

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ Procédé de co-production d'alkylmercaptan et de dialkyldisulfure à partir d'alcool.

②② Date de dépôt : 11.05.21.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *ARKEMA FRANCE SA — FR.*

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 18.11.22 Bulletin 22/46.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 08.03.24 Bulletin 24/10.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : FREMY Georges, RAYMOND Jean-
Michel et LAMANT Eric.

⑦③ Titulaire(s) : ARKEMA FRANCE SA.

⑦④ Mandataire(s) : Bandpay & Greuter.

FR 3 122 876 - B1

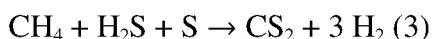


Description

Titre de l'invention : Procédé de co-production d'alkylmercaptan et de dialkyldisulfure à partir d'alcool

- [0001] La présente invention concerne un procédé de co-production d'alkylmercaptan et de dialkyldisulfure à partir d'alcool.
- [0002] Les mercaptans présentent un grand intérêt industriel et sont aujourd'hui très largement utilisés par les industries chimiques, notamment comme matières premières pour la synthèse de molécules organiques plus complexes. Par exemple, le méthylmercaptan (noté CH₃SH ou MeSH ci-après) est utilisé comme matière première dans la synthèse de la méthionine, acide aminé essentiel pour l'alimentation animale. Le méthylmercaptan est également utilisé dans la synthèse de dialkyldisulfures, en particulier dans la synthèse du disulfure de diméthyle (noté DMDS ci-après).
- [0003] Les dialkyldisulfures, et notamment le disulfure de diméthyle, présentent eux aussi un grand intérêt industriel et sont très largement utilisés dans l'industrie. Par exemple, et de manière non limitative, ils sont utilisés en tant qu'additif de sulfuration de catalyseurs, notamment dans l'hydrotraitement de coupes pétrolières, en tant qu'additif anti-coke et anti-CO dans les charges pétrolières soumises au vapocraquage pour la production d'éthylène, ou encore comme agent de fumigation des sols dans l'agriculture.
- [0004] Par rapport à d'autres produits utilisés dans ces applications, comme par exemple les di-tertio-alkylpolysulfures, les disulfures organiques, et en particulier le DMDS, présentent de nombreux avantages. Par exemple, le DMDS présente une teneur en soufre élevée (68 %) et des produits de dégradation non cokants (CH₄, H₂S). De plus, dans ces applications, le DMDS conduit à des performances généralement supérieures aux autres produits commerciaux et habituellement utilisés, par exemple les di-tertio-alkylpolysulfures.
- [0005] Aujourd'hui, il est connu de produire le méthylmercaptan selon différentes voies de synthèse.
- [0006] Le méthylmercaptan peut être produit à partir de méthanol (CH₃OH) et de sulfure d'hydrogène (H₂S) selon la réaction (1) suivante :
- $$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CH}_3\text{SH} + \text{H}_2\text{O} \quad (1)$$
- [0007] Il est également possible de préparer le méthylmercaptan à partir de monoxyde de carbone (CO) selon la réaction (2) suivante :
- $$\text{CO} + 2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CH}_3\text{SH} + \text{H}_2\text{O} \quad (2)$$
- [0008] D'autres procédés encore sont décrits dans la littérature et combinent différentes réactions telles que :

- formation de CS_2 et d' H_2 à partir de méthane et de soufre, selon la réaction (3) :



- hydrogénation du CS_2 , avec l'hydrogène formé ci-dessus, selon la réaction (4) :



[0009] La synthèse du diméthyldisulfure se fait classiquement par oxydation avec du soufre selon la réaction (5) suivante :



[0010] Cette oxydation des alkylmercaptans par le soufre, catalysée par des agents basiques organiques ou inorganiques, homogènes ou hétérogènes, en discontinu ou en continu, s'accompagne d'une formation de sulfure d'hydrogène ainsi que de dialkylpolysulfures, notés RS_xR de rang en soufre x supérieur à 2 (par exemple polysulfures de diméthyle $\text{CH}_3\text{S}_x\text{CH}_3$ dans le cas de la synthèse de DMDS). Par ailleurs, cette étape de synthèse demande généralement un excès important de méthylmercaptan.

[0011] Or, au regard des considérations écologiques actuelles, il existe aujourd'hui un réel besoin pour un procédé de synthèse d'alkylmercaptans et de dialkyldisulfures plus respectueux de l'environnement, tout en conservant des rendements élevés.

Brève description de l'invention

[0012] Ainsi, la présente invention a pour objet un procédé de co-production d'alkylmercaptan et de dialkyldisulfure comprenant les étapes successives suivantes :

a) réaction d'un alcool en $\text{C}_1\text{-C}_4$ en présence de sulfure d'hydrogène (H_2S) pour former un flux (M) comprenant un alkylmercaptan, de l'eau, et éventuellement du sulfure d'hydrogène n'ayant pas réagi,

b) purification du flux (M) pour obtenir un flux (N) enrichi en alkylmercaptan,

c) récupération d'une première partie du flux (N) comportant de l'alkylmercaptan purifié à l'étape b),

d) oxydation par du soufre de la seconde partie du flux (N) d'alkylmercaptan, pour former un flux (O) comprenant un dialkyldisulfure, du sulfure d'hydrogène, et éventuellement de l'alkylmercaptan n'ayant pas réagi,

e) purification du flux (O) pour séparer d'une part le dialkyldisulfure enrichi et d'autre part le sulfure d'hydrogène et éventuellement l'alkylmercaptan n'ayant pas réagi à l'étape d),

f) recyclage du sulfure d'hydrogène et éventuellement de l'alkylmercaptan isolés lors de l'étape e) vers le flux (M) issu de l'étape a),

g) récupération du dialkyldisulfure isolé à l'étape e).

