



PATENTE DE INVENCION

B-14.

295254

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la fabricación de disulfuros orgánicos"

Solicitante:

SOCIETE NATIONAL DES PETROLES D'AQUITAINE,
entidad francesa, residente en 16,
Cours Albert 1er. PARIS (8^e), Francia.

5.

La invención tiene por objeto un nuevo procedimiento para la fabricación de diferentes disulfuros orgánicos y, más particularmente, disulfuros dialcohólicos y diarílicos.

295254



-2-

- Aún cuando el nuevo procedimiento pueda servir para la preparación de disulfuros de radicales alifáticos de cadena lineal o ramificada, arílicos, cicloalifáticos, etc. muy diversos, conviene especialmente, con ventajas características, a la producción de disulfuros
5. alcoholos, que contienen de 1 a 12 átomos de carbono, y de arilos que encierran de 6 a 12 átomos de carbono.
10. De este modo, se obtienen fácilmente, con ayuda del procedimiento según el invento, por ejemplo, los disulfuros de: dimetilo, dietilo, dipropilo, di-isopropilo, dibutilo (n), di-isobutilos, dihexilos, dioctilos, dinonilos, didecilos, didodecilos, difenilo, ditolilo di-etilfenilo, dixililo, (ditolilbencilo), di-etilbencilo, dinaftilo, etc.
15. Ya se conoce preparar disulfuros orgánicos mediante tratamiento de los mercaptanos correspondientes con azufre; una sulfuración directa tiene también lugar, con eliminación de hidrógeno sulfurado según la reacción:
- $$2\text{RSH} + \text{S} \rightleftharpoons \text{R S S R} + \text{H S} \quad (1)$$
20. En esta preparación conocida, se utilizan, por regla general, como catalizadores, agentes básicos, orgánicos o inorgánicos, en particular bases alcalinas o aminas, Estos agentes conducen a la formación de subproductos irrecuperables y la fabricación dá lugar a un importante consumo de azufre.
- 25.

295254



-3-

- El nuevo procedimiento según el presente invento evita estos inconvenientes; permite producir disulfuros orgánicos con excelentes rendimientos, prácticamente sin subproductos irre recuperables y con un consumo mínimo de azufre. El invento, permite en efecto, la reutilización casi íntegra del azufre del H_2S puesto en libertad por la reacción (1); el mismo azufre sirve así cíclicamente para la sulfuración del mercaptano después de haber sido liberado por oxidación del H_2S formado. Otra ventaja del nuevo procedimiento es poder funcionar convenientemente con mercaptano hasta bastante impuro, conteniendo, por ejemplo, CO_2 , aire, nitrógeno, etc.; en particular, se pueden utilizar las mezclas pobres en mercaptano procedentes, por ejemplo, directamente de las unidades de fabricación de metilmercaptano, antes de toda destilación. El invento permite obtener disulfuros de una pureza superior a alrededor de 98% sin destilación ni purificación ulteriores.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

El nuevo procedimiento según el invento consiste en hacer reaccionar el azufre con uno o varios mercaptanos en presencia de una solución acuosa de una amina en cantidad suficiente para absorber el hidrógeno sulfurado a medida que se vá formando este último.

25.

Así, según el invento, el equilibrio de la reacción (1) se desplaza constantemente hacia la derecha por la eliminación del H_2S median-

30.

295254

-4-



te la amina a la que se combina.

De preferencia, la mezcla reaccional según el invento contiene alrededor de 2 moles de mercaptano con 1 átomo de azufre, por lo menos, mientras que la cantidad preferente de amina es por lo menos del orden de 1 equivalente.

5.

Es muy conveniente emplear un exceso de amina.

10.

Según otra característica del invento, la solución de sulfhidrato de amina formada en el curso de la reacción, se disocia ulteriormente para regenerar por una parte el hidrógeno sulfurado y por otra parte, la amina reutilizándose esta para la sulfuración del mercaptano según la reacción (1). En un ciclo de operaciones económicas el H_2S regenerado se somete a la oxidación, del modo conocido, para liberar el azufre que se emplea en la reacción (1).

15.

20.

De cuanto precede resulta que el invento se efectúa en las mejores condiciones cuando la amina utilizada es suficientemente pesada, es decir, poco volátil y soluble en agua.

25.

Para que la solución acuosa de sulfhidrato de amina pierda lo menos posible de amina durante su calentamiento, a los efectos de la separación del H_2S es preferible utilizar aminas cuyo punto de ebullición es superior a $100^{\circ}C$. Tales aminas se hallan en las diferentes clases: alifáticas, aromáticas o cicloalifáticas.

30.

A título de ejemplos no limitativos

295254



-5-

ciertas aminas, convenientes para el nuevo procedimiento se citan a continuación, con sus puntos de ebullición en °C.

