

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 10993

(54) Fabrication de chlorures d'alcane sulfonyles.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 07 C 147/02; B 01 J 10/00.

(22) Date de dépôt..... 16 mai 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 47 du 20-11-1981.

(71) Déposant : Société anonyme dite : SOCIÉTÉ NATIONALE ELF AQUITAINE (PRODUCTION),
résidant en France.

(72) Invention de : Henri Gongora et Jacques Tournier-Lasserve.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Armand Kohn,
5, av. Foch, 92380 Garches.

La présente invention concerne un nouveau procédé pour la fabrication de chlorures d'alcane sulfonyles, liquides à la température ordinaire, et des acides correspondants.

5 Les chlorures d'alcane sulfonyles, en particulier le chlorure de méthane sulfonyle ClCH_3SO_2 , sont des produits industriels intéressants : ils ont différentes applications, notamment comme intermédiaires dans la production de corticostéroïdes, de produits photographiques,
10 pharmaceutiques, de colorants et d'autres composés chimiques. Aussi s'est-on depuis longtemps occupé de leur préparation. Dès 1938, DOUGLASS et JOHNSON (J. Amer. Chem. Soc. 1938, n° 60, p. 1486-89) ont décrit la réaction de disulfures organiques et de mercaptans avec le chlore
15 dans de l'acide chlorhydrique aqueux, donnant les chlorures des sulfonyles aryliques et aliphatiques ; ils ont ainsi préparé les chlorures de benzène sulfonyle, d'éthane-sulfonyle, de n-pentane sulfonyle et de n-butane sulfonyle. Cette réaction, depuis lors, est appliquée
20 industriellement, surtout à la fabrication du chlorure de méthane sulfonyle ; le procédé généralement adopté comprend la mise en contact, dans le bas d'un réacteur, du disulfure organique ou du mercaptan avec du chlore et avec une solution aqueuse concentrée en HCl . Le sulfony-
25 le formé est ensuite décanté du mélange réactionnel. Le principe du procédé étant ainsi connu depuis longtemps, les industriels cherchent à la rendre le plus économique possible, en jouant principalement sur le mode de circulation des liquides réagissants ; tel est notamment l'objectif du brevet US 3 993 692 d'après lequel
30 on fait arriver, en continu, du mercaptan CH_3SH , du chlore et une solution concentrée de HCl , par trois tubulures séparées, dans le fond d'un réacteur muni de chicanes transversales ; entre ces dernières, tournent
35 les pales d'un agitateur devant bien mélanger les réactifs introduits à l'état pulvérisé afin d'éviter la formation de grosses bulles ; par ces moyens, on cherche

à rendre la réaction complète et rapide. Dans le même but, le brevet français -1 598 279 préconise l'introduction séparée d'un disulfure ou d'un mercaptan et du chlore dans la solution chlorhydrique présente au fond du réacteur, de
5 manière à produire un dégagement violent de HCl gazeux vers le haut, et engendrer ainsi une turbulence dans la zone de réaction.

Bien que ces méthodes de la technique connue permettent de réaliser la réaction rapidement, elles com-
10 portent des sujétions et difficultés technologiques, et - surtout en ce qui concerne le brevet français précité - ne permettent pas d'éviter toujours la formation de "cheminées" des courants de HCl, préjudiciables à la régularité du travail et aux bons rendements.

15 La présente invention apporte un perfectionnement qui rend possible l'obtention d'un milieu réactionnel parfaitement homogène, assurant un contact très intime entre les substances réagissantes. Grâce à ce perfectionnement, la fabrication se poursuit avec régularité, et
20 peut être réalisée dans des appareils simples, sans chicanes ni turbulence, mais au moyen de machines tournantes dont le mixage obtenu conduit à d'excellents rendements.

Le procédé suivant l'invention est caractérisé
25 en ce que la zone de réaction est alimentée en continu d'une part avec une émulsion stabilisée préalablement formée de disulfure organique dans de l'eau et/ou une solution chlorhydrique aqueuse de HCl et d'autre part avec du chlore. Le milieu réactionnel est continuelle-
30 ment agité mécaniquement et soutiré, pour être conduit rapidement à travers un système de refroidissement.

Le passage dans ce dernier système a lieu à une vitesse telle qu'il ne puisse pas y avoir séparation en deux couches et permet les transferts thermiques nécessaires.
35 saires.

De là, une part du liquide est envoyé dans une zone de décantation d'où le chlorure d'alcane sulfonyle

est recueilli, tandis que la phase aqueuse chlorhydrique va vers la récupération de la solution chlorhydrique et de l'HCl gazeux.

