

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
PARIS
—

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 579 203

②1 N° d'enregistrement national :

85 04393

⑤1 Int Cl⁴ : C 07 C 149/12; B 08 B 9/02; F 17 D 5/00 //
E 21 B 37/00.

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 25 mars 1985.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOP I « Brevets » n° 39 du 26 septembre 1986.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *Société anonyme dite : SOCIETE NA-
TIONALE ELF AQUITAINE (PRODUCTION)*. — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Yves Labat et Guy Desgrandchamps.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Armand Kohn.

⑤4 Procédé de dégradation de polysulfures alkyliques en polysulfures de rang inférieur en soufre.

⑤7 Le polysulfure est chauffé avec une substance capable de
dissoudre du soufre élémentaire. Après refroidissement, le
polysulfure, réduit à un nombre d'atomes S inférieur, est
séparé de ladite substance qui peut être récupérée.

Une application importante consiste à ramener à l'état de
diméthyl-disulfure le solvant utilisé pour la dissolution du
soufre déposé dans des conduites, notamment celles de gaz
naturel.

FR 2 579 203 - A1

L'invention concerne un procédé pour la dégradation de polysulfures dialkylés en leurs homologues de rang inférieur en soufre. En d'autres termes, le procédé suivant l'invention consiste à réduire un polysulfure dialkylé, de façon à abaisser le nombre d'atomes de S dans la molécule de celui-ci. L'invention comprend également l'application de ce procédé à la dissolution du soufre déposé sur les parois de conduites servant au transport de gaz renfermant cet élément ; elle est particulièrement utile dans l'exploitation de puits de gaz naturel hypersulfuré. L'invention comprend alors la régénération du solvant ayant servi à la dissolution du soufre déposé, ou susceptible de se déposer, sur les parois.

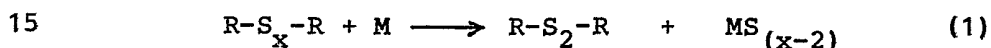
Dans certaines opérations industrielles, on assiste à la formation de polysulfures de dialkyles de rang en soufre pouvant dépasser largement 2, notamment 3 à 8, alors qu'on a besoin de disulfure. Tel est, par exemple, le cas dans un procédé connu, pour l'élimination des dépôts de soufre dans les conduits de gaz naturel, où le disulfure de diméthyle est employé pour la dissolution du soufre déposé. Un tel procédé est décrit dans les brevets américains n° 3 846 311 et 4 239 630. D'après ces documents, en présence d'une amine le disulfure de diméthyle présente un très fort pouvoir solvant vis-à-vis du soufre élémentaire. La solubilité du soufre est non seulement de nature physique, mais aussi, du fait de la présence de catalyseur et de la température élevée, à laquelle s'opère la dissolution dans les puits et tubages de production de gaz naturel, en majeure partie de nature chimique. En effet il y a formation de polysulfures de diméthyle, $R-S_x-R$, x pouvant varier surtout entre 3 et 8.

Or il est nécessaire de régénérer le solvant pour pouvoir le recycler. Un simple traitement thermique ne permettrait de régénérer que la part de pouvoir solvant correspondant au soufre dissous physiquement. Si l'on désire

régénérer la majeure partie du pouvoir solvant initial, il faut soumettre le solvant chargé en soufre à une régénération chimique. Le procédé correspondant fait partie de la présente invention qui permet de ramener les polysulfures formés à l'état de disulfure, ou du moins de composés voisins de celui-ci, permettant ainsi de réutiliser toujours le solvant initial.

Le nouveau procédé suivant l'invention est caractérisé en ce que l'on chauffe un ou plusieurs polysulfures dialkyls avec une substance capable de dissoudre du S élémentaire, et l'on sépare ensuite, après refroidissement, cette substance du polysulfure réduit.

La première phase du procédé peut être schématisée de la façon suivante :



M désignant la substance susceptible de se combiner avec du soufre libre, qui est généralement, comme on le sait, à l'état de S_8 .

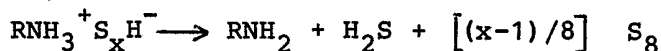
L'invention résulte de la constatation que la réaction (1) est réalisable avec toute substance M, capable de se combiner au soufre libre, à condition que la température soit suffisamment élevée, en général de 50 à 150°C, et de préférence de 70 à 130°C. Cette substance M doit être maintenue au contact du ou des polysulfures pendant un temps assez long pour rétrograder le polysulfure en disulfure ; ce temps dépend naturellement de la nature de la substance M et de la température, mais il est généralement de l'ordre de 1 à 6h ; dans des opérations industrielles on a intérêt à opérer à une température telle que la rétrogradation soit terminée au bout de 1 à 3 h.

Des substances susceptibles de dissoudre du soufre élémentaire sont connues dans l'art : ce sont en particulier des bases alcalines, alcalino-terreuses et ammoniacales, des sulfhydrates, des sulfites alcalins, ainsi que des amines, etc., comme indiqué par exemple dans les brevets

américains n° 3 331 657, 3 489 677, 3 545 916 ou 4 033 410. Etant donné que, dans les polysulfures dialkyliques, la liaison entre les atomes de soufre et le reste de la molécule est assez forte, il est inattendu que des composés
 5 comme la soude, l'ammoniaque, les amines et leurs thiodérivés soient capables d'arracher des atomes de S aux édifices de polysulfures ; or, on constate pourtant que ce phénomène, selon la réaction (1), se produit tout de même si la température est suffisamment élevée.

10 En définitive, parmi les nombreuses substances M, pouvant être employées selon l'invention, comptent les composés tels que soude, potasse, chaux, ammoniaque, sulfures, sulfites et sulfhydrates de sodium, potassium, calcium, NH₄ ou des différentes amines. De même conviennent des mer-
 15 captides alcalins. Les composés ammoniacaux et amines sont des substances M préférées. A titre d'exemple non limitatif, on peut citer les amines telles que éthylamine, propylamine, éthylènediamine, diéthylamine, triéthylamine, dipropylami-
 20 nés, butylamines, propylènediamine, pyridine, pyroline, pi-
 péridine, etc.

Un des avantages des amines et des composés ammoniacaux réside en ce que ces réactifs peuvent être régénérés, après usage, pour être réutilisés. En effet, la combinaison MS_(x-2), formée pendant le chauffage de M avec le
 25 polysulfure, peut être dissociée par chauffage, pour libérer du S d'une part et l'amine ou le composé ammoniacal, de l'autre, suivant le schéma



R étant H ou un alkyle correspondant à une amine, en parti-
 30 culier une de celles qui figurent plus haut.

En général cette récupération peut être effectuée par chauffage à une température de l'ordre de 100 à 150°C selon la nature des composants.

L'invention est applicable à des polysulfures de
 35 différents alkyles, notamment en C₁ à C₁₈, pouvant comporter

des rangs en soufre (x) très variés et le plus souvent de 3 à 8. L'application très intéressante, pour le décrassage des conduits de gaz naturel, signalée plus haut, porte surtout sur le diméthyl disulfure CH_3SSCH_3 qui, après persulfuration en $\text{CH}_3\text{S}_x\text{CH}_3$ avec $x = 5$ à 7 , est rétrogradé par le procédé de l'invention en le disulfure ou du moins à un polysulfure dont le x se situe entre 2 et 3. Ce dernier peut être avantageusement réutilisé pour la dissolution du soufre.

10 Etant donné que la réaction (1) implique un certain rapport stoechiométrique entre la substance M et le soufre S_x du polysulfure traité, les proportions pondérales des substances M employées suivant l'invention, doivent être conformes à cette réaction (1).

15 L'invention est illustrée par les exemples non limitatifs qui suivent.

EXEMPLE 1

Emploi de NaOH

Dans un réacteur équipé d'un agitateur et d'un thermostat, on introduit 80 g de polysulfures $\text{CH}_3\text{S}_x\text{CH}_3$ dont la moyenne de x est de 6,5 ; on y ajoute 120 g d'une solution aqueuse de soude à 35%. On a ainsi 1,05 mole NaOH pour 0,34 mole de polysulfure.

Le tout est maintenu à 80°C sous agitation pendant 1 heure. 25 Après refroidissement à la température ambiante, on décante la phase organique de 30 g, dont la composition moyenne est



On voit que la soude a éliminé 4,4 atomes de S en faisant rétrograder le polysulfure à l'état d'un composé très voisin du diméthylsulfure. 30

L'obtention de ce dernier s'est donc effectuée avec un rendement de $0,3 : 0,34 = 0,88$, soit 88%.

EXEMPLE 2

Utilisation d'un mercaptide

35 Le mode opératoire est le même qu'à l'exemple 1,

mais la soude est remplacée par une solution aqueuse de méthyl thiolate de sodium CH_3SNa ; cette solution a été obtenue par l'absorption de méthyl mercaptan dans une solution de soude à 35%.

- 5 Pour la même quantité de 80 g $\text{CH}_3\text{S}_{6,5}\text{CH}_3$, soit 0,34 mole, on a employé 0,6 mole de CH_3SNa .

Après chauffage et décantation, on obtient 50 g de phase organique de composition moyenne $\text{CH}_3\text{S}_{2,12}\text{CH}_3$, soit 0,51 mole. Comme dans l'exemple précédent, on a ramené le polysulfure

- 10 à une composition très voisine du diméthyl disulfure ; le rendement d'obtention de ce dernier est

$$0,51 : (0,34 + \frac{0,60}{2}) = 0,797 \text{ soit } 79,7 \%$$

- Le traitement au méthyl thiolate de sodium présente l'avantage de produire du diméthyl disulfure dans les conditions
15 de la réaction ; il peut donc constituer un moyen d'apporter l'appoint de solvant par l'utilisation du mercaptide qui conduit à la formation de diméthyl disulfure frais, tout en faisant dégrader le polysulfure.

EXEMPLE 3

- 20 Emploi du sulfite de sodium

On fait réagir 80 g, soit 0,34 mole, du même mélange de polysulfures à $x = 6,5$, comme dans les exemples précédents, avec 274 g d'une solution aqueuse à 35% de SO_3Na_2 (0,76 mole) à 80°C pendant 2 heures.

- 25 Après refroidissement à la température ambiante et décantation, on trouve 46 g de polysulfure $\text{CH}_3\text{S}_{3,3}\text{CH}_3$, soit 0,34 mole.

On peut voir que le rendement en ce dernier polysulfure réduit ressort à 100% par rapport au polysulfure de départ.

- 30 Bien que, dans cette opération, la dégradation de x ne soit que de 6,5 à 3,3, il est possible de la pousser plus loin, en employant davantage de sulfite, notamment 1 mole.

EXEMPLE 4

Emploi du sulfure d'ammonium

- 35 Dans les conditions de l'exemple 1, on fait réagir

un mélange de 80 g des mêmes polysulfures à $x = 6,5$, soit 0,34 mole, avec une solution aqueuse de 0,3 mole de sulfure d'ammonium. Cette solution a été obtenue par l'action de H_2S sur une solution ammoniacale.

- 5 Après la réaction, refroidissement et décantation, la phase organique de 42 g est constituée par du $CH_3S_{3,5}CH_3$ (0,295 mole).

Le rendement en polysulfure dégradé en $S_{3,5}$ ressort à
 $0,295 : 0,34 = 0,867$, soit 86,7%.

- 10 On peut dégrader jusqu'aux environs de S_2 en employant environ 0,45 mole de $(NH_4)_2S$ pour 0,34 mole de polysulfure initial.

EXEMPLE 5

Emploi du sulfure d'ammonium à température plus élevée.

- 15 L'exemple 4 est répété, mais la température est de $110^\circ C$ et la durée de la réaction 1 heure.

On obtient alors 33 g de composition moyenne $CH_3S_{2,7}CH_3$, soit 0,28 mole.

- Le rendement d'obtention de ce produit est de $0,28 : 0,34 = 82\%$. On voit qu'en réglant convenablement la proportion de réactifs, la température et la durée de chauffage, on peut rétrograder le polysulfure à tout degré voulu.

EXEMPLE 6

Application de l'éthylamine

- 25 On fait réagir à $70^\circ C$, en réacteur fermé, sous agitation, pendant 3 h, 80 g de polysulfure diméthyle $CH_3S_{6,5}CH_3$, soit 0,34 mole, avec 100 ml de solution aqueuse de 0,5 mole d'éthylamine.

- Après refroidissement et décantation, on recueille 36 g
 30 de polysulfure de diméthyle $CH_3S_{3,5}CH_3$ (0,25 mole). Cela correspond à un rendement de $0,25 : 0,34 = 75\%$.

La rétrogradation peut être poussée jusqu'aux environs de S_2 avec 0,7 mole d'éthylamine pendant 4 heures.

- L'amine est récupérée par chauffage du résidu, séparé du
 35 polysulfure, à une température de 120° à $150^\circ C$.

EXEMPLE 7Emploi de l'éthylène diamine

Les opérations de l'exemple 6 sont répétées avec de l'éthylène diamine à la place de l'éthylamine.

- 5 Le produit dégradé correspond à la composition moyenne $\text{CH}_3\text{S}_{2,2}\text{CH}_3$.

EXEMPLE 8Régénération d'un polysulfure ayant dissous du soufre physiquement

- 10 On dissout 3,2 g de soufre (0,1 mole) dans 100 g de polysulfure de diméthyle $\text{CH}_3\text{-S}_{6,5}\text{-CH}_3$ (soit 0,43 mole). La solution obtenue est mise à réagir avec 250 ml d'une solution aqueuse de sulfure d'ammonium préparée par l'introduction de l' H_2S dans 250 ml d'une solution d'ammoniaque
- 15 2N. Après réaction à 80°C , sous agitation pendant 1 heure, refroidissement et décantation, on récupère 42 g d'une phase organique constituée par du $\text{CH}_3\text{-S}_{2,5}\text{-CH}_3$ (0,38 mole). Cette phase organique ne renferme plus de soufre dissous physiquement.
- 20 Le rendement en polysulfure dégradé en $\text{S}_{2,5}$ ressort à $0,38 : 0,43 = 0,88$ soit 88%.

Revendications

1. Procédé de dégradation de polysulfures de dialkyls en polysulfures de rang en soufre inférieur, caractérisé en ce que le polysulfure à dégrader est chauffé avec une substance capable de dissoudre du soufre élémentaire, et
5 qu'après refroidissement le polysulfure dégradé est séparé du milieu réactionnel.
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la substance utilisée est une base alcaline, alcalino-terreuse ou ammoniacale.
- 10 3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la substance employée est un sulfure, sulfhydrate ou sulfite de métal alcalin, d'ammonium ou d'une amine.
4. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la substance employée est une amine.
- 15 5. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la substance employée est un mercaptide de métal alcalin.
6. Procédé suivant une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la dégradation du polysulfure a lieu
20 à une température de 50 à 150°C et de préférence entre 70 et 130°C pendant 1 à 6 heures et plus particulièrement en 1 à 3 heures.
7. Procédé suivant la revendication 1, dans laquelle la substance utilisée est une amine ou un composé d'ammo-
25 nium, caractérisé en ce que cette substance est récupérée par chauffage à une température d'environ 100 à 150°C pour être réutilisée.
8. Application du procédé suivant une des revendications précédentes à la réduction d'un mélange de polysul-
30 fures $\text{CH}_3\text{S}_x\text{CH}_3$, dans laquelle x moyen est d'environ 3 à 8, en disulfure de diméthyle.
9. Application du procédé, suivant une des revendications précédentes, à la régénération d'un mélange de polysulfures dialkyls renfermant du soufre dissous physique-
35 ment.

10. Application du procédé suivant une des revendications précédentes à la dissolution du soufre déposé dans des conduites, au moyen de diméthyl-disulfure, avec réutilisation de ce dernier lorsqu'il s'est polysulfuré.