	Hexilamina-n	129-130°
5.	Etil-2 butilamina	125°
	Octilamina-n	175°
	Octilamina-n (secundaria)	164°
	Etil-2 amino-1hexano	167°
	Etileno-diamina	117°
10.	Dietileno-diamina (hidrato)	125-130°
	Dietileno-triamina	208°
	Trietileno-tetramina	266°
	Tetrametileno-diamina	158-160°
	Ciclohexilamina	134°
15:	Piridina	204-250°
	Mono-etanol-amina	171°
	Di-etanol-amina	270°
	Tri-etanol-amina	277° (a 150 mm Hg)
	Iso-propanolamina	160° (a 1 mm Hg)

20.

Una clase particularmente inte-

resente está constituida por las alcanolaminas y especialmente las etanolaminas; aún cuando las etanol-aminas primaria, secundaria y terciaria o sus mezclas puedan resultar convenientes, los resultados más ventajosos se han obtenido sobre todo con la mono-etanol-amina.

25.

El empleo de las aminas, particularmente de las alcanol-aminas, presenta la venta-

295254

-6-



5. ja suplementaria de evitar toda pérdida de mercaptanos en forma de mercaptidos; en efecto, se sabe que en presencia de bases fuertes, como por ejemplo NaOH, se forma mercaptido RSNa, lo cual disminuye el rendimiento. Esta clase de compuesto no se produce con la amina, lo cual permite utilizar un exceso importante de esta última, y facilitar así el desplazamiento cuantitativo del equilibrio (1).
10. El tratamiento del mercaptano por el azufre, según el invento, se efectúa de preferencia a una temperatura comprendida entre 0° y 50°C; a estas temperaturas, se evita la cristalización eventual en el medio reaccional, a la vez que se conserva una velocidad de reacción conveniente. Por otra parte, si no se exceden los 50°C, alrededor, se evitan reacciones parásitas que conducen particularmente a la formación de tiosulfatos. El trabajo a una temperatura moderada presenta la ventaja de aprovechar un coeficiente de solubilidad bastante elevado de H₂S en la solución acuosa de amina.
- 15.
20. Según otra idea eventual del invento, el tratamiento del mercaptano por el azufre puede efectuarse a una presión superior a la atmosférica, por ejemplo de 1 a 15 atm., lo cual permite aumentar la solubilidad del hidrógeno sulfurado en la solución de amina.
- 25.
30. El invento se realiza de preferencia con el empleo de alrededor de 0,75 átomos de azu-



- fre por 2 moles de mercaptano; la proporción de azufre con relación al mercaptano puede variar, sin embargo, entre ciertos límites, por ejemplo, entre 0,5 y 3 átomos gramo de azufre por 2 mo-
- 5: léculas gramo de mercaptano. De igual modo, en lo que afecta a la proporción de amina, puede variar en límites bastante amplios, sobre todo por encima de la proporción correspondiente a un equivalente gramo de amina por 2 moles de mercap-
10. tano; sin embargo, las proporciones prácticas preferibles son aquellas que representan 1 a 2 equivalentes de amina por 2 moles de mercaptano, es decir para 1 mole de H_2S , sobrentendiéndose que $2RSH$ son susceptibles de dar $1H_2S$.
15. La amina utilizada está en solución acuosa cuya concentración puede ser variable según la naturaleza de la amina, la temperatura de la reacción, la naturaleza del mercaptano o mercaptanos y, eventualmente, en función de otras
20. consideraciones prácticas. Estas soluciones acuosas tienen por título, por regla general, 10 a 80% en peso. En el caso de la monoetanol-amina, se obtienen resultados particularmente favorables, con una concentración igual o próximo a 50%.
25. El tratamiento del mercaptano por el azufre puede llevarse a cabo en continuo o en discontinuo y una de las ventajas del presente invento es precisamente hacer fácil el primero de estos modos operatorios.
30. Cuando se trata de mercaptanos bas-

295254-8-



tante ligeros, particularmente del metil-mercaptano, la duración del tratamiento, es decir de la reacción (1) es por regla general del orden de 20 minutos.

5. En el modo de ejecución del invento, un detalle práctico muy ventajoso consiste en introducir el azufre en polvo fino, en el medio reaccional, en forma de una suspensión en la solución de amina empleada.

10. La reacción suministra un medio compuesto de dos fases, acuosa y orgánica, comprendiendo esta última el disulfuro producido. La fase líquida, constituida por la solución de amina que contiene el H_2S combinado, así como una pequeña cantidad de mercaptano disuelto, se destila a los fines de su disociación en H_2S y amina destinados al reciclado. Cuando se calienta la fase acuosa, se obtiene en primer lugar, el mercaptano, en el caso de los mercaptanos ligeros como CH_3SH ; la recuperación de este mercaptano no presenta problema alguno; así, el 95% de CH_3SH disuelto pueden recuperarse por calentamiento a $75^{\circ}C$.

