# Procédé de co-production de méthylmercaptan et de diméthyldisulfure à partir d'oxydes de carbone

[0001] La présente invention concerne un procédé de co-production de méthylmercaptan et de diméthyldisulfure à partir d'oxydes de carbone.

[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 $CH_3SH$ 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 du diméthyldisulfure (noté DMDS ci-après).

[0003] Le disulfure de diméthyle présente un grand intérêt industriel et est très largement utilisé dans l'industrie. Par exemple, et de manière non limitative, il est utilisé 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, le DMDS présente de nombreux avantages. Par exemple, le DMDS présente une teneur en soufre élevée (68 %) et des produits de dégradation non cokants ($CH_4$, $H_2S$). 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 ($CH_3OH$) et de sulfure d'hydrogène ($H_2S$) selon la réaction (1) suivante :

$CH_3OH + H_2S \rightarrow CH_3SH + H_2O$ (1)

[0007] Il est également possible de préparer le méthylmercaptan à partir de monoxyde de carbone (CO) selon la réaction (2) suivante :

$CO + 2H_2 + H_2S \rightarrow CH_3SH + H_2O$ (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, d'$H_2S$ et de soufre, selon la réaction (3) :

$CH_4 + S + H_2S \rightarrow CS_2 + 3\ H_2$ (3)

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

$CS_2 + 3\ H_2 \rightarrow CH_3SH + H_2S$ (4)

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

$2\ CH_3SH + S \rightarrow CH_3SSCH_3 + H_2S$ (5).

[0010] Cette oxydation du méthylmercaptan 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 diméthylpolysulfures, notés MeSxMe de rang en soufre x supérieur à 2. 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 de méthylmercaptan et de diméthyldisulfure 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 de méthylmercaptan et de diméthyldisulfure comprenant les étapes successives suivantes :

a) réaction d'au moins un oxyde de carbone en présence de sulfure d'hydrogène ($H_2S$) et d'hydrogène pour former un flux (M) comprenant du méthylmercaptan, 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 méthylmercaptan et un flux contenant les incondensables ($M_{Incond}$),

c) recyclage éventuel du flux des incondensables ($M_{Incond}$) issu de l'étape b) à l'étape a),

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

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

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

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

h) récupération du diméthyldisulfure isolé à l'étape f).

[0013] Ce procédé permet la synthèse en continu de méthylmercaptan et de diméthyldisulfure. 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 de méthylmercaptan peut être privilégiée par rapport à celle du diméthyldisulfure. Cette flexibilité dans le procédé est aussi un avantage. Il est également possible selon les besoins de ne produire que du méthylmercaptan, c'est-à-dire arrêter

le procédé à l'étape d). De même, en cas de besoin, la totalité du flux (N) peut être engagée dans l'étape e) 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. Le méthylmercaptan 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 du méthylmercaptan. Habituellement, ces impuretés sont incinérées, conduisant à la formation d'oxydes de soufre ($SO_2$), 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 g) 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 du méthylmercaptan 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 de méthylmercaptan.

[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 couteux 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 le méthylmercaptan, 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 :

lorsqu'il s'agit du monoxyde de carbone : $CO + 2H_2 + H_2S \rightarrow CH_3SH + H_2O$

lorsqu'il s'agit du dioxyde de carbone : $CO_2 + 3H_2 + H_2S \rightarrow CH_3SH + 2\ H_2O$ puis

$2\ CH_3SH + S \rightarrow CH_3SSCH_3 + H_2S$

[0020] Ces réactions peuvent être simplifiées de la façon suivante, lorsque le sulfure d'hydrogène est recyclé dans la première étape :

$2CO + 4H_2 + H_2S + S \rightarrow CH_3SSCH_3 + 2H_2O$ ou bien

$2\ CO_2 + 6\ H_2 + H_2S + S \rightarrow CH_3SSCH_3 + 4\ H_2O$

**Brève description de la figure**

[0021] La figure 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 huit étapes consécutives précitées : étapes a) à h). Ce procédé peut comporter des étapes de purification intermédiaires.

*Etape a) - Réaction*

[0025] Lors de l'étape a), on fait réagir, de préférence à l'état gazeux, au moins un oxyde de carbone, de l'hydrogène, du sulfure d'hydrogène éventuellement en présence d'au moins un catalyseur afin de former un flux (M), de préférence à l'état gazeux, comprenant du méthylmercaptan, de l'eau, éventuellement du sulfure d'hydrogène n'ayant pas réagi. Selon le taux de conversion de la réaction, le flux (M) peut comporter de l'hydrogène, du sulfure d'hydrogène n'ayant pas réagi, du sulfure de carbonyle (COS) et éventuellement ledit au moins un oxyde de carbone n'ayant pas réagi.

[0026] Cette étape de synthèse nécessite du sulfure d'hydrogène. Il est possible que ce sulfure d'hydrogène soit engagé dans la réaction tel quel, comme mentionné au paragraphe ci-dessus ou bien comme illustré dans les schémas réactionnels ci-dessus. Il est également possible de générer le sulfure d'hydrogène *in situ* à partir de soufre et d'hydrogène. Selon cette variante, les réactifs de la réaction sont le ou les oxydes de carbone, le soufre et l'hydrogène.

[0027] L'oxyde de carbone peut être le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone ou bien leur mélange.

[0028] En particulier, l'étape a) est effectuée à une température comprise entre 200°C et 500°C, de préférence entre 200°C et 400°C. En particulier, l'étape a) est effectuée à une pression comprise entre 1 et 100 bars absolus, de préférence entre 3 et 30 bars absolus.

[0029] De préférence, lors de l'étape a), le rapport molaire oxyde de carbone/S/$H_2S$/$H_2$ est compris entre 1/0/0,05/0,05 et 1/20/40/100. De préférence, il est entre 1/0/0,5/1 et 1/0/10/20. En particulier, il est de 1/0/1/2.

[0030] De préférence, lors de l'étape a) en l'absence de soufre, le rapport CO/$H_2$/$H_2S$ est compris 1/0,05/0,05 et 1/40/100. De préférence, il est entre 1/0,5/1 et 1/10/20. En particulier, il est de 1/2/1.

[0031] L'étape a) peut être réalisée sur un ou plusieurs lit(s) catalytique(s), de préférence fixe(s). Elle peut être réalisée dans un réacteur comprenant une ou plusieurs zones réactionnelles, le(s) réactif(s) pouvant être alimenté(s) entre les différentes zones. Ainsi, les réactifs, de préférence l'$H_2$ et/ou l'$H_2S$, peuvent être introduits séparément sur les différents lits catalytiques ou zones réactionnelles.

[0032] Ledit au moins un catalyseur utilisé à l'étape a) est connu et peut notamment être choisi parmi :

-les catalyseurs à base de molybdène et de potassium supportés sur zircone tels que

$K_2MoO_4/ZrO_2$, comme décrits dans le document WO 2019/122072. Ces catalyseurs sont testés à une température de 320 °C et à une pression de 10 bars en utilisant un ratio $CO/H_2/H_2S$ de 1/2/1.

-les catalyseurs à base de molybdène et de potassium de type Mo-S-K et/ou Mo-O-K sur un support d'hydroxyapatite tels que $K_2MoS_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ou $K_2MoO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ comme décrits dans le document WO 2014/154885. Ces catalyseurs sont testés à une température de 280 °C et à une pression de 10 bars en utilisant un ratio $CO/H_2/H_2S$ de 1/2/1.

-Les catalyseurs décrits dans la demande de brevet US 2010/0286448 composés d'un support poreux tel que $SiO_2$, $TiO_2$, les silico-alumines, les zéolithes et les nanotubes de carbone, sur lequel a été déposé électrolytiquement un métal. $K_2MoO_4$, ainsi qu'un autre oxyde métallique jouant le rôle de promoteur, sont ensuite imprégnés sur ce support.

-les catalyseurs à base de Mo et de K (en particulier $K_2MoO_4$) promus par $TeO_2$ et supportés tels que $K_2MoO_4/TeO_2/SiO_2$, décrits dans le document US 2010/094059. Le catalyseur $K_2MoO_4/TeO_2/SiO_2$ est testé pour une température de 300°C et à une pression de 2 bars, en prenant un ratio $CO/H_2/H_2S$ de 1/1/2 et une vitesse spatiale horaire de 2000 $h^{-1}$.

-La demande internationale WO 2005/040082 décrit plusieurs catalyseurs et notamment un catalyseur comprenant un composant actif à base de Mo-O-K, un promoteur actif et éventuellement un support. Les catalyseurs exemplifiés sont $K_2MoO_4/Fe_2O_3/NiO$ ou encore $K_2MoO_4/CoO/CeO_2/SiO_2$, chacun supporté sur de la silice. Ces catalyseurs sont testés à une température de 320 °C et à une pression de 7 bars, en prenant un ratio $CO/H_2/H_2S$ de 1/1/2 et une vitesse spatiale horaire de 3000 $h^{-1}$.

*Etape b) – Purification*

[0033] On effectue au moins une étape de purification dudit flux (M) pour obtenir un flux (N) enrichi en méthylmercaptan et un flux ($M_{Incond}$) contenant les incondensables. De préférence, ladite étape de purification permet la séparation de l'$H_2S$ du flux (M).

[0034] L'étape b) de purification peut comprendre une ou plusieurs étapes de condensation, éventuellement suivie(s) d'une ou plusieurs étapes de décantation, éventuellement suivie(s) d'une ou plusieurs étapes de distillation. De préférence, ladite étape b) de purification comprend au moins une étape de condensation (notamment telle que décrite ci-dessous) et éventuellement une étape de distillation (notamment telle que décrite ci-dessous).

*Condensation*

[0035] De préférence, le flux (M) est condensé.

[0036] Tout type de condenseur peut être utilisé pour cette opération tels que les échangeurs à plaques ou tubulaires. De préférence, le condenseur est à fluides séparés, c'est-à-dire sans contact entre les gaz à condenser et le fluide réfrigérant. Le fluide réfrigérant peut être liquide ou gazeux tels que l'air, l'eau, les glycols, la saumure, l'ammoniac, des fréons, des huiles.

[0037] La température de condensation peut être comprise entre 20°C et 70°C, de préférence entre 30°C et 60°C. La pression peut être comprise entre 1 bar absolu et 100 bars absolus.

L'objectif est de condenser un maximum de méthylmercaptan et d'eau par rapport aux composés incondensables, ce qui permettra une séparation des phases liquide et gazeuse facile.

[0038] On entend notamment par composés incondensables, les composés restant à l'état gazeux aux températures et pressions dudit procédé de production, notamment après l'étape de condensation. On peut notamment citer comme incondensables le ou les oxydes de carbone n'ayant pas réagi, c'est-à-dire le monoxyde de carbone et/ou le dioxyde de carbone, l'hydrogène, le sulfure d'hydrogène n'ayant pas réagi, éventuellement le sulfure de carbonyle (COS), et tout autre composé inerte incondensable produit ou introduit lors dudit procédé. De préférence, par incondensables, on entend le ou les oxydes de carbone n'ayant pas réagi, l'hydrogène n'ayant pas réagi, le sulfure d'hydrogène n'ayant pas réagi, éventuellement le sulfure de carbonyle (COS).

[0039] Ces composés incondensables sont séparés, pour constituer un flux $M_{incond}$. Le flux condensé ($M_{Cond}$) peut subir ensuite la ou les étapes de purification suivantes.