Suivant un trait préféré de l'invention, au moins deux zones successives de décantation sont utilisées, la seconde recevant la phase aqueuse de la première. Le sulfonyle, entraîné par cette phase, est séparé dans la seconde zone et il est réuni à celui que l'on a recueilli à partir de la première zone de décantation.

10 Contrairement à ce qui est pratiqué dans l'art antérieur, la forme préférée de l'invention comprend la circulation du liquide réactionnel de haut en bas, à travers la zone de réaction, et non dans le sens ascendant. Cela est d'autant plus avantageux que le chlorure
15 d'alcane sulfonyle est plus dense.

La condition principale de l'invention, c'est-à-dire la formation préalable d'une émulsion de disulfure organique avec de l'eau et/ou une solution aqueuse chlorhydrique, peut être réalisée par tous moyens connus,
20 mais les gouttelettes de l'émulsion doivent être aussi fines que possible, en tout cas d'un diamètre inférieur à 100 microns, et, de préférence, ne dépassant pas 20 microns. Des émulsions à gouttelettes de 0,1 à 10 microns conviennent particulièrement bien. Ces émulsions
25 peuvent être du type disulfure dans phase aqueuse, phase aqueuse dans disulfure ou les deux à la fois. Lorsqu'il s'agit de diméthyl-disulfure, dont la densité à 15° est de 1,057, donc égale à celle d'une solution aqueuse de 125 g HCl/l et voisine de celle de l'eau, et
30 la tension superficielle assez faible par rapport à cette solution chlorhydrique et à l'eau, l'émulsification peut s'effectuer aisément par une agitation mécanique ou/et une circulation rapide en cycle fermé, dans un dispositif de type mélangeur statique par
35 exemple.

Suivant ce dernier trait particulier de l'invention, il est possible d'émulsifier/^{intimement}le disulfure avec

la solution chlorhydrique et/ou l'eau, quelles que soient les densités relatives de ces liquides. Un moyen complémentaire consiste à faire recirculer une forte proportion du milieu réactionnel, continuellement, entre la zone de
5 réaction et la zone de décantation. A titre d'exemple, ce résultat peut être obtenu par la circulation, dans un circuit comprenant un échangeur, du liquide réactionnel, dont seulement 1/6^e à 1/3 est envoyé, en continu, à la décantation. On produit ainsi une agitation puissante,
10 qui empêche toute séparation en deux couches, avant que le liquide n'atteigne la zone de décantation.

Il peut cependant être utile de créer une émulsion très fine par l'adjonction d'un agent tensioactif. Ce dernier peut être choisi dans une quelconque des clas-
15 ses de tensioactifs connus, notamment cationiques ou non ioniques, par exemple sels de sulfonium ou d'ammonium quaternaire, ou bien de polyoxyalkylènes, actifs en milieu chlorhydrique. Il y a lieu toutefois de tenir compte de la nature chimique de cet agent en regard des matiè-
20 res réagissantes du procédé. Ainsi, des tensioactifs destructibles par le chlore sont recommandables, parce qu'ils permettent d'émulsionner le mélange disulfure-eau-HCl avant la chloration, et disparaissent peu à peu pendant cette réaction, ce qui évite les risques d'é-
25 mulsification ultérieure du chlorure d'alcane sulfonyle produit, qu'il s'agit justement de séparer de la phase aqueuse. De tels agents se trouvent dans les groupes d'ammoniums quaternaires et de polyoxyalkylènes. Une autre solution consiste à employer un mercaptan tensio-
30 actif, tel que par exemple un polyéthoxy-mercaptan ou dodécyl-mercaptan qui peut conduire, au cours de la réaction à des produits intermédiaires ne gênant pas l'obtention du sulfonyle. Ce tensioactif, s'il reste dans le sulfonyle fabriqué, présente une masse moléculaire
35 bien plus grande que celle du sulfonyle, et n'affecte pas la purification de celui-ci.

De toute manière, étant donné qu'il suffit d'

une teneur très faible, de l'ordre de 0,001 à 0,1%, en agent tensioactif, l'addition d'une telle substance ne se répercute pas sur la pureté du chlorure d'alcane sulfonyle fabriqué.