25. Después de la separación de la solución acuosa de la mono-etanol-amina se comprueba que la pérdida en esta última es muy reducido, por ejemplo, del orden de 0,25% por ciclo operativo, teniendo en cuenta pérdidas debidas a las manipulaciones.

30. En cuanto al azufre obtenido, puede

205254



-9-

presentar una pureza de 97% después de un simple "étêtage" del mercaptano disuelto, sin que sea necesaria, por regla general, una destilación.

5. Con objeto de ilustrar el invento, se dan a continuación algunos ejemplos no limitativos.

EJEMPLO 1 -

10. Después de haber puesto en suspensión 1 átomo gramos de azufre (32 g) en 1,5 mole de monoetanol-amina (MEA) en solución acuosa a 50%, se introduce esta suspensión en un reactor energicamente agitado, al mismo tiempo que se le inyectan 2,2 moles de metil-mercaptano. Esta introducción dura 10 minutos, después de lo cual,
15. la mezcla se mantiene en el reactor, enfriado por hielo, durante otros 10 minutos. La mezcla reaccional se decanta entonces. El balance de la operación se presenta como sigue:

20. **PRODUCTOS UTILIZADOS**

1 mole de azufre		32 g
Solución acuosa de (1,5 mole de MEA		91,5 g
MEA a 50 %	(H ₂ O	91,5 g
2,21 moles de CH ₃ SH		106 g
		<hr/>
25.		321 g

205254



-10-

PRODUCTOS OBTENIDOS

	- Fase orgánica	103 g	
	Dimetildisulfuro (DMDS)	90	g
	Dimetiltrisulfuro	2,8	g
5.	Metilmercaptano	10	g
	Hidrógeno sulfurado	0,2	g
		<hr/>	
		103,0	g
	- Fase acuosa	218 g	
	H ₂ O	91,5	g
10.	MEA	91,5	g
	H ₂ S	33	g
	CH ₃ SH	2	g
		<hr/>	
		321 g	218 g

15. La proporción de transformación molar de CH₃SH en DMDS es de 86,5 %.

El metil-mercaptano excedente se recicla en una nueva operación; el rendimiento, teniendo en cuenta este reciclado, es de 97,7%.

EJEMPLO 2 -

20. La misma operación que en el Ejemplo 1, con la dietanolamina (DEA) se ha aplicado con:

	S	1 átomo gramo
25.	DEA	1,2 mole en solución acuosa a 50%
	CH ₃ SH	2,3 moles

Se obtiene en estas condiciones, un rendimiento de 87%.

205254

-11-

EJEMPLO 3 -

Se efectúa una operación en continuo en una columna de vidrio de $\phi = 3,4$ cm, altura 110 cm. La parte alta de la columna se agita para garantizar un contacto eficaz entre las dos fases reaccionales.

5.

Condiciones operatorias

Tiempos de contacto 45 minutos

Proporciones de MEA 1,73 mole para 1 S

10.

Proporciones de S 0,846 at.g S para 1 mole CH_3SH

Temperatura ambiente ...

Los reactivos: CH_3SH gaseosos y suspensión de azufre en la solución acuosa de MEA se introducen por la parte baja de la columna. El líquido obtenido en cabeza de columna se filtra y luego se decanta. En la parte inferior de la columna, un serpentín mantiene la temperatura a 20°C , por circulación de agua.

15.

20.

El balance final sobre el mercaptano introducido es:

25.

CH_3SH introducido	1780 g o sea	37,1 moles
CH_3SH recuperado - a la salida del aparato	(5,2 g)	0,108 "
-en la fase orgánica (228g)		4,75 "
-en la fase acuosa (55g)		1,145 "
CH_3SH transformado en dimetildisulfuro		30,4 "
en dimetiltrisulfuro		0,206 "
		<hr/>
		36,609 "

295254

-12-



Pérdidas en CH_3SH 37,1 - 36,6 = 0,5 mole

O sea 1,3 % de la cantidad utilizada.

Estas cifras conducen a una proporción

de transformación del CH_3SH en DMDS .. 82,5 %

5.

Rendimiento teniendo en cuenta la recu

peración del CH_3SH 99,4 %

EJEMPLO 4 -

10. En una solución acuosa de mono-etanol
amina (MEA) a 50 se pone en suspensión 1 átomo
de azufre por 2 moles de MEA. A la suspensión
obtenida se añaden lentamente en 20 minutos,
2,1 moles de n-butilmercaptano, con agitación
continua. La mezcla se agita durante 1 hora más
a la temperatura ambiente. Después de decanta-
ción de las dos fases formadas en el Ejemplo 1,
15. se halla una proporción de transformación del
70% del n-butilmercaptano en di-n butildisul-
furo.

EJEMPLO 5 -

20. Se repite la operación del Ejemplo
4 con n-hexilmercaptano en lugar de n-butil-
mercaptano. La proporción de transformación en
di-hexildisulfuro es de 53%.

EJEMPLO 6 -

25. En el modo operatorio del Ejemplo
2, la dietanolamina se reemplaza por la trieta-
nolamina. El rendimiento en dietildisulfuro es
entonces de 76%.

295254

-13-

EJEMPLO 7 -

5. Las operaciones del Ejemplo 4 se repiten con una solución de dietileno-triamina a razón de 0,75 mole (es decir, 2,25 equivalentes amina) por átomo de azufre en lugar de la mono-etanolamina. El di-butildisulfuro se obtiene en las mismas condiciones que en el Ejemplo 4.

EJEMPLO 8 -

10. Reemplazando las 37,1 moles de metil-mercaptano por el mismo número de moles de etil-mercaptano, se reproducen las operaciones del Ejemplo 2 con una suspensión acuosa al 40% de hexilamina en lugar de la mono-etanolamina. La proporción de amina es de 1,5 mole por mole de mercaptano, o sean 55,6 moles en total (5650 g).
- 15.

La hexilamina utilizada es una mezcla de isómeros que hierven entre 124° y 130°C.

20. La proporción de transformación del etilmercaptano en di-etildisulfuro $C_2H_5SSC_2H_5$ es de 81 % y el rendimiento, teniendo en cuenta el mercaptano recuperado, es de 98 %.

EJEMPLO 9 -

25. Se añaden en 15 minutos, con agitación, 2,4 moles de tiofenol C_6H_5SH a una suspensión de 1 átomo de azufre en una solución acuosa a 50 % de mono-etanolamina, que contiene 2 moles de esta amina. La agitación continúa todavía durante 15 minutos después del final de

295254

-14-



5. la adición. El difenildisulfuro $C_6H_5SSC_6H_5$ obtenido se extrae con éter del medio reaccional. El rendimiento en disulfuro es de 83% con relación al azufre empleado y este resultado se confirma por la dosificación del H_2S hallado en la fase acuosa. La proporción de transformación del mercaptano es de 69,5%.

N O T A

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se
15. hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Francia con fecha 14 de enero de 1.963 N^o PV. 921.352 accogiéndose, por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y
20. siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE DISULFUROS ORGANICOS"; caracterizándose por lo siguiente:
25. 1^o - Procedimiento para la fabricación de disulfuros orgánicos, particularmente dialcohílicos y diarílicos, caracterizado porque se hace reaccionar azufre con uno o varios mercaptanos en presencia de una solución acuosa de
30. una amina en cantidad suficiente para absorber

295254



-15-

el hidrógeno sulfurado que se forma en el curso de la reacción.

5. 2^a - Procedimiento, según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la amina utilizada tiene un punto de ebullición superior a 100°C.
10. 3^a - Procedimiento, según la reivindicación 2^a, caracterizado porque la amina es una alcanolamina, particularmente una etanolamina.
15. 4^a - Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 3^a, caracterizado porque el azufre se emplea a razón de 0,5 a 3 átomos y de preferencia, alrededor de 0,75 por 2 moles de mercaptano.
20. 5^a - Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 4^a, caracterizado porque la proporción de amina es de 1 a 2 equivalentes para 2 moles de mercaptano.
25. 6^a - Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 caracterizado porque la concentración de la amina en su solución acuosa es de 10 a 80%, y, de preferencia, alrededor de 50%.
30. 7^a - Procedimiento, según la reivindicación 1^a, caracterizado porque se efectúa en continuo o en discontinuo, empleándose el azufre en forma de una suspensión en la solución acuosa de amina.
- 8^a - Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 7^a, carac-

295254



-16-

5. terizado porque después de tratamiento del mercaptano por el azufre y la amina, la fase orgánica formada se separa de la fase acuosa y esta última se somete a una destilación para separar el H_2S absorbido de la solución acuosa de la amina.

10. 9^a - Procedimiento, según la reivindicación 8^a, caracterizado porque la solución acuosa de amina que queda después de la citada destilación, se recicla, con el mercaptano, en el aparato donde ha tenido lugar el tratamiento.

15. 10^a - Procedimiento, según la reivindicación 8^a, caracterizado porque el hidrógeno sulfurado, separado de la amina, se oxida, de modo que vuelva a poner en libertad el azufre que se vuelve a utilizar en un nuevo tratamiento del mercaptano.

20. 11^a - Procedimiento para la fabricación de disulfuros orgánicos, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13 ENE 1964

SOCIÉTÉ NATIONAL DES PÉTROLES
D'AQUITAINE,

J. GOMEZ ACEBO Y MODER