la diminution de pureté du sulfure de carbonyle produit au cours du temps pendant la fabrication.

Selon la présente invention, le procédé de préparation

15 du sulfure de carbonyle par réaction en phase vapeur de monoxyde de carbone et de soufre, dans lequel on maintient un mélange gazeux de soufre et de monoxyde de carbone à des températures élevées, est caractérisé en ce que l'on réalise ladite réaction en phase vapeur dans un réacteur, dans lequel

20 au moins la surface intérieure est constituée d'un alliage comprenant essentiellement, par rapport au poids de l'alliage, de 20 à 60% de chrome, de 40 à 65% de nickel, de 0 à 10% de molybdène, de 0 à 4% de niobium plus tantale et de 0 à 3% de fer.

25 On peut préparer un mélange gazeux de monoxyde de carbone et de soufre, pour alimenter une zone réactionnelle, soit par un procédé dans lequel on réunit et on mélange un courant de monoxyde de carbone et un courant de soufre vapeur, ou bien par un procédé dans lequel on fait barboter du monoxyde de

30 carbone à travers du soufre fondu maintenu à une température comprise entre 300 et 440°C. Lorsque l'on fait barboter le monoxyde de carbone à travers le soufre fondu, on entraîne du soufre fondu par les bulles de monoxyde de carbone, permettant ainsi d'accélérer l'évaporation et de préparer le

35 mélange gazeux souhaité.

Parmi les deux procédés mentionnés ci-dessus, le dernier procédé, dans lequel on fait barboter du monoxyde de carbone à travers du soufre fondu, est préféré pour les raisons suivantes. Premièrement, même lorsque la réaction en phase
5 vapeur du mélange gazeux ainsi préparé est réalisée à une température plus élevée que celle utilisée dans des procédés classiques, c'est-à-dire, réalisée à une température d'environ 500°C à environ 650°C, on obtient du sulfure de
10 carbonyle de pureté élevée. Il est surprenant, lorsque l'on fait barboter du monoxyde de carbone à travers du soufre fondu et que le mélange gazeux résultant est placé dans les conditions réactionnelles mentionnées ci-dessus, que la décomposition thermique du sulfure de carbonyle se produit seulement
15 d'une manière négligeable, permettant ainsi d'obtenir du sulfure de carbonyle présentant une pureté élevée. On suppose que le soufre présent dans le mélange gazeux ainsi préparé est d'une configuration moléculaire spéciale qui n'est pas susceptible de se décomposer thermiquement. Deuxièmement, la
20 proportion de soufre par rapport au monoxyde de carbone présents dans le mélange gazeux ne varie pas d'une manière appréciable, même lorsque le débit en volume du monoxyde de carbone injecté dans le soufre fondu subit des fluctuations. Par conséquent, la proportion de soufre par rapport au monoxyde
25 de carbone peut être facilement maintenue à une valeur constante. De plus, la proportion de soufre par rapport au monoxyde de carbone peut être facilement contrôlée d'une manière simple en faisant varier la température du soufre fondu.

Le rapport molaire du soufre au monoxyde de carbone
30 présents dans le mélange gazeux doit être de préférence d'environ 1,0 ou plus. Par le terme "rapport molaire du soufre au monoxyde de carbone" tel qu'il est utilisé dans la présente description, on veut dire le rapport du nombre
35 d'atomes de soufre au nombre de molécules de monoxyde de carbone. Lorsque le rapport molaire est inférieur à cette

valeur, le produit gazeux de réaction retiré du réacteur contient une quantité notable de monoxyde de carbone n'ayant pas réagi, ce qui donne lieu à une réduction de la pureté du sulfure de carbonyle produit. Dans le cas où le mélange gazeux est préparé en faisant barboter du monoxyde de carbone à travers du soufre fondu, la quantité de soufre évaporée est approximativement en proportion de la quantité de monoxyde de carbone injectée dans le soufre fondu, et, la proportion de soufre par rapport au monoxyde de carbone peut être contrôlée en faisant varier la température du soufre fondu. En général, le rapport molaire du soufre au monoxyde de carbone peut varier dans l'intervalle d'environ 1,0 à 7,0 en faisant varier la température du soufre fondu dans l'intervalle compris entre 300° et 440°C.

Le mélange gazeux de soufre et de monoxyde de carbone est maintenu à une température de réaction dans un réacteur, permettant ainsi de faire réagir le soufre et le monoxyde de carbone l'un avec l'autre. La température de réaction peut être dans l'intervalle d'environ 250 à 650°C. Lorsqu'on utilise un catalyseur (comme par exemple un aluminosilicate ou un sulfure de métal), la température de réaction peut être modérée, par exemple, d'environ 250° à 500°C. Par contre, lorsque l'on n'utilise pas de catalyseur, la température de réaction est de préférence relativement élevée, c'est-à-dire d'environ 400° à 650°C, de manière préférentielle d'environ 500° à 650°C. A une température de réaction qui n'est pas supérieure à environ 250°C, la vitesse de réaction est très lente. Par contre, à des températures de réaction supérieures à 650°C, il se produit une décomposition thermique du sulfure de carbonyle d'une manière considérable, conduisant à des quantités notables de dioxyde de carbone et de sulfure de carbone.

Le temps de réaction, c'est-à-dire, le temps de contact, peut être réglé en fonction de la température de réaction, et habituellement, il est dans l'intervalle d'une demi-seconde

à environ 5 minutes. De préférence, le temps de contact est dans l'intervalle de 3 secondes à vingt secondes. Un temps de contact dépassant cinq minutes provoque la décomposition thermique du sulfure de carbone. La réaction en phase
5 vapeur est réalisée soit à la pression atmosphérique soit à une pression supérieure à la pression atmosphérique.

Le réacteur utilisé dans le procédé selon la présente invention est caractérisé en ce que sa paroi est réalisée en un alliage chrome-nickel présentant la composition
10 suivante, ou sa paroi intérieure est revêtue avec un tel alliage chrome-nickel. L'alliage chrome-nickel comprend essentiellement, par rapport au poids de l'alliage, de 20 à 60% de chrome, de 40 à 65% de nickel, de 0 (inclusivement) à 10% de molybdène, de 0 (inclusivement) à 4% de niobium plus
15 tantale, de 0 (inclusivement) à 3% de fer. L'alliage chrome-nickel comprend de préférence, par rapport au poids de l'alliage, de 45 à 53% de chrome, de 45 à 54% de nickel, de 0 (inclusivement) à 1% de fer. L'alliage chrome-nickel
20 peut contenir des traces d'autres éléments tels que du carbone, du manganèse, du soufre, du titane, du phosphore, du silicium, de l'aluminium et de l'azote. La quantité maximale de chacune de ces traces n'est pas supérieure à 1,0% , de préférence inférieure à 0,5%, par rapport au poids de l'alliage.

25 Les alliages chrome-nickel sont connus en soi et comprennent par exemple ceux représentés dans le tableau I ci-dessous.

Tableau I

Specimen No.	Cr	Ni	C	Mn	Fe	S	Ti	P	Nb	Si	Al	N	Mo
1	48~52	* comp	≤ 0,1	≤ 0,3	≤ 1,0	< 0,02	-	≤ 0,02	1,4~1,7	≤ 0,5	-	≤ 0,16	-
2	48~52	* comp	≤ 0,1	≤ 0,3	≤ 0,3	< 0,02	≤ 0,5	≤ 0,02	-	≤ 1,0	-	≤ 0,3	-
3	47,4	50,89	0,06	0,08	0,89	0,007	0,31	-	-	0,34	-	-	-
4	21,5	61,0	0,05	0,25	2,50	0,007	0,2	-	Nb+Ta 3,65	0,25	0,2	-	9,0

* comp : complément

- Spécimen no.1 : Alliage 50Cr-50Ni (nom commercial "NAR-H50Nb" vendu par International Nickel Co.)
- Specimen no.2 : Alliage 50Cr-50Ni (nom commercial "NAR-H50Ti" vendu par International Nickel Co.)
- Specimen no.3 : (Nom commercial "Inconel 671", vendu par International Nickel Co.)
- Specimen no. 4 : (Nom commercial "Inconel 625", vendu par International Nickel Co.)

L'alliage optimal chrome-nickel comprend essentiellement par rapport au poids de l'alliage, de 46 à 50% de chrome, de 49 à 53% de nickel et de 0 (inclusivement) à 1% de fer. Un exemple typique de l'alliage optimal chrome-nickel est le spécimen no.3 mentionné ci-dessus.

5 La composition mentionnée ci-dessus de l'alliage chrome nickel est critique pour les raisons suivantes. Premièrement, la pureté du sulfure de carbonyle produit est élevée et, dans des conditions réactionnelles préférables, atteint approximativement 98% ou plus. Deuxièmement, une telle pureté élevée du sulfure de carbonyle diminue seulement d'une valeur négligeable au cours du temps dans une opération continue et prolongée. Troisièmement, la résistance à la corrosion au mélange réactionnel gazeux comprenant essentiellement du sulfure de carbonyle est satisfaisante.

10 On n'est pas particulièrement limité dans le choix du type de réacteur. Un type préférable est un réacteur cylindrique disposé verticalement, muni d'un réservoir de soufre fondu à sa partie inférieure. L'épaisseur totale de la paroi du réacteur peut être réalisée en alliage chrome-nickel mentionné ci-dessus, mais, eu égard à son coût, il est préférable de revêtir la paroi intérieure du réacteur avec l'alliage chrome-nickel mentionné ci-dessus. Le revêtement en alliage peut, de préférence, présenter une épaisseur de 1 mm à 5 mm et être formé d'une manière conventionnelle, par exemple, par un procédé de placage. Le matériau de construction pour le réacteur, qui doit être revêtu de l'alliage mentionné ci-dessus, peut être classique pourvu qu'il présente une bonne résistance mécanique.

20 25 30 35 Le produit gazeux de réaction retiré du réacteur contient une quantité notable de soufre gazeux. Un tel produit gazeux de réaction peut être purifié comme suit. On refroidit le produit gazeux de réaction de préférence à une température comprise entre 120° et 150°C, permettant ainsi de condenser et de séparer une partie substantielle

de la vapeur de soufre. Ensuite, le produit gazeux de réaction, qui contient une quantité infime de soufre sous la forme de brouillard, est mis en contact avec du soufre fondu maintenu de préférence à une température comprise
 5 entre 120 et 150°C, permettant ainsi d'éliminer substantiellement le brouillard de soufre du produit gazeux de réaction. Ensuite, le produit gazeux de réaction passe à travers une colonne remplie de matériau de remplissage anti-corrosif, permettant ainsi d'éliminer le soufre restant. Si on le
 10 souhaite, on peut mettre en contact le produit gazeux de réaction avec de l'eau, permettant ainsi d'éliminer complètement le soufre résiduel.

Le produit gazeux de réaction, dont on a récupéré le soufre n'ayant pas réagi, comprend habituellement, en poids,
 15 au moins 97% de sulfure de carbone, moins de 2% de monoxyde de carbone, moins de 0,2% de dioxyde de carbone et moins de 0,2% de sulfure de carbone. Le produit gazeux de réaction d'une telle composition peut être ensuite purifié d'une manière classique si on le souhaite.

20 L'invention est illustrée au moyen des exemples suivants.

Exemple 1

On utilise un réacteur cylindrique disposé verticalement présentant un diamètre intérieur de 5 cm, réalisé en alliage
 25 chrome-nickel, et muni d'un réservoir de soufre fondu à sa partie inférieure. L'alliage chrome-nickel présente la composition suivante :

	<u>% en poids</u>
chrome	47,4
30 nickel	50,89
carbone	0,06
manganèse	0,08
fer	0,89
soufre	0,007
35 titane	0,31
silicium	0,34

On injecte en continu du monoxyde de carbone dans le soufre fondu à un endroit situé 3 cm en dessous de la surface libre du soufre fondu sous un débit de $0,5 \text{ Nm}^3/\text{heure}$ et sous une pression manométrique de $0,2 \text{ kg/cm}^2$. On

5 maintient le soufre fondu à une température d'environ 360°C . Le soufre fondu se trouve à l'état turbulent au voisinage de sa surface libre. La surface libre du soufre fondu est recouverte de bulles formées de fines pellicules de soufre fondu, surface à partir de laquelle sont projetées de

10 minuscules particules de soufre fondu. Le rapport molaire du soufre au monoxyde de carbone présents dans le mélange gazeux formé est de 1,3. Le mélange gazeux est maintenu à une température de 550°C dans une zone de réaction au-

15 dessus du réservoir de soufre fondu, permettant ainsi de faire réagir le soufre et le monoxyde de carbone l'un avec l'autre. La durée de réaction est d'environ huit secondes. Le produit gazeux de réaction est refroidi à température ambiante, permettant ainsi de condenser et récupérer le soufre n'ayant pas réagi.

20 Le produit résultant présente la composition représentée sur le tableau II ci-dessous. L'opération mentionnée ci-dessus pour la préparation du sulfure de carbone est prolongée pendant une période de douze mois. Après six mois de marche en continu et après douze mois de marche en

25 continu, la composition du produit est analysée. Les résultats sont représentés dans le tableau II ci-dessous.

