



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C07C 29/84 (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2016112932, 13.10.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
13.10.2014

Дата регистрации:
19.11.2018

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
11.10.2013 SE 1351209-0

(43) Дата публикации заявки: 16.11.2017 Бюл. № 32

(45) Опубликовано: 19.11.2018 Бюл. № 32

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 11.05.2016

(86) Заявка РСТ:
SE 2014/051205 (13.10.2014)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2015/053704 (16.04.2015)

Адрес для переписки:
190000, Санкт-Петербург, а/я 1125, Общество
с ограниченной ответственностью
"ПАТЕНТИКА"

(72) Автор(ы):

ВАРНКВИСТ Ян (SE),
ОЛССОН СЛЕГЕР Йохан (SE),
ЭЛИАССОН Андерс (SE)

(73) Патентообладатель(и):
АНДРИЦ ОЮ (FI)

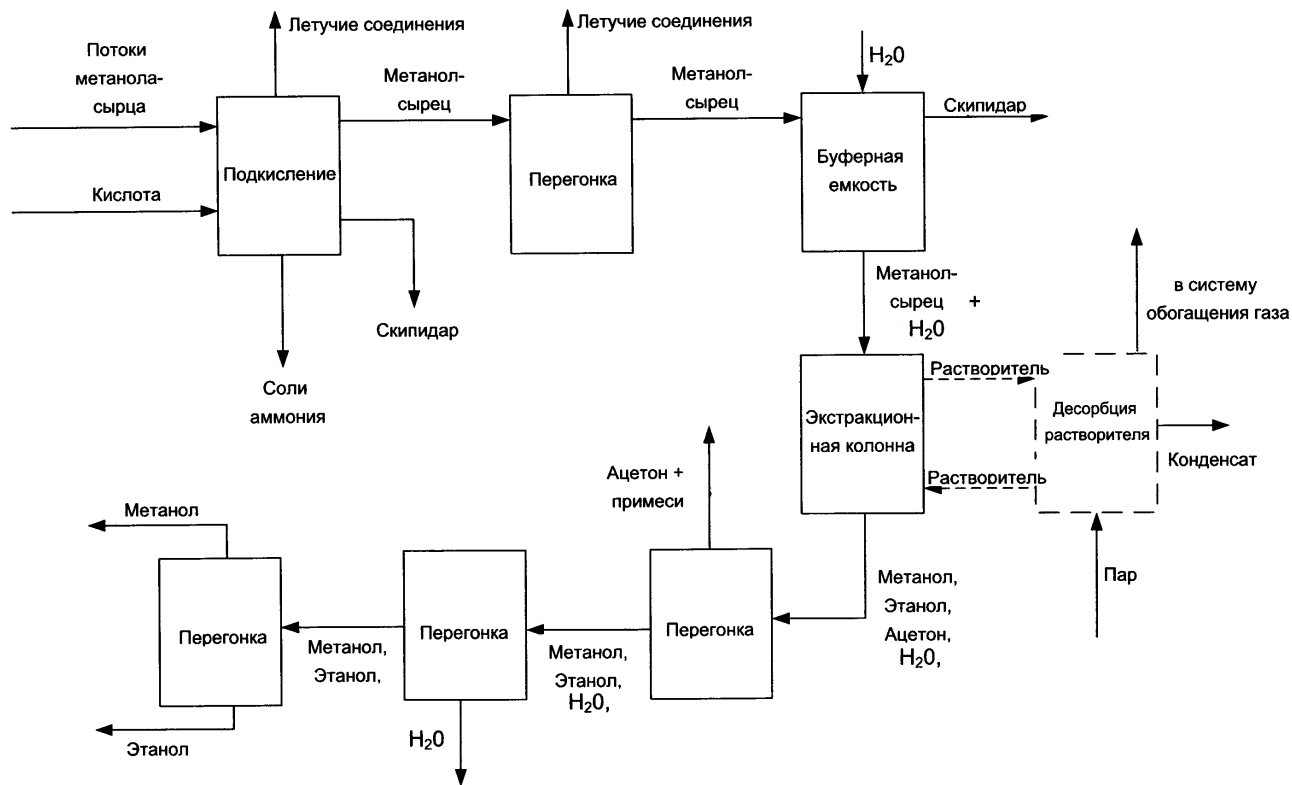
(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: WO 2012104491 A1, 09.08.2012. SE
430411 B, 14.11.1977. US 4961918 A1,
09.10.1990. WO 2009070110 A1, 04.06.2009. SU
56125 A1, 30.11.1939.

(54) СПОСОБ УДАЛЕНИЯ СЕРЫ ИЗ МЕТАНОЛА-СЫРЦА

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к способу очистки метанола-сырца, содержащего сернистые соединения, включающему стадию промывания метанола-сырца неполярным органическим растворителем с экстракцией сернистых соединений, где неполярный органический растворитель содержит по меньшей мере 60 масс. % C8-C20 алканов и/или C8-C20 циклоалканов и/

или по меньшей мере 10 масс. % триглицеридов, которые остаются жидкими при температуре ниже 50°C. Предлагаемый способ позволяет эффективно очистить метанол-сырец, полученный в качестве побочного продукта крафт-процесса или сульфатного процесса получения целлюлозы. 32 з.п. ф-лы, 3 ил., 4 табл., 6 пр.



Фиг. 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C07C 29/84 (2006.01)(21)(22) Application: **2016112932, 13.10.2014**(24) Effective date for property rights:
13.10.2014Registration date:
19.11.2018

Priority:

(30) Convention priority:
11.10.2013 SE 1351209-0(43) Application published: **16.11.2017 Bull. № 32**(45) Date of publication: **19.11.2018 Bull. № 32**(85) Commencement of national phase: **11.05.2016**(86) PCT application:
SE 2014/051205 (13.10.2014)(87) PCT publication:
WO 2015/053704 (16.04.2015)Mail address:
**190000, Sankt-Peterburg, a/ya 1125, Obshchestvo
s ogranichennoj otvetstvennostyu "PATENTIKA"**

(72) Inventor(s):

**VARNKVIST Yan (SE),
OLSSON SLEGER Jokhan (SE),
ELIASSON Anders (SE)**

(73) Proprietor(s):

ANDRITS OYU (FI)(54) **PROCESS FOR REMOVAL SULFUR FROM RAW METHANOL**

(57) Abstract:

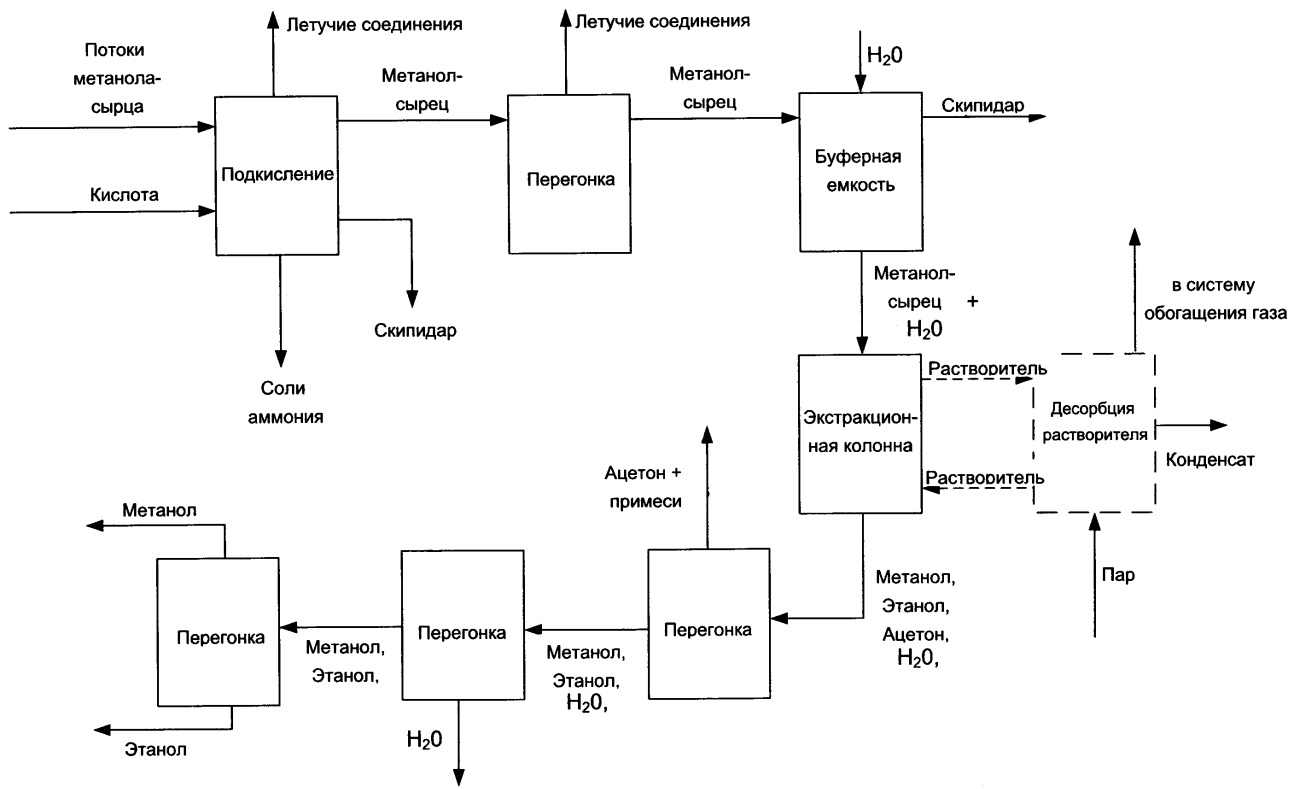
FIELD: technological processes.

SUBSTANCE: present invention relates to a method for purifying raw methanol containing sulfur compounds, comprising the step of washing raw methanol with a nonpolar organic solvent, extracting sulfur compounds, wherein the non-polar organic solvent contains at least 60 wt. % C8-C20 alkanes and/or C8-C20 cycloalkanes and/or at least 10 wt. %

triglycerides, which remain liquid at a temperature below 50 °C.

EFFECT: process according to the invention makes it possible to efficiently purify raw methanol obtained as a by-product of the kraft process or the sulfate process for the production of cellulose.

33 cl, 3 dwg, 4 tbl, 6 ex



Фиг. 1

Область техники

Настоящее изобретение относится к способу очистки метанола-сырца. В частности, данное изобретение относится к удалению примесей, содержащих сернистые соединения, из метанола-сырца, полученного в качестве побочного продукта крафт-процесса, или сульфатного процесса, получения целлюлозы на целлюлозных заводах.

