

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 81 19353

⑤4 Procédé pour produire du sulfochlorure de chlorobenzène.

⑤1 Classification internationale (Int. Cl.³). C 07 C 143/70.

⑫② Date de dépôt..... 14 octobre 1981.

⑫③ ⑫② ⑫① Priorité revendiquée : Japon, 14 octobre 1980, n° 14325/80; 17 novembre 1980,
n° 160743/80; 26 mai 1981, n° 78743/81.

④1 Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 15 du 16-4-1982.

⑦1 Déposant : Société dite : NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD, résidant au Japon.

⑦2 Invention de : Kazumi Tsubaki, Noriaki Koto et Kouichi Maeda.

⑦3 Titulaire : *Idem* ⑦1

⑦4 Mandataire : Cabinet Plasseraud,
84, rue d'Amsterdam, 75009 Paris.

Procédé pour produire du sulfochlorure
de chlorobenzène

La présente invention concerne un procédé pour produire du sulfochlorure de chlorobenzène.

Plus particulièrement, l'invention concerne un procédé pour produire du sulfochlorure de chlorobenzène qui comprend l'addition d'un produit de la réaction (appelé ci-après mélange réactionnel) du chlorobenzène et de l'acide chlorosulfonique à de l'eau ou à de l'acide sulfurique dilué pour décomposer l'excès d'acide chlorosulfonique.

10 Plus particulièrement, l'invention concerne un procédé pour produire du sulfochlorure de chlorobenzène dans lequel :

1) on ajoute un produit de la réaction du chlorobenzène et de l'acide chlorosulfonique à de l'eau ou à de l'acide sulfurique dilué pour décomposer l'excès d'acide chlorosulfonique, on chasse du système l'acide chlorhydrique ainsi produit, on porte la concentration en acide sulfurique de la couche d'acide sulfurique, après achèvement de la décomposition, entre 60 et 90 %, on sépare le sulfochlorure de chlorobenzène de la couche d'acide sulfurique à l'état liquide à une température au moins égale à 50°C,

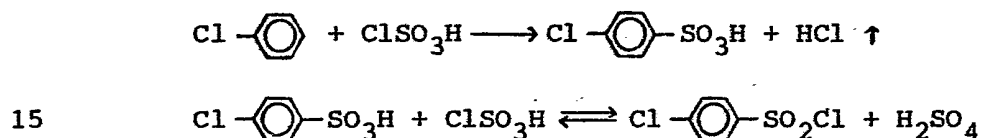
2) on ajoute un solvant organique inerte à la couche de sulfochlorure de chlorobenzène ainsi obtenue pour préparer une solution puis on lave avec une petite quantité d'eau en réutilisant l'eau résiduaire de lavage comme eau pour la décomposition de l'excès d'acide chlorosulfonique dans le produit de la réaction du chlorobenzène et de l'acide chlorosulfonique ou comme eau de dilution pour ajuster la concentration de l'acide sulfurique dilué que l'on utilise dans le même but, et

3) on refroidit la couche d'acide sulfurique obtenue comme précédemment indiqué pour séparer un préci-

pit  et on réutilise le précipité comme matière première pour la préparation du produit de la réaction du chlorobenzène et de l'acide chlorosulfonique.

On utilise couramment le sulfochlorure de chlorobenzène comme intermédiaire pour la production de monomères pour des composés polymères, ou comme intermédiaire pour la production de produits pharmaceutiques ou agricoles.

La formule réactionnelle de la production de sulfochlorure de chlorobenzène par réaction du chlorobenzène et de l'acide chlorosulfonique est la suivante :



Selon cette réaction, il se forme comme sous-produits de l'acide chlorhydrique gazeux et de l'acide sulfurique en même temps que le sulfochlorure de chlorobenzène désiré. De plus, la seconde étape de réaction est une réaction en équilibre et il est habituel d'utiliser un excès d'acide chlorosulfonique pour accroître le rendement du sulfochlorure de chlorobenzène. Donc, généralement, le produit réactionnel contient en plus du sulfochlorure et de l'acide sulfurique précités, de l'acide chlorosulfonique n'ayant pas réagi et une petite quantité d'acide chlorobenzènesulfonique. Pour séparer le sulfochlorure d'un tel produit réactionnel, il est habituel d'utiliser un procédé qui comprend le déversement du produit réactionnel précité dans une grande quantité d'eau froide ou d'eau glacée pour décomposer l'acide chlorosulfonique n'ayant pas réagi en acide chlorhydrique et en acide sulfurique et la séparation du sulfochlorure précipité dans l'eau froide sous une forme solide.