A titre comparatif, on réalise la réaction phase vapeur du soufre avec le monoxyde de carbone en utilisant un réacteur qui est semblable à celui mentionné ci-dessus, et qui est

30 réalisé en Hastelloy C (nom commercial, un alliage comprenant essentiellement, en poids de l'alliage, 57% de nickel, 17% de molybdène, 16,5% de chrome, 4,5% de tungstène et 5% de fer). Les conditions de réaction sont semblables à celles mentionnées ci-dessus. Les résultats sont représentés sur le

35 tableau II, ci-dessous.

Tableau II

		Composition du produit			
		(en % en poids)			
5		COS	CO	CO ₂	CS ₂
Exemple	Immédiatement après	98,0	1,7	0,15	0,15
	6 mois après	97,7	1,9	0,2	0,2
	12 mois après	97,5	2,0	0,3	0,2
10 Exemple compara- tif	Immédiatement après	95,0	4,0	0,5	0,5
	6 mois après	92,9	4,5	1,4	1,2
	12 mois après	89,7	5,5	2,6	2,2

Exemple 2

15 En suivant le procédé semblable à celui mentionné dans l'exemple 1, on réalise la réaction en phase vapeur du soufre avec le monoxyde de carbone dans lequel on utilise séparément des réacteurs fabriqués dans différents alliages, toutes conditions étant sensiblement égales par ailleurs.

20 Les compositions des alliages utilisés en tant que matériau de construction de ces réacteurs sont les suivantes.

Spécimen 1 : 50Cr-50Ni : dénomination commerciale "NAR-H50Nb", le même que le spécimen 1 du tableau I.

25 Spécimen 4 : dénomination commerciale "Inconel 625", le même que le spécimen 4 dans le tableau I.

Spécimen 5 : dénomination commerciale "Inconel", comprenant essentiellement 80% de nickel, 14% de chrome et 6% de fer.

30 Spécimen 6 : Acier inoxydable 18-8.

Spécimen 7 : dénomination commerciale "Monel", comprenant essentiellement 67% de nickel, 30% de cuivre et 1,4% de fer.

35 On montre dans le tableau III ci-dessous la pureté du sulfure de carbonyle résultant, c'est-à-dire, la teneur en sulfure de carbonyle dans le produit dont on a éliminé le

soufre qui n'a pas réagi.

Tableau III

5	Spécimen d'alliage	Teneur en COS (% en poids)		
		immédiate- ment après	15 jours après	30 jours après
	1 (invention)	98,0	98,0	97,9
	4 (invention)	97,5	97,5	97,6
	5 (exemple comparatif)	96,0	95,8	95,5
10	6 (exemple comparatif)	96,0	95,5	90,2
	7 (exemple comparatif)	95,5	90,0	82,5

REVENDEICATIONS

5 1. Procédé pour préparer le sulfure de carbone par réaction en phase vapeur de monoxyde de carbone et de soufre dans lequel on maintient un mélange gazeux de soufre et de monoxyde de carbone à une température élevée, caractérisé en ce que l'on effectue ladite réaction en phase vapeur dans un réacteur dans lequel au moins la surface intérieure est réalisée en un alliage comprenant essentiellement en poids de l'alliage, de 20 à 60% de chrome, de 40 à 65% de nickel, de 0 à 10% de molybdène, de 0 à 4% de niobium plus tantale, et de 0 à 3% de fer.

10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit alliage comprend essentiellement en poids de l'alliage, de 45 à 53% de chrome, de 45 à 54% de nickel, de 0 à 2% de niobium et de 0 à 1% de fer.

15 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit alliage comprend essentiellement en poids de l'alliage, de 46 à 50% de chrome, de 49 à 53% de nickel et de 0 à 1% de fer.

20 4. procédé selon l'une des revendications 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que la réaction en phase vapeur du soufre et du monoxyde de carbone est réalisée à une température d'environ 250°C à environ 650°C pendant une durée d'une demi seconde à cinq minutes.

25 5. Procédé selon l'une des revendications 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que la réaction en phase vapeur du soufre et du monoxyde de carbone est réalisée à une température d'environ 500°C à environ 650°C.

30 6. Procédé selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que le mélange gazeux de soufre et du monoxyde de carbone est préparé en faisant barboter le monoxyde de carbone à travers du soufre fondu maintenu à une température de 300° à 440°C.

35 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le rapport molaire du soufre (exprimé en termes de

soufre atomique), au monoxyde de carbone, tous deux présents dans le mélange gazeux, est dans l'intervalle d'approximativement 1,0/1 à 7,0/1.