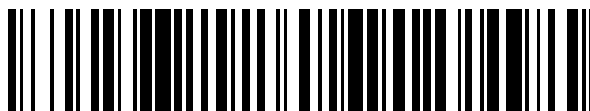


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 440 261**

51 Int. Cl.:

C07C 321/04 (2006.01)

C07C 319/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.05.2008 E 08736655 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2013 EP 2148855**

54 Título: **Procedimiento para la preparación continua de metilmercaptano a partir de unos compuestos con un contenido de carbono e hidrógeno**

30 Prioridad:

25.05.2007 DE 102007024576

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

28.01.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BARTH, JAN-OLAF;
REDLINGSHÖFER, HUBERT;
FINKELDEI, CASPAR-HEINRICH;
WECKBECKER, CHRISTOPH y
HUTHMACHER, KLAUS**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 440 261 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 a partir de unos compuestos con un contenido de carbono e hidrógeno

5 El invento se refiere a un procedimiento para la preparación continua de metilmercaptano mediante reacción de una mezcla de eductos (productos de partida), que contiene compuestos con un contenido de carbono e hidrógeno, sólidos, líquidos y/o gaseosos, con aire u oxígeno y/o con agua y azufre.

10 El metilmercaptano 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 de sulfuro de hidrógeno por una reacción en presencia de un catalizador, que se compone de un soporte de óxido de aluminio y de unos óxidos de metales de transición y de unos 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 mezcla gaseosa de productos contiene, junto al metilmercaptano formado y agua, las porciones que no han reaccionado de las sustancias de partida metanol y sulfuro de hidrógeno, y como productos secundarios sulfuro de dimetilo y dimetil-éter, así como, en pequeñas cantidades, también unos polisulfuros (p.ej. disulfuro de dimetilo). Unos gases inertes en el sentido de la reacción, tales como, por ejemplo, monóxido de carbono, dióxido de carbono, nitrógeno e hidrógeno están contenidos también en el gas de productos.

15 A partir de la mezcla gaseosa de productos se separa el metilmercaptano formado, tal como se explica p.ej. en el documento de patente de los EE.UU. US 5866721, en varias columnas de destilación y de lavado a unas temperaturas comprendidas entre 10 y 140 °C.

20 El metilmercaptano se puede preparar alternativamente a partir de óxidos de carbono, hidrógeno, azufre y/o sulfuro de hidrógeno. De acuerdo con el documento US 4665242 se efectúa, por ejemplo, la preparación de metilmercaptano sobre unos catalizadores constituidos sobre la base de wolframatos de metales alcalinos. En comparación con el procedimiento que está basado en el metanol, estos procesos tienen unas selectividades más bajas para el metilmercaptano y unos bajos grados de conversión de óxidos de carbono. El documento US 4410731 se refiere a un procedimiento y a unos catalizadores para la preparación de metilmercaptano a partir de óxidos de carbono, hidrógeno y sulfuro de hidrógeno o azufre, constituidos sobre la base de unos sulfuros de molibdeno y de metales alcalinos, que contienen unos óxidos de metales de transición como promotores, y óxido de aluminio como soporte. En el documento de solicitud de patente internacional WO 2005/040082 se reivindican un procedimiento y unos catalizadores para la preparación de metilmercaptano a partir de óxidos de carbono, hidrógeno y sulfuro de hidrógeno o azufre, constituidos sobre la base de unos molibdatos de metales alcalinos que contienen unos óxidos de metales de transición como promotores, en cuyos casos preferiblemente el dióxido de silicio sirve como soporte.

25 La preparación de metilmercaptano a partir de sulfuro de carbono o sulfuro de carbonilo e hidrógeno es otra alternativa con respecto a los procedimientos que se basan en metanol. Los procesos están caracterizados, sin embargo, por unas selectividades comparativamente bajas para el metilmercaptano, por un gran número de productos secundarios que se han de separar de un modo complicado y caro, así como por la necesidad de manipular en grandes cantidades los tóxicos sulfuro de carbono y respectivamente sulfuro de carbonilo.

30 La reacción directa de unas mezclas que resultan en el caso de otros procesos, las cuales contienen metano o unos hidrocarburos superiores, agua, hidrógeno y eventualmente unos compuestos con un contenido de azufre, para dar el metilmercaptano, no se consiguió hasta la fecha en unos rendimientos y unas selectividades técnicamente relevantes. sino que conduce a un gran número de productos secundarios con, entre otros, el tóxico sulfuro de carbono como componentes principales.

35 Es común a todos los procedimientos más arriba mencionados el hecho de que para la preparación de metilmercaptano se necesitan unos compuestos de carbono tales como metanol, óxidos de carbono o unos compuestos con un contenido de azufre, tales como sulfuro de carbonilo o sulfuro de carbono, como materias primas. Estos constituyen un significativo factor de costos, especialmente cuando son comparativamente pequeñas las selectividades de los productos para la formación de metilmercaptano. Además, se necesitan unos procedimientos de purificación, que en parte son costosos, en cuyos casos no se pueden devolver al proceso un gran número de componentes secundarios. Esto disminuye la selectividad global para el metilmercaptano y por consiguiente la rentabilidad del procedimiento.

40 La reacción directa de unos eductos, del gas natural (metano), de unos hidrocarburos p.ej. procedentes de fracciones de aceites pesados, de unos residuos procedentes de la refinación de petróleo o en general de unos hidrocarburos superiores tales como, p.ej., oligómeros, polímeros o compuestos aromáticos policíclicos, que normalmente resultan p.ej. también como corrientes de desechos en otros procesos químicos, con aire u oxígeno, agua y azufre para formar el metilmercaptano, es una misión del invento. Ésta, en comparación con el

5 procedimiento basado en metanol practicado a escala técnica, a causa de unos costos manifiestamente más bajos de las materias primas, presenta una importante ventaja de costos en los costos de funcionamiento variables. Tal como es observable por un experto en la especialidad a partir de lo antes mencionado, de acuerdo con el estado de la técnica no está a disposición un tal procedimiento. Condicionado por unas selectividades comparativamente bajas de los productos y por un amplio espectro de productos secundarios, así como por la toxicidad de los compuestos intermedios de la reacción, con lo que se necesitan extensas medidas de seguridad para la protección de los seres humanos y del medio ambiente, no existía un procedimiento de esta índole para la preparación de metilmercaptano.

10 La rentabilidad del proceso global depende de una manera decisiva de la selectividad de los productos para el metilmercaptano, referida a la fuente de carbono empleada. Mediante el empleo conforme al invento de unos compuestos con un contenido de carbono e hidrógeno, que resultan en otros procesos como componentes secundarios o respectivamente como corrientes de desechos o que solamente se pueden aprovechar como un material combustible para la producción de energía, se puede conseguir una ventaja adicional de costos. Por ejemplo, en el caso de unas oxidaciones selectivas resultan una serie de componentes secundarios, que adicionalmente contienen oxígeno combinado químicamente, tales como p.ej. alcoholes, aldehídos, ácidos carboxílicos y/u óxidos de carbono. Éstos, por regla general, después de la separación del producto principal de la reacción, se queman o se hacen reaccionar en una reacción química ulterior de tal manera que es posible una evacuación a vertederos. Otros ejemplos de fuentes de mezclas de eductos son unos procedimientos técnicos para la producción de compuestos orgánicos de nitrógeno o azufre, en los cuales resultan mayores cantidades de productos secundarios, que por regla general tienen que ser quemados sin una creación adicional de valor o se deben evacuar a vertederos en otro lugar. En particular, en el procedimiento conforme al invento se pueden emplear unas corrientes de gases de escape, que contienen H₂S, COS, SO₂, compuestos con un contenido de SO₃, sulfuros de alquilo o polisulfuros de alquilo. Entre ellos se cuentan explícitamente también unos gases, que se recuperan a partir de unas corrientes de gases de escape de instalaciones para la producción de energía o de productos químicos de una manera directa o por medio de ciertas técnicas de separación, o que respectivamente resultan en el marco de unos procesos biológicos de metabolismo (p.ej. en unos procesos de fermentación y descomposición). Estas mezclas gaseosas pueden contener como componentes principales unos hidrocarburos, óxidos de carbono, unos compuestos orgánicos de azufre y nitrógeno o sulfuro de hidrógeno, junto con otras sustancias, y pueden ser aportadas al procedimiento conforme al invento.

