MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Direction Générale du Commerce

Direction de la Propriété Industrielle

N° 450.758

ROYAUME DE BELGIQUE

BREVET D'INVENTION

Le Ministre des Affaires Economiques.

Vu la loi du 24 mai 1854;

Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;

Vu le procès-verbal dressé le 21 mai 1943 *à* 12 *h.* 50

au Greffe du Gouvernement provincial du Brabant;

ARRÊTE

Article 1. — *Il est délivré à* I. G. Farbenindustrie Aktien-gesellschaft.

à Francfort s/Main (Allemagne) rep. par l'Office Kirkpatrick, H. & C. Plucker success. à Bruxelles

un brevet d'invention pour : Procédé d'obtention de composés organiques du soufre.

*qu'*elle *déclare avoir fait l'objet d'une première demande de brevet déposée* en Allemagne le 28 mai 1941.

Article 2. — *Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.*

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 30 juin 1943.

Au nom du Ministre et par délégation :
Le Directeur Général du Commerce.

Bon 186 — 1943 (Lot 1 Tychon).

ROYAUME DE BELGIQUE

MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

BREVET d'invention n° 450758

DEMANDE DÉPOSÉE, le 22. V. 1943

BREVET ACCORDÉ par arrêté ministériel du 30. VI. 1943

HN. MÉMOIRE DESCRIPTIF O.Z.13457

DÉPOSÉ A L'APPUI D'UNE DEMANDE

DE

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES
27 MAI 1943
BREVETS

BREVET D'INVENTION

FORMÉE PAR

la Société dite: I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

pour:

Procédé d'obtention de composés organiques du soufre.

Demande de brevet allemand en sa faveur du 28 mai 1942.

La présente invention se rapporte à l'obtention de composés organiques du soufre, particulièrement de sulfohalogénures, à partir de produits qui se forment par l'action connue d'un halogène et d'anhydride sulfureux sur des hydrocarbures saturés, particulièrement paraffiniques. Dans cette réaction se forment presque toujours des mélanges d'une composition plus ou moins compliquée, ce qui rend souvent difficile l'emploi de ces produits. Suivant les conditions dans lesquelles l'halogène et l'anhydride sulfureux produisent leur action, il se forme, à côté des halogénures des hydrocarbures mis en oeuvre, des quantités variables de mono-, di- et polysulfohalogénures des hydrocarbures mêmes ou de leurs halogénures. A côté de ces produits il reste le plus souvent des parties inchangées, plus ou moins grandes, des hydrocarbures; une moindre partie est transformée en halogénures.

On a déjà proposé des procédés de séparation pour le traitement des mélanges de ce genre. C'est ainsi qu'on peut, par exemple, séparer les sulfohalogénures de la majeure partie des hydrocarbures par extraction à l'anhydride sulfureux ou d'autres solvants. Les monosulfohalogénures à bas point d'ébullition peuvent être séparés par distillation, ou par l'addition d'hydrocarbures à bas point d'ébullition, des polysulfohalogénures.

Or, il a été constaté suivant la présente invention que les sulfohalogénures, facilement saponifiable en soi, sont d'une bonne stabilité à la vapeur d'eau surchauffée, sèche; ils ne sont ni décomposés, ni saponifiés dans une mesure notable, par elle. Ce comportement peut servir de base à un procédé de séparation très satisfaisant. Ainsi, par le traitement à la vapeur d'eau surchauffée on peut séparer, d'une part, les hydrocarbures et leurs halogénures des sulfohalogénures et, d'autre part, les monosulfohalogénures entraînables à la vapeur d'eau de leurs mélanges avec des polysulfohalogénures. La séparation d'hydrocarbures et d'halogénures d'hydrocarbures des sulfohalogénures entre en question surtout pour les mélanges de réaction constitués d'hydrocarbures à poids moléculaire relativement élevé; par exemple de ceux à 10 atomes de carbone et

plus, dont les sulfohalogénures ne sont que peu ou pas volatils, alors que les monosulfohalogénures des hydrocarbures à poids moléculaire relativement peu ou moins élevé sont entraînés à la vapeur d'eau et peuvent être séparés des polysulfohalogénures. Dans ce cas il est recommandable d'éliminer d'abord les hydrocarbures inchangés, éventuellement présents, d'une autre manière, par exemple par extraction aux solvants. Par un réglage correspondant du traitement à la vapeur d'eau il est aussi possible d'entraîner d'abord les hydrocarbures et ensuite les monosulfohalogénures volatils, de sorte que les polysulfohalogénures restent.

Puisque les sulfohalogénures se décomposent à des températures élevées, en moyenne à celles d'environ 150° et plus, on exécute la distillation à une pression réduite. De ce fait elle est simultanément accélérée.

On exécute la séparation utilement dans une colonne distillatoire garnie de corps de remplissage, en introduisant le mélange à séparer dans le tiers supérieur de la colonne, en conduisant la vapeur d'eau sèche en contre-courant par rapport à la matière de départ ruisselant sur les corps de remplissage, en retirant le distillat à la tête de la colonne et en condensant et séparant ce dernier de la manière usuelle.

