(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5237811号
(P5237811)

(45)発行日　平成25年7月17日(2013.7.17)　(24)登録日　平成25年4月5日(2013.4.5)

(51)Int.Cl.		F I		
C07C 319/08	(2006.01)	C07C	319/08	
C01B 17/16	(2006.01)	C01B	17/16	Z
C07C 321/04	(2006.01)	C07C	321/04	
C07B 61/00	(2006.01)	C07B	61/00	300

請求項の数 18　(全 7 頁)

(21)出願番号	特願2008-529585 (P2008-529585)
(86)(22)出願日	平成18年8月22日 (2006.8.22)
(65)公表番号	特表2009-507803 (P2009-507803A)
(43)公表日	平成21年2月26日 (2009.2.26)
(86)国際出願番号	PCT/EP2006/065565
(87)国際公開番号	WO2007/028708
(87)国際公開日	平成19年3月15日 (2007.3.15)
審査請求日	平成21年8月18日 (2009.8.18)
(31)優先権主張番号	102005043151.8
(32)優先日	平成17年9月10日 (2005.9.10)
(33)優先権主張国	ドイツ(DE)

(73)特許権者　501073862
エボニック　デグサ　ゲーエムベーハー
Ｅｖｏｎｉｋ　Ｄｅｇｕｓｓａ　ＧｍｂＨ
ドイツ連邦共和国　エッセン　レリングハウザー　シュトラーセ　１－１１
Ｒｅｌｌｉｎｇｈａｕｓｅｒ　Ｓｔｒａｓｓｅ　１－１１，　Ｄ－４５１２８　Ｅｓｓｅｎ，　Ｇｅｒｍａｎｙ
(74)代理人　100061815
弁理士　矢野　敏雄
(74)代理人　100099483
弁理士　久野　琢也
(74)代理人　100128679
弁理士　星　公弘

最終頁に続く

(54)【発明の名称】メチルメルカプタンの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

メチルメルカプタンの製造方法において、加圧下で、硫化水素合成のための反応器から流出した反応混合物をメタノールと混合し、そして加圧下で、メチルメルカプタン合成のための反応器中に導入することで、硫化水素の合成とメチルメルカプタンの合成とを互いに連結し、その際に、両方の合成のために使用される反応器の間で、硫化水素／メタノール－混合物をメチルメルカプタン反応器の方向に流動させる圧力差に調整することを特徴とする方法。

【請求項２】

請求項１に記載の方法において、硫化水素の製造のために、水素を、８～２０バールの圧力で液状の硫黄に導入させ、そして後接続された硫化水素合成のための反応器において反応させることを特徴とする方法。

【請求項３】

請求項１又は２に記載の方法において、両方の合成のために使用される反応器における圧力差が、０バールより高く１バール未満であり、その際、硫化水素合成のための反応器において、メチルメルカプタン合成のための反応器におけるよりもより高い圧力が保たれていることを特徴とする方法。

