

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 613 231**

51 Int. Cl.:

**C07C 319/24** (2006.01)

**C07C 319/28** (2006.01)

**C07C 321/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.08.2013 PCT/FR2013/051974**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.03.2014 WO2014033399**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.08.2013 E 13762191 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.12.2016 EP 2890674**

54 Título: **Preparación de disulfuros simétricos y disimétricos por destilación reactiva de mezclas de disulfuros**

30 Prioridad:

**30.08.2012 FR 1258110**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**23.05.2017**

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)  
420, rue d'Estienne d'Orves  
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**FREMY, GEORGES**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 613 231 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Preparación de disulfuros simétricos y disimétricos por destilación reactiva de mezclas de disulfuros

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de disulfuros de dialquilo, simétricos o disimétricos, por destilación reactiva de mezclas de disulfuros orgánicos (tales como los DSO (aceites de disulfuro) o "DiSulfide Oils" en inglés). Los DSO son mezclas de disulfuros que proceden, por ejemplo, de los campos de extracción de gas o de petróleo.

Más precisamente, la presente invención se refiere al campo de los disulfuros de dialquilo, en particular de los disulfuros simétricos, y más particularmente del disulfuro de dimetilo y del disulfuro de dietilo.

10 En lo que sigue de la presente exposición, se entiende por disulfuros y polisulfuros de dialquilo los compuestos de la fórmula general (1):



en la que:

- 15 • R y R', idénticos o diferentes, representan, cada uno independientemente uno de otro, un radical hidrocarbonado, lineal o ramificado, que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 8 átomos de carbono, y eventualmente una o más insaturaciones en forma de dobles y/o triples enlaces;
- n representa un número entero comprendido entre 2 y 8, preferiblemente entre 2 y 6, más preferiblemente entre 2 y 4, con los límites incluidos.

Los disulfuros de dialquilo se representan por lo tanto por la fórmula general (1) en la que n es igual a 2. Los polisulfuros de dialquilo se representan por la fórmula general (1) en la que n es estrictamente superior a 2.

20 Los disulfuros y polisulfuros de dialquilo de la fórmula (1) se dice que son simétricos cuando los radicales R y R' son idénticos y se dice que son disimétricos cuando R y R' son diferentes. Por "idénticos" se entiende con el mismo número de átomos de carbono, y en la misma configuración estereoquímica. En el marco de la presente invención, se prefieren los disulfuros de dialquilo de la fórmula (1) (donde n = 2) anterior, para los cuales R y R', idénticos o diferentes, representan una cadena hidrocarbonada, lineal o ramificada, que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 8 átomos de carbono y que está saturada (radical alquilo).

Entre los radicales alquilo que pueden formar los radicales R y R', se prefieren los radicales que tienen de 1 a 8 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo, los radicales metilo, etilo, *n*-propilo, *iso*-propilo, *n*-butilo, *iso*-butilo, *terc*-butilo, *n*-pentilo, *neo*-pentilo y *n*-hexilo.

30 En el contexto de la presente invención, se prefieren los disulfuros de dialquilo seleccionados entre disulfuro de dimetilo (o dimetilsulfuro o DMDS), disulfuro de dietilo (o dietildisulfuro o DEDES), disulfuro de dipropilo (o dipropildisulfuro o DPDS), disulfuro de dibutilo (o dibutildisulfuro o DBDS), disulfuro de dipentilo (o disulfuro de diamilo), disulfuro de dihexilo, los homólogos trisulfuros (n = 3), los homólogos tetrasulfuros (n = 4), los homólogos pentasulfuros (n = 5), los homólogos hexasulfuros (n = 6), de estos disulfuros, así como sus mezclas, entendiéndose que los radicales propilo y butilo se pueden presentar en forma lineal o ramificada, por ejemplo, *n*-propilo, *iso*-propilo, *n*-butilo, *iso*-butilo, *sec*-butilo y *terc*-butilo, *n*-pentilo, *sec*-pentilo, *neo*-pentilo, y otros.