- 5 Comme les procédés connus, celui de l'invention peut être pratiqué à des températures d'environ -10° à +60°C, et, de préférence, entre 0° et 20°C ou mieux entre 5° et 10°C. La réaction s'effectue à la pression atmosphérique, mais il peut être bon d'opérer sous une pression
- 10 pouvant atteindre plusieurs bars, notamment lorsqu'on emploie un léger excès de chlore ; les pressions préférées sont de l'ordre de 1,1 à 1,5 bars absolus. Bien que la proportion stoechiométrique de Cl₂ par rapport au disulfure convienne, c'est-à-dire 5 moles Cl₂ pour 1 mole de RSSR
- 15 suivant la réaction



- on peut avoir intérêt à utiliser un faible excès de Cl₂, ne dépassant pas 5%, par rapport à cette proportion. Il
- 20 est, par contre, recommandable de travailler avec un excès d'eau, c'est-à-dire avec 1 à 4 fois la quantité d'eau indiquée par l'équation ci-dessus, des quantités 1,1 à 3 fois celle-ci conviennent le mieux, ce qui représente 4,4 à 12 moles H₂O par mole de disulfure.
- 25 Les concentrations préférées en HCl dans la phase aqueuse sont d'environ 10 à 45% et surtout 25 à 37%.

- L'appareillage pour la réalisation du procédé suivant l'invention comprend, tout comme les installations connues, un ou plusieurs réacteurs dont la sortie
- 30 est reliée à un système de refroidissement et, en aval de celui-ci, un dispositif de séparation par décantation; des moyens sont prévus pour le recyclage d'une fraction de l'acide chlorhydrique recueilli à la suite du séparateur. Conformément à l'invention, cette installation est
- 35 caractérisée en ce qu'un générateur d'émulsion se trouve en amont du réacteur, la sortie de cet émulseur étant reliée à l'entrée du réacteur. L'alimentation de l'émul-

seur comprend une canalisation d'amenée de disulfure organique et une arrivée d'eau et/ou de solution aqueuse d'HCl provenant d'un courant de recyclage de récupération de l'HCl.

5 De préférence, le départ de l'émulsion est constitué par une tubulure branchée au fond du générateur, cette tubulure étant en communication avec le haut du réacteur.

A titre d'illustration, non limitative, la figure unique, annexée, représente schématiquement une installation pour la réalisation de l'invention.

Sur le dessin, 1 représente le corps d'un émulseur renfermant un agitateur 2 qui peut être par exemple un turbomélangeur. Les matières premières sont introduites dans l'émulseur, en continu, le disulfure par la canalisation 3, la solution chlorhydrique ou l'eau par 4 ; elles sont vigoureusement mélangées à l'aide de l'agitateur 2, de façon à donner une émulsion fine. Pour parfaire l'effet d'émulsion, on a prévu une pompe 5 qui reprend continuellement le liquide du fond de l'appareil et le renvoie, par le tuyau 6, en haut de l'émulseur .

Une pompe 7 envoie l'émulsion de 1, avec un débit continu bien déterminé, par la canalisation 8, dans la partie supérieure du réacteur 9, où arrive également le chlore par la tubulure 12. Le réacteur 9 est muni d'une double enveloppe de refroidissement 11 et d'un agitateur 10.

La réaction ayant eu lieu au moins en majeure partie dans le réacteur 9, le contenu de celui-ci est gardé à niveau constant et évacué en continu par le tube 14, au moyen de la pompe 15, et passe dans les tubes 17 d'un échangeur ^{de chaleur} 16 prévu pour une circulation rapide, empêchant la séparation du sulfonyle produit et favorisant les échanges thermiques. La température étant ramenée à la valeur voulue et la réaction ayant pu se terminer dans cet échangeur 16-17, le liquide est conduit par 18 dans un premier décanteur 19, dont le fond communique

par 21 avec un réceptacle 23 de sulfonyle produit.

Afin de maintenir le milieu réactionnel à l'état d'une émulsion homogène, qui n'ait pas tendance à se séparer en deux couches dans l'échangeur 16-17, une recirculation abondante est prévue par la dérivation 38 avant l'entrée du premier décanteur 19. Ainsi, une relativement faible partie du liquide, arrivant par 18, est introduite dans le/décanteur 19 ; la majeure partie soit 5/6^e à 2/3, est acheminée par 38 vers la ligne 14 ou l'entrée du réacteur 9 pour repasser, sous l'effet de la pompe 15, dans l'échangeur 16-17.

Du haut du décanteur 19, la phase liquide supérieure monte dans un second décanteur 20 où la séparation du sulfonyle est parachevée ; du fond de 20, le produit est recueilli par 22 dans le réceptacle commun 23. Ce second décanteur 20 est placé sous une certaine dépression, dans le but de faire dégazer de l'HCl produit, contenu dans la solution aqueuse, et d'abaisser la concentration de celle-ci en acide ; pratiquement, la dépression convenable est de l'ordre de 10 à 500 millibars et la concentration de la solution, après dégazage d'HCl, d'environ 25 à 35%.

