

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5237789号

(P5237789)

(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
C O 7 C 319/08 (2006.01) C O 7 C 319/08
C O 7 C 321/04 (2006.01) C O 7 C 321/04
C O 7 B 61/00 (2006.01) C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 14 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2008-504720 (P2008-504720)	(73) 特許権者	501073862
(86) (22) 出願日	平成18年3月2日(2006.3.2)		エボニック デグサ ゲーエムベーハー
(65) 公表番号	特表2008-534645 (P2008-534645A)		Evonik Degussa GmbH
(43) 公表日	平成20年8月28日(2008.8.28)		ドイツ連邦共和国 エッセン レリングハウザー シュトラッセ 1-11
(86) 国際出願番号	PCT/EP2006/060403		Rellinghauser Strasse 1-11, D-45128 Essen, Germany
(87) 国際公開番号	W02006/108737	(74) 代理人	100061815
(87) 国際公開日	平成18年10月19日(2006.10.19)		弁理士 矢野 敏雄
審査請求日	平成20年9月18日(2008.9.18)	(74) 代理人	100099483
(31) 優先権主張番号	102005016369.6		弁理士 久野 琢也
(32) 優先日	平成17年4月9日(2005.4.9)	(74) 代理人	100128679
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		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を連続的に製造する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

気相中、200～600℃の温度および1.5～40バールの圧力で、メタノールおよび硫化水素の反応によりメチルメルカプタンを連続的に触媒活性化して製造する方法であって、その際

a) 全部の量の触媒を少なくとも2個の互いに分離された帯域に分配し、ここで、帯域中で少なくとも2個の異なる触媒が使用されるか、または、帯域の間で触媒量が流動方向で増大するように変動されており、

b) この帯域の第1帯域にメタノールおよび硫化水素を含有するガス状混合物を供給し、

c) 第1帯域、第2帯域および場合により他の帯域の間にメタノールを液体の形でおよび／またはガス状で供給し、および

d) 形成されるメチルメルカプタンを分離し、その際

e) 使用される硫化水素およびメタノールの量の全モル比が1.1:1～10:1になる

ことを特徴とする、メチルメルカプタンを連続的に触媒活性化して製造する方法。

【請求項 2】

2～25個の触媒床を有する棚型反応器を使用する、請求項1記載の方法。

【請求項 3】

前記棚型反応器の第1反応棚の触媒床は、その上に、不活性固体充填体の層が配置され

ている、請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】

使用される硫化水素の全量をメタノールおよび硫化水素のガス状混合物として使用する、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 5】

第 1 および第 2 または他の帯域の 1 個以上の間の中空に硫化水素またはメタノールおよび硫化水素の混合ガスを供給する、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 6】

メタノールを帯域の間の中空に同じ量で供給する、請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 7】

メタノールを帯域の間の中空に異なる量で供給する、請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 8】

最後の触媒を含有する帯域にメタノールを供給しない、請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 9】

触媒床に向けてガス分配器によりメタノールおよび硫化水素を分配し、それにより、乱流を形成する、請求項 2 から 8 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 10】

触媒としてアルカリ金属タングステン酸塩またはハロゲン化物含有アルカリ金属タングステン酸塩を使用する、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 11】

ハロゲン化物不含またはハロゲン化物含有タングステン酸セシウムを使用する、請求項 10 記載の方法。

【請求項 12】

乱流の流れの進行および反応物質の均一な分配および混合を可能にする不活性充填体および／または装置を用いることによって、帯域の間でその都度反応混合物を完全に混合する、請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 13】

触媒棚が、放射状、正方形または多角形の形状を有する触媒床として形成され、前記棚に個々に触媒を充填または排出することができ、場合により、棚が反応器から装置により取り出せるように形成される、請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 14】

反応器壁中のそれぞれ少なくとも 1 個の脱着可能な若しくは脱着不可能な接続部または開口を個々の棚中の触媒の簡単な交換のために利用する、請求項 1 から 13 までのいずれか 1 項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多層反応器中で、触媒に接触して、 $200 \sim 600^{\circ}\text{C}$ の反応温度および $1.5 \sim 40$ バールの作業圧力で、メタノールおよび硫化水素からなるエダクトガス混合物を気相中で反応させることによりメチルメルカプタンを連続的に製造する方法に関する。

【0002】

メチルメルカプタンはメチオニンの合成およびジメチルスルホキシドおよびジメチルスルホンの製造のための工業的に重要な中間生成物である。メチルメルカプタンは大部分がメタノールおよび硫化水素から酸化アルミニウムおよび遷移金属酸化物からなる触媒および塩基性推進剤上の反応により製造される。メルカプタンの合成は一般に気相中で $300 \sim 500^{\circ}\text{C}$ の温度および $1 \sim 25$ バールの圧力で実施する。硫化水素およびメタノールからメチルメルカプタンを生じる反応は発熱法である。ドイツ特許第 19654515 号は例えば管束反応器中でメチルメルカプタンを製造する方法を記載し、その際発生する反応熱を溶融塩により排出し、引き続き間接的に熱交換器を介してメタノールの蒸発に利用する。

10

20

30

40

50

【0003】

生成物ガス混合物は形成されるメチルメルカプタンおよび水のほかに未反応出発物質メタノールおよび硫化水素および副生成物としてジメチルスルフィドおよびジメチルエーテルおよび少量のポリスルフィド（ジメチルジスルフィド）を含有する。反応の意味で不活性ガス、例えば一酸化炭素、二酸化炭素、窒素および水素が生成物ガスに含まれる。

【0004】

反応ガス混合物から形成されるメチルメルカプタンはドイツ特許第1768826号に記載されるように、多くの蒸留カラムおよび洗浄カラム中で10～140℃の温度で分離される。

【0005】

英国特許第1417532号による反応は多くの触媒床を有する固定床反応器または多くの連続する反応器中で行うことができる。その際メチルメルカプタンはメタノールの混合物と硫化水素とのモル比1.10:1および2.5:1での反応により製造され、その際両方の反応成分を反応器に別々に供給する。フランス特許第2477538号によりメチルメルカプタンを製造するために新鮮な硫化水素ガスを圧縮機中で11バールに圧縮する。その後工程から返送される、硫化水素、ジメチルスルフィド、メタノールおよび少量のメチルメルカプタンを含有する循環ガスを圧縮された硫化水素と混合し、エダクトガス混合物を形成し、混合物を510℃に加熱する。10個までの連続して接続された反応器の第1反応器に導入する前に、エダクトガス混合物に、メタノールおよびジメチルスルフィドを含有する洗剤循環流を混合し、これにより反応開始温度が450℃に低下する。第2の反応器および引き続き反応器の前方で更にメタノールを部分的に液体としておよび部分的にガスとしてガス流に注入する。

【0006】

ドイツ特許第1134368号はメチルメルカプタンを製造するための管束反応器の使用に関する。反応器は円筒型容器からなり、容器中に触媒管が互いに並行に配置される。触媒管は下側および上側が、管束熱交換器の場合と同様に管カバープレートで溶接され、その際管の間の中空は熱伝導性液体で充填される。すべての触媒管はその下側端部にシーブを備えており、シーブは粒子状触媒を有する。

【0007】

ドイツ特許第19654515号はメチルメルカプタンの製造方法に関し、その際メタノールの蒸発に必要なエネルギーを一部分硫化水素ガスの圧縮熱の利用によりおよび反応器を離れる生成物ガスの熱容量により調達する。この場合にエダクトガス混合物を外部加熱器を使用して反応温度に暖めるために反応熱を利用する。

【0008】

全工程の経済性は適当な圧力反応器中のエダクトガス混合物の反応およびこのガス混合物の供給に決定的に依存する。例えば圧縮機および加熱および冷却循環の運転に多くの電力が必要である。更に管束反応器中の手間にかかる触媒交換はその長い停止時間によりおろそかにできない時間と費用の要因である。

【0009】

本発明の課題はメチルメルカプタンの経済的な製造方法を提供することである。

【0010】

本発明の対象は、気相中、200～600℃、特に250～500℃の温度および1.5～40バールの圧力でメタノールおよび硫化水素の反応によりメチルメルカプタンを連続的に触媒活性化して製造する方法であり、その際

a) 全部の量の触媒を少なくとも2個、有利に少なくとも3個の互いに分離された帯域に同じかまたは異なって分配し、

b) この帯域の第1帯域にメタノールおよび硫化水素を含有するガス状混合物（エダクトガス）を供給し、

c) 第1帯域、第2帯域および場合により他の帯域の間にメタノールを液体の形でおよび／またはガス状で供給し、および

d) 形成されるメチルメルカプタンを分離し、その際使用される硫化水素およびメタノールの量の全モル比が1 : 1 ~ 10 : 1、有利に1 : 1 ~ 5 : 1、特に1. 1 : 1 ~ 3 : 1になる。

【0011】

硫化水素およびメタノールからなるガス状混合物（エダクトガス）はこの両方の化合物を1. 1 : 1 ~ 20 : 1、有利に1. 1 : 1 ~ 10 : 1、特に3 : 1 ~ 10 : 1のモル比で含有し、例えば未反応成分をこの化合物と一緒に生成物ガス流から分離し、循環する場合は、場合により反応からの副生成物および不活性ガスを含有する。

【0012】

このエダクトガスの使用はすでに第1触媒床中で反応物質の良好な混合および高い変換率により生じる反応熱を保証し、この反応熱を第1帯域の後方に供給されるメタノールの蒸発に使用する。技術水準により一般的である（英国特許第1417532号）ように、メタノールをすでに第1帯域の前方に供給する場合は、付加的な蒸発エネルギーを供給しなければならない。

【0013】

同様に触媒を含有する帯域の間に供給されるメタノールは硫黄含有エダクトまたは生成物を含有することができるが、実質的に、一般に90モル%より多くがメタノールからなる。

【0014】

有利に2. 5 ~ 25バールの作業圧力を調節する。

【0015】

エダクトガスの作業圧力への圧縮は1工程または多工程で行う。

【0016】

第1触媒含有帯域中で硫化水素は常にメタノールに対して過剰で存在する。

【0017】

エダクトガス中に供給されるメタノールおよび帯域の間に供給されるメタノールの全部の量は1 : 1 ~ 1 : 10、有利に1 : 2 ~ 1 : 7の比である。

【0018】

有利に2 ~ 25個、特に3 ~ 10個、殊に3 ~ 8個の触媒床（帯域）を有する棚型反応器を使用する。

【0019】

その際これらの反応器の少なくとも2個が互いに結合されていてもよい。

【0020】

棚型反応器はガス状メタノール、液体メタノール、硫化水素、または特にメタノールおよび硫化水素を含有するエダクト混合物の触媒床（棚）の間の直接的供給を可能にし、その際棚中で発生する反応熱を直接メタノールの蒸発に利用し、次の棚に導入する前にガス混合物の温度が低下する。この構想により出力の大きいメタノール蒸発機を省くことができる。全工程の経済性も（充填し、空にする多数の個々の管を有する）管束反応器に比べて、棚中の急速な適度の触媒交換を可能にする。従ってそれぞれの棚の触媒を別々に交換できる。これは特に触媒の失活がメチルメルカプタンの合成の場合と同様に反応物質の濃度および位置もしくは反応の進展に依存する場合に有利である。更にこれにより反応器中の種々の触媒の使用が容易になる。

【0021】

棚型反応器の使用により特にきわめて強い反応熱を有する反応の場合に、例えばメタノールおよび硫化水素からメチルメルカプタンを、この方法に一般的な触媒の上で製造する場合に、棚の大きさおよび供給される液体の量の選択により際立った温度の調節が可能である。これによりメチルメルカプタンの製造の際に収率を低下し、触媒の失活を強化する高い過剰温度を回避できる。

【0022】

図1および図2は有利に使用される棚型反応器を使用する方法の詳しい説明に使用する

10

20

30

40

50

。

【0023】

図1はメチルメルカプタンを製造する工程の第1部分の工程図を示す。

【0024】

図2はこの工程に使用される棚型反応器の詳しい図を示す。

【0025】

図1はメチルメルカプタン製造の第1部分の工程図を示し、前記部分はエダクトガス浄化、反応器中の反応および生成物ガス混合物の冷却からなる。棚型反応器1中の反応は通常の触媒上で、有利に担体として酸化アルミニウム上で実施し、前記触媒は有利にアルカリ金属タングステン酸塩、特にタングステン酸セシウムで被覆される。前記触媒はWO2005/021491号、DE1020047739およびDE102004061016に記載される。

10

【0026】

この種の触媒は、硫黄とメタノールのモル比1.5:1~10.0:1のモル比を有するエダクトガス混合物を作業圧力5~20バール、反応温度280~450℃で、および空間速度GHSV300~2000h⁻¹を有する負荷量で、それぞれ90%より高いメタノール変換率およびメチルメルカプタン選択率を有して反応させることができる。本発明による方法はそのほかは一般的な触媒を使用してメチルメルカプタンの製造を可能にする。

【0027】

特にハロゲン化物不含アルカリ金属タングステン酸塩、ハロゲン化物含有アルカリ金属タングステン酸塩、または有利にハロゲン化物不含または含有タングステン酸セシウムを推進剤として含有する、メチルメルカプタンを製造するためのきわめて活性の触媒により、触媒の失活の強化を危惧しなくてよい、最適な収率でのこの触媒の運転のための際立った温度の調節が必要である。これはこのおおよびほかの通常の触媒を使用する際におおよび棚型反応器中で本発明による製造を実施する場合に可能である。

20

【0028】

メタノール蒸気、硫化水素、および場合により他の前記成分からなるエダクトガス混合物2を、ガス加熱器3中で100~350℃の反応開始温度（予備温度）に加熱する。この温度でエダクトガス混合物が棚型反応器に到達する。

30

【0029】

エダクトガス混合物はメタノールおよび硫化水素の量割合により、循環により少量のメタノールを含有する硫化水素ガスと間違えることはない。

【0030】

ガス混合物は分配装置により均一に第1反応器棚の触媒床に分配される。良好な熱の伝達のために、第1反応棚の触媒床は場合により少なくともガス流の入口の部分で、不活性固体充填体からなる層で覆われる。このために有利に例えば充填体としてセラミック、二酸化珪素または酸化アルミニウムからなる球を使用する。棚型反応器は一般に2~25個の触媒床を有し、有利に2~10個、特に3~8個の触媒床が装置中に収容される。棚の間に液体または場合により気体のメタノール、場合により硫化水素またはエダクトガス混合物2を工程に供給する。メタノールは有利に工程に液体ですべての棚の間にまたは棚の一部に供給する。その際注入位置の前方にある棚中で発生する反応熱をメタノールの蒸発および強い発熱反応の際に温度を調節するために利用する。

40

【0031】

触媒棚の床の長さの延長もしくは流動方向での第1棚から最後の棚（帯域）までの触媒量の増加が有利であると判明した。場合により最後の棚の前方にメタノールを供給しない。

。

【0032】

触媒棚の間に例えば静的混合機のような任意の装置、乱流の流れの進行を可能にし、反応物質の均一な分配および混合を可能にする、配列されたまたは配列されていない充填物

50

が存在する。有利に触媒棚の間に場合により供給されるエダクトガス混合物および／または液体メタノールをガス分配器により半径方向に、接線方向に、または帯域的に触媒床上に分配し、均一な乱流の流れの分配および反応物質の完全な混合を生じる。反応物質の混合は充填体からなる不活性層の任意の導入により改良できる。

【0033】

触媒棚は、有利に放射状、正方形、多角形の形状を有する触媒床として形成され、その際他の形状も可能である。棚は個々に触媒を充填しまたは空にすることができる。棚は有利に反応器から装置により取り出せるように形成される。選択的に反応器壁中のそれぞれ1個の脱着可能な若しくは脱着不可能な接続部または開口を触媒の簡単な交換のために利用できる。

10

【0034】

本発明のもう1つの構成において、棚に少なくとも2個の異なる触媒を充填する。これにより反応物質の濃度に依存する特にメチルメルカプタンの合成の場合の位置的収率および位置的选择性の依存性、従って反応の進行を考慮する。例えばメチルメルカプタンの合成の場合に、メタノールの完全な反応を求める場合は、最後の棚にきわめて活性の触媒を充填することが有利である。最大選択率を考慮して反応を運転する場合は、活性は低い、そのためにきわめて選択的である触媒を最後の棚に装入できる。従って棚型反応器は簡単な、位置に依存する充填によりメチルメルカプタンの製造の際に柔軟性を可能にする。

【0035】

生成物ガス混合物4は最後の棚の反応温度を有して反応器を離れる。その熱容量は熱交換器5中でメタノールの蒸発または水蒸気の製造等に利用できる。その際生成物ガス混合物は約150℃に冷却され、流量6として第2部分工程に供給する。生成物ガス混合物のその成分への分離はメチルメルカプタン製造の第2部分工程で行う。前記分離は種々の公知方法により行うことができる。生成物ガス混合物の特に有利な分離はドイツ特許第19654516号に記載される。方法の経済性に関して、循環ガス流としての第2部分工程で分離される硫化水素の返送が重要である。同じことは生成物ガス混合物から分離され、反応器中の反応の際に完全に消費されないメタノールおよび第2部分工程で場合により使用される洗浄メタノールにも該当する。

20

【0036】

図2は請求項1による反応器の有利な実施態様を示す。反応器1中にn個($n = 2 \sim 25$)の触媒床が収容される。有利に3~10個の触媒床(棚)を使用する。エダクトガス混合物2は分配室7を介して第1触媒床8に導入する。この第1触媒床を、場合によりエダクトガスの流動方向にまず不活性材料からなる堆積層で覆う。例えば不活性材料として、酸化アルミニウム球またはセラミックラッシュヒリングを使用する。不活性層に続いて触媒堆積層が存在する。その際メチルメルカプタンの強い発熱形成により断熱棚中の温度が激しく上昇する。第1棚を離れた後にガス混合物は分配室9中で液体メタノール10、硫化水素10または任意のエダクトガス混合物2が蓄積される。第1棚の反応熱により液体メタノールが他の熱の供給なしに蒸発する。これによりガス混合物の温度が低下する。ガス混合物は引き続き分配室9から第2触媒床11に流れ、その際分配室9中の装置が乱流の流れおよび反応物質の完全な混合を考慮し、反応物質は第2触媒床の全平面に均一に分布される。液体メタノールまたは場合による硫化水素またはエダクトガス混合物の供給は棚型反応器の引き続く触媒床の間の $n - 1$ 、有利に $n - 2$ 個の注入位置で同様に行う。反応中のメタノールの完全な反応を得るために、場合により注入位置12上の最後の触媒床の前方の液体メタノール、硫化水素またはエダクトガス混合物の供給を放棄してもよい。

30

40

【0037】

棚型反応器を離れた後に、反応したガス混合物を収集室13を介して生成物ガス流4として更なる処理に供給する。

【0038】

従って溶融塩または蒸気のような付加的な熱媒体なしに集積された直接的熱を含むただ1個の反応装置中で、強い発熱反応の温度を卓越して調節できる。

50

【0039】

図1に示される工程図は本発明の方法の実施に必要な部品を有する。

【図面の簡単な説明】

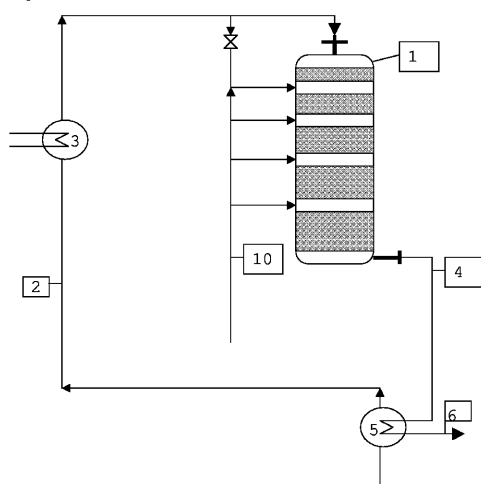
【0040】

【図1】メチルメルカプタンを製造する工程の第1部分の工程図である。

【図2】前記工程に使用される棚型反応器の詳細図である。

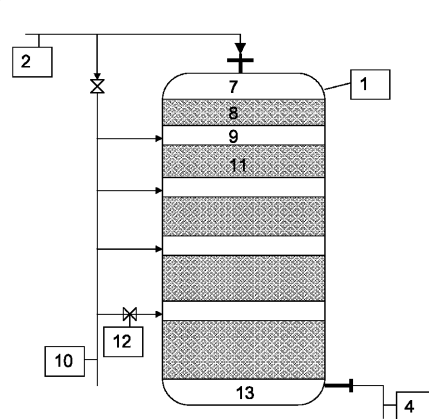
【図1】

Figur 1



【図2】

Figur 2



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 ヤン＝オラフ バルト

ドイツ連邦共和国 フランクフルト アム マイン ツィーゲルヒュッテンヴェーク 23

(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ッセ 9

(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＝イムホーフ＝シュトラッセ 25

(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 レルヒエンヴェーク 18

審査官 水島 英一郎

(56)参考文献 特開昭50-084508 (JP, A)

特開平10-195040 (JP, A)

特公昭33-007367 (JP, B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 319/08

C07C 321/04