

293 656

PATENTE DE INVENCION

B-16



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la fabricacion de disulfuros
orgánicos"

Solicitante:

SOCIETE NATIONALE DES PETROLES DAQUITAINE,
entidad francesa, residente en 16,
Cours Albert 1er, Paris (8e), Francia.

La presente invención se refiere a
un procedimiento para la fabricación de disulfu-
ros orgánicos.

Uno de los procedimientos conocidos
5. para la preparación de disulfuros de alquilos, de

293656



-2-

5. arilos o de arilalquilos consiste en la sulfuración de mercaptanos correspondientes al medio del azufre elemental. La reacción se cataliza entonces por substancias básicas, y particularmente por unas aminas alifáticas. Sin embargo, este método interesante tiene varios inconvenientes que hacen, hasta ahora, su aplicación industrial poco económica.

10. En efecto, la acción del azufre sobre los mercaptanos, según la técnica anterior, dá lugar a mezclas de disulfuros y de polisulfuros orgánicos, no transformándose una parte bastante importante del mercaptano. Se hace siempre preciso recurrir a la destilación para separar el disulfuro buscado: por otra parte, es necesario separar por destilación el hidrógeno sulfurado formado del mercaptano restante. Además, el empleo del azufre elemental sólido impone el trabajo en discontinuo. Cuando se utilizan mercaptanos volátiles, el procedimiento conocido obliga a aplicar una presión suficientemente elevada para mantener estas materias primas en estado líquido.

15.

20.

25. La presente invención constituye un perfeccionamiento que permite utilizar la reacción de sulfuración directa de mercaptanos en disulfuros, por medio de azufre, sin los inconvenientes que quedan indicados. El nuevo procedimiento conduce particularmente a la obtención directa del disulfuro de alquilo, de arilo o de arilalquilo, puro, exento de polisulfuros, sin

30.

293856



-3-

- destilación del producto de la reacción. Otra ventaja importante del procedimiento del invento es la posibilidad que ofrece de trabajar fácilmente en continuo. Además, ya se trate de mercaptanos volátiles o no, las operaciones pueden tener lugar siempre bajo presión atmosférica, si se aplica el nuevo procedimiento. Todas estas ventajas van unidas a un rendimiento más perfecto con relación al procedimiento conocido, pudiendo aproximarse el rendimiento al 100% con relación al mercaptano consumido y ser particularmente de alrededor del 97% contra 80% en la técnica anterior.
5. 10.

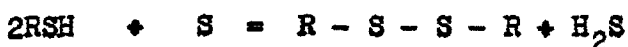
La presente invención consiste en hacer reaccionar un mercaptano con azufre disuelto en un disolvente orgánico de este metaloide.

15.

De este modo, en lugar de ponerse en contacto con azufre sólido como en la técnica anterior, el mercaptano se pone en presencia de una solución de S.

20. Según una forma de ejecución preferente del invento, se emplea, para disolver el azufre, un disulfuro orgánico y más particularmente el disulfuro del mismo radical que el del mercaptano, es decir, precisamente el disulfuro que se desee producir.
- 25.

La reacción:



- tiene lugar en presencia de catalizadores conocidos, particularmente de substancias básicas, pero el valor del nuevo procedimiento consigue
- 30.

29356



-4-

- toda su importancia cuando el catalizador es una amina. Esto resulta del descubrimiento completamente imprevisto, al que han conducido las investigaciones llegando al presente invento, de que
5. la solubilidad del azufre en los disulfuros orgánicos, se aumenta considerablemente mediante la adición de reducidas cantidades de una amina en el disulfuro.
10. Se ha descubierto, por ejemplo, que era posible disolver, en 100 g de dimetilbisulfuro, 150 g de azufre a 20°C, y 250 g a 50°C, si el disulfuro contiene 1% de una amina tal como la trietilamina.
15. Por consiguiente, la forma preferente del invento consiste en hacer reaccionar un mercaptano con una solución concentrada de azufre en una cierta cantidad del mismo disulfuro que se trata de fabricar, conteniendo esta solución una reducida proporción de amina, por ejemplo, de
20. 0,5 a 5%.
25. La reacción puede tener lugar a diferentes temperaturas, sobre todo entre 0° y la temperatura de ebullición del disulfuro, de preferencia entre 50°C y este punto de ebullición.
30. La cantidad de la expresada solución de S en el disulfuro, empleada por kg. de mercaptano es de preferencia tal que el peso de azufre disuelto corresponde a la ecuación de la reacción indicada anteriormente. Sin embargo, en una operación en continuo, la cantidad de la solución de

293656



-5-

azufre puede variar pudiendo aquél de los reactivos que se halla en exceso ser fácilmente reciclado.

