

MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE ET DES COMMUNICATIONS.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

**BREVET D'INVENTION.**

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 892.978

**Procédé pour produire des chlorures sulfoniques.**

Société dite : I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 30 mars 1943, à 14<sup>h</sup> 29<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 17 janvier 1944. — Publié le 25 mai 1944.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 4 février 1942. — Déclaration du déposant.)

On a trouvé qu'on peut transformer d'une manière techniquement très satisfaisante en chlorures sulfoniques des hydrocarbures non aromatiques halogénés ou non en les soumettant en présence de composés organiques aptes à former des radicaux à l'action connue de l'anhydride sulfureux et du chlore.

Comme matières premières on peut employer des hydrocarbures non aromatiques gazeux, liquides ou solides halogénés ou non ainsi que des mélanges de telles substances, par exemple des huiles minérales, des produits de dédoublement ou d'hydrogénation de lignites et de houilles ou des mélanges d'hydrocarbures provenant de leur épuisement ou de leur distillation, ou des produits de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone ou leurs fractions. On emploiera avantageusement des hydrocarbures saturés ou leurs mélanges. Le traitement au moyen d'anhydride sulfureux et de chlore peut s'effectuer en présence d'un solvant comme le tétrachlorure de carbone. On dissoudra ou fondra également les matières premières solides.

Comme matières aptes à former des radicaux et convenant pour le présent procédé on peut citer par exemple le plomb-tétraméthyle, le plomb-tétraéthyle, le zinc-méthyle, le zinc-éthyle, le mercure-alcoyles et le diazo-méthane. Il n'est besoin d'en employer que de minimes proportions. On ef-

fectuera utilement la réaction en introduisant la substance apte à former un radical, par exemple le plomb-tétraéthyle, à l'état de vapeur dans le mélange de réaction. Lorsqu'on introduit la matière apte à former un radical dans le mélange de réaction par exemple à l'aide d'un véhicule gazeux comme l'azote, on peut régler sa quantité par réglage de la température et de la vitesse d'écoulement de ce gaz. Les substances métallo-organiques se transforment de ce fait en chlorures métalliques correspondants. C'est ainsi que le plomb-tétraéthyle se transforme au cours de la réaction en chlorure de plomb qui se sépare en flocons du produit de réaction. Il est facile d'isoler ces flocons de ce dernier par filtrage ou par centrifugage. Au surplus, on opérera utilement à température normale ou faiblement élevée et sous la pression ordinaire. Cependant, on peut aussi opérer sous pression réduite ou élevée.

Alors que lorsqu'on fait agir de l'anhydride sulfureux et du chlore sur des hydrocarbures et pour autant que se produit une réaction satisfaisante il y a combinaison de chlore non seulement sous la forme chloro-sulfonique mais aussi dans une mesure considérable avec du carbone, en présence des substances organiques aptes à former des radicaux et, de façon bien inattendue, le remplacement d'hydrogène par du chlore s'atténue sensiblement

en revanche, l'introduction de groupes chloro-sulfoniques est fortement favorisée ainsi qu'il ressort des exemples suivants. Le plus, la réaction a lieu même complètement à l'abri de la lumière, ce qui facilite la mise en œuvre industrielle du procédé, car auparavant, pour l'action connue considérée de l'arshydride sulfureux et du chlore en vue d'obtenir de préférence des substances à caractère du sulfochlorure il fallait opérer en employant de la lumière active, en particulier à courte longueur d'onde. C'est d'ailleurs pourquoi le présent procédé convient bien pour le traitement d'hydrocarbures liquides troublés par des constituants solides y présents, de sorte qu'en ce cas l'irradiation au moyen de lumière à courte longueur d'onde ne conduit pas à elle seule au but. Par exemple, il n'est pas possible, même avec irradiation, de faire réagir de manière vraiment satisfaisante avec de l'anhydride sulfureux et du chlore une huile hydrocarbonée obtenue par hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone sous pression peu élevée, bouillant dans la zone de températures comprise entre 230 et 320° C. et contenant encore des constituants paraffiniques solides (ce qu'on appelle la macroparaffine). Au contraire, en présence de plomb-tétraéthyle, on y parvient même complètement à l'abri de la lumière.

*Exemple 1.* — Traiter à la température ordinaire à l'abri de la lumière au moyen de 150 gr. d'anhydride sulfureux et 150 gr. de chlore par heure 6.600 gr. d'une huile hydrocarbonée obtenue par hydrogénation de l'oxyde de carbone sous la pression ordinaire, débarrassée par post-hydrogénation de ses constituants non saturés et oxygénés, bouillant dans la zone de températures comprise entre 200 et 370° C. et ayant à la température de 20° C. une densité de 0,768. Introduire en même temps dans le récipient 50 l. par heure d'azote qu'on aura fait passer dans un récipient contenant du plomb-tétraéthyle. La durée de la réaction est d'environ 6 heures. Pendant ce temps il est

introduit dans le mélange de réaction environ 0,02 gr. de plomb-tétraéthyle (par rapport à la matière première). On obtient un produit contenant 5,6% de chlore et 4,8% de soufre; 5,2% du chlore sont facilement hydrolysables, c'est-à-dire combinés sous la forme chloro-sulfonique.

En opérant sans plomb-tétraéthyle on obtient un produit de réaction qui ne contient que 0,15% de chlore et 0,2% de soufre.

*Exemple 2.* — Traiter à la lumière du jour diffuse au moyen de 180 gr. par heure respectivement d'anhydride sulfureux et de 60 chlore 6 litres d'une huile bouillant dans la zone de températures comprises entre 230 et 320° C. obtenue par hydrogénation sans pression de l'oxyde de carbone et soumise à une hydrogénation complémentaire; introduire en même temps 50 litres par heures d'azote mélangé avec de la vapeur de plomb-tétraéthyle. La réaction est terminée au bout de 8 heures.

Le produit de réaction contient 10,85% de chlore; 9,2% de ce dernier sont facilement hydrolysables. La teneur en soufre est de 8,57%.

Si l'on opère sans plomb tétraéthyle, la réaction dure 20 heures; une partie du chlore et de l'anhydride sulfureux se perdent avec l'hydrogène chloré formé au cours de la réaction. Le produit obtenu contient 16,06% de chlore; 9,5% de ce dernier seulement sont facilement hydrolysables. La teneur en soufre est de 8,87%.

#### RÉSUMÉ.

Procédé pour préparer des chlorures sulfoniques par traitement d'hydrocarbures non aromatiques halogénés ou non au moyen d'anhydride sulfureux et de chlore, consistant à opérer en présence de composés organiques aptes à former des radicaux.

Société dite :

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

Bledny.