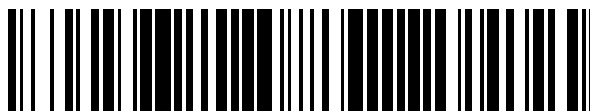


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 387 037**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06708606 .6**
96 Fecha de presentación: **02.03.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1871740**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.01.2008**

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

30 Prioridad:
09.04.2005 DE 102005016369

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.09.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.09.2012

73 Titular/es:
**Evonik Degussa GmbH
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:
**BARTH, Jan-Olaf;
REDLINGSHÖFER, Hubert;
WECKBECKER, Christoph y
HUTHMACHER, Klaus**

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 387 037 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 continua de metilmercaptano

5 El invento se refiere a un procedimiento para la preparación continua de metilmercaptano, por reacción de una mezcla gaseosa de eductos (productos de partida) a base de metanol y sulfuro de hidrógeno en la fase gaseosa a una temperatura de reacción comprendida entre 200 y 600°C y a una presión de funcionamiento de 1,5 a 40 bares, en presencia de un catalizador en un reactor de múltiples lechos.

10 El metilmercaptano [véase el documento de patente europea EP0850922] es un producto intermedio importante industrialmente para la síntesis de metionina así como para la preparación de dimetil-sulfóxido y dimetil-sulfona. El metilmercaptano se prepara predominantemente a partir de metanol y sulfuro de hidrógeno, por reacción en presencia de un catalizador que se compone de un soporte de óxido de aluminio y de óxidos de metales de transición y de compuestos promotores de carácter básico. La síntesis del mercaptano se efectúa habitualmente en la fase gaseosa a unas temperaturas comprendidas entre 300 y 500°C y a unas presiones comprendidas entre 1 y 25 bares. La reacción de sulfuro de hidrógeno y metanol para formar el metilmercaptano es un proceso exotérmico. El documento de patente alemana DE-C 196 54 515 describe p.ej. un procedimiento para la preparación de metilmercaptano en un reactor de haces de tubos, en cuyo caso el calor de reacción que se libera es evacuado a través de una masa fundida de sales y luego es aprovechado indirectamente a través de intercambiadores de calor para la evaporación del metanol.

20 La mezcla gaseosa de productos contiene, junto al metilmercaptano formado y al agua, las sustancias de partida metanol y sulfuro de hidrógeno que no han reaccionado y, como productos secundarios, sulfuro de dimetilo y dimetil-éter, así como, en pequeñas cantidades, también polisulfuros (disulfuro de dimetilo). En el sentido de la reacción, unos gases inertes, tales como por ejemplo monóxido de carbono, dióxido de carbono, nitrógeno e hidrógeno, están contenidos también en el producto gaseoso.

A partir de la mezcla gaseosa de productos el metilmercaptano formado, tal como se explica en el documento de solicitud de patente alemana DE 17 68 826, es separado en varias columnas de destilación y de lavado a unas temperaturas comprendidas entre 10 y 140°C.

25 La reacción de acuerdo con el documento de patente británica GB 14 17 532 se puede llevar a cabo en un reactor de lecho sólido con varios lechos de catalizador o en varios reactores que se suceden unos a otros. El metilmercaptano es preparado en este caso mediante la reacción de una mezcla de metanol con sulfuro de hidrógeno en una relación molar de 1,10 : 1 y 2,5 : 1, siendo ambos participantes en la reacción aportados por separado al reactor. De acuerdo con el documento de patente francesa FR 24 77 538, para la preparación de metilmercaptano, un sulfuro de hidrógeno gaseoso de nueva aportación se comprime en un compresor a 11 bares. Después de esto, a partir del gas circulante devuelto al proceso, que contiene sulfuro de hidrógeno, sulfuro de dimetilo, metanol y pequeñas cantidades del metilmercaptano, es mezclado con el sulfuro de hidrógeno comprimido para la formación de la mezcla gaseosa de eductos y ésta es calentada a 510°C. Antes de la entrada en el primero de hasta de 10 reactores conectados unos tras de otros, a la mezcla gaseosa de eductos se le añade la corriente circulante de agente de lavado, que contiene metanol y sulfuro de dimetilo, con lo cual la temperatura de entrada en la reacción desciende hasta 450°C. Antes del segundo y de los siguientes reactores se inyecta dentro de la corriente gaseosa más cantidad de metanol, parcialmente en forma de un líquido y parcialmente en forma de un gas.