Уровень техники

Метанол является простым спиртом, который используется как реагент во многих производственных процессах и в качестве горючего.

Спрос на "зеленые" источники метанола в последнее время возрос, в частности, в связи с ростом цен на другие источники энергии, спросом на неископаемые виды топлива и спросом на метанол как компонент для других процессов. Увеличение спроса привело к возобновлению интереса к очистке метанола-сырца.

В ходе крафт-процесса, или сульфатного процесса, производства целлюлозы на целлюлозных заводах метанол образуется как побочный продукт. Полученный метанол-сырец загрязнен примесями, такими как серосодержащие органические соединения, этиловый спирт, аммиак, а также скипидар (смесь различных терпенов). Получение целлюлозы посредством крафт-процесса включает вываривание древесной щепы при высоких температуре и давлении в разбавленном щелочном растворе, содержащем в качестве активных компонентов гидроксид натрия и сульфид натрия. При вываривании нарушается клеточная структура древесины, что приводит к растворению лигнина, других химических продуктов, содержащихся в древесине, и гемицеллюлозы. Таким образом, целлюлозное волокно, диспергированное в отработанном при варке щелоке, может быть отделено при помощи фильтрации. Отжатый щелок, известный как черный щелок, затем выпаривают и кальцинируют для регенерации солей и щелочей, которые возвращают в крафт-процесс получения целлюлозы.

Метанол-сырец получают в процессе деметилирования метоксильных групп, встречающихся, главным образом, в лигнине. В первую очередь метанол-сырец получают в конденсате после испарения черного щелока. Тем не менее, метанол-сырец также получают на других этапах процесса варки целлюлозы, например, в конденсатах и парах, образовавшихся на стадии варки.

При производстве целлюлозы из сосны и ели на тонну целлюлозы образуется около 6 кг метанола-сырца (теоретически может быть получено более 9,5 кг). Метанол образуется в конденсате от выпаривания черного щелока и конденсате из системы варки и обогащается путем перегонки. Содержание метанола в этом обогащенном потоке обычно довольно высокое (>75 масс. %), хотя он загрязнен. Кроме того, возможно получить больше метанола, чем 6 кг на тонну, поскольку на целлюлозном заводе есть другие субпроцессы, где отщепление метальных групп приводит к образованию метанола, такие как кислородное отбеливание / отбеливание / испарение. Однако на сегодняшний день это не реализовано, поскольку метанол-сырец практически не имеет никакой экономической ценности.

С точки зрения энергетического использования 6 или более кг метанола-сырца можно рассматривать как небольшое количество энергии, но косвенно они важны, поскольку это зеленый метанол с эффективным углеродным следом 0.

Основной причиной того, что метанол-сырец не используют в других процессах, является то, что обычно его транспортировка представляется невозможной, в первую очередь в связи с проблемами запаха, поскольку метанол-сырец загрязнен сернистыми соединениями, например, H_2S , метилмеркаптаном, диметилсульфидом, а также менее летучими сернистыми соединениями. При рассмотрении других рисков, таких как

высокие концентрации и токсичность H_2S , фактически на всех целлюлозных заводах решено уничтожать метанол сразу после его извлечения из системы выпаривания путем сжигания с использованием полностью закрытых систем.

Существуют способы очистки метанола-сырца. Такого рода способ описал Suokas в FI52710 для Kemi OY. В описанном способе поток метанола-сырца сначала подкисляют, чем вызывают осаждение солей аммония, затем метанол-сырец перегоняют, благодаря чему летучие соединения серы, например, H_2S , метилмеркаптан и диметилсульфид удаляются, в то время как метанол остается в донной фракции. Затем метанол-сырец обрабатывают окислителем чтобы повысить температуру кипения любых оставшихся растворенных сернистых соединений. Затем метанол отделяют от водной фазы, содержащей высококипящие окисленные сернистые соединения, путем перегонки или десорбции с паром, чтобы получить метанол с низким содержанием соединений серы.

Патент США 8440159 Metso Power AB относится к аналогичному описанному в FI52710 способу. В способе Mesto подкисленную смесь метанола-сырца нагревают, пока концентрация солей аммония остается ниже концентрации, при которой они выпадают в осадок. Метанол-сырец выпаривают из подкисленной смеси и затем подвергают обработке как в FI52710.

Оба этих способа требуют значительного количества химических реактивов, например, окислителей, которые являются дорогостоящими для приобретения и использования. Кроме того, они требуют значительных затрат на капитальные конструкции.

Относительно небольшой объем метанола, доступный на каждом производственном объекте, в сочетании с относительно высокой стоимостью установки и реагента означает, что невыгодно внедрять любое из существующих технологических решений. Соответственно, метанол на целлюлозном заводе до сих пор просто сжигают для получения тепла.

Нет никакой возможности для транспортировки метанола-сырца до центрального перерабатывающего предприятия, чтобы обеспечить экономию благодаря масштабу производства. Чтобы покрыть затраты на строительство подобного завода, такая система должна была бы быть разработана для процесса, где из метанола-сырца общим объемом как с целого Скандинавского региона получают достаточное количество метанола.

Вследствие нерентабельности установки существующих систем очистки, до сих пор официально считается более экономически эффективным просто сжигать метанол.

Таким образом, для того, чтобы стало возможным очищать метанол-сырец экономически эффективным образом, требуются более эффективные способы очистки, благодаря чему зеленый метанол для производства, например, метиловых эфиров жирных кислот растительного происхождения (МЭЖК), то есть биодизеля, может быть получен как побочный продукт целлюлозного производства.

Краткое описание изобретения

Настоящее изобретение направлено на уменьшение, смягчение, исключение или устранение по меньшей мере одного, в том числе одного или более, из выявленных выше недостатков развития техники.

Поэтому, в соответствии с одним аспектом изобретения, предложен способ очистки метанола-сырца, содержащего соединения серы. Способ включает этап промывания метанола-сырца неполярным органическим растворителем.

В соответствии с аспектом изобретения, неполярный органический растворитель:
- имеет температуру кипения выше $100^{\circ}C$, например, выше $150^{\circ}C$, $200^{\circ}C$, $250^{\circ}C$ или

300°C;

- является растворителем, содержащим по меньшей мере 60 масс. %, например, по меньшей мере 70, 75, 80, 85 или 90 масс. %, алканов и/или циклоалканов, имеющих число атомов углерода 14 или более;

- содержит менее 2,5 масс. % полициклических ароматических углеводородов;

- имеет вязкость при 40°C не более 0,000100 м²/с (100 сСт), например, не более 0,000075 м²/с (75 сСт), 0,000050 м²/с (50 сСт) или 0,000025 м²/с (25 сСт);

- является смесью углеводородов, например, минерального масла, белого масла, минерального масла, парафинового масла или любой их смесью; и/или

- имеет плотность при 25°C в диапазоне от 800 до 900 кг/м³ (0,80-0,90 г/см³), например, в диапазоне от 820 до 880 кг/м³ (0,82-0,88 г/см³) или от 830 до 870 кг/м³ (0,83-0,87 г/см³); или в диапазоне от 910 до 1200 кг/м³ (0,91-1,20 г/см³).

В соответствии с аспектом изобретения, способ дополнительно включает стадию разбавления метанола-сырца водой перед промыванием неполярным органическим растворителем; содержание метанола в метаноле-сырце до разбавления предпочтительно составляет по меньшей мере 65 масс. %, например, от 80 до 90 масс. %. После разбавления скипидар может быть отделен перед промыванием разбавленного водного метанола неполярным органическим растворителем.

В соответствии с аспектом изобретения, неполярный органический растворитель регенерируют, например, десорбцией с паром, и затем используют повторно.

В соответствии с аспектом изобретения, метанол-сырец подкисляют, например, путем добавления серной кислоты, и осажденные соли удаляют перед промыванием метанола-сырца неполярным органическим растворителем. После подкисления метанол может быть перегнан. Перегонка может быть выполнена таким образом, что первыми отгоняют летучие примеси, такие как сернистые соединения, а затем метанол.

В соответствии с аспектом изобретения, содержание воды, ацетона и/или этанола в промытом метаноле уменьшается путем перегонки после промывания неполярным органическим растворителем.

Дополнительные преимущества изобретения определены в зависимых пунктах. Кроме того, преимущества изобретения изложены во вариантах реализации, описанных в настоящем документе.

Краткое описание чертежей

Эти и другие аспекты, особенности и преимущества, составляющие изобретение, будут очевидны и ясны из следующего описания вариантов реализации настоящего изобретения, ссылки на прилагаемые чертежи, на которых:

Фиг. 1 отображает типовой вариант реализации обработки метанола-сырца, полученного на целлюлозном заводе, в соответствии с настоящим изобретением.

Фиг. 2 отображает содержание ацетона и этанола в дистилляте после промывания метанола-сырца неполярным органическим растворителем на экспериментальной установке.

Фиг. 3 отображает содержание серы в дистилляте после промывания метанола-сырца неполярным органическим растворителем на экспериментальной установке.

Подробное описание изобретения

Для того чтобы иметь возможность использовать метанол-сырец, полученный на целлюлозном заводе, например, при получении МЭЖК, он должен быть очищен, и уровень примесей в нем снижен. Однако процесс очистки должен быть экономически эффективным, таким, чтобы достигнутая стоимость метанола превышала стоимость

очистки.

На текущем уровне техники метанол-сырец, как правило, очищают при помощи перегонки и таких химических процессов, как описаны Metso (см. США 8440159) и Kemi OY (см. FI52710). Тем не менее, эти процессы не подходят для получения метанола при
 5 уровне затрат, приемлемом для промышленного применения, например, для производства биодизеля.

Как уже было сказано, метанол-сырец обычно образуется как побочный продукт крафт-процесса производства целлюлозы. Настоящее изобретение относится к экономически эффективному способу удаления сернистых соединений и, при
 10 необходимости, других примесей, например, аммиака и скипидара, в том числе из метанола-сырца. Способ включает промывание метанола-сырца неполярным органическим растворителем, благодаря чему из метанола экстрагируются сернистые соединения и другие примеси. Недорогой метод осуществления способа делает его экономически целесообразным для обработки метанола-сырца непосредственно на
 15 целлюлозном заводе или обработки метанола с нескольких целлюлозных заводов, так, что полученный метанол может быть использован в дальнейших технологических процессах. Процесс промывания может быть интегрирован в существующий процесс варки целлюлозы. Кроме того, способ также может быть внедрен в существующие способы очистки метанола-сырца для улучшения их эффективности.

Таким образом, вариант реализации относится к способу очистки метанола-сырца, содержащего сернистые соединения, включающему промывание метанола-сырца неполярным органическим растворителем. Как правило, метанол-сырец помимо сернистых соединений содержит также воду, аммиак и скипидар. Большая часть примесей, присутствующих в метаноле-сырце, особенно сернистые соединения, являются
 25 слабо растворимыми в полярных растворителях, таких как метанол. Однако, такие примеси гораздо более растворимы в менее полярных растворителях. Авторами данного изобретения было показано, что промывание метанола-сырца неполярным органическим растворителем позволяет эффективно и качественно удалить сернистые примеси. Более того, также могут быть удалены остатки скипидара. Тем не менее, основная часть
 30 скипидара более эффективно удаляется путем разделения фаз (что может потребовать разбавления водой) с последующей декантацией. Промывание метанола-сырца неполярным органическим растворителем, таким образом, позволяет получить метанол со значительно сниженным количеством сернистых примесей экономически эффективным способом; прежде всего потому, что неполярный органический
 35 растворитель может быть регенерирован и повторно использован.

Метанол-сырец, полученный в процессах варки целлюлозы, как правило, содержит достаточно большую долю метанола, например, по меньшей мере 65 масс. %, и как правило от 80 до 90 масс. %), поскольку обычно его получают как дистиллят путем перегонки при обогащении различных конденсатов, содержащих метанол.

Для того, чтобы увеличить гидрофильность, и таким образом способствовать разделению фаз во время промывания, содержание воды перед экстракцией может быть увеличено путем добавления воды. Кроме того, увеличение содержания воды также приведет к увеличению плотности метанольной фазы, что в случае более легкого растворителя также будет способствовать разделению фаз в процессе промывания.
 40 Более того, добавление воды может способствовать отделению скипидара, который может быть декантирован перед промыванием метанола. Таким образом, воду, в соответствии с вариантом реализации, добавляют в метанол перед промыванием неполярным органическим растворителем.

В соответствии с вариантом реализации, содержание воды регулируется таким образом, чтобы метанольная фаза имела большую плотность, чем используемый неполярный органический растворитель. Как описано ниже, промывание водного метанола, имеющего более высокую плотность, чем неполярный органический растворитель, используемый для промывания, позволяет снизить содержание неполярного растворителя в промытом метаноле.

Во вариантах реализации, где используется более тяжелый растворитель, например, растворитель имеющий плотность при 25°C более 910 кг/м³ (0,91 г/мл), содержание воды может быть увеличено таким образом, чтобы метанольная фаза все же имела меньшую плотность, чем используемый неполярный органический растворитель. В таких вариантах реализации плотность разбавленного водного метанола после добавления воды может быть меньше, чем 900 кг/м³ (0,90 г/мл) при 25°C, например, от 820 до 890 кг/м³ (0,82-0,89 г/мл) или от 850 до 870 кг/м³ (0,85-0,87 г/мл) при 25°C.

Плотность водного метанола пропорциональна содержанию воды. В соответствии с вариантом реализации, воду добавляют, чтобы довести плотность при 25°C до от 870 до 910 кг/м³ (0,87-0,91 г/мл), например, от 880 до 900 кг/м³ (0,88-0,90 г/мл). Таким образом, вода может быть добавлена, чтобы довести плотность при 25°C до приблизительно 890 кг/м³ (0,89 г/мл). Плотность может быть определена в соответствии с ASTM E 346-D 891.

В соответствии с другим вариантом реализации, воду добавляют для доведения плотности разбавленного водного метанола при 25°C до от 820 до 910 (0,82-0,91), например, до от 830 до 890 кг/м³ (0,83-0,89 г/мл) или до от 850 до 870 кг/м³ (0,85-0,87 г/мл). Более низкое содержание воды означает, что для удаления воды путем перегонки требуется меньше энергии.

В соответствии с вариантом реализации, содержание воды в водном метаноле и неполярный органический растворитель выбирают таким образом, чтобы разница в плотности при 25°C составляла по меньшей мере 10 кг/м³ (0,01 г/мл), например, по меньшей мере 20, 25, 30 или 50 кг/м³ (0,02, 0,025, 0,03 или 0,05 г/мл).

Не только содержание метанола в водном метаноле, но также свойства неполярного органического растворителя могут иметь значение. Для того чтобы получилось фазовое разделение при промывании метанола, неполярный органический растворитель не должен смешиваться или смешивается в очень слабой степени с водным метанолом. Предпочтительно, чтобы в метаноле растворялось менее 0,001 кг (1 г) неполярного органического растворителя, например, менее 0,0005 (0,5 г) или менее 0,0001 кг (0,1 г) неполярного органического растворителя на 0,100 кг (100 г) метанола. Не только содержание воды в метаноле, но также липофильность неполярного органического растворителя определяет количество неполярного органического растворителя, которое может быть растворено в метаноле. Кроме того, неполярный органический растворитель предпочтительно должен иметь высокую температуру кипения, чтобы облегчать регенерацию посредством воздействия паром. Неполярный органический растворитель предпочтительно должен быть достаточно инертным по отношению к примесям и метанолу при температурах до приблизительно 60°C.

В соответствии с вариантом реализации, неполярный органический растворитель содержит алканы и/или циклоалканы, например, по меньшей мере 50, 60, 70, 80 или 90 масс. %, алканы и/или циклоалканы. Алканы и/или циклоалканы могут быть C8-C20 алканами и циклоалканами, например, C12-C16 алканами и/или циклоалканами. Кроме

того, неполярный органический растворитель может содержать по меньшей мере 50 масс. % C8-C20 алканов и/или C8-C20 циклоалканов. Во варианте реализации, где неполярный органический растворитель содержит C8-C20 алканы и/или C8-C20 циклоалканы, он может содержать по меньшей мере 60 масс. %, например, по меньшей мере 70, 75, 80, 85 или 90 масс. % C8-C20 алканов и/или C8-C20 циклоалканов.

В вариантах реализации, где неполярный органический растворитель должен быть регенерирован, он предпочтительно имеет температуру кипения выше 100°C, например, выше 150°C, 200°C, 250°C, или даже выше 300°C. Высокая температура кипения, то есть по меньшей мере 100°C, означает, что неполярный органический растворитель может быть регенерирован путем десорбции с паром и в дальнейшем использоваться повторно.

Кроме того, неполярные органические растворители содержащие смеси углеводородов, являющиеся предпочтительным типом неполярного органического растворителя, обычно имеют температурный интервал кипения. Нижний предел температурного интервала кипения может быть выше, чем 100°C, например, выше 150°C, 200°C, 250°C, или даже выше, чем 300°C. Кроме того, верхний предел температурного интервала кипения может быть ниже, чем 600°C, например, ниже 560°C.

Для неполярного органического растворителя, содержащего алканы и/или циклоалканы, углеродное число для алканов и/или циклоалканов, т.е. количество атомов углерода в них, будет коррелировать с температурой кипения растворителя. В качестве примера, н-гексадекан имеет температуру кипения около 287°C, в то время как н-тетрадекан имеет температуру кипения около 254°C. Углеродное число большинства алканов и/или циклоалканов в неполярном органическом растворителе, имеющем температуру кипения по меньшей мере приблизительно 250°C, будет, соответственно, 14 или выше.

В соответствии с вариантом реализации, неполярный органический растворитель представляет собой растворитель, содержащий по меньшей мере 60 масс. %, например, по меньшей мере 70, 75, 80, 85 или 90 масс. %, алканов и/или циклоалканов, имеющих углеродное число 14 и выше. Предпочтительно, чтобы содержание полициклических ароматических углеводородов составляло менее 2,5 масс. %, например, менее 1,0 масс. %. Кроме того, неполярный органический растворитель может содержать менее 10 масс. %, например, менее 15 масс. %, алканов и/или циклоалканов, имеющих углеродное число 30 или выше.

Кроме того, количество алканов и циклоалканов с большим количеством атомов углерода влияет не только на свойства кипения, но и на вязкость неполярных органических растворителей.

Слишком вязкий неполярный органический растворитель может быть неудобным для способа. Таким образом, неполярный органический растворитель, в соответствии с вариантом реализации, имеет вязкость при 40°C не более 0,000100 м²/с (100 сСт), например, не более 0,000075 м²/с (75 сСт), 0,000050 м²/с (50 сСт) или 0,000025 м²/с (25 сСт). Кроме того, неполярный органический растворитель, предпочтительно, является жидким при 40°C, например, при 30°C, 20°C или 10°C. Плотность неполярного органического растворителя, приведенная в настоящем документе, в соответствии с вариантом реализации, определялась в соответствии с ASTM D-445.

Примером неполярных органических растворителей, содержащих алканы и циклоалканы, подходящих для использования в данном способе промывания метанола, являются гексадекан, белые минеральные масла, белые масла, минеральные масла и парафиновые масла. Минеральные масла или парафиновые масла могут содержать смесь нафтяных и парафиновых масел. Для вариантов реализации, где неполярным

органическим растворителем являются белые минеральные масла, белые масла, минеральные масла или парафиновые масла, применимы данные выше инструкции относительно температур кипения и плотности.

В соответствии с вариантом реализации, неполярный органический растворитель является белым минеральным маслом, белым маслом, минеральным маслом или парафиновым маслом:

- имеющим вязкость при 40°C не более 0,000100 м²/с (100 сСт), например, не более 0,000075 м²/с (75 сСт), 0,000050 м²/с (50 сСт) или 0,000025 м²/с (25 сСт);

- имеющим температуру кипения по меньшей мере 100°C, например, по меньшей мере 150°C, 200°C, 250°C или 300°C; и/или

- имеющим содержание полициклических ароматических углеводородов менее 2,5 масс. %, например, менее 1,0 масс. %.

В соответствии с другим вариантом реализации, неполярный органический растворитель представляет собой смесь углеводородов:

- имеющую вязкость при 40°C не более 0,000100 м²/с (100 сСт), например, не более 0,000075 м²/с (75 сСт), 0,000050 м²/с (50 сСт) или 0,000025 м²/с (25 сСт) при 40°C;

- имеющую температуру кипения по меньшей мере 100°C, например, по меньшей мере 150°C, 200°C, 250°C или 300°C; и/или

- имеющую содержание полициклических ароматических углеводородов до 10 масс. %.

Кроме того, не только плотность водного метанола, который подлежит промыванию, но и плотность неполярного органического растворителя может иметь значение. В соответствии с вариантом реализации, плотность неполярного органического растворителя при 25°C при этом находится в диапазоне от 800 до 900 кг/м³ (0,80-0,90 г/см³), например, от 820 до 880 кг/м³ (0,82-0,88 г/см³) или от 830 до 870 кг/м³ (0,83-0,87 г/см³). Тем не менее, неполярный органический растворитель может также быть плотнее неполярного органического растворителя, имеющего плотность при 25°C по меньшей мере 910 кг/м³ (0,91 г/см³), например, от 910 до 1200 кг/м³ (0,91-1,20 г/см³) или от 910 до 1000 кг/м³ (0,91-1,0 г/см³). Смеси углеводородов, содержащие ароматические углеводороды, обычно плотнее, чем смеси без или с низким содержанием ароматических углеводородов.

Кроме того, примером неполярных органических растворителей, которые могут быть использованы при промывании метанола, содержащего сернистые примеси, являются триглицериды, которые остаются жидкими при температурах менее 50°C, например, при температурах менее чем 40,30 или 20°C. В качестве примера, пальмовое масло может быть неполярным органическим растворителем.

В соответствии с вариантом реализации, неполярный органический растворитель содержит триглицериды, например, по меньшей мере 10 масс. %, например, по меньшей мере 25, 50, 75, 85 или 90 масс. % триглицеридов.

В идеале неполярный органический растворитель обладает низким уровнем ненасыщенных углеводородов и/или триглицеридов. Например, неполярный органический растворитель может иметь йодное число, измеренное в соответствии с методом Вийса для определения йодного числа, менее приблизительно 55.

Промывание метанола-сырца неполярным органическим растворителем может осуществляться порциями или непрерывно. Если промывание совершается порциями,

оно может повторяться один или несколько раз.

При осуществлении промывания отношение метанола к неполярному органическому растворителю может варьироваться. В качестве примера, соотношение объемов может быть от 1:0,75 до 1:5, объем метанола включает воду и другие примеси.

5 Считается, что сернистые соединения растворяются и экстрагируются более эффективно, если неполярный органический растворитель образует дисперсионную среду, а метанол-сырец образует дисперсную фазу при промывании. Таким образом предпочтительно, чтобы на стадии промывания использовался небольшой избыток неполярного органического растворителя. В соответствии с вариантом реализации, 10 объемное соотношение неполярного органического растворителя к метанолу при промывании составляет от 1,01:1 до 1,5:1, например, от 1,1:1 до 1,3:1, например, приблизительно 1,2:1.

Процесс промывания может осуществляться в емкости, приспособленной для поступления потока метанола-сырца, подлежащего промыванию, и потока неполярного 15 органического растворителя. Емкость может быть вертикально расположенной колонной. Колонна может быть доработана для увеличения площади контакта между неполярным органическим растворителем и метанолом-сырцом, например, путем индукцирования турбулентности, т.е. смешивания метанола и неполярного органического растворителя. Кроме того, колонна, предпочтительно, также имеет участки с меньшей 20 турбулентностью, чтобы позволить двум фазам перемещаться в противоположных направлениях.

В одном варианте реализации вертикально расположенная колонна может, таким образом, содержать перфорированную тарелку(тарелки). Как правило, такая колонна имеет перфорированные тарелки или лотки, расположенные вдоль оси колонны. 25 Например, колонна может содержать несколько тарелок с отверстиями. Диаметр отверстий может быть от 0,005 до 0,015 м (5-15 мм), например, около 0,01 м (10 мм). Тарелки могут быть сформированы таким образом, что перфорировано менее 50% площади поперечного сечения. Например, тарелки могут быть сформированы таким образом, что от 50% до 30% площади тарелки, площади поперечного сечения, 30 перфорировано.

В другом варианте реализации вертикально расположенная колонна может быть заполнена насадочными телами, например, стеклянными шариками, так, что контактная граница между метанолом-сырцом и неполярным органическим растворителем увеличивается. Кроме того, также могут быть использованы колонны с перемешиванием. 35 В таких колоннах перемешивание может осуществляться вдоль вертикальной оси.

Колонны с перфорированными лотками могут быть менее подвержены негативному воздействию загрязнений по сравнению с колонной с насадочными телами. Кроме того, колонна с перфорированными лотками может быть легче очищена, чем колонна с насадочными телами.

40 Кроме того, промывание может быть выполнено в одной или нескольких емкостях с перемешиванием. Такая емкость больше подходит для промывания порциями, чем для непрерывного промывания. Несколько сообщающихся емкостей с перемешиванием, например, емкости смесителя-отстойника, расположенные горизонтально, рядом друг с другом, могут также быть использованы для непрерывного промывания.

45 Во варианте реализации, где для промывания используется расположенная вертикально колонна, метанол подается в верхнюю или нижнюю часть колонны, например в область около одного из концов колонны, неполярный органический растворитель подается в другую часть колонны. Жидкость, например метанол или

неполярный органический растворитель, имеющая более высокую плотность, подается в верхнюю часть колонны. Другая жидкость, имеющая меньшую плотность, подается в нижнюю часть колонны.

Как было описано выше, может быть предпочтительным осуществлять промывание неполярным органическим растворителем, имеющим меньшую плотность, чем метанол. Плотность метанола может быть увеличена путем добавления воды. Было обнаружено, что промывание более плотного водного метанола, движущегося вниз по промывной колонне, встречным потоком неполярного органического растворителя, приводит к меньшему количеству неполярного органического растворителя в метаноле.

В колонне, снабженной перфорированными тарелками или лотками, расположенными в осевом направлении вдоль колонны, одна из жидкостей подается между верхней и второй сверху тарелками, другая - между нижней и второй с низу тарелками. Таким образом, метанол и неполярный органический растворитель пересекают емкость для экстракции в противоположных направлениях. Метанол-сырец и неполярный органический растворитель образуют дисперсию в колонне, таким образом, сернистые примеси, изначально присутствующие в метаноле, растворяются в неполярном органическом растворителе. На одном из концов колонны образуется слой промытого метанола. На другом конце образуется слой неполярного органического растворителя, содержащего сернистые примеси. Слой промытого метанола может быть слит, предпочтительно непрерывно, из колонны. Аналогично, неполярный органический растворитель может быть слит, предпочтительно непрерывно, из колонны. Слив неполярного органического растворителя может быть утилизирован или регенерирован. Если регенерированный неполярный органический растворитель используется для дальнейшего промывания, некоторое количество свежего неполярного органического растворителя может быть добавлено в качестве пополнения.

По сравнению с существующими способами, такими как способ Suokas, стадия окисления может быть заменена на процесс промывания регенерированным неполярным органическим растворителем, что, таким образом, позволяет экономить энергию и реактивы, тем самым значительно уменьшая стоимость очистки метанола-сырца.

В многоцикловом процессе промывания стадия промывания повторяется несколько раз, а неполярный органический растворитель регенерируется между циклами.

Промывание может быть выполнено при температуре от 15 до 60°C, например, при температуре от 40 до 55°C. Осуществление промывания при повышенной температуре подразумевает, что неполярный органический растворитель будет менее вязким, что облегчает промывание. Температура может быть повышена путем нагревания неполярного органического растворителя до промывания. При регенерации неполярного органического растворителя с помощью пара температура неполярного органического растворителя будет неизбежно увеличиваться, и может даже оказаться необходимым снизить его температуру, прежде чем вновь вводить его на стадию промывания.

Как указано выше, неполярный органический растворитель может быть регенерирован. Предпочтительным способом регенерации неполярного органического растворителя является десорбция с паром (продувка паром).

При десорбции сернистые примеси из жидкой фазы неполярного органического растворителя переносятся в газовую фазу. Кроме того, терпены (т.е. скипидар) могут быть удалены, если они присутствуют. Небольшое количество сернистых примесей может оставаться в неполярном органическом растворителе после регенерации. По-видимому, некоторые сернистые примеси необратимо связываются с неполярным органическим растворителем. Тем не менее, было показано, что не все сернистые

примеси обязательно должны быть удалены для того, чтобы неполярный органический растворитель был эффективно регенерирован для дальнейшего использования при промывании метанола-сырца. Со временем неполярный органический растворитель, возможно, может нуждаться в утилизации и замене.

5 В процессе десорбции для регенерации неполярного органического растворителя, содержащего сернистые примеси, неполярный органический растворитель может быть подан в емкость для десорбции. Емкость для десорбции может быть насадочной колонной, распылительной башней, барботажной колонной или центробежным контактным аппаратом, или любой другой подходящей для десорбции емкостью.

10 Неполярный органический растворитель подвергается десорбции с паром.

В варианте реализации емкость для десорбции является колонной, снабженной перфорированными тарелками или лотками, расположенными регулярно на протяжении колонны. Альтернативно, колонна может содержать насадочные тела. Как правило, колонна расположена вертикально. Неполярный органический растворитель может
15 быть введен в верхний конец колонны и выведен из нижнего, а пар введен в нижний конец и выведен через верхний. Это осуществляется для эффективной десорбции неполярного органического растворителя.

При десорбции неполярного органического растворителя пар, соответственно, подается в емкость для десорбции и приводится в контакт с неполярным органическим
20 растворителем. Пар может подаваться в соотношении приблизительно от 0,1 до 1 кг пара на 1 кг неполярного органического растворителя, например от 0,3 до 0,6 кг пара на 1 кг неполярного органического растворителя, как например приблизительно 0,45 кг пара на 1 кг неполярного органического растворителя. Количество используемого пара может быть выше или ниже, в зависимости от используемого неполярного
25 органического растворителя, типа емкости для десорбции и таких факторов как количество серы и/или терпенов в неполярном органическом растворителе.

Как правило, десорбированный неполярный органический растворитель повторно подается в емкость для промывания. Перед повторной подачей в емкость для промывания десорбированный неполярный органический растворитель подвергается
30 теплообмену с неполярным органическим растворителем, который будет регенерирован. Температура неполярного органического растворителя, используемого при промывании метанола, предпочтительно не должна превышать температуру кипения метанола. В соответствии с вариантом реализации изобретения, температура неполярного органического растворителя, используемого при промывании метанола, составляет не
35 более 60°C. Кроме того, температура неполярного органического растворителя, используемого при промывании метанола, может быть как минимум 40°C.

Пар, содержащий сернистые примеси, может быть выведен из емкости при помощи холодильника. Образовавшийся в холодильнике конденсат, содержащий серу, может быть слит в систему удаления отходов. Несконденсированные газы могут быть
40 направлены на заводскую систему обогащения газов.

Неполярный органический растворитель может подвергаться десорбции с паром в ходе непрерывного процесса или порционного процесса. В соответствии с вариантом реализации, десорбция представляет собой непрерывный процесс.

Как показано выше, метанол-сырец, полученный в крафт-процессе получения
45 целлюлозы посредством выпаривания черного щелока, содержит различные более или менее летучие примеси, такие как сероводород, метилмеркаптан, диметилсульфид, диметилдисульфид в числе других сернистых соединений. Количество более летучих, чем метанол, сернистых соединений, например сероводорода, метилмеркаптана и

диметилсульфида, может быть уменьшено до промывания метанола неполярным органическим растворителем. Такие летучие сернистые соединения могут быть удалены путем конденсации газообразного метанола-сырца при температуре чуть ниже его температуры кипения. Кроме того, они могут быть отогнаны из жидкого метанола-сырца.

Кроме того, жидкий метанол-сырец, содержащий летучие сернистые соединения, может быть перегнан для того, чтобы увеличить относительное содержание метанола и снизить относительное содержание воды и/или скипидара. Кроме того, летучие сернистые соединения могут быть отогнаны перед перегонкой метанола. Если процесс осуществляется порционным образом, летучие сернистые соединения могут быть отогнаны перед перегонкой метанола. Это может быть осуществлено посредством регулирования нагрева, рефлюкса из холодильника и охлаждения холодильника. В непрерывном процессе две колонны или колонна с секциями могут быть использованы для отгонки летучих сернистых соединений отдельно от перегонки метанола.

Наряду с сернистыми соединениями, метанол-сырец также обычно содержит азотистые соединения, главным образом аммиак и скипидар. Для того чтобы удалить аммиак и другие азотистые соединения, метанол-сырец может быть подкислен. При подкислении в метаноле-сырце образуются соли аммония, имеющие низкую растворимость, благодаря чему они будут выпадать в осадок и могут быть удалены.

В соответствии с вариантом реализации, метанол-сырец подкисляют и осажденные соли удаляют. Осажденные соли могут быть удалены с помощью обычных методов, таких как декантация или фильтрация. Подкисление будет дополнительно способствовать последующему испарению оставшихся летучих сернистых соединений, являющихся слабокислыми (например, сероводорода и метилмеркаптана), так как их растворимость в метаноле-сырце в большей или меньшей степени сойдет на нет при подкислении.

Подкисление и удаление осажденных солей обычно осуществляется перед промыванием метанола-сырца неполярным органическим растворителем. Как будет рассмотрено ниже, метанол-сырец может быть перегнан после подкисления. Перегонка, как правило, происходит перед промыванием неполярным органическим растворителем.

Для того чтобы осадить соли аммония и облегчить последующее испарение оставшихся слабокислых летучих сернистых соединений, уровень pH должен быть 4,5 или ниже. Путем добавления кислоты pH может быть установлен в пределах от 2 до 4,5, например, между 2 и 3 или между 4,0 и 4,5. Более высокий интервал pH может быть благоприятен в вариантах реализации изобретения, где содержание метанола должно поддерживаться как можно более высоким на данном этапе.

В соответствии с вариантом реализации, серную кислоту добавляют в метанол-сырец чтобы понизить pH. Поскольку сернистые соединения так или иначе присутствуют в метаноле-сырце, использование серной кислоты позволяет избежать введения дополнительных видов примесей в метанол.

Во время добавления кислоты pH метанола-сырца может быть измерен прямо или косвенно путем измерения электропроводности, для того, чтобы убедиться, что желаемое значение pH достигнуто. Основная часть кислоты также может быть добавлена без измерения pH. Соотношение кислоты и метанола-сырца должно быть достаточным для того, чтобы достигалось требуемое значение pH метанола-сырца.

Подкисление летучих сернистых соединений является усовершенствованием по сравнению перегонкой, о которой сообщалось Kemi OY, поскольку в результате перегонки образуется значительное количество газа, которое не может быть обработано

в существующих на целлюлозных заводах системах для выведения газообразных сернистых выбросов. В таких случаях подразумевается, что для очистки технологической атмосферы газы должны быть промыты крепким щелочным раствором, таким как белый щелок. Любой из этих аспектов мог бы привести к увеличению газообразных сернистых выбросов и увеличению "зловония" от завода. Оба эти аспекта являются нежелательными. Когда перегонка заменяется подкислением, образуется очень концентрированный газ, который соответствует требованиям для подключения к газовой системе целлюлозного завода. Это упрощает процесс очистки метанола и утилизации выделенных сернистых соединений.

Скипидар может отделяться в процессе подкисления. Чтобы избежать образования отдельного слоя скипидара, метанол-сырец может перемешиваться или взбалтываться. Взбалтывание также облегчает газам возможность покинуть смесь метанола-сырца.

Скипидар может быть удален из метанола-сырца декантацией после подкисления. Посредством добавления воды разделение фаз может быть облегчено, и скипидар более эффективно удален. Соответственно, воду добавляют в соответствии с вариантом реализации. Содержание воды может быть увеличено путем добавления воды и/или использования разбавленной кислоты при подкислении.

Тем не менее, большое содержание воды будет означать, что больше тепла потребуется на стадии выпаривания, следующей за подкислением. Таким образом, может быть выгодно избегать разбавления метанола на данном этапе процесса. Кроме того, разбавление метанола будет означать, что больше солей будут растворены в метаноле, и, таким образом, не выпадут в осадок. В соответствии с вариантом реализации, содержание воды увеличивают менее чем на один процент (по массе) на стадии подкисления.

Для отделения метанола-сырца от кислоты и неосажденных солей аммония метанол может быть испарен, например, путем перегонки. Стадия испарения будет также приводить к удалению любых оставшихся сернистых соединений.

В соответствии с вариантом реализации, метанол перегоняют после того, как он был подкислен; предпочтительно, таким образом, что в первую очередь перегоняются летучие примеси, такие как сернистые соединения, а затем метанол. Перегонка может осуществляться порциями или непрерывно. Непрерывный процесс может быть необходимо осуществить в два этапа, чтобы первоначально позволить перегонку летучих примесей, таких как сернистые соединения. Два непрерывных этапа перегонки могут быть выполнены в двух отдельных колоннах или колонне с секциями.

В варианте реализации изобретения, где перегонка осуществляется периодически, она может быть выполнена таким образом, что сернистые соединения отгоняют первыми, прежде чем отгоняют метанол. Перегонка может включать стадию конденсации или охлаждения для лучшего контроля температуры нагретых газов. Изначально конденсация может быть осуществлена таким образом, что любой испаренный метанол конденсируется, в то время как сернистые соединения не конденсируются. Кроме того, температура перегоняемого метанола постепенно может быть увеличена.

Во варианте реализации, где перегонка происходит непрерывно, она может включать два этапа, в ходе которых летучие примеси, такие как сернистые соединения, перегоняются на первом этапе, и метанол перегоняется на втором этапе.

Во варианте реализации, где перегонка непрерывна, охлаждение продукта перегонки может регулироваться таким образом, чтобы конденсировался метанол, но не все летучие сернистые соединения. Газообразные сернистые соединения могут быть

направлены в газообогащительную систему целлюлозного завода.

Как уже было отмечено, метанол может быть разбавлен водой перед промыванием неполярным органическим растворителем. Разбавление метанола имеет преимущества, облегчающие отделение оставшегося скипидара и улучшающие разделение неполярного органического растворителя и метанола на стадии промывания.

В соответствии с вариантом реализации, метанол разбавляют водой до промывания неполярным органическим растворителем, как уже было описано. Затем скипидар может быть удален, например, декантацией, после того, как метанол был разбавлен, но до того, как он был промыт.

В качестве примера, метанол-сырец может быть помещен в буферные емкости перед промыванием неполярным органическим растворителем. Перед промыванием может быть добавлена вода. Скипидар, отделившийся при добавлении воды, может быть удален, например, декантацией в декантере перед стадией промывания. В зависимости от плотности водного метанола, фаза скипидара может быть легче или плотнее, чем фаза метанола.

Скипидар, образующий слой в верхней или нижней части буферной емкости, может быть отведен, либо откачивание в экстракционную колонну может быть прекращено до начала откачивания скипидара.

В соответствии с вариантом реализации, содержание воды в метаноле, подлежащем промыванию, составляет до 40 масс. %. Это приблизительно соответствует плотности от 820 до 890 (0,82-0,89) при 25°C. В соответствии с вариантом реализации, плотность метанола, подлежащего промыванию, составляет от 850 до 870 (0,85-0,87) при 25°C.

В соответствии с альтернативным вариантом реализации, содержание воды в метаноле, подлежащем промыванию, составляет от 40 до 65 масс. %. Это приблизительно соответствует плотности от 880 до 926 (0,880-0,926) при 25°C. В соответствии с вариантом реализации, плотность метанола, подлежащего промыванию, составляет от 880 до 926 (0,880-0,926) при 25°C.

Благодаря высокому содержанию воды улучшается разделение метанола и неполярного органического растворителя, но требуется больше энергии на перегонку метанола. Степень разбавления является, таким образом, компромиссом между потерями метанола на стадии промывания и энергией, необходимой на последующем этапе перегонки.

Метанольная смесь после промывания может, помимо метанола, содержать воду, ацетон и/или этанол. Содержание этих соединений может быть снижено для получения высококонцентрированного метанола. Содержание ацетона, присутствующего в метаноле после промывания неполярным органическим растворителем, может быть снижено при помощи перегонки. Кроме того, содержание воды может быть снижено путем перегонки метанола. Разделение метанола и этанола с целью уменьшения содержания этанола может также быть произведено путем перегонки.

В соответствии с вариантом реализации, метанол перегоняют в три этапа:

- первый этап перегонки для удаления ацетона и других веществ, более летучих, чем метанол;
- второй этап перегонки для удаления воды и других оставшихся примесей, менее летучих, чем метанол;
- третий этап перегонки для удаления этанола, незначительно менее летучего, чем метанол;

В некоторых вариантах реализации можно обойтись без первого и/или третьего этапов перегонки. Кроме того, первая и вторая или вторая и третья перегонки могут

быть выполнены в колонне с разделительной перегородкой, также отметим секционную колонну на уровне техники.

Хотя, как правило, это не требуется, метанол-сырец может дополнительно, на одной из стадий процесса, подвергаться воздействию окислителя, обычно перекиси, например, перекиси водорода или гипохлорита натрия, чтобы окислить оставшиеся сернистые соединения, как описано Suokas или Metso.

Исходя из описанных выше вариантов реализации, метанол-сырец с целлюлозного завода может, в соответствии с типовым вариантом реализации, как показано на Фиг. 1, быть обработан в ходе процесса, включающего следующие этапы:

- подкисление метанола-сырца, содержащего сернистые и азотистые соединения;
 - удаление осадков, образовавшихся при подкислении метанола-сырца;
 - при необходимости удаление скипидара, например, декантацией;
 - при необходимости отгонка сернистых примесей;
 - перегонка подкисленного метанола, из которого были удалены осадки;
 - разбавление перегнанного метанола водой;
 - при необходимости удаление скипидара из разбавленного метанола, например, декантацией;
 - промывание разбавленного метанола неполярным органическим растворителем;
- и
- удаление ацетона, воды и/или этанола посредством одного или нескольких этапов перегонки.

Различные подходы для каждой стадии типового варианта реализации были описаны выше в настоящем документе и, очевидно, применимы также к этому варианту реализации. В качестве неограничивающего примера, в таком типовом варианте реализации использованный неполярный органический растворитель обычно регенерируется путем десорбции с паром и затем повторно используется в таком типовом варианте реализации.

Экспериментальные данные

Эксперименты были выполнены с целью сравнить и определить эффективность очистки метанола-сырца при помощи неполярного органического растворителя.

Пример 1.

Чтобы оценить, является ли экстракция неполярным органическим растворителем промышленно целесообразным процессом, было выполнено моделирование экстракции и десорбции масла. Моделирование было выполнено совместно с факультетом химической инженерии Лундского университета и с использованием программного обеспечения для моделирования Aspen Plus, дополненного данными для равновесия пар-жидкость-жидкость (РЖЖП) (J. & G., 2001). В качестве модели неполярного органического растворителя при моделировании был взят гексадекан ($C_{16}H_{34}$).

Равновесия пар-жидкость и жидкость-жидкость для гексадекана хорошо определены, что важно для точности моделирования. Другими веществами, которые были включены в расчеты, были метанол, диметилсульфид, диметилдисульфид и вода.

Результаты моделирования наглядно показали, что экстракция масла должна быть промышленно целесообразным процессом. В соответствии с данными моделирования, процесс экстракции в по меньшей мере 5 этапов приводит к 95% отделению сернистых соединений.

Пример 2.

Эффективность различных способов извлечения сернистых соединений из метанола-сырца была сопоставлена. Существующий способ Suokas, описанный в FI2710, был

сопоставлен с промыванием маслом или скипидаром и альтернативными реагентами, такими как хлорид железа. Способ Suokas также был объединен с промыванием альтернативными реагентами. Был проанализирован состав метанола-сырца и обработанного метанола, и определены концентрации метанола по сравнению с сернистыми соединениями.

5

10

15

20

25

30

35

40

Способ	Общая сера	H ₂ S (ppm)	H ₂ SH (ppm)	(CH ₃) ₂ S (ppm)	(CH ₃) ₂ S ₂ (ppm)	(CH ₃) ₂ S ₃ (ppm)	CH ₃ OH масс./масс.)	(%)
Метанол-сырец (Исходный уровень)	74000	600	6000	31000	5700	1900	63	
Обработка согласно Suokas	340	0	0	30	0	-		
Промывание неполярным органическим растворителем (триглицериды)	715	0	300	0	20	-		
Обработка скипидаром	552	0	0	0	60	-		
Обработка Al ₂ (SO ₄) ₃	785	0	800	0	20	-		
Обработка FeCl ₂	602	0	0	0	20	-		
Промывание неполярным органическим растворителем + Suokas	149	0	0	0	70	-		
Al ₂ (SO ₄) ₃ + Suokas	390	0	0	0	109	-		
FeCl ₂ + Suokas	187	0	0	0	70	-		
FeSO ₄ + Suokas	320	0	0	0	36	-		
FeCl ₃ + Suokas	190	0	0	0	523	-		
Фуллерова земля + Suokas	90	0	0	0	35	-		
Вода + Suokas	598	0	0	0	40	-		

45

В вышеприведенной Таблице показано, что экстракция неполярным органическим растворителем, таким как масло, является перспективным методом снижения содержания сернистых соединений в метаноле-сырце. В то время как реагенты для других способов, 5 которые оказались способны снизить концентрацию серы, являются значительно

более дорогостоящими и создают проблему утилизации отходов.

Пример 3.

Для того, чтобы экспериментально проверить данные из примера 1, метанол-сырец 10 (разведенный до 15 масс. % воды) несколько раз промывали гексадеканом (в соотношении масс 1:1) чтобы определить эффективность многоциклового процесса экстракции органическим растворителем. Эксперимент предусматривал повторное промывание метанола-сырца свежим гексадеканом.

Содержание серы в метаноле и органическом растворителе (гексадекане) было 15 измерено после каждого этапа промывания.

Этап экстракции	Общая сера в метаноле (ppm)	Общая сера в растворителе (ppm)
Этап 0 (до экстракции)	2929	0
Этап 1	842	1842
Этап 2	393	470
Этап 3	223	140
Этап 4	157	44
Этап 5	126	17
Этап 6	114	8
Этап 7	108	5
Этап 8	104	3
Этап 9	102	3
Этап 10	100	2

Этот эксперимент показал, что многоциклового процесс экстракции органическим растворителем будет приводить к удалению серы из метанола-сырца и подтвердил эффективность удаления на >95% в ходе 5 экстракций. Содержание серы в растворителе показало, что сера была экстрагирована в растворитель из метанола-сырца.

Пример 4.

После экстракции масло очищали от соединений серы путем десорбции. Потенциал органического растворителя к регенерации был также подтвержден экспериментально.

Минеральное масло смешали с метанолом-сырцом в соотношении 1:1 по массе и перемешивали в течение 1 ч при 40°C. Две фазы отделили друг от друга и масло пропустили через колонну, заполненную стеклянным наполнителем, соответствующим менее чем 1 теоретической тарелке. Поток пара вгонялся в направлении, противоположном направлению движения масла, в то время как отношение пара к маслу составляло приблизительно 4:1. Процесс смешивания масла с метанолом-сырцом,

а затем пропускание масла и пара через колонну, был повторен 7 раз с тем же маслом, но с новыми аликвотами метанола-сырца. Содержание серы было измерено в соответствии с EN ISO 20846.

5 Результаты показали, что количество серы, остающееся в масле, увеличивается с каждым шагом. Увеличение содержания серы с каждым шагом показало, что некоторое количество серы вступило в реакцию с маслом и было связано необратимо. Тем не менее, масло сохранило свою способность экстрагировать серу из метанола-сырца, несмотря на увеличение содержания серы.

10 Кроме того, в регенерированном масле на экспериментальной установке, запущенной, как описано ниже, содержание серы изначально повысилось, а затем оставалось постоянным. Даже после многих циклов промывания масло сохранило хорошую способность к растворению сернистых соединений.

15

20

25

30

35

40

45

Проба	Содержание серы в метаноле после экстракции (ppm)	Способ очистки масла	Содержание серы в масле после обработки (ppm)
0 (метанол-сырец)	5694	-	-
1	2611	Без очистки Десорбция паром	3362 с _{80,9}
2	2751	Без очистки Десорбция паром	3205 с ₁₅₄
3	2700	Без очистки Десорбция паром	3530 с ₂₄₆
4	2920	Без очистки Десорбция паром	3622 с ₂₈₆
5	2967	Без очистки Десорбция паром	3750 с ₂₃₁
6	2882	Без очистки Десорбция паром	2877 с ₃₁₇
7	2916	Без очистки Десорбция паром	3746 с ₄₀₉

Пример 5.

Были сопоставлены компоненты, оставшиеся в метаноле после дополнительных процессов в соответствии с изобретением.

Метанол-сырец был обработан путем промывания органическим растворителем, который впоследствии подвергнулся десорбции с паром 10 раз. Содержание серы было сокращено до приблизительно 100 мг/кг только через 4-5 промываний. Дальнейшее промывание приводило лишь к незначительному сокращению содержания серы.

5 Также был добавлен дополнительный этап перегонки после промывания органическим растворителем. Этап перегонки дополнительно уменьшил содержание серы от 140-150 мг/кг до менее чем 10 мг/кг.

Чтобы определить, может ли быть достигнута более эффективная очистка, в обработанный метанол были добавлены щелочь и перекись, как в способе Suokas.

10

15

20

25

30

35

40

Процесс	Соединение	Протокол тестирования	Значение	Единицы
промывание неполярным органическим растворителем	Сера	EN ISO 20846	106	мг/кг
промывание неполярным органическим растворителем + перегонка	Сера	EN ISO 20846	0,8	мг/кг
промывание неполярным органическим растворителем + NaOH и H ₂ O ₂ + перегонка	Этанол	GC-FID	1,5	% (масс./масс.)
	Метанол		96,7	% (масс./масс.)

45

	Ацетон		0,7	% (масс./масс.)
	Вода	EN ISO 12937	1,2	% (масс./масс.)
	Аммиак	DIN 38406-5 mod	< 5	мг/л
	Сера	EN ISO 20846	1,5	мг/кг

Вышеописанный эксперимент показал, что промывание органическим растворителем является эффективным способом уменьшения содержания серы в метаноле. Значимых различий в концентрации серы не было обнаружено, когда после экстракции неполярным органическим растворителем была осуществлена стадия окисления согласно способу Suokas.

Результаты также показали, что метанол содержит ацетон. Это не является неблагоприятным, так как последующий процесс с использованием метанола может быть процессом этерификации для производства метилового эфира рапсового масла.

Пример 6

Для того чтобы опробовать лабораторный масштаб, было установлено экспериментальное оборудование. Метанол-сырец (870 дм³) сначала обработали серной кислотой (H₂SO₄) и дополнительно водой для удаления азотистых соединений. Соли аммония образовались при понижении pH и были отфильтрованы.

Затем смесь метанола-сырца, кислоты и воды нагревали с помощью пара, подаваемого в теплообменник насадочной колонны. Холодильник на выходе системы дистилляции был включен после того, как температура пара достигла 65°C, в первую очередь для того, чтобы отделить летучие сернистые соединения. После того, как температура в баке достигла 90°C, перегонка была завершена (остаток 112 дм³).

Метанол-сырец собрали в буферную емкость и разбавили водой таким образом, чтобы он имел плотность около 890 кг/м³. В процессе разведения смесь (758 дм³; 675 дм³ MeOH) была взболтана сжатым воздухом. Затем смесь оставили на ночь, и слой скипидара отделился от метанола. Увеличение содержания воды привело к отделению скипидара, который ранее был в метаноле, как второй жидкой фазы.

Затем метанол-сырец подавали из буферной емкости в систему экстракции. Поток метанола контролировали, чтобы гарантировать, что он был остановлен до того, как скипидар попал в экстракционную колонну. Экстракционная колонна содержала 32 перфорированные тарелки и сперва была нагрета при помощи заполненного водой корпуса. Затем систему экстракции заполнили неполярным органическим растворителем, белым минеральным маслом с плотностью 0,000015 м²/с (15 сСт) при температуре 40°C. Неполярный органический растворитель мог переливаться в сосуд для десорбции с паром. Метанол подавался в экстракционную колонну с частотой 50 Гц (эквивалентно 116 л/час), а неполярный органический растворитель перекачивали при частоте 60 Гц (эквивалентно 140 л/час). Отношение метанола к неполярному органическому растворителю составило приблизительно 1 к 1,2.

В экспериментальном процессе пар подавали в емкость для десорбции чтобы отделить неполярный органический растворитель от серы. Неполярный органический

растворитель регенерировали путем десорбции с паром в отношении 0,9 кг на кг 100%-го метанола или в отношении пара к неполярному органическому растворителю 0,45 кг пара на кг неполярного органического растворителя.

Промытый метанол (73 дм³; 652 дм³ MeOH) вручную сливали из экстракционной колонны, от дна колонны до первой перфорированной тарелки. Среднее содержание серы составило 167 мг/кг, что соответствовало снижению серы около 94% на стадии промывания, совпадающему с тем, что должно было ожидаться. Потеря неполярного органического растворителя составила менее 0,4 масс. % исходя из 100% метанола, таким образом лишь незначительное пополнение может быть необходимо. Кроме того, никакой разницы в содержании серы в экстрагированном метаноле не было замечено с течением времени, что подтвердило, что паровой регенерации растворителя вполне достаточно.

Промытый метанол слили в перегонную колонну, где его подогрели при помощи парового теплообменника. Перегонная колонна была снабжена холодильником, установленным на 55°C. Первыми полученными продуктами перегонки оказались в основном ацетон и оставшиеся сернистые соединения, которые были взяты для анализа. Заданную температуру холодильника затем повысили до приблизительно 57°C, и вновь продукты перегонки были взяты для анализа. Затем холодильник был установлен на 60°C, и метанол сконденсировали и взяли для анализа.

Метанол проанализировали на различных этапах экспериментального процесса:

- Содержание метанола в смеси до разбавления водой:	91% масс./масс.
- Содержание метанола в смеси после разведения с водой:	62% масс./масс.

На Фиг. 2 показано содержание ацетона и этанола в продукте перегонки в % масс./масс., по оси Y по отношению к общему объему дистиллята в л по оси X. Как можно видеть на Фигуре 2, содержание летучего ацетона снижается очень быстро, и он присутствует в дистилляте только в концентрации 0,1% масс./масс после приблизительно 180 л собранного дистиллята.

На Фиг. 3 показано содержание серы в дистилляте в ppm по оси Y по отношению к общему объему образовавшегося дистиллята в литрах по оси X. Как можно видеть на Фигуре 3, основными удаленными компонентами серы, по всей видимости, является летучая сера, которая была отогнана только после того, как 20 л дистиллята были получены, или нелетучая сера в баке. Концентрация серы в дистилляте после 100 л была достаточно стабильной, на уровне приблизительно 14 ppm. Содержание серы на таком уровне является приемлемым для последующего использования метанола.

(57) Формула изобретения

1. Способ очистки метанола-сырца, содержащего сернистые соединения, где способ включает этап:

- промывания метанола-сырца неполярным органическим растворителем с экстракцией сернистых соединений, где неполярный органический растворитель содержит по меньшей мере 60 масс. % C8-C20 алканов и/или C8-C20 циклоалканов и/или по меньшей мере 10 масс. % триглицеридов, которые остаются жидкими при температуре ниже 50°C.

2. Способ по п. 1, где неполярный органический растворитель имеет температуру кипения выше 100°C, например выше 150°C, 200°C, 250°C или 300°C.

3. Способ по п. 1, где неполярный органический растворитель представляет собой

растворитель, содержащий по меньшей мере 60 масс. %, например по меньшей мере 70, 75, 80, 85 или 90 масс. %, алканов и/или циклоалканов, имеющих число атомов углерода 14 или более.

4. Способ по п. 3, где неполярный органический растворитель содержит не более 2,5 масс. % полициклических ароматических углеводородов.

5. Способ по п. 1, где неполярный органический растворитель имеет вязкость при 40°C не более 0,000100 м²/с (100 сСт), например не более 0,000075 м²/с (75 сСт), 0,000050 м²/с (50 сСт) или 0,000025 м²/с (25 сСт).

6. Способ по п. 1, где неполярный органический растворитель представляет собой смесь углеводородов.

7. Способ по п. 6, где неполярный органический растворитель является белым минеральным маслом, белым маслом, минеральным маслом или парафиновым маслом или любой их смесью.

8. Способ по п. 1, где плотность неполярного органического растворителя при 25°C составляет от 800 до 900 кг/м³ (0,80-0,90 г/см³), например от 820 до 880 (0,82-0,88) или от 830 до 870 кг/м³ (0,83-0,87 г/см³).

9. Способ по п. 1, где плотность неполярного органического растворителя при 25°C составляет от 910 до 1200 кг/м³ (0,91-1,20 г/см³).

10. Способ по п. 1, где неполярный органический растворитель выбран из C8-C20 алканов, например C12-16 алканов и их смесей, триглицеридов, которые являются жидкими при температурах ниже 40, например 20°C, и парафинового масла.

11. Способ по п. 1, где дополнительно включена стадия разбавления метанола-сырца водой перед промыванием неполярным органическим растворителем; содержание метанола в метаноле-сырце перед разбавлением предпочтительно по меньшей мере 65 масс. %, например от 80 до 90 масс. %.

12. Способ по п. 11, где содержание воды в разбавленном водном метаноле и неполярный органический растворитель выбирают таким образом, чтобы разница в плотности при 25°C составляла по меньшей мере 10 кг/м³ (0,01 г/мл), например по меньшей мере 20, 25, 30 или 50 кг/м³ (0,02, 0,025, 0,03 или 0,05 г/мл).

13. Способ по п. 12, где фаза разбавленного водного метанола имеет более высокую плотность, чем неполярный органический растворитель.

14. Способ по п. 11, где плотность разбавленного водного метанола при 25°C составляет от 820 до 910 кг/м³ (0,82-0,91 г/мл), например от 830 до 890 кг/м³ (0,83-0,89 г/мл) или от 850 до 870 кг/м³ (0,85-0,87 г/мл).

15. Способ по п. 11, где дополнительно включена стадия выделения скипидара перед промыванием разбавленного водного метанола.

16. Способ по п. 1, где объемное соотношение метанола к неполярному органическому растворителю на стадии промывания составляет от 1:0,75 до 1:5, например от 1:1,01 до 1:1,5.

17. Способ по п. 1, где промывание осуществляется в вертикально расположенной колонне.

18. Способ по п. 1, в котором промывание осуществляется при температуре от 15 до 60°C, например при температуре от 40 до 55°C.

19. Способ по п. 1, где неполярный органический растворитель регенерируют, например, путем десорбции с паром, и повторно используют.

20. Способ по п. 19, где неполярный органический растворитель регенерируют путем десорбции с паром, количество пара составляет от 0,1 до 1 кг на 1 кг неполярного органического растворителя, например от 0,3 до 0,6 кг пара на 1 кг неполярного органического растворителя.

5 21. Способ по п. 1, где метанол-сырец подкисляют, например, путем добавления серной кислоты и осажденные соли удаляют перед промыванием метанола-сырца неполярным органическим растворителем.

22. Способ по п. 1, где способ дополнительно включает этап подкисления метанола перед этапом промывания для осаждения солей аммония и/или отделения скипидара.

10 23. Способ по п. 21, где подкисленный метанол имеет рН от 2 до 4,5, например от 2 до 3, или от 4,0 до 4,5.

24. Способ по п. 22, где дополнительно включен этап выделения скипидара после подкисления метанола.

15 25. Способ по п. 1, где способ дополнительно включает этап отделения сероводорода и метилмеркаптана до стадии промывания, предпочтительно путем их испарения или конденсации метанола.

26. Способ по п. 21, где дополнительно включена стадия перегонки метанола после подкисления.

20 27. Способ по п. 26, где перегонку осуществляют таким образом, что летучие примеси, такие как сернистые соединения, перегоняются первыми, а затем метанол.

28. Способ по п. 21, где количество сернистых соединений, более летучих, чем метанол, например сероводорода, метилмеркаптана и диметилсульфида, снижается до подкисления метанола.

25 29. Способ по п. 28, где количество сернистых соединений, более летучих, чем метанол, например сероводорода, метилмеркаптана и диметилсульфида, снижают посредством перегонки.

30. Способ по п. 1, где содержание воды, ацетона и/или этанола в промытом метаноле уменьшают путем перегонки после промывания неполярным органическим растворителем.

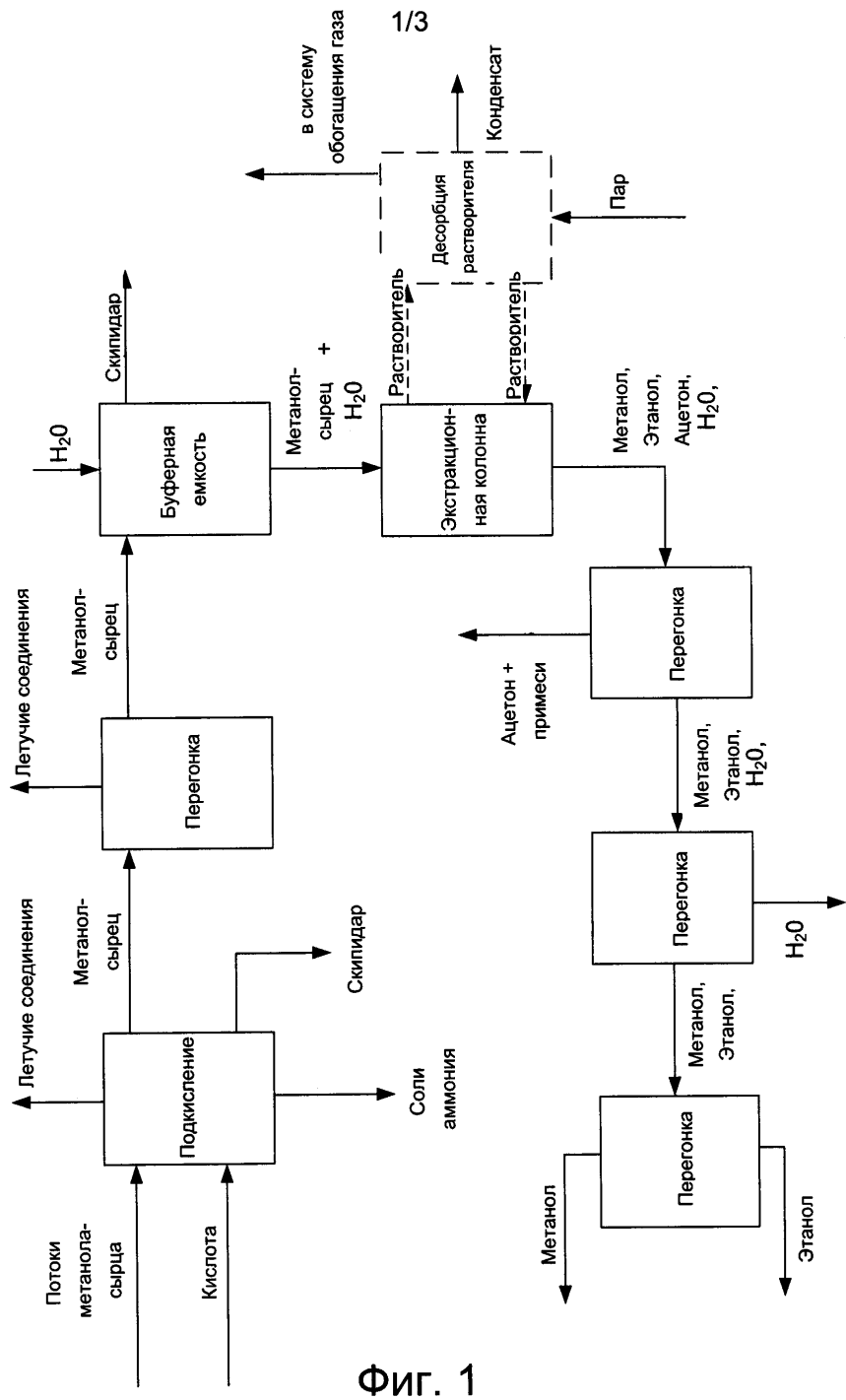
30 31. Способ по п. 30, где метанол перегоняют в три этапа.

32. Способ по любому из пп. 1 - 31, где полученный на целлюлозном заводе метанол-сырец обрабатывают с помощью следующих шагов:

- подкисление метанола-сырца, содержащего сернистые и азотистые соединения;
- удаление осадков, образовавшихся при подкислении метанола-сырца;
- 35 - необязательно удаление скипидара;
- необязательно отгонка сернистых примесей;
- перегонка подкисленного метанола, из которого были удалены осадки;
- разбавление перегнанного метанола водой;
- необязательно удаление скипидара из перегнанного метанола;
- 40 - промывание разбавленного метанола неполярным органическим растворителем;
- и
- удаление ацетона, воды и/или этанола посредством одного или нескольких этапов перегонки.

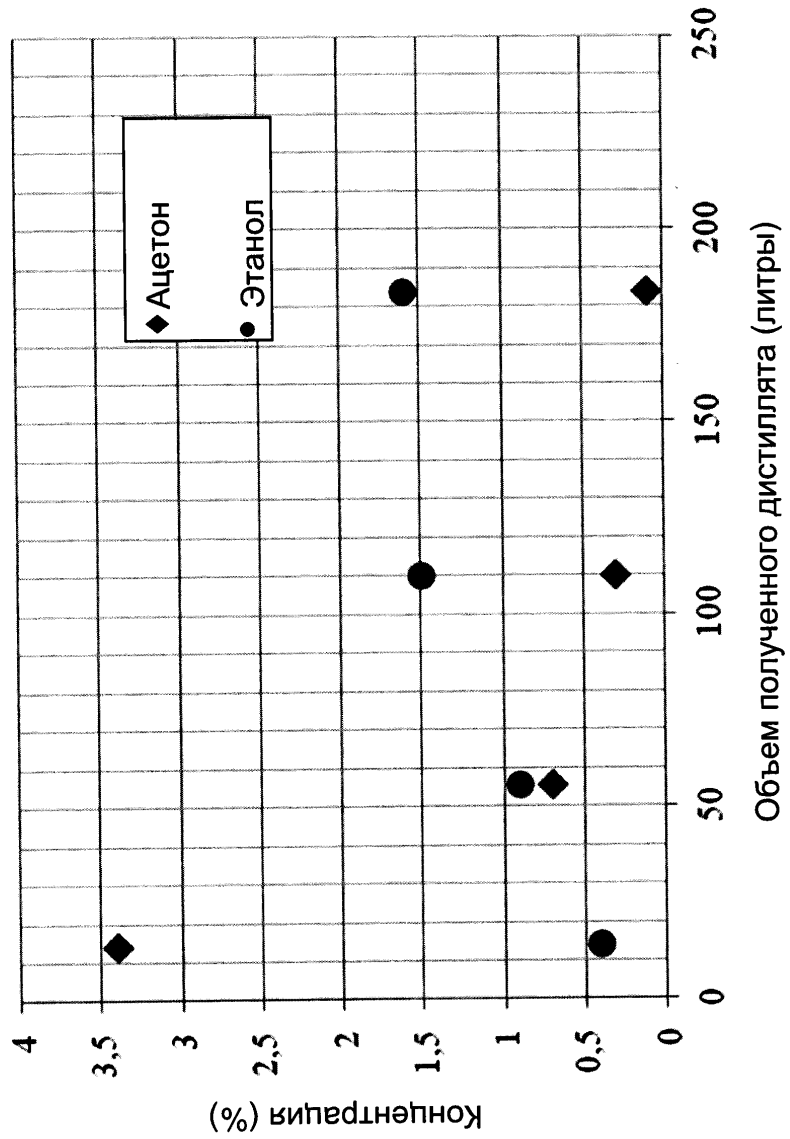
45 33. Способ по п. 32, в котором дополнительно включены стадия регенерации неполярного органического растворителя путем десорбции с паром и дальнейшее использование регенерированного неполярного органического растворителя при промывании разбавленного метанола.

1



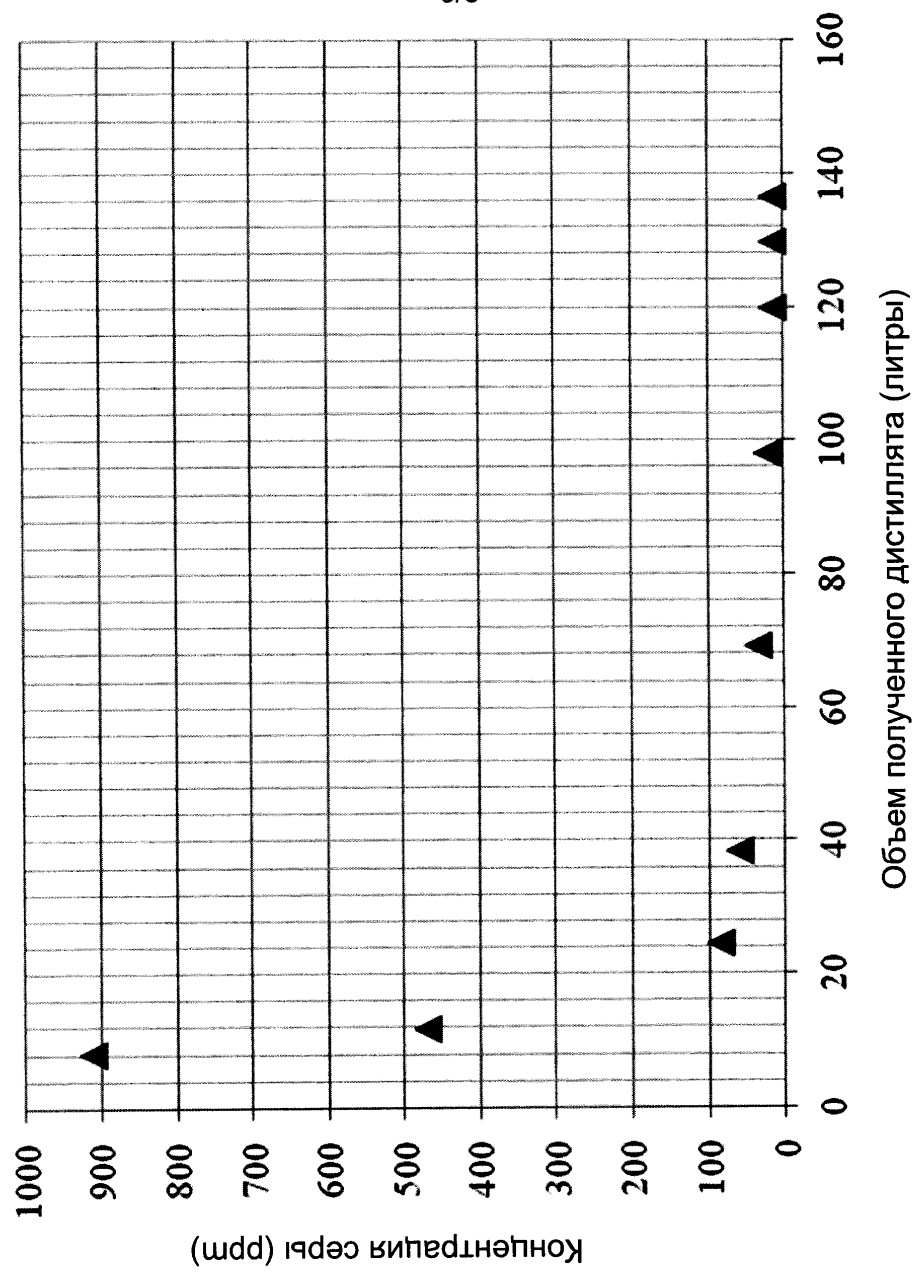
2

2/3



Фиг. 2

3/3



Фиг. 3