

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **036928**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.01.15

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

(21) Номер заявки
201692365

(22) Дата подачи заявки
2015.06.29

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТИЛМЕРКАПТАНА

(31) **1456439**

(56) **US-A-3880933**

(32) **2014.07.04**

US-A-3337638

(33) **FR**

WO-A1-0196290

(43) **2017.05.31**

US-A-4822938

(86) **PCT/FR2015/051759**

(87) **WO 2016/001553 2016.01.07**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
АРКЕМА ФРАНС (FR)

(72) Изобретатель:
**Фреми Жорж, Барр Патрис, Раймон
Жан-Мишель (FR)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Целью изобретения является способ получения метилмеркаптана в периодическом или непрерывном режиме и предпочтительно в непрерывном режиме, причем указанный способ включает, по меньшей мере, следующие стадии: а) реакция, по меньшей мере, углеводородного сырья в присутствии сероводорода (H₂S) и необязательно серы (S) для получения дисульфида углерода (CS₂) и водорода (H₂); б) реакция гидрирования между полученными на стадии а) дисульфидом углерода (CS₂) и водородом (H₂) для получения метилмеркаптана (CH₃SH), сероводорода (H₂S) и необязательно водорода (H₂); с) необязательно рециркуляция сероводорода (H₂S), образующегося на стадии б), на стадию а); d) стадия выделения метилмеркаптана.

B1
036928

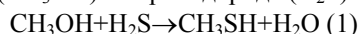
036928

B1

Настоящее изобретение относится к способу получения меркаптанов, в частности метилмеркаптана, исходя из углеводородного сырья, сероводорода и необязательно серы.

Меркаптаны представляют большой промышленный интерес и в настоящее время очень широко используются в химической промышленности, в частности в качестве предшественников или исходных веществ для синтеза более сложных органических соединений. Например, метилмеркаптан (CH_3SH) применяют в качестве исходного соединения в синтезе метионина, представляющего собой незаменимую аминокислоту, широко используемую в кормлении животных. В числе других вариантов применения метилмеркаптан используют также для синтеза диалкилдисульфидов и, в частности, для синтеза диметилдисульфида (DMDS), представляющего собой добавку для сульфидирования катализаторов гидрообработки нефтяных фракций.

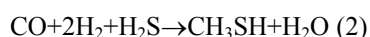
В настоящее время метилмеркаптан обычно производится промышленным образом в крупнотоннажном масштабе, исходя из метанола (CH_3OH) и сероводорода (H_2S) согласно следующей реакции (1):



Однако этот путь синтеза имеет несколько недостатков, среди которых можно назвать использование метанола, что требует осуществления дополнительной стадии, причем метанол получают, исходя из углеводородного сырья, при этом недостаток состоит в образовании побочных продуктов, в частности типа диметилового эфира (CH_3OCH_3), диметилдисульфида (CH_3SCH_3), и продуктов крекинга (таких как, например, монооксид углерода и диоксид углерода) и воды, что представляет собой только некоторые из недостатков. Кроме того, присутствие таких побочных продуктов требует осуществления множества стадий очистки метилмеркаптана в ущерб высокой производительности и селективности и, следовательно, оптимальному выходу.

Этот путь синтеза, а также некоторые его улучшенные варианты описаны, например, в WO 2004/096760, WO 2006/015668, WO 2007/028708, WO 2008/118925 и WO 2013/092129.

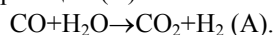
Другие способы синтеза позволяют отказаться от использования метанола, при этом в их числе можно назвать получение метилмеркаптана, исходя из монооксида углерода (CO) согласно следующей реакции (2):



Тем не менее, применение монооксида углерода (CO) не лишено недостатков, поскольку CO, получают в основном из синтез-газа, представляющего собой смесь CO/H_2 , что, следовательно, требует

осуществлять дополнительную стадию конверсии углеводородного сырья с водяным паром с целью получения синтез-газа;

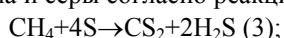
располагать синтез-газом, имеющим приемлемое соотношение монооксида углерода (CO) и водорода (H_2) без необходимости регулировать соотношение CO/H_2 способом, называемым получение "водяного газа" и соответствующим следующей реакции (A):



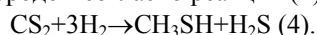
Кроме того, способы согласно реакции (2) обладают недостатком, состоящим в образовании побочных продуктов, таких как диоксид углерода (CO_2), метан (CH_4), диметилдисульфид (CH_3SCH_3) и вода (H_2O). Эти способы описаны, например, в US 2007213564, US 2008293974, US 2010094059 и US 2010286448.

В литературе описаны также и другие способы, в которых комбинируются различные реакции, такие как

получение CS_2 и H_2S , исходя из метана и серы согласно реакции (3)



гидрирование полученного CS_2 водородом согласно реакции (4)



Эти способы явным образом сочетают недостатки, описанные для реакций (1) и (2), с дополнительной трудностью, состоящей в необходимости иметь дополнительный источник водорода для осуществления реакции (4).

Еще один способ, раскрытый в WO 2010/046607, представляет собой гидрирование серосодержащих соединений, имеющих ненасыщенную связь типа $\text{C}=\text{S}$, и, в частности, гидрирование дисульфида углерода (CS_2) до метилмеркаптана (CH_3SH) согласно указанной ранее реакции (4).

Однако в способе, описанном в этом документе, требуется применение дисульфида углерода (CS_2), представляющего собой опасное токсичное вещество, применяемое в промышленном масштабе с соблюдением жестких мер безопасности; при этом все предприятия и заводы не желают или не могут разрабатывать установки, соответствующие нормам безопасности, необходимым для работы с дисульфидом углерода.

В международной заявке WO 2001/96290 предложен способ синтеза метилмеркаптана непосредственно исходя из метана (CH_4) и H_2S с попутным получением водорода. Эту прямую реакцию между метаном и H_2S осуществляют посредством импульсной плазмы с коронным разрядом. В этой заявке не описан ни один пример синтеза, при этом не представляется возможным предположить осуществление этого способа синтеза метилмеркаптана в промышленном масштабе. Кроме того, в случае этого способа

требуется осуществлять синтез H_2S при отсутствии его источника.

Следовательно, в настоящее время существует потребность в способе синтеза метилмеркаптана, который не обладает недостатками, выявленными в случае известных способов, то есть является более щадящим в отношении нагрузки на окружающую среду, менее экотоксичным, а также более надежным, при этом сохраняя высокие значения выхода и селективности, возможно даже улучшая выход и селективность по сравнению с известными способами и представляя собой способ, реализуемый возможно более экономичным образом.

В настоящее время было найдено, что существует возможность полностью или, по меньшей мере, частично избежать указанных ранее недостатков благодаря способу получения метилмеркаптана по настоящему изобретению, подробно изложенному в следующем далее описании. В частности, способ по настоящему изобретению позволяет устранить большое число недостатков способов, основанных на реакциях (1) и (2), описанных ранее.

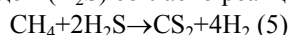
Таким образом, согласно первому аспекту целью настоящего изобретения является способ получения метилмеркаптана в периодическом или непрерывном режиме и предпочтительно в непрерывном режиме, причем указанный способ включает по меньшей мере следующие стадии:

- a) реакцию, по меньшей мере, углеводородного сырья в присутствии сероводорода (H_2S) и необязательно серы (S) для получения дисульфида углерода (CS_2) и водорода (H_2);
- b) реакцию гидрирования между полученными на стадии a) дисульфидом углерода (CS_2) и водородом (H_2) для получения метилмеркаптана (CH_3SH), сероводорода (H_2S) и необязательно водорода (H_2);
- c) необязательно и в качестве предпочтительного варианта рециркуляцию сероводорода (H_2S), образующегося на стадии b), на стадию a);
- d) выделение метилмеркаптана.

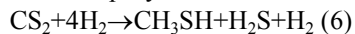
Этот способ дает очень большое преимущество, состоящее в расходовании сероводорода (H_2S), образующегося в ходе реакции, при этом в некоторых случаях даже в стехиометрическом соотношении согласно указанному далее, то есть все количество сероводорода, расходуемого в способе по настоящему изобретению, образуется при реализации этого способа. Таким образом, способ по настоящему изобретению позволяет избежать необходимости прибавлять сероводород (H_2S), а в некоторых случаях даже удалять его в случае избытка или также позволяет избежать необходимости осуществлять дополнительный синтез сероводорода (H_2S) в отличие от того, как иногда это требуется в способах, известных на предшествующем уровне техники.

Кроме того, способ по настоящему изобретению представляет собой простой в осуществлении способ, который обладает низкой экотоксичностью и является экономичным. Способ по настоящему изобретению позволяет также достигать высокого выхода и высокой селективности по метилмеркаптану. В настоящем описании, если не установлено иное, указанные процентные доли означают массовые процентные доли.

Способ по настоящему изобретению представляет собой двухстадийный способ последовательного осуществления реакций (указанные ранее стадии a) и b)) без необходимости осуществления промежуточной очистки между двумя стадиями. Упрощенно первая стадия способа (стадия a) состоит во взаимодействии, осуществляемом предпочтительно при высокой температуре между углеводородным сырьем (в данном случае с метаном) и сероводородом (H_2S) согласно реакции (5)



На второй стадии (на стадии b)) дисульфид углерода, образующийся на стадии a), подвергают каталитическому гидрированию водородом, также образующимся на стадии a), согласно реакции (6)



Совокупность двух этих стадий взаимодействия позволяет установить, что число молей образующегося метилмеркаптана равно числу молей израсходованного метана, а на стадии a) (реакция 5) требуется в два раза больше молей сероводорода, чем его образуется на стадии b) (реакция 6).

В особенно предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения сероводород, образующийся на стадии b), рециркулируют на стадию a). В этом варианте осуществления можно видеть, что все количество образующегося сероводорода может быть таким образом использовано на стадии a), что позволяет избежать хранения образующегося сероводорода.

В другом варианте осуществления сероводород (или сернистый водород), образующийся после стадии b), может быть не рециркулирован на стадию a), а извлечен для использования в дальнейшем.

Как было указано ранее, количество сероводорода, образующегося на стадии b) (указанная ранее реакция (6)), не соответствует молярному количеству, достаточному для проведения реакции (5) на стадии a), и дополнительное количество сероводорода для проведения стадии a) должно быть внесено извне.

