

ROYAUME DE BELGIQUE



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

BREVET D'INVENTION

NUMERO DE PUBLICATION : 1010557A5

NUMERO DE DEPOT : 09600501

Classif. Internat. : C07C

Date de délivrance le : 06 Octobre 1998

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 05 Juin 1996 à 11H10 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : PHILLIPS PETROLEUM COMPANY
Fifth and Keeler Bartlesville, OKLAHOMA(ETATS-UNIS D'AMERIQUE)

représenté(e)(s) par : DE PALMENAER Roger, BUREAU VANDER HAEGHEN, Rue Colonel Bourg
108A,- B 1030 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCESSUS DE PRODUCTION DE BISULFURES ORGANIQUES.

INVENTEUR(S) : Pauwels Alex, Turnhoutsebaan 161 bus 13, Deurne (BE); Stinn Dean E.,
Mountain Road 1525, Bartlesville, Oklahoma (US)

PRIORITE(S) 06.06.95 US USA 467502

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 06 Octobre 1998
PAR DELEGATION SPECIALE :

L. WUYTS
CONSEILLER

Processus de production de bisulfures organiques

La présente invention concerne un processus pour produire des bisulfures organiques.

5 Les bisulfures organiques sont une importante classe de produits chimiques industriels qui peuvent être utilisés pour la fabrication de pesticides, d'agents pour repousser les rongeurs et d'insecticides, comme produits intermédiaires pour la synthèse de produits pharmaceutiques et comme additifs pour les graisses et les combustibles. Les bisulfures organiques de poids moléculaire élevé peuvent être également
10 utilisés comme additifs dans l'industrie du plastique, comme agents de terminaison de chaîne dans les processus de polymérisation.

La production des bisulfures organiques est bien connue dans la technique. Cependant, les processus actuellement disponibles pour produire des bisulfures organiques, en particulier les bisulfures d'alkyles
15 inférieurs, sont si fastidieux et coûteux que les coûts de production restent relativement élevés, ce qui empêche leur véritable développement commercial. Par exemple, les bisulfures d'alkyle tels que le diéthylbisulfure peut être préparé à partir d'éthylmercaptan en formant de l'éthanethiolate de sodium dans une solution soit d'eau soit d'alcool,
20 puis oxydation de l'éthanethiolate de sodium par l'oxygène. Cependant, la consommation d'oxygène est élevée, ce qui augmente le coût de la production du bisulfure. En outre, le rendement de certains bisulfures organiques par l'oxydation à l'oxygène est généralement de 85 % ou
25 moins.

Les bisulfures organiques peuvent être également préparés en oxydant des mercaptans au moyen de persulfates, perchlorates ou permanganates solubles dans l'eau. Cependant, on a besoin d'acides si les agents oxydants sont des perchlorates ou des permanganates. En outre,
30 la quantité d'agents oxydants est élevée, généralement 1 mole d'agent oxydant pour 2 moles de mercaptan, afin d'obtenir un bon rendement. L'utilisation de quantités élevées d'agents oxydants et d'acides augmente encore les coûts de fabrication des mercaptans organiques.

Il a été également dit que les mercaptans ou sels métalliques de
35 mercaptan peuvent être oxydés par le peroxyde d'hydrogène en présen-

ce d'un acide. Ici encore, un tel processus requiert l'addition d'un acide, ce qui augmente les coûts de fabrication desdits sulfures organiques.

C'est pourquoi il subsiste un besoin, toujours croissant, de développement d'un processus perfectionné simple pour produire des bisulfures organiques. Le développement d'un processus simple pour produire des bisulfures organiques constituerait une contribution importante à l'état de l'art. Comme le marché des bisulfures organiques va en augmentant, des perfectionnements qui paraissent modestes se traduisent en économies importantes sur les coûts de fabrication.

L'un des buts de la présente invention est de proposer un processus simple pour oxyder des mercaptans en utilisant du peroxyde d'hydrogène sans utiliser d'acide. Un autre but de l'invention est de proposer un procédé pour produire des bisulfures organiques avec un rendement élevé. Un autre but de la présente invention est de proposer un processus pour produire des bisulfures organiques pratiquement purs. Un autre but encore de la présente invention est de proposer un processus pour produire un bisulfure organique avec un rendement quasi-quantitatif. Un autre but encore de la présente invention est de proposer un processus pour produire des bisulfures organiques qui puissent être produits selon un processus par lots, un processus continu ou un processus semi-continu. L'un des avantages de la présente invention consiste dans le fait que la phase de saumure que l'on décrira ici peut être réutilisée, de la même façon qu'un catalyseur. D'autres buts, aspects, avantages et caractéristiques apparaîtront mieux au fur et à mesure de la description complète ci-dessous de l'invention.

Selon la présente invention, on propose un processus qui peut être utilisé pour produire un bisulfure organique. Le processus comprend les étapes de : (1) mise en contact d'une base et d'un mercaptan dans des conditions efficaces pour former une phase de saumure comprenant la base et un sel basique de mercaptan ; (2) mise en contact de la phase de saumure avec un mercaptan et du peroxyde d'hydrogène dans des conditions suffisantes pour obtenir la formation d'une phase organique et d'une phase aqueuse ; (3) séparation de la phase organique d'avec la phase aqueuse ; (4) récupération de la phase organique, et éventuellement (5) élimination d'une partie de l'eau de la phase aqueuse puis en-

suite répétition des étapes (2) à (5).

Selon la présente invention, on peut produire un bisulfure organique de formule RSSR par le processus de l'invention, chaque R étant identique ou différent et chacun étant un radical hydrocarbyle ayant de
5 1 à 30, de préférence environ 1 à environ 20, très préférentiellement 1 à environ 10 et le plus préférentiellement 1 à 5 atomes de carbone. Le radical hydrocarbyle peut être linéaire ou ramifié et peut être des radicaux alkyle, aryle, cycloalkyle, alkaryle, aralkyle, alcényle ou des combinaisons de deux ou plus de ceux-ci. De préférence, le radical hydrocarbyle
10 est un radical alkyle.

Des exemples de bisulfures organiques appropriés comprennent, mais de façon non limitative, le diméthylbisulfure, le diéthylbisulfure, le diisopropylbisulfure, le di-n-propylbisulfure, le di-n-butylbisulfure, le di-t-butylbisulfure, di-n-amylbisulfure, le di-t-butylbisulfure, le di-t-
15 amylbisulfure, le di-n-hexylbisulfure, le dicyclohexylbisulfure, le didécylbisulfure, le didodécylbisulfure, le di-t-dodécylbisulfure, le diphenylbisulfure, le dibenzylbisulfure, le ditolylbisulfure et les combinaisons de deux ou plus de ceux-ci. Les bisulfures organiques actuellement préférés entre tous sont le diméthylbisulfure et le diéthylbisulfure car les
20 sels basiques de leurs mercaptans précurseurs sont aisément solubles dans une solution aqueuse basique.

Selon la première étape de la présente invention, on peut utiliser n'importe quelle base pour former et pratiquement dissoudre un sel basique d'un mercaptan. La base actuellement préférée peut être une base
25 minérale, une base organique ou des combinaisons de deux ou plus de celles-ci. De plus, il est préférable que la base soit sous forme aqueuse. Des bases organiques appropriées comprennent, mais de façon non limitative, la méthylamine, la diméthylamine, la triméthylamine, l'éthylamine, la diéthylamine, la triéthylamine, la propylamine, l'isopropylamine, la dipropylamine, la diisopropylamine, la tripropylamine, la
30 butylamine, la tributylamine, l'amylamine, la triamylamine, l'hexylamine, la cyclohexylamine, l'octylamine, l'hydroxyde de tétraméthylammonium, l'hydroxyde de tétraéthylammonium, l'hydroxyde de tétrapropylammonium, le bisulfure de tétraméthylammonium, le bisulfure
35 de tétraéthylammonium et les combinaisons de deux ou plus de celles-

ci. Les bases minérales appropriées comprennent, mais de façon non limitative, l'hydroxyde d'ammonium, l'hydroxyde de lithium, l'hydroxyde de sodium, l'hydrosulfure de sodium, le bisulfure de sodium, l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de calcium, l'hydroxyde de magnésium, le bicarbonate de sodium, le carbonate de sodium, l'oxyde de sodium, le sulfure de sodium, l'oxyde de magnésium, l'oxyde de calcium, le carbonate de calcium, le phénoxyde de sodium, le phénoxyde de baryum, le phénoxyde de calcium, R^1OM , R^1SM , comme le méthanethiolate de sodium, et les combinaisons de deux ou plus de celles-ci ; R^1 étant un radical alkyle C_1-C_{18} , ou des combinaisons de deux ou plus de ceux-ci ; et M est un métal alcalin. Parmi les bases, on préfère l'hydroxyde de sodium, l'hydrosulfure de sodium et l'hydroxyde de potassium du fait qu'elles sont aisément disponibles et peu coûteuses.

On peut utiliser pour le processus de la présente invention n'importe lequel des mercaptans qui peuvent former un sel basique avec une base telle qu'énoncée plus haut et le sel basique étant au moins partiellement, de préférence pratiquement entièrement, soluble dans une solution aqueuse basique et qui peuvent être convertis en leur bisulfure correspondant. Le terme "partiellement soluble" vise une solubilité d'un degré quelconque, mais pas substantielle, dans une solution aqueuse. Des mercaptans qui conviennent ont la formule RSH , R étant comme indiqué plus haut. Les exemples de mercaptans qui conviennent comprennent, mais de façon non limitative, le méthylmercaptan, l'éthylmercaptan, le propylmercaptan, le butylmercaptan, l'isopropylmercaptan, l'isobutylmercaptan, le t-butylmercaptan, l'aminomercaptan, l'isoaminomercaptan; l'hexylmercaptan, le cyclohexylmercaptan, l'octylmercaptan, le nonylmercaptan, le t-nonylmercaptan, le décylmercaptan, le dodécylmercaptan, le t-dodécylmercaptan, le t-tétradodécylmercaptan, le phénylacétylmercaptan, le p-méthylphénylmercaptan et les combinaisons de deux ou plus de ceux-ci.

Une base, si elle n'est pas déjà sous forme aqueuse, est généralement dissoute dans l'eau pour former une solution aqueuse basique qui peut être ajoutée pour former une phase de saumure. Le pourcentage pondéral (%) de la base peut être n'importe quel pourcentage pondéral dès lors que le pourcentage pondéral peut permettre d'obtenir la forma-

tion de la phase de saumure et peut se trouver dans la plage allant d'environ 0,01 à environ 40, de préférence environ 0,1 à environ 30, très préférentiellement environ 1 à environ 20 et de la façon la plus préférée 1 à 15 %. La quantité de mercaptan, mesurée sous forme d'un sel basique
5 de mercaptan, est la quantité qui peut permettre d'obtenir la formation de la phase de saumure et du bisulfure. Généralement, le pourcentage pondéral d'un sel basique de mercaptan est dans la plage allant d'environ 0,01 à environ 40, de préférence environ 0,1 à environ 30, très préférentiellement environ 1 à environ 20, et de façon préférée entre
10 toutes 1 à 15 %. Bien que ce ne soit pas nécessaire pour mettre en oeuvre le procédé de la présente invention, il est préférable que le pourcentage pondéral du sel basique de mercaptan soit maintenu aussi voisin que possible d'environ 1 % en poids lorsque l'on envisage de réutiliser la phase de saumure dans le processus en continu.

15 On peut utiliser n'importe quelles conditions qui permettent de former une phase de saumure contenant une base et un sel basique de mercaptan pour la mise en contact d'une base et d'un mercaptan. Généralement, ces conditions comprennent une température dans la plage allant d'environ 0°C à environ 100°C, de préférence environ 5°C à environ 70°C et de façon préférée entre toutes 10°C à 50°C ; une pression
20 dans la plage allant d'environ 0,5 à environ 20, de préférence environ 1 à environ 10, et très préférentiellement environ 1 à 5 atmosphères (10^5 pascals) ; et une durée suffisante pour former la phase de saumure qui est généralement d'environ 1 seconde à environ 2 heures, en fonction du pourcentage pondéral souhaité de la base dans la phase de saumure.

Lors de la seconde étape du processus de l'invention, on met en contact la phase de saumure avec un mercaptan et du peroxyde d'hydrogène. La phase de saumure peut être mise en contact tout d'abord
30 avec un mercaptan puis ensuite avec le peroxyde d'hydrogène, ou tout d'abord avec le peroxyde d'hydrogène et ensuite avec un mercaptan. Cependant, il est préférable que la phase de saumure soit mise en contact de façon pratiquement simultanée avec à la fois un mercaptan et du peroxyde d'hydrogène. Le rapport molaire du mercaptan au peroxyde d'hydrogène peut varier et peut être d'environ 2:1.
35

La seconde étape du processus de l'invention peut être exécutée dans des conditions suffisantes pour permettre la formation d'une phase aqueuse qui comprend une base et un sel basique de mercaptan, ou qui consiste essentiellement en ceux-ci, ou qui consiste en ceux-ci, et
5 une phase organique qui comprend un bisulfure organique, ou qui consiste essentiellement en celui-ci ou qui consiste en celui-ci. Les conditions appropriées peuvent être les mêmes que celles indiquées plus haut pour la première étape de l'invention.

Lors de la troisième étape de la présente invention, la phase organique est séparée d'avec la phase aqueuse. La séparation peut être exécutée par un quelconque procédé connu du spécialiste de la technique tel que, par exemple, la décantation, la centrifugation, l'extraction par solvant, la séparation chromatographique et des combinaisons de deux ou plus de ceux-ci. Comme ces procédés sont bien connus de l'homme de
10 l'art, par simplification on n'en donnera pas la description. Le procédé actuellement préféré de séparation est la décantation car il est aisé et rapide pour la séparation de phases qui présentent des différences importantes de densité.

La séparation peut être opérée dans toutes conditions qui permettent d'obtenir la séparation de la phase organique d'avec la phase aqueuse. En général, les conditions données plus haut pour la première
20 étape de la présente invention peuvent également être employées pour la séparation de la phase organique d'avec la phase aqueuse.

Après que la phase organique ait été séparée d'avec la phase aqueuse, la phase organique contenant maintenant un bisulfure organique souhaité peut être récupérée et commercialisée. La phase organique peut être également encore traitée, si on le souhaite. Par exemple, si le bisulfure organique est contaminé par des traces d'eau, on peut sécher le bisulfure organique en utilisant un tamis moléculaire. Le processus de l'invention produit un bisulfure organique pratiquement pur,
25 de sorte qu'un processus de purification n'est généralement pas nécessaire.

La phase aqueuse peut être encore traitée pour éliminer l'eau en excès qui est produite dans la phase gazeuse et ajoutée à celle-ci par la
35 conversion du mercaptan en bisulfure et par la solution de peroxyde

d'hydrogène, de manière à pouvoir obtenir un pourcentage pondéral souhaité d'une base et/ou d'un sel basique de mercaptan pour la conversion d'une plus grande quantité de mercaptan en bisulfure en utilisant le peroxyde d'hydrogène. L'eau peut être éliminée par un quelconque procédé connu de l'homme de l'art tel que, par exemple, la distillation sous pression.

Après élimination de l'eau en excès, la phase de saumure contenant maintenant une base et un sel basique d'un mercaptan peut être utilisée pour convertir un mercaptan en un bisulfure par répétition de la deuxième étape, de la troisième étape, de la quatrième étape et de la cinquième étape. Le nombre de répétitions de ces étapes peut être un quelconque nombre souhaité et peut être d'environ 2 à environ 100 fois, de préférence environ 2 à environ 50 fois, et de façon la plus préférée 3 à 15 fois.

Comme décrit plus haut, le processus peut être mis en oeuvre de façon continue ou semi-continue par un quelconque procédé connu de l'homme de l'art. Comme ces procédés sont bien connus, on en omettra la description par simplification.

Les exemples ci-dessous sont donnés pour aider l'homme de l'art à mieux comprendre encore la présente invention et ne doivent pas être considérés comme indûment limitatifs de la portée du processus de l'invention.

Exemple I

Cet exemple illustre le processus de l'invention pour la conversion d'éthylmercaptan en diéthylbisulfure.

On a ajouté à un ballon réacteur de 4 litres des quantités initiales de 500 grammes de NaOH aqueuse à 50 % en poids et 935 grammes d'eau désionisée. Le ballon réacteur a été pourvu d'un refroidisseur à reflux, d'un agitateur et de deux accessoires de récipient pour l'addition du peroxyde d'hydrogène et du mercaptan. Ensuite, avec la circulation d'eau de refroidissement sur le ballon et l'agitateur en service, on a ajouté 125 grammes d'éthylmercaptan pour obtenir une saumure contenant environ 10,9 % en poids à la fois de Na-éthanethiolate et d'hydr-

oxyde de sodium libre. Les deux concentrations ont été déterminées par titrage potentiométrique par HCl (1N). Les deux récipients au-dessus du ballon réacteur ont été remplis de 124 grammes d'éthylmercaptan (pur à 99,7 % en poids) et l'autre de 97 grammes de H_2O_2 (35 % en poids). Les robinets menant au ballon réacteur ont été ouverts progressivement et l'éthylmercaptan et H_2O_2 (35 % en poids) ont été lentement ajoutés au réacteur sous agitation vigoureuse, à une vitesse telle que la température puisse être contrôlée à un maximum d'environ 40°C. On a répété ceci plusieurs fois jusqu'à ce que le volume total du réacteur atteigne environ 4 litres. Au cours de ce processus, on a analysé la teneur en sel et en soude caustique libre d'échantillons de saumure. Sur la base de ces résultats, on a corrigé les quantités d'éthylmercaptan et de H_2O_2 de manière à suivre étroitement la stœchiométrie de la réaction et éviter ainsi le risque d'excès d'éthylmercaptan ou d' H_2O_2 dans le réacteur. On a ensuite arrêté l'agitateur et on a laissé se séparer les phases organique et aqueuse. Les deux phases ont été ensuite retirées séparément du réacteur via la vidange du fond. Un total de 786 grammes de diéthylbisulfure a été récupéré, représentant un rendement de presque 100 %, sur la base de la quantité d'éthylmercaptan utilisée. Il avait une pureté de 99,53 % en poids en chromatographie gazeuse (GC) capillaire. L'analyse GC a été opérée avec une colonne capillaire 0,32 mm x 30 m bourrée de méthylsilicone réticulé avec une température initiale de 35°C, augmentée linéairement de 15°C par minute jusqu'à une température finale de 250°C pendant 8 minutes. La phase aqueuse a été distillée à pression atmosphérique pour retirer 700 ml d'eau. L'éthanethiolate résiduel dans la saumure a partiellement renversé l'équilibre vers l'éthylmercaptan et le NaOH. L'éthylmercaptan a été perdu en tête (environ 50 % du sel de sodium est revenu vers le mercaptan) avec l'eau. Après distillation la saumure contenait 13,3 % en poids de soude caustique et 3 % de mercaptide. On l'a à nouveau transférée dans le ballon réacteur de 4 litres et on a ajouté 70 grammes d'éthylmercaptan pour augmenter la concentration en éthanethiolate. Le processus s'est ensuite poursuivi de la manière décrite ci-dessus avec plusieurs additions d'éthylmercaptan et de H_2O_2 . Après sept additions, on a laissé se séparer les phases dans le réacteur.

Neuf cent cinquante cinq (955) grammes de diéthylbisulfure pur (99,5 % en poids) a été récupéré, représentant un rendement quasi-quantitatif. On a retiré par distillation 830 grammes d'eau de la saumure. On a perdu environ la moitié de l'éthanethiolate présent dans la saumure du fait du renversement de l'équilibre vers l'éthylmercaptan. On a ensuite répété une troisième fois le processus. Cette fois seulement, avec la dernière addition, on a augmenté la quantité d' H_2O_2 de manière à réduire la concentration d'éthanethiolate dans la saumure au-dessous de 1 % en poids. Ceci a réduit la perte d'éthylmercaptan pendant la distillation de la saumure.

Exemple II

Cet exemple illustre la conversion de méthylmercaptan en méthylbisulfure au moyen du processus de l'invention.

Cet essai a été conçu de manière que la phase aqueuse, après réaction, contienne 4 % de NaOH et 4 % de MeSNa. Le mélange réactionnel initial contenait 300 g d'eau ; 22,2 g de NaOH ; 26,7 g de méthylmercaptan ; et 20 g de H_2O_2 (30 % en poids). Après la réaction décrite à l'exemple I, la couche aqueuse pesait 349,1 g et la phase organique contenant le diméthylbisulfure (DMBS) pesait 13,0 g. La pureté du DMBS était de 100 %, analysée par GC.

Exemple III

25

Cet essai a été conçu de manière que la phase aqueuse, après réaction, contienne 10 % de NaOH et 10 % de MeSNa. Le milieu réactionnel initial contenait 222,5 g d'eau ; 55,5 g de NaOH ; 66,7 g de méthylmercaptan ; et 50,0 g de H_2O_2 (30 % en poids). Après réaction, la couche aqueuse pesait 346,6 g et la phase organique pesait 34,1 g. La pureté du DMBS était également de 100 %.

30

Exemple IV

Cet essai a été conçu de manière que la phase aqueuse, avant réaction,

35

tion, contienne 10 % de NaOH et 10 % de MeSNa, et termine avec
15,1 % de NaOH et 0,8 % de MeSNa. Le milieu réactionnel initial con-
tenait 259,7 g d'eau ; 52,7 g de NaOH ; 23,0 g de méthylmercaptan ; et
25,0 g de H_2O_2 (30 % en poids). Après réaction, la phase aqueuse pesait
5 339,7 g et la phase organique (DMBS) pesait 17,7 g. Ici encore, la pureté du DMBS était de 100 %.

Exemple V

10 Cet essai a été conçu de manière que la phase aqueuse, avant réaction, contienne 0 % de NaOH et 25,1 % de MeSNa. Le milieu réactionnel initial contenait 365 g d'eau ; 76,6 g de NaOH ; 92,1 g de méthylmercaptan ; et 100,0 g de H_2O_2 (30 % en poids). Après réaction, la phase aqueuse pesait 148,0 g et la phase organique (DMBS) pesait 74,7 g.
15 La pureté du DMBS était de 100 %, par GC.

Les résultats donnés dans les exemples ci-dessus montrent clairement que la présente invention permet de réaliser très bien les objets et d'atteindre les buts et les avantages mentionnés, ainsi que ceux qui leur sont propres. Bien que des modifications puissent être apportées
20 par l'homme de l'art, ces modifications entrent dans le cadre de la présente invention.

25

30

35

REVENDICATIONS

1. Un processus comprenant les étapes de : (1) mise en contact d'une base et d'un mercaptan dans des conditions suffisantes pour permettre de réaliser la formation d'une phase de saumure comprenant
5 cette base et un sel basique d'un mercaptan ; (2) mise en contact de cette phase de saumure avec un mercaptan et du peroxyde d'hydrogène dans des conditions suffisantes pour permette la formation d'une phase organique et d'une phase aqueuse ; (3) séparation de cette phase orga-
10 nique d'avec cette phase aqueuse ; et (4) récupération de cette phase organique.

2. Un processus selon la revendication 1, dans lequel la base est choisie dans le groupe formé par la méthylamine, la diméthylamine, la
15 triméthylamine, l'éthylamine, la diéthylamine, la triéthylamine, la propylamine, l'isopropylamine, la dipropylamine, la diisopropylamine, la tripropylamine, la butylamine, la tributylamine, l'amylamine, la triamylamine, l'hexylamine, la cyclohexylamine, l'octylamine, l'hydroxyde de tétraméthylammonium, l'hydroxyde de tétraéthylammonium, l'hydroxyde de tétrapropylammonium, le bisulfure de tétraméthylammonium, le bisulfure de tétraéthylammonium, l'hydroxyde d'ammonium, l'hydroxyde de lithium, l'hydroxyde de sodium, l'hydrosulfure de sodium, le bisulfure de sodium, l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de calcium, l'hydroxyde de magnésium, le bicarbonate de sodium, le carbonate de sodium, l'oxyde de sodium, le sulfure de sodium, l'oxyde de magnésium, l'oxyde de calcium, le carbonate de calcium, le phénoxyde de sodium, le phénoxyde de baryum, le phénoxyde de calcium, R^1OM , R^1SM et les combinaisons de deux ou plus de celles-ci ; R^1 étant un radical alkyle C_1-C_{18} , ou des combinaisons de deux ou plus de ceux-ci ; et
20 25 30 M étant un métal alcalin.

3. Un processus selon la revendication 1, dans lequel la base est choisie dans le groupe formé par l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde d'ammonium et les combinaisons de deux ou
35 plus de ceux-ci.

4. Un processus selon la revendication 1, dans lequel la base est l'hydroxyde de sodium.

5. Un processus selon la revendication 1, dans lequel le mercaptan
5 est choisi dans le groupe formé par le méthylmercaptan, l'éthylmercaptan, le propylmercaptan, le butylmercaptan, l'isopropylmercaptan, l'isobutylmercaptan, le t-butylmercaptan, l'aminomercaptan, l'isoaminomercaptan, l'hexylmercaptan, le cyclohexylmercaptan, l'octylmercaptan, le nonylmercaptan, le t-nonylmercaptan, le décylmercaptan, le dodécylmercaptan, le t-dodécylmercaptan, le t-tétradodécylmercaptan, le
10 phénylacétylmercaptan, le p-méthylphénylmercaptan et les combinaisons de deux ou plus de ceux-ci.

6. Un processus selon la revendication 1, dans lequel le mercaptan
15 est choisi dans le groupe formé par le méthylmercaptan, l'éthylmercaptan, l'isopropylmercaptan, le n-propylmercaptan, l'isobutylmercaptan, le n-butylmercaptan, le t-butylmercaptan et les combinaisons de deux ou plus de ceux-ci.

20 7. Un processus selon la revendication 1, dans lequel le mercaptan est choisi dans le groupe formé par le méthylmercaptan, l'éthylmercaptan, le propylmercaptan et les combinaisons de deux ou plus de ceux-ci.

8. Un processus selon la revendication 1, dans lequel la phase organique comprend un bisulfure organique choisi dans le groupe formé par
25 le diméthylbisulfure, le diéthylbisulfure, le diisopropylbisulfure, le di-n-propylbisulfure, le di-n-butylbisulfure, le di-t-butylbisulfure, le di-n-amylbisulfure, le di-t-butylbisulfure, le di-t-amylbisulfure, le di-n-hexylbisulfure, le dicyclohexylbisulfure, le didécylbisulfure, le didodécylbisulfure, le di-t-dodécylbisulfure, le diphénylbisulfure, le dibenzylbisulfure, le ditoluylbisulfure et les combinaisons de deux ou plus de
30 ceux-ci.

9. Un processus selon la revendication 8, dans lequel le bisulfure
35 est choisi dans le groupe formé par le diméthylbisulfure, le diéthylbi-

sulfure, le dipropylbisulfure et les combinaisons de deux ou plus de ceux-ci.

10. Un processus selon la revendication 1, comprenant en outre les
5 étapes de : (1) élimination d'une partie de l'eau de la phase aqueuse, après la récupération de la phase organique, pour former une autre phase de saumure ; (2) mise en contact de cette autre phase de saumure avec un mercaptan et du peroxyde d'hydrogène dans des conditions suffisantes pour permettre la formation d'une phase organique et
10 d'une phase aqueuse ; (3) séparation de cette phase organique d'avec cette phase aqueuse ; et (4) récupération de cette phase organique ; les étapes (1) à (4) étant répétées d'environ 2 à environ 100 fois.

11. Un processus selon la revendication 10, dans lequel les étapes
15 (1) à (4) sont répétées de 3 à 15 fois.

12. Un processus de production d'un bisulfure organique comprenant les étapes de : (1) mise en contact d'une base et d'un mercaptan dans des conditions suffisantes pour permettre de réaliser la formation
20 d'une phase de saumure comprenant cette base et un sel basique de ce mercaptan ; (2) mise en contact de cette phase de saumure avec un mercaptan et du peroxyde d'hydrogène dans des conditions suffisantes pour permettre la formation d'une phase organique et d'une phase aqueuse ; (3) séparation de cette phase organique d'avec cette phase
25 aqueuse ; (4) récupération de cette phase organique ; (5) élimination d'une partie de l'eau de la phase aqueuse, après la récupération de la phase organique, pour former une autre phase de saumure ; (6) mise en contact de cette autre phase de saumure avec un mercaptan et du peroxyde d'hydrogène dans des conditions suffisantes pour permettre la
30 formation d'une autre phase organique et d'une autre phase aqueuse ; (7) séparation de cette autre phase organique d'avec cette autre phase aqueuse ; et (8) récupération de cette autre phase organique ; les étapes (5) à (8) étant répétées d'environ 2 à environ 100 fois.

35 13. Un processus selon la revendication 12, dans lequel le bisulfure

est choisi dans le groupe formé par le diméthylbisulfure, le diéthylbisulfure, le dipropylbisulfure et les combinaisons de deux ou plus de ceux-ci.

- 5 14. Un processus selon la revendication 12, dans lequel la base est choisie dans le groupe formé par l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde d'ammonium et les combinaisons de deux ou plus de ceux-ci.
- 10 15. Un processus selon la revendication 12, dans lequel la base est l'hydroxyde de sodium.
- 15 16. Un processus selon la revendication 12, dans lequel le mercaptan est choisi dans le groupe formé par le méthylmercaptan, l'éthylmercaptan, le propylmercaptan et les combinaisons de deux ou plus de ceux-ci.
- 20 17. Un processus selon la revendication 12, dans lequel le bisulfure est choisi dans le groupe formé par le diméthylbisulfure, le diéthylbisulfure, le dipropylbisulfure et les combinaisons de deux ou plus de ceux-ci ; la base est l'hydroxyde de sodium ; le mercaptan est choisi dans le groupe formé par le méthylmercaptan, l'éthylmercaptan, le propylmercaptan et les combinaisons de deux ou plus de ceux-ci ; et les étapes (5) à (8) sont répétées de 3 à 15 fois.
- 25 18. Un processus de production d'un bisulfure organique comprenant les étapes de : (1) mise en contact d'une base et d'un mercaptan dans des conditions suffisantes pour permettre de réaliser la formation d'une phase de saumure comprenant cette base et un sel basique de ce mercaptan ; (2) mise en contact de cette phase de saumure avec un mercaptan et du peroxyde d'hydrogène dans des conditions suffisantes pour permettre la formation d'une phase organique et d'une phase aqueuse ; (3) séparation de cette phase organique d'avec cette phase aqueuse ; (4) récupération de cette phase organique ; (5) élimination d'une partie de l'eau de la phase aqueuse, après la récupération de la
- 30
- 35

phase organique, pour former une autre phase de saumure ; (6) mise en contact de cette autre phase de saumure avec un mercaptan et du peroxyde d'hydrogène dans des conditions suffisantes pour permettre la formation d'une autre phase organique et d'une autre phase aqueuse ;
5 (7) séparation de cette autre phase organique d'avec cette autre phase aqueuse ; et (8) récupération de cette autre phase organique ; dans lequel :

le bisulfure est choisi dans le groupe formé par le diméthylbisulfure, le diéthylbisulfure, le dipropylbisulfure et les combinaisons de
10 deux ou plus de ceux-ci ;

la base est choisie dans le groupe formé par l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde d'ammonium et les combinaisons de deux ou plus de ceux-ci ;

le mercaptan est choisi dans le groupe formé par le méthylmercaptan, l'éthylmercaptan, le propylmercaptan et les combinaisons de deux
15 ou plus de ceux-ci ; et

les étapes (5) à (8) sont répétées d'environ 2 à environ 100 fois.

19. Un processus selon la revendication 18, dans lequel le bisulfure
20 est le diméthylbisulfure ; la base est l'hydroxyde de sodium ; le mercaptan est le méthylmercaptan ; et les étapes (5) à (8) sont répétées de 3 à 15 fois.

20. Un processus selon la revendication 18, dans lequel le bisulfure
25 est le diéthylbisulfure ; la base est l'hydroxyde de sodium ; le mercaptan est l'éthylmercaptan ; et les étapes (5) à (8) sont répétées de 3 à 15 fois.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BO 6115
BE 9600501

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
A	D.T. MCALLAN, ET AL.: "The preparation and properties of sulphur compounds related to petroleum. I. The dialkyl sulphides and disulphides" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 73, no. 8, 6 août 1951, WASHINGTON, DC, US, pages 3627-3632, XP002055386 * page 3631, colonne de gauche *	1	C07C319/24
A	M.B. EVANS, ET AL.: "The synthesis and characteristics of isomeric di(dimethylpentenyl) sulphides and disulphides" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, no. 12, décembre 1962, LETCHWORTH, GB, pages 5045-5056, XP002055387 * page 5053, dernier alinéa *	1	C07C
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
12 février 1998		English, R	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	