Cependant, dans la séparation du sulfochlorure

selon le procédé ci-dessus, on utilise une grande quantité d'eau et par conséquent l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique formés par l'hydrolyse de l'acide chlorosulfonique sont dilués et il devient difficile
5 de les réutiliser comme acide chlorhydrique récupéré et acide sulfurique récupéré. Il se forme donc une grande quantité d'eau résiduaire et le procédé est très désavantageux du point de vue économique. De plus, dans la séparation du sulfochlorure selon le procédé
10 précité, la température du système s'élève rapidement par suite de la libération de chaleur due à la réaction d'hydrolyse de l'acide chlorosulfonique n'ayant pas réagi et de la chaleur de dilution de l'acide sulfurique contenu dans le produit réactionnel ainsi que de
15 l'acide sulfurique produit par l'hydrolyse de l'acide chlorosulfonique. Par conséquent, ce procédé a également pour inconvénient que le rendement du sulfochlorure diminue lorsque le sulfochlorure désiré subit une réaction de décomposition due à la chaleur précitée.

20 Donc, lorsqu'on utilise le procédé précité, il est habituel d'effectuer l'opération à une température basse ne dépassant pas environ 30°C pour empêcher la réaction de décomposition du sulfochlorure et le refroidissement nécessite une quantité importante d'énergie.

25 On a également proposé, comme procédé amélioré de production, un procédé selon lequel on ajoute un produit de la réaction d'un hydrocarbure aromatique et de l'acide chlorosulfonique à de l'acide sulfurique dilué pour décomposer l'excès d'acide chlorosulfonique
30 à une température ne dépassant pas 35°C, on chasse du système l'acide chlorhydrique ainsi produit, on porte la concentration de l'acide sulfurique dans la couche d'acide sulfurique à une valeur d'au moins 70 % et finalement, on sépare le sulfochlorure aromatique de l'a-
35 cide sulfurique (demande de brevet japonais publiée non examinée n° 100035/75), ou un procédé dans lequel

on utilise de l'acide chlorhydrique ayant une concentration d'au moins 20 % au lieu de l'acide sulfurique dilué pour éviter la chaleur de dilution de l'acide sulfurique, on décompose l'excès d'acide chlorosulfonique à une température ne dépassant pas 35°C et dans des conditions telles que la concentration en acide sulfurique de la couche d'acide sulfurique atteigne finalement une valeur au moins égale à 70 %, pour dégager ainsi l'acide chlorhydrique, et on effectue le refroidissement de façon efficace en tirant parti du caractère endothermique de la réaction de dégagement (demande de brevet japonais publiée non examinée n° 55548/79).

Cependant, le sulfochlorure de chlorobenzène désiré a un point de fusion d'environ 53°C et si on utilise les procédés précités, le sulfochlorure de chlorobenzène forme une suspension épaisse de matière solide à une température ne dépassant pas 35°C et pour une concentration en acide sulfurique atteignant au moins 70 %, il est très difficile de le séparer par filtration et le composant solide séparé contient des quantités importantes d'acide sulfurique et d'acide chlorobenzènesulfonique n'ayant pas réagi et il faut donc utiliser une grande quantité d'eau froide pour purifier le sulfochlorure. En raison de ces inconvénients, les procédés précités sont, du point de vue industriel, extrêmement désavantageux et inacceptables.

Sachant ces faits, la demanderesse a étudié la relation entre le taux de décomposition du sulfochlorure de chlorobenzène et la température par mise en contact du sulfochlorure de chlorobenzène qui a un point de fusion d'environ 53°C et qui est solide à la température ordinaire, avec diverses concentrations d'acide sulfurique. La demanderesse a découvert que si la concentration en acide sulfurique est comprise entre 60 et 90 %, le sulfochlorure de chlorobenzène ne subit

pratiquement pas de décomposition même à une température supérieure à celle à laquelle le sulfochlorure de chlorobenzène forme une phase liquide, c'est-à-dire à une température supérieure à 50°C, ce qui constitue une
5 découverte qui bouleverse les connaissances admises.
L'invention découle de cette découverte.