40 Entre los disulfuros de dialquilo, el disulfuro de dimetilo (dimetildisulfuro, DMDS) es un compuesto muy utilizado hoy en día en muchos campos de la industria, por ejemplo, industrias químicas, industrias petroquímicas, en agroquímica, en la industria de la construcción, y otras. El DMDS se utiliza especialmente como agente de sulfuración de catalizadores de hidrot ratamiento de cargas de petróleo o como aditivo de carga para el craqueo a vapor.

Con respecto a otros productos utilizados en estas aplicaciones tales como los *tertio*-alquilpolisulfuros comerciales, el disulfuro de dimetilo (DMDS) tiene muchas ventajas, especialmente un alto contenido de azufre (68%) y productos de degradación no coquizantes (CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S). Además, en estas aplicaciones, el DMDS lleva a rendimientos generalmente superiores a otros productos tales como los *tertio*-alquilpolisulfuros.

45 Entre los métodos de síntesis del disulfuro de dimetilo, un método particularmente eficaz y económico es la oxidación del metilmercaptano por el azufre según la reacción:



50 Esta reacción es catalizada por agentes básicos orgánicos o inorgánicos, homogéneos o heterogéneos. Esta ruta es particularmente económica si se considera que se produce a la vez el H<sub>2</sub>S y que este último puede ser utilizado para realizar la síntesis del mercaptano de metilo por reacción con el metanol según la siguiente reacción:



Existen otras rutas de síntesis del disulfuro de dimetilo (DMDS) descritas en la técnica anterior tales como la oxidación del mercaptano de metilo por agua oxigenada o por el oxígeno del aire.

- 5 Se ha encontrado ahora otra ruta para la producción de DMDS, y más generalmente de disulfuros de dialquilo simétricos o disimétricos, y esta otra ruta de síntesis presenta una ventaja económica al menos equivalente a la que aporta el procedimiento de oxidación del mercaptano de metilo por el azufre, y presenta además la gran ventaja de permitir una valorización muy interesante de los DSO.

- 10 Los DSO (aceites de disulfuro, "DiSulfide Oils" en inglés) son mezclas de disulfuros orgánicos producidos durante el tratamiento de los mercaptanos contenidos en las fracciones de petróleo o de gas licuadas por procedimientos de tipo "Merox" (véase, por ejemplo, Catal. Review - Sci Eng, 35(4), (1993), 571-609).

- 15 Estos DSO son generalmente y la mayoría de las veces eliminados, destruidos, almacenados, según diversas técnicas, en el mismo sitio de producción, especialmente en los sitios de gases, por ejemplo, en las unidades de recuperación de azufre. Una de las técnicas de destrucción de los DSO utilizada normalmente es la que se basa en la reacción de Claus, que permite la eliminación conjunta del sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ) contenido también en el gas natural crudo.

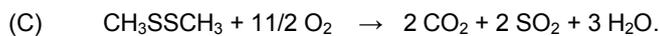
La reacción de Claus se puede escribir según la siguiente reacción (A):



siendo preparado el dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) por oxidación de una parte del  $\text{H}_2\text{S}$ , según la siguiente reacción (B):



y también por tratamiento oxidante de los DSO según la siguiente reacción (C), donde los DSO están ejemplificados por el DMDS:



- 25 El problema es que las reacciones (A) y (B) se realizan en ausencia de oxígeno, mientras que la reacción (C) necesita un exceso de oxígeno con respecto a la estequiometría para ser completa, debido a que la presencia de compuestos carbonados sin quemar en la reacción de Claus ocasiona serios problemas de calidad del azufre obtenido por esta reacción. La cantidad de DSO, que es posible, por tanto, tratar conjuntamente con la incineración de  $\text{H}_2\text{S}$  es muy limitada y con frecuencia es inferior a la cantidad producida diariamente en el sitio de gas en cuestión.

- 30 La solicitud de patente FR 2 875 236 A describe muy bien los problemas que se encuentran con esta técnica de eliminación y sus variantes. Esta solicitud propone también otro método de destrucción basado en la hidrogenólisis completa de estos disulfuros en hidrocarburos y  $\text{H}_2\text{S}$ , y después incineración de este último en una unidad Claus.

