

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **202391750** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки  
**2023.08.08**

(51) Int. Cl. *C07C 319/08* (2006.01)  
*C07C 319/28* (2006.01)  
*C07C 321/04* (2006.01)

(22) Дата подачи заявки  
**2021.12.16**

---

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТИЛМЕРКАПТАНА С ОБРАБОТКОЙ ГАЗООБРАЗНЫХ ОТХОДОВ**

---

(31) **FR2013438**

(32) **2020.12.17**

(33) **FR**

(86) **PCT/FR2021/052365**

(87) **WO 2022/129802 2022.06.23**

(71) Заявитель:

**АРКЕМА ФРАНС (FR)**

(72) Изобретатель:

**Фреми Жорж, Раймон Жан-Мишель,  
Ламан Эрик (FR)**

(74) Представитель:

**Медведев В.Н. (RU)**

---

(57) Изобретение относится к способу получения метилмеркаптана, включающему следующие стадии: А) метанол взаимодействует с сероводородом с образованием потока (М), предпочтительно в газообразной форме, включающего метилмеркаптан, непрореагировавший  $H_2S$  и возможно побочные продукты серы; В) необязательно указанный поток (М) конденсируют; С) проводят по меньшей мере одну стадию очистки указанного потока (М) для получения потока, обогащенного метилмеркаптаном; D) извлекают газообразные выбросы, образующиеся в результате указанной по меньшей мере одной стадии очистки, при этом указанные газообразные выбросы содержат по меньшей мере одно сернистое соединение, предпочтительно  $H_2S$ ; E) газожидкостную экстракцию указанного по меньшей мере одного сернистого соединения, предпочтительно  $H_2S$ , проводят с жидким метанолом, чтобы получить жидкий метанол, обогащенный сернистым соединением(ями), предпочтительно  $H_2S$ ; и F) необязательно указанный обогащенный метанол используют в качестве реагента для реакции стадии А).

**A1**

**202391750**

**202391750**

**A1**

## ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

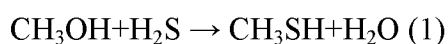
2420-578502EA/019

### СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТИЛМЕРКАПТАНА С ОБРАБОТКОЙ ГАЗООБРАЗНЫХ ОТХОДОВ

Настоящее изобретение относится к способу получения метилмеркаптана, включающему обработку газообразных выбросов. Настоящее изобретение также относится к способу обработки газообразных выбросов установки по производству метилмеркаптана.

Меркаптаны представляют большой промышленный интерес и в настоящее время широко используются в химической промышленности, особенно в качестве исходных материалов для синтеза более сложных органических молекул. Например, метилмеркаптан ( $\text{CH}_3\text{SH}$  или  $\text{MeSH}$ ) используется в качестве исходного материала при синтезе метионина, незаменимой аминокислоты для питания животных. Метилмеркаптан также используется в синтезе диалкилдисульфидов, в частности, в синтезе диметилдисульфида (DMDS), сульфидирующей добавки для катализаторов гидроочистки нефтяных фракций, среди прочих применений.

Промышленный синтез метилмеркаптана может происходить по «метанольному пути», начиная с метанола и сероводорода по следующей реакции (1):



Реакцию (1) обычно проводят в газовой фазе с избытком  $\text{H}_2\text{S}$ . Кроме того, на промышленном уровне газообразные выбросы (также называемые газообразные отходы) могут выделяться на протяжении всего производственного процесса. Эти выбросы обычно обрабатывают сжиганием. Однако они включают очень высокую концентрацию  $\text{H}_2\text{S}$ , сгорание которого при сжигании приведет к высоким выбросам диоксида серы в атмосферу ( $\text{SO}_2$  является загрязняющим и раздражающим газом, который может быть причиной кислотных дождей). Кроме того, эта потеря  $\text{H}_2\text{S}$  увеличивает переменные производственные расходы метилмеркаптана и приводит к снижению производительности.

Таким образом, существует потребность в способе получения метилмеркаптана, который был бы более безвредным для окружающей среды и более экономичным. Также необходимо сократить газообразные выбросы, в частности диоксида серы, выделяющегося при производстве метилмеркаптана.

Одной целью настоящего изобретения является предоставление способа получения метилмеркаптана, который позволяет улучшить управление газообразными выбросами и который является значительно более безвредным для окружающей среды.

Одной целью настоящего изобретения является снижение газообразных выбросов, в частности, количества диоксида серы, выделяемого при производстве метилмеркаптана.

Другой целью настоящего изобретения является предоставление способа получения метилмеркаптана, который является более экономичным.

Другой целью настоящего изобретения является предоставление способа и/или

устройства для обработки газообразных выбросов, которые могут быть легко интегрированы в установку для получения метилмеркаптана, в частности, по метанольному пути.

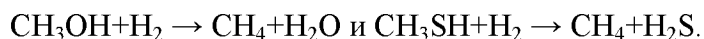
Настоящее изобретение отвечает всем или некоторым из вышеупомянутых целей.

Авторы настоящего изобретения с удивлением обнаружили, что газообразные выбросы могут быть извлечены и обработаны с помощью газожидкостной экстракции. Экстракция газ(отходящие газы)-жидкость(метанол) в соответствии с изобретением позволяет, в частности, превращать сернистые соединения, содержащиеся в указанных газообразных выбросах, в жидкий метанол. Термин «сернистые соединения» означает соединения, которые содержат по меньшей мере один атом серы, предпочтительно 1 или 2 атома серы. В частности, термин «сернистые соединения» означает  $\text{H}_2\text{S}$ , метилмеркаптан и побочные продукты серы, такие как диметилсульфид (DMS) и диметилдисульфид (DMDS).

Таким образом, газожидкостная экстракция согласно изобретению позволяет извлекать по меньшей мере одно сернистое соединение, предпочтительно  $\text{H}_2\text{S}$ , в метаноле. В частности, газожидкостная экстракция по изобретению позволяет извлекать  $\text{H}_2\text{S}$  и метилмеркаптан в метаноле.

Очень выгодно, что указанный метанол, обогащенный сернистым соединением(соединениями), можно использовать, предпочтительно использовать непосредственно (например, без стадии очистки), в качестве реагента для образования метилмеркаптана. Таким образом, настоящее изобретение позволяет повторно вводить в производственный процесс  $\text{H}_2\text{S}$  и, возможно, метилмеркаптан из отходящих газов, которые до сих пор сжигались.

Кроме того, такая экстракция позволяет пропускать инертные соединения (т.е. инертные соединения практически не переходят из отходящих газов в метанол, а остаются в газовой фазе). Это позволяет избежать их скопления в установках и, следовательно, засорения и, как следствие, проблем с безопасностью. В частности, водород ( $\text{H}_2$ ), не переходит в метанол, что позволяет избежать нежелательных реакций метанирования в реакторе при использовании обогащенного метанола в качестве реагента в производстве метилмеркаптана. Эти реакции представляют собой, в частности, следующие:



Следует понимать, что экстракция согласно изобретению не предназначена для извлечения сернистых соединений, в частности непрореагировавшего  $\text{H}_2\text{S}$ , непосредственно из выхода реактора для получения метилмеркаптана из метанола и  $\text{H}_2\text{S}$ . Экстракция согласно изобретению также не направлена на извлечение или рециркуляцию большей части непрореагировавшего  $\text{H}_2\text{S}$ . Способ согласно изобретению направлен на извлечение сернистых соединений, присутствующих в газообразных выбросах, которые обычно сжигаются и ответственны за выделение диоксида серы.

Таким образом, способ согласно изобретению, в частности, не требует количества метанола для указанной экстракции, превышающего количество метанола, необходимое

для синтеза метилмеркаптана. Напротив, экстракция согласно изобретению может быть легко интегрирована в промышленную установку для получения метилмеркаптана, поскольку она обрабатывает только газообразные выбросы. Поэтому потребляется мало энергии и используется простое устройство.

Упомянутая экстракция также позволяет уменьшить количество отходящих газов, подлежащих обработке путем сжигания, и позволяет значительно уменьшить выброс диоксида серы в атмосферу.

Таким образом, способ получения метилмеркаптана по изобретению является более экономичным и имеет более высокую производительность, и в то же время является более безопасным для окружающей среды.

Таким образом, настоящее изобретение относится к способу получения метилмеркаптана, включающему следующие стадии:

А) метанол взаимодействует с сероводородом с образованием потока (М), предпочтительно в газообразной форме, включающего метилмеркаптан, непрореагировавший  $H_2S$  и возможно, побочные продукты серы;

В) необязательно указанный поток (М) конденсируют;

С) проводят по меньшей мере одну стадию очистки указанного потока (М) для получения потока, обогащенного метилмеркаптаном;

Д) извлекают газообразные выбросы, образующиеся в результате указанной по меньшей мере одной стадии очистки, при этом указанные газообразные выбросы содержат по меньшей мере одно сернистое соединение, предпочтительно  $H_2S$ ;

Е) газожидкостную экстракцию указанного по меньшей мере одного сернистого соединения (присутствующего в указанных отходящие газы), предпочтительно  $H_2S$ , проводят с жидким метанолом, чтобы получить жидкий метанол, обогащенный сернистым соединением(соединениями), предпочтительно  $H_2S$ ; и

Ф) необязательно указанный обогащенный метанол используют в качестве реагента для реакции стадии А).

В частности, газообразные выбросы включают  $H_2S$ , метилмеркаптан и, возможно, побочные продукты серы, так что после стадии Е) получают метанол, обогащенный  $H_2S$ , метилмеркаптаном и, возможно, побочными продуктами серы.

Термин «обогащенный метанол» означает метанол, полученный после газожидкостной экстракции согласно изобретению, особенно полученный после стадии Е).

В частности, обогащенный метанол представляет собой композицию, включающую метанол и по меньшей мере одно сернистое соединением, предпочтительно включающую метанол и  $H_2S$ , необязательно метилмеркаптан и необязательно побочные продукты серы, такие как DMS и DMDS. В частности, указанный обогащенный метанол содержит от 0,1% до 20% масс.  $H_2S$ , предпочтительно от 1% до 10%, более предпочтительно от 1% до 5% масс.  $H_2S$ , по отношению к общей массе обогащенного метанола.

Более конкретно, термин «обогащенный метанол» означает композицию,

содержащую:

- метанол, предпочтительно по меньшей мере 50% масс. метанола, более предпочтительно по меньшей мере 80% масс., более предпочтительно по меньшей мере 90% масс. метанола по отношению к общей массе композиции;

- $H_2S$ , предпочтительно от 0,1% до 20% масс.  $H_2S$ , более предпочтительно от 1% до 10%, еще более предпочтительно от 1% до 5% масс.  $H_2S$ , по отношению к общей массе композиции;

- необязательно метилмеркаптан;

- необязательно побочные продукты серы, предпочтительно диметилсульфид и диметилдисульфид;

- необязательно воду; и

- необязательно инертные соединения.

Таким образом, указанная композиция может содержать:

- от 90% до 99% масс. метанола;

- от 0,1% до 10%, предпочтительно от 0,1% до 5% масс.  $H_2S$ ; и

- от 0,1% до 5% масс. метилмеркаптана,

по отношению к общей массе композиции.

Термин «отходящий газ или газообразный выброс» означает газовую фазу, содержащую по меньшей мере одно сернистое соединение, как определено выше, и, в частности, извлеченную после по меньшей мере одной стадии очистки потока (М). Указанные газообразные выбросы могут содержать или даже состоять из  $H_2S$ , метилмеркаптана, инертных соединений, возможно, воды и побочных продуктов серы. Они содержат, в частности, по меньшей мере 50%, предпочтительно по меньшей мере 60% или даже по меньшей мере 70% масс.  $H_2S$  по отношению к общей массе отходящих газов. Они могут содержать:

- от 50% до 90%, предпочтительно от 60% до 80% масс.  $H_2S$ ;

- от 5% до 25%, предпочтительно от 10% до 20% масс. метилмеркаптана;

- от 1% до 15% инертного вещества, предпочтительно от 5% до 15% инертного вещества;

по отношению к общей массе газообразных выбросов и, возможно, воду и следы побочных продуктов серы.

В частности, газообразные выбросы согласно изобретению обычно считаются выбросами или отходами и обычно отправляются в печь для сжигания.

В частности, отходящие газы для целей настоящего изобретения не извлекаются непосредственно на выходе из реактора, в котором проходит стадия А).

Указанные отходящие газы могут поступать из декантера и/или из продувки, предпочтительно из продувки газообразного потока.

Термин «инертное вещество» или «инертные соединения» означает соединения, которые не являются химически активными при получении метилмеркаптана из метанола и  $H_2S$ . Инертные соединения, которые могут быть упомянуты, включают  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$

и  $N_2$ .

Термин «следы» соединения означает количество от 0 до 10000 ppm, предпочтительно от 0 до 1000 ppm.

Термин «стадия очистки метилмеркаптана», в частности, означает стадию получения потока, обогащенного метилмеркаптаном. Термин «поток, обогащенный метилмеркаптаном», в частности, означает поток, который содержит массовый процент метилмеркаптана (по отношению к общей массе указанного потока), превышающий массовый процент метилмеркаптана по отношению к общей массе указанного потока до указанной стадии очистки.

В соответствии с настоящим изобретением единица ppm (частей на миллион) относится к массовой доле.

#### Стадия А) - Взаимодействие:

На стадии А) метанол взаимодействует с сероводородом с образованием потока (М), предпочтительно в газообразной форме, включающего метилмеркаптан, непрореагировавший  $H_2S$  и возможно, побочные продукты серы. Поток (М) может также содержать воду и непрореагировавший метанол.

Перед стадией А) газообразный поток реагентов  $H_2S$  и метанола можно получить следующим образом.

Жидкий метанол вводят в газообразный  $H_2S$ . Этот впрыск позволяет частично или полностью выпарить метанол. Затем смесь  $H_2S$  и метанола можно полностью выпарить, если это необходимо, чтобы получить полностью газообразный поток.

Таким образом, газообразный поток  $H_2S$  и метанола, предпочтительно полученный, как указано выше, или отдельно метанол и  $H_2S$ , каждый в газообразной форме, вводят в реактор.

Указанный реактор может быть изотермическим или адиабатическим, с пластинами, многотрубным или с неподвижным слоем. Предпочтительно выбирают адиабатический реактор.

Температура реакции может составлять от  $200^{\circ}C$  до  $500^{\circ}C$ , предпочтительно от  $200^{\circ}C$  до  $400^{\circ}C$ . Предпочтительно температура реакции составляет от  $200^{\circ}C$  до  $360^{\circ}C$ . Выше этой температуры катализатор может быть физически поврежден (особенно в результате спекания и закоксовывания).

Давление может составлять от 1 до 40 бар.

Мольное отношение  $H_2S$ /метанол может составлять от 1 до 50, предпочтительно от 1 до 25. Предпочтительно  $H_2S$  находится в избытке по отношению к метанолу.

Реактор может содержать катализатор для реакции образования метилмеркаптана, предпочтительно в газовой фазе. Среди катализаторов, которые могут быть использованы, можно упомянуть:

- катализаторы на основе оксида алюминия;
- диоксид тория  $ThO_2$ , предпочтительно нанесенный на силикатную подложку;
- катализаторы на основе сульфида кадмия, предпочтительно на алюмооксидном

носителе;

- катализаторы на основе следующих оксидов: MgO, ZrO<sub>2</sub>, рутила (R) и анатаза (A) TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, и  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

- катализаторы на основе оксидов металлов, предпочтительно легированные щелочными металлами (Li, Na, K, Rb, Cs) и необязательно нанесенные на SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>;

- катализаторы на основе карбонатов щелочных металлов;

- катализаторы на основе солей щелочных металлов с некоторыми кислотами переходных металлов (Cr, Mo, W, Ni), импрегнированные на  $\gamma$ -оксиде алюминия или оксидах других металлов;

- вольфрамат калия на оксиде алюминия K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Таким образом получают поток (M), содержащий метилмеркаптан, непрореагировавший H<sub>2</sub>S и возможно, побочные продукты серы.

#### Стадия В) - Конденсация:

Поток (M), полученный по завершении стадии А), может быть необязательно конденсирован с помощью любого обычного метода, предпочтительно с использованием одного или нескольких конденсаторов или экономайзеров. Во время конденсации поток (M) охлаждают до температуры как можно ниже для максимального удаления воды, но должна поддерживаться температура строго выше 16°C, чтобы избежать образования твердых гидратов метилмеркаптана. Предпочтительно поток (M) конденсируют при температуре от 20°C до 70°C, например от 30°C до 60°C.

#### Стадия С) - Очистка и Стадия D) - Извлечение отходящих газов:

Предпочтительно на стадии С) указанная по меньшей мере одна стадия очистки соответствует по меньшей мере одной стадии разделения фаз, предпочтительно путем декантации, и/или по меньшей мере одной стадии дистилляции. Стадия С) может, в частности, соответствовать одной или нескольким стадиям разделения фаз, например, одной или двум стадиям декантации, и/или одной или более стадиям дистилляции, например одной или двум стадиям дистилляции.

Предпочтительно газообразные выбросы извлекают после по меньшей мере одной стадии разделения фаз, в частности путем декантации, и/или путем выполнения по меньшей мере одной продувки, предпочтительно продувки газового потока (например, газового потока, содержащего по меньшей мере одно сернистое соединение). Указанная продувка может быть выполнена после стадии разделения фаз в отношении полученного газового потока (например, в отношении газового потока, содержащего по меньшей мере одно сернистое соединение). В частности, стадия декантации позволяет отделить водный поток от органического потока, включающего метилмеркаптан, и необязательно газового потока, включающего по меньшей мере одно сернистое соединение; указанные отходящие газы, выделяющиеся во время декантации, затем извлекают. Это могут быть отходящие газы, извлеченные из декантатора, или отходящие газы, извлеченные в одной из фаз, разделенных, например, с помощью стриппинга инертным газом или с помощью

термического стриппинга.

Таким образом, из потока (M) можно отделить, предпочтительно путем декантации, следующее:

- газовый поток, содержащий непрореагировавший сероводород, причем указанный поток продувают, чтобы извлечь газообразный выброс; и
- поток, содержащий метилмеркаптан, предпочтительно в жидкой форме.

Предпочтительно стадия C) позволяет посредством одной или нескольких стадий очистки удалить из потока (M) непрореагировавший  $H_2S$  и/или побочные продукты серы и/или воду. В частности, после стадии C) получают поток, обогащенный метилмеркаптаном.

В частности, газообразные выбросы E1 или E1', и/или E2, и/или E3 получают и извлекают в соответствии с изобретением, как определено ниже. Они могут быть объединены или могут быть не объединены перед проведением газожидкостной экстракции.

Стадия очистки C) может быть осуществлена с помощью любой традиционной методики и, в частности, в соответствии со стадиями c1)-c4), как описано ниже.

Таким образом, согласно одному варианту осуществления стадия C) включает следующие стадии очистки:

c1) из потока (M) отделяют, предпочтительно путем декантации, следующее:

- газовый поток (N), содержащий непрореагировавший сероводород, при этом указанный поток (N) продувают, чтобы извлечь газообразный выброс E1;
- водный поток (O); и
- поток (P), содержащий метилмеркаптан, непрореагировавший сероводород, воду и побочные продукты серы;

c2) поток (P) перегоняют, чтобы получить:

- поток (R), содержащий сероводород, предпочтительно в верхней части колонны;
- и
- поток (S), содержащий метилмеркаптан, воду и побочные продукты серы, предпочтительно в нижней части колонны;

c3) поток (S) перегоняют, чтобы получить:

- поток (T), содержащий метилмеркаптан и воду, предпочтительно в верхней части колонны; и
- поток (U), содержащий побочные продукты серы, предпочтительно в нижней части колонны;

c4) метилмеркаптан и воду отделяют, предпочтительно декантацией, чтобы получить:

- поток (V), содержащий метилмеркаптан и воду; и
- поток (W), содержащий воду; и
- газообразный выброс E2.

Отходящие газы E1 и/или E2 могут быть направлены в абсорбер для метанола



(приводимый ниже).

Указанные потоки (M), и/или (P), и/или (S), и/или (T), и/или (V), возможно, могут содержать непрореагировавший метанол и воду, при этом метанол предпочтительно присутствует в следовых количествах.

#### Стадия с1 - Разделение:

Стадия разделения с1), предпочтительно путем декантации, дает:

- газовый поток (N), содержащий непрореагировавший сероводород;

- водный поток (O); и

- поток (P), содержащий метилмеркаптан, воду, непрореагировавший сероводород и побочные продукты серы.

Предпочтительно поток (M) разделяют при температуре от 20°C до 70°C, предпочтительно от 30°C до 60°C. Давление может составлять от 1 до 40 бар абсолютного давления.

Полученный поток (P) может быть, в частности, в газообразной или жидкой форме. Когда поток (P) находится в газообразной форме, потоки (N) и (P) могут быть объединены.

В частности, водный поток (O), предпочтительно в жидкой форме, содержит по меньшей мере 50%, предпочтительно по меньшей мере 70%, более предпочтительно по меньшей мере 90% масс. воды по отношению к общей массе воды, присутствующей в потоке (M). Таким образом, водный поток (O) может быть направлен в дегазатор. Затем дегазированный водный поток может быть отправлен на обработку сточных вод.

Газовый поток (N) может быть подвергнут рециркуляции в исходное сырье реактора для стадии A) и/или может быть выполнена продувка этого потока (N), чтобы избежать накопления инертного вещества и/или примесей. Примеры инертного вещества и/или примесей, которые могут быть упомянуты, включают: метан, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>. Газовый поток, образующийся в результате этой продувки, называется отходящими газами E1. Когда потоки (N) и (P) объединяют, может быть проведен один и тот же тип продувки, чтобы получить газовый поток, называемый отходящими газами E1'. Отходящие газы E1 или E1' могут быть направлены в абсорбер для метанола.

#### Стадия с2 -Удаление H<sub>2</sub>S перегонкой

Затем проводят перегонку потока (P), чтобы получить:

- поток (R), содержащий сероводород, предпочтительно в верхней части колонны;

и

- поток (S), содержащий метилмеркаптан, воду и побочные продукты серы, предпочтительно в нижней части колонны;

Во время перегонки абсолютное давление может составлять от 1 до 40 бар и/или температура может составлять от -60°C до +60°C в верхней части колонны и от +20°C до +200°C в нижней части колонны.

Поток (R), содержащий H<sub>2</sub>S, может быть извлечен в верхней части колонны и, необязательно, подвергнут рециркуляции в сырье реактора для стадии A).

В частности, указанная перегонка на стадии с2) позволяет удалить  $H_2S$ , остающийся в потоке (P) (понятно, что следы  $H_2S$  могут оставаться в потоке (S)).

Стадия с3 - Удаление побочных продуктов серы перегонкой:

Перегонку потока (S) проводят, чтобы получить:

- поток (T), содержащий метилмеркаптан и воду, предпочтительно в верхней части колонны; и

- поток (U), содержащий побочные продукты серы, предпочтительно в нижней части колонны.

Во время дистилляции абсолютное давление может составлять от 1 до 40 бар и/или температура может составлять от  $+20^{\circ}C$  до  $+100^{\circ}C$ , в верхней части колонны, и от  $+40^{\circ}C$  до  $+200^{\circ}C$  в нижней части колонны.

В частности, указанная перегонка стадии с3) позволяет удалить побочные продукты серы, остающиеся в потоке (S) (понятно, что следы побочных продуктов серы могут оставаться в потоке (T)).

Стадия с4 - Отделение метилмеркаптана и воды:

Перед стадией с4) поток (T) можно охладить до температуры как можно ниже, чтобы максимизировать удаление воды, но его температура должна поддерживаться строго выше  $16^{\circ}C$ , чтобы избежать образования твердых гидратов метилмеркаптана. Предпочтительно поток (T) охлаждают до температуры от  $20^{\circ}C$  до  $70^{\circ}C$ , например, от  $30^{\circ}C$  до  $60^{\circ}C$ .

Такое охлаждение позволяет максимально отделить воду на стадии с4), поддерживая при этом температуру строго выше  $16^{\circ}C$  во избежание образования твердых гидратов метилмеркаптана.

Затем можно провести отделение метилмеркаптана и оставшейся воды, предпочтительно перегонкой, чтобы получить:

- поток (V), содержащий метилмеркаптан и воду, предпочтительно в жидкой форме;

- поток (W), содержащий воду, предпочтительно в жидкой форме; и

- отходящий газ E2.

В частности, на стадии с4) поток (W) содержит по меньшей мере 50% масс., предпочтительно по меньшей мере 70%, более предпочтительно по меньшей мере 90% масс. воды по отношению к общей массе воды, присутствующей в потоке (T).

На стадии отделения с4) можно извлечь газовую фазу, отделенную таким образом от потоков (W) и (V), которые оба находятся в жидкой форме. Этот газообразный выброс называется отходящие газы E2.

Отходящие газы E2 может быть направлен в абсорбер для метанола.

Полученный поток (V) или поток (T) можно затем высушить в соответствии с процессом сушки, как описано ниже.

Стадия с5) - Сушка:

В соответствии с одним вариантом осуществления поток (V), полученный после

стадий с1)-с4), сушат в соответствии с процессом сушки с5). В соответствии с другим вариантом осуществления процесс сушки с5) проводят на любом потоке, содержащем метилмеркаптан и воду.

Указанный процесс с5) для сушки метилмеркаптана включает следующие стадии:

1') поток (А), содержащий метилмеркаптан и воду, вводят в дистилляционную колонну (1);

2') указанный поток (А) перегоняют в указанной колонне (1);

3') дистиллят (В) извлекают в газообразной форме, предпочтительно в верхней части колонны;

4') дистиллят (В) конденсируют, предпочтительно в конденсаторе (2), чтобы получить конденсат (С) в жидкой форме;

5') указанный конденсат (С) разделяют, предпочтительно с использованием декантера (3), чтобы получить две отдельные жидкие фазы:

- водную фазу (D); и

- органическую фазу (Е), содержащую метилмеркаптан;

6') всю органическую фазу (Е) или ее часть необязательно вводят в дистилляционную колонну (1) в виде флегмы; и

7') поток (F), содержащий высушенный метилмеркаптан, необязательно извлекают, предпочтительно в нижней части колонны (1); и

8') отходящий газ E3 из указанной водной фазы (D) извлекают, предпочтительно после декантации.

В частности, термин «высушенный метилмеркаптан» означает метилмеркаптан, содержащий от 0 до 1500 ppm, предпочтительно от 0 до 1000 ppm, например, от 10 до 800 ppm, более предпочтительно от 40 до 800 ppm воды по отношению к общей по массе метилмеркаптана и воды. Его извлекают из дистилляционной колонны, предпочтительно в нижней части дистилляционной колонны.

Перегонку на стадии 2') можно проводить при абсолютном давлении от 0,05 до 75 бар, предпочтительно от 1 до 30 бар, более предпочтительно от 5 до 15 бар, например, при примерно 10, 11, 12, 13, 14 или 15 бар.

Перегонку на стадии 2') можно проводить при температуре от 20°C до 200°C, предпочтительно от 60°C до 100°C, более предпочтительно от 65°C до 95°C; например, от 70°C до 90°C. Предпочтительно перегонку на стадии 2) можно проводить при температуре от 40°C до 200°C, предпочтительно от 80°C до 100°C в нижней части колонны, и от 20°C до 100°C, предпочтительно от 60°C до 80°C в верхней части колонны.

Особенно предпочтительно перегонку на стадии 2') проводят при абсолютном давлении от 5 до 15 бар и температуре от 60°C до 100°C. В частности, перегонку на стадии 2') проводят при абсолютном давлении от 5 до 15 бар и при температуре от 70°C до 90°C. В частности, перегонка на стадии 2') представляет собой азеотропную перегонку.

Перегонку на стадии 2') можно проводить в дистилляционной колонне любого известного типа. Это может быть колонна с тарелками (например, тарелки с колпачками,

тарелки с клапанами или перфорированные тарелки) или с насадкой (например, с объемной или структурированной насадкой). Перегонку на стадии 2') можно проводить в тарельчатой колонне, предпочтительно содержащей от 5 до 50 тарелок, более предпочтительно от 10 до 40 тарелок, например, от 25 до 30 тарелок. Перегонку на стадии 2') также можно проводить в разделительной колонне («DWC» или колонна с разделительной стенкой). Перегородка может быть стационарной или подвижной, например, со структурированной или объемной насадкой.

Поток (А) предпочтительно находится в жидкой или газообразной форме.

Предпочтительно поток (А) содержит или даже состоит из метилмеркаптана, воды и, возможно, следов метанола,  $H_2S$  и побочных продуктов серы.

Поток (А) может содержать по меньшей мере 90%, предпочтительно по меньшей мере 95%, более предпочтительно по меньшей мере 98%, например, по меньшей мере 99% масс. метилмеркаптана, по отношению к общей массе метилмеркаптана и воды.

Поток (А) может содержать по меньшей мере 0,15% масс. воды, предпочтительно, по меньшей мере строго больше 0,15% масс. воды по отношению к общей массе воды и метилмеркаптана. Поток (А) может содержать максимум 30%, предпочтительно максимум 10% масс. воды по отношению к общей массе метилмеркаптана и воды. Поток (А) может содержать от 0,15%, предпочтительно строго больше 0,15%, до 30% масс. воды по отношению к общей массе метилмеркаптана и воды. Поток (А) может содержать от 0,15%, предпочтительно строго больше 0,15%, до 10% масс. воды по отношению к общей массе метилмеркаптана и воды.

Предпочтительно поток (А) содержит от 0,15%, предпочтительно строго больше 0,15%, до 5% масс. воды по отношению к общей массе метилмеркаптана и воды.

Например, поток (А) содержит от 0,15%, предпочтительно строго больше 0,15%, до 2%, например, от 0,15% до 1,5% или от 0,15% до 1% масс. воды по отношению к общей массе метилмеркаптан и вода; остальное, возможно, составляет метилмеркаптан.

После стадии 2') перегонки потока (А) получают газообразный дистиллят (В). Этот дистиллят (В) соответствует, в частности, азеотропной смеси, предпочтительно гетероазеотропной смеси, в частности, в условиях давления и/или температуры стадии дистилляции 2').

Таким образом, перегонка на стадии 2') позволяет, в частности, получить азеотропную смесь (т.е. азеотропная перегонка). После извлечения и конденсации в жидкой форме (конденсат (С)) она находится в двухфазной форме, две фазы которой можно легко разделить, в частности, путем декантации.

Стадия 4') конденсации дистиллята (В) может быть выполнена любым традиционным способом. Конденсацию можно проводить в конденсаторе, отдельном от дистилляционной колонны, или который может быть встроен в указанную колонну. Затем получают конденсат (С) в жидкой форме, предпочтительно включающий две фазы, одна из которых является водной, а другая органической (и содержит метилмеркаптан). Во время стадии конденсации 4') температура может составлять от 20°C до 50°C и/или

абсолютное давление может составлять от 5 до 15 бар.

Дистиллят (В) и конденсат (С) предпочтительно имеют одинаковую композицию.

На стадии 5') разделения можно использовать любой известный способ. Наиболее предпочтительно используют декантацию. Во время стадии разделения температура может составлять от 20°C до 50°C и/или абсолютное давление может составлять от 5 до 15 бар. По завершении стадии 5') получают две отдельные жидкие фазы:

- водную фазу (D); и
- органическую фазу (E), содержащую метилмеркаптан.

Согласно одному варианту осуществления водная фаза (D) содержит:

- воду,
- H<sub>2</sub>S, предпочтительно в следовых количествах,
- возможно, метилмеркаптан, предпочтительно в следовых количествах; и
- возможно, побочные продукты серы, предпочтительно в следовых количествах.

H<sub>2</sub>S, и возможно, метилмеркаптан и побочные продукты серы предпочтительно растворяют в указанной водной фазе. Их можно отделить от этой водной фазы любым известным способом и предпочтительно с помощью стриппинга, который может представлять собой термический стриппинг или стриппинг с инертным газом (например, стриппинг с азотом, метаном или CO<sub>2</sub>). Получают газообразную фазу, которая затем образует отходящие газы, называемые ниже отходящими газами E3. Отходящие газы E3 можно направить в абсорбер для метанола.

Согласно одному варианту осуществления органическую фазу (E) извлекают по завершении стадии 5'), когда стадию дефлегмирования 6') не проводят. В соответствии с другим вариантом осуществления органическая фаза (E) полностью или частично используется в качестве флегмы для дистилляционной колонны (1).

На стадии 6') флегмовое число может составлять от 0 до 0,99, предпочтительно от 0 до 0,60. Термин «флегмовое число» означает массовое соотношение [органическая фаза (E)/поток (A)].

Процесс сушки можно осуществлять непрерывно или периодически, предпочтительно непрерывно.

На стадиях 1') - 7') процесса абсолютное давление может составлять от 0,05 до 75 бар, предпочтительно от 1 до 30 бар, более предпочтительно от 5 до 15 бар, например, приблизительно 10, 11, 12, 13, 14 или 15 бар.

Метанол, предпочтительно в следовых количествах, может быть включен в поток (A), и/или дистиллят (B), и/или конденсат (C), и/или водную фазу (D), и/или поток (F).

#### Стадия E) - Газожидкостная экстракция:

Газожидкостную экстракцию можно проводить по меньшей мере в одной абсорбционной колонне или по меньшей мере в одном резервуаре, предпочтительно при механическом перемешивании. Упомянутая абсорбционная колонна(колонны), в частности, выбрана из насадочных колонн (например, с объемной или структурированной насадкой), барботажных колонн, распылительных колонн и колонн со стекающей

пленкой. Предпочтительно используют одну или несколько насадочных колонн, например, от 1 до 10 колонн. Можно использовать несколько абсорбционных колонн, параллельно или последовательно.

Расходы газовой (отходящие газы) и жидкой (метанол) фаз зависят от типа и количества колонок. Газообразные выбросы и жидкий метанол поступают в абсорбционную колонну(колонны) прямотоком или противотоком, предпочтительно противотоком. Например, газообразные выбросы поступают из нижней части колонны (колонн) и жидкий метанол поступает из верхней части колонны(колонн).

Этот тип устройства для проведения газожидкостной экстракции обычно называют «абсорбером», а в случае настоящего изобретения, «абсорбер для метанола».

Газожидкостную экстракцию можно проводить при температуре от 0°C до 80°C, например, от 5°C до 80°C, предпочтительно от 10°C до 80°C, более предпочтительно от 20°C до 70°C. Газожидкостную экстракцию осуществляют при абсолютном давлении от 4 до 60 бар, предпочтительно при абсолютном давлении от 10 до 50 бар.

Массовое отношение газовых выбросов к метанолу может составлять от 0,001 до 0,5, предпочтительно от 0,005 до 0,1.

Стадия E), в частности, позволяет перевести сернистые соединения в жидкий метанол и уменьшить или даже избежать выброса SO<sub>2</sub> в атмосферу.

Обработанные таким образом газообразные выбросы (т.е. из которых, по меньшей мере, одно сернистое соединение было абсорбировано в метаноле) могут быть затем извлечены, возможно, сожжены и выпущены в атмосферу с пониженным содержанием SO<sub>2</sub>; предпочтительно, чтобы указанные отходящие газы почти не содержали или не содержали SO<sub>2</sub>.

#### Стадия F) - Рециркуляция:

Предпочтительно, полученный таким образом обогащенный метанол используют в качестве реагента для реакции на стадии A), необязательно в виде смеси со свежим метанолом.

Для целей настоящего изобретения термин «свежий метанол» означает небогащенный метанол, т.е. метанол, который не подвергался газожидкостной экстракции согласно изобретению.

Настоящее изобретение также относится к способу обработки газообразных выбросов, выделяемых установкой для производства метилмеркаптана из метанола и H<sub>2</sub>S, включающему следующие стадии:

- извлечение газообразных выбросов по меньшей мере с одной стадии очистки метилмеркаптана, при этом указанные газообразные выбросы содержат по меньшей мере одно сернистое соединение, предпочтительно H<sub>2</sub>S;

- проводят газожидкостную экстракцию указанного по меньшей мере одного сернистого соединения, предпочтительно H<sub>2</sub>S, с жидким метанолом, чтобы получить жидкий метанол, обогащенный сернистым соединением(соединениями), предпочтительно H<sub>2</sub>S; и

- необязательное использование указанного обогащенного метанола в качестве реагента для реакции получения метилмеркаптана из метанола и  $H_2S$ .

Все элементы способа обработки газообразных выбросов (в частности, реакция получения метилмеркаптана, указанная по меньшей мере одна стадия очистки, указанные газообразные выбросы, указанное по меньшей мере одно сернистое соединение и указанная газожидкостная экстракция) являются такими, как определено для способа получения метилмеркаптана согласно изобретению.

Описание фигур

Фигура 1:

На фиг. 1 показан вариант осуществления способа получения метилмеркаптана метанольным путем, в котором извлекают отходящие газы E1 и E2.

Стадию способа A) проводят в реакторе (I) с использованием метанола и  $H_2S$ .

Поток (M), выходящий из реактора (I), содержит  $MeSH$ , воду,  $H_2S$  и побочные продукты серы. Поток (M) конденсируют в конденсаторе (II). Затем его разделяют в декантере (III) на три потока:

- поток (N), содержащий  $H_2S$ ;
- поток (O), содержащий воду; и
- поток (P), содержащий  $MeSH$ , воду,  $H_2S$  и побочные продукты серы.

Поток (N) продувают, и указанная продувка представляет отходящий газ E1.

Поток (P) перегоняют в дистилляционной колонне (IV) для удаления  $H_2S$  (поток (R) в верхней части колонны) и получения потока (S) в нижней части колонны, содержащего  $MeSH$ , воду и побочные продукты серы. Затем поток (S) перегоняют в дистилляционной колонне (V) с получением потока (U) в нижней части колонны, содержащего побочные продукты серы, и потока (T) в верхней части колонны, содержащего  $MeSH$  и воду. Затем поток (T) разделяют в декантаторе (VI) на поток (V), содержащий  $MeSH$  и воду, и поток (W), содержащий воду. Отходящий газ из этого декантера извлекают и представляет собой отходящий газ E2.

Фигура 2:

На фиг. 2 показан один вариант осуществления процесса сушки, в котором извлекают отходящий газ E3.

Поток (A) поступает в дистилляционную колонну (1). Поток (A) перегоняют в колонне (1). Дистиллят (B) извлекают из верхней части колонны в газообразной форме. Затем дистиллят (B) конденсируют в конденсаторе (2), где он выходит в двухфазной жидкой форме (конденсат (C)). Затем конденсат (C) поступает в декантер (3) для получения:

- водной фазы (D); и
- органической фазы (E).

Органическая фаза (E) затем служит флегмой для дистилляционной колонны (1).

После декантации отходящий газ E3 извлекают путем стриппинга с инертным газом из водной фазы (D).

Высушенный метилмеркаптан извлекают из нижней части колонны (1) (поток (F)).

Выражение «от X до X» включает указанные пределы, если не указано иное.

Приведенные ниже примеры иллюстрируют настоящее изобретение, но никоим образом не являются ограничивающими.

#### ПРИМЕРЫ

Пример 1: Сравнительный пример, без газожидкостной экстракции

Условия являются следующими:

В установке по производству метилмеркаптана отходящие газы E1, E2 и E3 извлекали, как указано на фиг. 1 и 2.

После извлечения отходящие газы E1, E2 и E3 объединяют, и их состав представлен следующим образом:

[Таблица 1]

Компонент	Количество (% масс. по отношению к общей массе отходящих газов)
H <sub>2</sub> S	74,5
MeSH	16,9
Инертное вещество	8,2
Вода	0,3
Побочные продукты серы (DMS и DMDS)	0,1
ВСЕГО	100

На 100 тонн/день производимого метилмеркаптана приходится 3 тонны/день этих отходящих газов, которые необходимо сжигать.

Таким образом, для установки, производящей 100000 тонн/год метилмеркаптана, эти отходящие газы могут составлять до 3000 тонн/год, подлежащих сжиганию. Их сжигание приводит к выбросам SO<sub>2</sub> 5000 тонн/год.

Пример 2: Пример согласно изобретению с газожидкостной экстракцией

Отходящие газы E1, E2 и E3 извлекают таким же образом, как в примере 1, и состав трех объединенных отходящих газов одинаков:

[Таблица 2]

Компонент	Количество (% масс. по отношению к общей массе отходящих газов)
H <sub>2</sub> S	74,5
MeSH	16,9
Инертное вещество	8,2
Вода	0,3
Побочные продукты серы (DMS и DMDS)	0,1



ВСЕГО	100
-------	-----

Объединенные отходящие газы направляют в абсорбер для метанола для проведения газожидкостной экстракции согласно изобретению.

Указанную экстракцию осуществляют в насадочной абсорбционной колонне, при этом газовый поток отходящих газов поступает в нижнюю часть колонны, а жидкий метанол поступает в верхнюю часть колонны противотоком.

Температура составляет 46°C, абсолютное давление составляет 27 бар.

Массовое отношение газовых выбросов к метанолу составляет 0,05.

Обогащенный метанол извлекается в нижней части колонны со следующим составом:

[Таблица 3]

Компонент	Количество (% масс.)
Метанол	95,3
H <sub>2</sub> S	3,4
MeSH	1
Инертное вещество	0,14
Вода	0,14
Побочные продукты серы (DMS и DMDS)	0,02
ВСЕГО	100

Эта абсорбция позволяет извлекать более 99% H<sub>2</sub>S, MeSH и побочных продуктов серы, которые предназначались для сжигания без этого абсорбера. Инертное вещество практически не поглощается метанолом.

Этот обогащенный метанол затем смешивают со свежим метанолом (метанолом, не прошедшим стадию экстракции) для отправки в реактор, где из метанола и H<sub>2</sub>S получают метилмеркаптан.

Для установки, производящей 100000 тонн/год метилмеркаптана, такая обработка отходящих газов позволяет повторно использовать 2250 тонн/год H<sub>2</sub>S и извлекать дополнительно 500 тонн/год метилмеркаптана.

Кроме того, продукты серы, остающиеся в отходящих газах, находятся в ничтожно малом количестве: выброс SO<sub>2</sub> больше не происходит.

**ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ**

1. Способ получения метилмеркаптана, включающий следующие стадии:

А) метанол взаимодействует с сероводородом с образованием потока (М), предпочтительно в газообразной форме, включающего метилмеркаптан, непрореагировавший  $H_2S$  и возможно, побочные продукты серы;

В) необязательно указанный поток (М) конденсируют;

С) проводят по меньшей мере одну стадию очистки указанного потока (М) для получения потока, обогащенного метилмеркаптаном;

Д) извлекают газообразные выбросы, образующиеся в результате указанной по меньшей мере одной стадии очистки, при этом указанные газообразные выбросы содержат по меньшей мере одно сернистое соединение, предпочтительно  $H_2S$ ;

Е) газожидкостную экстракцию указанного по меньшей мере одного сернистого соединения, предпочтительно  $H_2S$ , проводят с жидким метанолом, чтобы получить жидкий метанол, обогащенный сернистым соединением(соединениями), предпочтительно  $H_2S$ ; и

Ф) необязательно указанный обогащенный метанол используют в качестве реагента для реакции стадии А).

2. Способ получения метилмеркаптана по п. 1, в котором на стадии С) проводят по меньшей мере одну стадию разделения фаз, предпочтительно путем декантации, и/или проводят по меньшей мере одну очистку.

3. Способ получения метилмеркаптана по любому из предшествующих пунктов, в котором массовое отношение газообразных выбросов к метанолу на стадии Е) составляет между 0,001 и 0,5, предпочтительно между 0,005 и 0,1.

4. Способ получения метилмеркаптана по любому одному из предшествующих пунктов, в котором газожидкостную экстракцию проводят при температуре между  $0^{\circ}C$  и  $80^{\circ}C$ , например, между  $5^{\circ}C$  и  $80^{\circ}C$ , предпочтительно между  $10^{\circ}C$  и  $80^{\circ}C$ , более предпочтительно между  $20^{\circ}C$  и  $70^{\circ}C$ .

5. Способ получения метилмеркаптана по любому одному из предшествующих пунктов, в котором газожидкостную экстракцию осуществляют при абсолютном давлении от 4 до 60 бар, предпочтительно при абсолютном давлении от 10 до 50 бар.

6. Способ получения метилмеркаптана по любому одному из предшествующих пунктов, в котором указанный обогащенный метанол используют в качестве реагента для реакции на стадии А) в виде смеси со свежим метанолом.

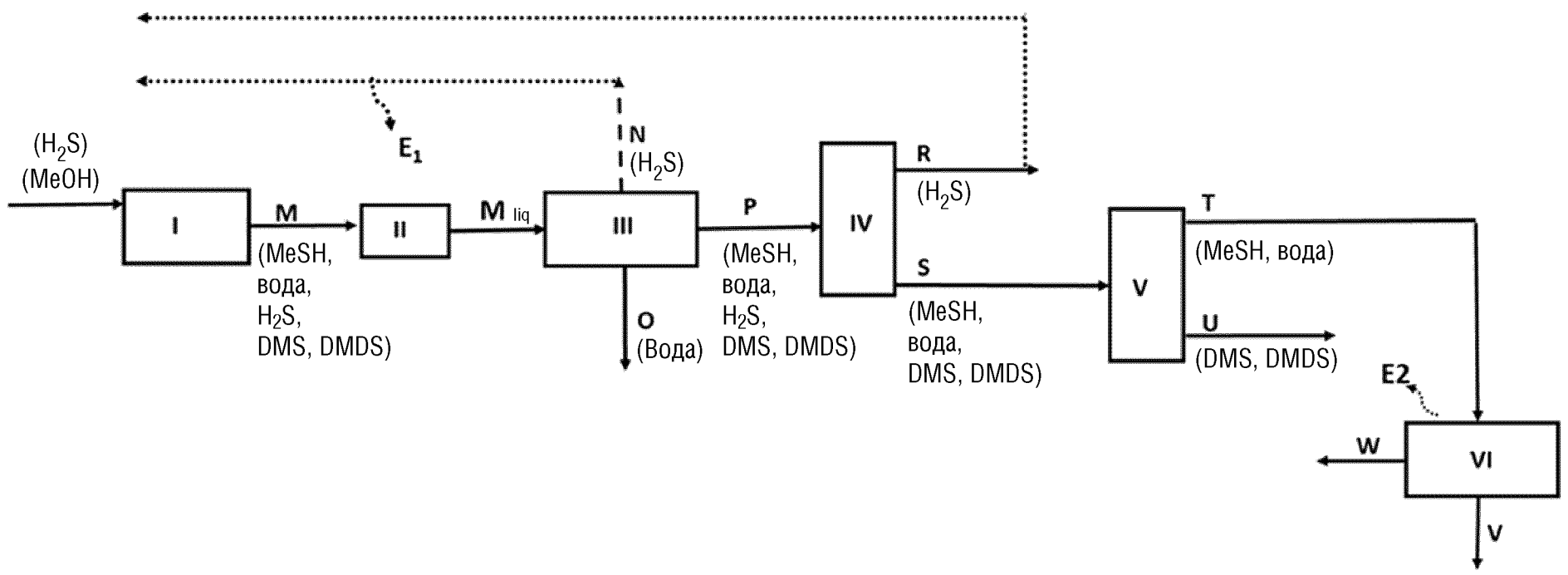
7. Способ получения метилмеркаптана по любому одному из предшествующих пунктов, в котором указанный обогащенный метанол содержит между 0,1% и 20% масс.  $H_2S$ , предпочтительно между 1% и 10% масс.  $H_2S$ , более предпочтительно между 1% и 5% масс.  $H_2S$ , по отношению к общей массе обогащенного метанола.

8. Способ получения метилмеркаптана по любому одному из предшествующих пунктов, в котором указанные газообразные выбросы включают  $H_2S$ , метилмеркаптан, инертные соединения, возможно, воду и побочные продукты серы, такие как

диметилсульфид и диметилдисульфид.

9. Способ получения метилмеркаптана по любому одному из предшествующих пунктов, где газожидкостную экстракцию проводят по меньшей мере в одной абсорбционной колонне или по меньшей мере в одном резервуаре, предпочтительно при механическом перемешивании.

ФИГ.1



1/2

ФИГ.2