30 Es una misión del invento la puesta a disposición de un procedimiento rentable para la preparación de metilmercaptano a partir de unas mezclas de eductos, que contienen unos compuestos con un contenido de carbono e hidrógeno, aire u oxígeno, y/o agua y azufre.

35 Es un objeto del invento un procedimiento para la preparación continua de metilmercaptano por reacción de una mezcla de eductos, que contiene unos compuestos con un contenido de carbono e hidrógeno, en un procedimiento de múltiples etapas, en cuyo caso, en la etapa 1 de procedimiento, los compuestos con un contenido de carbono e hidrógeno se hacen reaccionar con aire u oxígeno, y eventualmente con agua, para dar una mezcla gaseosa, que contiene dióxido de carbono, monóxido de carbono e hidrógeno como componentes principales.

Los compuestos con un contenido de carbono se pueden poner a disposición en un estado sólido, líquido o gaseoso, pero en el momento de la reacción se presentan de manera preferente en forma gaseosa.

Junto a esto, el gas de eductos puede contener unos compuestos orgánicos de azufre o H₂S.

40 El CO, el CO₂ y el hidrógeno están contenidos en la mezcla gaseosa que sale de la etapa 1 del procedimiento, por lo general en una proporción de 1 a 90 % en volumen.

Se prefieren unas concentraciones de 5 a 25 % en volumen para el CO, de 5 a 50 % en volumen para el CO₂ y de 10 a 90 % en volumen para el H₂, permaneciendo la cantidad global preferentemente en < 100 % en volumen, en particular en ~ 90 % en volumen.

45 A continuación se efectúa la reacción directa de esta mezcla gaseosa sin ninguna compresión ni ningún tratamiento ulteriores de los gases a una presión de reacción de por lo menos 5 bares y a una temperatura de por lo menos 200 °C, con azufre líquido o gaseoso en una etapa 2 del procedimiento de uno o múltiples escalones.

La relación molar de CO₂/CO/H₂/H₂S se ajusta, mediante una alimentación de agua o hidrógeno y eventualmente de sulfuro de hidrógeno, a una relación de 1: 0,1:1:0 a 1:1:10:10.

50 En la etapa 3 del procedimiento, esta mezcla gaseosa se hace reaccionar a una presión de reacción de por lo menos 5 bares y a una temperatura de por lo menos 200 °C sobre un catalizador, para dar una mezcla de reacción, que como producto principal contiene metilmercaptano.

A continuación se efectúa la separación del metilmercaptano con unos procedimientos de por sí conocidos en la etapa 4 del procedimiento.

En la etapa 5 del procedimiento, después de haber separado los productos secundarios gaseosos, los materiales empleados que no han reaccionado se devuelven al proceso, después de una opcional reacción con agua.

- 5 La mezcla gaseosa abandona la primera etapa del procedimiento a una presión de por lo menos 5 bares y es aportada directamente, sin ninguna compresión ulterior, a la segunda etapa del procedimiento, y a continuación las otras mezclas gaseosas se aportan a esta presión a las etapas tercera y cuarta del procedimiento.

10 La selectividad global para el metilmercaptano se puede aumentar mediante un reciclamiento de compuestos con un contenido de carbono, hidrógeno y azufre a la etapa primera, segunda o tercera del procedimiento. De manera preferida se reciclan óxidos de carbono, hidrógeno, sulfuro de carbonilo y sulfuro de hidrógeno a la etapa segunda o tercera del procedimiento, mientras que unos productos secundarios, tales como p.ej. agua, unos hidrocarburos y otros compuestos que contienen azufre, tales como p.ej. unos (poli-) sulfuros y sulfuro de carbono, se devuelven a la primera etapa del procedimiento. Una ventaja especial del invento es que los (poli-) sulfuros y el tóxico sulfuro de carbono resultan con unas selectividades más pequeñas que 1 % y que, condicionado por el reciclamiento al procedimiento, no tienen que ser separados y evacuados a vertederos de un modo técnicamente complicado y caro.

15 La mezcla gaseosa de productos de la tercera etapa del procedimiento contiene, junto al metilmercaptano formado y agua, las sustancias de partida dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrógeno y sulfuro de hidrógeno que no han reaccionado, y como productos secundarios sulfuro de carbonilo, metano, sulfuro de dimetilo y en pequeñas cantidades también unos polisulfuros (disulfuro de dimetilo) y sulfuro de carbono. Unos gases inertes en el sentido de la reacción, tales como por ejemplo nitrógeno y unos hidrocarburos, están contenidos también en el gas de productos.