Selon l'invention, on ajoute goutte à goutte un produit de réaction du chlorobenzène et de l'acide chlorosulfonique à de l'eau ou à de l'acide sulfurique dilué en une quantité telle que la concentration en acide
10 sulfurique de la couche d'acide sulfurique après achèvement de la décomposition ci-dessus soit de 60 à 90 %, pour décomposer l'excès d'acide chlorosulfonique. Il n'y a pas de limitation particulière à la température
15 et à la durée de la décomposition de l'acide chlorosulfonique. Cependant, pour effectuer une décomposition efficace, on peut choisir une température appropriée dans une gamme comprise entre la température ordinaire et 85°C. On préfère choisir la température dans une
20 gamme de 40 à 75°C dans laquelle une petite quantité d'un précipité se forme ou le système est complètement à l'état liquide pendant la décomposition. Dans cette gamme des températures, le sulfochlorure ne subit pratiquement pas de décomposition. Par exemple, le tableau
25 ci-après montre les taux de décomposition obtenus par mise en contact du sulfochlorure de chlorobenzène avec de l'acide sulfurique à diverses concentrations. On ajoute 5 parties de sulfochlorure de chlorobenzène dont on a préalablement déterminé la pureté, à 50 parties
30 d'acide sulfurique ayant les diverses concentrations indiquées dans le tableau et on agite à 65°C pendant 2 heures. On mesure ensuite le taux de décomposition du chlorobenzène.

TABLEAU I

5	Concentration de l'acide sulfurique (% en poids)	50	60	65	75	85	97
	Taux de décomposition (%)	3,9	2,1	0,8	1,2	2,4	20

Les résultats ci-dessus montrent que si la concentration de l'acide sulfurique utilisé pour le contact est comprise entre 60 et 90 %, le sulfochlorure de chlorobenzène ne subit pratiquement pas de décomposition même à 65°C.

On peut donc effectuer la décomposition de l'excès d'acide chlorosulfonique dans le produit de la réaction du chlorobenzène et de l'acide chlorosulfonique à une telle température élevée. Par conséquent, l'opération de refroidissement par l'extérieur peut être simplifiée et le temps de décomposition peut être réduit. Après achèvement de la décomposition de l'excès d'acide chlorosulfonique, on peut, s'il est nécessaire, insuffler de l'air ou de l'azote pour chasser l'acide chlorhydrique du système. On peut ensuite facilement séparer la couche d'acide sulfurique et la couche de sulfochlorure de chlorobenzène à l'état liquide entre 50 et 80°C, de préférence entre 60 et 75°C sans qu'il y ait pratiquement de décomposition du sulfochlorure de chlorobenzène.

Le sulfochlorure de chlorobenzène de la couche de sulfochlorure de chlorobenzène ainsi séparée a de façon appropriée une pureté élevée tel quel, c'est-à-dire sans purification complémentaire, et les quantités résiduelles d'acide sulfurique et d'acide chlorobenzène-sulfonique sont minimales.

Cependant, pour l'emploi dans des réactions de synthèse fine, il est nécessaire d'améliorer encore la pureté. La demanderesse a donc effectué des recherches

complémentaires pour trouver un procédé de purification ne provoquant pas de perte du sulfochlorure de chlorobenzène séparé de la couche d'acide sulfurique et ne produisant pas de résidu. La demanderesse a découvert

5 que l'on peut facilement effectuer la purification simplement par dissolution de la couche de sulfochlorure de chlorobenzène séparée de la couche d'acide sulfurique dans un solvant organique inerte, puis lavage avec une

10 la totalité de l'eau restant après le lavage comme eau de décomposition de l'excès d'acide chlorosulfonique dans le produit de la réaction du chlorobenzène et de l'acide chlorosulfonique ou comme eau pour préparer l'acide sulfurique dilué utilisé dans le même but et

15 qu'il est donc possible de produire du sulfochlorure de chlorobenzène avec le même rendement que lorsqu'on utilise de l'eau pure.

Plus particulièrement, l'invention concerne un procédé pour produire du sulfochlorure de chlorobenzène

20 très purifié et un procédé dans lequel la production du sulfochlorure de chlorobenzène purifié ne forme pas d'eau résiduaire.

Le solvant organique inerte que l'on utilise dans l'invention est un solvant dans lequel le sulfo-

25 chlorure de chlorobenzène est convenablement soluble sans décomposition et qui est insoluble ou à peine soluble dans l'eau. Par exemple, on utilise un hydrocarbure saturé aliphatique, un hydrocarbure aromatique, un hydrocarbure aliphatique halogéné ou un hydrocarbure

30 aromatique halogéné. On peut en citer comme exemples caractéristiques l'hexane, l'heptane, l'octane, le benzène, le toluène, le xylène, le chlorure de méthylène, le chloroforme, le dichloroéthane, le trichloroéthane, le chlorobenzène et le dichlorobenzène.