Les gaz et vapeurs, dégazés ainsi du décanteur 20, sont acheminés par le tuyau 25, en haut d'un éjecteur 26 dont l'eau d'absorption est pompée par la tubulure 27 et joue le rôle de fluide moteur. L'acide HCl technique, ainsi obtenu dans 26, est recueilli dans une recette 29, tandis qu'une fraction peut en être dérivée par 30 vers un évaporateur 31 en vue de sa purification d'où de l'HCl purifié est reçu dans le récipient 32.

La phase aqueuse de concentration abaissée en HCl, sortant du décanteur 20, s'écoule par la canalisation 24, pour être recyclée en partie dans la boucle de recirculation 38-14-15-16-17-18, par 37, à l'aspiration de la pompe 15 et/ou à l'entrée du réacteur 9 ; le reste du liquide passe par 24' et 33 vers une installation de purge et de neutralisation 36.

Dans le cas où la récupération de l'acide/méthane-sulfonique est envisagée, on pratique une dérivation sur la canalisation 24', pour soutirer de la solution qui est ensuite envoyée dans un dispositif d'hydrolyse du chlorure de méthane sulfonyle en vue de la fabrication du $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$.

Le repère 36 désigne globalement une installation de neutralisation de tous les effluents gazeux et liquides issus des différentes parties de l'installation.

L'exemple non limitatif, qui suit, montre le fonctionnement d'une installation pilote conçue selon la description donnée plus haut.

EXEMPLE

Production, en continu, de chlorure de méthane sulfonyle

- 15 Dans un émulseur 1 en acier inoxydable, de 60 litres de capacité, on fait arriver par 3 un débit constant de disulfure CH_3SSCH_3 de 2,5 kg/h, soit 26,5 moles/h, et par 4, une solution aqueuse à 25% HCl avec un débit représentant 5,7 kg/h d'eau, c'est-à-dire 317 moles H_2O /heure.
- 20 La proportion de l'eau, par rapport au disulfure, est donc 3 fois celle de la stoechiométrie. On opère à la température ambiante. La pompe 5 débite 1000 l/h, ce qui produit un fort brassage du mélange liquide, le contenu de l'émulseur étant recirculé 17 fois ($1000 : 60 = 16,66$).
- 25 On obtient ainsi une émulsion fine et stable, dont 80% de gouttelettes ont des diamètres de 1 à 20 microns. Abstraction faite de l'HCl, la composition de cette émulsion est en poids de 31,5% CH_3SSCH_3 et 68,5% H_2O . Le réacteur 9, en acier chemisé de verre intérieurement,
- 30 a une capacité de 100 l. La pompe 7 envoie, dans le réacteur 9, 8,25 kg d'émulsion par heure ; en même temps, on fait arriver, directement dans le liquide, un débit horaire de 9,4 à 9,7 kg de chlore gazeux par la conduite 12 munie d'un diffuseur ; le premier de ces nombres correspond au rapport stoechiométrique, le second à un excès de 3%.
- L'agitateur 10, à trois pales, tourne à 150 tours/mn.

La température du mélange réactionnel, dans le réacteur 9, est maintenue entre 7° et 10°C, par circulation d'un fluide qui entre à -8°C dans la double enveloppe 11.

Une pression de 1,5 bar absolu est maintenue dans le réac-

- 5 teur 9. L'échangeur tubulaire 16-17, en acier doublé de verre, a une capacité utile de 60 l ; il reçoit par la pompe 15, à partir du réacteur 9, un débit de 6 à 8 m³/h de mélange réactionnel, qu'il maintient à une température de 5 à 10°C. Une fraction de 1 à 2 m³, soit 1/6^e à 1/3
- 10 de ce débit passe dans le décanteur 19, le reste constituant la masse de recirculation d'agitation par 38-14-15-16-17-18, cette masse arrivant par partie en pied et par partie en tête du réacteur 9.

- Le mélange subit ensuite la séparation dans les deux dé-
- 15 canteurs en série 19 et 20 qui laissent couler dans le réceptacle 23 le sulfonyle produit, à raison de 5,65 à 5,80 kg/h, ce qui correspond à un rendement de 92,5 à 95%.

- L'acide chlorhydrique, récupéré de la phase gazeuse du
- 20 décanteur 20, purifié en 31 et recueilli en 39, est recyclé en partie vers l'émulseur 1 par la canalisation 35.

Il fournit ainsi la solution aqueuse, chlorhydrique, pour la préparation de l'émulsion décrite plus haut.

- 2 à 8 kg par heure de liquide aqueux du décanteur 20 sont
- 25 purgés par la canalisation 24-24',⁻³³ le reste étant recyclé vers la boucle de réaction.

