



N° 890.056

Classif. Internat.: B01J/C07C/C106

Mis en lecture le: 24-02-1982

Le Ministre des Affaires Économiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;

Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;

Vu le procès-verbal dressé le 24 août 1981 à 14 h. 20

au Service de la Propriété industrielle;

ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite : PHILLIPS PETROLEUM COMPANY,
Fifth and Keeler, Bartlesville, Oklahoma (États-Unis
d'Amérique),

repr. par les Bureaux Vander Haeghen à Bruxelles,

un brevet d'invention pour: Système catalytique au cobalt soluble pour
l'oxydation de mercaptans en disulfures,

qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet
déposée aux États-Unis d'Amérique le 26 août 1980, .
n° 181.518 au nom de G.D. MacDonell et D.H. Kubicek dont
elle est l'ayant cause;

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et
périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit
de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention
(mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui
de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 24 février 1982

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE:

Le Directeur

000058

US-30025-BE
B 74 718 RD

DESCRIPTION

jointe à une demande de

BREVET BELGE

déposée par la société dite

PHILLIPS PETROLEUM COMPANY

ayant pour objet: Système catalytique au cobalt soluble
pour l'oxydation de mercaptans en di-
sulfures

Qualification proposée: BREVET d'INVENTION

Priorité d'une demande de brevet déposée aux Etats-Unis
d'Amérique le 26 août 1980 sous le n° 181 518 au nom de

G.D. MacDonell et J.H. Kubicek

890055

B 74.718

RD/AG

- 2 -

L'invention concerne un système catalytique soluble pour la transformation de mercaptans en disulfures. Elle concerne plus particulièrement un système catalytique soluble, constitué d'un sel du cobalt d'un acide carboxylique, d'un hydroxyde d'un métal alcalin ou alcalino-terreux et d'un alcanol et qui convient pour la transformation de mercaptans ou thiols en disulfures correspondants.

Le procédé selon l'invention pour la transformation d'un mercaptan en disulfure correspondant consiste à oxyder le mercaptan choisi en présence d'un système catalytique formé essentiellement d'un sel du cobalt d'un acide carboxylique, d'un hydroxyde d'un métal alcalin ou alcalino-terreux et d'un alcanol, et dans lequel système le mercaptan est soluble, à l'aide d'oxygène ou d'un mélange gazeux contenant de l'oxygène en disulfure correspondant.

Les disulfures organiques trouvent de nombreuses applications, qui vont de la préparation d'insecticides, d'herbicides et de produits repoussant les animaux rongeurs aux additifs pour graisses et carburants pour les moteurs diesel.

La préparation de ces disulfures se fait de manière connue à partir des thiols (mercaptans).

D'après le brevet des Etats-Unis d'Amérique 3.565.959, la transformation de mercaptans en disulfures se fait par l'oxygène dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium en présence d'un catalyseur soluble dans les bases aqueuses tel que la phtalocyanine de cobalt. Pour l'obtention d'un catalyseur homogène, il est cependant nécessaire de le chauffer à l'ébullition afin de le rendre soluble dans la solution alcaline aqueuse.

Le procédé du brevet américain 2.574.884 consiste à oxyder des tertio-alcoyl-mercaptans en disulfures par l'oxygène en présence d'un catalyseur insoluble tel qu'un oxyde de chrome, de vanadium ou de fer.

Quant au brevet américain 2.517.934, il concerne la synthèse de disulfures par circulation d'un mélange liquide d'un mercaptan, du disulfure déjà formé et d'oxygène dissous à travers un lit fixe d'un catalyseur constitué de chlorure cuivrique avec extraction continue du disulfure produit.

Chacun de ces procédés connus possède certains désavantages.

C'est ainsi que le procédé du brevet 3.565.959 exige la présence d'eau pour solubiliser le catalyseur et cette présence en réduit l'efficacité du fait que beaucoup de mercaptans, tels que l'éthyl-, le propyl- et le butyl-mercaptan, sont très peu miscibles à l'eau. Les autres procédés mettent en oeuvre des catalyseurs

890055

- 4 -

hétérogènes, qui nécessitent des manipulations supplémentaires et avec lesquels il est difficile d'assurer un contact réactif-catalyseur efficace dans un autoclave au contenu maintenu en agitation.

Il a été trouvé à présent que des disulfures peuvent être préparés de manière avantageuse par oxydation de mercaptans (thiols) par l'oxygène ou un mélange gazeux comprenant de l'oxygène, si l'on emploie un système catalytique selon l'invention, qui a l'avantage de permettre la séparation du disulfure formé par un lavage ou une distillation, c'est-à-dire sans nécessiter une opération de filtration ou autre intermédiaire, et qui possède en outre une efficacité (activité catalytique) accrue. D'autres avantages ressortent de la description ci-après.

Le système catalytique selon l'invention est soluble de manière homogène dans le milieu réactionnel sans devoir être porté à l'ébullition. Il est facile à incorporer dans les proportions voulues au mélange réactionnel de départ et il peut être séparé du mélange réactionnel formé par une opération simple telle qu'une distillation.

Conformément à l'invention, un disulfure peut être obtenu par oxydation d'un mercaptan par l'oxygène ou un mélange gazeux comprenant de l'oxygène en présence d'un système catalytique soluble de manière homogène dans le milieu réactionnel, qui est essentiellement constitué de :

830058

- 5 -

- 1) un sel du cobalt d'un acide carboxylique,
- 2) un hydroxyde d'un métal alcalin ou alcalino-terreux,
- 3) un alcool.

Les thiols (mercaptans) pouvant être mis en oeuvre dans le procédé selon l'invention sont les composés de la formule RSH, dans laquelle le symbole R peut représenter un radical alcoyle ou un groupe cyclo-alcoyle ou aryle en C₁ à C₂₀, qui peut en outre comporter des groupes fonctionnels tels que des groupes oxhydryle, éther, ester, etc. A titre d'exemples de composés répondant à la définition ci-dessus, on peut citer le méthane-thiol, l'éthane-thiol, le propane-1 thiol, le propane-2 thiol (isopropyl-mercaptan), le butane-1 thiol, le butane-2 thiol, le méthyl-2 propane-2 thiol, l'hexane-1 thiol, le dodécane-1 thiol, l'eicosane-1 thiol, le cyclohexane-thiol, le benzène-thiol, le méthyl-4 benzène-thiol, l'acide mercapto-3 propionique, l'acide mercapto-4 butyrique, le mercapto-acétate de méthyle, le mercapto-3 propionate de méthyle, le mercapto-3 butyrate de méthyle, le mercapto-2 éthanol, le mercapto-4 butanol, l'éther mercapto-éthyl-2 méthylique, l'éther mercapto-éthyl-2 éthylique, etc.

Les sels du cobalt seuls constituent déjà des catalyseurs efficaces, mais il s'est avéré que leur efficacité est encore accrue par leur emploi en présence d'un hydroxyde d'un métal alcalin ou alcalino-terreux, en particulier si le sel et l'hydroxyde sont dissous dans un alcool.

Comme hydroxydes de métaux alcalins et alcalino-terreux, on peut employer d'une manière générale les hydroxydes des métaux des groupes IA et IIA du Tableau périodique des Eléments. Sont préférés l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium. La proportion d'hydroxyde est choisie entre environ 0,01 et 10 % en poids; elle est de préférence de l'ordre de 0,1 à 5 % en poids par rapport au mercaptan à transformer.

Comme alcanols conviennent les alcools liquides en C_1 à C_6 , dont le point d'ébullition est inférieur à celui du disulfure à préparer afin de faciliter leur élimination subséquente par distillation; peuvent être mentionnés l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'alcool butylique et l'alcool hexylique, dont l'alcool méthylique est particulièrement préféré. La proportion de l'alcool doit être suffisante pour assurer la dissolution de l'hydroxyde de métal employé. Des solvants inertes tels que des hydrocarbures peuvent être utilisés en tant que co-solvants, mais l'emploi de ceux-ci n'est généralement pas indispensable.

Comme carboxylates de cobalt, on emploie des composés de la formule $(R_1COO)_2Co$, dans laquelle le symbole R_1 représente un radical alcoyle, cyclo-alcoyle ou aryle en C_1 à C_{20} , tels qu'entre autres l'acétate de cobalt, le propionate de cobalt, l'éthyl-2 hexanoate de cobalt, le dodécanoate de cobalt, l'eicosanoate de cobalt, le napténate de cobalt, le cyclohexane-carboxylate de

cobalt et le benzoate de cobalt.

La proportion du sel de cobalt peut varier entre environ 0,001 et environ 1 % en poids; elle se situe de préférence entre 0,005 et 0,1 % du poids du mercaptan à transformer.

La réaction d'oxydation peut être réalisée entre environ 15 et 100°C; la gamme préférée va de 21 à 55°C. La pression peut varier de la pression normale à environ 70 kg/cm²; elle est de préférence comprise entre 7 et 35 kg/cm².

Comme agent oxydant, on peut utiliser l'oxygène ou un mélange gazeux contenant de l'oxygène dans un ou plusieurs autres produits gazeux comme l'air; celui-ci peut être introduit dans la phase liquide ou gazeuse du milieu réactionnel.

La réaction peut être réalisée en continu ou en discontinu dans n'importe quel réacteur adéquat, le choix du réacteur et des conditions réactionnelles non spécifiées ci-dessus étant du domaine d'un spécialiste de réactions du genre considéré.

Les exemples ci-après servent à illustrer l'invention.

EXEMPLE 1

Cet exemple est un exemple de comparaison pour illustrer les conditions réactionnelles et les rendements d'une préparation d'un disulfure à partir du mercaptan correspondant en présence d'un système catalytique hétérogène.

090056

- 8 -

Un réacteur en acier inoxydable de 300 millilitres, équipé d'un agitateur, d'un thermo-couple, d'un régulateur de la contre-pression, d'un tube d'introduction pour les produits gazeux, d'un dispositif de chauffage électrique et d'un serpentín de refroidissement, est chargé de 2 g d'hydroxyde de sodium dissous dans 6 g d'eau, de 0,4 g de catalyseur HDS-2 (un catalyseur d'hydro-désulfuration au molybdate de cobalt sur de l'alumine de la firme American Cyanamid), de 36 g d'alcool isopropylique et de 80,9 g (1,062 mole) d'isopropyl-mercaptan.

Après la fermeture du réacteur, l'agitateur est mis en marche et le contenu est chauffé progressivement jusqu'à 54°C, de l'azote étant introduit jusqu'à la pression de 15,4 kg/cm². De l'oxygène est ajouté (1,75 kg/cm²) et cette proportion est maintenue pendant l'essai, la température étant maintenue entre 54 et 57°C en chauffant ou en refroidissant suivant le cas. Après 2,5 heures, la réaction est complète, ce qui se manifeste par le fait qu'il faut chauffer pour maintenir la température au niveau voulu et que la pression d'oxygène ne diminue plus. Après refroidissement et aération du réacteur, la couche supérieure du contenu est analysée par une chromatographie en phase gazeuse-liquide sur une colonne de 365 x 0,635 cm garnie de 10 % de caoutchouc siliconé SE 30 sur du Chromosorb P d'une granulométrie de 0,177 à 0,250 mm, lavé au préalable par un acide minéral et séché.

890055

- 9 -

On constate une transformation quantitative du mercaptan en un produit contenant 97,7 % de disulfure de diisopropyle.

EXEMPLE 2

Cet exemple décrit un mode opératoire conforme à l'invention, employant un catalyseur au cobalt soluble, combiné avec un hydroxyde de métal alcalin et un alcanol.

On constate un taux de conversion, un rendement et une sélectivité analogues à ceux de l'exemple 1, alors que les quantités mises en oeuvre sont approximativement de 200 fois celles de cet exemple. La durée de l'essai est à peu près similaire à celle de l'essai plus réduit de l'exemple 1, confirmant ainsi l'activité supérieure du système catalytique selon l'invention. Le rendement constaté en disulfure de l'essai plus important était légèrement inférieur à celui de l'essai plus réduit, mais le premier était obtenu par distillation et l'autre par analyse chromatographique, ce qui peut expliquer la différence.

Un réacteur de 37,85 l, équipé comme celui de l'exemple 1, est chargé de 409 g d'hydroxyde de sodium, de 7,81 kg d'alcool méthylique, de 10 g d'une solution à 6 % en poids de naphtéate de cobalt et de 16,12 kg (0,467 mole) d'isopropyl-mercaptan. L'essai est réalisé dans les conditions de l'exemple 1, sauf que la pression est maintenue à 21 kg/cm² pendant toute la réaction. Après 2,7 heures, le produit obtenu est distillé. On constate une transformation quantitative du mercaptan

et un rendement de 91,4 % en poids de disulfure de diisopropyle, qui distille à environ 112°C sous 100 mm de Hg.

EXEMPLE 3

Cet exemple décrit un essai de comparaison, utilisant un catalyseur inorganique homogène dans la transformation du cyclohexyl-mercaptan en disulfure de dicyclohexyle. Les conditions opératoires sont les mêmes que dans l'exemple 1, sauf que l'on emploie 47,5 g (0,409 mole) de cyclohexyl-mercaptan, 19,8 g d'alcool méthylique et 1 g d'hydroxyde de sodium solide.

La pression dans le réacteur est d'abord amenée à 14 kg/cm² avec de l'azote, puis à 21 kg/cm² par l'oxygène. L'essai est terminé après 2 heures et l'analyse par chromatographie gazeuse-liquide donne un taux de conversion du mercaptan de 77,4 % avec une sélectivité à 100 % pour le disulfure de dicyclohexyle (rendement de 76,8 % molaires).

EXEMPLE 4

Cet exemple concerne des essais conformes à l'invention, illustrant l'activité améliorée d'un système contenant du cobalt soluble dans le mode opératoire de l'exemple 3.

Essai 4a

On répète le mode opératoire de l'exemple 3 sauf l'utilisation de 0,01 g d'éthyl-2 hexanoate de cobalt. La réaction est terminée après 45 minutes et on constate un taux de conversion du cyclohexyl-mercaptan

de 99,5 % et une sélectivité de 100 % avec un rendement de 99,5 % molaires de disulfure de dicyclohexyle.

Essai 4b

On répète la réaction avec l'éthyl-2 hexanoate de cobalt, l'alcool méthylique et l'hydroxyde de sodium à plus grande échelle (373 fois celle de l'essai précédent) avec 5 g d'éthyl-2 hexanoate de cobalt, 17,76 kg de cyclohexyl-mercaptan, 409 g d'hydroxyde de sodium et 7,2 kg d'alcool méthylique. Après une heure de réaction, on constate un taux de conversion de 100 % du cyclohexyl-mercaptan et une sélectivité de 100 % pour le disulfure de dicyclohexyle. Le produit réactionnel est dilué avec 9,5 l d'eau et agité pendant 30 minutes vers 25°C. La phase huileuse séparée est chauffée vers 116°C pendant 4 heures en y faisant barboter de l'azote avec un débit de 0,170 m³/h sous une pression de 1 atm. On obtient 15,64 kg de disulfure de dicyclohexyle sensiblement pur (rendement de 93,4 % molaires).

EXEMPLE 5

Cet exemple est un exemple conforme à l'invention, mettant en oeuvre un autre système catalytique au cobalt soluble.

Un réacteur en acier inoxydable, équipé comme décrit dans l'exemple 1, est chargé de 12 g d'alcool méthylique, de 2 g d'hydroxyde de sodium, de 0,1 g d'acétate de cobalt et de 86 g (0,74 mole) de cyclohexyl-mercaptan. La pression dans le réacteur est amenée à 16,8 kg/cm² avec de l'azote, le contenu est chauffé à

000055

- 12 -

55°C, puis on injecte de l'oxygène jusqu'à 21 kg/cm². La réaction est complète après 3 heures. Le produit réactionnel est lavé à l'eau et la phase huileuse est séchée dans un évaporateur rotatif "Rotovap" entre 90 et 100°C sous 20 à 40 mm de Hg.

On constate une sélectivité de 100 % et un rendement en disulfure de dicyclohexyle de 83,8 %.

Il ressort de ces résultats que l'activité catalytique accrue du système au cobalt selon l'invention permet de réduire la proportion de l'alcool mis en oeuvre.

Les résultats des exemples ci-dessus sont résumés dans le tableau ci-après. Il en ressort que, d'une manière générale, les systèmes catalytiques homogènes selon l'invention, basés sur un sel de cobalt d'un acide organique, un hydroxyde de métal alcalin et un alcool (exemples 2, 4 et 5) accélèrent la réaction de transformation de mercaptans en disulfures et donnent des taux de conversion des mercaptans et des rendements en disulfures supérieurs à ceux d'autres systèmes catalytiques inorganiques homogènes (exemple 3) ou hétérogènes (exemple 1).

Il ressort de la description et des exemples donnés que le système catalytique proposé est facile à manipuler et facile à éliminer par la suite du mélange réactionnel obtenu, sans nécessiter des opérations complexes telles qu'une filtration. Du fait qu'il est soluble et homogène, il peut être mis en oeuvre dans de nombreuses réactions nécessitant la présence d'un catalyseur au cobalt.

T A B L E A U

Exem- ple	Partenaires de la réaction			Conditions réactionnelles				Résultats		
	Catalyseur	Mercaptan	NaOH	CH ₃ OH	Temp. (°C)	Pression (kg/cm ²)	Durée (h)	Conver- sion RSH (%)	Sélecti- vité SS (%)	Rende- ment SS (%)
1	a) molybdate de cobalt 0,4 g	isopropyl-SH 80,9 g	2 g (+ 6g H ₂ O)	(36 g iso- propyl-OH)	54	15,4 N ₂ 1,75 O ₂	2,5	100	97,7	97,7
2	b) naphhténate de cobalt 10.g	isopropyl-SH 16,12 kg	409 g	7,81 kg	54	21 (air)	2,7	100	-	91,4
3	néant	cyclohexyl-SH 47,5 g	1 g	19,8 g	57	14 N ₂ 7 O ₂	2	77,4	100	76,8
4a	éthyl-2 hexanoate de Co 0,1 g	cyclohexyl-SH 47,5 g	1 g	19,8 g	62	14 N ₂ 7 O ₂	0,7	99,5	100	99,5
4b	Id 5 g	cyclohexyl-SH 17,76 kg	409 g	7,2 kg	65,5	19,6 N ₂ 4,2 O ₂	1	100	100	93,4
5	acétate de cobalt 0,1 g	cyclohexyl-SH 86 g	2 g	12 g	54	16,8 N ₂ 4,2 O ₂	3	-	100	83,8

a) HDS-2 de American Cyanamid (3 à 4 % en poids d'oxyde de Co et 15 à 16 % en poids d'oxyde de Mc)

b) solution à 6 % en poids

Il est plus que probable que le système catalytique décrit convient pour d'autres réactions d'oxydation comme celles d'hydrocarbures en acides carboxyliques, alcools, aldéhydes et(ou) cétones.

Diverses modifications ou variations peuvent être apportées aux conditions opératoires décrites plus haut sans pour autant sortir du cadre de l'invention.

RE V E N D I C A T I O N S

1. Système catalytique essentiellement constitué d'un sel du cobalt d'un acide carboxylique, d'un hydroxyde de métal alcalin ou alcalino-terreux et d'un alcanol.

2. Système catalytique suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le sel de cobalt d'un acide carboxylique est un sel de la formule $(R_1COO)_2Co$, dans laquelle R_1 désigne un groupe alcoyle, cyclo-alcoyle ou aryle en C_1 à C_{20} .

3. Système catalytique suivant la revendication 2, caractérisé en ce que le sel de cobalt est choisi parmi l'acétate, le propionate, l'éthyl-2 hexanoate, le dodécanoate, l'eicosanoate, le naphténate, le cyclohexane-carboxylate et le benzoate de cobalt ou un mélange de tels sels.

4. Système catalytique suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'alcanol est choisi parmi le méthanol, l'éthanol, l'iso-

000056

- 15 -

propanol, le butanol et l'hexanol ou un mélange de ces alcools.

5. Système catalytique suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'hydroxyde de métal alcalin est de l'hydroxyde de sodium et(ou) de l'hydroxyde de potassium.

6. Procédé de préparation d'un disulfure par oxydation d'un mercaptan, caractérisé en ce que la réaction d'oxydation est réalisée en présence d'un système catalytique suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5 avec une proportion de cobalt d'environ 0,001 à 1 % en poids et une proportion d'hydroxyde d'environ 0,01 à 10 % en poids par rapport au mercaptan à transformer.

7. Procédé suivant la revendication 6, caractérisé en ce que la réaction d'oxydation est réalisée dans la gamme de températures d'environ 15 à 100°C et sous une pression d'oxygène pouvant aller jusqu'à environ 70 kg/cm².

BRUXELLES, le 24 AOUT 1981

P. Pour

Phillips Petroleum
Company

Par EUGENE WANDER HEGHEN

W. H. H. H.