*Séparation de l'eau*

[0040] L'étape de séparation de l'eau peut être effectuée par toute technique classique et en particulier par décantation. De préférence, le flux ($M_{Cond}$) est à l'état liquide. Ainsi, on sépare, de préférence par décantation, à partir du flux ($M_{Cond}$) :

- une phase organique ($M_{org}$) comprenant le méthylmercaptan et éventuellement de l'eau résiduelle ; et
- une phase aqueuse ($M_{aq}$).

[0041] En particulier, lors de l'étape de séparation de l'eau, la phase aqueuse ($M_{aq}$) 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 (M).

*Distillation de l'$H_2S$*

[0042] La phase organique ($M_{org}$) comprenant le méthylmercaptan peut encore subir une étape de distillation de manière à éliminer les traces de sulfure d'hydrogène éventuellement encore présentes dans ce flux.

[0043] 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.

[0044] En fonction des étapes de purification de l'étape b), le flux (N) peut être le flux (Mcond), le flux (Morg) ou bien le flux de méthylmercaptan issu de l'étape de distillation précité.

*Etape supplémentaire de séchage du flux (N)*

[0045] Le séchage du flux (N) peut se faire sur tamis moléculaire, sur $MgSO_4$, par de l'$H_2SO_4$, sur $CaCl_2$ ou bien par distillation azéotropique.

[0046] Le flux récupéré à l'issue de l'étape b) est noté (N).

[0047] Selon un mode de réalisation préféré, l'étape de purification b) comprend une ou plusieurs étapes de condensation, puis une ou plusieurs étapes de décantation, et éventuellement une ou plusieurs étapes de distillation.

[0048] Selon un mode de réalisation préféré, l'étape de purification b) comprend une étape de condensation, puis une étape de décantation, et éventuellement une étape de distillation.

*Etape c) - Recyclage éventuel*

[0049] Le flux $M_{incond}$ à l'état gazeux, récupéré au cours de l'étape de purification b) et pouvant comprendre le monoxyde de carbone et/ou le dioxyde de carbone n'ayant pas réagi, le sulfure d'hydrogène n'ayant pas réagi, l'hydrogène éventuel n'ayant pas réagi et le sulfure de carbonyle éventuellement présent peut être recyclé, avant l'étape a), de manière à subir à nouveau cette réaction. Une purge peut être prévue, de façon à réguler la quantité du flux à recycler.

*Etape d) – Récupération du méthylmercaptan :*

[0050] Le procédé selon l'invention comprend ensuite une étape de récupération du méthylmercaptan. 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 e).

*Etape e) - Oxydation :*

[0051] Lors de l'étape e), on fait réagir une partie du méthylmercaptan (N2) obtenu à l'issu de l'étape d) par oxydation avec du soufre pour former un flux (O) comprenant du diméthyldisulfure, du sulfure d'hydrogène, éventuellement du méthylmercaptan n'ayant pas réagi, et éventuellement des diméthylpolysulfures.

[0052] Cette étape est par exemple décrite dans la demande de brevet EP 0 976 726. Par exemple, l'étape e) peut être conduite à chaud et sous pression, par exemple entre 20°C et 200°C, de préférence entre 20°C et 100°C et la pression est 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.

[0053] La réaction d'oxydation e) 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 hydrosolubles, 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, zircones, oxydes de titane, hydrotalcites, hydroxyapathites...) dopés avec des oxydes d'alcalins, d'alcalino-terreux ou non, des zéolithes dopées ou non. De préférence, les catalyseurs 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.

[0054] Le rapport molaire méthylmercaptan/soufre de l'étape d'oxydation e) peut être compris entre 0,1 et 100, de préférence entre 1 et 50, plus préférentiellement encore entre 1 et 20.

[0055] Cette étape d'oxydation peut permettre de former un flux gazeux (O12) comprenant du sulfure d'hydrogène et éventuellement du méthylmercaptan n'ayant pas réagi et un flux liquide (O11) comprenant le diméthyldisulfure, et des diméthylpolysulfures résiduels.

*Etape supplémentaire de dégazage*

[0056] 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 le méthylmercaptan éventuellement présent formant le flux (O22). Le flux liquide dégazé est nommé (O21).

