

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202392740** (13) **A1**

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

(43) Дата публикации заявки
2023.12.28

(22) Дата подачи заявки
2022.05.10

(51) Int. Cl. *C07C 319/02* (2006.01)
C07C 319/24 (2006.01)
C07C 321/04 (2006.01)
C07C 321/14 (2006.01)

(54) **СПОСОБ СОВМЕСТНОГО ПРОИЗВОДСТВА МЕТИЛМЕРКАПТАНА И
ДИМЕТИЛДИСУЛЬФИДА ИЗ ОКСИДОВ УГЛЕРОДА**

(31) FR2104979

(32) 2021.05.11

(33) FR

(86) PCT/FR2022/050889

(87) WO 2022/238651 2022.11.17

(71) Заявитель:

АРКЕМА ФРАНС (FR)

(72) Изобретатель:

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

(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение относится к способу совместного производства метилмеркаптана и диметилдисульфида, включающему следующие последовательные стадии: а) взаимодействия по меньшей мере одного оксида углерода в присутствии сульфида водорода (H₂S) и водорода с получением потока (M), содержащего метилмеркаптан, воду и возможно непрореагировавший сульфид водорода, б) очистки потока (M) с получением потока (N), обращенного метилмеркаптаном, и потока, содержащего неконденсируемые соединения (M_{неконд}), в) необязательной рециркуляции потока неконденсируемых соединений (M_{неконд}), полученного на стадии б), на стадию а), d) выделения первой части потока (N), включающего метилмеркаптан, очищенный на стадии б), e) окисления серой второй части потока (N) метилмеркаптана с получением потока (O), содержащего диметилдисульфид, сульфид водорода и возможно непрореагировавший метилмеркаптан, f) очистки потока (O) для разделения, с одной стороны, обогащенного диметилдисульфида и, с другой стороны, сульфида водорода и возможно метилмеркаптана, который не прореагировал на стадии e), g) рециркуляции сульфида водорода и возможно метил-меркаптана, извлеченных на стадии f), в поток (M), полученный со стадии а), h) выделения диметилдисульфида, извлеченного на стадии f).

A1

202392740

202392740

A1

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-579611EA/042

СПОСОБ СОВМЕСТНОГО ПРОИЗВОДСТВА МЕТИЛМЕРКАПТАНА И ДИМЕТИЛДИСУЛЬФИДА ИЗ ОКСИДОВ УГЛЕРОДА

[0001] Настоящее изобретение относится к способу совместного производства метилмеркаптана и диметилдисульфида из оксидов углерода.

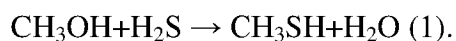
[0002] Меркаптаны представляют большой интерес с промышленной точки зрения и в настоящее время широко используются в химической промышленности, особенно в качестве исходных материалов при синтезе более сложных органических молекул. Например, метилмеркаптан (обозначаемый ниже как CH_3SH или MeSH) используют в качестве исходного материала при синтезе метионина, незаменимой аминокислоты для питания животных. Метилмеркаптан также используют при синтезе диалкилдисульфидов, особенно диметилдисульфида (обозначаемого ниже как DMDS).

[0003] Диметилдисульфид представляет большой промышленный интерес и широко используется в промышленности. Например, но без ограничения, его используют в качестве добавок для катализатора сульфуризации, особенно при гидроочистке нефтяных потоков, в качестве добавок, препятствующих образованию кокса и CO в нефтяном исходном сырье, которое подвергается паровому крекингу при производстве этилена, или в качестве средств фумигации почвы в сельском хозяйстве.

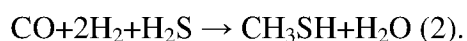
[0004] При сравнении с другими продуктами, используемыми в этих областях, например, с ди-трет-алкил-полисульфидами, DMDS имеет много преимуществ. Например, DMDS имеет высокое содержание серы (68%) и некоксующихся продуктов разложения (CH_4 , H_2S). Более того, в этих областях применения DMDS обеспечивает эксплуатационные свойства, которые обычно выше эксплуатационных характеристик других обычно применяемых промышленных продуктов, например, ди-трет-алкил-полисульфидов.

[0005] В настоящее время известно как получать метилмеркаптан различными путями синтеза.

[0006] Метилмеркаптан может быть произведен из метанола (CH_3OH) и сульфида водорода (H_2S) в соответствии с приведенной ниже реакцией (1):

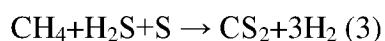


[0007] Также можно получать метилмеркаптан из монооксида углерода (CO) в соответствии с приведенной ниже реакцией (2):



[0008] В литературе описаны другие способы, которые объединяют различные реакции, такие как:

- получение CS_2 и H_2 из метана, H_2S и серы в соответствии с приведенной ниже реакцией (3):



- гидрирование CS_2 с помощью полученного выше водорода в соответствии с

приведенной ниже реакцией (4):



[0009] Стадию синтеза диметилдисульфида обычно проводят путем окисления серой в соответствии с приведенной ниже реакцией (5):



[0010] Такое окисление метилмеркаптана с помощью серы, катализируемое гомогенными или гетерогенными, органическими или минеральными основными агентами, в периодическом или непрерывном режиме, сопровождается образованием сульфида водорода, а также диметилполисульфидов, обозначаемых как MeS_xMe , с показателем серы x больше чем 2. Кроме того, эта стадия синтеза обычно требует большого избытка метилмеркаптана.

[0011] В контексте современных экологических взглядов в настоящее время есть реальная потребность в способе синтеза метилмеркаптана и диметилдисульфида, который более безопасен для окружающей среды при одновременном сохранении высоких выходов.

Краткое описание изобретения

[0012] Таким образом, одним объектом настоящего изобретения является способ совместного производства метилмеркаптана и диметилдисульфида, включающий следующие последовательные стадии:

a) взаимодействия, по меньшей мере, одного оксида углерода в присутствии сульфида водорода (H_2S) и водорода с образованием потока (M), содержащего метилмеркаптан, воду и возможно непрореагировавший сульфид водорода,

b) очистки потока (M) с получением потока (N), обращенного метилмеркаптаном, и потока, содержащего неконденсируемые соединения ($M_{\text{неконд}}$),

c) необязательной рециркуляции потока неконденсируемых соединений ($M_{\text{неконд}}$), полученного на стадии b), на стадию a),

d) выделения первой части потока (N), включающего метил-меркаптан, очищенный на стадии b),

e) окисления серой второй части потока (N) метилмеркаптана с получением потока (O), содержащего диметилдисульфид, сульфид водорода и возможно непрореагировавший метилмеркаптан,

f) очистки потока (O) для разделения, с одной стороны, обогащенного диметилдисульфида и, с другой стороны, сульфида водорода и возможно метилмеркаптана, который не прореагировал на стадии e),

g) рециркуляции сульфида водорода и возможно метил-меркаптана, извлеченных на стадии f), в поток (M), полученный со стадии a),

h) извлечения диметилдисульфида, выделенного на стадии f).

[0013] Этот способ дает возможность проводить непрерывный синтез метилмеркаптана и диметилдисульфида. Такое совместное производство продуктов позволяет снизить энергозатраты на синтез. Эта экономия энергии составляет первое

экологическое преимущество.

[0014] Способ также позволяет регулировать производство каждого продукта в зависимости от спроса. Например, синтез метилмеркаптана может быть более предпочтителен, чем синтез диметилдисульфида. Такая гибкость процесса также является преимуществом. Кроме того, в зависимости от потребности можно получать только метилмеркаптан, то есть, останавливать процесс на стадии d). Аналогичным образом при необходимости весь поток (N) может быть задействован на стадии окисления e). Такая гибкость процесса дает значительное преимущество. Это позволяет на одном и том же предприятии адаптировать производство продукции в соответствии с потребностями.

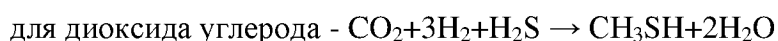
[0015] Кроме того, такое совместное производство позволяет рециркулировать примеси в конечном продукте. Метилмеркаптан, который не вступил в реакцию окисления с серой, и сульфид водорода, образующийся на стадии окисления, используют повторно для синтеза метилмеркаптана. Обычно эти примеси сжигают, что приводит к образованию оксидов серы (SO₂), которые потенциально ответственны за кислотные дожди. В настоящее время эти выбросы более недопустимы. Рециркуляция всех этих легких примесей позволяет исключить их сжигание. Стадия рециркуляции g) по изобретению, таким образом, позволяет рециркулировать сульфид водорода в закрытом объекте. Поскольку сульфид водорода является токсичным газом, закрытая рециркуляция позволяет ограничить обращение с этим газом и тем самым снизить количество несчастных случаев.

[0016]] Также было бы полезно отделять сульфид водорода от метилмеркаптана для экономичного использования этих примесей. Однако такое разделение является очень сложным, требующим установки для дистилляции, оснащенной очень высокой колонной. В результате такое разделение очень энергоемко. Следовательно, рециркуляция этих двух примесей в тот же поток (то есть не разделенный) для введения на уже существующую стадию очистки процесса синтеза является простым и очень выгодным с энергетической точки зрения решением; более того, стадия окисления серой обычно требует очень большого избытка метил-меркаптана.

[0017] Такую рециркуляцию включают в стадию очистки, которая является существенной для процесса синтеза. Таким образом, эта рециркуляция проста в исполнении и недорога с точки зрения энергопотребления. Она не требует введения дополнительной стадии в процесс синтеза.

[0018] Наконец, эти примеси, которые являются соединениями с первой стадии синтеза, реагент для сульфида водорода и продукт для метилмеркаптана, обогащают первую стадию процесса, что приводит к снижению расхода исходных материалов.

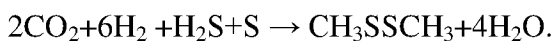
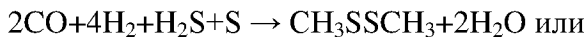
[0019] Что касается самой реакции, то заявляемый способ охватывает следующие две реакции:



и затем



[0020] Эти реакции можно упростить следующим образом, когда на первой стадии сульфид водорода используют повторно:



Краткое описание фигуры

[0021] ФИГ. 1 показывает схему установки, реализующей заявляемый способ.

Подробное описание изобретения

Другие характеристики, аспекты, объекты и преимущества настоящего изобретения станут еще более очевидными при чтении последующего описания.

[0023] Надо указать, что выражения «от... до...» и «между... и ...», используемые в данном описании, следует понимать как включающие каждую из упомянутых границ.

[0024] Способ по изобретению включает восемь вышеупомянутых последовательных стадий: стадии от а) до h). Способ может включать стадии промежуточной очистки.

Стадия а) - Реакция

[0025] На стадии а), по меньшей мере, один оксид углерода, водород и сульфид водорода вводят в реакцию предпочтительно в газообразной форме необязательно в присутствии, по меньшей мере, одного катализатора, с получением потока (М) предпочтительно в газообразной форме, содержащего метилмеркаптан, воду и возможно непрореагировавший сульфид водорода. В зависимости от степени конверсии реакции поток (М) может включать водород, непрореагировавший сульфид водорода, карбонилсульфид (COS) и возможно указанный, по меньшей мере, один непрореагировавший оксид углерода.

[0026] Для этой стадии синтеза требуется сульфид водорода. Этот сульфид водорода может быть задействован в реакции как таковой, как упомянуто в приведенном выше абзаце или как проиллюстрировано в приведенных выше схемах реакций. Также возможно получение сульфида водорода *in situ* из серы и водорода. По этому варианту реагентами реакции являются оксид(ы) углерода, сера и водород.

[0027] Оксид углерода может представлять собой монооксид углерода, диоксид углерода или их смесь.

[0028] В частности, стадию а) проводят при температуре между 200 и 500°C, предпочтительно между 200 и 400°C. В частности, стадию а) проводят при давлении между 1 и 100 бар абс., предпочтительно между 3 и 30 бар абс.

[0029] Предпочтительно на стадии а) мольное отношение (оксид углерода):S:H₂S:H₂ находится между 1:0:0,05:0,05 и 1:20:40:100. Предпочтительно это отношение находится между 1:0:0,5:1 и 1:0:10:20. Например, оно может быть равно 1:0:1:2.

[0030] Предпочтительно на стадии а) в отсутствие серы отношение CO:H₂:H₂S находится между 1:0,05:0,05 и 1:40:100. Предпочтительно это отношение находится

между 1:0,5:1 и 1:10:20. Например, оно равно 1:2:1.

[0031] Стадия а) может быть проведена на одном или нескольких каталитических слоях, которые предпочтительно неподвижны. Она может быть проведена в реакторе, содержащем одну несколько реакционных зон, причем реагент(ы) можно подавать между разными зонами. Таким образом, реагенты, предпочтительно H_2 и/или H_2S , могут быть введены по отдельности в разные каталитические слои или разные реакционные зоны.

[0032] Указанный, по меньшей мере, один катализатор, используемый на стадии а), известен и может быть, в частности, выбран из:

- катализаторов на основе молибдена и калия, нанесенных на диоксид циркония, например, K_2MoO_4/ZrO_2 , как описано в публикации WO 2019/122072. Эти катализаторы протестированы при температуре $320^\circ C$ и при давлении 10 бар с использованием отношения $CO:H_2:H_2S$, равного 1:2:1;

- катализаторы на основе молибдена и калия типа Mo-S-K и/или Mo-O-K на подложке из гидроксиапатита, например, $K_2MoS_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ или $K_2MoO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, как описано в публикации WO 2014/154885. Эти катализаторы протестированы при температуре 280° и при давлении 10 бар с использованием отношения $CO:H_2:H_2S$, равного 1:2:1;

- катализаторы, описанные в патентной заявке США 2010/0286448, состоящие из пористой подложки, такой как SiO_2 , TiO_2 , алюмосиликаты, цеолиты и углеродные нанотрубки, на которую электролитически нанесен металл. Затем на эту подложку наносят пропиткой K_2MoO_4 , а также другой оксид металла, действующие в качестве промотора;

- катализаторы на основе Mo и K (в частности, K_2MoO_4), промотированные TeO_2 и нанесенные на подложку, например, $K_2MoO_4/TeO_2/SiO_2$, описанный в публикации США 2010/094059. Катализатор $K_2MoO_4/TeO_2/SiO_2$ протестирован при температуре $300^\circ C$ и при давлении 2 бар, при соотношении $CO:H_2:H_2S$, равном 1:1:2, и часовой объемной скорости 2000 час^{-1} ;

- в международной патентной заявке WO 2005/040082 описано несколько катализаторов и, в частности, катализатор, содержащий активный компонент на основе Mo-O-K, активный промотор и необязательно носитель. Представлены катализаторы $K_2MoO_4/Fe_2O_3/NiO$ или $K_2MoO_4/CoO/CeO_2/SiO_2$, каждый из которых нанесен на диоксид кремния. Эти катализаторы протестированы при температуре 320° и при давлении 7 бар, при соотношении $CO:H_2:H_2S$, равном 1:1:2, и часовой объемной скорости 3000 час^{-1} .

Стадия b) - Очистка

[0033] Проводят, по меньшей мере, одну стадию очистки указанного потока (M) с получением потока (N), обогащенного метилмеркаптаном, и потока ($M_{\text{неконд}}$), содержащего неконденсируемые соединения. Предпочтительно указанная стадия очистки позволяет отделить H_2S от потока (M).

[0034] Стадия очистки b) может включать одну или несколько стадий конденсации, за которыми необязательно следуют одна или несколько стадий декантации, за которыми

необязательно следуют одна или несколько стадий дистилляции. Предпочтительно указанная стадия очистки b) включает, по меньшей мере, одну стадию конденсации (в частности, как описано ниже) и необязательно стадию дистилляции (в частности, как описано ниже).

Конденсация

[0035] Предпочтительно поток (M) конденсируют.

[0036] Для этой операции может быть использован любой тип конденсатора, например, трубчатый или пластинчатый теплообменники. Предпочтительно конденсатор имеет разделенные текучие среды, то есть, отсутствует контакт между газами, подлежащими конденсации, и текучей средой хладагента. Текучая среда хладагента может быть жидкой или газообразной, такой как воздух, вода, гликоли, рассол, аммиак, фреон или масла.

[0037] Температура конденсации может находиться между 20 и 70°C, предпочтительно между 30 и 60°C. Давление может находиться между 1 и 100 бар абс. Цель состоит в том, чтобы сконденсировать максимальное количество метилмеркаптана и воды относительно неконденсируемых соединений, что будет обеспечивать легкое разделение жидкой и газообразной фаз.

[0038] Термин «неконденсируемые соединения» означает соединения, которые остаются в газообразной форме при температурах и давлениях указанного способа производства, особенно после стадии конденсации. Неконденсируемые соединения, которые следует упомянуть, включают непрореагировавший(е) оксид(ы) углерода, то есть, монооксид углерода и/или диоксид углерода, водород, непрореагировавший сульфид водорода, возможно карбонилсульфид (COS) и любое другое неконденсируемое инертное соединение, полученное или введенное при проведении указанного процесса. Преимущественно «неконденсируемые соединения» означают непрореагировавший(е) оксид(ы) углерода, непрореагировавший водород, непрореагировавший сульфид водорода и возможно карбонилсульфид (COS).

[0039] Неконденсируемые соединения отделяют с получением потока $M_{\text{неконд}}$. Конденсированный поток ($M_{\text{конд}}$) затем подвергают последующей(им) стадии(ям) очистки.

Отделение воды

[0040] Стадия отделения воды может быть выполнена с помощью любой обычной технологии, например, путем декантации. Предпочтительно поток ($M_{\text{конд}}$) находится в жидкой форме. Таким образом, от потока ($M_{\text{конд}}$) предпочтительно путем декантации отделяют следующее:

- органическую фазу ($M_{\text{орг}}$), содержащую метилмеркаптан и возможно остаточную воду; и

- водную фазу ($M_{\text{водн}}$).

[0041] Например, на стадии отделения воды водная фаза ($M_{\text{водн}}$) содержит, по меньшей мере, 50% масс., предпочтительно, по меньшей мере, 70%, более предпочтительно, по меньшей мере, 90% масс. воды относительно общей массы воды,

присутствующей в потоке (M).

Дистилляция H_2S

[0042] Органическая фаза ($M_{орг}$), содержащая метилмеркаптан, также может быть подвергнута стадии дистилляции, чтобы удалить следы сульфида водорода, который все еще может присутствовать в этом потоке.

[0043] Во время дистилляции давление может находиться между 0,05 и 40 бар абс., предпочтительно между 1 и 25 бар абс., и/или температура может находиться между -60 и 60°C , предпочтительно между 10 и 50°C , в верхней части колонны; и между 20 и 200°C , предпочтительно между 20 и 100°C , в нижней части колонны.

[0044] В зависимости от стадий очистки на стадии b) поток (N) может представлять собой поток ($M_{конд}$), поток ($M_{орг}$) или поток метилмеркаптана, полученный на упомянутой выше стадии дистилляции.

Дополнительная стадия сушки потока (N)

[0045] Поток (N) может быть высушен на молекулярных ситах, на $MgSO_4$, с помощью H_2SO_4 , на $CaCl_2$ или путем азеотропной дистилляции.

[0046] Поток, выделенный по завершению стадии b), обозначают (N).

[0047] В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления стадия очистки b) включает одну или несколько стадий конденсации, за которыми следуют одна или несколько стадий декантации и необязательно одна или несколько стадий дистилляции.

[0048] В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления стадия очистки b) включает стадию конденсации, за которой следует стадия декантации и необязательно стадия дистилляции.

Стадия c) - Необязательная рециркуляция

[0049] Поток $M_{неконд}$ в газообразной форме, выделенный при проведении стадии очистки b) и который может содержать непрореагировавшие монооксид углерода и/или диоксид углерода, непрореагировавший сульфид водорода, любой непрореагировавший водород и карбонилсульфид, который может присутствовать, может быть рециркулирован перед стадией a), чтобы снова подвергаться этой реакции. Может быть обеспечена продувка для регулирования количества потока, подлежащего рециркуляции.

[0050] Стадия d) - Выделение метилмеркаптана

[0051] Способ по изобретению далее включает стадию извлечения метилмеркаптана. Часть потока (N), обозначенную (N1), извлекают для необязательного задействования в другом процессе. Вторую часть потока (N), обозначенную (N2), саму по себе задействуют на следующей стадии способа по изобретению, на стадии e).

Стадия e) - Окисление

[0052] На стадии e) часть метилмеркаптана (N2), полученного по завершении стадии d), вводят в реакцию путем окисления серой с получением потока (O), содержащего диметилдисульфид, сульфид водорода, возможно непрореагировавший метилмеркаптан и возможно диметилполисульфиды.

[0053] Эта стадия описана, например, в патентной заявке EP 0976726. Например, стадия e) может быть проведена при повышенной температуре и под давлением, например, при температуре между 20 и 200°C, предпочтительно между 20 и 100°C, и при давлении между 2 и 30 бар абс., предпочтительно между 2 и 15 бар абс., как правило, например, приблизительно при 70°C, приблизительно при 6 бар в случае окисления серой метилмеркаптана.

[0054] Реакцию окисления e) проводят в реакторе, который может содержать катализатор. Предпочтительно используют основной катализатор. Основной катализатор может быть гомогенным, двухфазным или гетерогенным (твердым). Когда катализатор гомогенный, то есть, растворим в меркаптани, предпочтительны амины, амидины и гуанидины. Когда основной катализатор образует двухфазную водную фазу, предпочтительны все водорастворимые основания, такие как гидроксид натрия, гидроксид калия и гидроксиды щелочных металлов, щелочноземельных металлов или аммония. Когда предусмотренное основание является твердым, может быть использовано любое твердое вещество, имеющее основную природу, например, MgO, CaO, оксид алюминия или любой другой носитель (диоксид кремния, диоксиды циркония, оксиды титана, гидроталькиты, гидроксиапатиты и др.), необязательно легированное оксидами щелочного металла или щелочноземельного металла, или необязательно легированные цеолиты. Предпочтительно гетерогенные основные катализаторы представляют собой основные ионообменные смолы; более предпочтительно гетерогенным катализатором является смола Amberlyst® A21 от компании DuPont.

[0055] Мольное отношение метилмеркаптан/сера на стадии окисления e) может находиться между 0,1 и 100, предпочтительно между 1 и 50 и более предпочтительно между 1 и 20.

[0056] Эта стадия окисления может обеспечивать получение газового потока (O12), содержащего сульфид водорода и возможно непрореагировавший метилмеркаптан, и жидкого потока (O11), содержащего диметилдисульфид и возможно остаточные диметилполисульфиды.

Дополнительная стадия дегазации

[0057] Поток (O) или жидкий поток (O11) затем могут быть обработаны в дегазаторе, чтобы удалить из жидкого потока остаточные газы, такие как сульфид водорода или метилмеркаптан, которые могут присутствовать, с получением потока (O22). Дегазированный жидкий поток обозначают (O21).

Дополнительная стадия ретроградации полисульфидов

[0075] Жидкий поток (O21), полученный с предыдущей дополнительной стадией дегазации, или поток (O11), полученный со стадии окисления, могут подвергаться стадии ретроградации полисульфидов с высоким показателем серы до полисульфидов с низким показателем серы, и в идеале до дисульфидов, чтобы превратить остаточные полисульфиды в диметилдисульфид. Реактор, используемый для стадии ретроградации, известен как финишер. Он включает входное отверстие для метилмеркаптана, вводимого в

избытке, чтобы повысить реакцию преобразования. Эта завершающая стадия дает возможность получить газовый поток (O32), содержащий сульфид водорода и возможно непрореагировавший метилмеркаптан, и жидкий поток (O31), содержащий диметилдисульфид.

Дополнительная стадия дегазации

[0059] Жидкий поток (O31) может подвергаться дополнительной стадии дегазации. Жидкий поток (O31) может быть обработан в дегазаторе для удаления остаточных газов, таких как сульфид водорода и возможно непрореагировавший метилмеркаптан, с получением потока (O42). Дегазированный жидкий поток обозначают (O41).

Стадия f) - Очистка

[0060] Способ в соответствии с изобретением включает, по меньшей мере, одну стадию очистки жидкого потока, полученного со стадии окисления e). Этот жидкий поток может представлять собой поток (O), полученный непосредственно от реакции окисления e), или потоки (O11), (O21), (O31) или (O41), в зависимости от присутствия дополнительных стадий дегазации или ретроградации. Эта стадия дает возможность разделения, с одной стороны, обогащенного диметилдисульфида и, с другой стороны, сульфида водорода и возможно метилмеркаптана, который не прореагировал на стадии e). Такая стадия, в частности, позволяет разделять:

- обогащенный диметилдисульфид,
- сульфид водорода возможно с непрореагировавшим метил-меркаптаном, и
- примеси, такие как тяжелые продукты, летучие соединения, гидрометилдисульфид или меркаптометилметилсульфид.

[0061] Стадия очистки f) может включать последовательность стадий дистилляции для выделения диметилдисульфида. В частности, указанная стадия очистки f) может включать одну или несколько стадий дистилляции и необязательно одну или несколько стадий основного катализа.

[0062] По первому варианту осуществления стадия очистки f) может быть проведена с помощью любой обычной технологии и, например, на стадиях f1)-f4), описанных ниже. В частности, указанная стадия очистки соответствует стадии f1) или f6), как описано ниже.

Стадия f1) - Удаление образованного H₂S

[0063] Стадия очистки f1) предпочтительно путем дистилляции дает:

- газовый поток (P12), содержащий сульфид водорода и возможно непрореагировавший метилмеркаптан; и
- жидкий поток (P11), преимущественно содержащий диметил-дисульфид.

[0064] При дистилляции давление может находиться между 0,05 и 15 бар абс., предпочтительно между 1 и 10 бар абс. Температура в нижней части колонны может находиться между 50 и 300°C, предпочтительно между 50 и 200°C. В верхней части колонны температура может находиться между 30 и 200°C, предпочтительно между 30 и 120°C.

Стадия f2) - Удаление тяжелых продуктов

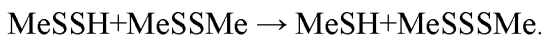
[0065] Затем может быть выполнена вторая дистилляция потока (P11) так, чтобы получить:

- поток (P22), составляющий головную погон колонны и преимущественно содержащий диметилдисульфид и остаточные следы летучих примесей; и
- поток (P21), составляющий хвостовой погон колонны и содержащий смесь тяжелых примесей.

[0066] Поток тяжелых примесей дистилляции (P21) может быть рециркулирован на стадию синтеза диметилдисульфида, особенно на стадию e) или f1), как определено выше. Можно оборудовать рециркуляционный трубопровод продувкой, чтобы исключить накопление примесей в процессе.

Стадия f3) - Удаление гидрометилдисульфида с помощью основной реакции

[0067] Поток, полученный со стадии e), или поток (P11), и/или поток (P22) могут быть введены в реакцию в реакторе, содержащем основной катализатор, для превращения гидрометил-дисульфидов в диметилтрисульфид по следующей реакции:



[0068] Основной катализатор может представлять собой любой тип, известный специалисту в данной области техники. Указанный основной катализатор предпочтительно является гетерогенным относительно реакционной среды, чтобы облегчить последующее отделение. Таким образом, основной катализатор может быть выбран, например, из анионообменных смол, таких как Amberlyst® A21 от компании DuPont, основных катализаторов в форме свободного амина, оксидов алюминия, легированных оксидом натрия и/или оксидом калия, оксида магния (MgO) и основных цеолитов. Также можно использовать катализаторы, перечисленные выше для реакции окисления e). Предпочтительно основной катализатор представляет собой анионообменную смолу.

Стадия f4 - Удаление следов летучих соединений:

[0069] В заключение может быть проведена третья дистилляция потока, полученного со стадии f3), чтобы получить:

- поток (P31) в верхней части колонны, содержащий следы метилмеркаптана, который может быть образован на стадии f3), и
- поток (P32), составляющий хвостовой погон колонны и содержащий диметилдисульфид.

[0070] По второму варианту осуществления стадия очистки f) может быть проведена на стадиях f5) и f6), как описано ниже.

Стадия f5 - Удаление следов нежелательных примесей с помощью основной реакции

Жидкий поток (O), полученный непосредственно в результате реакции окисления e), или потоки (O11), (O21), (O31) или (O41) в зависимости от наличия дополнительных стадий дегазации или ретроградации, могут быть подвергнуты реакции основного

катализа. Таким образом, эти потоки могут поступать в реактор, содержащий основной катализатор, для удаления нежелательных примесей.

Используемый катализатор может представлять собой катализатор, описанный для стадии f3), представленной выше.

Стадия f6 - Удаление следов летучих соединений и тяжелых примесей

[0071] Затем может быть проведена дистилляция потока, полученного со стадии f5), чтобы получить:

- поток в верхней части колонны, содержащий сульфид водорода и следы метилмеркаптана,
- поток, выведенный в боковом положении, содержащий диметилдисульфид, и
- поток, составляющий хвостовой погон колонны и содержащий смесь тяжелых примесей.

[0072] Колонна дистилляции, используемая для проведения этой стадии, может представлять собой колонну с боковым отводом или разделительную колонну.

[0073] При использовании разделительной колонны условия в колонне могут быть следующими. Температура головного погона колонны может находиться между 0 и 150°C, предпочтительно между 10 и 100°C. Температура середины колонны может находиться между 30 и 200°C, предпочтительно между 50 и 150°C. Температура хвостового погона колонны может находиться между 50 и 250°C, предпочтительно между 80 и 180°C. Давление внутри колонны может составлять между 0,05 и 30 бар абс., предпочтительно между 0,1 и 5 бар абс. Флегмовое число, определяемое как массовое соотношение между жидкостью, повторно вводимой в верхнюю часть колонны, к дистилляту, содержащему жидкие примеси в верхней части колонны, составляет от 0 (нет орошения) до 100, предпочтительно от 0 до 10.

[0074] В соответствии с третьим вариантом осуществления колонну дистилляции можно включать перед стадиями f5) и f6), чтобы удалять летучие примеси перед стадией основного катализа.

Стадия рециркуляции g)

[0075] Стадия рециркуляции g) приводит к рециркуляции потока перед стадией очистки b), на которой, в частности, удаляют сульфид водорода из потока (M), подлежащего очистке, предпочтительно путем конденсации, после чего необязательно следует декантации и/или дистилляции.

[0076] Сульфид водорода и возможно метилмеркаптан, выделенные во время этих стадий e) и/или f) и необязательно на дополнительных стадиях, рециркулируют в поток (M), полученный со стадии a), то есть, его вводят в поток (M) с тем, чтобы подвергнуть стадии очистки b). Например, он может быть введен перед стадией конденсации или перед стадией разделения или перед стадией дистилляции, предпочтительно перед стадией конденсации. Таким образом, потоки (O12), (O22), (O32), (O42), (P12) и (P31) могут быть объединены в один поток и повторно введены в поток (M).

[0077] Часть потока или весь поток могут быть повторно введены в поток (M).

Когда повторно вводят часть потока, рециркульный трубопровод включает продувку, чтобы регулировать пропорции рециркулированного потока. Предпочтительно весь поток сульфида водорода и возможно метилмеркаптана, который не прореагировал на стадии f), рециркулируют в поток (M), полученный со стадии a).

Стадия выделения h)

[0078] В конечном итоге выделяют диметилдисульфид.

[0079] Фигура 1

[0080] ФИГ. 1 представлен вариант осуществления стадий a)-h) способа по изобретению.

[0081] Реакционную стадию a) проводят в реакторе А с использованием, по меньшей мере, одного оксида углерода, сульфид водорода и водорода.

[0082] Поток оксида(ов) углерода, сульфида водорода и водорода поступает в реактор А через трубопровод 1. Поток М, покидающий реактор А через трубопровод 3, содержит метилмеркаптан, воду, непрореагировавший сульфид водорода, непрореагировавший(е) оксид(ы) углерода, непрореагировавший водород и возможно побочные продукты на основе серы.

[0083] Стадию очистки b) проводят в устройстве В, таком как сепаратор. Поток неконденсируемых соединений $M_{\text{неконд}}$, например, непрореагировавшего(их) оксида(ов) углерода, то есть, монооксида углерода и/или диоксида углерода, водорода, непрореагировавшего сульфида водорода, возможно карбонилсульфида (COS) и любого другого неконденсируемого инертного соединения, полученного или введенного во время указанного процесса, разделяют и удаляют через трубопровод 4, водный поток $M_{\text{водн}}$ удаляют через трубопровод 6, а поток N, содержащий метилмеркаптан и возможно побочные продукта на основе серы, покидает устройство В через трубопровод 5.

[0084] Трубопровод 4 соединен с реактором А. Трубопровод 4 может включать продувку.

[0085] Трубопровод 5 поделен на трубопровод 7 и трубопровод 8. Трубопровод 8 позволяет извлекать метилмеркаптан (стадия d) способа), а трубопровод 7 подает остаток потока N в реактор D.

[0086] Стадию окисления e) проводят в реакторе D. Серу вводят в реактор D через трубопровод 9. Поток O, покидающий реактор D через трубопровод 10, содержит диметилдисульфид, сульфид водорода, непрореагировавший метилмеркаптан и возможно побочные продукты на основе серы.

[0087] Стадию очистки f) проводят в устройстве E, таком как дистилляционная колонна. Поток сульфида водорода и непрореагировавшего метилмеркаптана выводят из верхней части колонны через трубопровод 11, а хвостовой погон колонны рециркулируют через трубопровод 13 в реактор D. Трубопроводы 11 и 13 могут включать продувку. Средний погон колонны, содержащий диметилдисульфид, извлекают через трубопровод 12.

[0088] Трубопровод 11 обеспечивает рециркуляцию головного погона колонны,

содержащего сульфид водорода и непрореагировавший метилмеркаптан, в трубопровод 3, переносящий поток М в устройство очистки В.

Следующие примеры иллюстрируют настоящее изобретение, но ни коим образом не ограничивают его.

Примеры

[0089] *Удаление отходов на основе серы*

[0090] Сравнивают две установки по производству DMDS и MeSH. Одна установка не включает стадию г) рециркуляции потоков после стадии а). Другая установка представляет собой установку по изобретению и включает стадию рециркуляции г). Производят 50000 т/год MeSH и 50000 т/год DMDS, то есть, для каждого из двух продуктов производительность составляет 151,5 т/день (из расчета на 330 дней/год), или 6,3 т/час (из расчета на 24 час/день). При таких условиях поток 11 на ФИГ. 1 содержит 2,2 т/час H₂S и 2,3 т/час MeSH.

Таблица 1

	Эмиссия SO ₂ (т/час)	Общая потеря выхода MeSH на двух установках (%)
Установка для производства 50000 тонн/год MeSH и 50000 тонн/год DMDS без рецикла (сравнительная - сжигание потока 11)	7,3	18,3%
Установка для совместного производства 50000 тонн/год MeSH и 50000 тонн/год DMDS с рециклом (по изобретению - рециркуляция потока 11)	Незначительная	Незначительная

[0091] Сравнение показывает два преимущества способа по изобретению. Первое преимущество состоит в том, что исключено сжигание продуктов на основе серы, а также высвобождение оксида серы в окружающую среду, способствующее загрязнению атмосферы. Второе преимущество состоит в увеличении выхода при производстве MeSH.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ совместного производства метилмеркаптана и диметилдисульфида, включающий следующие последовательные стадии:

а) взаимодействия, по меньшей мере, одного оксида углерода в присутствии сульфида водорода (H_2S) и водорода с получением потока (M), содержащего метилмеркаптан, воду и возможно непрореагировавший сульфид водорода,

б) очистки потока (M) с получением потока(N), обращенного метилмеркаптаном, и потока, содержащего неконденсируемые соединения ($M_{\text{неконд}}$),

с) необязательной рециркуляции потока неконденсируемых соединений ($M_{\text{неконд}}$), полученного на стадии б), на стадию а),

д) выделения первой части потока (N), включающего метил-меркаптан, очищенный на стадии б),

е) окисления серой второй части потока (N) метилмеркаптана с получением потока (O), содержащего диметилдисульфид, сульфид водорода и возможно непрореагировавший метилмеркаптан,

ф) очистки потока (O) для разделения, с одной стороны, обогащенного диметилдисульфида и, с другой стороны, сульфида водорода и возможно метилмеркаптана, который не прореагировал на стадии е),

г) рециркуляции сульфида водорода и возможно метил-меркаптана, извлеченных на стадии ф), в поток (M), полученный со стадии а),

h) выделения диметилдисульфида, извлеченного на стадии ф).

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что стадия рециркуляции г) приводит к рециркулированному потоку перед стадией очистки б), на которой удаляют сульфид водорода из потока (M), подлежащего очистке, предпочтительно путем конденсации, после чего необязательно следует декантация и/или дистилляция.

3. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что весь поток, включающий сульфид водорода и возможно метилмеркаптан, который не прореагировал на стадии е), рециркулируют в поток (M), полученный со стадии а).

4. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что на стадии а) оксид углерода представляет собой монооксид углерода, диоксид углерода или их смесь.

5. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что на стадии а) сульфид водорода получают *in situ* путем добавления серы и водорода.

6. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что мольное отношение (оксид углерода): $S:H_2S:H_2$ находится между 1:0:0,05:0,05 и 1:20:40:100, предпочтительно между 1:0:0,5:1 и 1:0:10:20, или в отсутствие серы мольное отношение $CO:H_2:H_2S$ находится между 1:0,05:0,05 и 1:40:100, предпочтительно между 1:0,5:1 и 1:10:20.

7. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что температура реакции на стадии а) находится между 200 и 500°C, предпочтительно между 200 и 400°C, давление находится между 1 и 100 бар абс., предпочтительно между 3 и 30 бар абс.,

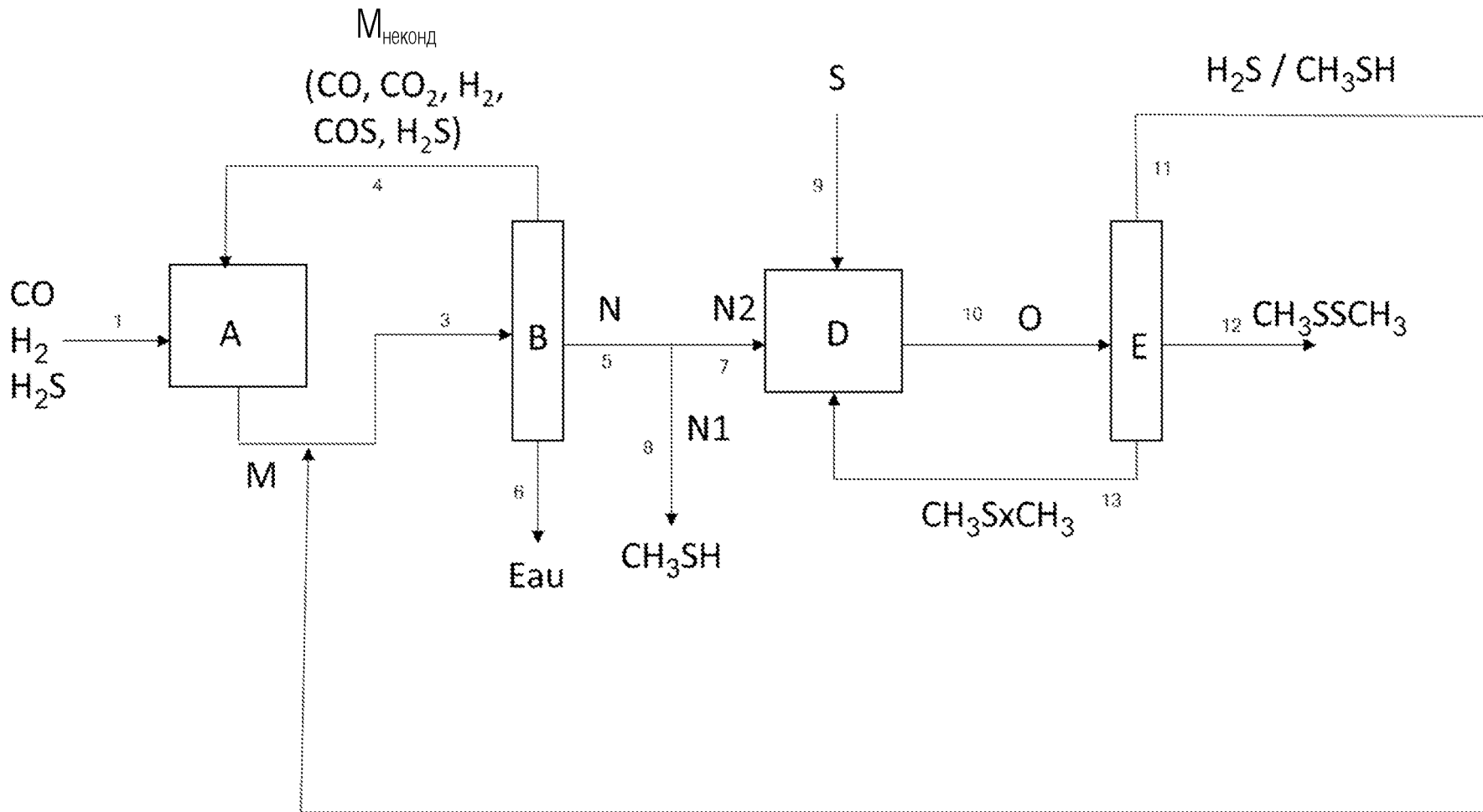
реакцию на стадии а) проводят в присутствии катализатора, выбираемого из катализаторов на основе молибдена и калия типа Mo-S-K и/или Mo-O-K на подложке, такой как оксиды алюминия, оксиды кремния, цеолиты, алюмосиликаты, активные угли, оксиды циркония, TiO_2 или гидроксипатиты.

8. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что мольное отношение метилмеркаптан:сера на стадии окисления е) находится между 0,1 и 100, предпочтительно между 1 и 50, даже более предпочтительно между 1 и 20.

9. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что температура реакции на стадии окисления е) находится между 20 и 200°C, давление находится между 2 и 30 бар абс., реакцию стадии окисления е) проводят в присутствии основного катализатора, выбираемого из гомогенных, двухфазных или гетерогенных катализаторов; предпочтительно катализатор представляет собой гетерогенный основной катализатор; более предпочтительно катализатор представляет собой основную ионообменную смолу.

10. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что стадия очистки б) включает одну или несколько конденсаций, после чего следует одна или несколько декантаций и необязательно одна или несколько дистилляций.

11. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что стадия очистки f) включает одна или несколько стадий дистилляции и необязательно одну или несколько стадий основного катализа.



1/1

ФИГ. 1