РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(19) **RU** (11) **2 408 577** (13) **C2**

(51) МПК
C07C 321/04 (2006.01)
C07C 319/08 (2006.01)
C01B 17/16 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2008113428/04, 22.08.2006**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
22.08.2006

Приоритет(ы):
(30) Конвенционный приоритет:
10.09.2005 DE 102005043151.8

(43) Дата публикации заявки: **20.10.2009** Бюл. № 29

(45) Опубликовано: **10.01.2011** Бюл. № 1

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **RU 2157366 C1, 10.10.2000. RU 97121994 A, 20.09.1999. WO 0110776 A1, 15.02.2001. GB 1193040 A, 28.05.1970.**

(85) Дата начала рассмотрения заявки PCT на национальной фазе: **10.04.2008**

(86) Заявка PCT:
EP 2006/065565 (22.08.2006)

(87) Публикация заявки PCT:
WO 2007/028708 (15.03.2007)

Адрес для переписки:
101000, Москва, М.Златоустинский пер., 10, кв.15, "ЕВРОМАРКПАТ", пат.пов. И.А.Веселицкой, рег. № 11

(72) Автор(ы):
РЕДЛИНГСХЁФЕР Хуберт (DE),
КРЕТЦ Штефан (DE),
ФИНКЕЛЬДАЙ Каспар-Генрих (DE),
ВЕКБЕККЕР Кристоф (DE),
БЁКК Вольфганг (DE),
ХУТМАХЕР Клаус (DE)

(73) Патентообладатель(и):
ЭВОНИК ДЕГУССА ГМБХ (DE)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТИЛМЕРКАПТАНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу непрерывного получения метилмеркаптана из сероводорода и метанола в непосредственном сочетании с получением сероводорода, для чего выходящую под давлением из реактора синтеза сероводорода реакционную смесь смешивают с метанолом и полученную смесь подают под давлением в реактор синтеза метилмеркаптана с созданием при этом между используемыми для обоих процессов синтеза реакторами перепада давлений, под действием которого поток смеси сероводорода и метанола принудительно движется в направлении реактора синтеза метилмеркаптана. Технический результат - разработан усовершенствованный способ получения метилмеркаптана, который позволяет снизить энергозатраты и повысить экономическую эффективность процесса. 17 з.п. ф-лы.

RU 2408577 C2

RU 2408577 C2

RUSSIAN FEDERATION



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** (11) **2 408 577** (13) **C2**

(51) Int. Cl.
C07C 321/04 (2006.01)
C07C 319/08 (2006.01)
C01B 17/16 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2008113428/04, 22.08.2006**

(24) Effective date for property rights:
22.08.2006

Priority:
(30) Priority:
10.09.2005 DE 102005043151.8

(43) Application published: **20.10.2009** Bull. 29

(45) Date of publication: **10.01.2011 Bull. 1**

(85) Commencement of national phase: **10.04.2008**

(86) PCT application:
EP 2006/065565 (22.08.2006)

(87) PCT publication:
WO 2007/028708 (15.03.2007)

Mail address:
101000, Moskva, M.Zlatoustinskij per., 10, kv.15, "EVROMARKPAT", pat.pov. I.A.Veselitskoj, reg. № 11

(72) Inventor(s):
REDLINGSKhEFER Khubert (DE),
KRETTs Shtefan (DE),
FINKEL'DAJ Kaspar-Genrikh (DE),
VEKBEKKER Kristof (DE),
BEKK Vol'fgang (DE),
KhUTMAKhER Klaus (DE)

(73) Proprietor(s):
EhVONIK DEGUSSA GMBKh (DE)

RU 2408577 C2

(54) METHOD OF PRODUCING METHYLMERCAPTAN

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method for continuous production of methylmercaptan from hydrogen sulphide and methanol while directly obtaining hydrogen sulphide at the same time, for which the reaction mixture coming out of a hydrogen sulphide synthesis reactor under pressure is mixed with methanol and the obtained mixture is fed under pressure into a methylmercaptan synthesis reactor with creation of pressure difference between reactors used for both synthesis processes, under the effect of which the stream of the hydrogen sulphide and methanol mixture is forcibly moved towards the methylmercaptan synthesis reactor.

EFFECT: improved method for producing methylmercaptan which reduces power consumption and increases cost effectiveness of the process.

18 cl, 1 ex

RU 2408577 C2

Настоящее изобретение относится к способу непрерывного получения метилмеркаптана из сероводорода и метанола в непосредственном сочетании с получением сероводорода.

Метилмеркаптан является прежде всего промышленно важным промежуточным продуктом, используемым, например, для синтеза метионина, а также для синтеза диметилсульфоксида и диметилсульфона. Метилмеркаптан в настоящее время преимущественно получают из метанола и сероводорода проведением реакции между ними на катализаторе из оксида алюминия. Метилмеркаптан обычно синтезируют в газовой фазе при температуре в интервале от 300 до 500°C и при давлении в интервале от 1 до 50 бар.

При синтезе метилмеркаптана содержащая его в качестве целевого продукта газовая смесь наряду с образовавшимся метилмеркаптаном и водой содержит непрореагировавшие исходные вещества, которыми являются метанол и сероводород, побочные продукты, которыми являются диметилсульфид и диметиловый эфир, а также в небольших количествах содержит полисульфиды (диметилдисульфид). В содержащем целевой продукт газе присутствуют также инертные в реакционных условиях газы, такие, например, как монооксид углерода, диоксид углерода, азот и водород. От этой реакционной смеси отделяют образовавшийся метилмеркаптан. Исходная (реакционная) газовая смесь содержит главным образом сероводород и метанол в молярном соотношении между ними от 1:1 до 10:1.

Согласно DE 1768826 образовавшийся метилмеркаптан отделяют от содержащей его в качестве целевого продукта газовой смеси в нескольких дистилляционных и промывных колоннах при температуре в пределах от 10 до 140°C. Помимо метилмеркаптана при этом в качестве других продуктов разделения получают избыточный сероводород, метанол, инертные газы, такие как монооксид углерода, диоксид углерода, азот, и воду. В качестве промывочной жидкости в предпочтительном варианте используют метанол. Избыточный сероводород направляют в составе так называемого оборотного газа обратно в реактор. Такой оборотный газ наряду с сероводородом содержит также метанол, метилмеркаптан, диметилсульфид, а также органические компоненты, при этом израсходованные на реакцию по получению метилмеркаптана количества сероводорода и метанола восполняют в оборотном газе путем добавления в него свежих материалов в необходимых количествах.

Во всем процессе получения метилмеркаптана можно выделить две основных стадии. Первая из них заключается в подготовке исходной газовой смеси и превращении содержащихся в ней реагентов в метилмеркаптан. Вторая стадия заключается в разделении содержащей целевой продукт газовой смеси для выделения из нее метилмеркаптана и возврата в цикл неизрасходованных исходных веществ, а также в очистке и удалении отработанной воды и отходящих газов.

Для повышения экономической эффективности процесса получения метилмеркаптана необходимо, как очевидно, до минимально возможных снижать инвестиционные и эксплуатационные затраты. При этом особо высокие затраты связаны прежде всего с расходами на необходимые для проведения процесса аппараты и машины, а также с расходами энергии на синтез метилмеркаптана, соответственно на подготовку исходной газовой смеси. Так, например, для работы компрессоров и нагревательных и охлаждающих контуров требуются значительные электрические мощности.

Согласно FR 2477538 для получения метилмеркаптана свежий газообразный

сероводород сжимают в компрессоре до давления 11 бар. После этого сжатый газообразный сероводород подают в возвращаемый в технологический процесс оборотный газ, содержащий сероводород, диметилсульфид, метанол и в небольших количествах метилмеркаптан, с образованием исходной газовой смеси. Полученную газовую смесь после ее сжатия пропускают затем через подогревательную печь, в которой температуру газовой смеси повышают до 510°C.

В DE 19654515 описан способ получения меркаптана со сжатием исходных газов до рабочего давления, предпочтительно в две ступени, например, с помощью двухступенчатого компрессора, в первой ступени которого газовую смесь сжимают до промежуточного давления, а во второй стадии - до необходимого рабочего давления. Метанол можно впрыскивать непосредственно в первую ступень компрессора. После этого полученную таким путем исходную газовую смесь сначала предварительно нагревают до температуры в пределах от 150 до 200°C, а затем нагревают до необходимой температуры реакции. Нагретую до этой температуры исходную газовую смесь подают в реактор для образования метилмеркаптана. Из-за ограничения температур, до которых возможен нагрев исходной газовой смеси при ее сжатии, температура исходной газовой смеси на выходе из второй ступени компрессора может составлять максимум 140°C.

Сказанное означает, что температура сероводорода на входе в первую ступень сжатия должна находиться, например, на уровне температуры окружающей среды. Следовательно, полученный ранее при высокой температуре сероводород сначала приходится охлаждать, а после сжатия для повышения его температуры до температуры, необходимой для образования метилмеркаптана, его вновь приходится нагревать. Подобное охлаждение и повторное нагревание сероводорода требует использования большого количества теплообменников и связано с высоким расходом энергии. Помимо этого во избежание возможного повреждения компрессора подаваемый на сжатие сероводород не должен содержать никаких примесей, а тем более никаких твердых веществ.

Сероводород синтезируют из водорода и серы обычно путем подачи водорода в жидкую серу и дальнейшего проведения взаимодействия между ними в газовой фазе в последующем реакционном пространстве. При этом известны и катализируемые, и некатализируемые способы получения сероводорода.

В промышленном масштабе сероводород получают из указанных элементов - водорода и серы - в соответствии с методом, описанным в Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, изд-во Wiley-VCH, 2002, при температуре 450°C и давлении 7 бар.

В CSSR 190792 описан способ получения сероводорода, для осуществления которого (способа) во избежание слишком высоких реакционных температур используют относительно дорогую и сложную систему из нескольких последовательно соединенных реакторов. Согласно этой публикации высоких температур при проведении процесса получения сероводорода стремятся избежать прежде всего по той причине, что синтез сероводорода при высоких температурах сопровождается интенсивной коррозией оборудования.

В GB 1193040 описан некатализируемый синтез сероводорода при относительно высокой температуре в интервале от 400 до 600°C и при давлении от 4 до 15 бар. В этой публикации говорится, что требуемая температура реакции определяется давлением, при котором должен протекать синтез. В соответствии с этим при давлении 9 бар реакцию требуется проводить при температуре около 500°C.

В целом, существуют многочисленные публикации, где описаны различные

катализаторы синтеза сероводорода. Так, например, в US 2214859 описано применение нескольких различных катализаторов на основе оксидов и сульфидов металлов, обеспечивающих высокую степень химического превращения водорода. В US 2863725 описано применение катализаторов, таких как сульфид молибдена, оксид кобальта или молибдат кобальта, на носителях, таких как боксит или оксид алюминия, предназначенных для получения сероводорода с минимально возможным содержанием серы.

Одним из важных аспектов при получении сероводорода из серы и водорода является прежде всего температурный режим. Проведение подобного процесса при высоких температурах обусловлено необходимостью достижения равновесного состояния, при котором молярное соотношение между водородом и серой в газовой фазе устанавливается примерно на 1:1. Только при соблюдении этого условия возможен синтез чистого сероводорода. С увеличением давления температуру реакции для достижения требуемого молярного соотношения между водородом и серой в газовой фазе, равного 1:1, необходимо в соответствии с кривой давления пара серы существенно увеличивать. При этом даже незначительные различия в давлении, составляющие, например, 1 бар и менее, уже имеют большое значение.

В основу настоящего изобретения была положена задача разработать новый способ получения метилмеркаптана.

В соответствии с этим объектом изобретения является способ получения метилмеркаптана, отличающийся тем, что синтез сероводорода и синтез метилмеркаптана объединяют в единый процесс, для чего выходящую под давлением из реактора синтеза сероводорода реакционную смесь смешивают с метанолом и полученную смесь подают под давлением в реактор синтеза метилмеркаптана с созданием при этом между используемыми для обоих процессов синтеза реакторами перепада давлений, под действием которого поток смеси сероводорода и метанола (исходный газ) принудительно движется в направлении реактора синтеза метилмеркаптана.

Указанный перепад давлений, большее из которых преобладает в реакторе синтеза сероводорода, обычно составляет менее 1 бара, предпочтительно менее 0,6 бара, но в любом случае больше 0 бара.

Предлагаемое в изобретении соединение реакторов синтеза сероводорода и синтеза метилмеркаптана, при котором давление выходящей из реактора синтеза сероводорода реакционной смеси превышает давление в реакторе синтеза метилмеркаптана на величину в пределах от более 0 до 1 бара, позволяет избежать необходимого, известного из уровня техники сжатия сероводорода. Помимо этого согласно изобретению можно отказаться и от охлаждения сероводорода до окружающей температуры и его повторного нагрева при подготовке исходной газовой смеси. Кроме того, присутствие в сероводороде незначительных количеств примесей и остаточных количеств серы не создает никаких помех непрерывности технологического процесса, поскольку для его проведения согласно изобретению не требуется использовать не слишком надежные в работе компрессоры. Преобладание повышенного давления на стадии подготовки исходной газовой смеси приводит также к увеличению плотности газа в аппаратах, которые благодаря этому можно выполнять более компактными при неизменной продолжительности пребывания в них реакционной смеси.

Комбинируемые между собой стадии процесса получения сероводорода можно выбирать произвольно.

В одном из вариантов осуществления изобретения для получения сероводорода водород подают под давлением от 8 до 20 бар в жидкую серу и в дальнейшем проводят взаимодействие между ними в последующем реакционном пространстве. В предпочтительном варианте вся эта система работает при одинаковой температуре.

Реакцию по получению сероводорода предпочтительно далее проводить в присутствии гетерогенного катализатора. При этом речь идет об устойчивом к действию серы катализаторе гидрирования, который предпочтительно нанесен на носитель, такой, например, как оксид кремния, оксид алюминия, диоксид циркония или оксид титана, и содержит один или несколько активных элементов из группы, включающей молибден, никель, вольфрам, ванадий, кобальт, серу, селен, фосфор, мышьяк, сурьму и висмут. Подобный катализатор можно использовать и в жидкой, и в газовой фазе. В зависимости от конкретных реакционных условий, прежде всего при высоких температурах, часть сероводорода можно получать и без воздействия катализатора.

В еще одном варианте осуществления изобретения предлагается последовательно соединять несколько реакторов, прежде всего два или три реактора. При этом лишь частично прореагировавший в этом случае водород вместе с образовавшимся сероводородом предпочтительно распределять в следующем реакторе для последующего превращения в сероводород в жидкой сере и превращать далее в сероводород непосредственно в жидкой сере и/или в газовой фазе в последующем реакционном пространстве. При использовании двух последовательно соединенных реакторов степень превращения водорода после выхода из первого реактора обычно составляет от 40 до 85%. При использовании трех реакторов степень превращения водорода после выхода из первого реактора составляет от 20 до 50%, а после выхода из второго реактора обычно составляет от 50 до 85%.

Вместо чистого водорода через жидкую серу можно также пропускать содержащий примеси водород. Такие примеси могут представлять собой, например, диоксид углерода, сероводород, воду, метанол, метан, этан, пропан или иные легколетучие углеводороды. Предпочтительно использовать водород с чистотой более 65 об.%, из которых предпочтительно более 98% используемого водорода превращается в сероводород. Содержащиеся в водороде примеси или их продукты реакции предпочтительно не отделять от него перед синтезом метилмеркаптана, а оставлять в исходной (реакционной) смеси.

Для минимизации потерь серы преобладающую часть не превращенной в сероводород серы отделяют от сероводорода перед его превращением в метилмеркаптан и возвращают в технологический цикл. Отделять непрореагировавшую серу можно, например, путем ее осаждения на поверхностях теплообменников, путем адсорбции или путем абсорбции. Температуру при этом предпочтительно устанавливать на значение, при котором возможно отделение серы в жидком виде. Предпочтителен в этом отношении интервал температур от 120 до 300°C. Серу и/или содержащие ее соединения отделяют при давлении, значение которого занимает промежуточное положение между давлением, преобладающем при синтезе сероводорода, и давлением, преобладающем при синтезе метилмеркаптана. Согласно изобретению сероводород предпочтительно получать при давлении в пределах от более 9 до 20 бар, а метилмеркаптан - в пределах от 9 до менее 20 бар, причем давление в реакторе синтеза сероводорода всегда выше, чем в реакторе синтеза метилмеркаптана.

Предлагаемое в изобретении решение позволяет в целом отказаться от применения

многочисленных, отчасти весьма сложных и дорогостоящих аппаратов и машин, а также снизить энергозатраты и благодаря этому позволяет существенно удешевить весь процесс синтеза метилмеркаптана, повысить экономическую эффективность такого процесса и увеличить коэффициент использования промышленных установок.

Пример

В реактор, заполненный примерно наполовину жидкой серой, ниже ее уровня через фритту (с размером пор 100 мкм) непрерывно подавали водород под давлением 12,2 бара и насыщали газообразной серой. В реакторе, температуру в котором путем его равномерного обогрева поддерживали на уровне 450°C, находился слой сыпучего, коммерчески доступного катализатора гидрирования (Co- и Mo-оксид на носителе из Al_2O_3), через который пропускали газовую фазу. Анализ газовой хроматографией показал, что степень превращения водорода превышала 99%. Выходящий из реактора газ не расширяли и охлаждали в теплообменнике до температуры примерно 170°C. Отделенную при этом жидкую серу возвращали в реактор. Энтальпию полученного при давлении 12,2 бара сероводорода использовали для испарения метанола. Полученную таким путем, содержавшую сероводород и метанол исходную газовую смесь при температуре 340°C подавали в находящийся под давлением в 12 бар реактор для превращения в метилмеркаптан. В этом реакторе использовали известный из DE 10338887 катализатор на основе вольфрамата щелочного металла. В целом, поданный в реактор водород превращался в метилмеркаптан с постоянной селективностью, составлявшей около 97%. Подобный непрерывный процесс получения метилмеркаптана продолжали без всяких сбоев в течение 500 ч.

Формула изобретения

1. Способ получения метилмеркаптана, отличающийся тем, что синтез сероводорода и синтез метилмеркаптана объединяют в единый процесс, для чего выходящую под давлением из реактора синтеза сероводорода реакционную смесь смешивают с метанолом и полученную смесь подают под давлением в реактор синтеза метилмеркаптана с созданием при этом между используемыми для обоих процессов синтеза реакторами перепада давлений, под действием которого поток смеси сероводорода и метанола принудительно движется в направлении реактора синтеза метилмеркаптана.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что перепад давлений между используемыми для синтеза обоих продуктов реакторами, из которых большее давление преобладает в реакторе синтеза сероводорода, составляет от более 0 до менее 1 бара.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что давление в реакторах синтеза обоих продуктов превышает 8 бар.

4. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что давление в реакторе синтеза сероводорода составляет от более 9 до 20 бар, а в реакторе синтеза метилмеркаптана - от 9 до менее 20 бар.

5. Способ по п.3, отличающийся тем, что давление в реакторе синтеза. сероводорода составляет от более 9 до 20 бар, а в реакторе синтеза метилмеркаптана - от 9 до менее 20 бар.

6. Способ по п.1, 2 или 5, отличающийся тем, что сероводород синтезируют при температуре в интервале от 300 до 500°C.

7. Способ по п.1, 2 или 5, отличающийся тем, что сероводород синтезируют в присутствии гетерогенного катализатора.

8. Способ по п.6, отличающийся тем, что сероводород синтезируют в присутствии

гетерогенного катализатора.

9. Способ по п.8, отличающийся тем, что сероводород синтезируют в присутствии гетерогенного катализатора гидрирования.

10. Способ по п.8, отличающийся тем, что сероводород синтезируют в присутствии нанесенного гетерогенного катализатора, содержащего один или несколько активных элементов, выбранных из группы, включающей молибден, никель, вольфрам, ванадий, кобальт, серу, селен, фосфор, мышьяк, сурьму, висмут, кремний, алюминий, титан и цирконий.

11. Способ по п.1, 2, 5, 8, 9 или 10, отличающийся тем, что сероводород получают в двух или более последовательно соединенных реакторах.

12. Способ по п.1, 2, 5, 8, 9 или 10, отличающийся тем, что используемый для получения сероводорода водород содержит другие вещества.

13. Способ по п.12, отличающийся тем, что степень чистоты используемого водорода составляет более 65 об.%.

14. Способ по п.1, 2, 5, 8, 9, 10 или 13, отличающийся тем, что выходящая из процесса синтеза сероводорода реакционная смесь наряду с сероводородом содержит побочные продукты или исходные вещества.

15. Способ по п.1, 2, 5, 8, 9, 10 или 13, отличающийся тем, что от выходящей из процесса синтеза сероводорода реакционной смеси перед ее смешением с метанолом под давлением отделяют содержащуюся в ней серу.

16. Способ по п.15, отличающийся тем, что реакционную смесь в процессе или до отделения от нее серы и возможно других содержащих ее соединений охлаждают максимум до температуры порядка 120°C.

17. Способ по п.15, отличающийся тем, что содержащую сероводород реакционную смесь после ее выхода из реактора охлаждают под давлением в пределах от 9 до 20 бар и отделяют от нее, соответственно возвращают в цикл жидкую серу.

18. Способ по п.15, отличающийся тем, что для очистки сероводорода после его синтеза в промежутке времени между процессами синтеза обоих продуктов используют адсорбенты при давлении в пределах от 9 до 20 бар.