【請求項４】

請求項１から３までのいずれか１項に記載の方法において、両方の合成での反応容器中の圧力が、８バールより高いことを特徴とする方法。

【請求項５】
請求項１から４までのいずれか１項に記載の方法において、硫化水素合成のための反応器中の圧力が、９バールより高く２０バールまでに達し、メチルメルカプタン反応器中では９バールから２０バール未満に達することを特徴とする方法。
【請求項６】
請求項１から５までのいずれか１項に記載の方法において、硫化水素の合成を、３００～５００℃の温度で実施することを特徴とする方法。
【請求項７】
請求項１から６までのいずれか１項に記載の方法において、硫化水素の合成を、不均一系触媒の存在下で実施することを特徴とする方法。
【請求項８】
請求項７に記載の方法において、硫化水素の合成を、不均一系水素化触媒の存在下で実施することを特徴とする方法。
【請求項９】
請求項８に記載の方法において、硫化水素の合成を、モリブデン、ニッケル、タングステン、バナジウム、コバルト、硫黄、セレン、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、ケイ素、アルミニウム、チタン及びジルコニウムの群から選択される１種以上の活性元素又はそれらの化合物を含有する不均一系担持触媒の存在下で実施することを特徴とする方法。
【請求項１０】
請求項１から９までのいずれか１項に記載の方法において、硫化水素を、２つ以上の直列に接続された反応器中で製造することを特徴とする方法。
【請求項１１】
請求項１から１０までのいずれか１項に記載の方法において、硫化水素の製造のために水素を使用し、該水素が他の物質を含有し、その際、他の物質が不純物であることを特徴とする方法。
【請求項１２】
請求項１１に記載の方法において、不純物が、二酸化炭素、硫化水素、水、メタノール、メタン、エタン、プロパン又は他の易揮発性の炭化水素であることを特徴とする方法。
【請求項１３】
請求項１１又は１２に記載の方法において、使用される水素が、６５容積％より高い純度を有することを特徴とする方法。
【請求項１４】
請求項１から１３までのいずれか１項に記載の方法において、硫化水素合成から流出した反応混合物が、硫化水素の他に、副生成物もしくは出発物質を含有することを特徴とする方法。
【請求項１５】
請求項１から１４までのいずれか１項に記載の方法において、硫化水素合成から流出した反応混合物から、メタノールとの混合の前に、そこに含まれる硫黄を、硫化水素の合成とメチルメルカプタンの合成で調整される圧力の間にある圧力で分離することを特徴とする方法。
【請求項１６】
請求項１５に記載の方法において、混合物を、硫黄の分離の間にもしくはその前に、１２０～３００℃に冷却することを特徴とする方法。
【請求項１７】
請求項１５に記載の方法において、硫化水素を含有する反応混合物を、硫化水素合成のための反応器の後に、９～２０バールの圧力で冷却して、液状の硫黄を分離するかあるいは硫化水素合成のための反応器中に返送することを特徴とする方法。
【請求項１８】
請求項１５に記載の方法において、硫化水素の精製のために、硫化水素合成の後に、硫化水素合成とメチルメルカプタン合成との間に、吸着剤を９～２０バールの圧力で使用す

ることを特徴とする方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、硫化水素及びメタノールからの、硫化水素の製造と直接的に結びついたメチルメルカプタンの連続的な製造方法に関する。
【０００２】
特にメチルメルカプタンは、例えばメチオニンの合成のために、並びにジメチルスルホキシド及びジメチルスルホンの合成のために、工業的に重要な中間生成物である。今日では、主に、メタノール及び硫化水素から、酸化アルミニウムからなる触媒上での反応によって製造されている。メチルメルカプタンの合成は、通常は、気相中で３００～５００℃の温度及び１～５０バールの圧力において行われる。
【０００３】
生成物ガス混合物は、形成されたメチルメルカプタン及び水の他に、未反応の出発物質、つまりメタノール及び硫化水素を含有し、かつ副生成物として、ジメチルスルフィド及びジメチルエーテルを含有し、また少量でポリスルフィド（ジメチルジスルフィド）をも含有する。一酸化炭素、二酸化炭素、窒素及び水素などの該反応の意図において不活性なガスも、前記生成物ガス中に含まれている。前記の反応混合物から、形成されたメチルメルカプタンが分離される。出発物質ガス混合物は、主として、硫化水素及びメタノールを、１：１～１０：１のモル比で含有する。
【０００４】
生成物ガス混合物からは、形成されたメチルメルカプタンは、ＤＥ１７６８８２６号に詳説されるように、複数の蒸留塔及び洗浄塔において１０～１４０℃の温度において分離される。その際、更なる生成物流として、過剰の硫化水素、メタノール、不活性ガス、例えば一酸化炭素、二酸化炭素、窒素及び水が発生する。洗液としては、有利にはメタノールが使用される。過剰の硫化水素は、いわゆる循環ガスとして、反応器中に返送される。該循環ガスは、硫化水素の他に、なおもメタノール、メチルメルカプタン、ジメチルスルフィド及び有機成分を含有し、その際、消費された硫化水素及びメタノールは、新たな媒体の供給によって補われる。
【０００５】
メチルメルカプタンの製造のプロセス全体は、２つの区間に分けることができる。第一の区間は、出発物質ガス混合物の調製と、その転化によりメチルメルカプタンを得ることを含む。第二の区間は、生成物ガス混合物を分離することによりメチルメルカプタンを得ること、消費されていない使用物質の返送と、廃水及び排ガスの廃棄を内容としている。
【０００６】
該方法の経済性のために、できるだけ低い投資費用及び運転費用が必要となる。しかしながら、ここで、特に装置及び機器のための費用だけでなく、出発物質ガス混合物の合成もしくは調製についてのエネルギー費用も、高いコスト要因である。例えば、圧縮機の作動及び加熱回路と冷却回路の作動のためには、大きな電力が必要となる。
【０００７】
ＦＲ２４７７５３８号によれば、メチルメルカプタンの製造のためには、新たな硫化水素ガスは、圧縮機において１１バールに圧縮される。次いで、プロセスから返送された、硫化水素、ジメチルスルフィド、メタノール及び少量のメチルメルカプタンを含有する循環ガスから圧縮された硫化水素へと供給がなされ、出発物質ガス混合物が形成される。予熱炉によって、ガス混合物の温度は、圧縮後に５１０℃に引き上げられる。
【０００８】
ＤＥ１９６５４５１５号においても、有利には２段階の、例えば２段階圧縮機を用いた作業圧への出発物質ガスの圧縮が説明されており、その際、ガス混合物は第一段階で中間圧に圧縮され、そして第二段階で作業圧に圧縮される。メタノールは、第一の圧縮機段階において直接的に注入することができる。こうして得られた出発物質混合物は、次いでま

ず１５０℃～２５０℃の予備温度にまで加熱され、その後に更に反応温度にまで加熱される。この温度で、出発物質ガス混合物は、反応器中に達して、メチルメルカプタンが形成される。圧縮に際しての温度限界に基づき、その温度は、第二の圧縮機段階の後に、最大で１４０℃に高めることができる。

【０００９】

このことは、硫化水素の入口温度は、圧縮前に、例えば周囲温度でなければならないことを意味する。従って、事前に高い温度で製造された硫化水素は、まず冷却せねばならず、そして圧縮の後に改めて加熱して、メチルメルカプタンの形成のための反応温度に至らしめねばならない。この冷却と、繰り返しの加熱は、多くの熱交換器と高いエネルギーコストを必要とする。更に、硫化水素は、圧縮にあたり、圧縮機に損傷を与えないために、不純物を含まないか、又は全く固体を含まないことが望ましい。

【００１０】

元素の水素と硫黄から硫化水素を合成することは、通常は、水素を液状の硫黄中に導入することによって、後接続された反応室で気相において行われる。その際、触媒を用いた方法も、触媒を用いない方法も知られている。

【００１１】

前記の元素からの硫化水素の工業的生産は、Ｕｌｌｍａｎｎ’ｓ Ｅｎｃｙｃｌｏｐｅｄｉａ ｏｆ Ｉｎｄｕｓｔｒｉａｌ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ，Ｗｉｌｅｙ－ＶＣＨ，２００２によれば、４５０℃の温度と７バールの圧力で行われる。

【００１２】

ＣＳＳＲ １９０７９２は、硫化水素の製造のための変法を記載しており、その際、高い反応温度は、比較的費用がかかる、複数の反応器の直列回路によって回避される。

【００１３】

高い温度は、そこでは特に、腐蝕の問題に基づき回避される。

【００１４】

ＧＢ１１９３０４０号においては、硫化水素を、４００～６００℃といった比較的高い温度で、かつ４～１５バールの圧力で触媒を用いずに合成することを記載している。必要な温度は、合成が進行すべき圧力から決められることが述べられている。９バールの圧力の場合には、それによれば約５００℃が必要である。

【００１５】

全体的に、硫化水素の製造のための種々の触媒を用いた数多くの刊行物が存在する。ここで、ＵＳ２２１４８５９号は、水素への高い転化度を有する複数の異なる金属酸化物及び金属硫化物の使用を記載している。ＵＳ２８６３７２５号においては、できる限り硫黄を含まない硫化水素を製造するために、ボーキサイトもしくは酸化アルミニウムなどの担持体上に結合された硫化モリブデン、酸化コバルトもしくはモリブデン酸コバルトなどの触媒の使用が記載されている。

【００１６】

硫黄及び水素からの硫化水素の製造に際しての必須の観点は、とりわけ温度操作である。気相中の水素：硫黄のモル比が約１：１となる平衡状態を達成するためには、高い温度が必要である。これにより始めて、純粋な硫化水素の合成が可能となる。圧力が高まると、温度を、得ようとする気相中での１：１のモル比を達成するために、硫黄の蒸気圧曲線に相応して大幅に高めるべきである。その際、例えば１バール以下の低い圧力差でも、重要である。

【００１７】

本発明の課題は、メチルメルカプタンの新規の製造方法を提供することである。

【００１８】

本発明の対象は、メチルメルカプタンの製造方法において、加圧下で硫化水素合成のための反応器から流出した反応混合物をメタノールと混合し、加圧下でメチルメルカプタン合成のための反応器中に導入することで、硫化水素の合成とメチルメルカプタンの合成とを互いに連結し、その際に、両方の合成のために使用される反応器の間で、硫化水素／メ

タノール－混合物（出発物質ガス）をメチルメルカプタン反応器の方向に流動させる圧力差に調整することを特徴とする方法である。

【００１９】

前記の圧力差は、その際、一般に、１バール未満であり、有利には０．６バール未満であり、常に０バールより高く、その際、硫化水素合成のための反応器においては、より高い圧力が保たれている。

【００２０】

硫化水素反応器から流出した反応混合物が、メチルメルカプタン反応器と比較して０バールより高く１バールまでだけ高い圧力を有する、硫化水素合成とメチルメルカプタン合成のための反応器の本発明による連結は、従来技術から知られているような、硫化水素の必要な圧縮を回避することを可能にする。出発物質ガスの調製において、本発明によれば、周囲温度への冷却と、再度の加熱とを省くこともできる。更に、少量の不純物と残留量の硫黄は、連続的な製造をも妨げない。それというのも、それについて故障を起こしやすい圧縮機は、本発明によれば必要ないからである。出発物質ガスの調製におけるより高い圧力によって、装置中のガス密度も高められ、これは、よりコンパクトな構造を一定の滞留時間で可能にする。

【００２１】

当業者には、硫化水素の製造のために組み合わされるべき方法工程の選択において妨げはない。

【００２２】

硫化水素の製造のための一実施態様においては、水素を、８～２０バールの圧力で液状の硫黄に導入させ、そして後接続された反応室において反応させる。その装置全体は、有利には同じ温度で運転される。

【００２３】

更に、硫化水素への転化は、有利には不均一系触媒の存在下で進行する。それは、硫黄耐久性の水素化触媒であり、前記触媒は、有利には担持体、例えば酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウムもしくは酸化チタンからなり、かつモリブデン、ニッケル、タングステン、バナジウム、コバルト、硫黄、セレン、リン、ヒ素、アンチモン及びビスマスといった活性元素１種以上を含有する。該触媒は、気相中でも、液相中でも使用することができる。反応条件に応じて、特に高い温度では、一部の硫化水素は、触媒の作用がなくとも形成させることができる。

【００２４】

本発明の更なる一実施態様においては、複数の、特に２もしくは３つの反応器を直列に接続する。その際、次いで、部分的にのみ転化した水素を、形成された硫化水素と一緒に、硫化水素へと更に転化させるための更なる反応器中で、有利には液状の硫黄中に分配し、そして液状の硫黄の範囲において直接的に及び／又は後接続されたガス室において、更に転化させて硫化水素が得られる。２つの直列に接続された反応器を使用する場合に、第一の反応器の後の水素の転化率は、一般に、４０～８５％である。３つの反応器を使用する場合には、水素の転化率は、第一の反応器の後に２０～５０％であり、第二の反応器の後に、一般に、５０～８５％である。

【００２５】

純粋な水素の代わりに、不純物を含む水素を、液状の硫黄に導通させてもよい。それらの不純物は、例えば二酸化炭素、硫化水素、水、メタノール、メタン、エタン、プロパン又は他の易揮発性の炭化水素であってよい。有利には、６５容積％より高い純度を有する水素が使用され、そのうち、有利には使用される水素の９８％より多くが、硫化水素に転化される。水素中の不純物又はそれらの反応生成物は、有利には合成の前にメチルメルカプタンから分離されずに、出発物質混合物中に残る。

【００２６】

硫黄の損失を最小にするために、硫化水素に転化されていない硫黄の大部分を、硫化水素から、そのメチルメルカプタンへの転化の前に分離して返送させる。これは、例えば熱

交換器表面での硫黄の分離によって、吸着によって、又は吸収によって行われる。その際に、その温度は、有利には、硫黄が液状で分離できるように調整されるべきである。そのためには、１２０～３００℃の温度が好ましい。硫黄及び／又は硫黄含有化合物の分離は、硫化水素の合成とメチルメルカプタンの合成で調整される圧力の間にある圧力で行われる。硫化水素は、本発明によれば、有利には９バールより高く２０バールまでの圧力範囲で製造され、かつメチルメルカプタンは、９バールから２０バール未満の圧力範囲で製造され、その際、硫化水素反応器中の圧力は、常により高い値を取る。

【００２７】

全体として、本発明によって、多くの部分的に非常に高価な装置及び機器並びにエネルギーコストを節約することができ、これは、メチルメルカプタンの合成のコストを明らかに下げ、経済性が改善され、そして生産プラントの可用性を高める。

【００２８】

実施例

水素を、１２．２バールの圧力で、ほぼ半分まで液状の硫黄で充填された反応器中に、フリット（１００μｍ）を介して液体中に連続的に導入し、そして気体状の硫黄で飽和させた。均一に４５０℃で加熱した反応器中には、気相によって流通された市販の水素化触媒床（酸化コバルトと酸化モリブデンをAl_2O_3と付着させたもの）が存在していた。ガスクロマトグラフィーによる分析により、９９％より高い水素の転化度が示された。反応器を出たガスを開放せずに、熱交換器中で約１７０℃に冷却した。その際に分離された液状の硫黄を反応器中に返送した。１２．２バールで生成した硫化水素の含熱は、メタノールの蒸発のために用いた。このように硫化水素とメタノールとを含有する出発物質ガス混合物を、３４０℃で、１２バール未満で運転される、メチルメルカプタンへの転化のための反応器中に導入した。前記の反応器中では、ＤＥ１０３３８８８７号によるアルカリタングステン酸塩触媒を使用した。全体として、導入された水素は、約９７％の一定の選択性でメチルメルカプタンに転化された。該連続的なプロセスは、損傷なく５００時間にわたり稼働した。

フロントページの続き

(74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康
(74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
(72)発明者 フーベルト レートリングスヘーファー
ドイツ連邦共和国 ミュンヒシュタイナッハ シュタイガーヴァルトシュトラーセ 9
(72)発明者 シュテファン クレッツ
ドイツ連邦共和国 ビーバーゲミュント ユーバー デア キルヒェ 4
(72)発明者 カスパーハインリッヒ フィンケルダイ
ドイツ連邦共和国 アルツェナウ シラーシュトラーセ １５
(72)発明者 クリストフ ヴェックベッカー
ドイツ連邦共和国 グリュンダウーリープロース アウグストーイムホーフーシュトラーセ ２５
(72)発明者 ヴォルフガング ベック
ドイツ連邦共和国 ランゲンゼルボルト アム ホイザーグラーベン 2
(72)発明者 クラウス フートマッハー
ドイツ連邦共和国 ゲルンハウゼン レルヒェンヴェーク １８

審査官 高橋 直子

(56)参考文献 特開平０６－１９９８７３（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－１９５０４０（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－００２１７９（ＪＰ，Ａ）
国際公開第０１／０１０７７６（WO，Ａ１）
国際公開第２００４／０２８９６３（WO，Ａ１）
米国特許第０２２１４８５９（ＵＳ，Ａ）
英国特許第０１１９３０４０（ＧＢ，Ｂ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０７Ｃ ３１９／０８
Ｃ０１Ｂ １７／１６
Ｃ０７Ｃ ３２１／０４
Ｃ０７Ｂ ６１／００