35 De plus, la petite quantité d'eau que l'on utilise pour laver la solution préparée par addition du

solvant organique inerte à la couche de sulfochlorure de chlorobenzène, est une quantité comprise entre 10 et 100 g pour 100 g de la couche de sulfochlorure de chlorobenzène et qui est inférieure à la quantité d'eau
5 nécessaire pour décomposer l'excès d'acide chlorosulfonique dans le produit de la réaction du chlorobenzène et de l'acide chlorosulfonique et pour finalement porter la concentration de l'acide sulfurique dans la couche d'acide sulfurique à une valeur de 60 à 90 %. Si la
10 quantité d'eau est comprise dans la gamme indiquée, il ne se forme pas d'eau résiduaire lors de l'obtention du sulfochlorure de chlorobenzène purifié.

Donc, on peut réutiliser la totalité de l'eau résiduaire demeurant après l'opération de lavage comme
15 eau de décomposition de l'excès d'acide chlorosulfonique dans le produit de la réaction du chlorobenzène et de l'acide chlorosulfonique ou comme eau pour la préparation de l'acide sulfurique dilué utilisé dans le même but. Par conséquent, dans ce stade de purification, il
20 ne se forme pas d'eau résiduaire.

De plus, après séparation de la couche de sulfochlorure de chlorobenzène à l'état liquide, on refroidit la couche d'acide sulfurique obtenue et on sépare le précipité. On peut réutiliser le précipité séparé tel
25 quel après l'avoir soumis à une déshydratation azéotrope avec du chlorobenzène, comme matière première pour la préparation du produit de la réaction du chlorobenzène et de l'acide chlorosulfonique. La demanderesse a découvert que l'on peut ainsi accroître le rendement du
30 sulfochlorure de chlorobenzène par rapport au chlorobenzène utilisé. De plus, on améliore ainsi la pureté de l'acide sulfurique et la valeur, dans la réutilisation, de l'acide sulfurique régénéré est accrue.

Comme précédemment indiqué, le procédé de l'in-
35 vention permet d'obtenir les résultats utiles suivants.

(1) Le sulfochlorure de chlorobenzène ne subit

pratiquement pas de décomposition même lorsqu'on le met en contact avec de l'acide sulfurique ayant une concentration de 60 à 90 % à une température supérieure à celle à laquelle le sulfochlorure passe en phase liquide. Donc, on peut facilement séparer à l'état li-
5 quide la couche d'acide sulfurique et la couche de sulfochlorure de chlorobenzène.

(2) Lorsqu'on hydrolyse l'excès d'acide chlorosulfonique dans le produit de la réaction du chloro-
10 benzène et de l'acide chlorosulfonique, on peut porter la température de l'hydrolyse à une valeur supérieure à la température ordinaire, de préférence à une valeur élevée de 40 à 75°C. On peut simplifier l'opération de refroidissement par l'extérieur telle que la régulation
15 de la température, et le temps nécessaire à l'hydrolyse peut être réduit, ce qui constitue un avantage économique.

(3) Le sulfochlorure de chlorobenzène séparé à l'état liquide contient des quantités minimales d'acide
20 sulfurique et d'acide chlorobenzènesulfonique. On peut donc facilement effectuer l'opération de purification pour obtenir un produit très pur et il se forme peu de résidus nécessitant un traitement ultérieur. Les avantages économiques ainsi obtenus sont importants.

25 (4) Comme l'acide sulfurique formé comme sous-produit peut être récupéré avec une concentration élevée de 60 % à 90 %, on peut le réutiliser pour d'autres usages.

(5) L'acide chlorhydrique formé comme sous-pro-
30 duit n'accompagne aucune substance ayant une faible tension de vapeur, telle qu'un solvant organique, et par conséquent on peut le récupérer sous forme d'acide chlorhydrique très pur et le réutiliser.

(6) L'eau résiduaire après opération de lavage
35 peut être en totalité réutilisée comme eau pour la décomposition de l'excès d'acide chlorosulfonique dans le

produit de la réaction du chlorobenzène et de l'acide chlorosulfonique ou comme eau pour la préparation de l'acide sulfurique dilué utilisé dans le même but. Donc ce stade de purification ne forme pas d'eau résiduaire.

(7) La majeure partie du précipité obtenu par refroidissement de la couche d'acide sulfurique est constituée d'acide chlorobenzènesulfonique n'ayant pas réagi que l'on peut utiliser comme matière première pour la préparation du produit de la réaction du chlorobenzène et de l'acide chlorosulfonique. On peut donc accroître le rendement du sulfochlorure de chlorobenzène par rapport au chlorobenzène utilisé.

(8) La majeure partie de l'acide chlorobenzènesulfonique n'ayant pas réagi est éliminée de la couche d'acide sulfurique et par conséquent la pureté de l'acide sulfurique est améliorée et la valeur, pour la réutilisation, de l'acide sulfurique régénéré est accrue. On peut réutiliser l'acide sulfurique régénéré comme matière première pour la préparation de l'acide sulfurique dilué que l'on utilise pour la décomposition de l'excès d'acide chlorosulfonique.

L'invention va être décrite plus en détail par les exemples, exemples comparatifs et exemples de référence suivants. Il convient cependant de noter que l'invention n'est pas limitée à ces exemples.

EXEMPLE 1.

On introduit dans un ballon 524 g (4,5 moles) d'acide chlorosulfonique puis en refroidissant le système pour le maintenir à une température ne dépassant pas 60°C, on ajoute goutte à goutte 169 g (1,5 mole) de chlorobenzène. L'addition goutte à goutte nécessite environ 30 minutes et on maintient ensuite le système à 60°C pendant 2 heures. On ajoute ensuite goutte à goutte le produit réactionnel ainsi obtenu à 140 g d'eau à une température de 40 à 60°C en 20 minutes.

Lorsque l'addition goutte à goutte est achevée, on fait vieillir le mélange réactionnel à une température de 60 à 65°C pendant 20 minutes, puis on insuffle en continu de l'air séché dans le produit réactionnel pour
5 chasser du système l'acide chlorhydrique restant. Ensuite, on transfère le produit réactionnel dans une ampoule à robinet que l'on maintient chaude et on sépare les phases liquides à 65°C. La couche inférieure est une couche d'acide sulfurique dont on récupère 424g
10 d'acide sulfurique ayant une concentration de 73 %. La couche supérieure est une couche de sulfochlorure de chlorobenzène à partir de laquelle on obtient 289 g de sulfochlorure de chlorobenzène ayant une pureté de 90 %. Le rendement par rapport au chlorobenzène de départ
15 est de 82 %.

EXEMPLE 2.

On opère comme dans l'exemple 1, si ce n'est qu'on ajoute goutte à goutte le produit de la réaction de l'acide chlorosulfonique et du chlorobenzène à 788 g
20 d'acide sulfurique à 60 %. Après séparation des phases liquides, on obtient à partir de la couche inférieure environ 1100 g d'acide sulfurique ayant une concentration de 73 %. A partir de la couche supérieure, on obtient 286 g de sulfochlorure de chlorobenzène ayant une
25 pureté de 92 %. Le rendement par rapport au chlorobenzène de départ est de 83 %.

EXEMPLE 3.

On opère comme dans l'exemple 1, si ce n'est que l'on ajoute goutte à goutte le produit de la réaction de l'acide chlorosulfonique et du chlorobenzène
30 à 284 g d'acide sulfurique à 60 %.

Après séparation de la phase liquide, on récupère dans la phase organique environ 600 g d'acide sulfurique ayant une concentration de 85 %. On obtient à partir de
35 la couche supérieure 279 g de sulfochlorure de chlorobenzène ayant une pureté de 92 %. Le rendement par rap-

port au chlorobenzène de départ est de 81 %.

EXEMPLE 4.

On opère comme dans l'exemple 1, si ce n'est qu'on ajoute goutte à goutte le produit réactionnel à 5 683 g d'acide sulfurique à 40 %.

Après séparation des phases liquides, on récupère dans la couche inférieure environ 1000 g d'acide sulfurique ayant une concentration de 60 %. On obtient à partir de la couche supérieure 286 g de sulfochlorure 10 de chlorobenzène ayant une pureté de 92 %. Le rendement par rapport au chlorobenzène de départ est de 83 %.

EXEMPLE 5.

On opère comme dans l'exemple 2, si ce n'est que la température de la séparation des phases liquides pour 15 obtenir la couche d'acide sulfurique et la couche de sulfochlorure de chlorobenzène est de 75°C.

Après séparation des phases liquides, on récupère dans la couche inférieure environ 1100 g d'acide sulfurique ayant une concentration de 73 %. On obtient à partir 20 de la couche supérieure 282 g de sulfochlorure de chlorobenzène ayant une pureté de 91 %. Le rendement par rapport au chlorobenzène de départ est de 81 %.

EXEMPLE 6.

On opère comme dans l'exemple 2, si ce n'est 25 que la température de la séparation des phases liquides pour obtenir la couche d'acide sulfurique et la couche de sulfochlorure de chlorobenzène est de 50°C.

Après séparation des phases liquides, on récupère dans la couche inférieure environ 1100 g d'acide 30 sulfurique ayant une concentration de 73 %. A partir de la couche supérieure, on obtient 289 g de sulfochlorure de chlorobenzène ayant une pureté de 91 %. Le rendement à partir du chlorobenzène de départ est de 83 %.

EXEMPLE COMPARATIF 1.

35 On opère comme dans l'exemple 1, si ce n'est qu'on ajoute goutte à goutte le produit de la réaction

de l'acide chlorosulfonique et du chlorobenzène à 128 g d'acide sulfurique à 60 %.

Après séparation des phases liquides, on récupère dans la couche inférieure environ 450 g d'acide sulfurique ayant une concentration de 95 %. A partir de la couche supérieure, on obtient 253 g de sulfochlorure de chlorobenzène ayant une pureté de 85 %. Le rendement par rapport au chlorobenzène de départ est de 68 %. On voit que le rendement ainsi que la pureté sont très inférieurs à ceux des exemples de l'invention.

EXEMPLE COMPARATIF 2.

On opère comme dans l'exemple 1, si ce n'est qu'on ajoute goutte à goutte le produit de la réaction de l'acide chlorosulfonique et du chlorobenzène à 1628 g d'acide sulfurique à 40 %.

Après séparation des phases liquides, on récupère dans la couche inférieure environ 1660 g d'acide sulfurique ayant une concentration de 50 %. On obtient à partir de la couche supérieure 267 g de sulfochlorure de chlorobenzène ayant une pureté de 90 %. Le rendement par rapport au chlorobenzène de départ est de 76 %, ce qui est très inférieur à ce qu'on obtient dans les exemples de l'invention.

EXEMPLE COMPARATIF 3.

On prépare comme dans l'exemple 1, un produit de la réaction de l'acide chlorosulfonique et du chlorobenzène. On ajoute ensuite goutte à goutte le produit réactionnel à 788 g d'acide sulfurique à 60 % en maintenant la température du système à une valeur ne dépassant pas 25°C. Immédiatement après le début de l'addition goutte à goutte, le système se transforme en une suspension qui finalement devient épaisse, ce qui rend très difficiles l'agitation et le refroidissement. Par conséquent, l'addition goutte à goutte de la quantité totale nécessite 2 heures. Après l'achèvement de l'addition goutte à goutte, on insuffle en continu de l'air

sec dans le produit pour chasser du système l'acide chlorhydrique restant.

On filtre ensuite le produit réactionnel à 25°C et on exprime suffisamment l'acide sulfurique pour
5 récupérer environ 1030 g d'acide sulfurique ayant une concentration de 73 %. Le produit filtré est constitué de 360 g de sulfochlorure de chlorobenzène ayant une pureté de 72 %. Le rendement par rapport au chlorobenzène de départ est de 82 %. On voit que la pureté est
10 très inférieure à celle obtenue dans les exemples de l'invention.

Les exemples de référence 1 et 2 et les exemples 7 à 9 qui suivent concernent le réemploi de l'eau après le lavage à l'eau.

15 EXEMPLE DE REFERENCE 1.

Pour préparer une solution, on ajoute 210 ml de chlorobenzène à la couche de sulfochlorure de chlorobenzène séparée de la couche d'acide sulfurique dans l'exemple 1. A la température ordinaire, on ajoute à
20 la solution 120 g d'eau pure, puis on agite la solution pendant 20 minutes et on laisse reposer pendant 30 minutes. On sépare ensuite la couche d'eau. La couche d'eau ainsi obtenue pèse 135 g. On distille sous pression réduite le chlorobenzène de la couche de chlorobenzène séparée de la couche d'eau pour obtenir 274 g
25 de sulfochlorure de chlorobenzène ayant une pureté de 95 %.

EXEMPLE DE REFERENCE 2.

On opère comme dans l'exemple de référence 1,
30 si ce n'est qu'on ajoute goutte à goutte le produit de la réaction de l'acide chlorosulfonique et du chlorobenzène à 788 g d'acide sulfurique à 60 % préparé à partir de 488 g d'acide sulfurique à 97 % et de 300 g d'eau pure. On sépare la couche d'acide sulfurique et
35 la couche de sulfochlorure de benzène pour recueillir dans la couche inférieure environ 1100 g d'acide sulfu-

rique ayant une concentration de 73 %. On obtient à partir de la couche supérieure 286 g de sulfochlorure de chlorobenzène ayant une pureté de 92 %. Le rendement par rapport au chlorobenzène de départ est de 83 %.

- 5 Après lavage à l'eau, on obtient 129 g d'une couche d'eau et 277 g de sulfochlorure de chlorobenzène ayant une pureté de 95 %.

EXEMPLE 7.

- On opère comme dans l'exemple de référence 1, si
- 10 ce n'est qu'on ajoute goutte à goutte le produit de la réaction de l'acide chlorosulfonique et du chlorobenzène à 155 g d'eau préparés par mélange des 135 g de couche d'eau obtenus au total après lavage à l'eau dans l'exemple de référence 1 et de 20 g d'eau pure.
- 15 Après séparation de la couche d'acide sulfurique et de la couche de sulfochlorure de chlorobenzène, on récupère dans la couche inférieure environ 450 g d'acide sulfurique ayant une concentration de 73 %. A partir de la couche supérieure, on obtient 304 g de sulfochlorure de chlorobenzène ayant une pureté de 85 %. Le rendement par rapport au chlorobenzène de départ est de
- 20 82 %. Après lavage à l'eau, on obtient 150 g de couche d'eau et 274 g de sulfochlorure de chlorobenzène ayant une pureté de 95 %. Par comparaison avec l'exemple de
- 25 référence 1, on voit qu'il n'y a pas de différence de pureté ni de rendement du sulfochlorure de chlorobenzène purifié même lorsqu'on utilise au lieu d'eau pure l'eau obtenue après lavage à l'eau dans l'exemple de référence 1.

30 EXEMPLE 8.

- On opère comme dans l'exemple de référence 1, si ce n'est que l'on ajoute goutte à goutte le produit réactionnel à 803 g d'acide sulfurique à 60 % préparé à partir de 488 g d'acide sulfurique à 97 %, la
- 35 lité des 135 g de la couche d'eau obtenue dans l'exemple de référence 1 et 180 g d'eau pure.

On sépare la couche d'acide sulfurique et la couche de sulfochlorure de chlorobenzène pour récupérer dans la couche inférieure environ 1115 g d'acide sulfurique ayant une concentration de 73 %. A partir de la couche supérieure, on obtient 286 g de sulfochlorure de chlorobenzène ayant une pureté de 92 %. Le rendement par rapport au chlorobenzène de départ est de 83 %. Après lavage à l'eau, on obtient 129 g de la couche d'eau et 277 g de sulfochlorure de chlorobenzène ayant une pureté de 95 %.

Par comparaison avec l'exemple de référence 2, on voit qu'il n'y a pas de différence de rendement ni de pureté du sulfochlorure de chlorobenzène purifié même lorsqu'on utilise au lieu d'eau pure, pour décomposer l'excès d'acide chlorosulfonique, l'acide sulfurique à 60 % contenant l'eau obtenue après lavage à l'eau dans l'exemple de référence 1.

EXEMPLE 9.

On opère comme dans l'exemple 8, si ce n'est que pour former une solution, on mélange avec 210 ml de dichloroéthane, la couche de sulfochlorure de chlorobenzène séparée de l'acide sulfurique.

Après lavage à l'eau, on obtient 129 g de couche d'eau et 277 g de sulfochlorure de chlorobenzène ayant une pureté de 95 %.

EXEMPLE 10.

(Récupération et réemploi du composant actif de la couche d'acide sulfurique).

On refroidit à 0°C la couche d'acide sulfurique après séparation de la couche de sulfochlorure de chlorobenzène dans l'exemple 8 et on filtre le précipité ainsi formé avec une machine de filtration centrifuge. On obtient ainsi environ 1076 g d'acide sulfurique ayant une concentration de 73 % et 24 g de précipité. On analyse le précipité qui contient 71,8 % d'acide chlorobenzènesulfonique, 13,6 % d'acide sulfurique et

14,6 % d'humidité (les pourcentages étant exprimés en poids).

On introduit dans un ballon 24 g de ce précipité (composition : 17,2 g (0,089 mole) d'acide chlorobenzènesulfonique, 3,3 g (0,034 mole) d'acide sulfurique et 3,5 g (0,19 mole) d'eau) et 53 ml de chlorobenzène et on distille sous pression réduite pour chasser le chlorobenzène jusqu'à ce que le point d'ébullition sous 133 mbars atteigne 130°C et pour chasser l'eau sous forme d'un azéotrope. On rajoute ensuite 53 ml de chlorobenzène et on effectue la déshydratation azéotrope dans les mêmes conditions. On dilue ensuite la solution avec 143 ml de chlorobenzène pour obtenir 179,7 g d'une solution homogène d'acide chlorobenzènesulfonique. On analyse cette solution homogène qui contient 18,0 g (0,093 mole) d'acide chlorobenzènesulfonique, 2,9 g (0,030 mole) d'acide sulfurique, 0,4 g (0,024 mole) d'eau et 158,4 g (1,407 mole) de chlorobenzène. On voit que 0,004 mole du chlorobenzène servant de solvant a été sulfonée par l'acide sulfurique pendant la déshydratation azéotrope. On ajoute goutte à goutte la quantité totale de la solution homogène de l'acide chlorosulfonique (chlorobenzène + acide chlorosulfonique = 1,5 mole) à 524,9 g (4,5 moles) d'acide chlorosulfonique en refroidissant le système pour le maintenir à une température d'au plus 60°C. L'addition goutte à goutte nécessite environ 30 minutes et on maintient ensuite le système à 60°C pendant 2 heures. On opère ensuite comme dans l'exemple 8, si ce n'est qu'on ajoute goutte à goutte le produit réactionnel ainsi obtenu à 788 g d'acide sulfurique à 60 % préparée à partir de 639 g de l'acide sulfurique obtenu après séparation du précipité à 0°C, 129 g constituant la quantité totale de la couche d'eau obtenue après le lavage à l'eau dans l'exemple 8 et 20 g d'eau pure.

On sépare la couche d'acide sulfurique et la

couche de sulfochlorure de chlorobenzène pour récupérer de la couche inférieure 1083 g d'acide sulfurique ayant une concentration de 74 %. On refroidit la couche d'acide sulfurique à 0°C pour séparer le précipité et
5 on obtient 36 g de précipité (composition (% en poids): 69,4 % d'acide chlorobenzènesulfonique, 13,8 % d'acide sulfurique et 16,8 % d'humidité) de 1047 g d'acide sulfurique ayant une concentration de 75 %.

La couche supérieure est la couche de sulfochlorure de chlorobenzène à partir de laquelle on obtient
10 290 g de sulfochlorure de chlorobenzène ayant une pureté de 92 %. Le rendement par rapport au chlorobenzène de départ est de 90 %. Après lavage à l'eau, on obtient 129 g de la couche d'eau et 281 g de sulfochlorure de
15 c-lorobenzène ayant une pureté de 95 %.

On voit que le rendement en sulfochlorure de chlorobenzène par rapport au chlorobenzène de départ est supérieur à celui obtenu dans l'exemple 8.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour produire du sulfochlorure de chlorobenzène dans lequel on ajoute à de l'eau ou à de l'acide sulfurique dilué, un mélange de la réaction
5 du chlorobenzène et de l'acide chlorosulfonique pour décomposer l'excès d'acide chlorosulfonique, on chasse du système l'acide chlorhydrique restant, on porte la concentration de l'acide sulfurique de la couche d'acide sulfurique entre 60 et 90 % après l'achèvement de la
10 décomposition et on sépare la couche de sulfochlorure de chlorobenzène, caractérisé en ce qu'on sépare ladite couche de sulfochlorure de chlorobenzène à l'état liquide à une température de 50 à 80°C.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé
15 en ce que la température de séparation est comprise entre 60 et 75°C.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on effectue la décomposition de l'acide chlorosulfonique à une température de 30 à 85°C.

20 4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'on effectue ladite décomposition à une température de 40 à 75°C.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que de plus il comprend l'addition à ladite couche de sulfochlorure de chlorobenzène d'un solvant organique inerte pour préparer une solution ; puis le lavage du sulfochlorure de chlorobenzène avec une petite quantité d'eau pour purifier le sulfochlorure de chlorobenzène ; l'addition à nouveau à l'eau résiduaire
25 résultant dudit lavage un mélange de la réaction du chlorobenzène et de l'acide chlorosulfonique pour décomposer l'excès d'acide chlorosulfonique ; et à nouveau le stade de séparation.

30 6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend de plus l'addition à ladite couche de sulfochlorure de chlorobenzène d'un solvant organique

- inerte pour préparer une solution ; puis le lavage du sulfochlorure de chlorobenzène avec une petite quantité d'eau pour purifier le sulfochlorure de chlorobenzène ; l'ajustement de l'acide sulfurique dilué avec l'eau résiduaire provenant dudit lavage ; l'addition à nouveau à l'acide sulfurique dilué d'un mélange de la réaction du chlorobenzène et de l'acide chlorosulfonique pour décomposer l'excès d'acide chlorosulfonique ; et à nouveau le stade de séparation.
- 5
- 10 7. Procédé selon l'une des revendications 5 ou 6, caractérisé en ce que ladite quantité d'eau pour laver le sulfochlorure de chlorobenzène est comprise entre 10 et 100 g pour 100 g de la couche de sulfochlorure de chlorobenzène.
- 15 8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on refroidit la couche d'acide sulfurique obtenue après achèvement du stade de décomposition pour séparer un précipité et on réutilise le précipité comme matière première pour préparer le mélange de la réaction
- 20 du chlorobenzène et de l'acide chlorosulfonique.