

DESCRIPTION

TITRE : PROCÉDE DE PREPARATION D'UN COMPOSE DE FORMULE RSH PAR HYDROSULFURATION

5 L'invention concerne un procédé d'hydrosulfuration catalytique en phase gaz d'un alcool en thiol correspondant. Elle est plus particulièrement décrite pour la fabrication de méthanethiol à partir de méthanol et de sulfure d'hydrogène, sans que sa portée y soit restreinte.

La réaction d'hydrosulfuration du méthanol en méthanethiol par voie
10 catalytique en phase gaz est connue. Usuellement, celle-ci est réalisée en présence d'un catalyseur à base d'oxyde de tungstène et d'un métal alcalin supporté sur une alumine, comme décrit par exemple dans le brevet WO2013092129A1.

Néanmoins, quelques recherches portant sur des catalyseurs alternatifs existent dans la littérature. Ainsi, les travaux de Plaisance et Dooley (Catalysis Letters, 2009, 128,
15 449-458) décrivent l'utilisation de catalyseurs à base de différents oxydes de métaux tels que le tungstène (WO_3), le lanthane (La_2O_3) ou le titane (TiO_2) supportés sur divers solides. De tous, l'oxyde de tungstène est le plus actif. Ces travaux mettent en évidence que l'activité de chacun des catalyseurs testés dépend de différents paramètres et qu'il est difficile de déterminer des conditions optimales communes à plusieurs catalyseurs.
20 De plus, avec le catalyseur à base d'oxyde de lanthane supporté sur alumine ($\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$), une conversion élevée du méthanol est obtenue, mais celle-ci s'accompagne d'une sélectivité très faible en méthanethiol, ce qui rend ce catalyseur incompatible avec une application à l'échelle industrielle.

Par ailleurs, Ziolk *et al.* (Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1997, 97,
25 49-55) décrivent l'influence de l'adsorption de sulfure d'hydrogène au cours de la réaction d'hydrosulfuration du méthanol en présence de différents catalyseurs à base d'oxydes de magnésium (MgO), de titane (TiO_2), de zirconium (ZrO_2), de cérium (CeO_2) et d'aluminium (Al_2O_3). Les auteurs ont notamment observé la plus forte adsorption du sulfure d'hydrogène sur la cérine et ont corrélé ce phénomène à des sélectivités en
30 méthanethiol et en diméthylsulfure accrues. Néanmoins, à conversion moyenne du méthanol, ce catalyseur génère une forte quantité de méthane, au détriment de la sélectivité en méthanethiol, à tel point que le méthane devient le produit majoritaire de la réaction sous certaines conditions.

Il ressort qu'à ce jour, le besoin existe encore de mettre au point des conditions
35 d'une réaction d'hydrosulfuration catalytique du méthanol en phase gaz, tant au niveau du catalyseur que des paramètres du procédé, qui présente à la fois un taux de

conversion élevée du méthanol, une forte sélectivité en méthanethiol et qui réduise la production de sous-produits non valorisables tels que des composés légers.

L'invention apporte un procédé qui satisfait ces exigences.

Ce procédé permet de préparer un composé de formule RSH où R représente un
5 groupe alkyle, par réaction catalytique en phase gaz du sulfure d'hydrogène avec un composé de formule ROH, en présence d'un catalyseur solide, ce catalyseur comprenant ou consistant en un ou des oxydes de terre(s) rare(s) purs ou mixtes, un ou des sulfures de terre(s) rare(s) purs ou mixtes ou un ou des oxy-sulfures de terre(s) rare(s) purs ou mixtes, à condition que lorsque la terre rare est le lanthane, ledit
10 catalyseur est un oxyde mixte de lanthane et d'au moins un métal choisi parmi les terres rares et lorsque la terre rare est le cérium, ledit catalyseur est supporté.

Il a été observé qu'en utilisant un tel catalyseur, la sélectivité était améliorée de manière significative par rapport aux catalyseurs décrits dans l'art antérieur, en particulier par une diminution pouvant atteindre un ordre de grandeur d'au moins 40%
15 en produits non valorisables tels que le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, le méthane, l'hydrogène et le diméthyléther. Ainsi, le produit principal est le méthanethiol, et le diméthylsulfure constitue le produit secondaire majoritaire. Ce dernier peut être habilement recyclé pour être converti en méthanethiol, augmentant ainsi le rendement global du procédé en méthanethiol. De plus, grâce à ce procédé, la
20 réaction peut être conduite sur une gamme de températures plus large et généralement inférieures à celles des procédés connus. Plus généralement, ce procédé présente l'avantage d'être flexible et selon les conditions opératoires comme la température, on peut orienter la sélectivité vers un produit ou un autre.

Le procédé de l'invention est ci-après décrit plus en détails avec des caractéristiques qui peuvent être considérées seules ou en combinaison(s) quelles que
25 soient la ou les combinaisons, et des variantes préférentielles de mises en œuvre sont fournies.

Avant cette description plus détaillée, certains termes employés dans le texte sont définis.

30 Par terres rares, on entend les 15 lanthanides (le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le prométhium, le samarium, l'euporium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium et le lutécium), ainsi que le scandium et l'yttrium.

Selon l'invention, le catalyseur peut être présent sous la forme d'un oxyde (ou oxyhydroxyde), sulfure et de toute forme intermédiaire contenant S et O que l'on
35 appelle oxysulfure.

Dans les formules définissant les composés obtenus ou mis en jeu, on désigne par le terme « alkyle » un radical monovalent hydrocarboné linéaire ou ramifié ayant de 1 à 20 atomes de carbone, avantageusement de 1 à 6 atomes de carbone, tels que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, tert-butyle, pentyle, néopentyle, 5 *n*-hexyle ou un radical monovalent hydrocarboné cyclique ayant de 3 à 20 atomes de carbone, avantageusement de 3 à 6 atomes de carbone, tels que cyclopropyle, cyclohexyle, mais ne se limitant pas à ces radicaux.

Selon un procédé de l'invention, le catalyseur est choisi parmi les oxydes de terres rares, les hydroxydes ou encore les oxyhydroxydes de terres rares et d'au moins 10 un autre métal qui n'est pas une terre rare. Le catalyseur peut aussi être choisi parmi les oxydes (hydroxyde ou oxyhydroxydes) mixtes de terres rares et d'au moins un autre métal qui n'est pas une terre rare. On entend par oxydes mixtes un oxyde à base d'un plusieurs terres rares. Le catalyseur peut aussi être choisi parmi les sulfures mixtes de 15 plusieurs terres rares, les sulfures mixtes d'une ou plusieurs terres rares et d'au moins un autre métal qui n'est pas une terre rare, les oxy-sulfures de plusieurs terres rares, les oxy-sulfures mixtes d'une ou plusieurs terres rares et d'au moins un autre métal qui n'est pas une terre rare, et les mélanges desdits oxydes mixtes, sulfures mixtes et oxy-sulfures mixtes. Ledit métal qui n'est pas une terre rare est de préférence le zirconium.

Le catalyseur peut aussi comprendre en plus des oxydes, sulfures et/ou oxy-sulfures 20 précités, un ou des oxydes de métaux différents des terres rares.

Dans une variante de l'invention, le catalyseur est supporté, avantageusement sur de l'alumine, prétraitée ou non, ce qui permet de contourner les problématiques de bouchages pouvant potentiellement être observés en présence de matériaux à base de terres rares en poudre.

25 Comme indiqué précédemment, le procédé de l'invention est particulièrement intéressant pour la préparation du méthane-thiol par hydrosulfuration catalytique du méthanol, mais il peut convenir à l'obtention de tout composé RSH, où R est un alkyle tel que défini précédemment.

Parmi les catalyseurs adaptés selon l'invention, certaines combinaisons sont 30 sélectionnées en raison de leur efficacité. Ainsi, avantageusement, le catalyseur comprend ou consiste en les oxydes mixtes de lanthane, de cérium, de néodyme et de zirconium ; dans cette combinaison, les proportions d'oxyde de zirconium et de cérium sont majoritaires par rapport à celles des oxydes de lanthane et de néodyme.

Selon l'invention, il a aussi été développé un support permettant d'augmenter 35 les performances des catalyseurs utilisés. Ce support peut être une alumine modifiée par du potassium, à une teneur en potassium comprise entre 0,1% et 20% (m/m),

préférentiellement entre 0,5% et 10%, et encore préférentiellement entre 0,5% et 5%. Dans une variante de l'invention, il est rapporté l'utilisation de la cérine supportée sur une alumine ainsi modifiée, dans une gamme de teneurs en oxyde de cérium supporté comprise entre 0,1% et 50% (m/m), préférentiellement entre 0,5% et 30% (m/m). Ceci permet d'augmenter remarquablement la productivité en méthane-thiol de certains catalyseurs employés selon l'invention, et en particulier la cérine, qui, à l'état pur, possède une sélectivité en méthane élevée, ce qui présente des inconvénients dans la production de méthane-thiol à l'échelle industrielle.

Dans le procédé de l'invention, le rapport sulfure d'hydrogène au composé ROH va de préférence de 0,5 à 20, préférentiellement de 1 à 15, et encore préférentiellement de 1 à 10.

Il a été indiqué précédemment qu'un des intérêts de l'invention était de pouvoir élargir la gamme de températures de réaction. Ainsi, elle peut être effectuée à une température de 200°C à 450°C, préférentiellement de 250°C à 420°C, et encore préférentiellement de 275°C à 400°C, avantageusement sous une pression comprise entre 2 et 20 bar, préférentiellement de 5 à 15 bar, et encore préférentiellement de 7 à 14 bar et pour un temps de contact du composé ROH avec le catalyseur allant de 0,1 secondes à 60 secondes.

Bien que la réaction soit hautement sélective en méthane-thiol, du diméthylsulfure peut aussi être formé. On peut alors effectuer en outre une réaction de conversion catalytique dudit diméthylsulfure en méthane-thiol, selon des techniques bien connues de l'homme de l'art, pour encore améliorer le rendement du procédé en méthane-thiol.

L'invention et ses avantages sont ci-après illustrés dans des exemples.

Exemple 1 : Fabrication de méthane-thiol à partir du méthanol, en présence d'un catalyseur à base d'oxydes mixtes, selon l'invention

Préparation du catalyseur Cat1 de composition LaCeNdZr (2/21,3/5,1/71,6) :

Le catalyseur a été préparé par des voies de synthèse de chimie douce. Par exemple, il peut être obtenu selon la méthode décrite dans le brevet FR2907445A1 ou le brevet FR2859470A1. La surface spécifique de ce catalyseur est de 75 m².g⁻¹. La composition en poids d'oxydes est 2,0% de La₂O₃, 21,3% de CeO₂, 5,1% de Nd₂O₃ et 71,6% de ZrO₂.

Fabrication de méthanethiol par hydrosulfuration du méthanol en présence du catalyseur ci-dessus :

Un lit catalytique de 2 ml de catalyseur dilué dans du carborundum d'une granulométrie comprise entre 0,400 et 0,500 nm est mis en place dans un réacteur de 1,26 cm de diamètre intérieur. Les gaz d'entrée du réacteur sont constitués d'un mélange de méthanol et d'hydrogène sulfuré.

Différentes conditions opératoires sont testées et décrites ci-dessous :

- 1) ratio molaire $H_2S/MeOH = 0,5$ / température = $330^{\circ}C$ / temps de contact = 10 s
- 2) ratio molaire $H_2S/MeOH = 4$ / température = $375^{\circ}C$ / temps de contact = 20 s
- 3) ratio molaire $H_2S/MeOH = 1,7$ / température = $400^{\circ}C$ / temps de contact = 4 s.

La pression dans le réacteur est de 10 bar.

Afin de comparer les performances d'un procédé de l'invention avec un procédé de l'art antérieur, la même réaction est effectuée dans les mêmes conditions en présence d'un catalyseur constitué d'oxyde de cérium (de surface spécifique $99 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) similaire à celui décrit dans l'état de l'art.

Les résultats sont présentés dans le tableau 1 ci-dessous :

[Tableau 1]

Conditions opératoires	Catalyseur	Conversion (%)	Sélectivités (%)				
			CH_3SH	$(CH_3)_2S$	$(CH_3)_2O$	Gaz légers*	$CH_3SH + (CH_3)_2S$
1	Cérine	16,2	84,1	6,7	3,2	6,0	90,8
	Cat1	17,1	85,9	8,0	5,2	1,0	93,9
2	Cérine	92,8	73,7	13,3	0,1	12,7	77,0
	Cat1	95,7	84,5	13,1	0,2	1,7	97,6
3	Cérine	58,8	81,0	8,8	0,8	9,3	89,8
	Cat1	55,8	80,8	12,6	2	3,8	93,4

*CO, CO_2 et CH_4

On observe que, quelles que soient les conditions, le procédé de l'invention présente à la fois une conversion du méthanol plus élevée et une sélectivité en méthanethiol supérieure, tout en produisant de très faibles quantités de gaz légers au profit d'une plus grande sélectivité en diméthylsulfure. Ces résultats mettent en évidence les performances d'un catalyseur engagé dans un procédé selon l'invention par rapport à la cérine. Ils démontrent en outre que pour atteindre une production optimale de méthanethiol, il est avantageux que le procédé de l'invention comporte une étape complémentaire dans laquelle le diméthylsulfure produit est converti en

méthanethiol, en présence d'un catalyseur connu de l'homme l'art, telle qu'une alumine.

Exemple 2 : Fabrication de méthanethiol à partir du méthanol, en présence d'un catalyseur à base d'oxydes mixtes, selon l'invention

Préparation du catalyseur Cat2 de composition LaCeNdZr (1,75/30,3/5,35/62,6) :

Le catalyseur Cat2 est préparé selon la même technique que le catalyseur Cat1 ci-dessus. La surface spécifique de ce catalyseur est de $59 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. La composition en poids d'oxydes est 1,75% de La_2O_3 , 30,3% de CeO_2 , 5,35% de Nd_2O_3 et 62,6% de ZrO_2 .

Fabrication de méthanethiol par hydrosulfuration du méthanol en présence du catalyseur ci-dessus :

Les performances catalytiques de ce catalyseur ont été déterminées dans le même système expérimental que l'Exemple 1, avec un ratio molaire $\text{H}_2\text{S} / \text{MeOH} = 1,7$, une température de 375°C et une pression dans le réacteur de 10 bar.

Les performances des catalyseurs ont été comparées sur une large gamme de conversions du méthanol en faisant varier la masse de catalyseur introduite et le débit des différents réactifs.

Les résultats sont présentés dans le tableau 2 ci-dessous :

[Tableau 2]

Conversion (%)	Catalyseur	Sélectivités (%)				
		CH_3SH	$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	Gaz légers*	$\text{CH}_3\text{SH} + (\text{CH}_3)_2\text{S}$
20	Cérine	91,5	4,3	1,6	2,5	95,8
	Cat2	92,7	3,4	2,1	1,6	96,1
40	Cérine	86,8	7,5	0,6	5,0	94,3
	Cat2	90,1	6,9	1,6	1,2	97,0
60	Cérine	74,3	13,5	0,6	11,7	77,8
	Cat2	81,3	14,7	1,3	2,4	96,0
80	Cérine	72,0	13,7	0,3	14,0	75,7
	Cat2	70,1	24,2	1,1	4,4	94,3

*CO, CO_2 et CH_4

Exemple 3 : Fabrication de méthanethiol à partir du méthanol, en présence

d'un catalyseur à base d'oxyde de cérium, supporté sur alumine modifiée, selon l'invention

Préparation du catalyseur CatS3 supporté sur de l'alumine modifiée par du potassium :

5 Le catalyseur supporté CatS3 est synthétisé par imprégnations et calcinations successives (450°C sous air) de 100 g d'alumine commerciale de surface spécifique 171 m².g⁻¹ par une solution d'hydroxyde de potassium (38 g/L), puis par une solution de nitrate de cérium (III) (1151 g/L). La teneur en potassium est de 1,5% massique, celle en oxyde de cérium de 3,5% massique. La surface spécifique du catalyseur est de 167 m².g⁻¹.
10 ¹.

Fabrication de méthanethiol par hydrosulfuration du méthanol en présence du catalyseur ci-dessus :

Les performances catalytiques de ces catalyseurs ont été déterminées dans des conditions expérimentales identiques à l'Exemple 2.

15 Afin de comparer les performances d'un procédé de l'invention avec un procédé de l'art antérieur, la même réaction est effectuée dans les mêmes conditions en présence de la même alumine pure utilisée comme support de CatS3 et d'un catalyseur (KS) constitué de potassium et supporté cette même alumine précitée, synthétisé selon la méthode décrite pour le catalyseur CatS3. Les performances des catalyseurs ont été comparées sur une large gamme de conversions du méthanol en faisant varier la masse
20 de catalyseur introduite et le débit des différents réactifs.

Les résultats sont présentés dans le tableau 3 ci-dessous :

[Tableau 3]

Catalyseur	Conversion (%)	Sélectivités (%)				CH ₃ SH + (CH ₃) ₂ S
		CH ₃ SH	(CH ₃) ₂ S	(CH ₃) ₂ O	Gaz légers*	
Alumine	84,1	47,5	37,9	14,6	0,1	85,4
KS	20,0	78,4	2,2	19,0	0,4	80,6
CatS3	26,3	92,9	2,2	4,2	0,4	95,1
	40,1	93,3	3,2	3,2	0,2	96,5
	58,6	90,1	6,3	2,6	0,6	96,4
	76,6	83,4	12,6	2,1	1,6	96,0

*CO, CO₂ et CH₄

25

Ces résultats démontrent l'efficacité de la cérine supportée sur une alumine modifiée, en particulier imprégnée au préalable par du potassium.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un composé de formule RSH où R représente un groupe alkyle, par réaction catalytique en phase gaz du sulfure d'hydrogène avec un composé de formule ROH, en présence d'un catalyseur solide, caractérisé en ce qu'on effectue la réaction en présence d'un catalyseur qui comprend ou consiste en un ou des oxydes de terre(s) rare(s) purs ou mixtes, un ou des sulfures de terre(s) rare(s) purs ou mixtes, ou un ou des oxy-sulfures de terre(s) rare(s) purs ou mixtes, à condition que lorsque la terre rare est le lanthane, ledit catalyseur est un oxyde mixte de lanthane et d'au moins un métal choisi parmi les terres rares ou non et lorsque la terre rare est le cérium, ledit catalyseur est supporté.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur est choisi parmi un ou des oxydes mixtes de plusieurs terres rares, un ou des oxydes mixtes d'une ou plusieurs terres rares et d'au moins un autre métal qui n'est pas une terre rare, un ou des sulfures mixtes de plusieurs terres rares, un ou des sulfures mixtes d'une ou plusieurs terres rares et d'au moins un autre métal qui n'est pas une terre rare, un ou des oxy-sulfures de plusieurs terres rares, un ou des oxy-sulfures mixtes d'une ou plusieurs terres rares et d'au moins un autre métal qui n'est pas une terre rare, et les mélanges desdits oxydes mixtes, sulfures mixtes et oxy-sulfures mixtes.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que ledit métal qui n'est pas une terre rare est le zirconium.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le catalyseur comprend un ou des oxydes de métaux différents des terres rares.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le catalyseur est supporté.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le catalyseur est supporté sur de l'alumine, prétraînée ou non.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on prépare le méthane-thiol par hydrosulfuration catalytique du méthanol en phase gaz par réaction avec le sulfure d'hydrogène.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le catalyseur comprend ou consiste en les oxydes mixtes de lanthane, de cérium, de néodyme et de zirconium, les proportions d'oxyde de zirconium et de cérium étant majoritaires.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le catalyseur comprend ou consiste en l'oxyde cérium et est supporté dans des

gammes comprises entre 0,1% et 50% (m/m), préférentiellement entre 0,5% et 30%, sur une alumine imprégnée par du potassium dont la teneur est comprise entre 0,1% et 20% (m/m), préférentiellement entre 0,5% et 10%, et encore préférentiellement entre 0,5% et 5%.

5 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le rapport molaire entre le sulfure d'hydrogène et le composé ROH est compris entre 0,5 et 20, préférentiellement de 1 à 15, et encore préférentiellement de 1 à 10.

10 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'on effectue la réaction à une température comprise entre 200°C et 450°C, préférentiellement de 250°C à 420°C, et encore préférentiellement de 275°C à 400°C, avantageusement sous une pression comprise entre 2 et 20 bar, préférentiellement de 5 à 15 bar, et encore préférentiellement de 7 à 14 bar, et que le temps de contact du composé ROH par rapport au catalyseur est compris entre 0,1 seconde et 60 secondes.

15 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la réaction produit du diméthylsulfure et en ce qu'on effectue en outre une réaction de conversion catalytique dudit diméthylsulfure en méthanethiol.