[0013] Ce procédé permet la synthèse en continu d'alkylmercaptan et de dialkyldisulfure. Cette co-production de produits permet de diminuer le coût énergétique de la synthèse. Cette économie énergétique est un premier avantage écologique.

[0014] Elle permet également de moduler la production de chaque produit en fonction de la

demande. Par exemple, la synthèse d'alkylmercaptan peut être privilégiée par rapport à celle du dialkyldisulfure. Cette flexibilité dans le procédé est aussi un avantage. Il est également possible selon les besoins de ne produire que l'alkylmercaptan, c'est-à-dire arrêter le procédé à l'étape c). De même, en cas de besoin, la totalité du flux (N) peut être engagée dans l'étape d) d'oxydation. Cette flexibilité du procédé présente un avantage considérable. Il permet d'adapter la production des produits selon les besoins, sur une seule et unique installation.

- [0015] Ensuite, cette co-production permet de recycler les impuretés du produit final. L'alkylmercaptan n'ayant pas réagi lors de la réaction d'oxydation par le soufre et le sulfure d'hydrogène généré au cours de cette étape d'oxydation sont recyclés au niveau de la synthèse d'alkylmercaptan. Habituellement, ces impuretés sont incinérées, conduisant à la formation d'oxydes de soufre (SO₂), potentiellement responsables de pluies acides. A l'heure actuelle, ces rejets ne sont plus tolérés. Or, le recyclage de la totalité de ces impuretés légères permet d'éviter leur incinération. L'étape f) de recyclage selon l'invention permet ainsi un recyclage du sulfure d'hydrogène sur une installation fermée. Le sulfure d'hydrogène étant un gaz toxique, le recyclage fermé permet de limiter la manipulation de ce gaz, et de ce fait, de limiter les accidents.
- [0016] Il serait également possible de séparer le sulfure d'hydrogène de l'alkylmercaptan pour valoriser ces impuretés. Or, cette séparation est très difficile, elle nécessite une distillation équipée d'une très haute colonne. Cette séparation est, de ce fait, très consommatrice d'énergie. Ainsi, le recyclage de ces deux impuretés, au sein d'un même flux (c'est-à-dire non séparées) pour être intégré dans une étape de purification déjà existante du procédé de synthèse, est une solution simple et énergétiquement très avantageuse ; d'autant plus, que l'étape d'oxydation au soufre nécessite généralement un très large excès d'alkylmercaptan.
- [0017] Ce recyclage est intégré au niveau d'une étape de purification indispensable au procédé de synthèse. Ce recyclage est ainsi simple à mettre en œuvre et peu coûteux en énergie. Il ne nécessite pas d'étape supplémentaire dans le procédé de synthèse.
- [0018] Enfin, ces impuretés, qui sont des composés de la première étape de synthèse : réactif pour le sulfure d'hydrogène et produit pour l'alkylmercaptan, enrichissent cette première étape du procédé, conduisant à une diminution de la consommation de matières premières.
- [0019] Sur le plan réactionnel, le procédé revendiqué couvre les deux réactions suivantes :
- $$\text{ROH} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{RSH} + \text{H}_2\text{O}$$
- $$2\text{RSH} + \text{S} \rightarrow \text{RSSR} + \text{H}_2\text{S}$$
- [0020] Ces réactions peuvent être simplifiées de la façon suivante, lorsque le sulfure d'hydrogène est recyclé dans la première étape :
- $$2\text{ROH} + \text{H}_2\text{S} + \text{S} \rightarrow \text{RSSR} + 2\text{H}_2\text{O}$$

Brève description de la figure

[0021] [fig.1] est un schéma du dispositif mettant en œuvre le procédé revendiqué.

Description détaillée de l'invention

[0022] D'autres caractéristiques, aspects, objets et avantages de la présente invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description qui suit.

[0023] Il est précisé que les expressions « de ...à ... » et « compris entre ... et » utilisées dans la présente description doivent s'entendre comme incluant chacune des bornes mentionnées.

[0024] Le procédé selon l'invention comprend les sept étapes consécutives précitées : étapes a) à g). Ce procédé peut comporter des étapes de purification intermédiaires.

Etape a) - Réaction

[0025] Lors de l'étape a), on fait réagir un alcool en C₁-C₄ avec du sulfure d'hydrogène pour former un flux (M) comprenant un alkylmercaptan en C₁-C₄, de l'eau, éventuellement du sulfure d'hydrogène n'ayant pas réagi et éventuellement des sous-produits soufrés.

[0026] L'alcool en C₁-C₄ selon l'invention est choisi parmi le méthanol, l'éthanol, le *n*-propanol, l'*iso*-propanol, le *n*-butanol, le *sec*-butanol, le *tertio*-butanol. De préférence, l'alcool est le méthanol, l'éthanol, le *n*-propanol et le *n*-butanol, de préférence le méthanol.

[0027] L'alcool et le sulfure d'hydrogène peuvent être introduits séparément dans le réacteur. Il est également possible de réaliser au préalable un mélange de ces réactifs.

[0028] Préalablement à l'étape a), on peut préparer un flux gazeux des réactifs de sulfure d'hydrogène et d'alcool comme suit. De l'alcool liquide est injecté dans du sulfure d'hydrogène gazeux. Cette injection permet de vaporiser partiellement ou entièrement l'alcool. Le mélange de sulfure d'hydrogène et d'alcool peut ensuite être entièrement vaporisé, si nécessaire de façon à obtenir un flux totalement gazeux.

[0029] Ainsi, un flux gazeux du mélange de sulfure d'hydrogène et d'alcool, de préférence préparé tel que ci-dessus, est introduit dans un réacteur. Il est également possible d'introduire dans le réacteur l'alcool et le sulfure d'hydrogène, chacun sous forme gazeuse.

[0030] Ledit réacteur peut être isotherme ou adiabatique, à plaques, multitubulaire ou à lit fixe. On choisit de préférence un réacteur adiabatique.

[0031] La température de réaction peut être comprise entre 200°C et 500°C, de préférence entre 200°C et 400°C. De préférence, la température de réaction est comprise entre 200°C et 360°C. Au-dessus de cette température, le catalyseur peut être physiquement endommagé (par frittage et cokage notamment).

[0032] La pression peut être comprise entre 1 et 40 bars absolus.

[0033] Le rapport molaire sulfure d'hydrogène/alcool peut être compris entre 0,1 et 100, de

préférence entre 1 et 50, encore plus préférentiellement entre 1 et 20. Le sulfure d'hydrogène est de préférence en excès par rapport à l'alcool.

- [0034] Le réacteur peut contenir un catalyseur pour la réaction de formation de l'alkylmercaptan, de préférence en phase gaz. Parmi les catalyseurs pouvant être utilisés, on peut citer :
- les catalyseurs à base d'alumine ;
 - le dioxyde de thorium ThO_2 , de préférence déposé sur un support silicaté ;
 - les catalyseurs à base de sulfure de cadmium, de préférence sur un support alumine ;
 - les catalyseurs à base des oxydes suivants : MgO , ZrO_2 , TiO_2 rutile (R) et anatase (A), CeO_2 , et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$;
 - les catalyseurs à base d'oxydes de métaux, de préférence dopés par des métaux alcalins (Li, Na, K, Rb, Cs) et éventuellement supportés sur SiO_2 , Al_2O_3 ou Nb_2O_5 ;
 - les catalyseurs à base de carbonates de métaux alcalins ;
 - les catalyseurs à base de sels de métaux alcalins avec certains acides de métaux de transitions (Cr, Mo, W, Ni), imprégnés sur l'alumine gamma ou autres oxydes de métaux ;
 - le tungstate de potassium sur alumine $\text{K}_2\text{WO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$.
- [0035] De préférence, les catalyseurs sont les oxydes d'alcalins imprégnés sur alumine, et plus préférentiellement encore, les oxydes de sodium ou de potassium sur alumine de type gamma.
- [0036] On obtient ainsi un flux (M) comprenant de l'alkylmercaptan, de l'eau, éventuellement du sulfure d'hydrogène n'ayant pas réagi et des sous-produits soufrés.
- Etape supplémentaire de condensation*
- [0037] Le procédé selon l'invention peut comprendre au moins une étape de condensation du flux (M).
- [0038] Le flux (M) issu de l'étape a) peut être condensé à l'aide de toute technique classique, de préférence à l'aide d'un ou plusieurs condenseur(s) ou économiseur(s). De préférence, le flux (M) est condensé à une température comprise entre 20°C et 70°C, par exemple entre 30°C et 60°C.
- Etape b) – Purification*
- [0039] Le procédé selon l'invention comprend au moins une étape de purification du flux (M).
- [0040] De préférence, lors de l'étape b), ladite au moins une étape de purification correspond à au moins une étape de séparation de phases, de préférence par décantation, et/ou à au moins une étape de distillation. L'étape b) peut notamment correspondre à une ou plusieurs étape(s) de séparation de phases, par exemple une ou deux étapes de décantation, et/ou une ou plusieurs étape(s) de distillation, par exemple une ou deux étapes de distillation.

- [0041] De préférence, l'étape b) permet par une ou plusieurs étape(s) de purification d'éliminer du flux (M) l'eau, le sulfure d'hydrogène n'ayant pas réagi et/ou les sous-produits soufrés éventuellement présents dans le flux (M). En particulier, suite à l'étape b), on obtient un flux enrichi en alkylmercaptan.
- [0042] Préférentiellement, l'étape b) comprend au moins une étape de séparation de l'H₂S en particulier par distillation. De préférence, l'étape b) comprend au moins une étape de décantation et au moins une étape de distillation, ces deux étapes permettant de séparer l'H₂S du flux (M). Le(s)dite(s) étape(s) de décantation et/ou de distillation peuvent être effectuées selon les conditions décrites ci-dessous pour les étapes b1) et b2). L'étape de purification b) peut être effectuée par toute technique classique, et en particulier selon l'une des étapes b1) et/ou b2), de préférence selon les étapes successives b1) à b4), telles que décrites ci-dessous.
- Etape b1 - Séparation*
- [0043] Lors de l'étape b1) de séparation, de préférence par décantation, on obtient :
- un flux gazeux (M1) comprenant du sulfure d'hydrogène n'ayant pas réagi ; et
 - un flux organique (M2) comprenant de l'alkylmercaptan, éventuellement de l'eau, éventuellement du sulfure d'hydrogène n'ayant pas réagi et éventuellement des sous-produits soufrés, et
 - un flux aqueux (M3).
- [0044] De préférence, le flux (M) est séparé à une température comprise entre 20°C et 70°C, de préférence entre 30°C et 60°C. La pression peut être comprise entre 1 et 40 bars absolus.
- [0045] Le flux (M2) obtenu peut notamment être à l'état gazeux ou à l'état liquide. Lorsque le flux (M2) est à l'état gazeux, les flux (M1) et (M2) peuvent être combinés.
- [0046] En particulier, le flux aqueux (M3), de préférence à l'état liquide, comprend au moins 50%, de préférence au moins 70%, plus préférentiellement au moins 90% en poids d'eau, par rapport au poids total de l'eau présente dans le flux (M). Le flux aqueux (M3) peut ensuite être envoyé vers un dégazeur. Le flux aqueux dégazé peut ensuite être envoyé au traitement des eaux usées.
- [0047] Le flux gazeux (M1) peut être recyclé à l'alimentation du réacteur de l'étape a). Dans ce cas, une purge de ce flux (M1) peut être réalisée de façon à éviter l'accumulation d'inertes et/ou d'impuretés dans cette boucle de recyclage. On peut citer par exemple en tant qu'inertes et/ou impuretés : des alcanes gazeux, CO, CO₂, H₂ et N₂. Le flux gazeux résultant de cette purge est appelé E1. Lorsque les flux (M1) et (M2) sont combinés, le même type de purge peut être effectué de façon à obtenir un flux gazeux appelé E2.
- [0048] Selon un mode de réalisation, les flux gazeux E1 ou E2 sont envoyés à l'incinération.
- [0049] Selon un autre mode de réalisation, les flux gazeux E1 ou E2 peuvent être envoyés

dans une colonne d'absorption à l'alcool, l'alcool étant celui choisi en tant que réactif, afin de récupérer les composés soufrés, tels que le sulfure d'hydrogène et/ou l'alkylmercaptan, qu'ils comprennent par une absorption gaz-liquide(alcool).

Etape b2 – Elimination du sulfure d'hydrogène par distillation

- [0050] Le flux (M) ou (M2) peut subir une distillation de façon à obtenir :
- un flux (M4) comprenant du sulfure d'hydrogène, de préférence en tête de colonne ;
- et
- un flux (M5) comprenant de l'alkylmercaptan, éventuellement de l'eau et éventuellement des sous-produits soufrés, de préférence en fond de colonne.
- [0051] Lors de la distillation, la pression peut être comprise entre 0,05 et 40 bars absolus, de préférence entre 1 et 25 bars absolus et/ou la température peut être comprise entre - 60°C et +60°C, de préférence entre 10 et 50°C, en tête de colonne ; et entre +20°C et +200°C, de préférence entre 20°C et 100°C, en fond de colonne.
- [0052] Le flux (M4) comprenant le sulfure d'hydrogène peut être récupéré en tête de colonne, et éventuellement recyclé vers l'alimentation du réacteur de l'étape a).
- [0053] En particulier, ladite distillation de l'étape b2) permet d'éliminer le sulfure d'hydrogène du flux (M) ou du flux (M2) (il est possible que des traces de sulfure d'hydrogène soient encore présentes dans le flux (M5)).

Etape b3 – Eventuelle élimination des sous-produits soufrés par distillation :

- [0054] On peut effectuer une distillation du flux (M2) ou du flux (M5) de façon à obtenir :
- un flux (M6) comprenant de l'alkylmercaptan et éventuellement de l'eau, de préférence en tête de colonne ; et
 - un flux (M7) pouvant comprendre les sous-produits soufrés, de préférence en fond de colonne.
- [0055] Lors de la distillation, la pression peut être comprise entre 1 et 40 bars absolus et/ou la température peut être comprise entre +20°C et + 100°C en tête de colonne, et entre +40°C et +200°C en fond de colonne.
- [0056] En particulier, ladite distillation de l'étape b3) permet d'éliminer, lorsqu'ils sont présents, les sous-produits soufrés restant dans le flux (M2) ou (M5) (il est possible que des traces des sous-produits soufrés soient encore présentes dans le flux (M6)).

Etape b4 – Eventuelle séparation de l'alkylmercaptan et des traces d'eau

- [0057] Le flux (M2) ou le flux (M5) ou le flux (M6) peut subir une étape de purification supplémentaire visant à éliminer l'eau restante. Préalablement à cette étape b4), le flux (M2) ou le flux (M5) ou le flux (M6) peut être refroidi à une température aussi basse que possible, pour maximiser l'élimination de l'eau. De préférence, le flux (M2) ou le flux (M5) ou le flux (M6) est refroidi à une température comprise entre 20°C et 70°C, par exemple entre 30°C et 60°C.
- [0058] Ce refroidissement permet de maximiser la séparation de l'eau potentiellement encore

présente dans le flux, lors de l'étape b4). Lorsque l'alkylmercaptan est le méthylmercaptan, une température strictement supérieure à 16°C est maintenue pour éviter la formation d'hydrates solides de méthylmercaptan.

[0059] On peut ensuite effectuer une séparation de l'alkylmercaptan et de l'eau restante, de préférence par décantation, de façon à obtenir :

- un flux (M8) comprenant de l'alkylmercaptan, de préférence à l'état liquide ;
- un flux (M9) comprenant de l'eau, de préférence à l'état liquide.

[0060] En particulier, lors de l'étape b4), le flux (M9) comprend au moins 50% en poids, de préférence au moins 70%, plus préférentiellement au moins 90% en poids d'eau, par rapport au poids total de l'eau présente dans le flux (N).

[0061] Lors de l'étape de séparation b4), il est possible de récupérer la phase gazeuse ainsi séparée des flux (M8) et (M9), qui sont tous deux à l'état liquide. Ce flux gazeux est appelé E3.

[0062] Selon un mode de réalisation, le flux gazeux E3 est incinéré.

[0063] Selon un autre mode de réalisation, le flux gazeux E3 peut être envoyé dans une colonne d'absorption à l'alcool correspondant à l'alcool utilisé en tant que réactif, afin de récupérer les composés soufrés tels que le sulfure d'hydrogène et/ou l'alkylmercaptan, qu'ils comprennent par une extraction gaz-liquide.

Etape supplémentaire de séchage du flux

[0064] Le flux (M2) ou le flux (M5) ou le flux (M6) ou le flux (M8) obtenu peut ensuite être séché.

[0065] Le séchage peut se faire sur tamis moléculaire, sur $MgSO_4$, par de l' H_2SO_4 , sur $CaCl_2$ ou bien par distillation azéotropique, cette dernière n'est possible que, lorsque l'alcool utilisé en tant que réactif est le méthanol.

[0066] Le flux récupéré à l'issue de l'étape b) est noté (N).

Etape c) – Récupération de l'alkylmercaptan

[0067] Le procédé selon l'invention comprend ensuite une étape de récupération de l'alkylmercaptan. Une partie du flux (N), notée (N1) est récupérée pour éventuellement être engagée dans un autre procédé. La seconde partie du flux (N), notée (N2) est, quant à elle, engagée dans l'étape suivante du procédé selon l'invention : l'étape d).

Etape d) - Oxydation

[0068] Lors de l'étape d), on fait réagir une partie de l'alkylmercaptan (N2) obtenu à l'issue de l'étape c), par oxydation avec du soufre pour former un flux (O) comprenant du dialkyldisulfure, du sulfure d'hydrogène, éventuellement de l'alkylmercaptan n'ayant pas réagi, et éventuellement des dialkylpolysulfures.

[0069] Cette étape est par exemple décrite dans la demande de brevet EP 0 976 726. Par exemple, l'étape d) peut être conduite à chaud et sous pression, par exemple entre 20 et 200°C, de préférence entre 20 et 100°C, et la pression comprise entre 2 et 30 bars

absolus, de préférence entre 2 et 15 bars absolus, typiquement par exemple à environ 70°C, sous environ 6 bars dans le cas de l'oxydation par le soufre du méthylmercaptan.

[0070] La réaction d'oxydation d) est réalisée dans un réacteur, qui peut contenir un catalyseur. De préférence, un catalyseur basique est utilisé. Ce catalyseur basique peut être homogène, biphasique ou hétérogène (solide). Quand le catalyseur est homogène, c'est-à-dire soluble dans le mercaptan, les amines, amidines, guanidines sont préférées. Quand le catalyseur basique forme une phase aqueuse biphasique, toutes bases hydro-solubles, telles que la soude, potasse, hydroxydes alcalins, alcalino-terreux, ammonium sont préférées. Quand la base envisagée est un solide, tout solide présentant un caractère basique est envisageable, tels que MgO, CaO, alumine ou tout autres supports (silice, zircons, oxydes de titane, hydrotalcites, hydroxyapatites...) dopés avec des oxydes d'alcalins, d'alcalino-terreux ou non, des zéolithes dopées ou non. De préférence, les catalyseurs basiques hétérogènes sont des résines échangeuses d'ions basiques, de manière encore préférée, le catalyseur hétérogène est la résine Amberlyst® A21 commercialisée par la société Dupont.

[0071] Le rapport molaire alkylmercaptan/soufre de l'étape d'oxydation d) peut être compris entre 0,1 et 100, de préférence entre 1 et 50, plus préférentiellement encore entre 1 et 20.

[0072] Cette étape d'oxydation peut permettre de former un flux gazeux (O12) comprenant du sulfure d'hydrogène et éventuellement de l'alkylmercaptan n'ayant pas réagi et un flux liquide (O11) comprenant le dialkyldisulfure, et éventuellement des dialkylpoly-sulfures résiduels.

Etape supplémentaire de dégazage

[0073] Le flux (O) ou bien le flux liquide (O11) peut ensuite être traité dans un dégazeur de manière à éliminer du flux liquide les gaz résiduels, tels que le sulfure d'hydrogène ou l'alkylmercaptan éventuellement présent formant le flux (O22). Le flux liquide dégazé est nommé (O21).

Etape supplémentaire de rétrogradation des polysulfures

[0074] Le flux liquide (O21) issu de l'étape précédente de dégazage supplémentaire ou bien le flux (O11) issu de l'étape d'oxydation peut subir une étape de rétrogradation des polysulfures de haut rang en soufre en polysulfures de plus bas rang, et idéalement en disulfures de manière à convertir les polysulfures résiduels en dialkyldisulfures. Le réacteur utilisé pour cette étape de rétrogradation est appelé finisseur. Il comporte une entrée d'alkylmercaptan introduit en excès de manière à augmenter la conversion de la réaction. Cette étape de finition peut permettre de former un flux gazeux (O32) comprenant du sulfure d'hydrogène et éventuellement de l'alkylmercaptan n'ayant pas réagi et un flux liquide (O31) comprenant le dialkyldisulfure.

Etape supplémentaire de dégazage

[0075] Le flux liquide (O31) peut subir une étape supplémentaire de dégazage. Le flux liquide (O31) peut être traité dans un dégazeur de manière à éliminer les gaz résiduels, tels que le sulfure d'hydrogène et éventuellement l'alkylmercaptan n'ayant pas réagi, formant le flux (O42). Le flux liquide dégazé est nommé (O41).

Etape e) - Purification

[0076] Le procédé selon l'invention comporte au moins une étape de purification du flux liquide issu de l'étape d'oxydation d). Ce flux liquide peut être le flux (O) issu directement de la réaction d'oxydation d) ou bien les flux (O11), (O21), (O31) ou (O41) selon la présence d'étapes supplémentaires de dégazage ou de rétrogradation. Cette étape permet de séparer d'une part le dialkyldisulfure enrichi et d'autre part le sulfure d'hydrogène et éventuellement l'alkylmercaptan n'ayant pas réagi à l'étape d). Une telle étape peut notamment permettre de séparer :

- le dialkyldisulfure enrichi,
- le sulfure d'hydrogène avec éventuellement l'alkylmercaptan n'ayant pas réagi, et
- des impuretés telles que les produits lourds, les composés volatiles, les hydroalkyldisulfures ou les mercaptoalkylalkylsulfures.

[0077] Cette étape de purification e) peut comporter une ou plusieurs étape(s) de distillation permettant d'isoler le dialkyldisulfure. En particulier, ladite étape de purification e) peut comporter une ou plusieurs étape(s) de distillation, et éventuellement une ou plusieurs étape(s) de catalyse basique. En particulier, ladite étape de purification correspond à l'étape e1) ou e6) telles que décrites ci-dessous.

[0078] Selon un premier mode de réalisation, l'étape de purification e) peut être effectuée par toute technique classique et en particulier selon l'une ou les étape(s) successive(s) e1) à e4) telles que décrites ci-dessous.

Etape e1) – Elimination du H_2S formé

[0079] Lors de l'étape e1) de purification, de préférence par distillation, on obtient :

- un flux gazeux (P12) comprenant du sulfure d'hydrogène et éventuellement de l'alkylmercaptan n'ayant pas réagi et éventuellement des impuretés volatiles ; et
- un flux liquide (P11) comprenant majoritairement du dialkyldisulfure.

[0080] Lors de la distillation, la pression peut être comprise entre 0.05 et 15 bars absolus, de préférence entre 1 et 10 bars absolus. La température en pied de colonne peut être comprise entre 50 et 300°C, de préférence entre 50 et 200°C. En tête de colonne, la température peut être comprise entre 30 et 200°C, de préférence entre 30 et 120°C.

Etape e2) – Elimination des produits lourds

[0081] On peut effectuer ensuite une seconde distillation du flux issu de l'étape d) ou du flux (P11) de façon à obtenir :

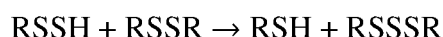
- un flux (P22) constituant la tête de colonne et comprenant majoritairement du dialkyldisulfure et des traces résiduelles d'impuretés volatiles ; et

-un flux (P21) constituant le fond de colonne et comprenant un mélange d'impuretés lourdes.

- [0082] Le flux des impuretés lourdes de distillation (P21) peut être recyclé vers l'étape de synthèse du dialkyldisulfure, notamment à l'étape d) ou e1), telles que définies ci-dessus. Il est possible d'équiper la conduite de recyclage d'une purge de manière à éviter l'accumulation des impuretés dans le procédé.

Etape e3) - Elimination des hydroalkyldisulfures par réaction basique

- [0083] On peut faire réagir le flux issu de l'étape d) ou le flux (P11) et/ou encore le flux (P22) dans un réacteur comportant un catalyseur basique de manière à convertir les hydroalkyldisulfures en trisulfure de dialkyle selon la réaction suivante :



- [0084] Le catalyseur basique peut être de tout type connu de l'homme du métier. Ledit catalyseur basique est de préférence hétérogène par rapport au milieu réactionnel, de manière à faciliter sa séparation ultérieure. Ainsi, le catalyseur basique peut par exemple être choisi parmi les résines échangeuses d'anions, telle que l'Amberlyst® A21 de Dupont, les catalyseurs basiques sous forme amine libre, les alumines dopées à l'oxyde de sodium et/ou à l'oxyde de potassium, l'oxyde de magnésium (MgO) et les zéolites basiques. Il est également possible d'utiliser les catalyseurs listés ci-dessus pour la réaction d'oxydation d). De préférence, le catalyseur basique est une résine échangeuse d'anions.

Etape e4) - Elimination des traces de composés volatils

- [0085] On peut effectuer enfin une troisième distillation du flux sortant de l'étape e3) de façon à obtenir :

-un flux (P31) en tête de colonne comprenant les traces d'alkylmercaptan, éventuellement formées à l'étape e3), et

-un flux (P32) constituant le fond de colonne et comprenant le disulfure de dialkyle.

- [0086] Selon un second mode de réalisation, l'étape de purification e) peut être effectuée selon les étapes e5) et e6) telles que décrites ci-dessous.

Etape e5) - Elimination des impuretés indésirables par réaction basique

Le flux liquide (O) issu directement de la réaction d'oxydation d) ou bien les flux (O11), (O21), (O31) ou (O41) selon la présence d'étapes supplémentaires de dégazage ou de rétrogradation peuvent subir une réaction de catalyse basique. Ainsi, ces flux peuvent entrer dans un réacteur comportant un catalyseur basique de manière à éliminer les impuretés indésirables

Le catalyseur utilisé peut être celui divulgué pour l'étape e3) définie ci-dessus.

Etape e6) - Elimination des traces de composés volatils et des impuretés lourdes

- [0087] On peut effectuer ensuite une distillation du flux sortant de l'étape e5) de façon à obtenir :

- un flux en tête de colonne comprenant du sulfure d'hydrogène et les traces d'alkylmercaptan,
- un flux éliminé en position latérale comportant le dialkyldisulfure, et
- un flux constituant le fond de colonne et comprenant le mélange d'impuretés lourdes.

[0088] La colonne à distillation utilisée pour réaliser cette étape peut être une colonne à soutirage latérale ou une colonne à paroi.

[0089] Si une colonne à paroi est utilisée, alors les conditions de la colonne peuvent être les suivantes. La température de la tête de colonne peut être comprise entre 0°C et 150°C, de préférence entre 10°C et 100°C. La température de milieu de colonne peut être comprise entre 30°C et 200°C, de préférence entre 50°C et 150°C. La température de pied de colonne peut être comprise entre 50°C et 250°C, de préférence entre 80°C et 180°C. La pression à l'intérieur de la colonne peut être comprise entre 0.05 bar et 30 bars absolus, de préférence entre 0.1 et 5 bars absolus. Le taux de reflux défini comme étant le rapport massique entre le liquide réinjecté en tête de colonne sur le distillat contenant les impuretés légères en tête de colonne, est compris entre 0 (pas de reflux) et 100, de préférence entre 0 et 10.

[0090] Selon un troisième mode de réalisation, il est possible d'incorporer une colonne de distillation préalablement aux étapes e5) et e6), afin d'éliminer les impuretés volatiles avant l'étape de catalyse basique.

Etape de recyclage f)

[0091] L'étape f) de recyclage conduit le flux à recycler avant l'étape b) de purification, qui élimine le sulfure d'hydrogène du flux (M) à purifier, de préférence par distillation.

[0092] En effet, le sulfure d'hydrogène, et éventuellement l'alkylmercaptan récupéré(s) au cours de ces étapes d) et/ou e), et éventuellement des étapes supplémentaires, est recyclé vers le flux (M) issu de l'étape a), c'est-à-dire est injecté dans le flux (M) de manière à subir l'étape b) de purification, qui élimine le sulfure d'hydrogène du flux (M) à purifier, de préférence par distillation. De préférence, le flux recyclé est réinjecté dans le milieu avant l'étape b1) et/ou l'étape b2). Ainsi, les flux (O12), (O22), (O32), (O42), (P12) et (P31) peuvent être rassemblés en un seul flux et réinjectés vers le flux (M).

[0093] Une partie ou bien la totalité du flux peut être réinjecté dans le flux (M). Lorsqu'une partie du flux est réinjectée, la conduite de recyclage contient une purge, de manière à réguler les proportions du flux recyclé. De préférence, la totalité du flux de sulfure d'hydrogène, et éventuellement l'alkylmercaptan n'ayant pas réagi à l'étape d), est recyclée vers le flux (M) issu de l'étape a).

Etape de récupération g)

[0094] Le dialkyldisulfure est enfin récupéré.

[0095] [fig.1] représente un mode de réalisation des étapes a) à g) du procédé selon

l'invention.

[0096] L'étape a) de réaction est réalisée dans un réacteur A à partir d'alcool et de sulfure d'hydrogène.

[0097] Le flux d'alcool rentre par la conduite 1 dans le réacteur A. Le flux de sulfure d'hydrogène rentre par la conduite 2 dans le réacteur A. Le flux M sortant du réacteur A par la conduite 3 comprend de l'alkylmercaptan, de l'eau, du sulfure d'hydrogène n'ayant pas réagi et éventuellement des sous-produits soufrés.

[0098] L'étape b) de purification est réalisée dans un dispositif B, tel qu'un séparateur. Le flux de sulfure d'hydrogène est séparé et éliminé par une conduite 4, l'eau est éliminée par une conduite 6 et le flux N comprenant l'alkylmercaptan, et éventuellement des sous-produits soufrés sort du dispositif B via la conduite 5.

[0099] La conduite 4 est reliée à la conduite 2 amenant le sulfure d'hydrogène au réacteur A.

[0100] La conduite 5 est divisée en une conduite 7 et une conduite 8. La conduite 8 permet une récupération d'alkylmercaptan (étape c) du procédé) et la conduite 7 amène le reste du flux N au réacteur D.

[0101] L'étape d) d'oxydation est réalisée dans un réacteur D. Le soufre est introduit dans le réacteur D par la conduite 9. Le flux O sortant du réacteur D par la conduite 10 comprend du dialkyldisulfure, du sulfure d'hydrogène, de l'alkylmercaptan n'ayant pas réagi et éventuellement des sous-produits soufrés.

[0102] L'étape e) de purification est réalisée dans un dispositif E, tel qu'une colonne de distillation. Le flux de sulfure d'hydrogène et d'alkylmercaptan n'ayant pas réagi est éliminé en tête de colonne par une conduite 11, le pied de colonne est recyclé par une conduite 13 vers le réacteur D. Les conduites 11 et 13 peuvent comporter une purge. Le milieu de colonne comportant le dialkyldisulfure est récupéré par une conduite 12.

[0103] La conduite 11 recycle la tête de colonne comprenant le sulfure d'hydrogène et l'alkylmercaptan n'ayant pas réagi vers la conduite 3 menant le flux M vers le dispositif B de purification.

Les exemples, qui suivent permettent d'illustrer la présente invention, mais ne sont en aucun cas limitatifs.

Exemples

[0104] 1. Elimination des rejets soufrés

[0105] Deux unités de production de DMDS et de MeSH ont été comparées. L'une ne comporte pas l'étape f) de recyclage des flux après l'étape a). L'autre est une unité selon l'invention et comporte cette étape f) de recyclage. On produit 50 000 T/an de MeSH et 50 000 T/an de DMDS, soit pour chacun des 2 produits, une production de 151.5 T/jour (base 330 jours/an), ou 6.3 T/h (base 24h/j). Dans ces conditions, le flux 11 de la [fig.1] contient 2.2 T/h d'H₂S et 2.3 T/h de MeSH.

[Tab. 1]

	Emission de SO ₂ (T/h)	Perte en rendement MeSH sur l'ensemble des 2 unités (%)
Unité de production de 50000 tonnes /an de MeSH et de 50000 tonnes/an de DMDS sans recyclage (comparatif – incinération du flux 11)	7.3	18.3 %
Unité de coproduction de 50000 tonnes /an de MeSH et de 50000 tonnes/an de DMDS avec recyclage (invention – recyclage du flux 11)	Négligeable-	Néglige- able

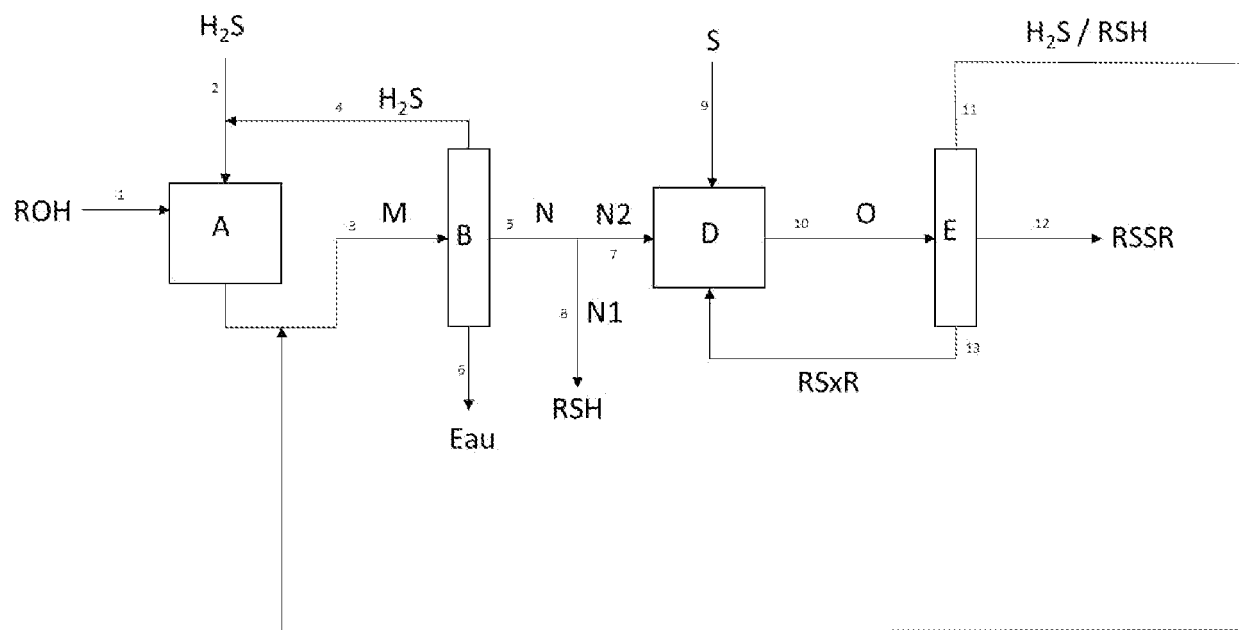
[0106] Le comparatif montre deux des avantages du procédé selon l'invention. Le premier avantage est d'éviter l'incinération de produits soufrés et la libération d'oxyde de soufre dans l'environnement, participant à la pollution atmosphérique. Le second est d'améliorer le rendement de la production de MeSH.

Revendications

- [Revendication 1] Procédé de co-production d'alkylmercaptan et de dialkyldisulfure comprenant les étapes successives suivantes :
- a) réaction d'un alcool en C₁-C₄ en présence de sulfure d'hydrogène (H₂S) pour former un flux (M) comprenant un alkylmercaptan, de l'eau, et éventuellement du sulfure d'hydrogène n'ayant pas réagi,
 - b) purification du flux (M) pour obtenir un flux (N) enrichi en alkylmercaptan,
 - c) récupération d'une première partie du flux (N) comportant de l'alkylmercaptan purifié à l'étape b),
 - d) oxydation par du soufre de la seconde partie du flux (N) d'alkylmercaptan, pour former un flux (O) comprenant un dialkyldisulfure, du sulfure d'hydrogène, et éventuellement de l'alkylmercaptan n'ayant pas réagi,
 - e) purification du flux (O) pour séparer d'une part le dialkyldisulfure enrichi et d'autre part le sulfure d'hydrogène et éventuellement l'alkylmercaptan n'ayant pas réagi à l'étape d),
 - f) recyclage du sulfure d'hydrogène et éventuellement de l'alkylmercaptan isolés lors de l'étape e) vers le flux (M) issu de l'étape a),
 - g) récupération du dialkyldisulfure isolé à l'étape e).
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape f) de recyclage conduit le flux à recycler avant l'étape b) de purification, qui élimine le sulfure d'hydrogène du flux (M) à purifier, de préférence par distillation.
- [Revendication 3] Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la totalité du flux comportant le sulfure d'hydrogène, et éventuellement l'alkylmercaptan n'ayant pas réagi à l'étape d), est recyclé vers le flux (M) issu de l'étape a).
- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'alcool en C₁-C₄ est choisi parmi le méthanol, l'éthanol, le *n*-propanol, l'*iso*-propanol, le *n*-butanol, le *sec*-butanol, le *tertio*-butanol, de préférence l'alcool est le méthanol.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport molaire sulfure d'hydrogène/alcool de l'étape a) est compris entre 0,1 et 100, de préférence entre 1 et 50, plus préférentiellement encore entre 1 et 20.

- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la réaction de l'étape a) est mise en œuvre en présence d'un catalyseur choisi parmi les catalyseurs à base d'alumine, le dioxyde de thorium ThO_2 , de préférence déposé sur un support silicaté, les catalyseurs à base de sulfure de cadmium, de préférence sur un support alumine, les catalyseurs à base des oxydes suivants : MgO , ZrO_2 , TiO_2 rutile (R) et anatase (A), CeO_2 , et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, les catalyseurs à base d'oxydes de métaux, de préférence dopés par des métaux alcalins et éventuellement supportés sur SiO_2 , Al_2O_3 ou Nb_2O_5 , les catalyseurs à base de carbonates de métaux alcalins, les catalyseurs à base de sels de métaux alcalins avec certains acides de métaux de transitions imprégnés sur l'alumine gamma, le tungstate de potassium sur alumine $\text{K}_2\text{WO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$.
- [Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport molaire alkylmercaptan/soufre de l'étape d'oxydation d) est compris entre 0,1 et 100, de préférence entre 1 et 50, plus préférentiellement encore entre 1 et 20.
- [Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la température de réaction de l'étape d'oxydation d) est comprise entre 20° et 200°C et la pression est comprise entre 2 et 30 bars absolus.
- [Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la réaction de l'étape d'oxydation d) est mise en œuvre en présence d'un catalyseur basique choisi parmi les catalyseurs homogènes, biphasiques ou hétérogènes, de préférence, le catalyseur est un catalyseur basique hétérogène, plus préférentiellement, le catalyseur est une résine échangeuse d'ions basiques.
- [Revendication 10] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape de purification e) comporte une ou plusieurs étape(s) de distillation, et éventuellement une ou plusieurs étape(s) de catalyse basique.

[Fig. 1]



RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☒ Le demandeur a maintenu les revendications.

☐ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

EP 0 171 092 A2 (PENNWALT CORP [US])
12 février 1986 (1986-02-12)

WO 2016/001554 A1 (ARKEMA FRANCE [FR])
7 janvier 2016 (2016-01-07)

WO 2016/001553 A1 (ARKEMA FRANCE [FR])
7 janvier 2016 (2016-01-07)

FR 2 935 142 A1 (ARKEMA FRANCE [FR])
26 février 2010 (2010-02-26)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT