

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

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

**2 501 679**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 81 04956**

(54) Perfectionnement à la synthèse photo-initiée de mercaptans.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). C 07 C 149/00.

(22) Date de dépôt ..... 12 mars 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 37 du 17-9-1982.

(71) Déposant : SOCIETE NATIONALE ELF-AQUITAINE (PRODUCTION), résidant en France.

(72) Invention de : Emmanuel Arretz, Claude Landoussy, Alfred Mirassou et Jean Ollivier.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Armand Kohn,  
5, av. Foch, 92320 Garches.

La présente invention concerne un procédé perfectionné de production de mercaptans à partir de composés oléfiniques, par la réaction de ces derniers avec de l'hydrogène sulfuré. Elle se rapporte plus spécialement à un nouveau groupe d'initiateurs permettant de réaliser cette réaction sous l'effet de radiations ultraviolettes.

des photosensibilisants organiques contenant un ou deux substituants carbonyle. D'autre part, le brevet U.S. n° 4 140 604 décrit des activateurs de la réaction, constitués par des dérivés de l'acétophénone.

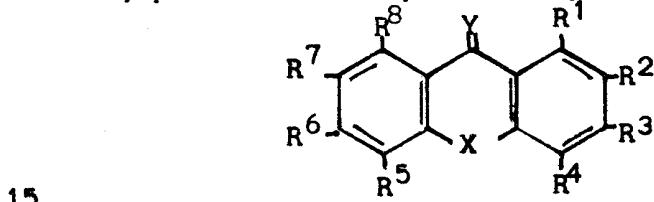
5 Un progrès encore plus important a été accompli par le procédé objet du BF, publié sous le n° 2 424 907 : ce procédé conduit à des rendements meilleurs et permet également d'utiliser une bande large de longueur d'onde. Il consiste à ajouter au milieu réactionnel habituel un 10 promoteur constitué par un dérivé organique d'un élément du groupe V A de la Classification Périodique des Eléments, en même temps que des initiateurs constitués par des benzophénones ou/et des thio-benzophénones, ou bien par un ou plusieurs dérivés de ces aryl-cétones. De telles cétones peuvent d'ailleurs donner, en tant que promoteurs photo-chimiques employés seuls, des résultats meilleurs que d'autres adjuvants connus. Ainsi permettent-elles de produire davantage de mercaptan qu'il n'est possible d'obtenir avec, par exemple, des phosphites trialkyliques 15 20 ou triaryliques seuls, tels que décrits dans le brevet U.S. n° 3 050 452 ; en outre, alors que selon ce brevet on est obligé d'utiliser de l'ultraviolet de longueurs d'onde plus courtes que 300 nm, il est possible d'opérer avec plus de 300 nm dans le cas des benzo- ou thiobenzo- 25 phénones. Les résultats sont remarquablement améliorés lorsque ces benzophénones ou/et thiobenzo-phénones sont employés conjointement avec des phosphites ou avec d'autres dérivés organiques des éléments du groupe V A.

La présente invention apporte un perfectionnement notable par rapport à tous ces procédés de l'art antérieur, en ce qu'elle permet d'augmenter sensiblement le taux de production du mercaptan à partir d'un composé oléfinique. Elle présente l'avantage de pouvoir être réalisée soit sans solvant soit au sein d'un solvant tel qu'un 35 sulfure organique, un hydrocarbure ou un éther. Dans le cas

d'un sulfure organique, l'avantage est d'autant plus marqué que ce sulfure peut être celui qui est obtenu en tant que sousproduit de la réaction elle-même.

Le nouveau procédé suivant l'invention est caractérisé en ce que le milieu réactionnel est additionné d'un dérivé xanthénique qui agit comme initiateur de la formation de mercaptan à partir d'un composé non saturé et de  $H_2S$ , sous l'effet de radiations ultraviolettes.

Les initiateurs xanthéniques, suivant l'invention, peuvent être représentés par la formule



où X désigne un élément O, S ou Se, ou bien un groupe  $SO_2$ , CO, CS, NR', R étant un radical hydrocarboné, ou encore un groupement au phosphore tri- ou pentavalent, notamment  $\begin{matrix} -P- \\ | \\ R \end{matrix}$ ,  $\begin{matrix} -P- \\ | \\ OR \end{matrix}$ ,  $\begin{matrix} -P- \\ | \\ RO \end{matrix}$ ,  $\begin{matrix} -P- \\ | \\ OR \\ | \\ OR \end{matrix}$ ,  $\begin{matrix} -P- \\ | \\ R \\ | \\ R \\ | \\ R \end{matrix}$ , où R peut désigner un alkyle, un aryle, un H ou un halogène. Les symboles R<sup>1</sup> à R<sup>8</sup> désignent des atomes ou groupes semblables ou différents, tels que H, halogène, alcoxy ou/et alkyle.

Le domaine de longueurs d'ondes préféré est de 25 300 à 400 nm.

Le taux de transformation du composé oléfinique en mercaptan est encore plus élevé si le dérivé xanthénique est ajouté conjointement avec un composé organique d'un élément du groupe V A de la Classification Périodique, connu en soi comme initiateur de la réaction photochimique en question. Des proportions faibles d'initiateurs suffisent, ce qui prouve que le dérivé xanthénique exerce, avec le composé organique du groupe V A, une action synergique.

Bien que des dérivés organiques du phosphore, notamment des phosphites et des phosphines d'alkyles ou d'aryles, soient le plus couramment employés, grâce à leur disponibilité commerciale, l'adjuvant du dérivé xanthénique, suivant l'invention, peut être également un dérivé organique correspondant du bismuth, de l'arsenic ou de l'antimoine ; par exemple, des arsénites d'alkyles ou d'aryles, ou bien des arsines, conviennent en tant qu'adjuvants.

10 Ces dérivés xanthéniques permettent d'amplifier l'effet initiateur des agents connus, notamment des phosphites mentionnés plus haut, et de limiter l'action inhibitrice que les sulfures, éventuellement formés par une réaction secondaire, produisent sur la formation du mercaptan recherché. Grâce à cette dernière propriété, l'invention rend possible la fabrication simultanée de mercaptans et de sulfures, ce qui peut être très utile dans certains cas.

Les proportions de dérivé xanthénique, suivant l'invention, à ajouter au milieu réactionnel, dépendent des différents facteurs, notamment de la nature des réactifs traités, et de leur concentration dans le milieu, de la présence ou de l'absence du solvant, etc. Le plus souvent, ces proportions sont de l'ordre de 0,00001 à 0,01 25 mole par litre de milieu réactionnel, et surtout de 0,0001 à 0,001. La proportion de composé de l'élément du groupe V A est du même ordre.

En ce qui concerne les conditions opératoires, en particulier les températures et les proportions  $H_2S$ /30 oléfines, elles sont les mêmes que dans la technique correspondante, déjà connue par des publications antérieures. Il n'y a donc pas lieu de les décrire en détail ici ; on notera seulement que les rapports molaires préférés  $H_2S$ /oléfines sont d'environ 2 à 10, la température étant main-35 tenue entre -10 et +20°C, des températures s'échelonnant

de  $-10^{\circ}$  à  $-5^{\circ}$  et de  $+20^{\circ}$  à  $+35^{\circ}\text{C}$  étant néanmoins utilisables, bien que moins avantageuses.

Quoique la réaction puisse être réalisée à pression atmosphérique, il est préférable, pour accroître la 5 conversion en mercaptan, d'opérer à des pressions manométriques de 3 à 30 bars.

En ce qui concerne la nature des oléfines dont la transformation en mercaptan peut être améliorée par le procédé de l'invention, on peut citer, à titre d'exemples 10 non limitatifs : éthylène, propylène, butène-1, butène-2, isobutène, pentène-1, pentène-2, hexène-1, heptène-1, octène-1, décène-1, undécène-1, dodécène-1, tétradécène-1, hexadécène-1, octadécène-1, eicosène-1, isopentène-1, méthyl-4-pentène-1, diméthyl-3,6-heptène-1, méthyl-4-butyl-5 15 -décène-4, diphenyl-1,4-butène-2, cyclohexyl-3-eicosène-6, méthyl-4-pentène-2, triméthyl-2,4,4-pentène-2-cyclopentène, diéthyl-2,5-cyclopentène, cyclohexène, éthyl-3-cyclohexène, cyclopentène, cyclooctène, vinyl-4-cyclohexène, esters alkyliques des acides acrylique, méthacrylique, crotonique, allylacétique (penténoïque), octylénique, undécylinique, dodécylénique, octadécylénique, etc. ; les esters en question peuvent notamment contenir des alkyles en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{30}$  et plus particulièrement en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_8$ . Les composés oléfiniques peuvent renfermer plusieurs doubles liaisons, 20 comme c'est par exemple le cas du butadiène ou de l'hexadiène-2,4. Le procédé s'applique également à des composés insaturés porteurs de substituants tels que, par exemple, halogènes, hydroxyles, alcoxy, carboxyles etc. ; il peut ainsi être pratiqué avec des produits comme chlorure d'allyle, alcool allylique, maléates ou fumarates d'alkyles ou d'aryles et composés similaires. 25 Des composés insaturés à triple liaison sont aussi justifiables du procédé de l'invention : c'est en particulier le cas des alcynes tels qu'acétylène qui conduit au vinyl- 30 mercaptan.

Les exemples qui suivent, non limitatifs, illustrent l'invention.

EXEMPLE 1

La réaction est effectuée dans un réacteur cylindrique en acier inoxydable de 245 ml, équipé d'un tube coaxial en quartz contenant une lampe UV, dont le maximum d'émission correspond à la longueur d'onde de 350 nm. La réfrigération et l'agitation du milieu réactionnel sont assurées par une boucle extérieure, constituée d'une pompe de recirculation et d'un échangeur permettant de maintenir la température du milieu réactionnel à environ 10°C. On effectue une série d'essais dont les paramètres suivants sont maintenus fixes : débit d'hydrogène sulfuré de 240 l/h, débit de dodécène-1 de 336 g/h et pression de 12 bars. Les conditions particulières à chaque essai et les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant.

TABLEAU I

	Initiateurs	Conversion de Dodécène (%)	Production en dodécyldmer- captan (g/h)
20			
25	* $\alpha$ -éthoxy- $\alpha$ -phényl acétophénone ( $2 \cdot 10^{-3}$ mole/h)	65	222
25	* $\alpha$ -éthoxy- $\alpha$ -phényl acétophénone ( $6 \cdot 10^{-3}$ mole/h)	74	247
	Benzophénone ( $5 \cdot 10^{-3}$ mole/h)	77	255
	Tributylphosphite ( $5 \cdot 10^{-3}$ mole/h)		
	Xanthone ( $10^{-4}$ mole/h)		
30	Tributylphosphite ( $5 \cdot 10^{-3}$ mole/h)	80	260
	Thioxanthone ( $2 \cdot 10^{-4}$ mole/h)	85	270
	Tributylphosphite ( $5 \cdot 10^{-4}$ mole/h)		
35	* Initiateur selon le brevet U.S. n° 4 140 604.		

EXEMPLE 2

- Dans le réacteur décrit dans l'exemple 1, on introduit en continu, sous une pression de 8 à 10 bars, sous forme gazeuse, 120 l/h d'hydrogène sulfuré et 60 5 l/h de propylène et, sous forme liquide, 100 ml d'éther diméthylique du diéthylène glycol. La concentration en photo-initiateurs répond à l'optimum de l'intensité absorbée dans le réacteur. On maintient la température du milieu réactionnel à environ 0°C.
- 10 Les résultats des différents essais effectués dans ces conditions sont présentés dans le tableau suivant.

TABLEAU II

15	Initiateur	Conversion de Propylène (%)	Production en g/h	
			n-propyl mercaptan	sulfure de dipropyle
	Benzophénone	42,2	41,1	8
	Thioxanthone	63,6	58,1	19,9

EXEMPLE 3

- Dans les mêmes conditions opératoires que dans 20 l'exemple 2, on utilise la benzophénone ou la thioxanthone, en association avec un phosphite, dont le débit est de  $19 \times 10^{-4}$ , celui de la benzophénone étant de  $33 \times 10^{-4}$  et celui de la thioxanthone de  $1 \times 10^{-4}$  mole/heure.

TABLEAU III

25	Initiateurs	Conversion de propylène (%)	Production en g/h	
			n-propyl- mercaptan	sulfure de dipropyle
	Benzophénone + phosphite de tributyle .....	70,9	64	25
30	Thioxanthone + " + tributyl-phosphine .....	81,4	72,8	34,8
	thioxanthone + thiophosphite de tributyle .....	95,5	85,1	51,2
		69,9	67,1	27

EXEMPLE 4

On opère dans l'appareillage décrit dans l'exemple à une température d'environ  $-3^{\circ}\text{C}$ , sous une pression de 9 à 10 bars. On introduit en continu 100 ml/h de sulfure de dipropyle,  $10^{-4}$  mole/h de thioxanthone et  $1,9 \cdot 10^{-3}$  mole/h de phosphite de tributyle ainsi que, sous forme gazeuse, 120 l/h d' $\text{H}_2\text{S}$  et 60 l/h de propylène. On obtient une conversion de 74,8% de propylène et une production de 70,3 g/h de n-propylmercaptopane. Un deuxième essai, identique au premier à part/débit d' $\text{H}_2\text{S}$  qui est cette fois de 300 l/h, donne une conversion de 76,9% de propylène et une production de 93,7 g/h de n-propylmercaptopane.

EXEMPLE 5

Dans le réacteur décrit dans l'exemple 1, on procède à deux essais dont les paramètres suivants sont maintenus fixes : débit d'hydrogène sulfuré de 275 l/h et débit d'octène-1 de 257 g/h, température de  $0^{\circ}\text{C}$  et pression de 9 bars. Les conditions particulières à chaque essai et les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant.