5. La amina desempeña un doble papel; sirve para aumentar la solubilidad del azufre en el disulfuro que sirve de medio reaccional y para catalizar la reacción. Su concentración puede variar, como se indica anteriormente, siempre que su proporción con relación al mercaptano sea suficiente para el efecto catalítico, por ejemplo, de 0,04 a 1%, según los pesos moleculares del mercaptano y de la amina.
- 10.

15. El procedimiento según el presente invento, puede aplicarse a la fabricación de disulfuros a partir de diferentes mercaptanos correspondientes, tales como, por ejemplo, metílico, etílico, n-propílico, isopropílico, n-butílico, isobutílico, anílicos, hexílicos, bencílico, etc. Se obtienen así los dimetil-, dietil-, dipropil-, diisopropil-, dibutil-, diisobutil-, diamil-, dihexil-, difenil-, dibencil-, disulfuros etc.
- 20.

25. Entre las aminas, pueden emplearse para aumentar la solubilidad del azufre en el disulfuro, figuran por ejemplo, las aminas alifáticas primarias, secundarias y terciarias, en particular las de los alquilos antes citados, de los alcohol-aminas, particularmente etanol-aminas, aminas aromáticas u otras.

30. Un modo operatorio particularmente ventajoso para la ejecución del nuevo procedimiento

293556



-6-

to, consiste en hacer pasar a contra corriente, en una columna con guarnición o de platillos, el mercaptano a sulfurar y la solución de azufre en el disulfuro.

5. Aún cuando una de las ventajas importantes del invento es la posibilidad de trabajar en caliente a la presión atmosférica con mercaptanos volátiles, como por ejemplo el metilmercaptano que hierve a 6°C , el procedimiento puede sin embargo ejecutarse a presión, particularmente bajo presiones moderadas de 2 a 15 Atm. Una forma de ejecución útil, en el caso de mercaptanos de elevados puntos de ebullición, consiste en mantener en el aparato a reacción una depresión adecuada.
10. El invento vá ilustrado en los ejemplos que vienen a continuación, no limitativos, en los que se emplean las abreviaturas siguientes:
- DMDS - para dimetildisulfuro
Et₃N - para trietilamina
15. EJEMPLO I -
20. Se trabaja en una columna de 10 a 15 platos teóricos. La columna se alimenta en cabeza por una solución de azufre en el dimetildisulfuro conteniendo 170 p.S. para 100 de DMDS.
25. Esta solución contiene en peso 1% de trietilamina. Por la base de la columna se envía metilmercaptano gaseoso. Una vez establecidos los caudales convenientes, se obtiene en la base de la columna dimetildisulfuro saturado de metilmercaptano o sea, alrededor del 20% en peso. En cabeza de la columna
- 30.

293656

-7-



- se evacua el H_2S conteniendo alrededor del 10% en peso de CH_3SH . Esto corresponde a una pérdida del 3% del CH_3SH introducido, debido a la reversibilidad de la reacción de formación del disulfuro. La reacción se efectúa sobre los platillos
5. centrales de la columna donde la temperatura alcanza alrededor de $60^{\circ}C$. En la base de la columna tiene lugar el agotamiento de polisulfuros formados, por reacción de estos últimos sobre el mercaptano con formación de dimetildisulfuro. Los
10. platillos de la parte alta de la columna sirven para el agotamiento del metilmercaptano en el gas, por reacción sobre la solución de polisulfuros.

- En estas condiciones el balance reaccional sobre 1 hora de funcionamiento se presenta del modo siguiente:
- 15.

productos introducidos: 4000 g

- Gas CH_3SH 3000 g, o sea-62,5 moles.
- Solución de polisulfuros:

20. 1000 g que comprenden:
- | | | |
|------------------------|----------|--------|
| DMDS | | 369 g |
| Et ₃ N..... | | 4 g |
| S | 19,6 mol | 627 g |
| | | 1000 g |

25. productos obtenidos: 4000 g
- Gas: 722 g, o sea:
- | | | |
|--------------------------|------------|-------|
| H ₂ S | 19,6 moles | 666 g |
| CH ₃ SH | 1,17 " | 56 g |

293656



- líquido:..... 3277 g, o sea:

| | | | |
|--------------------------|---------|----------------------|--------|
| DMDS | 2209 g, | {introducido | 369 g |
| | | {producto 19,6 moles | 1840 g |
| CH ₃ SH | 22,2 " | | 1064 g |
| Et ₃ N | | | 4 g |

La proporción de transformación molar de CH₃SH en DMDS es de 62,7%.

Siendo el porcentaje de pérdidas en mercaptano con relación al mercaptano transformado de 3%, el rendimiento de la fabricación resulta de un 97%.

5.

EJEMPLO II -

La misma columna vá montada sobre un recipiente que sirve de caldera que se calienta a 110°C, es decir, un punto de ebullición de DMDS. Los tres primeros platillos sirven para la destilación del CH₃SH disuelto en el DMDS, que es así directamente reciclado en la columna. El CH₃SH fresco se introduce por encima del tercer platillo. La parte alta de la columna trabaja en las mismas condiciones. El balance reaccional es entonces el siguiente:

10.

15.

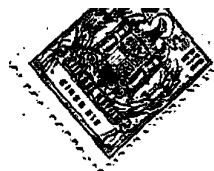
Productos introducidos: 4550 g

- Gaz CH₃SH 3000 g o sea 62,5 moles
- Solución de polisulfuro:

1550g ó sea:

| | |
|-------------------------|---------------------|
| DMDS | 571 g |
| Et ₃ N | 6 g |
| S | 30,4 moles .. 973 g |

293656



-10-

- añade 1 átomo de azufre, y 0.01 mole de tributil-
amina. Se calienta a reflujo durante 1 h 1/2 alre-
dedor, es decir hasta que cesa el desprendimiento
de H₂S. De la dosificación del mercaptano no trans-
5. formado se deduce que el rendimiento en n-dibutil-
disulfuro era de 69,5%.

EJEMPLO VI -

- Haciendo reaccionar 2.1 moles de n-
hexilmercaptano con 1 átomo de azufre y 0.028 mole
10. de trietilamina, como en el ejemplo 6, se obtiene
n-dihexildisulfuro con un rendimiento de 65% .

N O T A

- Descrita suficientemente la natura-
leza del invento, así como la manera de realizarlo
15. en la práctica, debe hacerse constar que las dis-
posiciones anteriormente indicadas son suscepti-
bles de modificaciones de detalle en cuanto no
alteren su principio fundamental. También se ha-
ce constar que el invento corresponde a una Soli-
20. citud de Patente presentada en Francia con fecha
20 de noviembre de 1.962 n^o PV. 916.004 acogién-
dose, por lo tanto, a los beneficios que conceden
los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo
que constituye la esencia del referido invento y
25. por lo que se solicita Patente de Invención por
20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRI-
CACION DE DISULFUROS ORGANICOS;" caracterizándose
por lo siguiente:

- 1^a - Procedimiento para la fabrica-
30. ción de disulfuros orgánicos, por sulfuración

293656



-11-

- de mercaptanos por medio de azufre elemental, caracterizado porque se hace reaccionar el azufre en forma de solución en un disolvente orgánico, en particular en un disulfuro orgánico con un mercaptano.
5. 2ª - Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el disulfuro empleado para la disolución del azufre es el mismo que el que se trata de fabricar.
10. 3ª - Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizado porque al disulfuro se añade una reducida cantidad de amina.
15. 4ª - Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª, 2ª o 3ª, caracterizado porque los referidos mercaptanos son alquílicos y los bisulfuros son dialquílicos.
20. 5ª - Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª, 2ª o 3ª, caracterizado porque los referidos mercaptanos son arílicos y/o arilalquílicos y los disulfuros son diarílicos y/o diaril-alquílicos.
25. 6ª - Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque la fabricación se efectúa en continuo, en una columna recorrida por el mercaptano en contracorriente con la solución de azufre en el disulfuro.
30. 7ª - Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, carac-



terizado porque se realiza a una temperatura que no excede la de ebullición del disulfuro a la presión a la que tiene lugar la fabricación.

5. 8^a - Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 7^a, caracterizado porque se efectúa a la presión atmosférica o bajo una presión más elevada o más baja.
10. 9^a - Procedimiento, según la reivindicación 1^a, caracterizado porque siendo el cuerpo a fabricar el dimetil-disulfuro, se trata metilmercaptano con una solución de 150 a 250% en peso de azufre en dimetildisulfuro, conteniendo alrededor de 1% de alquilamina, a una temperatura de 50° a 110°C a 1 atm. en continuo.
15. 10^a - Procedimiento, según la reivindicación 9^a, caracterizado porque el metilmercaptano se inyecta por la parte baja de una columna de platillos o de guarniciones regada con la referida solución de azufre.
20. 11^a - Procedimiento para la fabricación de disulfuros orgánicos, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria. Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.
- 25.

Madrid,

19 NOV 1903
 SOCIÉTÉ NATIONALE DES PÉTROLIERS
 D'AQUITAINE,

J. GOMEZ MENDO Y MOGEL
 S. P.