República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0616590-7 A2**

BRPI0616590A2

(22) Data de Depósito: 22/08/2006
(43) Data da Publicação: 28/06/2011
(RPI 2112)

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

(54) Título: **PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE METIL MERCAPTANOS**

(30) Prioridade Unionista: 10/09/2005 DE 10 2005 043 151.8

(73) Titular(es): EVONIK DEGUSSA GMBH

(72) Inventor(es): CASPAR-HEINRICH FINKELDEI, CHRISTOPH WECKBECKER, HUBERT REDLINGSHOFER, KLAUS HUTHMACHER, STEPHAN KRETZ, WOLFGANG BÖCK

(74) Procurador(es): Dannemann ,Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006065565 de 22/08/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/028708de 15/03/2007

(57) Resumo: PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE METIL MERCAPTANOS. A presente invenção refere-se a um processo contínuo de preparação de metil mercaptano a partir de sulfeto de hidrogênio e metanol em conjunção direta com a preparação de sulfeto de hidrogênio.

PI0616590-7

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE METIL MERCAPTANOS**".

A presente invenção refere-se a um processo de prepar contínuo de metil mercaptano a partir de sulfeto de hidrogênio e metanol em conexão direta com a preparação de sulfeto de hidrogênio.

Metil mercaptano em particular é um intermediário industrialmente importante, por exemplo, para a síntese de metionina e para a síntese de sulfeto de dimetila e dimetil sulfona. Ele é atualmente preparado predominantemente a partir de metanol e sulfeto de hidrogênio através de reação sobre um catalisador composto de óxido de alumínio. Metil mercaptano é comumente sintetizado na fase gasosa em temperaturas entre 300 e 500°C e em pressões entre 100 e 5000 KPa (1 e 50 bar).

Em adição ao metil mercaptano e a água formados, a mistura gasosa de produto compreende os materiais de partida metanol e sulfeto de hidrogênio não convertidos e sulfeto de dimetila e dimetil éter como subprodutos, e também pequenas quantidades de polissulfetos (dissulfeto de dimetila). Gases inertes na reação, tais como monóxido de carbono, dióxido de carbono, nitrogênio e hidrogênio, estão também presentes no gás produto. O metil mercaptano formado é removido desta mistura reacional. A mistura reacional gasosa compreende predominantemente sulfeto de hidrogênio e metanol em uma razão molar entre 1:1 e 10:1.

Conforme explicado em DE-1768826, o metil mercaptano formado é removido da mistura gasosa de produto em várias colunas de destilação e lavagem em temperaturas entre 10 e 140°C. As outras correntes de produto obtidas são sulfeto de hidrogênio em excesso, metanol, gases inertes tais como monóxido de carbono, dióxido de carbono, nitrogênio e água. O líquido de lavagem usado é preferencialmente o metanol. O sulfeto de hidrogênio em excesso é reciclado no reator como o assim chamado gás de ciclo. Em adição ao sulfeto de hidrogênio, o gás de ciclo compreende também metanol, metil mercaptano, sulfeto de dimetila e componentes orgânicos, e o sulfeto de hidrogênio e metanol consumidos são substituídos pelo suprimento de novo meio.

O processo global para a preparação de metil mercaptano pode ser dividido em duas seções. A primeira seção compreende a elaboração da mistura reacional gasosa e sua conversão para metil mercaptano. O segundo setor inclui a separação da mistura gasosa do produto para obter metil mercaptano e a reciclagem matérias-primas não consumidas, e também a disposição de águas e gases residuais.

Para a viabilidade econômica do processo, são requeridos capital e custos operacionais mínimos. Aqui, o custo para equipamentos e máquinas em particular, mas também a demanda energética para a síntese e elaboração da mistura reacional gasosa, constituem um alto fator de custo. Por exemplo, grandes quantidades de energia elétrica são requeridas para a operação dos compressores e dos circuitos de aquecimento e resfriamento.

De acordo com FR 2477538, o metil mercaptano é preparado comprimindo-se gás de sulfeto de hidrogênio novo a 1100 KPa (11 bar) em um compressor. Após isso, o gás de ciclo que compreende sulfeto de hidrogênio, sulfeto de dimetila, metanol e pequenas quantidades de metil mercaptano e que foi reciclado do processo é adicionado ao sulfeto de hidrogênio comprimido para formar a mistura reacional gasosa. Um forno de preaquecimento eleva a temperatura da mistura gasosa após a compressão a 510°C.

Em DE 19654515 também, a compressão dos gases reagentes à pressão de operação é descrita preferencialmente em duas etapas, por exemplo, com um compressor de dois estágios, sendo a mistura gasosa a comprimida no primeiro estágio a uma pressão intermediária e no segundo estágio à pressão de operação. O metanol pode ser injetado diretamente no primeiro estágio do compressor. A mistura reacional gasosa assim obtida é então primeiramente aquecida a uma temperatura inicial de 150 a 250°C e adicionalmente a seguir à temperatura de reação. Nesta temperatura, a mistura reacional gasosa passa para o reator para a formação de metil mercaptano. Devido ao limite de temperatura na compressão, a temperatura após o segundo estágio do compressor pode ser elevada a um máximo de 140°C.

Isto significa que a temperatura de entrada do sulfeto de hidro-

gênio antes da compressão deve, por exemplo, estar à temperatura ambiente. Conseqüentemente, o sulfeto de hidrogênio preparado de antemão a alta temperatura deve primeiro ser resfriado e, após a compressão, novamente aquecido para obter a temperatura de reação para a formação de metil mercaptano. Este resfriamento e aquecimento repetido requer em umerosos trocadores de calor e altos custos energéticos. Além disso, o sulfeto de hidrogênio para a compressão não deveria conter quaisquer impurezas ou mesmo sólidos, a fim de não danificar o compressor.

A síntese de sulfeto de hidrogênio a partir dos elementos hidrogênio e enxofre é tipicamente efetuada introduzindo-se hidrogênio em enxofre líquido e em uma subseqüente câmara de reação na fase gasosa. Ambos os processos catalisados e não catalisados são conhecidos.

A produção industrial de sulfeto de hidrogênio a partir dos elementos procede de acordo com Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, 2002, em temperaturas de 450°C e em uma pressão de 700 KPa (7 bar).

O documento CSSR 190792 descreve uma variante de processo para preparação de sulfeto de hidrogênio, no qual são evitadas altas temperaturas de reação através de uma conexão em séries comparativamente complicadas de uma pluralidade de reatores. Lá são evitadas altas temperaturas especialmente por causa de problemas de corrosão.

O documento GB 1193040 descreve a síntese não catalisada de sulfeto de hidrogênio em temperaturas relativamente altas de 400 a 600°C e pressões de 400 a 1500 KPa (4 a 15 bar). É mencionado que a temperatura requerida é determinada pela pressão na qual a síntese deveria proceder. Em uma pressão de 900 KPa (9 bar), são consequentemente requeridos 500°C.

No total, existem em umerosas publicações com diferentes catalisadores para a preparação de sulfeto de hidrogênio. Por exemplo, o documento US 2214859 descreve o uso de vários óxidos de metal e sulfetos de metal diferentes com altas conversões de hidrogênio. O documento US 2863725 descreve o uso de catalisadores tais como sulfeto de molibdênio,

óxido de cobalto ou molibdato de cobalto ligados a suportes tais como bauxita ou óxido de alumínio, a fim de preparar sulfeto de hidrogênio substancialmente livre de enxofre.

Um ponto importante na preparação de sulfeto de hidrogênio a partir de enxofre e hidrogênio é em particular o controle de temperatura. Altas temperaturas são necessárias a fim de atingir um estado de equilíbrio no qual seja estabelecida uma razão molar de hidrogênio:enxofre de 1:1 na fase gasosa. Somente isto permite a síntese de sulfeto ou hidrogênio puro. Com o aumento da pressão, a temperatura tem que ser muito aumentada em adequação com a curva de pressão de vapor do enxofre, para alcançar a razão molar desejada de 1:1 na fase. Neste contexto, mesmo pequenas diferenças na pressão de, por exemplo, 100 KPa (1 bar) ou menos são de grande significado.

É um objetivo da invenção fornecer um novo processo para preparação de metil mercaptano.

A invenção fornece um processo para preparação de metil mercaptano, que é caracterizado pelo fato de que as sínteses de sulfeto de hidrogênio e de metil mercaptano serem acopladas uma na outra pela mistura da mistura reacional que deixa o reator para a síntese do sulfeto de hidrogênio sob pressão com metanol e introduzindo a mesma no reator para a síntese do metil mercaptano sob pressão, sendo estabelecida uma diferença de pressão entre os reatores usados para as duas sínteses que permite que a mistura de sulfeto de hidrogênio/metanol (gás reagente) flua na direção do reator de metil mercaptano.

Esta diferença de pressão é geralmente menor do que 100 KPa (1 bar), preferencialmente menor do que 60 KPa (0,6 bar), e é sempre maior do que 0 KPa (0 bar), estando a pressão mais alta no reator para a síntese do sulfeto de hidrogênio.

A conexão dos reatores para a síntese do sulfeto de hidrogênio e metil mercaptano da invenção, na qual a mistura reacional que deixa o reator de sulfeto de hidrogênio tem uma pressão mais alta 0 a 200 KPa de > (0 a 1 bar) mais alta em comparação ao reator de metil mercaptano, permite

evitar a necessária compressão do sulfeto de hidrogênio, conforme conhecido na técnica anterior. Na elaboração do gás reagente, é possível também de acordo com a invenção dispensar o resfriamento a temperatura ambiente e com o reaquecimento. Além disso, pequenas quantidades de impurezas e quantidades residuais de enxofre também não interrompem a produção contínua, uma vez que de acordo com a invenção, não é requerido compressor propenso à falhas para este propósito. Como resultado da pressão mais alta na elaboração do gás reagente, a densidade do gás no equipamento é também aumentada, o que possibilita um projeto mais compacto com tempo de residência constante.

A pessoa versada na técnica é livre para selecionar as etapas de processo a serem combinadas para preparar sulfeto de hidrogênio.

Em uma modalidade para a preparação de sulfeto de hidrogênio, o hidrogênio é introduzido em enxofre líquido em uma pressão de 800 a 2000 KPa (8 a 20 bar) e convertido em uma câmara de reação a jusante. O arranjo inteiro é preferencialmente operado na mesma temperatura.

Além disso, a conversão a sulfeto de hidrogênio é preferencialmente efetuada na presença de um catalisador heterogêneo. O catalisador é um catalisador de hidrogenação resistente a enxofre, que preferencialmente consiste em um suporte, por exemplo, óxido de silício, óxido de alumínio, óxido de zircônio ou óxido de titânio, e um ou mais dos elementos ativos molibdênio, níquel, tungstênio, vanádio, cobalto, enxofre, selênio, fósforo, arsênico, antimônio e bismuto. O catalisador pode ser usado em fase líquida ou em fase gasosa. Dependendo das condições de reação, especialmente a altas temperaturas, é possível também que seja formada uma porção do sulfeto de hidrogênio sem a ação de um catalisador.

Em uma outra modalidade da invenção, uma pluralidade de, especialmente dois ou três, reatores é conectada em série. Neste caso, o hidrogênio que tinha sido então apenas parcialmente convertido, juntamente como o sulfeto de hidrogênio formado, é convertido em um reator adiante para conversão adiante para sulfeto de hidrogênio, preferivelmente distribuído em um enxofre líquido e diretamente na região do enxofre líquido, e/ou

convertido posteriormente a sulfeto de hidrogênio em uma câmara de gás a jusante. No caso de uso de dois reatores conectados em série, a conversão do hidrogênio após o primeiro reator situa-se geralmente entre 40 e 85%. Quando são usados os três reatores, a conversão do hidrogênio é de 20 a 50% após o primeiro reator e geralmente de 50 a 85% após o segundo reator.

Ao invés de hidrogênio puro, é possível também passar hidrogênio contaminado através do enxofre líquido. Os contaminantes podem ser, por exemplo, dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio, água, metanol, metano, etano, propano ou outros hidrocarbonetos voláteis. É dada preferência ao uso de hidrogênio com uma pureza maior do que 65% em volume, dos quais preferencialmente mais do que 98% do hidrogênio usado são convertidos a sulfeto de hidrogênio. Os contaminantes no hidrogênio ou seus produtos de reação preferencialmente não são removidos do metil mercaptano antes da síntese, mas de preferência deixados ma mistura reacional.

A fim de minimizar as perdas de enxofre, a porção predominante do enxofre que não foi convertida a sulfeto de hidrogênio é removida do sulfeto de hidrogênio antes dela ser convertida a metil mercaptano e reciclada. Isto é efetuado, por exemplo, por deposição de enxofre nas superfícies de trocadores de calor, através de uma adsorção ou através de uma absorção. A temperatura deveria ser preferencialmente ajustada de tal modo que o enxofre pudesse ser removido na forma líquida. Para este propósito, é dada preferência a temperaturas entre 120 e 300°C. O enxofre e/ou os compostos de enxofre são removidos em uma pressão que situa-se entre as pressões estabelecidas na síntese de sulfeto de hidrogênio e metil mercaptano. Preferencialmente de acordo com a invenção, o sulfeto de hidrogênio é preparado na faixa de pressão de > 900 a 2000 KPa (9 a 20 bar) e o metil mercaptano na faixa de pressão de 900 a 2000 KPa (9 a < 20 bar), assumindo a pressão no reator de sulfeto de hidrogênio sempre o valor mais alto.

No total, a invenção pode reduzir em umerosos equipamentos e máquinas, alguns dos quais muito complicados, e também os custos energéticos, o que reduz significativamente os custos da síntese de metil mercap-

tano, melhora a viabilidade econômica e aumenta a disponibilidade de plantas de produção.

Exemplo

Hidrogênio foi introduzido continuamente em uma pressão de 1200 KPa (12,2 bar) em um reator que estava cerca de metade cheio com enxofre líquido, passado para líquido através de uma frita (100 μm), e saturado com enxofre gasoso. No reator que foi uniformemente aquecido a 450°C foi disposto um leito, através do qual fluía a fase gasosa, de um catalisador de hidrogenação comercial (óxido de cobalto e óxido de molibdênio, ligados a Al_2O_3). A análise por meio de cromatografia gasosa deu uma conversão de hidrogênio de mais do que 99%. O gás que deixa o reator não foi descomprimido e foi resfriado a aproximadamente 170°C em um trocador de calor. O enxofre líquido assim removido foi realimentado ao reator. O conteúdo de calor do sulfeto de hidrogênio obtido a 1220 KPa (12,2 bar) foi utilizado para evaporar o metanol. A mistura reacional gasosa que assim compreende sulfeto de hidrogênio e metanol foi passada a 340°C no reator operado a 1200 KPa (12 bar) para conversão a metil mercaptano. Neste reator, foi usado um catalisador de tungstato de metal álcali de acordo com DE 10338887. No todo, o hidrogênio introduzido foi convertido a metil mercaptano com uma seletividade constante de aproximadamente 97%. O processo contínuo foi conduzido sem interrupções por 500 h.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de preparação de metil mercaptano, caracterizado pelo fato de que as sínteses do sulfeto de hidrogênio e do metil mercaptano são acopladas uma a outra misturando-se a mistura reacional que deixa o reator para a síntese de sulfeto de hidrogênio sob pressão com metanol e introduzindo a mesma no reator para a síntese do metil mercaptano sob pressão, sendo estabelecida uma diferença de pressão entre os reatores usados para as duas sínteses o que permite que a mistura de sulfeto de hidrogênio/metanol flua na direção do reator de metil mercaptano.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a diferença de pressão nos reatores usados para as duas sínteses são de >0 a <200 KPa (> 0 a 1 bar), estando a pressão mais alta no reator para a síntese do sulfeto de hidrogênio.

3. Processo de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizado pelo fato de que a pressão nos vasos de reação em ambos os processos ser maior do que 800 KPa (8 bar).

4.Processo de acordo com as reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que a pressão no reator para a síntese do sulfeto de hidrogênio é >900 a 2000KPa (> 9 a 20 bar) e daquela no reator de metil mercaptano ser de 900 a <2000 KPa (9 a < 20 bar).

5. Processo de acordo com as reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a síntese do sulfeto de hidrogênio é efetuada em uma temperatura entre 300 e 500°C.

6. Processo de acordo com as reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a síntese do sulfeto de hidrogênio é efetuada na presença de um catalisador heterogêneo.

7. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que a síntese do sulfeto de hidrogênio é efetuada na presença de um catalisador de hidrogenação heterogêneo.

8. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que a síntese do sulfeto de hidrogênio é efetuada na presença de um catalisador heterogêneo suportado que compreende um ou mais dos ele-

mentos ativos selecionados do grupo de molibdênio, níquel, tungstênio, vanádio, cobalto, enxofre, selênio, fósforo, arsênico, antimônio, bismuto, silício, alumínio, titânio e zircônio.

9. Processo de acordo com as reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que o sulfeto de hidrogênio é preparado em dois ou mais reatores conectados em série.

10. Processo de acordo com as reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que o hidrogênio usado para preparar o sulfeto de hidrogênio compreende outras substâncias.

11. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o hidrogênio usado tem uma pureza maior do que 65% em volume.

12. Processo de acordo com as reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de que a mistura reacional que deixa a síntese do sulfeto de hidrogênio contém subprodutos ou materiais de partida em adição ao sulfeto de hidrogênio.

13. Processo de acordo com as reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de que o enxofre presente na mistura reacional que deixa a síntese do sulfeto de hidrogênio ser removido dela sob pressão antes da mistura com metanol.

14. Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que a mistura é resfriada a não mais do que ~ 120°C durante ou após a remoção do enxofre ou quaisquer outros compostos de enxofre.

15. Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que a mistura reacional contendo sulfeto de hidrogênio, a jusante do reator, é resfriada em uma pressão entre 900 e 2000 KPa (9 e 20 bar) e do enxofre líquido ser removido ou reciclado.

16. Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que o sulfeto de hidrogênio é purificado após a síntese do sulfeto de hidrogênio entre os dois processos através do uso de adsorventes em uma pressão entre 900 e 2000 KPa (9 e 20 bar).

PI 0616590-7

RESUMO

Patente de Invenção: **"PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE METIL MERCAPTANOS"**.

A presente invenção refere-se a um processo contínuo de preparação de metil mercaptano a partir de sulfeto de hidrogênio e metanol em conjunção direta com a preparação de sulfeto de hidrogênio.