В особенно предпочтительном варианте осуществления может быть предусмотрен синтез недостающего количества сероводорода, предпочтительно исходя из водорода, образующегося на стадии b), приведением во взаимодействие с серой способом, описанным, например, в WO 2004/022482, согласно следующей реакции (B):

тельным образом представляют собой биомассу, нефть, углерод, каменный уголь, битуминозные сланцы, битуминозные пески и другие источники.

Согласно особенно предпочтительному варианту углеводородное сырье, применяемое на стадии а), выбирают из природного газа, сланцевого газа, сланцевой нефти. Источники углеводородного сырья предпочтительно выбирают из природного газа, сланцевого газа и биогаза.

Другие примеры источников углеводородного сырья, которые предпочтительно могут быть использованы в рамках настоящего изобретения, представляют собой нефть, продукты перегонки сырой нефти, нефтяные фракции, предпочтительно деме­таллизованные, дезоксигенированные и/или деазотированные, продукты разложения, в частности метанизации, биомассы природного или промышленного происхождения.

В рамках настоящего изобретения в качестве исходного углеводородного сырья предпочтительно применяют метан, главным образом, по экономическим причинам и в связи с недавними разработками по добыче сланцевого газа.

Метан, используемый в качестве исходного углеводородного сырья, может быть использован с одним или несколькими другими газами, отличающимися от углеводородного сырья, описанного ранее, но по очевидным соображениям дальнейшей очистки и легкости ведения технологического процесса (риск накопления при возможной рециркуляции) следует предпочитать использование только смеси углеводородного сырья или индивидуального метана.

В случае использования индивидуального метана, а также когда исходное углеводородное сырье отличается от метана, не существует реальных ограничений на уровне молярного соотношения H_2S/CH_4 или " H_2S /углеводородное сырье" касательно возможности использования на стадии а), так как избыток H_2S предпочтительно рециркулируют после стадии б). Если сероводород используют в количестве, меньшем стехиометрического, то это отразится на конверсии метана или углеводородного сырья соответственно и производстве водорода.

Также можно предусматривать проведение первой стадии без H_2S и генерировать необходимый H_2S *in situ*, приводя углеводородное сырье во взаимодействие с серой согласно реакции (3), определенной ранее. Следовательно, молярное соотношение " H_2S /углеводородное сырье" может быть равно 0 (если сера содержится) и доходить приблизительно до 100, при этом молярное соотношение предпочтительно находится в интервале от 0,5 до 10 и более предпочтительно от 1 до 3, причем подразумевается, что эти диапазоны включают граничные значения. Эти значения являются предпочтительно приемлемыми, когда исходное углеводородное сырье представляет собой метан или содержит метан.

Углеводородное сырье и сероводород предпочтительно вводят в непрерывном или периодическом режиме в один или несколько реакторов, в которых осуществляют способ по настоящему изобретению, в частности, в зависимости от того, осуществляют ли способ в непрерывном режиме или "партиями". Углеводородное сырье и H_2S предпочтительно применяют в жидком или твердом, или газообразном виде и более предпочтительно в газообразном виде.

Согласно одному из вариантов воплощения стадию а) осуществляют в отсутствие серы. Согласно другому варианту воплощения стадию а) осуществляют в присутствии серы. В этом варианте воплощения серу применяют в жидком, твердом или газообразном виде и предпочтительно в жидком или газообразном виде.

Согласно одному из вариантов воплощения стадию а) осуществляют в присутствии катализатора. В этом варианте осуществления указанный катализатор предпочтительно содержит переходный металл, выбранный из элементов столбцов 6-11 Периодической системы элементов (группы VIB, VIIB, VIIIB) и предпочтительно из элементов столбцов 6, 9 и 10, и более предпочтительно катализатор содержит один или несколько переходных металлов, выбранных из платины, родия, хрома и палладия. Более предпочтительно катализатор содержит один или несколько переходных металлов, выбранных из платины, родия, хрома или палладия, и наиболее предпочтительно катализатор содержит платину.

Таким образом, катализатор стадии а) содержит один или несколько металлов, которые могут находиться в смеси и один или несколько из которых могут находиться в форме металла, а также в форме одного или нескольких оксидов, одного или нескольких сульфидов. Если катализатор находится в форме оксида металла, стадия сульфидирования предпочтительно может быть осуществлена способами, известными специалистам в данной области техники.

Катализатор, применяемый на стадии а), предпочтительно представляет собой катализатор на носителе, причем носитель предпочтительно выбирают из оксида алюминия, диоксида кремния, цеолитов, активированных углей, оксида титана, оксида циркония, глины, гидроталькита, гидроксипатита, оксида магния и других веществ. Катализатор может быть эффективно использован в неподвижном, псевдоожиженном, циркулирующем или кипящем слое. Катализатор предпочтительно применяют в неподвижном слое. Согласно другому варианту воплощения стадию а) осуществляют в отсутствие катализатора.

Температура осуществления реакции на стадии а) предпочтительно находится в интервале от 500 до 1300°C, предпочтительно от 700 до 1100°C и более предпочтительно от 800 до 1000°C. По соображениям нижней границы конверсии и верхнего предела стойкости материалов предпочтительный интервал температуры соответствует интервалу от 700 до 1100°C и предпочтительно от 800 до 1000°C.

Реакция на стадии а) может быть без предпочтения осуществлена при атмосферном давлении, под давлением, возможно при пониженном давлении, причем специалистам в данной области техники известно, как адаптировать условия по давлению при осуществлении реакции в зависимости от природы применяемых реагентов, выбранной температуры осуществления реакции, скоростей циркуляции потоков и предусматриваемых значений степени конверсии и выхода.

В общем случае стадия а) может быть осуществлена при давлении в интервале от 50 мбар до 100 бар (или в интервале от $5 \cdot 10^3$ до $1 \cdot 10^7$ Па), более предпочтительно в интервале от атмосферного давления до 50 бар (или $5 \cdot 10^6$ Па) и преимущественно в интервале от атмосферного давления до 15 бар (или $15 \cdot 10^5$ Па).

Продолжительность реакции на стадии а) может изменяться в широких пределах, в частности, в зависимости от природы и количества каждого из реагентов, природы и количества используемого катализатора, выбранных значений температуры и давления. В общем случае продолжительность реакции на стадии а) может изменяться в интервале от нескольких секунд до нескольких минут.

Если сера содержится для проведения реакции на стадии а), то молярное соотношение "сера/ CH_4 " предпочтительно находится в интервале от 0 до 4, исключая граничные значения, или в более общем случае молярное соотношение "сера/углеводородное сырье" предпочтительно находится в интервале от 0 до (2a+b), исключая граничные значения, причем а и b имеют определенные ранее значения.

Молярное соотношение "сера/ CH_4 ", равное или превышающее 4, с учетом реакции (3) могло бы приводить к полной конверсии метана в CS_2 и H_2S , что является нежелательным для стадии b) способа, которая требует применения водорода. Таким образом, в предпочтительном варианте настоящего изобретения соотношение "сера/ CH_4 " находится в интервале от 0 до 4, предпочтительно от 0 до 2,5 и более предпочтительно в интервале от 0 до 1,5, исключая граничные значения.

Как было указано ранее, способ по настоящему изобретению позволяет отказаться от стадии очистки между стадиями а) и b). На практике, во время осуществления стадии b) водород (H_2) и дисульфид углерода (CS_2), полученные на стадии а), реагируют непосредственно между собой с образованием сероводорода (H_2S) и метилмеркаптана (CH_3SH) и необязательно водорода (H_2). Таким образом, соответствующие соотношения реагентов, применяемых на стадии b), непосредственно зависят от соотношений продуктов, полученных после стадии а).

Проведение реакции на стадии b) известно специалистам в данной области техники и описано, например, в международной заявке WO 2010/046607. Таким образом, эта реакция известна для получения 100%-й конверсии CS_2 и 100%-й селективности по метилмеркаптану, если водород имеется со стехиометрическим соотношением или в избытке. Следствием этого является то, что метилмеркаптан, образующийся на стадии b), можно очень легко отделить от реакционной смеси, поскольку она содержит только метилмеркаптан, H_2S , водород, если он был в избытке, и необязательно углеводородное сырье, которое может быть в избытке на стадии а) с целью достижения полной конверсии серы. Следует отметить, что избыточное углеводородное сырье после прохождения без изменения стадии b) и отделения образовавшегося метилмеркаптана может быть рециркулировано на стадию а) с H_2S .

Согласно одному из вариантов воплощения стадия b) может быть осуществлена в присутствии катализатора. В предпочтительном варианте осуществления катализатор применяют для гидрирования дисульфида углерода до метилмеркаптана. Применяемый при этом катализатор может быть любого типа, известного специалистам в данной области техники в качестве катализатора гидрирования. Катализатор, применяемый на стадии b) способа по настоящему изобретению, предпочтительно может быть выбран из катализаторов, описанных в международной заявке WO 2010/046607, в которой катализатор гидрирования содержит по меньшей мере один металл, легированный по меньшей мере одним гидроксидом или оксидом щелочного или щелочно-земельного металла.

Металл, содержащийся в катализаторе по настоящему изобретению, может представлять собой любой металл из группы 6 и/или 8 Периодической системы элементов (ИЮПАК) и предпочтительно может быть выбран из группы, в которую входят никель (Ni), кобальт (Co), палладий (Pd), родий (Rh), платина (Pt), молибден (Mo), вольфрам (W), хром (Cr), железо (Fe) и комбинации двух или нескольких из этих элементов, предпочтительно комбинации двух из этих металлов и предпочтительно Co/Mo, Ni/Mo, Ni/W, W/Mo, причем комбинации никеля и молибдена являются особенно предпочтительными.

Один или несколько металлов, содержащихся в катализаторе по настоящему изобретению, могут находиться непосредственно в форме сульфидов металлов. Эти сульфиды металлов могут быть получены исходя из соответствующих оксидов любым способом, известным специалистам в данной области техники.

Катализатор по настоящему изобретению предпочтительно нанесен общепринятым образом на носитель любого типа, используемый в общем случае в данной области техники, и, например, на носитель, выбранный из оксида алюминия, диоксида кремния, диоксида титана (TiO_2), цеолитов, углерода, диоксида циркония, оксида магния (MgO), глин, гидротальцитов и других веществ, а также из смесей двух или нескольких этих веществ.

Как и в случае катализатора, используемого на стадии а), применяемый катализатор предпочти-

тельно используют в неподвижном, псевдоожиженном, циркулирующем или кипящем слое. Катализатор предпочтительно применяют в неподвижном слое.

Количество катализатора, используемого на стадии а), и количество катализатора, используемого на стадии б), зависят от количества метилмеркаптана, которое требуется получить. Таким образом, количество одного или нескольких катализаторов, применяемых на стадиях а) и б), регулируют с целью достижения производительности по метилмеркаптану в интервале от 0,1 до 20 кг·ч⁻¹ на литр катализатора. В этом варианте способ согласно настоящему изобретению оказался особенно выгодным в отношении экономической и производственной эффективности. Согласно другому варианту воплощения стадию а) осуществляют без катализатора.

Температура осуществления реакции на стадии б) в общем случае меньше температуры, устанавливаемой на стадии а), и обычно находится в интервале от 100 до 400°C и предпочтительно от 200 до 300°C, что соответствует интервалу температур, в котором наблюдается максимальная селективность по метилмеркаптану причем с оптимальной конверсией.

Как и стадия а), стадия б) может быть осуществлена при давлении в интервале от 50 мбар до 100 бар (или в интервале от 5·10³ до 1·10⁷ Па), более предпочтительно в интервале от атмосферного давления до 50 бар (или 5·10⁶ Па) и преимущественно в интервале от атмосферного давления до 15 бар (или 15·10⁵ Па).

Продолжительность гидрирования изменяется в зависимости от природы и количества каждого из реагентов и природы и количества применяемого катализатора. Например, продолжительность реакции изменяется в интервале от нескольких секунд до нескольких минут.

Стадии а) и б) осуществляют в реакторе любого типа, приемлемом для проведения реакций при высокой температуре, например, в реакторах из сплава типа хастелоя, инколя и других сплавов.

Согласно предпочтительному варианту воплощения каждую из стадий а) и б) осуществляют в отдельных реакторах. Согласно другому варианту воплощения стадию а) и стадию б) осуществляют последовательно в одном и том же реакторе.

Как было указано ранее, в способ по настоящему изобретению необязательно и в качестве предпочтительного варианта входит стадия с) рециркуляции сероводорода, образующегося на стадии б) и вводимого в исходную смесь для осуществления стадии а). Эта стадия с) рециркуляции образующегося сероводорода дает преимущество в том, что таким образом можно избежать синтеза сероводорода *ex situ*.

Таким образом, сероводород может быть рециркулирован после отделения от реакционной смеси стадии б) любым способом, известным специалистам в данной области техники, например перегонкой предпочтительно под давлением, по технологии низких температур, отделением с использованием мембран и другими способами.

Согласно другому варианту воплощения метилмеркаптан отделяют от реакционной смеси стадии б) любыми, по существу, известными средствами, например удалением в виде газов более летучих соединений, таких как водород и сероводород. Не вступившее в реакцию углеводородное сырье, а также не вступивший в реакцию дисульфид углерода отделяют от метилмеркаптана перегонкой.

Оставшаяся реакционная смесь стадии б) (от которой был отделен метилмеркаптан) предпочтительно может быть снова введена/рециркулирована на стадию а) способа. Этот вариант осуществления дает преимущество, состоящее в рециркуляции также и исходного углеводородного сырья, что позволяет существенно улучшить выход метилмеркаптана в расчете на исходное углеводородное сырье, введенное вначале. Таким образом, способ является оптимальным в силу того, что каждый атом углерода, содержащийся в исходном углеводородном сырье, переводится в молекулу метилмеркаптана.

Таким образом, согласно одному из вариантов осуществления в способе по настоящему изобретению помимо рециркуляции сероводорода осуществляют рециркуляцию остаточных соединений, то есть непрореагировавших соединений, то есть дисульфида углерода, водорода в случае необходимости, углеводородного сырья в случае необходимости, серы в случае необходимости и примесей в случае необходимости. В общем случае рециркуляцию осуществляют способами, хорошо известными специалистам в данной области техники.

Кроме того, можно было заметить, что в случае образования кокса в ходе осуществления способа по настоящему изобретению кокс взаимодействует с сероводородом (и в некоторых случаях с содержащейся серой) с образованием водорода и дисульфида углерода. Следовательно, способ по настоящему изобретению дает очень большое преимущество, состоящее в функционировании в виде совершенно автономной системы, без эмиссии сероводорода, без нежелательного образования в реакторе кокса, несмотря на пребывание углеводородного сырья при высокой температуре. Кроме того, согласно способу по настоящему изобретению выход по метилмеркаптану составляет 100% в расчете на исходное углеводородное сырье.

Стадия d) способа по настоящему изобретению соответствует выделению образовавшегося метилмеркаптана, которое может быть осуществлено, как было указано ранее, любым способом, известным на предшествующем уровне техники, например конденсацией, охлаждением под давлением, как было указано ранее. Предпочтительно применяемое охлаждение под давлением позволяет отделять метилмеркап-

тан от реакционной смеси за счет его сжижения.

Таким образом, в настоящем изобретении предложен полностью автономный промышленный способ получения метилмеркаптана, имеющий высокий выход, являющийся более щадящим в отношении нагрузки на окружающую среду и более экономичным, чем способы, известные на предшествующем уровне техники.

В варианте способа по настоящему изобретению, когда побочные продукты не рециркулируют или рециркулируют только сероводород, можно экономически эффективно использовать указанные побочные продукты, такие как сероводород, водород и необязательно дисульфид углерода. Особенно выгодное применение водорода, образующегося в ходе осуществления способа по настоящему изобретению, представляет собой его использование с жидкой серой для получения сероводорода, который таким образом может быть использован в способе по настоящему изобретению для получения метилмеркаптана согласно указанному ранее.

Благодаря указанным ранее преимуществам способа по настоящему изобретению можно достигать высокой производительности по метилмеркаптану, составляющей в общем случае приблизительно от 0,1 до 20 кг метилмеркаптана в час в расчете на литр катализатора на стадии b).

Таким образом, метилмеркаптан, получаемый способом по настоящему изобретению, может быть использован в любых областях техники, известных специалистам, например, как было указано ранее, в качестве исходного соединения в синтезе метионина и биометионина, например, согласно описанию WO 2013/029690. Метилмеркаптан может быть использован также для синтеза диалкилдисульфидов и предпочтительно диметилдисульфида (DMDS), при этом дисульфид в настоящее время широко используют в качестве добавки для сульфидирования катализаторов, применяемых предпочтительно для гидрообработки нефтяных фракций, или также в качестве агента для фумигации почвы в сельском хозяйстве.

Метилмеркаптан на практике может быть легко превращен в диметилдисульфид под действием серы, например, согласно описанию EP 0976726 и соответственно следующей схеме реакции (10):



Реакция метилмеркаптана с серой для получения диметилдисульфида является очень выгодной, в том числе в отношении экономики, по причине одновременного получения сероводорода, который с особым эффектом может быть рециркулирован на стадию a) способа синтеза метилмеркаптана по настоящему изобретению.

Таким образом, согласно другому варианту настоящее изобретение относится к реакции метилмеркаптана, полученного соответственно описанному ранее, с серой для получения диметилдисульфида.

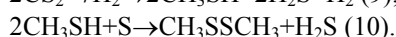
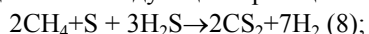
Более точно и согласно другому аспекту настоящее изобретение относится к способу получения диметилдисульфида, включающему, по меньшей мере, следующие стадии:

- a) реакцию, по меньшей мере, углеводородного сырья в присутствии сероводорода (H_2S) и необязательно серы (S) для получения дисульфида углерода (CS_2) и водорода (H_2);
- b) реакцию гидрирования между полученными на стадии a) дисульфидом углерода (CS_2) и водородом (H_2) для получения метилмеркаптана (CH_3SH), сероводорода (H_2S) и необязательно водорода (H_2);
- c) необязательно и в качестве предпочтительного варианта стадию рециркуляции сероводорода (H_2S), образующегося на стадии b), на стадию a);
- e) реакцию метилмеркаптана, образующегося на стадии c), с серой для получения диметилдисульфида и сероводорода;
- f) необязательно рециркуляцию сероводорода, образующегося на стадии e), на стадию a);
- g) стадию выделения диметилдисульфида.

Согласно предпочтительному варианту осуществления сероводород со стадии c) рециркулируют на стадию a). Согласно другому предпочтительному варианту осуществления сероводород со стадии f) рециркулируют на стадию a). Согласно еще одному предпочтительному варианту осуществления сероводород со стадии c) и сероводород со стадии f) рециркулируют на стадию a).

Таким образом способ синтеза диметилдисульфида согласно настоящему изобретению обладает преимуществами, перечисленными ранее в отношении синтеза метилмеркаптана, то есть позволяет отказаться от применения метанола, что обуславливает более низкие производственные затраты.

Схематически способ синтеза диметилдисульфида согласно настоящему изобретению может быть представлен следующими реакциями:



Следует отметить, что сероводород, образующийся в каждой из реакций (9) и (10) (2 моль и 1 моль соответственно) точно соответствует потребностям реакции (8). Таким образом, как и в случае описанного ранее способа получения метилмеркаптана все количество образующегося сероводорода предпочтительно может быть рециркулировано для использования в качестве исходного соединения на стадии a) способа получения диметилдисульфида.

Кроме того, снова, как и в случае описанного ранее способа получения метилмеркаптана, в реакции

(9) образуется в качестве побочного продукта водород, который может быть использован для взаимодействия с серой для получения сероводорода или также для получения тепловой энергии сжиганием, причем тепловая энергия может быть эффективно использована для нужд технологического процесса, в частности для реакции (8), для которой требуются повышенные температуры (в интервале приблизительно от 900 до приблизительно 1100°C) в качестве эксплуатационных характеристик, приемлемых для промышленной реализации.

Настоящее изобретение поясняется приведенными далее примерами, которые не имеют никакого ограничительного характера и, следовательно, не могут быть поняты как случаи, способные ограничить заявленный объем патентной охраны настоящего изобретения.

Примеры

Для каждого из примеров реагенты и непрореагировавшие вещества испаряли и анализировали газовой хроматографией с капиллярной колонкой, снабженной детектором (микро-ГХ, колонка "цеолит/PPU", соединенная последовательно с колонкой "PoraPLOT" производства компании "Agilent Technologies", детектор μ TCD).

В примерах, приведенных далее, значения степени конверсии и селективности определяют следующим образом:

молярная степень конверсии CH_4 ($\%C_{\text{CH}_4}$):

$$\%C_{\text{CH}_4} = [(n_{\text{CH}_4} - n_{\text{CH}_4 \text{ остаточное}}) / n_{\text{CH}_4}] \cdot 100,$$

где n_{CH_4} означает исходное число молей CH_4 , а $n_{\text{CH}_4 \text{ остаточное}}$ означает число молей непрореагировавшего CH_4 ;

молярная степень конверсии CS_2 ($\%C_{\text{CS}_2}$):

$$\%C_{\text{CS}_2} = [(n_{\text{CS}_2} - n_{\text{CS}_2 \text{ остаточное}}) / n_{\text{CS}_2}] \cdot 100,$$

где n_{CS_2} означает исходное число молей CS_2 , а $n_{\text{CS}_2 \text{ остаточное}}$ означает число молей непрореагировавшего CS_2 ;

молярная селективность по CH_3SH ($\%S_{\text{CH}_3\text{SH}}$):

$$\%S_{\text{CH}_3\text{SH}} = [n_{\text{CH}_3\text{SH}} / (n_{\text{CS}_2} - n_{\text{CS}_2 \text{ остаточное}})] \cdot 100,$$

где $n_{\text{CH}_3\text{SH}}$ означает число молей CH_3SH , образующегося в ходе осуществления способа по настоящему изобретению;

молярная селективность по CS_2 :

$$\%S_{\text{CS}_2} = [n_{\text{CS}_2} / (n_{\text{CH}_4} - n_{\text{CH}_4 \text{ остаточное}})] \cdot 100,$$

где n_{CS_2} означает число молей CS_2 , полученного способом по настоящему изобретению.

Пример 1.

Реактор из сплава "Incoloy® 800 HT", вмещающий 12 г катализатора, содержащего 0,5 мас.% платины на оксиде алюминия и реализуемого компанией "STREM", помещают в печь. Катализатор помещают между двумя слоями карборунда.

В реактор подают 20 $\text{нл} \cdot \text{ч}^{-1}$ (или 893 $\text{ммоль} \cdot \text{ч}^{-1}$) сероводорода (H_2S) и 10 $\text{нл} \cdot \text{ч}^{-1}$ (или 446 $\text{ммоль} \cdot \text{ч}^{-1}$) метана (CH_4). Оба этих газа независимо предварительно нагревают до 500°C перед их вводом в реактор. Реактор нагревают в печи до температуры 900°C, при этом давление на выходе из реактора устанавливают равным 3 бар (0,3 МПа) абс. Расход выходящих газов, приведенный к нормальным условиям по температуре и давлению, то есть при 0°C и при 1 атмосфере (101325 Па) составляет 37,5 $\text{нл} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Анализ выходящих газов, осуществляемый газовой хроматографией, показывает, что в них содержатся 4 газа: непрореагировавшие CH_4 и H_2S , а также CS_2 и H_2 , которые образовались с молярным соотношением H_2/CS_2 , равным 4. В этих условиях молярная конверсия CH_4 составляет 32% при селективности по CS_2 , равной 100%.

Выходящие газы после охлаждения до регулируемой температуры 250°C вводят во второй реактор, содержащий 50 мл катализатора "NiMo/оксид алюминия" (HR448, реализуемый компанией "Axens"), легированного K_2O в количестве 11,6% (согласно методике "Cata 3", описанной в WO 2010/046607).

Давление в печи составляет 3 бар (0,3 МПа) абс. при 250°C. Анализ выходящих газов, осуществляемый газовой хроматографией, показывает, что CS_2 полностью (на 100%) превращается в метилмеркаптан при селективности, равной 100%, то есть каждая молекула дисульфида углерода превратилась в метилмеркаптан согласно реакции (4). Реакционная смесь содержит также сероводород, водород, а также непрореагировавший метан. Совокупность этих соединений может быть рециркулирована на стадию а).

Пример 2.

Повторяли пример 1, прибавляя в этот раз 5,7 $\text{г} \cdot \text{ч}^{-1}$ серы (или 178 $\text{ммоль} \cdot \text{ч}^{-1}$) на 10 $\text{нл} \cdot \text{ч}^{-1}$ метана (или 446 $\text{ммоль} \cdot \text{ч}^{-1}$) и уменьшая расход H_2S с 20 до 10 $\text{нл} \cdot \text{ч}^{-1}$ (446 $\text{ммоль} \cdot \text{ч}^{-1}$). Сера вводили в жидком виде при 130°C с другими реагентами в верхнюю часть реактора, внутри которого температуру поддерживали равной 900°C при внутреннем давлении, равном 3 бар ($3 \cdot 10^5$ Па) абс. Расход выходящих газов, приведенный к нормальным условиям по температуре и давлению, составляет 28 $\text{нл} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Анализ выходящих газов, осуществляемый газовой хроматографией, дает следующий молярный состав: CH_4 : 21% (или 262 $\text{ммоль} \cdot \text{ч}^{-1}$), H_2S : 22% (или 275 $\text{ммоль} \cdot \text{ч}^{-1}$), CS_2 : 14% (или 175 $\text{ммоль} \cdot \text{ч}^{-1}$) и H_2 : 43% (или 537 $\text{ммоль} \cdot \text{ч}^{-1}$).

Материальный баланс, рассчитанный по этим анализам, показывает, что сера была превращена на 100%, метан был превращен на 39% в дисульфид углерода (CS_2), а CS_2 и водород (H_2) образовались с молярным соотношением H_2/CS_2 , равным 3,07.

Аналогично примеру 1 выходящие газы после охлаждения до регулируемой температуры 250°C вводят во второй реактор, содержащий 50 мл катализатора "NiMo/оксид алюминия" (HR448, реализуемый компанией "Axens"), легированного K_2O в количестве 11,6%. Давление составляет 3 бар (0,3 МПа) абс.

Анализ выходящих газов, осуществляемый газовой хроматографией, показывает, что CS_2 превращается на 100% при селективности, равной 100%, в метилмеркаптан (или 175 ммоль·ч⁻¹). Кроме того, количество H_2S , выделенного после этой второй стадии, соответствует в пределах точности измерения количеству, необходимому для первой стадии (или приблизительно 450 ммоль·ч⁻¹). Способ по настоящему изобретению представляет собой автономную систему, которая позволяет эффективно осуществлять рециркуляцию остаточных соединений на стадию 1), например H_2S . CS_2 и водород количественно не обнаружены.

Этот пример показывает, что имеется полная возможность для разработки способа синтеза метилмеркаптана, в котором все количество образующегося H_2S могло бы быть рециркулировано и отсутствовала бы необходимость в его синтезе для нужд указанного способа синтеза метилмеркаптана.

Приведенными далее примерами поясняется способ по настоящему изобретению, который осуществляли аналогично указанному ранее примеру 1 и в котором первую стадию осуществляли с разными катализаторами.

Пример 3.

Катализатор, использованный на первой стадии примера 1, заменяли 30 мл катализатора, содержащего 2 мас.% палладия на оксиде алюминия (реализуемого компанией "Engelhard"). Затем осуществляли реакцию при 700, 800 и 900°C. Результаты представлены в табл. 1.

Пример 4.

Катализатор, использованный на первой стадии примера 1, заменяли 60 см платиновой проволоки диаметром 0,4 мм. Затем осуществляли реакцию при 900°C. Результаты представлены в табл. 1.

Пример 5.

Катализатор, использованный на первой стадии примера 1, заменяли 20 слоями ткани (толщина ткани=0,152 мм, объем 20 ткани=0,611 мл), выполненной из платины и родия и реализуемой компанией "Umicore". Затем осуществляли реакцию при 900, 1000 и 1100°C. Результаты представлены в табл. 1.

Пример 6.

Катализатор, использованный на первой стадии примера 1, заменяли 30 мл катализатора, содержащего 19 мас.% оксида хрома (Cr_2O_3) на оксиде алюминия (T2777, реализуемый компанией "Sud-Chemie"). Катализатор подвергали предварительному сульфидированию потоком H_2S (20 мл·ч⁻¹) в течение 4 ч при 900°C таким образом, чтобы перевести Cr_2O_3 в Cr_2S_3 и избежать образования кислородпроизводных соединений в ходе основной реакции между метаном и H_2S . Эти кислородпроизводные соединения могут затруднять осуществление стадий последующего выделения метилмеркаптана. Затем осуществляли реакцию при 900°C. Результаты представлены в приведенной далее таблице.

№ примера	Температура, °C	Конверсия CH_4 , %	Селективность по CS_2 , %
3	700	9	100
3	800	12	100
3	900	18	100
4	900	11	100
5	900	30	100
5	1000	57	100
5	1100	85	100
6	900	28	100

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения метилмеркаптана в периодическом или непрерывном режиме, включающий следующие стадии:

а) реакция углеводородного сырья и сероводорода (H_2S) для получения дисульфида углерода (CS_2) и водорода (H_2);

б) реакция гидрирования дисульфида углерода (CS_2) в присутствии водорода (H_2), оба из которых получены на стадии а), для получения метилмеркаптана (CH_3SH) и сероводорода (H_2S) и

с) выделение метилмеркаптана.

2. Способ по п.1, который осуществляют в непрерывном режиме.

3. Способ по п.1, в котором реакцию на стадии а) выполняют в присутствии серы (S).

4. Способ по п.1, в котором в ходе реакции гидрирования на стадии б) также образуется (H_2).

5. Способ по п.1, в котором углеводородное сырье представляет собой углеводородное сырье в газообразном, жидком или твердом виде и содержит по меньшей мере один углеводород с насыщенной или ненасыщенной линейной, разветвленной или циклической углеводородной цепью.

6. Способ по п.1, в котором углеводородное сырье представляет собой углеводородное сырье в газообразном виде и содержит по меньшей мере один углеводород с насыщенной или ненасыщенной линейной, разветвленной или циклической углеводородной цепью.

7. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором углеводородное сырье содержит один алкан.

8. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором углеводородное сырье содержит метан (CH_4), этан, пропан или бутан.

9. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором углеводородное сырье представляет собой метан.

10. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором сероводород, образующийся на стадии b), рециркулируют на стадию а).

11. Способ по п.4, в котором водород, образующийся на стадии b), может быть приведен во взаимодействие с серой для получения сероводорода.

12. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором молярное соотношение " H_2S /углеводородное сырье" находится в интервале от 0,5 до 10, включая граничные значения.

13. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором молярное соотношение " H_2S /углеводородное сырье" находится в интервале от 1 до 3, включая граничные значения.

14. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором температура осуществления реакции на стадии а) находится в интервале от 500 до 1300°C.

15. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором температура осуществления реакции на стадии а) от 800 до 1000°C.

16. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором температура осуществления реакции на стадии b) находится в интервале от 100 до 400°C.

17. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором температура осуществления реакции на стадии b) находится в интервале от 200 до 300°C.

18. Способ по любому из предыдущих пунктов дополнительно включающий взаимодействие полученного метилмеркаптана с серой для получения диметилдисульфида.