40 El documento DE-C 11 34 368 se refiere a la utilización de un reactor de haces de tubos para la preparación de metilmercaptano. El reactor se compone de un recipiente cilíndrico, en el cual los tubos con catalizador están dispuestos paralelamente unos a otros. Los tubos con catalizador están soldados por abajo y por arriba con unas placas de cubrimiento de tubos, tal como en el caso de intercambiadores de calor de haces de tubos, estando los espacios intermedios entre los tubos rellenos con un líquido conductor del calor. Cada uno de los tubos con catalizador está provisto por su extremo inferior de un tamiz, que soporta al catalizador en forma de partículas.

45 El documento DE 196 54 515 se refiere a un procedimiento para la preparación de metilmercaptano, en cuyo caso la energía necesaria para la evaporación del metanol es aplicada en parte por aprovechamiento del calor de compresión del sulfuro de hidrógeno gaseoso así como por el contenido de calor del producto gaseoso que abandona el reactor. El calor de reacción es aprovechado en este caso, a fin de calentar hasta la temperatura de reacción a la mezcla gaseosa de eductos tomando ayuda de un calentador externo de gases.

50 La rentabilidad del proceso global depende decisivamente de la reacción de la mezcla gaseosa de eductos en un reactor a presión apropiado y de la preparación previa de esta mezcla gaseosa. P.ej. se necesitan unas grandes potencias eléctricas para el funcionamiento de los compresores y de los circuitos de calentamiento y de enfriamiento. Además, unos costosos cambios de catalizador en reactores de haces de tubos, a causa de unos largos períodos de tiempo de parada, constituyen un factor de tiempo y de costos que no se puede despreciar.

Es misión del invento la puesta a disposición de un procedimiento rentable para la preparación de metilmercaptano.

55 Es objeto del invento un procedimiento para la preparación catalizada continua de metilmercaptano por reacción de metanol y sulfuro de hidrógeno en la fase gaseosa a una temperatura de 200 a 600°C, en particular de 250 a 500°C y a una presión de 1,5 a 40 bares, realizándose que