La quantité de vapeur à utiliser dépend de la composition du mélange à séparer. La température de distillation dépend de la longueur de chaîne de l'hydrocarbure formant base du mélange de sulfochloruration. Ces deux conditions sont facilement constatables par des essais préliminaires.

L'élimination d'hydrocarbures non attaqués des dits mélanges est importante, par exemple dans le cas de préparation de sulfonates destinés à être employés comme agents de lavage. En effet, dans ce cas on fait agir l'anhydride sulfureux et le chlore le plus souvent seulement à un point tel qu'une partie des hydrocarbures reste inattaquée, afin d'obtenir des composés qui fournissent, lors de la saponification, pour autant que possible, uniquement des acides monosulfoniques. Les hydrocarbures restés ainsi inchangés sont alors séparés des sulfochlorures et sont traités de nouveau avec de l'anhydride sulfureux et du chlore. Le présent procédé convient très bien pour cette séparation, de même que pour l'obtention des matières de départ pour le procédé suivant le brevet allemand n° 715.846.

Les parties indiquées dans les exemples suivant sont des parties en poids:

EXEMPLE 1.

636 parties d'un mélange de sulfochlorure d'heptane, renfermant 21,9 % de chlore saponifiable et 23,7 % de chlore total, obtenu par le traitement d'un mélange d'hydrocarbures, constitué principalement d'heptane, avec de l'anhydride sulfureux et du chlore, sont traitées, en contre-courant, à 20 mm de pression et environ 80°, avec environ 1150 parties de vapeur d'eau. A cet effet le mélange de sulfochlorures formés est introduit par le haut dans une colonne distillatoire; la vapeur d'eau est admise par le bas. De cette manière passent 142 parties d'un mélange de monosulfochlorure d'heptane et de monosulfochlorure d'heptane monochloré, renfermant 17,9 % de chlore saponifiable et 21,1 % de chlore total (calculé pour le monosulfochlorure d'heptane : 17,9 % de chlore saponifiable et de chlore total; pour le monosulfochlorure d'heptane chloré : 15,2 de chlore saponifiable et 30,4 % de chlore total). Le mélange est condensé ensemble avec la vapeur et séparé de l'eau. Le résidu est constitué de 476 parties d'un mélange de disulfochlorure

d'heptane renfermant 23,8 % de chlore saponifiable et 25,7 % de chlore total (suivant le calcul : 23,9 % de chlore saponifiable et de chlore total).

EXEMPLE 2.

739 parties d'un mélange de sulfochlorures de propane renfermant 22,2 % de chlore saponifiable, sont traitées, dans les conditions suivant l'exemple 1, avec environ 810 parties de vapeur d'eau. Dans ce cas passent, avec la vapeur d'eau, 426 parties de monosulfochlorure et de sulfochlorure de propane chloré qui renferment 17,1 % de chlore saponifiable (calculé pour le monosulfochlorure : 24,9 % de chlore saponifiable; pour le monosulfochlorure chloré: 20,0 % de chlore saponifiable; pour le disulfochlorure : 29,5 % de chlore saponifiable); il reste 313 parties de disulfochlorure cristallisé renfermant 29,0 % de chlore saponifiable.

EXEMPLE 3.

1000 parties d'un mélange, obtenu par l'action d'anhydride sulfureux et de chlore sur un mélange d'hydrocarbures aliphatiques bouillant entre 280 et 320° et qui renferme, à côté des composés halogénés ou des halogénures, 18 %, en chiffre rond, d'hydrocarbures inchangés, sont traitées en contre-courant, à 120 jusqu'à 130° et à 50 mm de pression, avec 1000 à 2000 parties de vapeur d'eau surchauffée à 180 jusqu'à 150°. Comme résidu on recueille, en chiffres ronds, 880 parties d'un produit qui renferme seulement environ 6 % d'hydrocarbures inchangés. Par la condensation des constituants passés avec la vapeur d'eau on récupère, en chiffres ronds, 120 parties d'hydrocarbures qui peuvent être mis à nouveau en réaction avec de l'anhydride sulfureux et du chlore.

EXEMPLE 4.

1000 parties d'un mélange obtenu similairement à celui employé suivant l'exemple 3 et renfermant, en chiffres ronds, 500 parties d'hydrocarbures non attaqués, sont traitées avec environ 2000 parties de vapeur d'eau, comme dans l'exemple 1. On obtient, en chiffres ronds, 480 parties de résidu renfermant, en chiffres ronds, seulement encore 65 parties d'hydrocarbures inchangés. On récupère environ 480 parties d'hydrocarbures.

R E V E N D I C A T I O N S .

1.- procédé de décomposition des mélanges formés par l'action d'un halogène et d'anhydride sulfureux sur des hydrocarbures, particulièrement sur des hydrocarbures paraffiniques saturés, caractérisé en ce qu'on traite les mélanges, à une pression réduite, avec de la vapeur d'eau surchauffée.

2.- Procédé d'obtention de composés organiques du soufre, en substance comme décrit ci-dessus avec référence aux exemples cités.

3.- Les composés organiques du soufre obtenus par le procédé suivant les revendications précédentes.

Bruxelles, le 22 mai 1943
P.Pon. de la Soc. dite: I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT
OFFICE KIRKPATRICK
H. & C. PLUCKER Succrs.