- 35 Con el fin de valorizar en lugar de destruir los DSO, la solicitud internacional WO 2005/11175 propone utilizar estos productos como inhibidores de formación de coque en los hornos de craqueo de hidrocarburos. En efecto, es conocido por los expertos en la técnica que la adición de compuestos de azufre (como por ejemplo el DMDS) en las cargas de hidrocarburos permite reducir en gran medida la formación de coque en los tubos de los craqueadores a vapor, por ejemplo.

- 40 Sin embargo, como se menciona en la solicitud de patente internacional WO 2001/96499, los DSO se forman por oxidación de las sales de sodio de los mercaptanos a eliminar y contienen, por lo tanto, trazas de sodio en cantidad significativa. Esto tiene como consecuencia la imposibilidad de una utilización directa, sin tratamiento previo, en los hornos de craqueo ya que la presencia de sodio modifica la metalurgia de los tubos de craqueo. Por otra parte, la utilización de los DSO en otra aplicación, tal como la sulfuración de los catalizadores de hidrotreatmento de las fracciones de petróleo, se ve igualmente comprometida porque como es sabido el sodio es un veneno de estos catalizadores.

- 45 La valorización directa de estos DSO como intermedios de síntesis se ve igualmente obstaculizada esta vez, por el hecho de que estos DSO son mezclas de disulfuros y no moléculas químicamente puras, tales como el disulfuro de dimetilo o el disulfuro de dietilo, tomados aisladamente. Por ejemplo, un DSO resultante del tratamiento de un gas de petróleo licuado (GPL) contiene disulfuro de dimetilo, disulfuro de dietilo, y una cantidad importante de disulfuro de etilmetilo.

- 50 Otros procedimientos se refieren más específicamente a los disulfuros simétricos y disimétricos. Así, la patente US 2 521 870 divulga un procedimiento que permite preparar disulfuros disimétricos a partir de una mezcla de al menos dos disulfuros simétricos diferentes ("desproporcionación"), por calentamiento, en presencia de sales de sodio. Igualmente se conoce por la patente US 2 557 312 la preparación de los disulfuros simétricos a partir de disulfuros

disimétricos ("reproporción") a partir de una mezcla de al menos dos disulfuros disimétricos, por calentamiento, en presencia de una alcanolamina y de un sulfuro de metal alcalino.

5 Por otra parte, una solución evidente para los expertos en la técnica que deseen producir disulfuros de dialquilo puros, simétricos y no mezclados, a partir de los DSO, consistiría en separar los diferentes disulfuros de dialquilo por una destilación en función de los puntos de ebullición. Sin embargo, esta técnica no permitiría valorizar los disulfuros de dialquilo disimétricos en disulfuros de dialquilo simétricos, tales como el disulfuro de etilmetilo presente en los DSO procedentes de GPL, siendo a veces este mismo disulfuro disimétrico el compuesto mayoritario.

10 Ocurre lo mismo para los DSO más complejos (mezclas complejas de disulfuros de dialquilo procedentes de condensados, por ejemplo) en los que están presentes disulfuros que tienen grupos alquilo de rangos inferiores, tales como los grupos alquilo  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$  o incluso de rangos superiores. En estos DSO, los disulfuros simétricos pueden estar en cantidades relativamente pequeñas con respecto a los disulfuros disimétricos en vista de las diferentes combinaciones posibles ( $C_1/C_2$ ,  $C_1/C_3$ ,  $C_1/C_4$ ,  $C_2/C_3$ , ...) y la posibilidad de isómeros estructurales a partir del rango  $C_3$  (isopropilo/*n*-propilo).

15 De este modo, además del primer objetivo de proponer una variante particularmente económica del procedimiento de preparación específico de DMDS, otro objetivo de la presente invención es proponer, de manera más general un procedimiento de valorización de los DSO. Todavía, otro objetivo de la presente invención consiste en recuperar y producir de manera ventajosa disulfuros de dialquilo puros, no mezclados, simétricos o disimétricos, con un rendimiento mejorado, incluso máximo. Todavía aparecerán otros objetivos en la exposición de la invención que sigue.