- a) la cantidad total del catalizador se reparte sobre por lo menos dos, de manera preferible por lo menos tres, zonas separadas entre sí, iguales o distintas,
- b) la primera de estas zonas se carga con una mezcla gaseosa que contiene metanol y sulfuro de hidrógeno, (gas de eductos),
- 5 c) entre la primera, la segunda y eventualmente las demás zonas se alimenta metanol en forma líquida y/o en forma gaseosa, y
- d) se separa el metilmercaptano que se ha formado, realizándose que
- la relación molar total de las cantidades empleadas de sulfuro de hidrógeno y metanol asciende a 1:1 hasta 10:1, de manera preferida a 1:1 hasta 5:1, de manera especialmente preferida a 1,1:1 hasta 3:1.
- 10 La mezcla gaseosa a base de sulfuro de hidrógeno y metanol (gas de eductos) contiene estos dos compuestos en la relación molar de 1,1:1 hasta 20:1, de manera preferida de 1,1:1 hasta 10:1, en particular de 3:1 hasta 10:1, y eventualmente de productos secundarios procedentes de la reacción y gases inertes, cuando por ejemplo unos componentes que no han reaccionado se separan en común con estos compuestos a partir de la corriente gaseosa de productos y se reciclan.
- 15 La utilización de este gas de eductos garantiza ya en el primer lecho de catalizador una buena mezcladura a fondo de los reaccionantes y un calor de reacción generado por el alto grado de conversión, que se emplea para la evaporación del metanol alimentado detrás de la primera zona. Si, tal como es usual de acuerdo con el estado de la técnica (documento GB 14 17 532), se inyecta metanol ya delante de la primera zona, se debe aportar adicionalmente energía de evaporación.
- 20 Asimismo, el metanol alimentado entre las zonas que contienen los catalizadores puede contener unos eductos o productos que contienen azufre, pero en lo esencial se compone de metanol (por lo general en > 90 % en moles).
- De manera preferida se ajusta una presión de funcionamiento de 2,5 a 25 bares.
- La compresión de los gases de eductos hasta la presión de funcionamiento es llevada a cabo en una o múltiples etapas.
- 25 En la zona que contiene el primer catalizador, el sulfuro de hidrógeno se presenta siempre en un exceso con respecto al metanol.
- Las cantidades totales del metanol alimentado en el gas de eductos y del metanol alimentado entre las zonas, están en la relación de 1:1 a 1:10, de manera preferida 1:2 a 1:7.
- De manera preferida se emplean unos reactores de estantes, que contienen de 2 a 25 lechos de catalizador (zonas), en particular de 3 a 10, de manera preferida de 3 a 8.
- 30 En tal caso se pueden unir entre sí también por lo menos dos de estos reactores.
- Los reactores de estantes permiten la adición dosificada directa de metanol gaseoso y líquido, sulfuro de hidrógeno, o una mezcla gaseosa de eductos que contiene, entre otros compuestos, metanol y sulfuro de hidrógeno, entre los lechos de catalizador (estantes), aprovechándose el calor de reacción que se libera en los estantes directamente para la evaporación del metanol, y disminuyendo la temperatura de la mezcla gaseosa antes de la entrada en el siguiente estante. Mediante este concepto se puede prescindir de un evaporador de metanol de fuerte potencia. La rentabilidad del proceso global es hecha posible también mediante un cambio modular de catalizador en los estantes, más rápido también en comparación con reactores de haces de tubos (con millares de tubos individuales que se han de llenar y vaciar). Así, el catalizador de cada estante puede ser cambiado por separado. Esto es ventajoso en particular cuando la desactivación del catalizador es dependiente, igual que en el caso de la síntesis de metilmercaptano, de las concentraciones de los reaccionantes y por consiguiente del sitio o respectivamente del progreso de la reacción.
- 40 Además, de esta manera se facilita el empleo de diferentes catalizadores en un mismo reactor.
- Mediante el empleo del reactor de estantes es posible, especialmente en el caso de reacciones con una generación muy fuerte de calor, tal como por ejemplo la síntesis de metilmercaptano a partir de metanol y sulfuro de hidrógeno sobre los catalizadores usuales para el proceso, se hace posible un excelente control de las temperaturas mediante elección del tamaño de los estantes y de la cantidad de líquido inyectado. De esta manera, en el caso de la síntesis de metilmercaptano se pueden evitar altas temperaturas excesivas, que conducen a rendimientos disminuidos y a una desactivación reforzada del catalizador.
- 45 La Figura 1 y la Figura 2 sirven para la explicación adicional del procedimiento mediante utilización del reactor de estantes empleado de manera preferente.
- 50 La Figura 1 muestra un esquema de proceso del primer tramo del procedimiento de preparación para el metilmercaptano.

La Figura 2 muestra una representación en detalle de un reactor de estantes utilizado en este procedimiento.

La Figura 1 muestra un esquema de procesos para el primer tramo de la preparación de metilmercaptano, que abarca la preparación previa del gas de eductos, la reacción en el reactor y el enfriamiento de la mezcla gaseosa de productos. La reacción en el reactor de estantes 1 se efectúa en presencia de usuales catalizadores, de manera preferida sobre óxido de aluminio como soporte, que de manera preferida están cubiertos con un wolframato de metal alcalino, en particular wolframato de cesio. Los catalizadores son descritos en los documentos de solicitud de patente internacional WO 2005/021491 y de solicitudes de patentes alemanas DE 10 2004 77 39 y DE 10 2004 061 016.

Los catalizadores de este tipo están en situación de convertir químicamente en metilmercaptano a una mezcla gaseosa de eductos con una relación molar de sulfuro de hidrógeno a metanol de 1,5 : 1 hasta 10,0 : 1 a una presión de funcionamiento de 5-20 bares, a una temperatura de reacción de 280 - 450°C y en el caso de una carga con una velocidad espacial GHSV de 300-2.000 h⁻¹ con un grado de conversión del metanol y una selectividad en cada caso de más de 90 %. El procedimiento conforme al invento permite también la preparación de metilmercaptano mediante utilización de unos catalizadores por lo demás usuales.

