

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **047798**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

- |                                       |               |                              |
|---------------------------------------|---------------|------------------------------|
| (45) Дата публикации и выдачи патента | (51) Int. Cl. | <i>C07C 319/08</i> (2006.01) |
| <b>2024.09.11</b>                     |               | <i>C07C 319/28</i> (2006.01) |
| (21) Номер заявки                     |               | <i>C07C 319/24</i> (2006.01) |
| <b>202392739</b>                      |               | <i>C07C 321/04</i> (2006.01) |
| (22) Дата подачи заявки               |               | <i>C07C 321/14</i> (2006.01) |
| <b>2022.05.10</b>                     |               |                              |

---

**(54) СПОСОБ СОВМЕСТНОГО ПРОИЗВОДСТВА АЛКИЛМЕРКАПТАНА И ДИАЛКИЛДИСУЛЬФИДА ИЗ СПИРТА**


---

- |   |                           |
|---|---------------------------|
| (31) <b>FR2104977</b>   | (56) <b>FR-A1-2935142</b> |
| (32) <b>2021.05.11</b>  | <b>EP-A2-0171092</b>      |
| (33) <b>FR</b>  | <b>WO-A1-2016001554</b>   |
| (43) <b>2024.01.31</b>  | <b>WO-A1-2016001553</b>   |
| (86) <b>PCT/FR2022/050888</b>   |                           |
| (87) <b>WO 2022/238650 2022.11.17</b>   |                           |
| (71)(73) Заявитель и патентовладелец:<br><b>АРКЕМА ФРАНС (FR)</b>               |                           |
| (72) Изобретатель:<br><b>Фреми Жорж, Раймон Жан-Мишель,<br/>Ламан Эрик (FR)</b> |                           |
| (74) Представитель:<br><b>Медведев В.Н. (RU)</b>                                |                           |

- (57) Изобретение относится к способу совместного производства алкилмеркаптана и диалкилдисульфида, включающему следующие последовательные стадии: а) взаимодействие C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-спирта в присутствии сульфида водорода (H<sub>2</sub>S) с образованием потока (M), содержащего алкилмеркаптан, воду и, возможно, непрореагировавший сульфид водорода, б) очистка потока (M) с получением потока (N), обогащенного алкилмеркаптаном, в) выделение первой части потока (N), включающего алкил-меркаптан, очищенный на стадии б), d) окисление серой второй части потока (N) алкилмеркаптана с получением потока (O), содержащего диалкилдисульфид, сульфид водорода и, возможно, непрореагировавший алкилмеркаптан, e) очистка потока (O) для разделения, с одной стороны, обогащенного диалкилдисульфида и, с другой стороны, сульфида водорода и, возможно, алкилмеркаптана, который не прореагировал на стадии d), f) рециркуляция сульфида водорода и, возможно, алкил-меркаптана, выделенного на стадии e), в поток (M), полученный со стадии а), g) извлечение диалкилдисульфида, выделенного на стадии e).

**B1****047798****047798****B1**

Настоящее изобретение относится к способу совместного производства алкилмеркаптана и диалкилдисульфида из спирта.

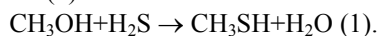
Меркаптаны представляют большой интерес с промышленной точки зрения и в настоящее время широко используются в химической промышленности, особенно в качестве исходных материалов при синтезе более сложных органических молекул. Например, метилмеркаптан (обозначаемый ниже как  $\text{CH}_3\text{SH}$  или  $\text{MeSH}$ ) используют в качестве исходного материала при синтезе метионина, незаменимой аминокислоты для питания животных. Метилмеркаптан также используют при синтезе диалкилдисульфидов, особенно диметилдисульфида (обозначаемого ниже как  $\text{DMDS}$ ).

Диалкилдисульфиды, и особенно диметилдисульфид, сами по себе представляют большой промышленный интерес и широко используются в промышленности. Например, но без ограничения, их используют в качестве добавок для катализатора сульфуризации, особенно при гидроочистке нефтяных потоков, в качестве добавок, препятствующих образованию кокса и  $\text{CO}$  в нефтяном исходном сырье, которое подвергается паровому крекингу при производстве этилена, или в качестве средств фумигации почвы в сельском хозяйстве.