*Etape supplémentaire de rétrogradation des polysulfures*

[0057] 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 diméthyldisulfure. Le réacteur utilisé pour cette étape de rétrogradation est appelé finisseur. Il comporte une entrée du méthylmercaptan 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 du méthylmercaptan n'ayant pas réagi et un flux liquide (O31) comprenant le diméthyldisulfure.

*Etape supplémentaire de dégazage*

[0058] 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 le méthylmercaptan n'ayant pas réagi, formant le flux (O42). Le flux liquide dégazé est nommé (O41).

*Etape f) - Purification*

[0059] Le procédé selon l'invention comporte au moins une étape de purification du flux liquide issu de l'étape d'oxydation e). Ce flux liquide peut être le flux (O) issu directement de la réaction d'oxydation e) 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 diméthyldisulfure enrichi et d'autre part le sulfure d'hydrogène et éventuellement le méthylmercaptan n'ayant pas réagi à l'étape e). Une telle étape peut notamment permettre de séparer :

- le diméthyldisulfure enrichi,
- le sulfure d'hydrogène avec éventuellement le méthylmercaptan n'ayant pas réagi, et
- des impuretés telles que les produits lourds, les composés volatiles, l'hydrométhyldisulfure ou le mercaptométhylméthylsulfure.

[0060] Cette étape de purification f) peut comporter une succession d'étapes de distillation

permettant d'isoler le diméthyldisulfure. En particulier, ladite étape de purification f) peut comporter une ou plusieurs étape(s) de distillation, et éventuellement une ou plusieurs étape(s) de catalyse basique.

[0061] Selon un premier mode de réalisation, l'étape de purification f) peut être effectuée par toute technique classique et en particulier selon les étapes f1) à f4) telles que décrites ci-dessous. En particulier, ladite étape de purification correspond à l'étape f1) ou f6) telles que décrites ci-dessous.

*Etape f1 – Elimination du $H_2S$ formé*

[0062] Lors de l'étape f1) de purification, de préférence par distillation, on obtient :

-un flux gazeux (P12) comprenant du sulfure d'hydrogène et éventuellement du méthyl-mercaptan n'ayant pas réagi ; et

-un flux liquide (P11) comprenant majoritairement du diméthyldisulfure.

[0063] 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 f2 – Elimination des produits lourds*

[0064] On peut effectuer ensuite une seconde distillation du flux (P11) de façon à obtenir :

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

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

[0065] Le flux des impuretés lourdes de distillation (P21) peut être recyclé vers l'étape de synthèse du diméthyldisulfure, notamment à l'étape e) ou f1), 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 f3 - Elimination de l'hydrométhyldisulfure par réaction basique :*

[0066] On peut faire réagir le flux issu de l'étape e) ou le flux (P11) et/ou encore le flux (P22) dans un réacteur comportant un catalyseur basique de manière à convertir l'hydrométhyldisulfure en trisulfure de diméthyle selon la réaction suivante :

MeSSH + MeSSMe → MeSH + MeSSSMe

[0067] 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 e). De préférence, le catalyseur basique est une résine échangeuse d'anions.

*Etape f4 - Elimination des traces de composés volatils*

[0068] On peut effectuer enfin une troisième distillation du flux sortant de l'étape f3) de façon à obtenir :

-un flux (P31) en tête de colonne comprenant les traces du méthylmercaptan formées à l'étape f3) et

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

[0069] Selon un second mode de réalisation, l'étape de purification f) peut être effectuée selon les étapes f5) et f6) telles que décrites ci-dessous.

*Etape f5 - Elimination des impuretés indésirables par réaction basique*

[0070] Le flux liquide (O) issu directement de la réaction d'oxydation e) 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.

[0071] Le catalyseur utilisé peut-être celui divulgué pour l'étape f3) définie ci-dessus.

*Etape f6 - Elimination des traces de composés volatils et des impuretés lourdes*

[0072] On peut effectuer ensuite une distillation du flux sortant de l'étape f5) de façon à obtenir :

-un flux en tête de colonne comprenant du sulfure d'hydrogène et les traces de méthylmercaptan,

-un flux éliminé en position latérale comportant le diméthyldisulfure et

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

[0073] La colonne à distillation utilisée pour réaliser cette étape peut être une colonne à soutirage latérale ou une colonne à paroi.

[0074] 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.

[0075] Selon un troisième mode de réalisation, il est possible d'incorporer une colonne de distillation préalablement aux étapes f5) et f6), afin d'éliminer les impuretés volatiles avant l'étape de catalyse basique.

*Etape de recyclage g)*

[0076] L'étape g) de recyclage conduit le flux à recycler avant l'étape b) de purification, qui en particulier élimine le sulfure d'hydrogène du flux (M) à purifier, de préférence par condensation, éventuellement suivie décantation et/ou d'une distillation.

[0077] Le sulfure d'hydrogène et éventuellement le méthylmercaptan récupéré au cours de ces étapes e) et/ou f), 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. Par exemple, il peut être injecté avant l'étape de condensation ou avant l'étape de séparation ou avant l'étape de distillation, de préférence avant l'étape de condensation. Ainsi, les flux (O12), (O22), (O32), (O42), (P12) et (P31) peuvent être rassemblés en un seul flux et réinjectés vers le flux (M).

[0078] Une partie ou bien la totalité du flux peut être réinjectée 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 le méthylmercaptan récupéré au cours des étapes e) et/ou f) est recyclée dans le flux (M) issu de l'étape a).

*Etape de récupération h)*

[0079] Le diméthyldisulfure est enfin récupéré.

[0080] La figure 1 représente un mode de réalisation des étapes a) à h) du procédé selon l'invention.

[0081] L'étape a) de réaction est réalisée dans un réacteur A à partir d'au moins un oxyde de carbone, de sulfure d'hydrogène, d'hydrogène.

[0082] Le flux d'oxyde(s) de carbone, de sulfure d'hydrogène, d'hydrogène rentre par la conduite 1 dans le réacteur A. Le flux M sortant du réacteur A par la conduite 3 comprend du méthylmercaptan, de l'eau, du sulfure d'hydrogène n'ayant pas réagi, du ou des oxydes de carbone non convertis, de l'hydrogène non converti et éventuellement des sous-produits soufrés.

[0083] L'étape b) de purification est réalisée dans un dispositif B, tel qu'un séparateur. Le flux des incondensables $M_{Incond}$, tels que le ou les oxydes de carbone n'ayant pas réagi, c'est-à-dire le monoxyde de carbone et/ou le dioxyde de carbone, l'hydrogène, le sulfure d'hydrogène n'ayant pas réagi, éventuellement le sulfure de carbonyle (COS), et tout autre composé inerte incondensable produit ou introduit lors dudit procédé, est séparé et éliminé par une conduite 4, le flux aqueux $M_{aq}$ est éliminée par une conduite 6 et le flux N comprenant le méthylmercaptan et éventuellement des sous-produits soufrés sort du dispositif B via la conduite 5.

[0084] La conduite 4 est reliée au réacteur A. La conduite 4 peut comporter une purge.

[0085] La conduite 5 est divisée en une conduite 7 et une conduite 8. La conduite 8 permet une récupération du méthylmercaptan (étape d) du procédé) et la conduite 7 amène le reste du flux N au réacteur D.

[0086] L'étape e) 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 diméthyldisulfure, du sulfure d'hydrogène, du méthylmercaptan n'ayant pas réagi et éventuellement des sous-produits soufrés.

[0087] L'étape f) de purification est réalisée dans un dispositif E, tel qu'une colonne de distillation. Le flux de sulfure d'hydrogène et de méthylmercaptan 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 diméthyldisulfure est récupéré par une conduite 12.

[0088] La conduite 11 recycle la tête de colonne comprenant le sulfure d'hydrogène et le méthylmercaptan n'ayant pas réagi vers la conduite 3 menant le flux M vers le dispositif B de purification.

[0089] Les exemples, qui suivent permettent d'illustrer la présente invention, mais ne sont en aucun cas limitatifs.

**Exemples**

[0090] Elimination des rejets soufrés

[0091] Deux unités de production de DMDS et de MeSH ont été comparées. L'une ne comporte pas l'étape g) de recyclage des flux après l'étape a). L'autre est une unité selon l'invention et comporte cette étape g) 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 figure 1 contient 2.2 T/h d'$H_2S$ et 2.3 T/h de MeSH.

| | 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- | Négligeable |

[0092] 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 de méthylmercaptan et de diméthyldisulfure comprenant les étapes successives suivantes :
a) réaction d'au moins un oxyde de carbone en présence de sulfure d'hydrogène ($H_2S$) et d'hydrogène pour former un flux (M) comprenant du méthylmercaptan, 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 méthylmercaptan et un flux contenant les incondensables ($M_{Incond}$),
c) recyclage éventuel du flux des incondensables ($M_{Incond}$) issu de l'étape b) à l'étape a),
d) récupération d'une première partie du flux (N) comportant du méthylmercaptan purifié à l'étape b),
e) oxydation par du soufre de la seconde partie du flux (N) du méthylmercaptan, pour former un flux (O) comprenant du diméthyldisulfure, du sulfure d'hydrogène, et éventuellement du méthylmercaptan n'ayant pas réagi,
f) purification du flux (O) pour séparer d'une part le diméthyldisulfure enrichi et d'autre part le sulfure d'hydrogène et éventuellement le méthylmercaptan n'ayant pas réagi à l'étape e),
g) recyclage du sulfure d'hydrogène et éventuellement du méthylmercaptan isolés lors de l'étape f) vers le flux (M) issu de l'étape a),
h) récupération du diméthyldisulfure isolé à l'étape f).

[Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape g) 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 condensation, éventuellement suivie d'une décantation et/ou d'une 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 le méthylmercaptan n'ayant pas réagi à l'étape e), 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 à l'étape a), l'oxyde de carbone est du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone ou leur mélange.

[Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, à l'étape a), le sulfure d'hydrogène est généré *in situ* par ajout de soufre et d'hydrogène.

[Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport molaire oxyde de carbone/S/$H_2S$/$H_2$ est compris entre 1/0/0,05/0,05 et

1/20/40/100, de préférence entre 1/0/0,5/1 et 1/0/10/20 ou bien en l'absence de soufre, le ratio $CO/H_2/H_2S$ est compris 1/0,05/0,05 et 1/40/100, de préférence entre 1/0,5/1 et 1/10/20.

[Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la température de réaction de l'étape a) est comprise entre 200° et 500°C, de préférence entre 200°C et 400°C, la pression est comprise entre 1 et 100 bars absolus, de préférence entre 3 et 30 bars absolus, la réaction de l'étape a) est mise en œuvre en présence d'un catalyseur choisi parmi les catalyseurs à base de molybdène et de potassium de type Mo-S-K et/ou Mo-O-K sur un support tel que les alumines, les silices, les zéolithes, les silicoaluminates, les charbons actifs, les zircones, $TiO_2$, les hydroxyapathites.

[Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport molaire méthylmercaptan/soufre de l'étape d'oxydation e) est compris entre 0,1 et 100, de préférence entre 1 et 50, plus préférentiellement encore entre 1 et 20.

[Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la température de réaction de l'étape d'oxydation e) est comprise entre 20° et 200°C, la pression est comprise entre 2 et 30 bars absolus, la réaction de l'étape d'oxydation e) 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 basique.

[Revendication 10] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape de purification b) comporte une ou plusieurs condensations, puis une ou plusieurs décantations, et éventuellement une ou plusieurs distillations.

[Revendication 11] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape de purification f) comporte une ou plusieurs étape(s) de distillation, et éventuellement une ou plusieurs étape(s) de catalyse basique.