A causa de los catalizadores muy activos para la síntesis de metilmercaptano, que contienen como compuestos promotores especialmente wolframatos de metales alcalinos exentos de halogenuros, wolframatos de metales alcalinos que contienen halogenuros o de manera preferente wolframatos de cesio exentos de halogenuros o que los contienen, es necesario un excelente control de las temperaturas para el funcionamiento de estos catalizadores en el valor óptimo del rendimiento, sin tener que temer una desactivación reforzada del catalizador. Esto es hecho posible en el caso de la utilización de estos y otros usuales catalizadores y de la realización conforme al invento de la síntesis en el reactor de estantes.

La mezcla gaseosa de eductos 2, que se compone de vapor de metanol, sulfuro de hidrógeno y eventualmente otros de los componentes más arriba mencionados, es calentada en el calentador de gases 3 hasta la temperatura de entrada en el reactor (temperatura preliminar) de 100-350°C. Con esta temperatura, la mezcla gaseosa de eductos llega al reactor de estantes.

La mezcla gaseosa de eductos, a causa de la proporción cuantitativa de metanol y sulfuro de hidrógeno no ha de confundirse con un sulfuro de hidrógeno gaseoso, que mediante reciclaje contiene pequeñas cantidades de metanol.

La mezcla gaseosa es distribuida mediante unas disposiciones distribuidoras uniformemente a lo largo del lecho de catalizador del primer estante del reactor. Para una mejor transferencia del calor, el lecho de catalizador del primer estante de reacción está cubierto opcionalmente con una capa de cuerpos de relleno sólidos, inertes, por lo menos en la zona de la entrada de la corriente circulante gaseosa. Ventajosamente se utilizan para ello, por ejemplo, unos cuerpos de relleno en forma de esferas a base de un material cerámico, dióxido de silicio u óxido de aluminio. El reactor de estantes contiene por lo general de 2 a 25 lechos de catalizador, ventajosamente se colocan en un aparato de 2 a 10, de manera preferida 3-8, lechos de catalizador. Entre los estantes se introducen dosificadamente en el proceso metanol líquido o eventualmente gaseoso, eventualmente también sulfuro de hidrógeno o la mezcla gaseosa de eductos 2. El metanol es aportado al proceso de manera preferida en estado líquido entre todos los estantes o entre una parte de los estantes. En tal caso, el calor de reacción, que se libera en el estante que se encuentra delante del sitio de inyección, se aprovecha para la evaporación del metanol y para el control de la temperatura en el caso de la reacción fuertemente exotérmica.

Como ventajosa se ha manifestado una prolongación de la longitud de los lechos de los estantes con catalizador o respectivamente una elevación de la cantidad de catalizador desde el (la) primero(a) al (a la) último(a) estante (zona) en la dirección de la circulación. Eventualmente delante del último estante no se alimenta nada de metanol.

Entre los estantes con catalizador se encuentran opcionalmente unos dispositivos, tales como, por ejemplo, unos mezcladores estáticos, unos empaquetamientos ordenados o desordenados, que hacen posible una evolución turbulenta de la circulación y una distribución y una mezcladura uniformes de los reaccionantes. De manera preferida, la mezcla gaseosa de eductos, eventualmente incorporada dosificadamente entre los estantes con catalizador, y/o el metanol líquido se distribuyen radialmente a través de un distribuidor de gases, de manera radial, tangencial o por zonas sobre el lecho de catalizador, de manera tal que resulta una distribución turbulenta uniforme de la circulación y una mezcladura completa de los reaccionantes. La mezcladura de los reaccionantes se puede mejorar mediante incorporación opcional de unas capas inertes a base de cuerpos de relleno.

Los estantes con catalizador están estructurados ventajosamente como lechos de catalizador con una geometría radial, cuadrada o poligonal, siendo posibles también otras geometrías. Los estantes se pueden llenar o vaciar individualmente con un catalizador. De manera preferida, ellos están estructurados de tal manera que ellos se pueden sacar en forma modular del reactor. Alternativamente, se puede aprovechar en cada caso una unión o respectivamente una abertura soltable o no soltable en la pared del reactor para realizar el sencillo cambio del catalizador.