TABLEAU IV

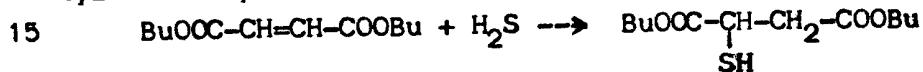
	Initiateurs	Conversion Octène (%)	Production en octylmercaptopane (g/h)
25	Benzophénone ( $4 \cdot 10^{-3}$ mole/h)	53	158
	Tributylphosphite ( $4 \cdot 10^{-3}$ mole/h)		
30	Thioxanthone ( $1,4 \cdot 10^{-4}$ mole/h)	79,6	220
	Tributylphosphite ( $4 \cdot 10^{-3}$ mole/h)		

Des résultats du même ordre ont été obtenus avec des oléfines telles que éthylène, butène-1, hexène-1, cyclohexène, etc.

EXEMPLE 6

Dans le réacteur de l'exemple 1, on introduit 225 cm<sup>3</sup> de méthylal, 75 cm<sup>3</sup> de maléate de dibutyle, 6.10<sup>-3</sup> mole de benzophénone et 3,5.10<sup>-3</sup> mole de tributylphosphine, ainsi que 80 litres d'hydrogène sulfuré. Ce mélange est irradié pendant 4 heures. A la fin de cette période on analyse le produit de réaction. On a effectué un deuxième essai dans les mêmes conditions que précédemment à la différence que la benzophénone est remplacée par de la thioxanthone (2.10<sup>-4</sup> mole). La réaction est conduite de façon identique.

Le tableau suivant indique les taux de conversion du maléate et les productions de mercapto-succinate de dibutyle formé par la réaction concernée :

TABLEAU V

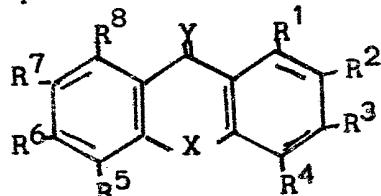
	<u>Initiateur</u>	<u>Conversion</u> du maléate de dibutyle (%)	<u>Mercapto-succinate de dibutyle produit (g)</u>
20	-----	-----	-----
	Benzophénone (6.10 <sup>-3</sup> mole)	90	51
	Tributylphosphine (3,5.10 <sup>-3</sup> mole)		
25	Thioxanthone (2.10 <sup>-4</sup> mole)	98	64,5
	Tributylphosphine (3,5.10 <sup>-3</sup> mole)		

Revendications

1. Procédé de synthèse de mercaptans par la réaction photochimique d'un composé oléfinique avec de l'hydrogène sulfuré, en présence d'un initiateur constitué par un composé organique, caractérisé en ce que cet initiateur 5 est un dérivé xanthénique pouvant porter un ou plusieurs substituants dans un ou dans les deux noyaux benzéniques.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le composé xanthénique présente la structure :

10



où X désigne un élément O, S ou Se, ou bien un groupe  $\text{SO}_2$ , 15  $\text{CO}$ ,  $\text{CS}$ ,  $\text{NR}'$ , R étant un radical hydrocarboné, ou encore un groupement au phosphore tri- ou pentavalent, notamment  $\text{-P-}$ ,  $\text{-P-}$ ,  $\text{-P-}$ ,  $\text{-P-}$ , où R peut désigner un alkyle, un aryle, un H ou un halogène. Les symboles R<sup>1</sup> à R<sup>8</sup> 20 désignent des atomes ou groupes semblables ou différents, tels que H, halogène, alcoxy ou/et alkyle.

3. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la lumière utilisée a une longueur d'onde dans la marge de 300 à 400 nm.

25 4. Procédé suivant une des revendications 1 à 3, dans lequel un composé organique d'un élément du groupe V. A de la Classification des Eléments est ajouté au milieu réactionnel, caractérisé en ce que ce composé est accompagné d'un dérivé xanthénique.

30 5. Procédé suivant une des revendications 1 à 4, dans lequel le milieu réactionnel contient, par litre, 0,00001 à 0,01 mole de chacun des initiateurs dans le milieu réactionnel.

6. Procédé suivant une des revendications précédentes, dans lequel la ou les oléfines traitées peuvent contenir des substituants halogène, alcool, carboxyle, alkoxy, acides esters, maléates, fumarates d'alkyle et/ou d'aryle.
- 5 7. Procédé suivant une des revendications 4 à 6, dans lequel le composé organique des éléments du groupe V A est un phosphite ou une phosphine d'alkyle ou d'aryle.
8. Procédé suivant une des revendications 4 à 6, dans lequel l'élément du groupe V A est le bismuth, l'arsenic ou l'antimoine.
- 10 9. Procédé suivant une des revendications précédentes, dans lequel le milieu réactionnel renferme un solvant, caractérisé en ce que celui-ci est un sulfure organique.
10. Procédé suivant la revendication 9, caractérisé
- 15 en ce que le sulfure organique, employé en tant que solvant, est le sulfure qui se forme accessoirement dans la réaction elle-même.
11. Nouveau produit chimique constitué par un mercapto-succinate de dialkyle ou de diaryle.