

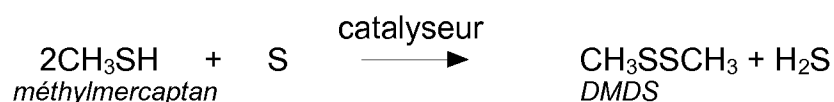
PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DE DISULFURES DE DIALKYLE

5 **[0001]** La présente invention concerne le domaine des di-sulfures et poly-sulfures organiques (dits « sulfures organiques » dans la suite) et plus particulièrement celui des disulfures de dialkyle, en particulier du disulfure de diméthyle (ou diméthyldisulfure ou DMDS), et notamment leur procédé de préparation.

[0002] Les sulfures organiques sont largement utilisés dans de très nombreux
10 domaines de l'industrie chimique et notamment pétrochimique. En particulier, le disulfure de diméthyle est utilisé comme agent de sulfuration de catalyseurs d'hydrotraitement de charges pétrolières, en tant qu'additif de charge pour le vapocraquage, pour ne citer que quelques une des utilisations possibles de ce composé.

15 **[0003]** Par rapport à d'autres produits utilisés dans ces applications, comme par exemple les di-*tertio*-alkylpolysulfures commerciaux, les sulfures organiques, et en particulier le DMDS, présentent de nombreux avantages, notamment une teneur en soufre élevée (68 %) et des produits de dégradation non cokants (CH₄, H₂S dans le cas du DMDS). De plus, dans ces applications, le DMDS conduit à des
20 performances généralement supérieures aux autres produits commerciaux et habituellement utilisés, par exemple les di-*tertio*-alkylpolysulfures.

[0004] Parmi les méthodes connues pour les synthèses des sulfures organiques, une méthode particulièrement efficace et économique est l'oxydation des alkylmercaptans par le soufre, par exemple, pour la synthèse de DMDS,
25 l'oxydation par le soufre du méthylmercaptan selon la réaction suivante :



[0005] Cette oxydation des alkylmercaptans par le soufre, catalysée par des
30 agents basiques organiques ou inorganiques, homogènes ou hétérogènes, en discontinu ou en continu, s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène sulfuré ainsi que de dialkylpolysulfures (par exemple polysulfures de diméthyle CH₃S_xCH₃ dans le cas de la synthèse de DMDS) de rang en soufre x supérieur à 2.

[0006] Pour fabriquer le DMDS selon ce procédé d'oxydation par le soufre avec des rendements élevés et une production limitée en DMPS (diméthylpolysulfures de rang supérieur à 2), le brevet EP 0 446 109 décrit un procédé de préparation comprenant deux zones de réaction interrompues par une zone de dégazage
5 intermédiaire et suivies d'une zone de distillation, pour éliminer les sous-produits indésirables.

[0007] Bien que performant en termes de rendement et de sélectivité en DMDS, il s'avère que ce procédé conduit à un produit fini comprenant une quantité non négligeable d'hydrodisulfure de méthyle (CH₃SSH). Cette quantité varie
10 généralement entre environ 200 ppm et environ 800 ppm, en particulier lorsque des productivités élevées en DMDS sont recherchées.

[0008] La résultante de cette impureté, qui peut être considérée comme un intermédiaire réactionnel, est une lente décomposition dans le temps en méthylmercaptan et en diméthyltrisulfure, par réaction avec le diméthyldisulfure,
15 selon la réaction suivante :



[0009] L'instabilité de l'hydrodisulfure de méthyle (CH₃SSH, N° CAS : 6251-26-9) est par ailleurs mentionnée dans la littérature par H. Bohme et G. Zinner, dans « Justus Liebigs Annalen der Chemie », **585**, (1954), 142-9, où l'hydrodisulfure de
20 méthyle CH₃SSH se décompose à température ambiante, en réagissant sur lui-même, pour donner du diméthyltrisulfure et de l'H₂S selon la réaction :



[0010] Dans le cas de la synthèse du DMDS par oxydation au soufre, les très faibles concentrations en CH₃SSH ne permettent pas à ce produit de réagir sur lui-même, et la réaction avec le produit majoritairement présent dans le milieu, le
25 DMDS, est extrêmement favorisée.

[0011] L'augmentation de la teneur en méthylmercaptan dans le DMDS rend la synthèse de DMDS décrite la demande EP 0 976 726 peu rentable, en raison des impuretés volatiles du DMDS (traces de méthylmercaptan et traces de sulfure de
30 diméthyle (DMS)) qui sont éliminées dans une étape supplémentaire de distillation.

[0012] En effet, ses impuretés confèrent au DMDS une odeur très désagréable et agressive, qui est considérée comme une gêne importante lors de la manipulation de ce produit par les utilisateurs.

[0013] Cependant, le DMDS obtenu, débarrassé des impuretés volatiles, contient encore des traces de CH_3SSH . En outre, la simple élimination par distillation des impuretés conduit à des pertes importantes de rendement en DMDS. En effet, le CH_3SSH est beaucoup moins volatil que le méthylmercaptan et que le DMS, et présente un point d'ébullition de 108°C très proche de celui du DMDS (point d'ébullition compris entre 107°C et 110°C à pression ambiante). Ces produits (DMDS et CH_3SSH) sont donc très difficilement séparables.

[0014] La présente invention a donc pour principal objectif de proposer un procédé permettant de réduire, voire d'éliminer en très grande partie jusqu'à totalement, l'impureté hydrodisulfure d'alkyle, par exemple CH_3SSH dans le cas de la synthèse du DMDS.

[0015] La présente invention a également pour objectif un procédé d'élimination de l'impureté hydrodisulfure d'alkyle, sans perte significative de rendement en disulfure de dialkyle.

[0016] Il a maintenant été trouvé de manière surprenante que la vitesse de décomposition de d'hydrodisulfure d'alkyle en présence de disulfure de dialkyle correspondant peut être grandement augmentée par passage sur un catalyseur basique d'un brut réactionnel comprenant majoritairement ledit disulfure de dialkyle.

[0017] Dans la suite de la présente description on entend par brut réactionnel comprenant majoritairement un disulfure de dialkyle, un milieu réactionnel dans lequel a été réalisée, par catalyse basique, l'oxydation par le soufre d'au moins un alkylmercaptan.

[0018] De préférence le brut réactionnel est un brut réactionnel duquel l'hydrogène sulfuré a été séparé (par exemple par distillation, stripping, et autre), de préférence encore le brut réactionnel est un brut réactionnel duquel l'alkylmercaptan n'ayant pas réagi a également été séparé (par exemple par distillation).

[0019] Avantageusement le brut réactionnel est un brut réactionnel duquel non seulement l'hydrogène sulfuré et l'alkylmercaptan résiduel, mais aussi les polysulfures (« lourds »), ainsi qu'éventuellement les traces d'alkylmercaptan et de sulfure d'alkyle, sont séparés, par exemple par distillation.

5 **[0020]** Ainsi, et selon un premier objet, la présente invention concerne un procédé de traitement d'un brut réactionnel contenant en majorité un disulfure de dialkyle obtenu par oxydation d'au moins un alkylmercaptan par le soufre dans un appareil industriel, procédé dans lequel ledit brut réactionnel est mis en contact avec au moins un catalyseur basique. Par alkylmercaptan, on entend un composé
10 de formule RSH, dans laquelle R représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié contenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence encore de 1 à 6 atomes de carbone, plus préférentiellement de 1 à 4 atomes de carbone. Le radical alkyle R peut en outre être substitué par un ou plusieurs groupes, identiques ou différents, choisis parmi
15 halogènes, amino, alkylamino, dialkylamino, carboxy, alkylcarbonyloxy, alkoxy, mercaptoalkyle, alkylthio, alkylcarbonylamino et alkylaminocarbonyle.

[0022] De préférence, R représente un radical alkyle non substitué, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes
20 de carbone, de préférence encore de 1 à 4 atomes de carbone. De manière tout à fait préférée l'alkylmercaptan est le méthylmercaptan.

[0023] Par disulfure de dialkyle, on entend un composé de formule RSSR, où R est tel que défini précédemment. De manière tout à fait préférée, le disulfure de dialkyle est le disulfure de diméthyle (DMDS).

25 **[0024]** Le procédé selon l'invention est ainsi tout particulièrement adapté à la synthèse de disulfure de diméthyle, sans perte de rendement, avec élimination de l'impureté hydrodisulfure de méthyle. L'élimination de l'hydrodisulfure est réalisée au moyen d'au moins un catalyseur basique.

[0025] Le catalyseur basique peut être de tout type connu de l'homme du métier.
30 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 Rohm & Haas, les catalyseurs basiques sous forme amine libre, les alumines dopée à l'oxyde de sodium et/ou à l'oxyde de potassium, l'oxyde de magnésium (MgO), et autres. De préférence le catalyseur basique est une résine échangeuse d'anions.

5 **[0026]** La réaction de catalyse basique du brut réactionnel est conduite dans une étape séparée et ultérieure à la synthèse par oxydation au soufre. Autrement dit, le brut réactionnel est engagé, avantageusement après avoir été soumis à une ou plusieurs purifications telles que celles exposées dans la suite, à une nouvelle
10 étape consistant en une catalyse basique qui permet d'éliminer l'impureté hydrodisulfure d'alkyle RSSH, où R est tel que défini précédemment, notamment CH₃SSH, sans perte significative de rendement en disulfure de dialkyle, notamment de disulfure de diméthyle.

[0027] Les inventeurs ont en effet découvert de manière surprenante que l'on peut fortement accélérer la vitesse de décomposition de l'hydrodisulfure de
15 d'alkyle, en présence du disulfure de dialkyle correspondant, en particulier la vitesse de décomposition de l'hydrodisulfure de méthyle, en présence du disulfure de diméthyle, dans une réaction ultérieure et séparée de catalyse basique.

[0028] Selon un mode de réalisation préféré, le catalyseur basique utilisé pour réduire la teneur en hydrodisulfure d'alkyle, du brut réactionnel comprenant
20 majoritairement le disulfure de d'alkyle, est du même type, voire est identique au catalyseur basique utilisé pour la réaction d'oxydation de l'alkylmercaptan par le soufre pour conduire audit brut réactionnel comprenant majoritairement du disulfure de dialkyle.

[0029] Selon un autre aspect, la présente invention concerne un procédé de
25 préparation de disulfure de dialkyle, ledit procédé comprenant au moins les étapes suivantes :

- a) oxydation par le soufre d'un alkylmercaptan, par catalyse basique, pour obtenir un premier brut réactionnel contenant majoritairement le disulfure de dialkyle correspondant ;
- 30 b) stripping du H₂S formé ;
- c) distillation de l'alkylmercaptan résiduel ;
- d) séparation des produits lourds (polysulfures) ;

e) étêtage final permettant d'éliminer les dernières traces des composés volatils ;
f) mise en contact du flux en sortie de l'étape a), mieux en sortie de l'étape b), de préférence en sortie de l'étape c), de préférence encore en sortie de l'étape d), ou en sortie de l'étape e) avec un catalyseur basique permettant l'élimination de
5 l'hydrodisulfure d'alkyle par conversion dudit hydrodisulfure d'alkyle en sulfure ou polysulfures de dialkyle ;

g) récupération du disulfure de dialkyle à faible teneur en hydrodisulfure d'alkyle.

[0030] Par faible teneur en hydrodisulfure d'alkyle, on entend une teneur généralement inférieure à 50 ppm en poids, de préférence inférieure à 10 ppm en
10 poids, de préférence encore inférieure à 5 ppm en poids.

[0031] Le procédé décrit ci-dessus de synthèse de disulfure de dialkyle est particulièrement bien adapté à la synthèse de disulfure de dialkyle de formule générale RSSR, dans laquelle R est tel que défini précédemment. Ledit procédé est tout à fait adapté à la synthèse de disulfure de diméthyle.

[0032] L'étape a) du procédé décrit ci-dessus d'oxydation d'alkylmercaptan par le soufre est conduite de manière classique et connue de l'homme du métier. Cette étape est par exemple décrite dans la demande de brevet EP 0 976 726. Par exemple l'étape a) peut être conduite à chaud et sous pression, par exemple entre 20°C et 100°C, sous 2 à 15 bars, typiquement par exemple à environ 70°C, sous
15 environ 6 bars dans le cas de l'oxydation par le soufre du méthylmercaptan.

[0033] Les étapes b), c), d) et e) sont comprises comme des étapes de purification, c'est-à-dire à l'élimination au moins partielle et idéalement totale, des sous-produits non désirables présents dans le brut réactionnel obtenu à l'issue de l'étape a). Plus précisément chacune des étapes b), c), d) et e) correspond à
25 l'élimination de H₂S, d'alkylmercaptan (réactif de départ), des produits lourds, et des traces des composés volatils, respectivement.

[0034] Chacune de ces étapes dites de « purification » b), c), d) et e) peuvent être conduites selon toutes méthodes connues de l'homme du métier, telles que stripping, distillation, décantation, et autres.

[0035] L'étape f) d'élimination de l'hydrodisulfure d'alkyle, en sulfure ou polysulfures de dialkyle correspond quant à elle à une réaction chimique ultérieure et séparée conduite en présence d'un catalyseur basique, et qui peut être
30

effectuée après l'étape a), b), c), d) ou e), de préférence après l'étape a), b), c) ou d), de préférence après les étapes b), c), ou d), de manière tout particulièrement préférée après l'étape d).

[0036] Ainsi, et selon un mode de réalisation tout particulièrement préféré, l'étape
5 f) de conversion par catalyse basique est effectuée juste avant l'étape e) d'étêtage final.

[0037] Pour la synthèse de disulfure de diméthyle, l'étape f) de catalyse basique est avantageusement effectuée après l'étape d) de séparation des produits lourds, c'est-à-dire après la colonne 6 de distillation des produits lourds et avant la
10 dernière colonne 7 de distillation décrite à la Figure 2 de la demande de brevet EP 0 976 726.

[0038] Un autre avantage lié au procédé selon la présente invention est qu'il permet d'augmenter la production industrielle des disulfures de dialkyle. En effet, dans les procédés classiquement utilisés aujourd'hui, par exemple comme décrit
15 dans la demande de brevet EP 0 976 726, l'opérateur cherche à minimiser la formation d'hydrodisulfure organique responsable, par auto-dégradation comme indiqué plus haut, des mauvaises odeurs desdits disulfures de dialkyle. Un moyen pour limiter la formation d'hydrodisulfure consiste à ralentir la réaction d'oxydation de l'alkylmercaptan par le soufre en limitant la vitesse d'introduction dudit
20 alkylmercaptan dans la réaction d'oxydation.

[0039] Grâce au procédé de la présente invention, qui consiste à ajouter au procédé conventionnel une étape de catalyse basique du brut réactionnel permettant la conversion de l'hydrodisulfure d'alkyle, il est maintenant possible d'augmenter la vitesse d'introduction de l'alkylmercaptan de départ d'environ 30%
25 à 100%. Ceci permet d'augmenter considérablement la productivité globale de la synthèse industrielle de disulfures de dialkyle.

[0040] Par exemple, dans le cas de la synthèse de disulfure de diméthyle, le débit initial de méthylmercaptan peut être augmenté de environ 950 g/h (dans le procédé classique, sans catalyse basique pour la conversion de l'hydrodisulfure de méthyle) jusqu'à environ 1500 g/h avec l'étape supplémentaire de catalyse
30 basique du brut réactionnel selon la présente invention.

[0041] Autrement dit, on a observé, par rapport à une synthèse sans réacteur catalytique de « finissage », une augmentation de la productivité par m³ de catalyseur (de la réaction principale d'oxydation par le soufre) d'environ 2000 kg/h/m³ de catalyseur à environ 3000 kg/h/m³ de catalyseur (de la réaction principale d'oxydation par le soufre).

[0042] Ainsi, et selon encore un autre aspect, l'invention consiste en l'utilisation d'au moins un catalyseur basique sur un brut réactionnel d'oxydation par le soufre d'alkylmercaptan de formule RSH pour augmenter la productivité globale de la synthèse industrielle de disulfures de dialkyle de formule RSSR, où R est tel que défini précédemment.

[0043] La Figure 1 annexée est un schéma présentant une installation industrielle de purification de brut réactionnel de synthèse de disulfure de dialkyle (comme décrit dans la demande de brevet EP 0 976 726 pour la synthèse de disulfure de diméthyle, ou DMDS).

[0044] Une colonne de dégazage **1** sert à éliminer complètement, via la conduite **20**, l'H₂S dissous dans le brut réactionnel sortant du réacteur, via la conduite **R**. Une colonne de distillation **2** permet de séparer la majeure partie de l'alkylmercaptan (méthylmercaptan dans le cas de la synthèse de DMDS) en excès en vue de son recyclage par la conduite **22** dans la réaction d'oxydation.

[0045] À la sortie de la colonne **2**, le mélange est amené par la conduite **23** dans la deuxième colonne de distillation **3** où les polysulfures de dialkyle résiduels (polysulfures de diméthyle dans le cas de la synthèse de DMDS) sont éliminés en fond de colonne par la conduite **24** pour être éventuellement recyclés dans la réaction d'oxydation.

[0046] Le disulfure de dialkyle (par exemple DMDS), recueilli en tête de la colonne **3** par la conduite **25** est introduit dans une troisième colonne de distillation **4** où les impuretés volatiles, telles que méthylmercaptan et sulfure de diméthyle (dans le cas de la synthèse de DMDS) sont éliminés en tête de colonne par la conduite **26**. Le disulfure de dialkyle (par exemple DMDS) est recueilli en fond de colonne par la conduite **27**.

[0047] La Figure 2 annexée est un schéma similaire à celui présenté à la Figure 1, avec en outre le réacteur C de catalyse basique selon la présente invention.

Dans la Figure 2, qui représente un mode de réalisation préféré de la présente invention, le réacteur C permettant la catalyse basique est placé entre la colonne 3 et la colonne 4, c'est-à-dire après l'étape d) de séparation des produits lourds et avant l'étape e) d'étêtage final.

5 [0048] La présente invention est maintenant illustrée par les exemples suivants, qui ne présentent aucun caractère limitatif pour l'invention telle que revendiquée dans les revendications annexées.

[0049] Dans ces exemples, la vitesse de passage sur le catalyseur basique de conversion de l'hydrodisulfure d'alkyle, que l'on appellera vitesse volumique
10 horaire (VVH) est exprimée en h^{-1} et est égale au rapport du débit volumique horaire de réactif sur le volume dudit catalyseur basique de conversion.

**EXEMPLE 1 : Synthèse du DMDS selon EP 0 976 726 avec conditions de productivités plus élevées, et sans catalyse basique de conversion (exemple
15 comparatif)**

a) Appareillage :

[0050] La Figure 1 annexée est un schéma de l'installation utilisée, dans laquelle un brut réactionnel issu de la réaction de l'oxydation de méthylmercaptan par le soufre (comme décrit dans la demande de brevet EP 0 976 726).

20 [0051] Une colonne de dégazage 1 sert à éliminer complètement, via la conduite 20, l' H_2S dissous dans le brut réactionnel sortant du réacteur, via la conduite R. Une colonne de distillation 2 permet de séparer la majeure partie du méthylmercaptan en excès en vue de son recyclage par la conduite 22 dans la réaction d'oxydation.

25 [0052] La colonne 3 permet de séparer les polysulfures de diméthyle résiduels (DMPS) en vue de leur recyclage dans le réacteur d'oxydation par la conduite 24.

b) Mode opératoire :

[0053] Le méthylmercaptan (MM) est introduit à l'état liquide sous pression avec un débit de 1440 g/h dans le réacteur. Le soufre liquide (S) est introduit avec un
30 débit de 240 g/h dans un premier réacteur (ratio molaire MM/S = 4).

[0054] Le réacteur d'oxydation (volume réactionnel de 300 mL) contient 20 g de résine Amberlyst® A21 sèche. La pression opératoire est maintenue à 5,5 bars

relatifs et la température à 40°C. Le mélange réactionnel en sortie de ce premier réacteur est alors envoyé dans un dégazeur pour être traité.

[0055] Après traitement, le mélange débarrassé de l'H₂S est envoyé dans un second réacteur qui contient une charge de 94 g de résine Amberlyst® A21 sèche.

5 La pression dans ce second réacteur est de 5,5 bars relatifs et la température de 50°C. À la sortie du réacteur, le mélange est alors introduit dans un dégazeur pour l'élimination de l'H₂S.

[0056] À la sortie de la colonne de dégazage 1, le mélange est introduit dans la première colonne de distillation 2 par la conduite 21 pour éliminer la quasi totalité
10 du méthylmercaptopan en excès. Ce méthylmercaptopan peut être recyclé par la conduite 22 à l'introduction des réactifs dans la réaction d'oxydation. À la sortie de la colonne 2, le mélange est amené par la conduite 23 dans la deuxième colonne de distillation 3 où les DMPS sont éliminés en fond de colonne par la conduite 24 pour être éventuellement recyclés dans la réaction d'oxydation.

15 **[0057]** Le DMDS, recueilli en tête de la colonne 3 par la conduite 25 est introduit dans une troisième colonne de distillation 4 où les impuretés volatiles telles que le méthylmercaptopan et le sulfure de diméthyle sont éliminés en tête de colonne par la conduite 26. Le DMDS recueilli en fond de colonne par la conduite 27 a la composition pondérale suivante (toutes les valeurs sont exprimées en poids) :

20	- DMDS :	99,9	%
	- DMTS :	334	ppm
	- CH ₃ SSH :	377	ppm
	- MM :	32	ppm
	- DMS :	< 2	ppm (limite de détection)

25

[0058] Cet essai montre la présence de CH₃SSH dans le produit fini lorsque l'on réalise la synthèse du DMDS dans des conditions de productivité plus élevée que dans la demande de brevet EP 0 976 726 (débits des réactifs et température du réacteur d'oxydation plus élevés).

30

EXEMPLE 2 : conforme à la présente invention

[0059] Soit le brut de DMDS ci-dessus de l'exemple 1 contenant 377 ppm en poids de CH_3SSH . Ces 377 ppm peuvent redonner dans le temps 226 ppm de CH_3SH dans le produit fini.

5 [0060] Ce DMDS est envoyé sur un lit de résine basique Amberlyst[®] A21 de Rohm & Haas qui a été préalablement lavée au méthanol et séchée pour éliminer l'eau contenue dans cette résine (5 g de résine sèche, soit 14,3 mL) à raison de 180 g/h (171 mL/h ce qui conduit à une VVH de 12 h^{-1}) pendant 2 heures et à une température de 40°C . Le CH_3SSH n'est plus détectable par chromatographie gazeuse (limite de détection environ 2 ppm en poids) en sortie du réacteur
10 tubulaire contenant la résine.

EXEMPLE 3 :

[0061] Soit un autre brut de DMDS contenant cette fois 428 ppm de CH_3SSH
15 (ces 428 ppm peuvent redonner dans le temps 257 ppm de CH_3SH dans le produit fini).

[0062] Ce DMDS est envoyé sur un lit de résine basique Amberlyst[®] A21 de Rohm & Haas préalablement séchée (5 g, soit 14,3 mL) à raison de 530 g/h (505 mL/h, soit une VVH de 35 h^{-1}) pendant 2 heures et à une température de
20 40°C . Le CH_3SSH n'est plus détectable par chromatographie gazeuse (limite de détection environ 2 ppm en poids) en sortie du réacteur tubulaire contenant la résine.

EXEMPLE 4

25 [0063] Soit un brut de DMDS contenant 219 ppm de CH_3SSH (ces 219 ppm peuvent redonner dans le temps 131 ppm de CH_3SH dans le produit fini).

[0064] Ce DMDS est envoyé sur un lit de résine basique Amberlyst[®] A21 de Rohm & Haas préalablement séchée (5 g, soit 14,3 mL), à raison de 1000 g/h (952 mL/h soit une VVH de 67 h^{-1}) pendant 2 heures et ensuite à 2000 g/h
30 (1904 mL/h soit une VVH de 133 h^{-1}) pendant 2 heures également et à une température de 40°C .

[0065] À ces 2 débits, le CH₃SSH n'est plus détectable par chromatographie gazeuse (limite de détection d'environ 2 ppm en poids) en sortie du réacteur tubulaire contenant la résine.

5

EXEMPLE 5

[0066] Soit un brut de DMDS contenant 239 ppm de CH₃SSH (ces 239 ppm peuvent redonner dans le temps 140 ppm de CH₃SH dans le produit fini).

10 [0067] Ce DMDS est envoyé sur un lit de résine basique Amberlyst® A21 de Rohm & Haas préalablement séchée (5 g, soit 14,3 mL) à raison de 2000 g/h (1904 mL/h soit une VVH de 133 h⁻¹) pendant 2 heures et à une température de 20°C.

[0068] Le CH₃SSH n'est plus détectable par chromatographie gazeuse (limite de détection : environ 2 ppm en poids) en sortie du réacteur tubulaire contenant la résine.

15 [0069] Le DMDS utilisé dans cet exemple qui contenait initialement 441 ppm de trisulfure de diméthyle (DMTS), en contient après passage sur la résine 809 ppm, soit une augmentation de 368 ppm. Cette valeur de 368 ppm est très proche du maximum théorique qui est de 376 ppm (valeur que l'on obtient en considérant que chaque mole de CH₃SSH a donné une mole de DMTS).

20

REVENDEICATIONS

- 5 **1.** Procédé de traitement d'un brut réactionnel contenant en majorité un disulfure de dialkyle obtenu par oxydation d'au moins un alkylmercaptan par le soufre, dans un appareil industriel, dans lequel ledit brut réactionnel est mis en contact avec au moins un catalyseur basique.
- 10 **2.** Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'alkylmercaptan est un composé de formule RSH, et le disulfure de dialkyle est un composé de formule RSSR, où R représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié contenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence encore de 1 à 6 atomes de carbone, plus préférentiellement de 1 à 4 atomes de
- 15 carbone, le radical alkyle R pouvant en outre être substitué par un ou plusieurs groupes, identiques ou différents, choisis parmi halogènes, amino, alkylamino, dialkylamino, carboxy, alkylcarbonyloxy, alkoxy-carbonyl, hydroxyalkyle, alkoxy, mercaptoalkyle, alkylthio, alkylcarbonylamino et alkylaminocarbonyl.
- 20 **3.** Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans lequel l'alkylmercaptan est un composé de formule RSH, et le disulfure de dialkyle est un composé de formule RSSR, où R représente un radical alkyle non substitué, linéaire ou ramifié contenant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence encore de 1 à 4 atomes de carbone.
- 25 **4.** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'alkylmercaptan est le méthylmercaptan et le disulfure de dialkyle est le disulfure de diméthyle.
- 30 **5.** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur basique est un catalyseur hétérogène par rapport au milieu réactionnel.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur basique est choisi parmi les résines échangeuses d'anions, les catalyseurs basiques sous forme amine libre, les alumines dopée à l'oxyde de sodium et/ou à l'oxyde de potassium, l'oxyde de magnésium (MgO), et autres, de préférence le catalyseur basique est une résine échangeuse d'anions.

7. Procédé de préparation de disulfure de dialkyle, comprenant au moins les étapes suivantes :

a) oxydation par le soufre d'un alkylmercaptan, par catalyse basique, pour obtenir un premier brut réactionnel contenant majoritairement le disulfure de dialkyle correspondant ;

b) stripping du H₂S formé ;

c) distillation de l'alkylmercaptan résiduel ;

d) séparation des produits lourds (polysulfures) ;

e) étêtage final permettant d'éliminer les dernières traces des composés volatils ;

f) mise en contact du flux en sortie de l'étape a), mieux en sortie de l'étape b), de préférence en sortie de l'étape c), de préférence encore en sortie de l'étape d), ou en sortie de l'étape e) avec un catalyseur basique permettant l'élimination de

l'hydrodisulfure d'alkyle par conversion dudit hydrodisulfure d'alkyle en sulfure ou polysulfures de dialkyle ;

g) récupération du disulfure de dialkyle à teneur en hydrodisulfure d'alkyle inférieure à 50 ppm en poids, de préférence inférieure à 10 ppm en poids, de préférence encore inférieure à 5 ppm en poids.

8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel l'alkylmercaptan est le méthylmercaptan et le disulfure de dialkyle est le disulfure de diméthyle.

9. Procédé selon la revendication 7 ou la revendication 8, dans lequel l'étape f) d'élimination de l'hydrodisulfure d'alkyle, en sulfure ou polysulfures de dialkyle en présence d'un catalyseur basique, peut être effectuée après l'étape a), b), c),

d) ou e), de préférence après l'étape a), b), c) ou d), de préférence après les étapes b), c), ou d), de manière tout particulièrement préférée après l'étape d).

10. Utilisation d'au moins un catalyseur basique sur un brut réactionnel
5 contenant en majorité un disulfure de dialkyle de formule RSSR, obtenu par oxydation par le soufre d'alkylmercaptan de formule RSH, pour augmenter la productivité globale de la synthèse industrielle dudit disulfure de dialkyle, où R représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié contenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence encore de 1
10 à 6 atomes de carbone, plus préférentiellement de 1 à 4 atomes de carbone, le radical alkyle R pouvant en outre être substitué par un ou plusieurs groupes, identiques ou différents, choisis parmi halogènes, amino, alkylamino, dialkylamino, carboxy, alkylcarbonyloxy, alkoxy-carbonyl, hydroxyalkyle, alkoxy, mercapto-alkyle, alkylthio, alkylcarbonylamino et alkylaminocarbonyl.

15

11. Utilisation selon la revendication 10, dans laquelle l'alkylmercaptan est le méthylmercaptan et le disulfure de dialkyle est le disulfure de diméthyle.