En otra forma adicional de realización del invento, los estantes son llenados con por lo menos dos diferentes catalizadores. De esta manera se toma en cuenta la dependencia del rendimiento local y de la selectividad local especialmente en el caso de la síntesis de metilmercaptano dependiendo de las concentraciones de los reaccionantes y

5 por consiguiente del progreso de la reacción. Por ejemplo, en el caso de la síntesis de metilmercaptano, es ventajoso llenar el último estante con un catalizador muy activo, en el caso de que se pretenda un grado de conversión pleno de metanol. Si la reacción se debe de realizar en atención a obtener una selectividad máxima, entonces se puede emplear en el último estante un catalizador menos activo, pero a cambio de ello muy selectivo. El reactor de estantes hace posible por consiguiente mediante un llenado sencillo, dependiente del sitio, una flexibilidad en el caso de la producción de metilmercaptano.

10 La mezcla gaseosa de productos 4 abandona el reactor con la temperatura de reacción del último estante. Su contenido de calor se puede aprovechar en el intercambiador de calor 5 para la evaporación de metanol o para la producción de vapor de agua, etc. En este caso, la mezcla gaseosa de productos se enfría a aproximadamente 150°C y es aportada como corriente cuantitativa 6 al segundo tramo del procedimiento. La separación de la mezcla gaseosa de productos en sus componentes es llevada a cabo en el segundo tramo del procedimiento para la preparación de metilmercaptano. La separación puede efectuarse de acuerdo con diferentes procedimientos conocidos. Una separación especialmente ventajosa de la mezcla gaseosa de productos es descrita en el documento de patente alemana DE-C 196 54 516. Es importante para la rentabilidad del procedimiento la conducción de retorno del sulfuro de hidrógeno separado en el 15 segundo tramo del procedimiento como una corriente gaseosa circulante. Lo mismo es válido para el metanol separado de la mezcla gaseosa de productos, que no se ha consumido totalmente en el caso de la reacción en el reactor, así como para el metanol de lavado, eventualmente utilizado en el segundo tramo del procedimiento.

20 La Fig. 2 muestra la forma preferida de realización del reactor de acuerdo con la reivindicación 1. En el reactor 1 están colocados n ($n = 2-25$) lechos de catalizador. De manera preferida, se utilizan 3-10 lechos de catalizador (estantes). La mezcla gaseosa de eductos 2 entra a través del espacio distribuidor 7 en el primer lecho de catalizador 8. Este primer lecho de catalizador está cubierto opcionalmente en la dirección de circulación del gas de eductos primeramente con una carga a granel a base de materiales inertes. Por ejemplo, se utilizan como materiales inertes esferas de óxido de aluminio o anillos Raschig de material cerámico. A continuación de la capa inerte, se encuentra la carga a granel de catalizador. Mediante la formación fuertemente exotérmica de metilmercaptano sube fuertemente en este caso la 25 temperatura en el estante adiabático. Después de haber abandonado el primer estante, la mezcla gaseosa es enriquecida en el espacio de distribuidor 9 con metanol líquido 10, sulfuro de hidrógeno 10 u opcionalmente con la mezcla gaseosa de eductos 2. Mediante el calor de reacción del primer estante, el metanol líquido se evapora sin ninguna aportación adicional de calor. De esta manera disminuye la temperatura de la mezcla gaseosa. La mezcla gaseosa circula a continuación desde fuera del espacio de distribuidor 9 dentro del segundo lecho de catalizador 11, procurando unos dispositivos en el espacio de distribuidor 9 una circulación turbulenta y una mezclado total de los reaccionantes, que está distribuida uniformemente por toda la superficie del segundo lecho de catalizador. La aportación de metanol líquido u opcionalmente de sulfuro de hidrógeno o de una mezcla gaseosa de eductos se efectúa de manera análoga en $n-1$, de manera preferida $n-2$, sitios de inyección entre los siguientes lechos de catalizador del reactor de estantes. Opcionalmente se puede prescindir de una aportación de metanol líquido, de sulfuro de hidrógeno o de una 30 mezcla gaseosa de eductos delante del último lecho de catalizador junto al sitio de inyección 12, con el fin de obtener un grado de conversión pleno de metanol en la reacción.

Después de haber abandonado el reactor de estantes, la mezcla gaseosa que ha reaccionado es aportada a través del espacio de colector 13 como una mezcla gaseosa de productos 4 al tratamiento ulterior.

40 Por consiguiente, en solamente un aparato de reacción que incluye un intercambio de calor directo integrado sin medios portadores de calor adicionales, tales como masas fundidas de sales o un vapor, se puede controlar excelentemente la temperatura de una reacción fuertemente exotérmica.

El esquema de procedimiento representado en la Fig. 1 contiene los componentes que son necesarios para la realización del procedimiento conforme al invento.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación catalizada continua de metilmercaptano por reacción de metanol y sulfuro de hidrógeno a una temperatura de 200 a 600°C y a una presión de 1,5 a 40 bares, realizándose que
- 5 a) la cantidad total del catalizador se reparte sobre por lo menos dos, de manera preferible por lo menos tres, zonas separadas entre sí,
- b) la primera de estas zonas se carga con una mezcla gaseosa, que contiene metanol y sulfuro de hidrógeno,
- c) entre la primera, la segunda y eventualmente las demás zonas se alimenta metanol en forma líquida y/o en forma gaseosa, y
- d) se separa el metilmercaptano que se ha formado, realizándose que
- 10 e) la relación molar total de las cantidades empleadas de sulfuro de hidrógeno y metanol asciende a 1:1 hasta 10:1, de manera preferida a 1,1:1 hasta 5:1.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea un reactor de estantes con 2 hasta 25 lechos de catalizador, de manera preferida con 3 hasta 10 lechos de catalizador.
3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque las cargas a granel de catalizador se recubren en las zonas con unas cargas a granel a base de materiales inertes.
- 15 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque la primera zona de reacción y eventualmente la última zona en la dirección de circulación se recubren total o parcialmente con un material inerte.
5. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado porque en las zonas se emplean por lo menos dos diferentes catalizadores.
- 20 6. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado porque la cantidad de catalizador varía entre las zonas, en particular aumenta en la dirección de circulación.
7. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado porque la cantidad total del sulfuro de hidrógeno empleado se emplea como una mezcla gaseosa de metanol y sulfuro de hidrógeno.
- 25 8. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado porque en el espacio intermedio entre una o varias de la primera y la segunda o las demás zonas se alimenta sulfuro de hidrógeno o un gas de eductos.
9. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la relación molar de sulfuro de hidrógeno a metanol en el gas de eductos es de 1,1:1 hasta 20:1, de manera preferida de 1,1:1 hasta 10:1, en particular de 3:1 hasta 10:1.
- 30 10. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el metanol se alimenta en cantidades iguales en los espacios intermedios entre las zonas.
11. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el metanol se alimenta en cantidades desiguales en los espacios intermedios entre las zonas.
12. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la última zona que contiene catalizador no se carga con metanol.
- 35 13. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 2 hasta 12, caracterizado porque los lechos de catalizador son atravesados en direcciones variadas con metanol y sulfuro de hidrógeno.
14. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 13, caracterizado porque como catalizadores se emplean wolframatos de metales alcalinos o wolframatos de metales alcalinos que contienen halógenos.
- 40 15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, caracterizado porque se emplean wolframatos de cesio exentos de halógenos o que contienen halógenos.
16. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 15, caracterizado porque la mezcla de reacción entre las zonas es cada caso mezclada totalmente, mezclada por incorporación de cuerpos de relleno inertes y/o de unos dispositivos, que hacen posible una evolución turbulenta de la circulación y una distribución y una mezclado uniformes de los reaccionantes.
- 45 17. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 16, caracterizado porque los estantes con catalizador están estructurados como lechos de catalizador con una geometría radial, cuadrada o poligonal, y los estantes pueden ser llenados o vaciados individualmente con un catalizador, pudiendo ellos opcionalmente estar estructurados de tal manera que se puedan sacar en forma modular desde el reactor.

18. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 17, caracterizado porque en cada caso se emplea por lo menos una unión o abertura soltable o no soltable en la pared del reactor para realizar el sencillo cambio del catalizador en los estantes individuales.

Figura 1

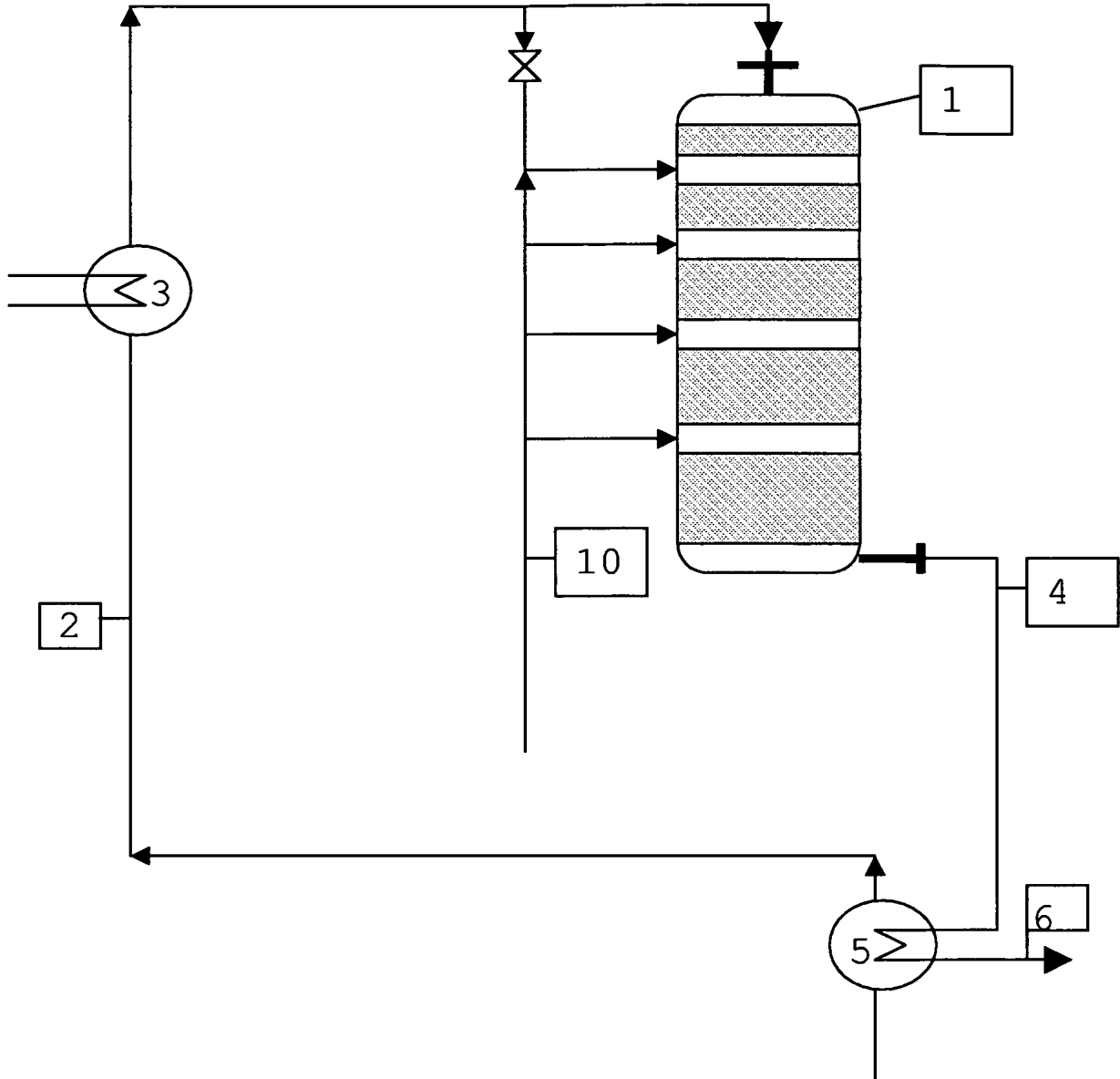


Figura 2

