(19) Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2005 043 151 A1** 2007.03.22

(12) # Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2005 043 151.8**
(22) Anmeldetag: **10.09.2005**
(43) Offenlegungstag: **22.03.2007**

(51) Int Cl.[8]: ***C07C 319/02*** (2006.01)
C07C 323/03 (2006.01)
C01B 17/16 (2006.01)

(71) Anmelder:
Degussa AG, 40474 Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:
Redlingshöfer, Hubert, Dr., 91481 Münchsteinach, DE; Kretz, Stephan, 63599 Biebergemünd, DE; Finkeldei, Caspar-Heinrich, Dr., 63755 Alzenau, DE; Weckbecker, Christoph, Dr., 63584 Gründau, DE; Böck, Wolfgang, Dr., 63505 Langenselbold, DE; Huthmacher, Klaus, Dr., 63571 Gelnhausen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Methylmercaptan**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Methylmercaptan aus Schwefelwasserstoff und Methanol in direkter Verbindung mit der Herstellung von Schwefelwasserstoff.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Methylmercaptan aus Schwefelwasserstoff und Methanol in direkter Verbindung mit der Herstellung von Schwefelwasserstoff.

[0002] Insbesondere Methylmercaptan ist ein industriell wichtiges Zwischenprodukt zum Beispiel für die Synthese von Methionin sowie für die Synthese von Dimethylsulfoxid und Dimethylsulfon. Es wird heute überwiegend aus Methanol und Schwefelwasserstoff durch Reaktion an einem Katalysator aus Aluminiumoxid hergestellt. Die Synthese des Methylmercaptans erfolgt gewöhnlich in der Gasphase bei Temperaturen zwischen 300 und 500°C und bei Drücken zwischen 1 und 50 bar.

[0003] Das Produktgasgemisch enthält neben dem gebildeten Methylmercaptan und Wasser die nicht umgesetzten Ausgangsstoffe Methanol und Schwefelwasserstoff und als Nebenprodukte Dimethylsulfid und Dimethylether, sowie in geringen Mengen auch Polysulfide (Dimethyldisulfid). Im Sinne der Reaktion inerte Gase wie Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Stickstoff und Wasserstoff sind auch im Produktgas enthalten. Aus diesem Reaktionsgemisch wird das gebildete Methylmercaptan abgetrennt. Das Eduktgasgemisch enthält vorwiegend Schwefelwasserstoff und Methanol in einem molaren Verhältnis zwischen 1:1 und 10:1.

Stand der Technik

[0004] Aus dem Produktgasgemisch wird das gebildete Methylmercaptan, wie in DE 1768826 erläutert, in mehreren Destillations- und Waschkolonnen bei Temperaturen zwischen 10 und 140°C abgetrennt. Dabei fallen als weitere Produktströme überschüssiger Schwefelwasserstoff, Methanol, Inertgase wie Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Stickstoff und Wasser an. Als Waschflüssigkeit wird bevorzugt Methanol verwendet. Überschüssiger Schwefelwasserstoff wird als sogenanntes Kreisgas in den Reaktor zurückgeführt. Das Kreisgas enthält neben Schwefelwasserstoff noch Methanol, Methylmercaptan, Dimethylsulfid und organische Komponenten, wobei verbrauchter Schwefelwasserstoff und Methanol durch Zuführen von frischen Medien ersetzt werden.

[0005] Der Gesamtprozess der Methylmercaptan-Herstellung kann in zwei Abschnitte unterteilt werden. Der erste Abschnitt umfasst die Aufbereitung des Eduktgasgemisches und dessen Umsetzung zu Methylmercaptan. Der zweite Bereich beinhaltet die Trennung des Produktgasgemisches zur Gewinnung von Methylmercaptan und Rückführung der nicht verbrauchten Einsatzstoffe, sowie die Entsorgung von Abwasser und Abgasen.

[0006] Für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens werden möglichst niedrige Investitions- und Betriebskosten gefordert. Hier stellt insbesondere der Aufwand für Apparate und Maschinen aber auch der Energieaufwand zur Synthese bzw. Aufbereitung des Eduktgasgemisches einen hohen Kostenfaktor dar. Z.B. werden große elektrische Leistungen für den Betrieb von Verdichtern und von Heiz- und Kühlkreisläufen benötigt.

[0007] Gemäß der FR 2477538 wird zur Herstellung von Methylmercaptan frisches Schwefelwasserstoffgas in einem Verdichter auf 11 bar verdichtet. Danach werden aus dem Prozess zurückgeführtes Kreisgas, welches Schwefelwasserstoff, Dimethylsulfid, Methanol und geringe Mengen Methylmercaptan enthält, dem verdichteten Schwefelwasserstoff zur Bildung des Eduktgasgemisches zugeführt. Durch einen Vorwärmofen wird die Temperatur der Gasmischung nach der Verdichtung auf 510°C angehoben.

[0008] Auch in der DE 19654515 wird die Verdichtung der Eduktgase auf Betriebsdruck bevorzugt in zwei Stufen beschrieben, z.B. mit einem zweistufigen Verdichter, wobei das Gasgemisch in der ersten Stufe auf einen Zwischendruck und in der zweiten Stufe auf den Betriebsdruck komprimiert wird. Das Methanol kann direkt in die erste Verdichterstufe eingespritzt werden. Das so erhaltene Eduktgasgemisch wird dann zunächst auf eine Vortemperatur von 150 bis 250°C und dann weiter auf Reaktionstemperatur erwärmt. Mit dieser Temperatur gelangt das Eduktgasgemisch in den Reaktor zur Bildung von Methylmercaptan. Aufgrund der Temperaturbegrenzung bei einer Verdichtung kann die Temperatur nach der zweiten Verdichterstufe auf maximal 140°C gesteigert werden.

[0009] Dies bedeutet, dass die Eingangstemperatur des Schwefelwasserstoffs vor der Verdichtung z.B. bei Umgebungstemperatur liegen muss. Folglich muss der zuvor bei hoher Temperatur hergestellte Schwefelwasserstoff zunächst abgekühlt und nach der Verdichtung zum Erreichen der Reaktionstemperatur für die Bildung von Methylmercaptan erneut aufgeheizt werden. Dieses Abkühlen und wiederholte Aufheizen erfordert zahlreiche Wärmetauscher und hohe Energiekosten. Weiterhin sollte der Schwefelwasserstoff zur Verdichtung keine Verunreinigungen oder gar Feststoffe enthalten, um den Verdichter nicht zu schädigen.

[0010] Die Synthese von Schwefelwasserstoff aus den Elementen Wasserstoff und Schwefel erfolgt üblicherweise durch Einleiten von Wasserstoff in flüssigen Schwefel und einem nachgeschalteten Reaktionsraum in der Gasphase. Dabei sind sowohl katalysierte als auch unkatalysierte Verfahren bekannt.

[0011] Die industrielle Produktion von Schwefel-

wasserstoff aus den Elementen verläuft nach Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, 2002 bei Temperaturen von 450°C und einem Druck von 7 bar.

[0012] CSSR 190792 beschreibt eine Verfahrensvariante zur Herstellung von Schwefelwasserstoff, wobei hohe Reaktionstemperaturen durch eine vergleichsweise aufwendige Reihenschaltung von mehreren Reaktoren vermieden werden.

[0013] Hohe Temperaturen werden dort speziell aufgrund von Korrosionsproblemen vermieden.

[0014] In der GB 1193040 ist die unkatalysierte Synthese von Schwefelwasserstoff bei relativ hohen Temperaturen von 400 bis 600°C und Drücken von 4 bis 15 bar beschrieben. Es wird angegeben, dass die erforderliche Temperatur vom Druck bestimmt wird, bei dem die Synthese ablaufen soll. Bei einem Druck von 9 bar sind demnach etwa 500°C erforderlich.

[0015] Insgesamt gibt es zahlreiche Veröffentlichungen mit verschiedenen Katalysatoren zur Herstellung von Schwefelwasserstoff. So beschreibt US 2214859 den Einsatz mehrerer unterschiedlicher Metalloxide und Metallsulfide mit hohen Umsatzgraden an Wasserstoff. In der US 2863725 wird die Verwendung von Katalysatoren wie Molydänsulfid, Kobaltoxid oder Kobaltmolybdat gebunden auf Trägern wie Bauxit oder Aluminiumoxid beschrieben, um möglichst schwefelfreien Schwefelwasserstoff herzustellen.

[0016] Ein wesentlicher Punkt bei der Herstellung von Schwefelwasserstoff aus Schwefel und Wasserstoff ist vor allem die Temperaturführung. Hohe Temperaturen sind notwendig, um einen Gleichgewichtszustand zu erreichen, bei dem sich ein Molverhältnis Wasserstoff:Schwefel in der Gasphase von etwa 1:1 einstellt. Erst dies ermöglicht die Synthese von reinem Schwefelwasserstoff. Mit zunehmendem Druck ist die Temperatur entsprechend der Dampfdruckkurve von Schwefel stark zu erhöhen, um das angestrebte Molverhältnis von 1:1 in der Gasphase zu erreichen. Dabei sind schon geringe Unterschiede im Druck von z.B. 1 bar und weniger von großer Bedeutung.

Aufgabenstellung

[0017] Aufgabe der Erfindung ist es, ein neues Verfahren zur Herstellung von Methylmercaptan bereitzustellen.

[0018] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Methylmercaptan, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Synthesen von Schwefelwasserstoff und Methylmercaptan miteinander koppelt, indem man das unter Druck aus dem Reaktor für die Schwefelwasserstoffsynthese austretende Reaktionsgemisch mit Methanol mischt und unter Druck in den Reaktor zur Methylmercaptansynthese einleitet, wobei man zwischen den für die beiden Synthesen verwendeten Reaktoren einen Druckunterschied einstellt, der dass Schwefelwasserstoff/Methanol-Gemisch (Eduktgas) in Richtung des Methylmercaptanreaktors strömen lässt.

[0019] Dieser Druckunterschied beträgt dabei im allgemeinen weniger als 1 bar, bevorzugt weniger als 0,6 bar und ist immer größer als 0 bar, wobei in dem Reaktor für die Schwefelwasserstoffsynthese der höhere Druck herrscht.

[0020] Die erfindungsgemäße Verbindung der Reaktoren für die Schwefelwasserstoff- und Methylmercaptansynthese, bei der das aus dem Schwefelwasserstoffreaktor austretende Reaktionsgemisch einen im Vergleich zum Methylmercaptanreaktor um >0 bis 1 bar höheren Druck aufweist, gestattet es, die notwendige Verdichtung des Schwefelwasserstoffs, wie sie aus dem Stand der Technik bekannt ist, zu vermeiden. In der Eduktgasaufbereitung kann erfindungsgemäß auch auf das Abkühlen auf Umgebungstemperatur und auf das erneute Aufheizen verzichtet werden. Ferner stören auch kleine Mengen an Verunreinigungen und Restmengen an Schwefel eine kontinuierliche Produktion nicht, da der dafür störanfällige Verdichter erfindungsgemäß nicht erforderlich ist. Durch den höheren Druck in der Eduktgasaufbereitung wird auch die Gasdichte in den Apparaten erhöht, was eine kompaktere Bausweise bei konstanter Verweilzeit ermöglicht.

[0021] Der Fachmann ist in der Auswahl der zu kombinierenden Verfahrensschritte zur Herstellung von Schwefelwasserstoff frei.

[0022] In einer Ausführungsform zur Herstellung von Schwefelwasserstoff wird Wasserstoff bei einem Druck von 8 bis 20 bar in flüssigen Schwefel eingeleitet und in einen nachgeschalteten Reaktionsraum umgesetzt. Die gesamte Anordnung wird bevorzugt bei der gleichen Temperatur betrieben.

[0023] Weiterhin läuft die Umsetzung zu Schwefelwasserstoff bevorzugt in Gegenwart eines heterogenen Katalysators ab. Dabei handelt es sich um einen schwefelbeständigen Hydrierkatalysator, der bevorzugt aus einem Träger wie beispielsweise Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid oder Titanoxid besteht sowie eines oder mehrere der aktiven Elemente Molybdän, Nickel, Wolfram, Vanadium, Kobalt, Schwefel, Selen, Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut enthält. Der Katalysator kann sowohl in der Flüssigphase als auch in der Gasphase eingesetzt werden. Je nach Reaktionsbedingungen, insbesondere bei hohen Temperaturen kann ein Teil des Schwefelwasserstoffs auch ohne die Einwirkung eines Katalysators gebildet werden.

[0024] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden mehrere, insbesondere zwei oder drei Reaktoren in Serie geschaltet. Dabei wird der dann nur teilweise umgesetzte Wasserstoff zusammen mit dem gebildeten Schwefelwasserstoff in einem weiteren Reaktor zur weiteren Umsetzung zu Schwefelwasserstoff bevorzugt in flüssigem Schwefel verteilt und direkt im Bereich des flüssigen Schwefels und/oder in einem nachgeschalteten Gasraum weiter zu Schwefelwasserstoff umgesetzt. Bei der Verwendung von zwei in Reihe geschalteten Reaktoren beträgt der Umsatz von Wasserstoff nach dem ersten Reaktor im allgemeinen zwischen 40 und 85 %. Werden drei Reaktoren eingesetzt, so beträgt der Umsatz von Wasserstoff nach dem ersten Reaktor 20 bis 50 % und nach dem zweiten Reaktor im allgemeinen 50 bis 85 %.

[0025] Anstelle von reinem Wasserstoff kann auch verunreinigter Wasserstoff durch den flüssigen Schwefel geleitet werden. Die Verunreinigungen können beispielsweise Kohlendioxid, Schwefelwasserstoff, Wasser, Methanol, Methan, Ethan, Propan, oder andere leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe sein. Bevorzugt wird Wasserstoff mit einer Reinheit größer als 65 Vol.-% eingesetzt, wovon bevorzugt mehr als 98 % des eingesetzten Wasserstoffs zu Schwefelwasserstoff umgesetzt werden. Die Verunreinigungen im Wasserstoff oder deren Reaktionsprodukte werden bevorzugt vor der Synthese von Methylmercaptan nicht abgetrennt, sondern im Eduktgemisch belassen.

[0026] Um die Verluste an Schwefel zu minimieren, wird der überwiegende Teil des nicht zu Schwefelwasserstoff umgesetzten Schwefels aus dem Schwefelwasserstoff vor dessen Umsetzung zu Methylmercaptan abgetrennt und zurückgeführt. Dies erfolgt beispielsweise durch Abscheiden von Schwefel an Wärmetauscherflächen, durch eine Adsorption oder durch eine Absorption. Die Temperatur ist dabei bevorzugt so einzustellen, dass der Schwefel flüssig abgetrennt werden kann. Dazu werden Temperaturen zwischen 120 und 300°C bevorzugt. Die Abtrennung von Schwefel und/oder schwefelhaltigen Verbindungen erfolgt bei einem Druck, der zwischen den bei der Synthese von Schwefelwasserstoff und Methylmercaptan eingestellten Drücken liegt. Schwefelwasserstoff wird erfindungsgemäß bevorzugt im Druckbereich von >9 bis 20 bar und Methylmercaptan im Druckbereich von 9 bis <20 bar hergestellt, wobei der Druck im Schwefelwasserstoffreaktor immer den höheren Wert einnimmt.

[0027] Insgesamt können durch die Erfindung zahlreiche teilweise sehr aufwendige Apparate und Maschinen sowie Energiekosten eingespart werden, was die Kosten der Synthese von Methylmercaptan deutlich senkt, die Wirtschaftlichkeit verbessert sowie die Verfügbarkeit von Produktionsanlagen steigert.

Ausführungsbeispiel

[0028] Wasserstoff wurde kontinuierlich bei einem Druck von 12,2 bar in einen Reaktor, der bis etwa zur Hälfte mit flüssigem Schwefel gefüllt war, über eine Fritte (100 µm) in die Flüssigkeit eingeleitet und mit gasförmigem Schwefel gesättigt. Im Reaktor, der gleichmäßig bei 450°C beheizt wurde, befand sich eine von der Gasphase durchströmte Schüttung eines handelsüblichen Hydrierkatalysators (Co- und Mo-Oxid gebunden mit Al_2O_3). Die Analyse mittels Gaschromatographie ergab einen Umsatzgrad von Wasserstoff von mehr als 99 %. Das den Reaktor verlassende Gas wurde nicht entspannt und in einem Wärmetauscher auf ca. 170°C abgekühlt. Dabei abgetrennter flüssiger Schwefel wurde in den Reaktor zurückgeleitet. Der Wärmeinhalt des bei 12,2 bar erzeugte Schwefelwasserstoff wurde zur Verdampfung von Methanol genutzt. Das so Schwefelwasserstoff und Methanol enthaltende Eduktgasgemisch wurde bei 340°C in den bei unter 12 bar betriebenen Reaktor zur Umsetzung zu Methylmercaptan geleitet. In diesem Reaktor wurde ein Alkali-Wolframat-Katalysator gemäß DE 10338887 eingesetzt. Insgesamt wurde der einleitete Wasserstoff mit einer konstanten Selektivität von ca. 97 % zu Methylmercaptan umgesetzt. Der kontinuierliche Prozess wurde ohne Störungen 500 h betrieben.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Methylmercaptan **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Synthesen von Schwefelwasserstoff und Methylmercaptan miteinander koppelt, indem man das unter Druck aus dem Reaktor für die Schwefelwasserstoffsynthese austretende Reaktionsgemisch mit Methanol mischt und unter Druck in den Reaktor zur Methylmercaptansynthese einleitet, wobei man zwischen den für die beiden Synthesen verwendeten Reaktoren einen Druckunterschied einstellt, der das Schwefelwasserstoff/Methanol-Gemisch in Richtung des Methylmercaptanreaktors strömen lässt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Druckunterschied in den für die beiden Synthesen eingesetzten Reaktoren >0 bis <1 bar beträgt, wobei in dem Reaktor für die Schwefelwasserstoffsynthese der höhere Druck herrscht.

3. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck in den Reaktionsgefäßen bei beiden Verfahren mehr als 8 bar beträgt.

4. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sich der Druck in dem Reaktor für die Schwefelwasserstoffsynthese auf >9 bis 20 bar und im Methylmercaptanreaktor auf 9 bis <20 bar beläuft.

5. Verfahren gemss den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Synthese von Schwefelwasserstoff bei einer Temperatur zwischen 300 und 500°C erfolgt.

6. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Synthese von Schwefelwasserstoff in Gegenwart eines heterogenen Katalysators erfolgt.

7. Verfahren gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Synthese von Schwefelwasserstoff in Gegenwart eines heterogenen Hydrierkatalysators erfolgt.

8. Verfahren gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Synthese von Schwefelwasserstoff in Gegenwart eines heterogenen Trägerkatalysators erfolgt, der eines oder mehrere der aktiven Elemente, ausgewählt aus der Gruppe Molybdän, Nickel, Wolfram, Vanadium, Kobalt, Schwefel, Selen, Phosphor, Arsen, Antimon, Wismut, Silizium, Aluminium, Titan und Zirkonium enthält.

9. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Schwefelwasserstoff in zwei oder mehreren in Reihe geschalteten Reaktoren hergestellt wird.

10. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der zur Herstellung von Schwefelwasserstoff eingesetzte Wasserstoff weitere Substanzen enthält.

11. Verfahren gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der eingesetzte Wasserstoff eine Reinheit größer als 65 Vol.-% aufweist.

12. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das aus der Schwefelwasserstoffsynthese austretende Reaktionsgemisch neben Schwefelwasserstoff Nebenprodukte oder Ausgangsstoffe enthält.

13. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man von dem aus der Schwefelwasserstoffsynthese austretenden Reaktionsgemisch vor der Vermischung mit Methanol den darin enthaltenen Schwefel unter Druck abtrennt.

14. Verfahren gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man das Gemisch während oder vor der Abtrennung des Schwefels und gegebenenfalls weiterer schwefelhaltiger Verbindungen auf maximal ~120°C abkühlt.

15. Verfahren gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man das Schwefelwasserstoff enthaltende Reaktionsgemisch nach dem Reaktor bei einem Druck zwischen 9 und 20 bar abkühlt und flüssiger Schwefel abtrennt bzw. rückführt.

16. Verfahren gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass zur Reinigung des Schwefelwasserstoffs nach der Schwefelwasserstoffsynthese zwischen beiden Verfahren Adsorbentien bei einem Druck zwischen 9 und 20 bar verwendet werden.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen