

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 04956

(54)

Perfectionnement à la synthèse photo-initiée de mercaptans.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.³). 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, 92380 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
5 nouveau groupe d'initiateurs permettant de réaliser cette réaction sous l'effet de radiations ultraviolettes.

Etant donné l'utilité industrielle bien connue de différents mercaptans, les méthodes de préparation de ces corps ont donné lieu à de nombreux travaux. Un pro-
10 cédé, qui a conduit à des résultats industriels intéressants, réside dans l'action directe de l'hydrogène sulfuré sur des substances éthyléniques, sous l'effet de radiations ultraviolettes. Dans la pratique de ce procédé, on a été conduit à introduire, dans le milieu réactionnel,
15 des agents promoteurs, et en particulier des phosphites organiques, comme décrit, par exemple, dans le brevet U.S. n° 3 050 452. La création photochimique des radicaux SH, devant induire l'addition de l'H₂S sur la double liaison du composé éthylénique, implique l'utilisation des radia-
20 tions ultraviolettes de courtes longueurs d'onde, ce qui présente certains inconvénients. En effet, on est obligé d'utiliser des réactifs et des solvants particulièrement purs et transparents ; d'autre part, le parcours optique dans le réacteur est faible à cause du coefficient d'ex-
25 tinction moléculaire assez fort de l'hydrogène sulfuré ; en outre, le mercaptan synthétisé absorbe lui-même des radiations, et cela provoque un ralentissement considérable des réactions pour des degrés d'avancement peu élevés, avec formation de sulfure par addition du mercaptan
30 lui-même sur la double liaison du composé éthylénique.

Une amélioration de ce procédé a été apportée par quelques auteurs qui ont trouvé des photo-initiateurs ou des photosensibilisants, susceptibles d'être excités dans un domaine de longueurs d'ondes plus grandes. C'est ainsi que le
35 procédé, décrit dans le brevet U.S. n° 4 052 283, utilise

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.

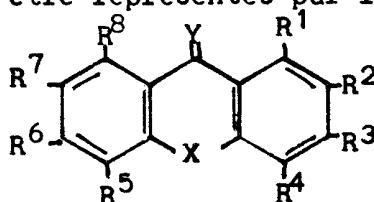
5 Un progrès encore plus important a été accompli par le procédé objet du BF, publié sous le n° 2 424 907 : ce procédé conduit à des rendements meilleurs et permet également d'utiliser une bande large de longueur d'onde. Il consiste à ajouter au milieu réactionnel habituel un
10 promoteur constitué par 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 cé-
15 tones 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
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 perfectionne-
30 ment 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 $\begin{smallmatrix} -P- \\ | \\ R \end{smallmatrix}$, $\begin{smallmatrix} -P- \\ | \\ OR \end{smallmatrix}$, $\begin{smallmatrix} -P- \\ / \backslash \\ RO \quad OR \end{smallmatrix}$, $\begin{smallmatrix} -P- \\ / \backslash \\ R \quad R \end{smallmatrix}$, où R

peut désigner un alkyle, un aryle, un H ou un halogène. Les symboles R^1 à R^8 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 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.

20 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 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 /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 maintenue entre -10 et $+20^\circ C$, des températures s'échelonnant

de -10° à -5° 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 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 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-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, undécylénique, dodécylénique, octadécylénique, etc. ; les esters en question peuvent notamment contenir des alkyles en C_1 à C_{30} et plus particulièrement en C_1 à C_8 . Les composés oléfiniques peuvent renfermer plusieurs doubles liaisons, 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.

Des composés insaturés à triple liaison sont aussi justiciables du procédé de l'invention : c'est en particulier le cas des alcynes tels qu'acétylène qui conduit au vinyl-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	Production
		de Dodécène (%)	en dodécylmer- captan (g/h)
20	-----	-----	-----
	* α -éthoxy- α -phényl acétophénone ($2 \cdot 10^{-3}$ mole/h)	65	222
25	* α -éthoxy- α -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 l/h de propylène et, sous forme liquide, 100 ml d'éther diméthylque 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.

Les résultats des différents essais effectués dans ces conditions sont présentés dans le tableau suivant.

TABLEAU II

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 l'exemple 2, on utilise la benzophénone ou la thioxanthone, en association avec un phosphite, dont le débit est de 19×10^{-4} , celui de la benzophénone étant de 33×10^{-4} et celui de la thioxanthone de 1×10^{-4} mole/heure.

TABLEAU III

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

EXEMPLE 4

On opère dans l'appareillage décrit dans l'exemple à une température d'environ -3°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' H_2S 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-propylmercaptan. Un deuxième essai, identique au premier à part le débit d' H_2S 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-propylmercaptan.

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°C et pression de 9 bars. Les conditions particulières à chaque essai et les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant.

TABLEAU IV

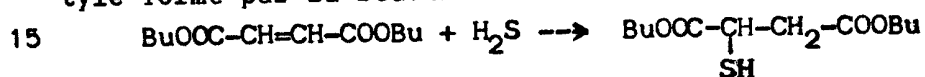
Initiateurs	Conversion Octène (%)	Production en octylmercaptan (g/h)
25 Benzophénone ($4 \cdot 10^{-3}$ mole/h)	53	158
Tributylphosphite ($4 \cdot 10^{-3}$ mole/h)		
Thioxanthone ($1,4 \cdot 10^{-4}$ mole/h)	79,6	220
30 Tributylphosphite ($4 \cdot 10^{-3}$ mole/h)		

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 cm³ de méthylal, 75 cm³ de maléate de dibutyle, 6.10⁻³ mole de benzophénone et 3,5.10⁻³ 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 (2.10⁻⁴ 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 :

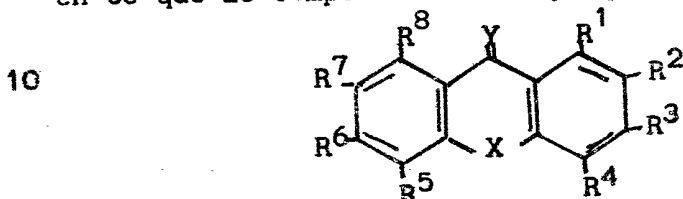


<u>TABLEAU V</u>		
<u>Initiateur</u>	<u>Conversion</u> du maléate de di- butyle (%)	<u>Mercapto-succinate</u> de dibutyle produit (g)
20 -----	-----	-----
Benzophénone (6.10 ⁻³ mole)	90	51
Tributylphosphine (3,5.10 ⁻³ mole)		
25 Thioxanthone (2.10 ⁻⁴ mole)	98	64,5
Tributylphosphine (3,5.10 ⁻³ mole)		

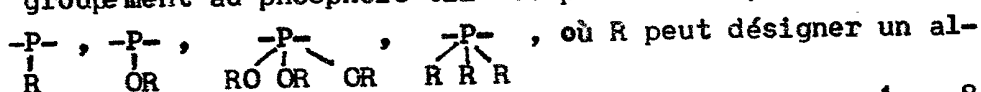
Revendications

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 :



où X désigne un élément O, S ou Se, ou bien un groupe SO_2 ,
15 CO , CS , NR' , R étant un radical hydrocarboné, ou encore un groupement au phosphore tri- ou pentavalent, notamment



kyle, un aryle, un H ou un halogène. Les symboles R^1 à R^8
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'ar-
10 senic ou l'antimoine.

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.