



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2015/06/29
 (87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2016/01/07
 (85) Entrée phase nationale/National Entry: 2016/12/16
 (86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2015/051761
 (87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2016/001554
 (30) Priorité/Priority: 2014/07/04 (FR1456440)

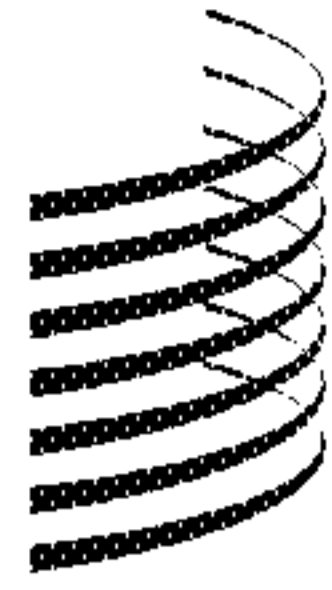
(51) Cl.Int./Int.Cl. *C07C 319/24* (2006.01),
C07C 319/02 (2006.01), *C07C 319/12* (2006.01),
C07C 319/20 (2006.01), *C07C 321/04* (2006.01),
C07C 321/14 (2006.01)
 (71) Demandeur/Applicant:
 ARKEMA FRANCE, FR
 (72) Inventeurs/Inventors:
 FREMY, GEORGES, FR;
 BARRE, PATRICE, FR;
 RAYMOND, JEAN-MICHEL, FR
 (74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCÉDE DE PREPARATION DE DISULFURE DE DIMETHYLE
 (54) Title: METHOD FOR PREPARING DIMETHYL DISULPHIDE

(57) **Abrégé/Abstract:**

La présente invention a pour objet un procédé de préparation de disulfure de diméthyle, en batch ou en continu, de préférence en continu, ledit procédé comprenant au moins les étapes suivantes : a) réaction d'au moins une charge hydrocarbonée en présence de sulfure d'hydrogène (H₂S) et optionnellement de soufre (S) pour former du disulfure de carbone (CS₂) et de l'hydrogène (H₂), b) réaction d'hydrogénation dudit disulfure de carbone (CS₂) en présence dudit hydrogène (H₂) obtenus à l'étape a), pour former du méthylmercaptan (CH₃SH), du sulfure d'hydrogène(H₂S) et éventuellement de l'hydrogène (H₂), c) éventuellement, mais de préférence, recyclage dudit sulfure d'hydrogène(H₂S) formé à l'étape b) vers l'étape a), d) réaction du méthylmercaptan formé à l'étape b) avec du soufre pour former du disulfure de diméthyle et du sulfure d'hydrogène, e) éventuellement recyclage dans l'étape a) du sulfure d'hydrogène formé à l'étape d), et f) récupération du disulfure de diméthyle.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
7 janvier 2016 (07.01.2016)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2016/001554 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C07C 319/02 (2006.01) C07C 321/04 (2006.01)
C07C 319/24 (2006.01) C07C 321/14 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2015/051761

(22) Date de dépôt international :

29 juin 2015 (29.06.2015)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1456440 4 juillet 2014 (04.07.2014) FR

(71) Déposant : ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420 rue d'Estienne d'Orves, F-92700 Colombes (FR).

(72) Inventeurs : FREMY, Georges; Chemin de Coulomme, F-64390 Sauveterre De Bearn (FR). BARRE, Patrice; 8 Allée des Ancolies, F-64140 Lons (FR). RAYMOND, Jean-Michel; Le Crucq, F-40300 Cauneille (FR).

(74) Mandataire : PRAS, Jean-Louis; Arkema France (DRD-DPI), 420, rue d'Estienne d'Orves, F-92705 Colombes Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,

AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii)

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : METHOD FOR PREPARING DIMETHYL DISULPHIDE

(54) Titre : PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DE DISULFURE DE DIMÉTHYLE

(57) Abstract : The present invention relates to a method for preparing dimethyl disulphide, in batches or continuously, preferably continuously, said method including at least the following steps: a) reacting at least one hydrocarbon feedstock in the presence of hydrogen sulphide (H₂S) and optionally sulphur (S) such as to form carbon disulphide (CS₂) and hydrogen (H₂); b) reacting said carbon disulphide (CS₂) by hydrogenation in the presence of said hydrogen (H₂) obtained in step a), such as to form methyl mercaptan (CH₃SH), hydrogen sulphide (H₂S) and optionally hydrogen (H₂); c) optionally, but preferably, recirculating said hydrogen sulphide (H₂S) formed in step b) to step a); d) reacting the methyl mercaptan formed in step b) with sulphur such as to form dimethyl disulphide and hydrogen sulphide; e) optionally recirculating the hydrogen sulphide formed during step d) to step a); and f) recovering the dimethyl disulphide.(57) Abrégé : La présente invention a pour objet un procédé de préparation de disulfure de diméthyle, en batch ou en continu, de préférence en continu, ledit procédé comprenant au moins les étapes suivantes : a) réaction d'au moins une charge hydrocarbonée en présence de sulfure d'hydrogène (H₂S) et optionnellement de soufre (S) pour former du disulfure de carbone (CS₂) et de l'hydrogène (H₂), b) réaction d'hydrogénation dudit disulfure de carbone (CS₂) en présence dudit hydrogène (H₂) obtenus à l'étape a), pour former du méthylmercaptan (CH₃SH), du sulfure d'hydrogène (H₂S) et éventuellement de l'hydrogène (H₂), c) éventuellement, mais de préférence, recyclage dudit sulfure d'hydrogène (H₂S) formé à l'étape b) vers l'étape a), d) réaction du méthylmercaptan formé à l'étape b) avec du soufre pour former du disulfure de diméthyle et du sulfure d'hydrogène, e) éventuellement recyclage dans l'étape a) du sulfure d'hydrogène formé à l'étape d), et f) récupération du disulfure de diméthyle.

WO 2016/001554 A1

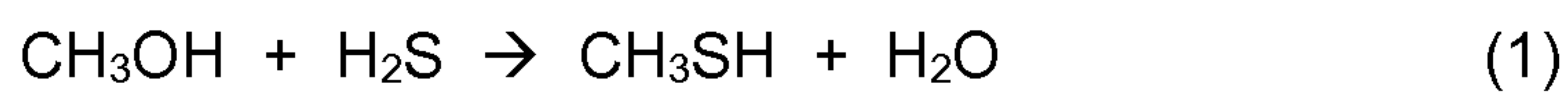
PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DE DISULFURE DE DIMÉTHYLE

5 **[0001]** La présente invention concerne un procédé de préparation de disulfure de diméthyle (dont l'acronyme utilisé par la suite est DMDS) à partir d'une charge hydrocarbonée, de sulfure d'hydrogène et de soufre.

[0002] Les disulfures, et notamment le disulfure de diméthyle, présentent un grand intérêt industriel et sont aujourd'hui très largement utilisés dans l'industrie, par exemple et de
10 manière non limitative, en tant qu'additif de sulfuration de catalyseurs, notamment d'hydrotraitement de coupes pétrolières, ou encore comme agent de fumigation des sols dans l'agriculture.

[0003] Aujourd'hui le DMDS est couramment produit en gros tonnage industriellement par action du soufre sur le méthylmercaptan, comme décrit par exemple dans les documents
15 EP337837 et EP446109.

[0004] Le méthylmercaptan peut être lui-même produit à partir de méthanol (CH₃OH) et de sulfure d'hydrogène (H₂S) selon la réaction (1) suivante :



[0005] Cependant cette voie de synthèse présente plusieurs inconvénients, parmi
20 lesquels on peut citer celui d'utiliser du méthanol, ce qui nécessite une étape supplémentaire, le méthanol étant préparé à partir de charges hydrocarbonées, l'inconvénient de conduire à des produits secondaires, notamment de type diméthyléther (CH₃OCH₃), sulfure de diméthyle (CH₃SCH₃), et des produits de craquage (tels que par exemple le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone) et de l'eau, pour ne citer que
25 quelques-uns des inconvénients. En outre, la présence de tels produits secondaires engendre un nombre important d'étapes de purification du méthylmercaptan, au détriment d'une productivité et d'une sélectivité élevées et donc d'un rendement optimal.

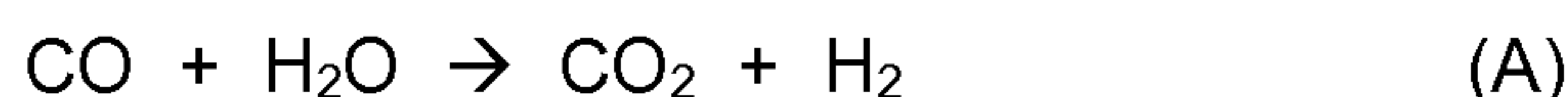
[0006] Cette voie de synthèse, ainsi que certaines de ses améliorations, sont par exemple décrite dans les documents WO2004/096760, WO2006/015668, WO2007/028708,
30 WO2008/118925 et WO2013/092129.

[0007] D'autres procédés de synthèse permettent de s'affranchir de l'utilisation de méthanol, et parmi ceux-ci, on peut citer la préparation de méthylmercaptan à partir de monoxyde de carbone (CO) selon la réaction (2) suivante :



[0008] Toutefois la mise en œuvre de monoxyde de carbone (CO) n'est pas sans inconvénient, le CO provenant essentiellement de gaz de synthèse qui est un mélange CO/H₂ et qui nécessite par conséquent :

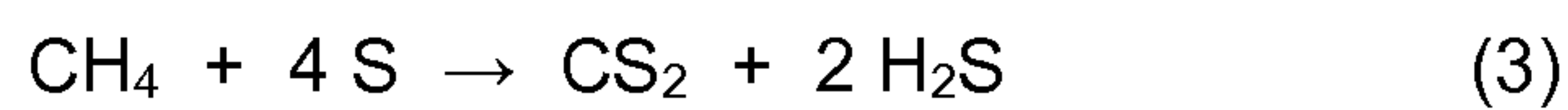
- une étape supplémentaire de reformage à la vapeur d'une source hydrocarbonée en vue d'obtenir un gaz de synthèse,
- de disposer d'un gaz de synthèse ayant les proportions adéquates en monoxyde de carbone (CO) et hydrogène (H₂) sans quoi il est nécessaire d'ajuster le ratio CO/H₂ à l'aide du procédé dit de « gaz à l'eau » défini comme suit dans la réaction (A) :



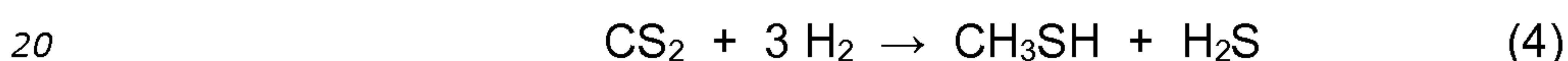
[0009] En outre, les procédés suivant la réaction (2) ci-dessus présentent l'inconvénient de générer des produits secondaires, tels que le dioxyde de carbone (CO₂), du méthane (CH₄), du sulfure de diméthyle (CH₃SCH₃) et de l'eau (H₂O). Ces procédés sont par exemple décrits dans les documents US2007213564, US2008293974, US2010094059, et US2010286448.

[0010] D'autres procédés encore sont décrits dans la littérature et combinent différentes réactions telles que :

- formation de CS₂ et d'H₂S à partir de méthane et de soufre, selon la réaction (3) :



- hydrogénation du CS₂, avec l'hydrogène formé ci-dessus, selon la réaction (4) :



[0011] Ces procédés combinent évidemment les inconvénients décrits pour les réactions (1) et (2) avec la difficulté supplémentaire de nécessiter une source supplémentaire d'hydrogène pour effectuer la réaction (4).

[0012] Une autre méthode encore est divulguée dans le document WO2010/046607 et consiste en l'hydrogénation de composés soufrés porteurs d'une insaturation de type C=S, et plus particulièrement l'hydrogénation du disulfure de carbone (CS₂), en méthylmercaptan (CH₃SH) selon la réaction (4) ci-dessus.

[0013] Cependant le procédé mis en œuvre dans ce document fait appel à du disulfure de carbone (CS₂), qui est un produit, dangereux, toxique et utilisable sur un plan industriel moyennant la mise en place de moyens drastiques de sécurité ; et toutes les entreprises et usines, ne souhaitent pas ou ne peuvent pas développer une installation répondant aux normes de sécurité nécessaires à la manutention de disulfure de carbone.

[0014] La demande internationale WO2001/96290 propose un procédé de synthèse de méthylmercaptan directement à partir de méthane (CH₄) et d'H₂S avec coproduction d'hydrogène. Cette réaction directe entre le méthane et l'H₂S se fait à l'aide d'un plasma pulsé avec décharge en couronne. Cette demande ne décrit aucun exemple de synthèse,

et il ne semble pas possible d'envisager la mise à l'échelon industriel de ce procédé de synthèse de méthylmercaptopan. De plus ce procédé nécessite la synthèse de l'H₂S si celui-ci n'est pas disponible.

[0015] Il existe par conséquent aujourd'hui un besoin pour un procédé de synthèse de DMDS par action du soufre sur le méthylmercaptopan ne présentant pas les inconvénients rencontrés dans les procédés connus, c'est-à-dire plus respectueux de l'environnement moins éco-toxique, mais aussi plus sûr, tout en conservant des rendements et sélectivités élevés, voire des rendements et sélectivités améliorés par rapport aux procédés connus, tout en étant un procédé opéré de la manière la plus économique possible.

[0016] Il a maintenant été découvert qu'il est possible de s'affranchir des inconvénients précités, en totalité ou tout au moins en partie, grâce au procédé de préparation de disulfure de diméthyle (DMDS) selon la présente invention qui est détaillée dans la description qui suit. En particulier, le procédé de la présente invention permet de résoudre un grand nombre des inconvénients des procédés basés sur les réactions (1) et (2) décrites *supra*.

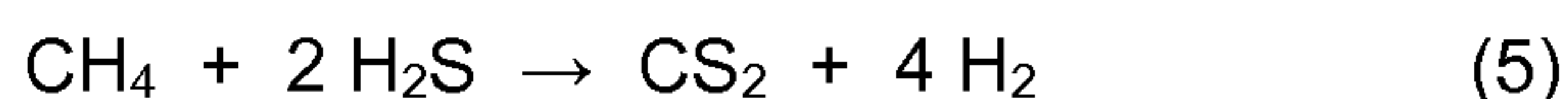
[0017] Ainsi, et selon un premier aspect, la présente invention a pour objet un procédé de préparation de disulfure de diméthyle, en batch ou en continu, de préférence en continu, ledit procédé comprenant au moins les étapes suivantes :

- a) réaction d'au moins une charge hydrocarbonée en présence de sulfure d'hydrogène (H₂S) et optionnellement de soufre (S) pour former du disulfure de carbone (CS₂) et de l'hydrogène (H₂),
- b) réaction d'hydrogénation dudit disulfure de carbone (CS₂) en présence dudit hydrogène (H₂) obtenus à l'étape a), pour former du méthylmercaptopan (CH₃SH), du sulfure d'hydrogène (H₂S) et éventuellement de l'hydrogène (H₂),
- c) éventuellement, mais de préférence, recyclage dudit sulfure d'hydrogène (H₂S) formé à l'étape b) vers l'étape a),
- d) réaction du méthylmercaptopan formé à l'étape b) avec du soufre pour former du disulfure de diméthyle et du sulfure d'hydrogène,
- e) éventuellement recyclage dans l'étape a) du sulfure d'hydrogène formé à l'étape d), et
- f) récupération du disulfure de diméthyle.

[0018] Ce procédé présente le très grand avantage de consommer le sulfure d'hydrogène (H₂S) qui est produit au cours de la réaction, et dans certains cas même de manière stœchiométrique comme indiqué plus loin, c'est-à-dire que tout le sulfure d'hydrogène consommé dans le procédé de l'invention est produit par ledit procédé. Ainsi, le procédé de l'invention permet d'éviter toute addition, voire dans certains cas toute élimination de sulfure d'hydrogène (H₂S) en excès ou encore permet d'éviter la synthèse additionnelle de sulfure d'hydrogène (H₂S), comme il est parfois requis avec les procédés connus de l'art antérieur.

[0019] En outre, le procédé de la présente invention est un procédé simple à mettre en œuvre, de faible éco-toxicité et économique. Le procédé de l'invention permet également d'obtenir un haut rendement et une haute sélectivité en DMDS. Dans la présente description et sauf mention contraire, les pourcentages mentionnés sont des pourcentages en poids.

[0020] Le procédé selon l'invention est un procédé en trois étapes réactionnelles consécutives (étapes a), b) et d) ci-dessus), sans qu'il soit nécessaire d'effectuer de purification des intermédiaires obtenus à chaque étape. De manière schématique, la première étape du procédé (étape a) est une réaction, effectuée de préférence à haute température, entre une charge hydrocarbonée (illustré ici : le méthane) et du sulfure d'hydrogène (H₂S) selon la réaction (5) :



[0021] Dans la deuxième étape (étape b)), le disulfure de carbone formé à l'étape a) est soumis à hydrogénation catalytique avec l'hydrogène également formé à l'étape a), selon la réaction (6) :



[0022] Cette succession des deux étapes réactionnelles permet de constater que le nombre de moles de méthylmercaptan formé est identique au nombre de moles de méthane consommé, et que l'étape a) (réaction 5) nécessite deux fois plus de moles de sulfure d'hydrogène qu'il n'en est formé lors de l'étape b) (réaction 6).

[0023] Dans un mode de réalisation tout particulièrement avantageux de la présente invention, le sulfure d'hydrogène formé dans l'étape b) est recyclé dans l'étape a) selon l'étape c). Dans ce mode de réalisation, il est observé que la totalité du sulfure d'hydrogène formé peut ainsi être réutilisé dans l'étape a), ceci permettant d'éviter le stockage dudit sulfure d'hydrogène formé.

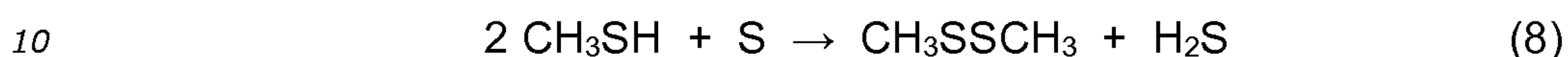
[0024] Dans un autre mode de réalisation, l'hydrogène sulfuré (ou sulfure d'hydrogène) formé à l'issue de l'étape b) peut ne pas être recyclé dans l'étape a) et récupéré pour être utilisé ultérieurement, par exemple être conduit dans l'étape e) de recyclage du sulfure d'hydrogène formé après la réaction du soufre sur le méthylmercaptan.

[0025] Comme indiqué plus haut, la quantité d'hydrogène sulfuré produit à l'étape b) (réaction (6) ci-dessus) n'est pas en quantité molaire suffisante pour la conduite de la réaction (5) de l'étape a) et une quantité supplémentaire de sulfure d'hydrogène doit être apportée pour conduire l'étape a). Cette quantité supplémentaire peut par exemple provenir du sulfure d'hydrogène formé après la réaction du soufre sur le méthylmercaptan et qui peut être recyclé selon l'étape e).

[0026] En variante, il peut être également envisagé de synthétiser la quantité de sulfure d'hydrogène manquante, notamment à partir de l'hydrogène formé à l'étape b) mis en réaction avec du soufre selon le procédé décrit par exemple dans le document WO2004/022482, selon la réaction (B) suivante :



[0027] Le méthylmercaptan formé à l'étape b), et après recyclage éventuel du sulfure d'hydrogène (H₂S) à l'étape c), est ensuite mis à réagir avec du soufre selon les méthodes classiques connues de l'homme du métier, par exemple comme décrit dans EP0976726, selon le schéma réactionnel (8) suivant :

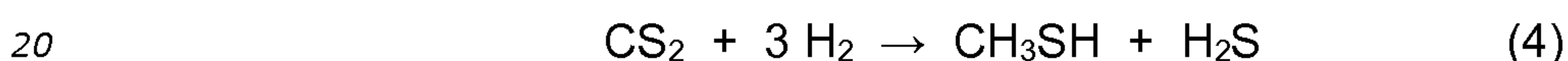


[0028] La réaction du méthylmercaptan avec du soufre pour former du disulfure de diméthyle est tout à fait intéressante, y compris sur le plan économique, en raison de la formation simultanée de sulfure d'hydrogène qui peut tout à fait avantageusement être recyclé dans l'étape a) du procédé de l'invention de synthèse de méthylmercaptan.

15 **[0029]** Selon une variante du procédé de l'invention, le soufre peut être introduit dès la première étape (étape a)). La réaction équilibrée peut alors s'écrire selon le schéma (9) ci-dessous :



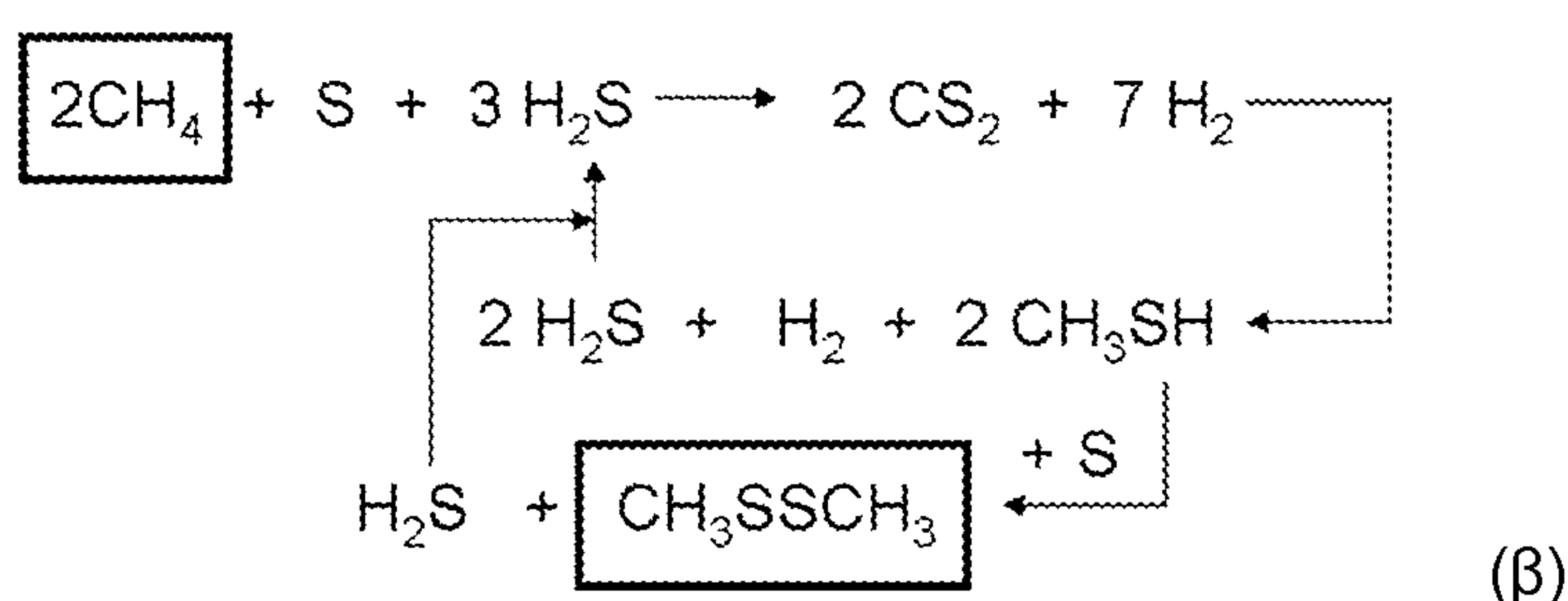
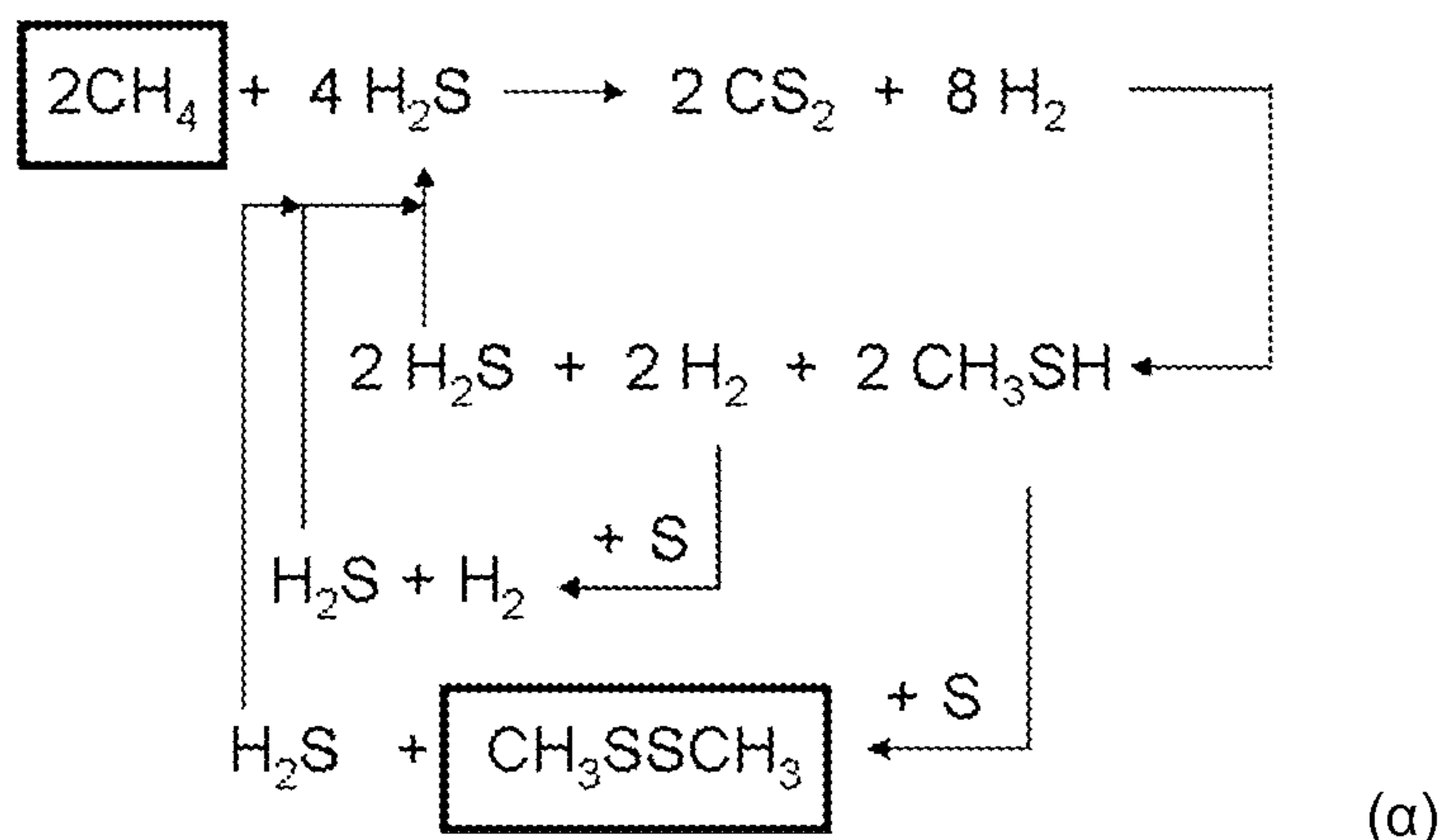
et l'étape b) du procédé peut alors être illustrée par le schéma réactionnel (4) :



[0030] Dans ce cas, la totalité de l'hydrogène sulfuré produit à l'étape b) selon la réaction du schéma (4) peut avantageusement être recyclé totalement (stœchiométrie respectée) à l'étape a) (dans le schéma (9)), ceci évitant une synthèse supplémentaire de sulfure d'hydrogène avec des équipements supplémentaires.

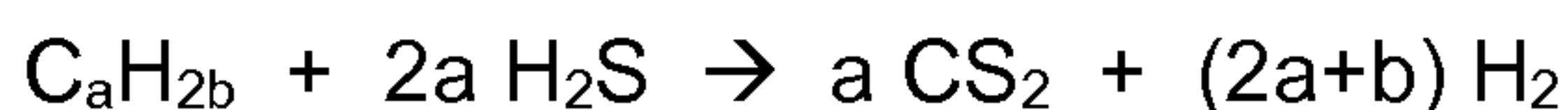
25 **[0031]** Ainsi, et selon que l'étape a) ne comprenne pas l'addition de soufre ou comprenne l'addition de soufre, et considérant le bilan-matières global, le procédé selon l'invention présente le très grand avantage de produire une mole de méthylmercaptan par mole de méthane consommé. Ces modes de réalisation de la présente invention peuvent être schématisés comme illustré respectivement par les schémas réactionnels (α) et (β)

30 suivants :



étant entendu que, dans ces schémas les recyclages du sulfure d'hydrogène sont optionnels, et que la synthèse de sulfure d'hydrogène à partir d'hydrogène et de soufre est également optionnelle.

[0032] Toutes les réactions ci-dessus font apparaître le méthane (CH₄) comme charge hydrocarbonée de départ, mais le procédé de l'invention peut être réalisé de façon similaire à partir de tout type de charge hydrocarbonée. L'équation générale correspondant à la réaction de la première étape (étape a)) devient alors pour une charge hydrocarbonée de type C_aH_{2b} :



où a est un entier de préférence compris entre 1 et 30, bornes incluses, de préférence encore compris entre 1 et 20, bornes incluses, de préférence encore compris entre 1 et 10, bornes incluses, et b représente un entier compris entre a/2 et 2(a + 1), bornes incluses, avec la restriction que lorsque a représente 1 alors b représente 2.

[0033] Ainsi, et à titre d'exemple illustratif, lorsque la charge hydrocarbonée est le propane (C₃H₈, a = 3 et b = 4) par exemple, on obtiendrait potentiellement 3 CS₂ et 10 H₂.

[0034] Ainsi, la charge hydrocarbonée mise à réagir avec le sulfure d'hydrogène (H₂S) dans l'étape a) peut être de tout type connu de l'homme du métier et généralement est une charge hydrocarbonée sous forme gazeuse, liquide ou solide, de préférence sous forme gazeuse ou liquide, de préférence encore sous forme gazeuse, et comprenant au moins un hydrocarbure ayant une chaîne hydrocarbonée sous forme linéaire ou ramifiée, cyclique, saturée ou insaturée.

[0035] De préférence encore, la charge hydrocarbonée comprend au moins un alcane, préférentiellement au moins le méthane (CH_4), l'éthane, le propane ou le butane, et de manière tout à fait préférée le méthane. Avantageusement encore, la charge hydrocarbonée est pure, c'est-à-dire qu'elle contient un seul composé, par exemple, un

5 alcane, et préférentiellement le méthane (CH_4), l'éthane, le propane ou le butane, et de manière tout à fait préférée le méthane.

[0036] La charge hydrocarbonée définie ci-dessus peut provenir de nombreuses sources, toutes connues de l'homme du métier, qu'elles soient naturelles, artificielles ou synthétique, par exemple à partir de sources naturelles, mais aussi par synthèse directe, par métathèse,

10 et autres. Des exemples de sources de charge hydrocarbonée utilisables dans le procédé de la présente invention comprennent de manière illustrative et non limitative la biomasse, le pétrole, le charbon, la houille, les schistes bitumineux, les sables bitumineux, et autres.

[0037] Selon un aspect tout particulièrement préféré, la charge hydrocarbonée mise en œuvre à l'étape a) est choisie parmi le gaz naturel, le gaz de schiste, le pétrole de schiste.

15 De préférence, les sources de charges hydrocarbonées sont choisies parmi le gaz naturel, le gaz de schiste, et le biogaz.

[0038] D'autres exemples de sources de charges hydrocarbonées qui peuvent avantageusement être utilisées dans le cadre de la présente invention comprennent les naphthas, les produits de distillation du pétrole brut, les coupes pétrolières, de préférence

20 démétallisées, désoxygénées et/ou désazotées, les produits de décomposition, et en particulier de la méthanisation, naturelle ou industrielle de la biomasse.

[0039] Néanmoins, dans le cadre de la présente invention, on préfère utiliser, en tant que charge hydrocarbonée de départ, le méthane, principalement en raison de raisons économiques, notamment avec les développements récents dans l'exploitation du gaz de

25 schiste.

[0040] Le méthane, utilisé comme charge hydrocarbonée de départ, peut être mis en œuvre avec un ou plusieurs autres gaz, autres que des charges hydrocarbonées telles que précédemment décrites mais pour des raisons évidentes de purification ultérieures et de facilité de conduite du procédé (risque d'accumulation avec d'éventuels recyclages) on

30 préférera utiliser que des mélanges de charges hydrocarbonées ou du méthane pur.

[0041] Dans le cas de l'utilisation de méthane pur, mais aussi lorsque la charge hydrocarbonée de départ est autre que du méthane seul, il n'y a pas de réelles contraintes au niveau du ratio molaire $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$, ou $\text{H}_2\text{S}/$ charge hydrocarbonée, que l'on peut utiliser dans l'étape a), puisque que l'excès d' H_2S est avantageusement recyclé à l'issue de

35 l'étape b). Si le sulfure d'hydrogène est mis en œuvre en quantité sous-stœchiométrique,

l'impact se verra au niveau de la conversion du méthane, ou de la charge hydrocarbonée respectivement, et de la production d'hydrogène.

[0042] On peut également envisager de ne pas mettre d'H₂S à la première étape et générer « in situ » l'H₂S nécessaire en faisant réagir la charge hydrocarbonée avec le soufre selon la réaction (3) définie plus haut. Le ratio molaire H₂S/charge hydrocarbonée peut donc être égal à 0 (si du soufre est présent) et aller jusqu'à environ 100, de préférence le ratio molaire est compris entre 0,5 et 10 et de préférence encore entre 1 et 3, ces plages de valeurs s'entendant bornes incluses. Ces valeurs sont particulièrement adaptées lorsque la charge hydrocarbonée de départ est le méthane ou comprend du méthane.

[0043] La charge hydrocarbonée et le sulfure d'hydrogène sont avantageusement apportés en continu ou discontinu dans le ou les réacteurs dans lequel le procédé selon l'invention est mis en œuvre, en particulier selon que le procédé est mis en œuvre en continu ou en « batch ». Avantageusement, la charge hydrocarbonée et le sulfure d'hydrogène sont sous forme liquide ou solide ou gazeuse, de préférence sous forme gazeuse.

[0044] Selon un mode de réalisation, l'étape a) est mise en œuvre en l'absence de soufre, ce qui correspond au procédé de l'invention selon le schéma (α). Selon un autre mode de réalisation, l'étape a) est mise en œuvre en présence de soufre, ce qui correspond au procédé de l'invention selon le schéma (β). Dans ce mode de réalisation, le soufre est sous forme liquide, solide ou gazeuse, de préférence, sous forme liquide ou gazeuse.

[0045] Le procédé selon la présente invention offre en outre le grand avantage de générer, quel que soit le mode de réalisation (α) ou (β), un excédent d'hydrogène qui peut être séparé du milieu réactionnel et valorisé. Une valorisation particulièrement intéressante pour l'hydrogène formé est une combustion avec de l'oxygène pour fournir de l'énergie thermique nécessaire aux différentes étapes du procédé de l'invention, notamment pour le chauffage de la réaction de l'étape a) qui demande des températures élevées pour des performances acceptables industriellement.

[0046] Ainsi et selon un autre aspect, l'invention concerne un procédé de synthèse de disulfure de diméthyle tel que défini précédemment, dans lequel l'hydrogène co-produit est totalement ou en partie transformé en énergie thermique, par exemple par combustion (dans l'oxygène ou dans l'air, par exemple), cette énergie thermique pouvant être utilisée pour le chauffage de la ou des réactions de l'étape a), de l'étape b) et/ou de l'étape d), de préférence de l'étape a).

[0047] Selon un mode de réalisation, l'étape a) est réalisée en présence d'un catalyseur. Dans ce mode de réalisation, ledit catalyseur comprend avantageusement un métal de transition choisi parmi les éléments des colonnes 6 à 11 de la classification périodique des

éléments (groupes VIB, VIIB, VIIB), de préférence parmi les éléments des colonnes 6, 9 et 10, et de préférence encore le catalyseur comprend un ou plusieurs métaux de transition choisis parmi le platine, le rhodium, le chrome et le palladium. De préférence encore, le catalyseur comprend un ou plusieurs métaux de transition choisis parmi le platine, le rhodium, le chrome ou le palladium, de manière tout à fait préféré, le catalyseur comprend du platine.

[0048] Ainsi, le catalyseur de l'étape a) comprend un métal ou des métaux, ceux-ci pouvant être en mélange, et celui-ci (ou ceux-ci) pouvant être sous forme métallique, mais aussi sous forme oxydé(s), sulfuré(s). Lorsque le catalyseur se présente sous la forme d'oxyde métallique, une étape de sulfuration peut être avantageusement réalisée selon les méthodes connues de l'homme du métier.

[0049] De préférence, le catalyseur utilisé à l'étape a) est un catalyseur supporté, le support étant choisi de préférence parmi alumine, silice, zéolithes, charbons actifs, oxyde de titane, oxyde de zirconium, argiles, hydrotalcite, hydroxyapatite, magnésie, et autres. Le catalyseur peut-être favorablement utilisé en lit fixe, fluide, circulant ou bouillonnant. De préférence, le catalyseur est utilisé en lit fixe. Selon un autre mode de réalisation, l'étape a) est réalisée en l'absence de catalyseur.

[0050] La température réactionnelle dans l'étape a) est avantageusement comprise entre 500°C et 1300°C, de préférence entre 700°C et 1100°C, de préférence encore entre 800°C et 1000°C. Pour des raisons de conversion pour la limite basse et de tenue des matériaux pour la limite haute, on préfère une gamme de température comprise entre 700°C et 1100°C, de préférence comprise entre 800°C et 1000°C.

[0051] La réaction de l'étape a) peut être indifféremment réalisée à pression atmosphérique, sous pression, voire sous dépression, l'homme du métier sachant adapter les conditions de pression réactionnelles selon la nature des réactifs mis en œuvre, les températures de réaction choisies, les vitesses de circulation des flux et les taux de conversion et les rendements visés.

[0052] De manière générale, l'étape a) peut être réalisée sous une pression comprise entre 50 mbars et 100 bars (soit entre $5 \cdot 10^3$ et $1 \cdot 10^7$ Pa), de préférence encore entre la pression atmosphérique et 50 bars (soit $5 \cdot 10^6$ Pa), et avantageusement entre la pression atmosphérique et 15 bars, (soit $15 \cdot 10^5$ Pa).

[0053] La durée de la réaction de l'étape a) peut varier dans de grandes proportions, selon notamment la nature et la quantité de chacun des réactifs, la nature et la quantité de catalyseur utilisé, la température et la pression choisies. De manière générale, la durée de réaction de l'étape a) peut varier entre quelques secondes à quelques minutes.

[0054] Lorsque du soufre est présent pour la mise en œuvre de la réaction de l'étape a), le ratio molaire soufre/CH₄ est préférentiellement compris entre 0 et 4, bornes exclues ou plus généralement le ratio molaire soufre/charge hydrocarbonée est préférentiellement compris entre 0 et (2a+b), bornes exclues, où a et b sont tels que définis précédemment.

5 **[0055]** Un ratio molaire soufre/CH₄ égal ou supérieur à 4, compte tenu de la réaction (3), pourrait entraîner la conversion totale du méthane en CS₂ et H₂S, ce qui n'est pas souhaitable pour l'étape b) du procédé qui nécessite de l'hydrogène. Selon un aspect préféré de la présente invention, le ratio soufre/CH₄ est ainsi compris entre 0 et 4, bornes exclues, de préférence entre 0 et 2,5, bornes exclues et de préférence encore entre 0 et
10 1,5, bornes exclues.

[0056] Comme indiqué précédemment, le procédé selon l'invention permet de s'affranchir d'une étape de purification entre les étapes a) et b). En effet, lors de la mise en œuvre de l'étape b), l'hydrogène (H₂) et le disulfure de carbone (CS₂) obtenus à l'étape a) réagissent directement ensemble pour former du sulfure d'hydrogène (H₂S) et du méthylmercaptan
15 (CH₃SH), et éventuellement de l'hydrogène (H₂). Ainsi, les ratios respectifs des réactifs mis en œuvre dans l'étape b) sont directement dépendants des ratios des produits obtenus à l'issue de l'étape a).

[0057] La conduite de la réaction de l'étape b) est connue de l'homme du métier et décrite par exemple dans la demande internationale WO2010/046607. Cette réaction est ainsi
20 connue pour conduire à une conversion du CS₂ de 100% pour une sélectivité en méthylmercaptan de 100%, si l'hydrogène est à la stœchiométrie ou en excès. La conséquence est que le méthylmercaptan produit dans cette étape b) est très facile à séparer du milieu réactionnel car celui-ci ne contient que du méthylmercaptan, de l'H₂S, de l'hydrogène s'il était en excès et éventuellement la charge hydrocarbonée qui pourrait être
25 en excès dans l'étape a), pour avoir une conversion totale du soufre. Il convient de noter que la charge hydrocarbonée en excès, après passage de façon inerte dans l'étape b) et séparation du méthylmercaptan formé, peut être recyclée à l'étape a) avec l'H₂S.

[0058] Selon un mode réalisation, l'étape b) peut être réalisée en présence d'un catalyseur. Dans un mode de réalisation préféré, un catalyseur est utilisé pour
30 l'hydrogénation du disulfure de carbone en méthylmercaptan. Le catalyseur qui peut être utilisé peut être de tout type connu de l'homme du métier comme catalyseur d'hydrogénation. Avantageusement, le catalyseur utilisé pour l'étape b) du procédé selon la présente invention peut être choisi parmi ceux décrits dans la demande internationale WO2010/046607, dans laquelle ledit catalyseur d'hydrogénation comprend au moins un
35 métal dopé par au moins un hydroxyde ou oxyde d'alcalin ou d'alcalino-terreux.

[0059] Le métal présent dans le catalyseur de l'invention peut être tout métal du groupe 6 et/ou 8 du tableau périodique de la classification des éléments (IUPAC), et de préférence choisi dans le groupe comprenant nickel (Ni), cobalt (Co), palladium (Pd), rhodium (Rh), platine (Pt), molybdène (Mo), tungstène (W), chrome (Cr), fer (Fe) et les combinaisons de deux ou plusieurs d'entre eux, de préférence les combinaisons de deux de ces métaux, et en particulier Co/Mo, Ni/Mo, Ni/W, W/Mo, les combinaisons de nickel et de molybdène étant tout particulièrement préférées.

[0060] Le métal ou les métaux présent(s) dans le catalyseur de l'invention peuvent également se présenter directement sous la forme de sulfures métalliques. Ces sulfures métalliques peuvent aussi être obtenus à partir des oxydes correspondants selon toute méthode connue de l'homme du métier.

[0061] Le catalyseur de l'invention est avantageusement supporté, de manière conventionnelle, sur tout type de support généralement utilisé dans ce domaine, et par exemple sur un support choisi parmi alumine, silice, dioxyde de titane (TiO₂), zéolites, charbon, zircone, magnésie (MgO), les argiles, les hydrotalcites et autres, ainsi que les mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux.

[0062] Comme pour le catalyseur utilisé à l'étape a), le catalyseur mis en œuvre est favorablement utilisé en lit fixe, fluide, circulant ou bouillonnant. De préférence, le catalyseur est en lit fixe.

[0063] La quantité de catalyseur utilisée dans l'étape a) et la quantité de catalyseur utilisé dans l'étape b) dépendent de la quantité de méthylmercaptan que l'on veut obtenir. Ainsi, les quantités de catalyseur(s) mises en œuvre dans les étapes a) et b) sont ajustées dans le but d'obtenir une productivité en méthylmercaptan allant de 0,1 kg.h⁻¹ à 20 kg.h⁻¹ par litre de catalyseur. Dans cette configuration, le procédé selon la présente invention s'est montré particulièrement intéressant en termes de rentabilité économique et industrielle. Selon un autre mode de réalisation, l'étape b) est réalisée sans catalyseur.

[0064] La température réactionnelle de l'étape b) est généralement plus faible que celle utilisée dans l'étape a), et est communément comprise entre 100°C et 400°C et de préférence entre 200°C et 300°C, gamme de température dans laquelle on observe la sélectivité maximale en méthylmercaptan, et ce, pour une conversion optimale.

[0065] Comme pour l'étape a), l'étape b) peut être réalisée sous toute pression, de préférence comprise entre 50 mbars et 100 bars (soit entre 5.10³ Pa et 1.10⁷ Pa) de préférence encore entre la pression atmosphérique et 50 bars (soit 5.10⁶ Pa) et avantageusement entre la pression atmosphérique et 15 bars (soit 15.10⁵ Pa).

[0066] La durée de l'hydrogénation varie selon la nature et la quantité de chacun des réactifs, et la nature et la quantité de catalyseur utilisé. Par exemple, la réaction varie entre quelques secondes et quelques minutes.

5 **[0067]** Comme indiqué précédemment l'étape d) de réaction du soufre sur le méthylmercaptan produisant du disulfure de diméthyle et du sulfure d'hydrogène peut être réalisée selon toute méthode connue de l'homme du métier, le sulfure d'hydrogène formé pouvant être recyclé à l'étape a) ou à l'étape c). Les conditions opératoires pour la mise en œuvre de l'étape d) sont par exemple décrites dans EP0976726.

10 **[0068]** Les étapes a), b) et d) peuvent être mises en œuvre dans tout type de réacteur aptes à recevoir des réactions à haute température, par exemple réacteurs en alliage, de type Hastelloy, Incoloy, et autres.

[0069] Selon un mode de réalisation préféré, les étapes a), b) et d) sont chacune mise en œuvre dans un réacteur distinct. Selon un autre mode de réalisation, les étapes a), b) et d) sont réalisées successivement dans le même réacteur.

15 **[0070]** Comme indiqué précédemment, le procédé selon l'invention comprend éventuellement, mais de préférence une étape c) de recyclage du sulfure d'hydrogène formé à l'issue de l'étape b) et qui est réintroduit dans la charge de départ pour réalisation de l'étape a). Cette étape c) de recyclage du sulfure d'hydrogène formé présente l'avantage qu'il est ainsi possible d'éviter la synthèse *ex situ* de sulfure d'hydrogène.

20 **[0071]** De même, le procédé selon l'invention comprend éventuellement, mais de préférence une étape e) de recyclage du sulfure d'hydrogène formé à l'issue de l'étape d) et qui est réintroduit dans la charge de départ pour réalisation de l'étape a) et/ou réintroduit dans la recycle de sulfure d'hydrogène à l'étape c).

25 **[0072]** Le sulfure d'hydrogène peut ainsi être recyclé après séparation du milieu réactionnel de l'étape b) et/ou de l'étape d), selon toute méthode connue de l'homme du métier, et par exemple par distillation, de préférence sous pression, par cryogénie, par séparation membranaire, et autres.

30 **[0073]** L'étape f) de récupération de disulfure de diméthyle peut être réalisée selon toute méthode connue en soi et par exemple par dégazage des composés plus volatils, tels que l'hydrogène et le sulfure d'hydrogène. La charge hydrocarbonée éventuellement non convertie, ainsi que le disulfure de carbone et/ou le soufre éventuellement non converti(s) sont séparés du méthylmercaptan par distillation.

35 **[0074]** L'ensemble du milieu réactionnel de l'étape d) restant (duquel a été retiré le DMDS) peut être avantageusement réintroduit/recyclé dans l'étape a) du procédé. Ce mode de réalisation présente l'avantage de recycler également la charge hydrocarbonée de départ, ce qui permet d'améliorer substantiellement le rendement en production de DMDS par

rapport à la charge hydrocarbonée introduite au départ. Le procédé est ainsi optimisé du fait que chaque atome de carbone présent dans la charge hydrocarbonée de départ est converti en une demi-mole de méthylmercaptan.

5 **[0075]** Ainsi et selon une variante, le procédé selon l'invention comprend, outre le recyclage du sulfure d'hydrogène, le recyclage des composés résiduels, c'est-à-dire non réagis, c'est-à-dire disulfure de carbone, éventuellement hydrogène, éventuellement de la charge hydrocarbonée, éventuellement du soufre et éventuellement des impuretés. De manière générale, le recyclage est réalisé selon des techniques bien connues de l'homme du métier.

10 **[0076]** Il a en outre pu être observé que, lorsque du coke est formé au cours de la mise en œuvre du procédé selon l'invention, celui-ci réagit avec le sulfure d'hydrogène (et éventuellement le soufre présent) pour former de l'hydrogène et du disulfure de carbone. Le procédé selon l'invention présente donc le très grand avantage d'être opéré comme un système parfaitement autonome, et sans émission gênante de sulfure d'hydrogène, sans
15 formation gênante de coke dans le réacteur malgré la présence de charge hydrocarbonée à haute température.

[0077] La présente invention offre ainsi un procédé industriel de préparation de DMDS totalement autonome, de rendement élevé, plus respectueuse de l'environnement et plus économique que les méthodes connues dans l'art antérieur.

20 **[0078]** Dans une variante du procédé de l'invention, lorsque les sous-produits ne sont pas recyclés, ou lorsque seul le sulfure d'hydrogène est recyclé, il est possible de valoriser lesdits sous-produits que sont le sulfure d'hydrogène, l'hydrogène et éventuellement le disulfure de carbone. Une utilisation particulièrement intéressante de l'hydrogène formé au cours du procédé de l'invention est sa mise en œuvre avec du soufre liquide pour former
25 du sulfure d'hydrogène qui peut être ainsi utilisé dans le procédé de l'invention, comme cela a déjà été indiqué plus haut.

[0079] Grâce aux avantages précités du procédé selon la présente invention, il est possible d'atteindre une productivité en méthylmercaptan élevée, en général de l'ordre de 0,1 kg à 20 kg de méthylmercaptan par heure et par litre de catalyseur de l'étape b),
30 méthylmercaptan qui est ensuite converti en DMDS (étape d)) après recyclage éventuel du sulfure d'hydrogène formé (étape c).

[0080] Selon un mode de réalisation préféré, le sulfure d'hydrogène formé à l'étape c) est recyclé dans l'étape a). Selon un autre mode de réalisation préféré, le procédé selon l'invention comprend une étape e) dans laquelle le sulfure d'hydrogène de l'étape d) est
35 recyclé dans l'étape a). Selon encore un autre mode de réalisation préféré le sulfure d'hydrogène de l'étape c) et le sulfure d'hydrogène de l'étape e) sont recyclés dans l'étape

a). Selon encore un autre mode de réalisation préféré le sulfure d'hydrogène de l'étape e) est recyclé dans l'étape c).

[0081] Il a ainsi été démontré que le procédé de synthèse de disulfure de diméthyle selon la présente invention offre de très nombreux avantages par rapport aux procédés connus de l'art antérieur et en particulier celui de s'affranchir de l'utilisation de méthanol, entraînant ainsi des coûts de production plus faibles.

[0082] La présente invention est maintenant illustrée au moyen des exemples qui suivent, qui ne présentent aucun caractère limitatif et qui ne peuvent être par conséquent compris comme susceptible de restreindre la portée de l'invention telle que revendiquée.

10

EXEMPLES

[0083] Pour chacun des exemples, les produits réactionnels et les produits n'ayant pas réagi sont vaporisés et analysés par une chromatographie en phase gazeuse avec une colonne capillaire munie d'un détecteur (microGC, colonne tamis/PPU en série avec une colonne PoraPLOT de Agilent Technologies, détecteur μ TCD).

15

[0084] Dans les exemples *infra*, les taux de conversion et sélectivité sont déterminés comme suit :

- Taux de conversion molaire du CH_4 ($\%C_{\text{CH}_4}$) :

$$\%C_{\text{CH}_4} = [(n_{0\text{CH}_4} - n_{\text{CH}_4 \text{ résiduel}}) / n_{0\text{CH}_4}] * 100$$

20

avec $n_{0\text{CH}_4}$ étant le nombre de moles initial de CH_4 et $n_{\text{CH}_4 \text{ résiduel}}$ étant le nombre de moles de CH_4 n'ayant pas réagi.

- Taux de conversion molaire de CS_2 ($\%C_{\text{CS}_2}$) :

$$\%C_{\text{CS}_2} = [(n_{0\text{CS}_2} - n_{\text{CS}_2 \text{ résiduel}}) / n_{0\text{CS}_2}] * 100$$

25

avec $n_{0\text{CS}_2}$ étant le nombre de moles initial de CS_2 et $n_{\text{CS}_2 \text{ résiduel}}$ étant le nombre de moles de CS_2 n'ayant pas réagi.

- Sélectivité molaire en CH_3SH ($\%S_{\text{CH}_3\text{SH}}$) :

$$\%S_{\text{CH}_3\text{SH}} = [n_{\text{CH}_3\text{SH}} / (n_{0\text{CS}_2} - n_{\text{CS}_2 \text{ résiduel}})] * 100$$

avec $n_{\text{CH}_3\text{SH}}$ étant le nombre de moles de CH_3SH produites au cours du procédé selon l'invention.

30

- Sélectivité molaire en CS_2 :

$$\%S_{\text{CS}_2} = [n_{\text{CS}_2} / (n_{0\text{CH}_4} - n_{\text{CH}_4 \text{ résiduel}})] * 100$$

avec n_{CS_2} étant le nombre de moles de CS_2 produites au cours du procédé selon l'invention.

Exemple 1 :

[0085] Un réacteur en Incoloy[®] 800 HT contenant 12 grammes de catalyseur contenant 0,5% en poids de platine sur alumine commercialisé par la société STREM est placé dans un four. Le catalyseur est intercalé entre deux couches de carborundum.

5 **[0086]** On alimente le réacteur avec 20 NL.h⁻¹ (soit 893 mmol.h⁻¹) de sulfure d'hydrogène (H₂S) et 10 NL.h⁻¹ (soit 446 mmol.h⁻¹) de méthane (CH₄). Ces deux gaz sont indépendamment préchauffés à 500°C avant leur entrée dans le réacteur. Le réacteur est porté à l'aide du four à une température de 900°C et la pression à la sortie du réacteur est régulée à 3 bars absolus. Le débit des gaz de sortie, ramené dans les conditions normales
10 de température et de pression, c'est-à-dire 0°C et 1 atmosphère (101325 Pa), est de 37,5 NL.h⁻¹.

[0087] L'analyse par chromatographie en phase gazeuse des gaz de sortie indique que 4 gaz sont présents : CH₄ et H₂S non convertis ainsi que CS₂ et H₂ qui ont été produits avec un ratio molaire H₂/CS₂ de 4. Dans ces conditions, la conversion molaire du CH₄ est de
15 32%, avec une sélectivité en CS₂ de 100%.

[0088] Ces gaz de sortie après refroidissement à une température régulée de 250°C sont introduits dans un deuxième réacteur contenant 50 mL de catalyseur NiMo/alumine (HR448, commercialisé par la société Axens), dopé avec 11,6% de K₂O (selon la préparation « Cata 3 » décrite dans la demande WO2010/046607). La pression est de
20 3 bars (0,3 MPa) absolus dans le four, à 250°C. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse des gaz de sortie nous montre que le CS₂ a été totalement converti (100%) avec une sélectivité de 100% en méthylmercaptopan, c'est-à-dire que chaque molécule de disulfure de carbone a été convertie en méthylmercaptopan suivant la réaction (4). Le milieu réactionnel comprend également du sulfure d'hydrogène, de l'hydrogène, ainsi que du méthane non
25 réagi. L'ensemble de ces composés peut être recyclé dans l'étape a).

Exemple 2 :

[0089] L'exemple 1 a été répété en ajoutant cette fois 5,7 g.h⁻¹ de soufre (soit 178 mmol.h⁻¹) aux 10 NL.h⁻¹ de méthane (soit 446 mmol.h⁻¹) et en réduisant les 20 NL.h⁻¹
30 d'H₂S à 10 NL.h⁻¹ (446 mmol.h⁻¹). Le soufre est introduit sous forme liquide à 130°C avec les autres réactifs, en haut du réacteur, dont la température interne est maintenue à une température de 900°C et la pression interne à 3 bars (3.10⁵ Pa) absolus. Le débit des gaz de sortie ramené dans les conditions normales de température et de pression est de 28 NL.h⁻¹.

[0090] L'analyse par chromatographie en phase gazeuse des gaz de sortie indique la composition molaire suivante : CH_4 : 21% (soit 262 mmol.h^{-1}), H_2S : 22% (soit 275 mmol.h^{-1}), CS_2 : 14% (soit 175 mmol.h^{-1}) et H_2 : 43% (soit 537 mmol.h^{-1}).

5 [0091] Le bilan matière réalisé avec ces analyses indique que le soufre a été converti à 100%, que le méthane a été converti à 39% en disulfure de carbone (CS_2), et que le CS_2 et l'hydrogène (H_2) ont été produits avec un ratio molaire H_2/CS_2 de 3,07.

[0092] De la même façon que dans l'exemple 1, les gaz de sortie après refroidissement à une température régulée de 250°C sont introduits dans le deuxième réacteur contenant 50 mL de catalyseur NiMo/alumine (HR448 d'Axens) dopé avec 11,6% de K_2O . La pression
10 est de 3 bars absolus.

[0093] L'analyse par chromatographie en phase gazeuse des gaz de sortie indique que le CS_2 a été converti à 100% avec une sélectivité de 100% en méthylmercaptopan (soit 175 mmol.h^{-1}). En outre, la quantité d' H_2S récupérée à l'issue de cette deuxième étape correspond, aux erreurs de mesure près, à la quantité nécessaire à la première étape (soit
15 environ 450 mmol.h^{-1}). Le procédé selon l'invention est un système autonome qui permet avantageusement le recyclage des composés résiduels vers l'étape 1), par exemple H_2S . Le CS_2 et l'hydrogène n'ont pas été quantifiables.

[0094] Cet exemple démontre qu'il est tout à fait possible d'envisager un procédé de synthèse de méthylmercaptopan dans lequel la totalité de l' H_2S produit pourrait être recyclé,
20 et n'aurait pas besoin d'être synthétisé pour les besoins dudit procédé de synthèse de méthylmercaptopan.

[0095] Les exemples suivants illustrent encore le procédé de la présente invention comme indiqué dans l'exemple 1 ci-dessus, mais où la première étape a été reproduite avec différents catalyseurs.

25

Exemple 3 :

[0096] Le catalyseur de la première étape de l'exemple 1 a été remplacé par 30 mL d'un catalyseur contenant 2% en poids de palladium sur alumine (Société Engelhard). La réaction a ensuite été effectuée à 700°C , 800°C et 900°C . Les résultats sont regroupés
30 dans le Tableau 1.

Exemple 4 :

[0097] Le catalyseur de la première étape de l'exemple 1 a été remplacé par 60 cm de fil de platine de 0,4 mm de diamètre. La réaction a ensuite été effectuée à 900°C . Les résultats
35 sont regroupés dans le Tableau 1.

Exemple 5 :

[0098] Le catalyseur de la première étape de l'exemple 1 a été remplacé par 20 toiles superposées (épaisseur d'une toile = 0,152 mm, volume des 20 toiles = 0,611 mL) faites de platine et de rhodium (Société Umicore). La réaction a ensuite été effectuée à 900°C, 1000°C et 1100°C. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 1.

Exemple 6 :

[0099] Le catalyseur de la première étape de l'exemple 1 a été remplacé par 30 mL d'un catalyseur contenant 19% en poids d'oxyde de chrome (Cr₂O₃) sur alumine (T2777, commercialisé par la société Süd-Chemie). Le catalyseur a subi un traitement préalable de sulfuration avec un flux d'H₂S (20 NL.h⁻¹) pendant 4 heures à 900°C, de façon à convertir le Cr₂O₃ en Cr₂S₃ et à éviter la formation de produits oxygénés pendant la réaction principale entre le méthane et l'H₂S. Ces produits oxygénés pourraient être gênants dans les étapes de récupération ultérieure du méthylmercaptan. La réaction a ensuite été effectuée à 900°C. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 1 suivant :

-- Tableau 1 --

<i>N° exemple</i>	<i>température (°C)</i>	<i>conversion CH₄ %</i>	<i>sélectivité CS₂%</i>
3	700	9	100
3	800	12	100
3	900	18	100
4	900	11	100
5	900	30	100
5	1000	57	100
5	1100	85	100
6	900	28	100

Exemple 7 :

[0100] Le milieu réactionnel contenant le méthylmercaptan (MeSH) obtenu à l'exemple 2 est introduit dans un réacteur contenant de la résine Amberlyst A21 sèche pour produire, en présence de soufre, du DMDS comme décrit dans EP976726. Du soufre liquide est introduit dans ce réacteur. La pression opératoire est maintenue à 5,5 bars (0,55 MPa) relatifs et la température à 40°C. Le mélange réactionnel en sortie de réacteur a la composition pondérale suivante hors MeSH en excès et hors H₂S : DMDS 85%, polysulfures de diméthyle (DMPS) 15%.

[0101] Ce mélange réactionnel est alors envoyé dans un dégazeur pour être traité. Après traitement, le mélange débarrassé de l'H₂S est envoyé dans un réacteur finisseur qui

contient une charge de résine Amberlyst A21 sèche. La pression et la température dans le réacteur finisseur sont identiques à celles du réacteur principal.

[0102] À la sortie du réacteur finisseur, le mélange a la composition pondérale suivante hors H₂S et hors MeSH en excès : DMDS 98,5%, DMPS 1,5%. Le mélange est alors
5 introduit dans un dégazeur pour élimination de H₂S formé dans le réacteur lors de la rétrogradation des polysulfures de diméthyle par le MeSH pour donner du DMDS.

[0103] Après le dégazage ci-dessus, le mélange est introduit dans une colonne de distillation où les impuretés volatiles telles que le méthylmercaptan (MeSH) et le sulfure de diméthyle (DMS) sont éliminés en tête de colonne. Le DMDS recueilli en fond de colonne
10 a la composition pondérale suivante :

- DMDS : 99,7%
- DMPS : 3000 ppm
- MeSH : < 100 ppm
- DMS : < 50 ppm

15

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de disulfure de diméthyle, en batch ou en continu, de
5 préférence en continu, ledit procédé comprenant au moins les étapes suivantes :
- a) réaction d'au moins une charge hydrocarbonée en présence de sulfure d'hydrogène
(H_2S) et optionnellement de soufre (S) pour former du disulfure de carbone (CS_2) et de
l'hydrogène (H_2),
- b) réaction d'hydrogénation dudit disulfure de carbone (CS_2) en présence dudit hydrogène
10 (H_2) obtenus à l'étape a), pour former du méthylmercaptan (CH_3SH), du sulfure
d'hydrogène (H_2S) et éventuellement de l'hydrogène (H_2),
- c) éventuellement, mais de préférence, recyclage dudit sulfure d'hydrogène (H_2S) formé à
l'étape b) vers l'étape a),
- d) réaction du méthylmercaptan formé à l'étape b) avec du soufre pour former du disulfure
15 de diméthyle et du sulfure d'hydrogène,
- e) éventuellement recyclage dans l'étape a) du sulfure d'hydrogène formé à l'étape d), et
- f) récupération du disulfure de diméthyle.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la charge hydrocarbonée est une
20 charge hydrocarbonée sous forme gazeuse, liquide ou solide, de préférence sous forme
gazeuse ou liquide, de préférence encore sous forme gazeuse, et comprenant au moins un
hydrocarbure ayant une chaîne hydrocarbonée sous forme linéaire ou ramifiée, cyclique,
saturée ou insaturée.
3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans lequel la charge
25 hydrocarbonée comprend au moins un alcane, préférentiellement au moins le méthane
(CH_4), l'éthane, le propane ou le butane.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la
30 charge hydrocarbonée est le méthane.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le
sulfure d'hydrogène formé dans l'étape b) est recyclé dans l'étape a).

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'hydrogène éventuellement formé à l'étape b) peut être mis en réaction avec du soufre pour former du sulfure d'hydrogène.

5 **7.** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le sulfure d'hydrogène formé dans l'étape d) est recyclé dans l'étape a).

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le ratio molaire H₂S/charge hydrocarbonée est compris entre 0 et environ 100, de préférence entre 0,5 et 10 et de préférence encore entre 1 et 3, bornes incluses.

10

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la température réactionnelle dans l'étape a) est avantageusement comprise entre 500°C et 1300°C, de préférence entre 700°C et 1100°C, de préférence encore entre 800°C et 1000°C.

15

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la température réactionnelle dans l'étape b) est comprise entre 100°C et 400°C et de préférence entre 200°C et 300°C.

20

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'hydrogène co-produit est totalement ou en partie transformé en énergie thermique, cette énergie thermique pouvant être utilisée pour le chauffage de la ou des réactions de l'étape a), de l'étape b) et/ou de l'étape d).

25