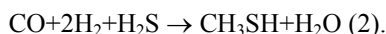
При сравнении с другими продуктами, используемыми в этих областях, например, с ди-трет-алкилполисульфидами, органические дисульфиды и, в частности,  $\text{DMDS}$ , имеют много преимуществ. Например,  $\text{DMDS}$  имеет высокое содержание серы (68%) и некоксующихся продуктов разложения ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ). Более того, в этих областях применения  $\text{DMDS}$  обеспечивает эксплуатационные свойства, которые обычно выше эксплуатационных характеристик других обычно применяемых промышленных продуктов, например, ди-трет-алкилполисульфидов.

В настоящее время известно как получать метилмеркаптан различными путями синтеза.

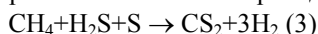
Метилмеркаптан может быть произведен из метанола ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) и сульфида водорода ( $\text{H}_2\text{S}$ ) в соответствии с приведенной ниже реакцией (1):



Также можно получать метилмеркаптан из монооксида углерода ( $\text{CO}$ ) в соответствии с приведенной ниже реакцией (2):



В литературе описаны другие способы, которые объединяют различные реакции, такие как: получение  $\text{CS}_2$  и  $\text{H}_2$  из метана и серы в соответствии с приведенной ниже реакцией (3):



гидрирование  $\text{CS}_2$  с помощью полученного выше водорода в соответствии с приведенной ниже реакцией (4):



Диметилдисульфид обычно синтезируют путем окисления серой в соответствии с приведенной ниже реакцией (5):



Такое окисление алкилмеркаптанов с помощью серы, катализируемое гомогенными или гетерогенными, органическими или минеральными основными агентами, в периодическом или непрерывном режиме, сопровождается образованием сульфида водорода, а также диалкилполисульфидов, обозначаемых как  $\text{RS}_x\text{R}$ , с показателем серы  $x$  больше чем 2 (например, диметилполисульфидов  $\text{CH}_3\text{S}_x\text{CH}_3$  в случае синтеза  $\text{DMDS}$ ). Кроме того, эта стадия синтеза обычно требует большого избытка метилмеркаптана.

В контексте современных экологических взглядов в настоящее время есть реальная потребность в способе синтеза алкилмеркаптанов и диалкилдисульфидов, который более безопасен для окружающей среды при одновременном сохранении высоких выходов.

#### Краткое описание изобретения

Таким образом, одним объектом настоящего изобретения является способ совместного производства алкилмеркаптана и диалкилдисульфида, включающий следующие последовательные стадии:

- a) взаимодействие  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -спирта в присутствии сульфида водорода ( $\text{H}_2\text{S}$ ) с образованием потока (M), содержащего алкил-меркаптан, воду и, возможно, непрореагировавший сульфид водорода,
- b) очистка потока (M) с получением потока (N), обогащенного алкилмеркаптаном,
- c) выделение первой части потока (N), включающего алкил-меркаптан, очищенный на стадии b),
- d) окисление серой второй части потока (N) алкилмеркаптана с получением потока (O), содержащего диалкилдисульфид, сульфид водорода и, возможно, непрореагировавший алкилмеркаптан,
- e) очистка потока (O) для разделения, с одной стороны, обогащенного диалкилдисульфида и, с другой стороны, сульфида водорода и, возможно, алкилмеркаптана, который не прореагировал на стадии d),
- f) рециркуляция сульфида водорода и, возможно, алкил-меркаптана, выделенного на стадии e), в поток (M), полученный со стадии a),
- g) извлечение диалкилдисульфида, выделенного на стадии e).

Этот способ дает возможность проводить непрерывный синтез алкилмеркаптана и диалкилдисульфида. Такое совместное производство продуктов позволяет снизить энергозатраты на синтез. Эта экономия энергии составляет первое экологическое преимущество.

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

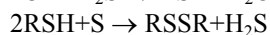
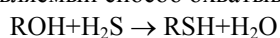
Кроме того, такое совместное производство позволяет рециркулировать примеси в конечном продукте. Алкилмеркаптан, который не вступил в реакцию окисления с серой, и сульфид водорода, образующийся на стадии окисления, используют повторно для синтеза алкилмеркаптана. Обычно эти примеси сжигают, что приводит к образованию оксидов серы (SO<sub>2</sub>), которые потенциально ответственны за кислотные дожди. В настоящее время эти выбросы более недопустимы. Рециркуляция всех этих легких примесей позволяет исключить их сжигание. Стадия рециркуляции f) 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.

Также было бы полезно отделять сульфид водорода от алкилмеркаптана 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 алкил-меркаптана.

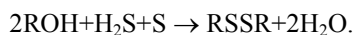
Такую рециркуляцию включают в стадию очистки, которая является существенной для процесса синтеза. Таким образом, эта рециркуляция проста в исполнении и недорога с точки зрения энергопотребления. Она не требует введения дополнительной стадии в процесс синтеза.

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

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



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



#### **Краткое описание фигуры**

Чертеж 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.

Надо указать, что выражения "от... до..." и "между... и ...", используемые в данном описании, следует понимать как включающие каждую из упомянутых границ.

Способ по изобретению включает семь вышеупомянутых последовательных стадий: стадии от а) до г). Способ может включать стадии промежуточной очистки.

Стадия а) Реакция.

На стадии а) C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-спирт вводят в реакцию с сульфидом водорода с образованием потока (M), содержащего C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил-меркаптан, воду, возможно, непрореагировавший сульфид водорода и, возможно, побочные продукты на основе серы.

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Спирт в соответствии с изобретением выбирают из метанола, этанола, n-пропанола, изопропанола, n-бутанола, втор-бутанола и трет-бутанола. Предпочтительно спирт представляет собой метанол, этанол, n-пропанол или n-бутанол, предпочтительно метанол.

Спирт и сульфид водорода могут быть введены в реактор по отдельности. Также, возможно, приготовление смеси из этих реагентов.

Перед проведением стадии а) газовый поток сульфида водорода и спиртовых реагентов может быть приготовлен следующим образом. Жидкий спирт впрыскивают в газообразный сульфид водорода. Такое впрыскивание обеспечивает частичное или полное испарение спирта. Смесь сульфида водорода и спирта затем может быть полностью испарена, если это необходимо, чтобы получить полностью газообразный поток.

Таким образом, в реактор вводят газообразный поток смеси сульфида водорода и спирта, предпочтительно приготовленный как описано выше. Также в реактор можно вводить спирт и сульфид водорода каждый в газообразной форме.

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

Температура реакции может находиться между 200 и 500°C, предпочтительно между 200 и 400°C. Предпочтительно температура реакции находится между 200 и 360°C. При температуре выше этой катализатор может быть физически поврежден (особенно в результате спекания и коксования).

Давление может находиться между 1 и 40 бар абс.

Мольное отношение (сульфид водорода)/спирт может находиться между 0,1 и 100, предпочтительно между 1 и 50 и даже более предпочтительно между 1 и 20. Предпочтительно сульфид водорода находится в избытке относительно спирта.

Реактор может содержать катализатор для реакции образования алкилмеркаптана, предпочтительно в газовой фазе. Из катализаторов, которые могут быть использованы, следует упомянуть:

катализаторы на основе оксида алюминия;

диоксид тория  $\text{ThO}_2$ , предпочтительно нанесенный на силикатную подложку;

катализаторы на основе сульфида кадмия, предпочтительно на подложке из оксида алюминия;

катализаторы на основе следующих оксидов:  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  рутил (R) и анатаз (A),  $\text{CeO}_2$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;

катализаторы на основе оксидов металлов, предпочтительно легированных щелочными металлами (Li, Na, K, Rb, Cs) и необязательно нанесенных на  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ;

катализаторы на основе карбонатов щелочных металлов;

катализаторы на основе солей щелочных металлов с некоторыми кислотами переходных металлов (Cr, Mo, W, Ni), нанесенные пропиткой на  $\gamma$ -оксид алюминия или другие оксиды металлов;

вольфрамат калия на оксиде алюминия  $\text{K}_2\text{WO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Предпочтительно катализаторами являются оксиды щелочных металлов, нанесенные пропиткой на оксид алюминия, и даже более предпочтительно оксид натрия или калия на гамма-оксиде алюминия.

В результате получают поток (M), содержащий алкил-меркаптан, воду, возможно, непрореагировавший сульфид водорода и побочные продукты на основе серы.

Дополнительная стадия конденсации.

Способ по изобретению может включать, по меньшей мере, одну стадию конденсации потока (M).

Поток (M), полученный со стадии a), может быть конденсирован с помощью любой обычной методики, предпочтительно с использованием одного или нескольких конденсаторов или экономайзеров. Предпочтительно поток (M) конденсируют при температуре между 20 и 70°C, например, между 30 и 60°C.

Стадия b) Очистка.

Способ по изобретению включает, по меньшей мере, одну стадию очистки потока (M).

Предпочтительно на стадии b) 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 b), в частности, может соответствовать одной или нескольким стадиям разделения фаз, например, одной или двум стадиям декантации, и/или одной или нескольким стадиям дистилляции, например, одной или двум стадиям дистилляции.

Предпочтительно стадия b) позволяет с помощью одной или нескольких стадий очистки удалять из потока (M) воду, непрореагировавший сульфид водорода и/или побочные продукты на основе серы, которые могут присутствовать в потоке (M). Например, после стадии b) получают поток, обогащенный алкил-меркаптаном.

Преимущественно стадия b) включает, по меньшей мере, одну стадию отделения  $\text{H}_2\text{S}$ , например, путем дистилляции. Предпочтительно стадия b) включает, по меньшей мере, одну стадию декантации и, по меньшей мере, одну стадию дистилляции, причем эти две стадии позволяют отделять  $\text{H}_2\text{S}$  от потока (M). Указанные стадии декантации и/или дистилляции могут быть выполнены в условиях, описанных ниже для стадий b1) и b2). Стадия очистки b) может быть проведена по любой методике, и, например, с помощью одной из стадий b1) и/или b2), предпочтительно с помощью последовательных стадий b1)-b4), как описано ниже.

Стадия b1) Разделение.

Стадия разделения b1) предпочтительно путем декантации дает:

газовый поток (M1), содержащий непрореагировавший сульфид водорода;

органический поток (M2), содержащий алкилмеркаптан, возможно, воду, возможно, непрореагировавший сульфид водорода и, возможно, побочные продукты на основе серы; и

водный поток (M3).

Предпочтительно поток (M) разделяют при температуре в интервале между 20 и 70°C, предпочтительно между 30 и 60°C. Давление может находиться в интервале между 1 и 40 бар абс.

Полученный поток (M2), в частности, может находиться в газообразной форме или в жидкой форме. Когда поток (M2) находится в газообразной форме, потоки (M1) и (M2) могут быть объединены.

В частности, водный поток (M3) предпочтительно в жидкой форме содержит, по меньшей мере, 50%, предпочтительно, по меньшей мере, 70%, более предпочтительно, по меньшей мере, 90 мас.% воды относительно общей массы воды, присутствующей в потоке (M). Водный поток (M3), таким образом,

может быть направлен в дегазатор. Затем дегазированный водный поток может быть направлен на переработку сточных вод.

Газовый поток (M1) может быть рециркулирован в сырье реактора для стадии а). В этом случае может быть проведена продувка этого потока (M1), чтобы исключить накопление инертного материала и/или примесей в контуре рецикла. Примеры инертного материала и/или примесей, которые могут быть упомянуты, включают газообразные алканы, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>. Газовый поток, полученный в результате продувки, обозначают E1. Когда потоки (M1) и (M2) объединяют, может быть выполнен такой же тип продувки с получением газового потока, называемого E2.

В соответствии с одним вариантом осуществления газы E1 или E2 подают на сжигание.

По другому варианту осуществления газы E1 или E2 могут быть направлены на спиртовую абсорбционную колонну, причем спиртом является спирт, выбранный в качестве реагента, чтобы извлекать соединения на основе серы, такие как сульфид водорода и/или алкилмеркаптан, которые содержат эти потоки, посредством абсорбции газ-жидкость (спирт).

Стадия b2) Удаление сульфида водорода путем дистилляции.

Поток (M) или (M2) может быть подвергнут дистилляции так, чтобы получить:

поток (M4), содержащий сульфид водорода, предпочтительно в верхней части колонны; и

поток (M5), содержащий алкилмеркаптан, возможно, воду и, возможно, побочные продукты на основе серы, предпочтительно в нижней части колонны.

Во время дистилляции давление может находиться между 0,05 и 40 бар абс., предпочтительно между 1 и 25 бар абс., и/или температура может лежать 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.

Поток (M4), содержащий сульфид водорода, может быть извлечен в верхней части колонны и обязательно рециркулирован в сырье реактора для стадии а).

В частности, указанная стадия дистилляции b2) дает возможность удалять сульфид водорода из потока (M) или из потока (M2) (возможно, что следы сульфида водорода все еще присутствуют в потоке (M5)).

Стадия b3) Необязательное удаление побочных продуктов на основе серы путем дистилляции.

Может быть проведена дистилляция потока (M2) или потока (M5), чтобы получить:

поток (M6), содержащий алкилмеркаптан и, возможно, воду, предпочтительно в верхней части колонны; и

поток (M7), который может содержать побочные продукты на основе серы, предпочтительно в нижней части колонны.

Во время дистилляции давление может составлять между 1 и 40 бар абс., и/или температура может лежать между 20 и 100°C в верхней части колонны и между 40 и 200°C в нижней части колонны.

В частности, указанная стадия дистилляции b3) позволяет удалять, если они присутствуют, побочные продукты на основе серы, остающиеся в потоке (M2) или (M5) (возможно, что следы побочных продуктов на основе серы все еще присутствуют в потоке (M6)).

Стадия b4) Необязательное разделение алкилмеркаптана и следов воды.

Поток (M2), или поток (M5), или поток (M6) могут быть подвергнуты дополнительной стадии очистки, направленной на удаление остающейся воды. Перед этой стадией b4) поток (M2), или поток (M5), или поток (M6) могут быть охлаждены до температуры, насколько, возможно, низкой, чтобы максимально увеличить удаление воды. Предпочтительно поток (M2), или поток (M5), или поток (M6) охлаждают до температуры между 20 и 70°C, например, между 30 и 60°C.

Такое охлаждение при проведении стадии b4) позволяет максимально увеличить отделение воды, которая потенциально все еще присутствует в потоке. Когда алкилмеркаптаном является метилмеркаптан, температуру поддерживают строго выше 16°C, чтобы предотвратить образование твердых гидратов метилмеркаптана.

Разделение алкилмеркаптана и остающейся воды затем предпочтительно может быть проведено за счет декантации, чтобы получить:

поток (M8), содержащий алкилмеркаптан, предпочтительно в жидкой форме;

поток (M9), содержащий воду, предпочтительно в жидкой форме.

В частности, на стадии b4) поток (M9) содержит, по меньшей мере, 50 мас.%, предпочтительно, по меньшей мере, 70%, более предпочтительно, по меньшей мере, 90 мас.% воды относительно общей массы воды, присутствующей в потоке (N).

На стадии разделения b4) можно извлекать газовую фазу, отделенную таким образом из потоков (M8) и (M9), которые оба находятся в жидкой форме. Этот газовый поток называют E3.

По одному варианту осуществления газы E3 сжигают.

По другому варианту осуществления газы E3 могут быть направлены на спиртовую абсорбционную колонну, причем спирт соответствует спирту, используемому в качестве реагента, чтобы извлекать соединения на основе серы, такие как сульфид водорода и/или алкилмеркаптан, которые он содержит, посредством экстракции газ-жидкость.

Дополнительная стадия сушки потока.

Полученные поток (M2), или поток (M5), или поток (M6), или поток (M8) затем сушат.

Сушка может происходить на молекулярных ситах, на  $MgSO_4$ , с помощью  $H_2SO_4$ , на  $CaCl_2$  или с помощью азеотропной дистилляции, причем последняя возможна только, когда спирт, используемый в качестве реагента, представляет собой метанол.

Поток, извлеченный по завершению стадии b), обозначают (N).

Стадия c) Извлечение алкилмеркаптана.

Способ по изобретению далее включает стадию извлечения алкилмеркаптана. 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 d).

Стадия d) Окисление.

На стадии d) часть алкилмеркаптана (N2), полученного по завершению стадии c), вводят в реакцию путем окисления серой с получением потока (O), содержащего диалкилдисульфид, сульфид водорода, возможно, непрореагировавший алкилмеркаптан и, возможно, диалкилполисульфиды.

Эта стадия описана, например, в патентной заявке EP 0976726. Например, стадия d) 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.

Реакцию окисления d) 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, гидроксипатиты 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.

Мольное отношение алкилмеркаптан/сера на стадии окисления d) может находиться между 0,1 и 100, предпочтительно между 1 и 50 и более предпочтительно между 1 и 20.

Эта стадия окисления может обеспечивать получение газового потока (O12), содержащего сульфид водорода и, возможно, непрореагировавший алкилмеркаптан, и жидкого потока (O11), содержащего диалкилдисульфид и, возможно, остаточные диалкил-полисульфиды.

Дополнительная стадия дегазации.

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

Дополнительная стадия ретроградации полисульфидов.

Жидкий поток (O21), полученный с предыдущей дополнительной стадии 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 диалкилдисульфиды. Реактор, используемый для стадии ретроградации, известен как финишер. Он включает входное отверстие для алкилмеркаптана, вводимого в избытке, чтобы повысить реакцию преобразования. Эта завершающая стадия дает возможность получить газовый поток (O32), содержащий сульфид водорода и, возможно, непрореагировавший алкилмеркаптан, и жидкий поток (O31), содержащий диалкилдисульфид и остаточные диалкилполисульфиды.

Дополнительная стадия дегазации.

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 алкилмеркаптан, с получением потока (O42). Дегазированный жидкий поток обозначают (O41).

Стадия e) Очистка.

Способ по изобретению включает, по меньшей мере, одну стадию очистки жидкого потока, полученного со стадии окисления d). Этот жидкий поток может представлять собой поток (O), полученный непосредственно от реакции окисления d), или потоки (O11), (O21), (O31) или (O41) в зависимости от наличия дополнительных стадий дегазации или ретроградации. Эта стадия позволяет разделять, с одной стороны, обогащенный диалкил-дисульфид и, с другой стороны, сульфид водорода и, возможно, алкил-

меркаптан, который не прореагировал на стадии d).

Такая стадия особенно может сделать возможным разделение:

обогащенного диалкилдисульфида,

сульфида водорода, возможно, с непрореагировавшим алкил-меркаптаном, и

примесей, таких как тяжелые продукты, летучие соединения, гидроалкилдисульфиды или меркаптоалкилалкилдисульфиды.

Стадия очистки e) может включать одну или несколько стадий дистилляции для выделения диалкилдисульфида. В частности, указанная стадия очистки e) может включать одну или несколько стадий дистилляции и необязательно одну или несколько стадий основного катализа. Например, указанная стадия очистки соответствует стадии e1) или e6), как описано ниже.

В соответствии с первым вариантом осуществления стадия очистки e) может быть проведена с помощью любой обычной технологии и, например, с помощью одной или последовательных стадий e1)-e4), как описано ниже.

Стадия e1) Удаление образовавшегося H<sub>2</sub>S.

Стадия очистки e1), предпочтительно путем дистилляции, дает:

газовый поток (P12), содержащий сульфид водорода, возможно, непрореагировавший алкилмеркаптан и, возможно, летучие примеси; и

жидкий поток (P11), содержащий преимущественно диалкил-дисульфид.

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 быть между 50 и 300°C, предпочтительно между 50 и 200°C. В верхней части колонны температура может лежать в интервале между 30 и 200°C, предпочтительно между 30 и 120°C.

Стадия e2) Удаление тяжелых продуктов.

Затем может быть выполнена вторая дистилляция потока, полученного со стадии d), или потока (P11) так, чтобы получить:

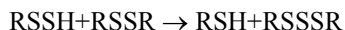
поток (P22), составляющий головную погон колонны и преимущественно содержащий диалкилдисульфид и остаточные следы летучих примесей; и

поток (P21), составляющий хвостовой погон колонны и содержащий смесь тяжелых примесей.

Поток тяжелых примесей дистилляции (P21) может быть рециркулирован на стадию синтеза диалкилдисульфида, особенно на стадию d) или e1), как определено выше. Можно оборудовать рециркульный трубопровод продувкой, чтобы исключить накопление примесей в процессе.

Стадия e3) Удаление гидроалкилдисульфидов основной реакцией.

Поток, полученный со стадии d), или поток (P11), и/или поток (P22) могут быть введены в реакцию в реакторе, содержащем основной катализатор, для превращения гидроалкил-дисульфидов в диалкил-трисульфид по следующей реакции:



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 d). Предпочтительно основной катализатор представляет собой анионообменную смолу.

Стадия e4) Удаление следов летучих соединений.

В заключение может быть проведена третья дистилляция потока, полученного со стадии e3), чтобы получить:

поток (P31) в верхней части колонны, содержащий следы алкилмеркаптана, который может быть образован на стадии e3), и

поток (P32), составляющий хвостовой погон колонны и содержащий диалкилдисульфид.

В соответствии со вторым вариантом осуществления стадия очистки e) может быть проведена на стадиях e5) и e6), как описано ниже.

Стадия e5) Удаление нежелательных примесей с помощью основной реакции.

Жидкий поток (O), полученный непосредственно в результате реакции окисления d), 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 e3), представленной выше.

Стадия e6) Удаление следов летучих соединений и тяжелых примесей.

Затем может быть проведена дистилляция потока, полученного со стадии e5), чтобы получить:

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

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

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.

В соответствии с третьим вариантом осуществления колонну дистилляции можно включать перед стадиями e5) и e6), чтобы удалять летучие примеси перед стадией основного катализа.

Стация рециркуляции f).

Стадия рециркуляции f) приводит к рециркуляции потока перед стадией очистки b), на которой удаляют сульфид водорода из потока (M), подлежащего очистке, предпочтительно путем дистилляции.

В частности, сульфид водорода и, возможно, алкил-меркаптан, извлеченные при проведении этих стадий d) и/или e) 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), на которой удаляют сульфид водорода из потока (M), подлежащего очистке, предпочтительно дистилляцией. Предпочтительно рециркулируемый поток повторно вводят в среду перед стадией b1) и/или стадией b2). Таким образом, потоки (O12), (O22), (O32), (O42), (P12) и (P31) могут быть объединены в один поток и повторно введены в поток (M).

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, алкилмеркаптана, который не прореагировал на стадии d), рециркулируют в поток (M), полученный со стадии a).

Стадия извлечения g).

В конечном итоге выделяют диалкилдисульфид.

Чертеж.

На чертеже представлен вариант осуществления стадий a)-g) способа по изобретению.

Реакционную стадию a) проводят в реакторе A с использованием спирта и сульфида водорода.

Поток спирта поступает в реактор A через трубопровод 1. Поток сульфида водорода поступает в реактор A через трубопровод 2. Поток M, покидающий реактор A через трубопровод 3, содержит алкилмеркаптан, воду, непрореагировавший сульфид водорода и, возможно, побочные продукты на основе серы.

Стадию очистки b) проводят в устройстве B, таком как сепаратор. Поток сульфида водорода отделяют и удаляют через трубопровод 4, воду удаляют через трубопровод 6, а поток N, содержащий алкилмеркаптан и, возможно, побочные продукты на основе серы, покидают устройство B через трубопровод 5.

Трубопровод 4 соединен с трубопроводом 2, подающим сульфид водорода в реактор A.

Трубопровод 5 поделен на трубопровод 7 и трубопровод 8. Трубопровод 8 позволяет извлекать алкилмеркаптан (стадия c) способа), а трубопровод 7 подает остаток потока N в реактор D.

Стадию окисления d) проводят в реакторе D. Серу вводят в реактор D через трубопровод 9. Поток O, покидающий реактор D через трубопровод 10, содержит диалкилдисульфид, сульфид водорода, непрореагировавший алкилмеркаптан и, возможно, побочные продукты на основе серы.

Стадию очистки e) проводят в устройстве E, таком как дистилляционная колонна. Поток сульфида водорода и непрореагировавшего алкилмеркаптана 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 диалкилдисульфид, извлекают через трубопровод 12.

Трубопровод 11 обеспечивает рециркуляцию головного погона колонны, содержащего сульфид водорода и непрореагировавший алкилмеркаптан, в трубопровод 3, переносящий поток M в устройство очистки B.

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

### Примеры

Удаление отходов на основе серы.

Сравнивают две установки по производству DMDS и MeSH. Одна установка не включает стадию f) рециркуляции потоков после стадии a). Другая установка представляет собой установку по изобретению и включает стадию рециркуляции f). 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/ч (из расчета на 24 ч/день). При таких условиях поток 11 на чертеже содержит 2,2 т/ч H<sub>2</sub>S и 2,3 т/ч MeSH.



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

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 алкилмеркаптана и диалкилдисульфида, включающий следующие последовательные стадии:

- а) взаимодействие C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-спирта в присутствии сульфида водорода (H<sub>2</sub>S) с образованием потока (M), содержащего алкил-меркаптан и воду,
- б) очистка потока (M) с получением потока (N), обогащенного алкилмеркаптаном,
- с) выделение первой части потока (N), включающего алкил-меркаптан, очищенный на стадии б),
- д) окисление серой второй части потока (N) алкилмеркаптана с получением потока (O), содержащего диалкилдисульфид и сульфид водорода,
- е) очистка потока (O) для разделения, с одной стороны, обогащенного диалкилдисульфида и, с другой стороны, сульфида водорода,
- ф) рециркуляция сульфида водорода в поток (M), полученный со стадии а),
- г) извлечение диалкилдисульфида, выделенного на стадии е).

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что стадия рециркуляции ф) приводит к рециркуляции потока перед стадией очистки б), на которой удаляют сульфид водорода из потока (M), подлежащий очистке, предпочтительно путем дистилляции.

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

4. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-спирт выбирают из метанола, этанола, н-пропанола, изопропанола, н-бутанола, втор-бутанола и трет-бутанола, и предпочтительно спирт представляют собой метанол.

5. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что мольное отношение сульфид водорода/спирт на стадии а) находится между 0,1 и 100, предпочтительно между 1 и 50, даже более предпочтительно между 1 и 20.

6. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что реакцию на стадии а) проводят в присутствии катализатора, выбираемого из катализаторов на основе оксида алюминия, диоксида тория ThO<sub>2</sub>, предпочтительно нанесенного на силикатную подложку, катализаторов на основе сульфида кадмия, предпочтительно на подложке из оксида алюминия, катализаторов на основе следующих оксидов: MgO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> рутила (R) и анатаза (A), CeO<sub>2</sub> и γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, катализаторов на основе оксидов металлов, предпочтительно легированных щелочными металлами и необязательно нанесенных на SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, катализаторов на основе карбонатов щелочных металлов, катализаторов на основе солей щелочных металлов с некоторыми кислотами переходных металлов, нанесенных пропиткой на γ-оксид алюминия, вольфрамата калия на оксиде алюминия K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

7. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что мольное отношение алкилмеркаптан/сера на стадии окисления д) находится между 0,1 и 100, предпочтительно между 1 и 50, даже более предпочтительно между 1 и 20.

8. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что температура реакции стадии окисления д) находится между 20 и 200°C, и давление находится между 2 и 30 бар абс.

9. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что реакцию стадии окисления д) проводят в присутствии основного катализатора, выбираемого из гомогенных, двухфазных или гетерофазных 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 е) включает одну или несколько стадий дистилляции и необязательно одну или несколько стадий основного катализа.

11. Способ по п.1, отличающийся тем, что поток (M), дополнительно содержит непрореагировав-

ший сульфид водорода.

12. Способ по п.1, отличающийся тем, что поток (O), дополнительно содержит непрореагировавший алкилмеркаптан.

13. Способ по п.1, отличающийся тем, что стадия очистки e) включает разделение, с одной стороны, обогащенного диалкилдисульфида и, с другой стороны, сульфида водорода и алкилмеркаптана, который, возможно, не прореагировал на стадии d).

14. Способ по п.1, отличающийся тем, что стадия f) включает рециркуляцию сульфида водорода и алкил-меркаптана, выделенного на стадии e), в поток (M), полученный со стадии a).