La transformation du disulfure de départ est pratiquement complète.

Le produit brut, obtenu, a la composition moyenne :

30	chlorure de méthane sulfonyle ...	98 à 98,5%
	HCl	1 à 1,5
	acide méthane sulfonique ..environ	0,5
	diméthyl-disulfure	traces

- Après distillation, on recueille du chlorure de méthane
- 35 sulfonyle à 99,8%, ne contenant pas plus de 0,18% d'HCl et 100 ppm de disulfure.

L'invention comprend également la récupération de l'acide méthane sulfonique, présent en tant que sous-produit, dans la phase aqueuse chlorhydrique du procédé.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication continue d'un chlorure d'alcane sulfonyle par l'action du chlore sur le disulfure de dialkyle correspondant à cet alcane, en présence d'eau ou d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, caracté-
5 risé en ce que l'on prépare d'abord, en continu, une émulsion de disulfure de dialkyle avec de l'eau et/ou la solution chlorhydrique, et que l'on introduit ensuite, également en continu, le chlore dans l'émulsion formée.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé
10 en ce que les gouttelettes de l'émulsion ont des diamètres inférieurs à 100 microns, de préférence ne dépassant pas 20 microns.

3. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caracté-
15 risé en ce que l'émulsion est formée par agitation mécanique ou statique.

4. Procédé suivant une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le milieu est additionné d'une faible proportion d'agent tensioactif.

5. Procédé suivant une des revendications 1 à 4, ca-
20 ractérisé en ce que la préparation de l'émulsion et la réaction avec le chlore sont effectuées en deux zones distinctes, l'émulsion étant transférée en continu de sa zone de préparation (1) dans la zone de chloration (9).

6. Procédé suivant une des revendications 1 à 5,
25 dans lequel le mélange réactionnel, sortant en continu de la zone de réaction (9) où il est agité, passe dans un système de refroidissement (16-17), caractérisé en ce que ce passage a lieu avec une vitesse telle qu'il n'y ait pas de séparation de phases au cours du refroidis-
30 sement.

7. Procédé suivant une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'une forte proportion du milieu réactionnel entre la zone de réaction et la zone de décantation est soumise à une recirculation continuelle.

35 8. Procédé suivant la revendication 6, dans le-

quel le mélange réactionnel, sortant du système de refroidissement, est soumis à la décantation, caractérisé en ce que celle-ci a lieu dans au moins deux enceintes (19,20) distinctes, dont la seconde (20) est maintenue sous une
5 pression réduite.

9. Procédé suivant la revendication 8, comprenant le recyclage d'une partie de la solution aqueuse chlorhydrique vers la zone de refroidissement (16-17), caractérisé en ce que cette solution est prélevée dans la phase li-
10 quide supérieure, décantée dans la seconde enceinte (20) et que son recyclage (24-37) est dirigé vers l'aspiration d'une pompe (15) avec le réacteur (9), ces courants étant véhiculés vers la zone de refroidissement (16-17).

10. Procédé suivant une des revendications précédentes, dans lequel l'acide chlorhydrique décanté est réutilisé, caractérisé en ce que cet acide provient du dégazage de la phase aqueuse dans le décanteur (20) travaillant sous dépression, et subit une purification (26-30-31) avant d'être envoyé (39-35) dans la zone d'émul-
20 sion (1).

11. Procédé suivant une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le chlorure d'alcane sulfonyle préparé est le chlorure de méthane sulfonyle.

12. Procédé suivant une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'acide alcane sulfonique, présent dans la solution chlorhydrique après la réaction, est récupéré par hydrolyse à partir de la purge
24'.

13. Appareillage pour la réalisation du procédé
30 suivant une des revendications précédentes, qui comprend un réacteur (9), un échangeur de chaleur (16-17) en aval du réacteur, et des moyens de décantation (19) reliés à la sortie de l'échangeur, caractérisé en ce que le réacteur (9) est précédé par un émulseur (1) dont la sortie (8) communique avec l'entrée du réacteur.
35

14. Appareillage suivant la revendication 13, caractérisé en ce que les moyens de décantation comprennent

au moins deux décanteurs (19,20), montés en série, dont le second (20) est muni de moyens pour fonctionnement sous dépression.

15. Appareil suivant la revendication 13 ou 14, caractérisé en ce que le circuit entre le réacteur (9), le décanteur (19) et l'échangeur (16-17), comprend une boucle de recirculation (38-14-15-16-17-18) permettant de faire circuler très rapidement la majeure partie du milieu réactionnel, dont une fraction seulement est dirigée en continu dans le décanteur (19).

