

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 564 240**

51 Int. Cl.:

C01B 17/16 (2006.01)

C07C 319/08 (2006.01)

C07C 321/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.08.2006** **E 06792949 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.12.2015** **EP 1922287**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de metilmercaptano**

30 Prioridad:

10.09.2005 DE 102005043151

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

21.03.2016

73 Titular/es:

EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:

REDLINGSHÖFER, HUBERT;
KRETZ, STEPHAN;
FINKELDEI, CASPAR-HEINRICH;
WECKBECKER, CHRISTOPH;
BÖCK, WOLFGANG y
HUTHMACHER, KLAUS

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 564 240 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de metilmercaptano

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación continua de metilmercaptano a partir de sulfuro de hidrógeno y metanol en asociación directa con la preparación de sulfuro de hidrógeno.

5 En particular, el metilmercaptano es un producto intermedio industrialmente importante, por ejemplo para la síntesis de metionina, así como para la síntesis de dimetilsulfóxido y dimetilsulfona. Hoy en día se prepara predominantemente a partir de metanol y sulfuro de hidrógeno mediante reacción en un catalizador a base de óxido de aluminio. La síntesis del metilmercaptano tiene lugar habitualmente en la fase gaseosa a temperaturas entre 300 y 500°C y a presiones entre 1 y 50 bares.

10 La mezcla de gas producto contiene, junto al metilmercaptano formado y agua, las sustancias de partida que no han reaccionado metanol y sulfuro de hidrógeno y, como productos secundarios, sulfuro de dimetilo y dimetiléter, así como en pequeñas cantidades, también polisulfuros (disulfuro de dimetilo). En el sentido de la reacción, también están contenidos en el gas producto gases inertes tales como monóxido de carbono, dióxido de carbono, nitrógeno e hidrógeno. A partir de esta mezcla de reacción se separa el metilmercaptano formado. La mezcla de gas precursor
15 contiene predominantemente sulfuro de hidrógeno y metanol en una relación molar entre 1:1 y 10:1.

A partir de la mezcla de gas producto se separa el metilmercaptano formado, tal como se explica en el documento DE 1768826, en varias columnas de destilación y de lavado a temperaturas entre 10 y 140°C. En este caso, resultan como corrientes de producto adicionales sulfuro de hidrógeno en exceso, metanol, gases inertes tales como monóxido de carbono, dióxido de carbono, nitrógeno y agua. Como líquido de lavado se utiliza preferiblemente
20 metanol. El sulfuro de hidrógeno en exceso se devuelve al reactor en forma del denominado gas de circuito. El gas de circuito contiene, junto a sulfuro de hidrógeno, además metanol, metilmercaptano, sulfuro de dimetilo y componentes orgánicos, reemplazándose el sulfuro de hidrógeno y metanol consumidos mediante la aportación de medios recientes.

25 El proceso global de la preparación de metilmercaptano puede dividirse en dos tramos. El primer tramo abarca el tratamiento de la mezcla de gas precursor y su reacción para dar metilmercaptano. El segundo tramo contiene la separación de la mezcla de gas producto para la obtención de metilmercaptano y el retorno de las sustancias de partida no consumidas, así como la eliminación de agua residual y gases de escape.

30 Para la rentabilidad del procedimiento se exigen costes de inversión y de explotación lo más bajos posibles. Aquí, en particular la complejidad de los aparatos y máquinas, pero también la energía necesaria para la síntesis o bien el tratamiento de la mezcla de gas precursor representa un elevado factor de costes. P. ej., se requieren grandes potencias eléctricas para el funcionamiento de compresores y de circuitos calefactores y de refrigeración.

35 Conforme al documento FR 2477538, para la preparación de metilmercaptano, gas sulfuro de hidrógeno reciente se comprime en un compresor hasta 11 bares. Después se aporta gas del circuito devuelto del proceso, que contiene sulfuro de hidrógeno, sulfuro de dimetilo, metanol y pequeñas cantidades de metilmercaptano, al sulfuro de hidrógeno comprimido para la formación de la mezcla de gas precursor. Mediante una estufa de precalentamiento, la temperatura de la mezcla gaseosa se eleva hasta 510°C después de la compresión.

40 El documento WO 01/10776 A1 da a conocer un procedimiento en dos etapas para la preparación de metilmercaptano, en el que primero se prepara, mediante combustión reductiva de una sal de amonio de ácido sulfúrico, sulfuro de hidrógeno, el cual se transforma a continuación, mediante reacción con metanol, en metilmercaptano. Este modo de proceder requiere, no obstante, el funcionamiento de compresores, lo cual está ligado a una elevada complejidad de energía y costes. Esto hace, sin embargo, no atractivo al procedimiento del documento WO 01/10776 A1 para una aplicación industrial.

45 También en el documento DE 19654515 se describe la compresión de los gases precursores a la presión de trabajo, preferiblemente en dos etapas, p. ej., con un compresor de dos etapas, en donde la mezcla gaseosa se comprime en la primera etapa a una presión intermedia, y en la segunda etapa a la presión de trabajo. El metanol puede inyectarse directamente en la primera etapa del compresor. La mezcla de gas precursor, así obtenida, se calienta entonces primeramente hasta una temperatura previa de 150 a 250°C y luego, posteriormente, hasta la temperatura de reacción. La mezcla de gas precursor accede con esta temperatura al reactor para la formación de

metilmercaptano. En virtud de la limitación de temperatura en el caso de una compresión, la temperatura puede aumentarse a como máximo 140°C después de la segunda etapa del compresor.

5 Esto significa que la temperatura de entrada del sulfuro de hidrógeno antes de la compresión debe encontrarse, p. ej., a la temperatura ambiente. Por consiguiente, el sulfuro de hidrógeno previamente preparado a temperatura elevada debe enfriarse primeramente y, después de la compresión, para alcanzar la temperatura de reacción para la formación de metilmercaptano, debe calentarse de nuevo. Este enfriamiento y calentamiento repetido requiere numerosos intercambiadores de calor y elevados costes energéticos. Además, el sulfuro de hidrógeno no debería contener para la compresión impurezas o incluso sustancias sólidas, con el fin de no dañar al compresor.

10 La síntesis de sulfuro de hidrógeno a partir de los elementos hidrógeno y azufre tiene lugar habitualmente mediante la introducción de hidrógeno en azufre líquido y en un recinto de reacción dispuesto a continuación en la fase gaseosa. En este caso, son conocidos procedimientos tanto catalizados como también no catalizados.

La producción industrial de sulfuro de hidrógeno a partir de los elementos discurre según la Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, 2002, a temperaturas de 450°C y a una presión de 7 bares.

15 El documento CSSR 190792 describe una variante del procedimiento para la preparación de sulfuro de hidrógeno, evitándose elevadas temperaturas de reacción mediante una conexión en serie de varios reactores relativamente compleja. Se evitan allí temperaturas elevadas, especialmente en virtud de problemas de corrosión.

20 En el documento GB 1193040 se describe la síntesis no catalizada de sulfuro de hidrógeno a temperaturas relativamente elevadas de 400 a 600°C y presiones de 4 a 15 bares. Se indica que la temperatura requerida viene determinada por la presión a la que debe discurrir la síntesis. En el caso de una presión de 9 bares se requieren, por consiguiente, aproximadamente 500°C.

25 En conjunto, existen numerosas publicaciones con diferentes catalizadores para la preparación de sulfuro de hidrógeno. Así, el documento US 2214859 describe el empleo de varios óxidos de metales y sulfuros de metales diferentes con elevados grados de conversión de hidrógeno. En el documento US 2863725 se describe el uso de catalizadores tales como sulfuro de molibdeno, óxido de cobalto o molibdato de cobalto ligados a soportes tales como bauxita u óxido de aluminio, con el fin de preparar sulfuro de hidrógeno lo más exento de azufre posible.

30 Un punto esencial en la preparación de sulfuro de hidrógeno a partir de azufre e hidrógeno es, ante todo, el control de la temperatura. Se requieren temperaturas elevadas con el fin de alcanzar un estado de equilibrio en el que se ajusta una relación molar de hidrógeno:azufre en la fase gaseosa de aproximadamente 1:1. Sólo esto posibilita la síntesis de sulfuro de hidrógeno puro. Con una presión creciente se ha de aumentar fuertemente la temperatura correspondiente a la curva de presión de vapor de azufre, con el fin de alcanzar la relación molar de 1:1 pretendida en la fase gaseosa. En este caso, ya pequeñas diferencias en la presión de, p. ej., 1 bar y menos son de gran importancia.

Misión de la invención es proporcionar un nuevo procedimiento para la preparación de metilmercaptano.

35 Objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de metilmercaptano, que se caracteriza por que se acoplan entre sí las síntesis de sulfuro de hidrógeno y metilmercaptano al mezclar con metanol, bajo presión, la mezcla de reacción que sale del reactor para la síntesis de sulfuro de hidrógeno e introducirla bajo presión en el reactor para la síntesis de metilmercaptano, ajustándose entre los reactores utilizados para las dos síntesis una diferencia de presión que deja fluir la mezcla de sulfuro de hidrógeno/metanol (gas precursor) en dirección al reactor de metilmercaptano.

40 Esta diferencia de presión asciende en este caso, por lo general, a menos de 1 bar, preferiblemente a menos de 0,6 bares y siempre es mayor que 0 bar, reinando en el reactor para la síntesis de sulfuro de hidrógeno la presión más elevada.

45 La unión de acuerdo con la invención de los reactores para la síntesis de sulfuro de hidrógeno y metilmercaptano, en la que la mezcla de reacción que sale del reactor de sulfuro de hidrógeno presenta, en comparación con el reactor de metilmercaptano, una presión en torno a > 0 a 1 bar, permite evitar la compresión necesaria del sulfuro de hidrógeno tal como se conoce del estado de la técnica. En el tratamiento del gas precursor se puede renunciar, conforme a la invención, también al enfriamiento hasta la temperatura ambiente y al calentamiento renovado. Además, tampoco estorban pequeñas cantidades de impurezas y cantidades residuales de azufre para una progresión continua, dado que el compresor propenso a los fallos no es necesario conforme a la invención. Debido a

la mayor presión en el tratamiento del gas precursor se aumenta también la densidad del gas en los aparatos, lo cual posibilita un modo constructivo más compacto con un tiempo de permanencia constante.

El experto en la materia está en libertad de elegir las etapas de procedimiento a combinar para la preparación de sulfuro de hidrógeno.

- 5 En una forma de realización para la preparación de sulfuro de hidrógeno se introduce hidrógeno a una presión de 8 a 20 bares en azufre líquido y se hace reaccionar en un recinto de reacción dispuesto a continuación. Toda la disposición se hace funcionar preferiblemente a la misma temperatura.

Además, la reacción para dar sulfuro de hidrógeno discurre preferiblemente en presencia de un catalizador heterogéneo. En este caso se trata de un catalizador de hidrogenación resistente al azufre que se compone preferiblemente de un soporte tal como, por ejemplo, óxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de zirconio u óxido de titanio, así como contiene uno o varios de los elementos activos molibdeno, níquel, wolframio, vanadio, cobalto, azufre, selenio, fósforo, arsénico, antimonio, bismuto, silicio, aluminio, titanio y zirconio. El catalizador puede emplearse tanto en la fase líquida como también en la fase gaseosa. En función de las condiciones de reacción, en particular a temperaturas elevadas, puede formarse una parte del sulfuro de hidrógeno también sin la acción de un catalizador.

En otra forma de realización de la invención se conectan en serie varios reactores, en particular dos o tres. En este caso, el hidrógeno que entonces sólo ha reaccionado en parte se distribuye, junto con el sulfuro de hidrógeno formado, en un reactor adicional para la reacción ulterior para dar sulfuro de hidrógeno, preferiblemente en azufre líquido, y directamente se continúa haciendo reaccionar para dar sulfuro de hidrógeno en la zona del azufre líquido y/o en un recinto de gas dispuesto a continuación. En el caso de utilizar dos reactores conectados en serie, la conversión de hidrógeno después del primer reactor oscila generalmente entre 40 y 85%. Si se emplean tres reactores, entonces la conversión de hidrógeno después del primer reactor asciende a 20 hasta 50%, y después del segundo reactor, por lo general, a 50 hasta 85%.

En lugar de hidrógeno puro también puede introducirse hidrógeno impurificado por el azufre líquido. Las impurezas pueden ser, por ejemplo, dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, agua, metanol, metano, etano, propano u otros hidrocarburos fácilmente volátiles. Preferiblemente, se emplea hidrógeno con una pureza mayor que 65% en vol., de los cuales se hacen reaccionar preferiblemente más del 98% del hidrógeno empleado para dar sulfuro de hidrógeno. Las impurezas en el hidrógeno o sus productos de reacción no se separan preferiblemente antes de la síntesis de metilmercaptano, sino que se dejan en la mezcla de precursores.

Con el fin de minimizar las pérdidas de azufre, la parte predominante del azufre que no ha reaccionado para dar sulfuro de hidrógeno se separa del sulfuro de hidrógeno antes de su reacción para dar metilmercaptano y se devuelve. Esto tiene lugar, por ejemplo, mediante separación de azufre en superficies de intercambio de calor, mediante una adsorción o mediante una absorción. La temperatura se ha de ajustar en este caso preferiblemente de modo que el azufre pueda ser separado de forma líquida. Para ello, se prefieren temperaturas entre 120 y 300°C. La separación de azufre y/o compuestos con contenido en azufre tiene lugar a una presión que se encuentra entre las presiones ajustadas en la síntesis de sulfuro de hidrógeno y metilmercaptano. El sulfuro de hidrógeno se prepara conforme a la invención preferiblemente en el intervalo de presiones de > 9 a 20 bares, y el metilmercaptano en el intervalo de presiones de 9 a < 20 bares, adoptando la presión en el reactor de sulfuro de hidrógeno siempre el valor más alto.

En conjunto, mediante la invención pueden ahorrarse numerosos aparatos y máquinas, en parte muy complejos, así como costes de energía, lo cual reduce claramente los costes de la síntesis de metilmercaptano, mejora la rentabilidad así como aumenta la disponibilidad de instalaciones de producción.

Ejemplo

Hidrógeno se introdujo de forma continua a una presión de 12,2 bares en un reactor que estaba lleno hasta aproximadamente la mitad con azufre líquido, a través de una frita (100 µm) en el líquido y se saturó con azufre gaseoso. En el reactor, que fue caldeado uniformemente a 450°C, se encontraba siempre una carga recorrida por la fase gaseosa de un catalizador de hidrogenación usual en el comercio (óxido de Co y Mo unido con Al₂O₃). El análisis mediante cromatografía de gases proporcionó un grado de conversión de hidrógeno mayor que 99%. El gas que abandona el reactor no se descomprimió y se enfrió en un intercambiador de calor hasta aprox. 170°C. El azufre líquido separado en este caso se devolvió al reactor. La capacidad calorífica del sulfuro de hidrógeno generado a 12,2 bares se aprovechó para la evaporación de metanol. La mezcla de gases precursores con contenido en sulfuro

de hidrógeno y metanol se condujo a 340°C al reactor hecho funcionar a menos de 12 bares para la reacción de metilmercaptano. En este reactor se empleó un catalizador de wolframato de metal alcalino conforme al documento DE 10338887. En conjunto, el hidrógeno introducido se hizo reaccionar con una selectividad constante de aprox. 97% para dar metilmercaptano. El proceso continuo se hizo funcionar sin perturbaciones durante 500 h.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación de metilmercaptano, caracterizado por que se acoplan entre sí las síntesis de sulfuro de hidrógeno y metilmercaptano al mezclar con metanol, bajo presión, la mezcla de reacción que sale del reactor para la síntesis de sulfuro de hidrógeno e introducirla bajo presión en el reactor para la síntesis de metilmercaptano, ajustándose entre los reactores utilizados para las dos síntesis una diferencia de presión que deja fluir la mezcla de sulfuro de hidrógeno/metanol en dirección al reactor de metilmercaptano.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la diferencia de presión en los reactores empleados para las dos síntesis asciende a > 0 a < 1 bar, reinando en el reactor para la síntesis de sulfuro de hidrógeno la presión más elevada.
- 10 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por que la presión en los recipientes de reacción en los dos procedimientos asciende a más de 8 bares.
4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la presión en el reactor para la síntesis de sulfuro de hidrógeno asciende a > 9 a 20 bares y en el reactor de metilmercaptano a 9 a < 20 bares.
- 15 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la síntesis de sulfuro de hidrógeno tiene lugar a una temperatura entre 300 y 500°C.
6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la síntesis de sulfuro de hidrógeno tiene lugar en presencia de un catalizador heterogéneo.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que la síntesis de sulfuro de hidrógeno tiene lugar en presencia de un catalizador de hidrogenación heterogéneo.
- 20 8. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que la síntesis de sulfuro de hidrógeno tiene lugar en presencia de un catalizador de soporte heterogéneo que contiene uno o varios de los elementos activos elegidos del grupo de molibdeno, níquel, wolframio, vanadio, cobalto, azufre, selenio, fósforo, arsénico, antimonio, bismuto, silicio, aluminio, titanio y zirconio.
- 25 9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que el sulfuro de hidrógeno se prepara en dos o varios reactores conectados en serie.
10. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que el hidrógeno empleado para la preparación de sulfuro de hidrógeno contiene sustancias adicionales.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que el hidrógeno empleado presenta una pureza mayor que 65% en vol.
- 30 12. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que la mezcla de reacción que sale de la síntesis de sulfuro de hidrógeno contiene, junto a sulfuro de hidrógeno, productos secundarios o sustancias de partida.
- 35 13. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que de la mezcla de reacción que sale de la síntesis de sulfuro de hidrógeno se separa bajo presión, antes de la mezclado con metanol, el azufre contenido en ella.
14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado por que la mezcla se enfría hasta como máximo $\sim 120^\circ\text{C}$ durante o antes de la separación del azufre y eventualmente de otros compuestos con contenido en azufre.
- 40 15. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado por que la mezcla de reacción con contenido en sulfuro de hidrógeno se enfría después del reactor a una presión entre 9 y 20 bares y se separa o bien devuelve azufre líquido.

16. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado por que para la purificación del sulfuro de hidrógeno después de la síntesis de sulfuro de hidrógeno entre los dos procedimientos se utilizan adsorbentes a una presión entre 9 y 20 bares.