20 Se ha descubierto ahora que es posible alcanzar estos objetivos, al menos en parte, incluso en su totalidad, gracias al procedimiento de la presente invención.

25 Así, y según un primer aspecto, la invención se refiere a un procedimiento de preparación de disulfuros de dialquilo simétricos o disimétricos implicando al menos un DSO en una reacción catalítica básica y eventualmente fotoquímica, con extracción conjunta, preferiblemente de forma continua, del disulfuro o disulfuros simétricos y/o disimétricos que se desea obtener.

Más precisamente, el procedimiento de la invención se refiere a un procedimiento de preparación de disulfuros de dialquilo simétricos o disimétricos, y dicho procedimiento comprende al menos las siguientes etapas:

a) introducción en un reactor de al menos una mezcla de al menos dos disulfuros orgánicos de la fórmula general (1):  $RS_n-R'$ , en la que:

- 30
- R y R', idénticos o diferentes, representan, cada uno independientemente uno de otro, un radical hidrocarbonado, lineal o ramificado, que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 8 átomos de carbono, y eventualmente una o más insaturaciones en forma de dobles y/o triples enlaces; y
  - n representa 2,

35 b) realización de una reacción catalítica básica y eventualmente fotoquímica, a lo largo de la cual los compuestos de la fórmula (1) se transforman por reproporción y por desproporción en una mezcla de disulfuros de dialquilo simétricos y/o disimétricos,

c) extracción, preferiblemente de forma continua, del disulfuro o disulfuros de dialquilo simétricos y/o disimétricos deseados,

40 siendo dicho catalizador, un catalizador sobre soporte sólido impregnado de al menos un óxido alcalino, alcalinotérreo, o de un óxido metálico, siendo seleccionado dicho soporte sólido entre alúmina, sílice, zeolitas, carbones, carbones activos, arcillas, zircones, dióxido de titanio, resinas poliméricas de intercambio iónico, preferiblemente de intercambio de aniones débilmente o fuertemente básicas.

Se debe entender que dicho catalizador básico permite catalizar a la vez las reacciones de desproporción y las reacciones de reproporción.

45 Como catalizador básico sólido apropiado para una catálisis básica heterogénea, es posible utilizar los catalizadores cuyo soporte sólido está impregnado de al menos un óxido alcalino, alcalinotérreo o un óxido metálico, tales como por ejemplo  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ , y otros, y sus mezclas. Entre los soportes sólidos, se puede citar por ejemplo Amberlyst® A21 de Dow Chemicals.

50 Un catalizador totalmente adecuado para el procedimiento de la invención según el modo de catálisis básica heterogénea es el óxido de sodio ( $Na_2O$ ) con soporte de alúmina, y comercializado por la compañía Axens con el nombre de CM2-5.

Según una variante, la reacción catalítica del procedimiento de la presente invención, puede ser una reacción fotoquímica. Se debe entender igualmente que esta reacción fotoquímica permite catalizar a la vez las reacciones de desproporción y las reacciones de reproporción.

5 Generalmente se utiliza en este caso una fuente de radiación comprendida en la gama de los ultravioleta, entre aproximadamente 260 nm y aproximadamente 350 nm. Una lámpara particularmente adecuada para la reacción de catálisis fotoquímica del procedimiento de la presente invención es una lámpara ultravioleta de longitud de onda 265 nm, que permite una fotólisis directa y rápida de los disulfuros, incluso sin la ayuda de fotoiniciadores que generan reacciones generalmente más lentas.

10 La reacción catalítica del procedimiento de la invención puede combinar una catálisis básica, con catalizador sobre soporte y una catálisis fotoquímica. La reacción de catálisis básica y eventualmente fotoquímica (etapa b)) se puede llevar a cabo a cualquier temperatura apropiada y puede ser adecuada según los conocimientos de los expertos en la técnica. Por ejemplo, las temperaturas adecuadas para llevar a cabo la reacción según el procedimiento de la presente invención pueden estar comprendidas entre aproximadamente -10°C a +300°C, preferiblemente entre +20°C y +200°C.

15 La presión de reacción puede variar también en grandes proporciones, especialmente según la temperatura de reacción, los reactivos y los productos deseados, y puede variar de 1 mbar (alto vacío) a varias decenas de bares, por ejemplo, de 10 mbar (vacío ligero) a alrededor de 3 bares. Según un modo de realización preferido, el procedimiento de la presente invención se lleva a cabo a presión atmosférica bajo un ligero vacío o bajo alto vacío.

20 El procedimiento según la invención permite obtener así, a partir de mezclas de disulfuros simétricos y/o disimétricos, tales como por ejemplo los presentes en los DSO, de una manera sencilla, rápida y con buenos rendimientos, disulfuros simétricos y/o disimétricos de alta pureza.

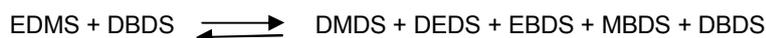
25 En el medio de reacción, y después de llevar a cabo la reacción catalítica, los disulfuros simétricos y/o disimétricos formados son los productos de la reproporción y de la desproporción de los disulfuros de partida, y en consecuencia dicho medio de reacción contiene, además de los productos de partida, otros disulfuros simétricos y/o disimétricos.

El siguiente esquema ilustra una de las posibles reacciones, en la cual un disulfuro disimétrico lleva a dos disulfuros simétricos (reproporción) y viceversa (desproporción), según la siguiente reacción (D):



30 Esta reacción es una reacción en equilibrio, y el equilibrio se puede desplazar por extracción, preferiblemente de forma continua, del producto o de los productos que se quieren obtener.

Volviendo al esquema anterior, otro ejemplo consiste en utilizar una mezcla de EMDS (disulfuro disimétrico) y de disulfuro de dibutilo (DBDS, disulfuro simétrico). Según el procedimiento de la invención, el esquema de reacción se puede escribir así:



35 esquema en el que EBDS es el disulfuro de etilo y de butilo, MBDS es el disulfuro de metilo y de butilo y DBDS es el disulfuro de dibutilo. Este ejemplo muestra que, a partir de una mezcla de dos disulfuros, es posible obtener otros cuatro disulfuros.

40 La Figura 1 es una representación esquemática de los disulfuros que se pueden formar en el reactor DR (que ilustra una columna de destilación reactiva), a partir de una mezcla de tres disulfuros (dos disulfuros simétricos y un disulfuro disimétrico), en los cuales los símbolos ■, ●, y ▲ representa cada uno un radical alquilo seleccionado entre R y R' definidos anteriormente. Las reacciones de desproporción y de reproporción catalíticas y eventualmente fotoquímicas descritas antes son todas reacciones en equilibrio, y el disulfuro o disulfuros simétricos o disimétricos de interés se pueden extraer fácilmente del medio de reacción, teniendo esto el efecto bien conocido de desplazar el equilibrio de la reacción.

45 La extracción (etapa c)) del disulfuro o disulfuros simétricos o disimétricos de interés se puede realizar por cualquier método, o cualquier combinación de métodos conocidos por los expertos en la técnica, entre los que se pueden citar, por ejemplo, el trasiego, la destilación, siendo preferidos estos dos procedimientos, por separado o en combinación. Por lo tanto, y según un modo de realización muy particularmente preferido, el procedimiento de la presente invención se puede llevar a cabo en una columna de tipo columna de destilación, que comprende el catalizador básico y/o que está provista de un equipo que permite la fotocatalisis.

50 De este modo, el reactor de desproporción y de reproporción permite al mismo tiempo la extracción del disulfuro o disulfuros simétricos o disimétricos de interés por simple destilación. Por lo tanto, al estar en equilibrio las reacciones como se ha indicado antes, la caldera de destilación o la base de la columna se enriquece

progresivamente en el disulfuro menos volátil (por ejemplo, DEDS, en la reacción (D) anterior), mientras que la cabecera de destilación se enriquece en el disulfuro más volátil (DMDS en la reacción (D) anterior).

- 5 El método de destilación es un método bien conocido por los expertos en la técnica y se puede llevar a cabo en una columna de destilación, en lotes o de forma continua. Es preferible efectuar la extracción del producto o productos deseados en una columna de destilación, por ejemplo, en las condiciones descritas en la patente US 2 557 312, según la naturaleza de los disulfuros o mezclas de disulfuros presentes, así como según la naturaleza de los productos que se desea obtener. La operación de destilación se puede así llevar a cabo a presión atmosférica, preferiblemente con un vacío ligero o alto, de manera que se eviten las temperaturas de destilación superiores a aproximadamente 200°C.
- 10 Típicamente, el procedimiento de la presente invención comprende una etapa de reacción catalítica de desproporciónación y/o de reproporciónación, junto con una etapa de extracción, preferiblemente por destilación, del producto o de los productos de reacción deseados, que permite desplazar el equilibrio de dicha reacción catalítica. Este procedimiento se puede definir por lo tanto como una "destilación reactiva" de disulfuro o disulfuros de dialquilo
- 15 Según un modo de realización preferido del procedimiento de la invención, la mezcla de disulfuros, por ejemplo, una mezcla de DSO después del tratamiento por catálisis básica y eventualmente catálisis fotoquímica, se destila con el fin de desplazar el equilibrio representado en las reacciones anteriores hacia la derecha, y a medida que se realiza el trasiego del disulfuro o los disulfuros de dialquilo simétricos o disimétricos más ligeros, quedan el disulfuro o disulfuros de dialquilo simétricos más pesados en la caldera o en la base de la columna.
- 20 En el modo de destilación reactiva expuesto anteriormente, el producto o los productos más ligeros, extraídos en forma gaseosa, se licúan, según los métodos clásicos conocidos por los expertos en la técnica, por ejemplo, por enfriamiento.
- 25 Los compuestos más pesados que quedan en la caldera se pueden separar también mediante el aumento de la temperatura y/o la disminución de la presión, para continuar la separación de dichos compuestos. El compuesto más pesado que queda en la caldera se obtiene así en forma pura contrariamente a lo que se obtendría realizando los procedimientos descritos en la técnica anterior.
- 30 El procedimiento de la presente invención se puede llevar a cabo en lotes o de forma continua. Se prefiere realizar el procedimiento de la invención en lotes cuando es el caso de tratar un lote de mezclas de disulfuros que se pueden cargar de una vez en el reactor, y se prefiere llevar a cabo el procedimiento de la invención de forma continua cuando el reactor se alimenta de forma continua con un flujo de mezcla de disulfuros procedentes de un sitio de extracción que genera tales mezclas, por ejemplo las mezclas de disulfuros (DSO) producidas durante el tratamiento de los mercaptanos contenidos en las fracciones de petróleo o de gases licuados por los procedimientos de tipo "Merox".
- 35 Es posible llevar a cabo ante todo la reacción catalítica (básica y eventualmente fotoquímica, como se ha indicado antes) y después la extracción del disulfuro o disulfuros simétricos o disimétricos de interés, o bien combinar la reacción catalítica (básica y eventualmente fotoquímica, como se ha indicado antes) y la extracción del disulfuro o disulfuros simétricos o disimétricos de interés, siendo esta variante particularmente preferida. En este caso el procedimiento de la invención se realiza en una columna denominada de "destilación reactiva" combinando las reacciones de reproporciónación y/o de desproporciónación, así como la extracción por destilación del disulfuro o disulfuros simétricos o disimétricos de interés.
- 40 En un modo de realización muy particularmente adecuado del procedimiento de la presente invención, la destilación reactiva se lleva a cabo de forma continua, lo que ofrece la ventaja de obtener disulfuros de dialquilo, por ejemplo, disulfuros de dialquilo simétricos, por ejemplo, el DMDS, puros (puesto que ya se han destilado), y directamente utilizables.
- 45 Otra ventaja del procedimiento de la presente invención reside en el hecho de que los disulfuros de dialquilo así obtenidos directamente por destilación reactiva de DSO están libres de las impurezas, minerales y orgánicas, presentes en los DSO.
- Gracias al procedimiento de la presente invención, los rendimientos en disulfuros de dialquilo puros obtenidos, son superiores a los que se habrían obtenido con una destilación simple de los DSO, permitiendo dicho procedimiento de la invención transformar la gran mayoría, incluso la totalidad de los disulfuros disimétricos, en disulfuros simétricos.
- 50 Según una variante ventajosa del procedimiento según la presente invención, la reacción catalítica se puede llevar a cabo directamente en la columna de destilación. Un modo de realización de esta variante preferida comprende un lecho de catalizador básico integrado en la columna de destilación.
- 55 El procedimiento de la presente invención es muy particularmente adecuado para la preparación de disulfuros de dialquilo simétricos "puros" a partir de DSO, pero se puede aplicar igualmente a la preparación de disulfuros de dialquilo disimétricos "puros" a partir de DSO, realizando una destilación específica, por desplazamiento de la

estequiometría (trasiego/extracción del disulfuro o disulfuros simétricos o disimétricos de interés), con un equipo adecuado.

5 Así, la presente invención proporciona un procedimiento muy particularmente adecuado para la valorización de los DSO por destilación reactiva para llevar, en una etapa de destilación reactiva, a uno o más disulfuros de dialquilo, simétricos y/o disimétricos, puros y directamente utilizables, sin necesitar la operación de purificación suplementaria.

10 Según un aspecto muy particularmente preferido de la presente invención, el procedimiento descrito anteriormente permite, a modo de ejemplo no limitativo, la preparación de disulfuro de dimetilo (DMDS), más precisamente el procedimiento de la presente invención se refiere a la síntesis de DMDS por destilación reactiva, a partir de un DSO, siendo realizada la destilación a presión atmosférica, siendo la temperatura de la caldera de aproximadamente 110°C-150°C, por ejemplo 130°C. El DMDS se trasiega después en la cabecera de la columna en su punto de ebullición que es 109°C a presión atmosférica.

15 Según otro aspecto, el procedimiento de la presente invención permite la preparación de disulfuro de dietilo, más precisamente el procedimiento de la presente invención se refiere a la síntesis de DEEDS por destilación reactiva a partir de un DSO, siendo realizada la destilación a presión atmosférica, siendo la temperatura de la caldera de aproximadamente 160-180°C, por ejemplo 170°C. El DEEDS se trasiega después a su vez en la cabecera de la columna en su punto de ebullición que es 154°C a presión atmosférica.

Se comprenderá mejor la invención con los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1 (comparativo)

20 Se tienen 152 g de mezcla de disulfuros que contienen 89,4 g de DMDS (disulfuro de dimetilo), 55,1 g de EMDS (disulfuro de etilmetilo) y 7,5 g de DEEDS (disulfuro de dietilo).

La destilación de esta mezcla, en ausencia de catálisis básica o fotoquímica, lleva a recuperar 88,5 g de DMDS, o sea el 99% de la cantidad inicialmente presente.

Ejemplo 2

25 Se tienen 152 g de la mezcla del ejemplo 1 a la que se añade el 2% de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 50% en peso. El conjunto se somete a una destilación reactiva según la presente invención.

Se trasiega de forma continua el DMDS de la cabecera de la columna que es licuado por enfriamiento según los métodos clásicos conocidos por los expertos en la técnica. La cantidad de DMDS recuperada después de la destilación es de 98,3 g y representa el 110% de la cantidad inicialmente presente.

Ejemplo 3

30 Se tienen 321,5 g de otro DSO, mezcla relativamente pobre en DMDS inicialmente (DMDS 5% en peso, EMDS 34,5% y DEEDS 60,5%). Expresado en peso, esta mezcla contiene, por lo tanto, 16,1 g de DMDS, 110,9 g de EMDS y 194,5 g de DEEDS. Se efectúa la destilación reactiva según la presente invención en presencia de 50 g de una alúmina dopada con 3% de Na<sub>2</sub>O (catalizador CM 2-5 de la compañía Axens).

35 La cantidad de DMDS recuperada después de la destilación es de 63 g y representa un 390% de la cantidad inicialmente presente.

El análisis del contenido de la caldera muestra que contiene 255,2 g de DEEDS y 3,3 g de EMDS. Por lo tanto, la tasa de conversión del EMDS (disimétrico) es del 97%.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de disulfuros de dialquilo simétricos o disimétricos, comprendiendo dicho procedimiento al menos las siguientes etapas:
- 5 a) introducción en un reactor de al menos una mezcla de al menos dos disulfuros orgánicos de la fórmula general (1):  $RS_n-R'$ , en la que:
- R y R', idénticos o diferentes, representan, cada uno independientemente uno de otro, un radical hidrocarbonado, lineal o ramificado, que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 8 átomos de carbono, y eventualmente una o más insaturaciones en forma de dobles y/o triples enlaces; y
  - n representa 2,
- 10 b) realización de una reacción catalítica básica y eventualmente fotoquímica, a lo largo de la cual los compuestos de la fórmula (1) se transforman por reproporciónación y por desproporciónación en una mezcla de disulfuros de dialquilo simétricos y/o disimétricos,
- 15 c) extracción, preferiblemente de forma continua, del disulfuro o disulfuros de dialquilo simétricos y/o disimétricos deseados, siendo dicho catalizador básico, un catalizador sobre soporte sólido impregnado de al menos un óxido alcalino, alcalinotérreo, o de un óxido metálico, siendo seleccionado dicho soporte sólido entre alúmina, sílice, zeolitas, carbones, carbones activos, arcillas, zircones, dióxido de titanio, resinas poliméricas de intercambio iónico, preferiblemente de intercambio de aniones, débilmente o fuertemente básicas.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el catalizador básico es el óxido de sodio ( $Na_2O$ ) con soporte de alúmina.
- 20 3. El procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, que combina una catálisis básica y una catálisis fotoquímica.
4. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el fotocatalizador es un fotocatalizador de radiación comprendida entre aproximadamente 260 nm y aproximadamente 350 nm.
- 25 5. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual la etapa b) se realiza a una temperatura comprendida entre aproximadamente  $-10^{\circ}C$  a  $+300^{\circ}C$ , preferiblemente entre  $+20^{\circ}C$  y  $+200^{\circ}C$ .
6. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual la etapa c) de extracción comprende la retirada o la destilación o una combinación de estas dos técnicas.
7. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se realiza en una columna de tipo columna de destilación que comprende el catalizador básico y/o que está provista de un equipo que permite la fotocatalisis.
- 30 8. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se realiza en lotes o de forma continua, preferiblemente de forma continua.
9. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, para la preparación de disulfuro de dimetilo.
- 35 10. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, para la preparación de disulfuro de dietilo.

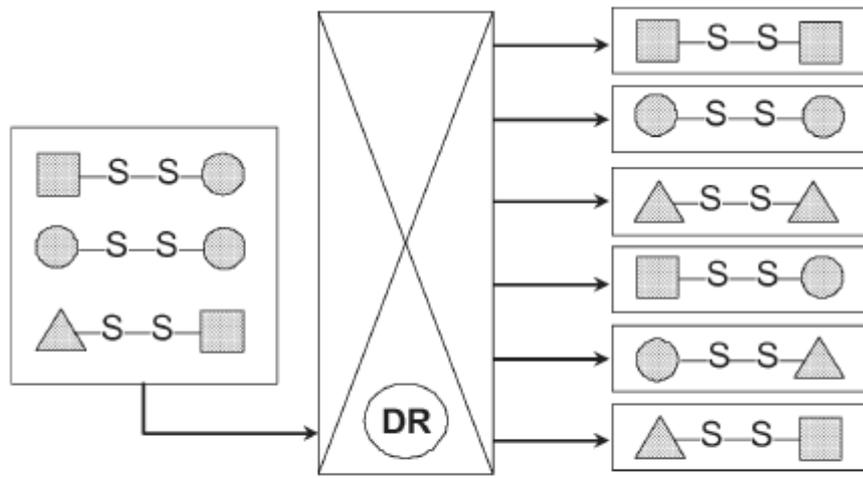


Figura 1