20 A partir de la mezcla gaseosa de productos el metilmercaptano formado se separa, p.ej. tal como se explica en el documento de solicitud de patente alemana DE-A-1768826, en varias columnas de destilación y de lavado, a unas temperaturas comprendidas entre 10 y 140 °C. El dióxido de carbono, el monóxido de carbono, el hidrógeno, el sulfuro de hidrógeno y, como productos secundarios, el sulfuro de carbonilo, el metano, el sulfuro de dimetilo y, en pequeñas cantidades, también unos polisulfuros (disulfuro de dimetilo) y sulfuro de carbono se devuelven a la etapa primera, segunda o tercera del procedimiento. De manera ventajosa, la corriente de sustancias se hace reaccionar en una opcional quinta etapa de reacción, de modo preferido catalíticamente, con agua de una manera tal que el gas en circuito, devuelto al proceso, contenga solamente los componentes principales CO₂, CO, H₂ y H₂S.

25 La rentabilidad del proceso global es aumentada mediante el hecho de que, de manera ventajosa, antes de la adición dosificada de las sustancias empleadas a las etapas primera y segunda del procedimiento, no es necesaria ninguna separación complicada y de intensos costos de unos potenciales venenos de catalizadores, tales como p.ej. unos compuestos que contienen azufre y azufre elemental. Asimismo se suprime una separación de tales compuestos después de la reacción en la primera etapa del procedimiento. Estas sustancias se pueden aportar, en común con los gases de reacción, sin ningún tratamiento y sin ninguna compresión ulteriores de los gases, directamente a la segunda etapa del procedimiento, lo cual constituye una importante ventaja de costos en lo que se refiere a los costos de inversión y funcionamiento del proceso. Se suprime por consiguiente una desulfuración con intensos costos de la mezcla de eductos y de productos de la primera etapa del procedimiento. De manera ventajosa, el azufre o unas escorias que contienen azufre, que eventualmente resultan como productos secundarios de la etapa 1 del procedimiento, se pueden aportar directamente en una forma sólida, líquida o gaseosa como un educto a la etapa 2 del procedimiento. Entre tales sustancias se cuentan también explícitamente unos gases, que se recuperan a partir de corrientes de gases de escape de unas instalaciones destinadas a la producción de energía o de productos químicos, de manera directa o por medio de unas técnicas de separación, o que respectivamente resultan en el marco de unos procesos biológicos de descomposición y metabolismo y se pueden aportar directamente a la segunda etapa del procedimiento. Estas mezclas gaseosas pueden contener, como componentes principales, unos hidrocarburos, óxidos de carbono y unos compuestos de azufre y nitrógeno en una concentración global de 5 a 90 % en volumen junto con otras sustancias, y se pueden aportar a las etapas 1, 2 o 3 del procedimiento.

30 La conversión química de la mezcla gaseosa en la segunda etapa del procedimiento se puede efectuar opcionalmente mediando utilización de un catalizador por reacción con azufre líquido o gaseoso en una etapa del procedimiento de uno o múltiples escalones. En la segunda etapa del procedimiento no se pretende ninguna conversión química total del hidrógeno. La reacción se lleva a cabo de tal manera que, después de la conversión química, la relación de CO₂ / CO / H₂ / H₂S sea de desde 1 : 0,1 : 1 : 1 hasta 1 : 1 : 10 : 10. Ventajosamente, el gas de reacción procedente de la primera etapa del procedimiento abandona a ésta a una presión de por lo menos 5 bares y se puede aportar directamente sin ninguna compresión ulterior a la segunda etapa del procedimiento. Esto constituye una significativa ventaja de costos, puesto que se puede prescindir de un escalón de compresor con altos costos de inversión y funcionamiento. La mezcla gaseosa de reacción procedente de la segunda etapa del procedimiento es aportada a continuación sin ninguna compresión ni ningún tratamiento ulteriores de los productos

de reacción a la tercera etapa del procedimiento. Opcionalmente, unos dispositivos destinados a la separación de azufre elemental o de compuestos que contienen azufre pueden estar conectados delante de esta etapa del procedimiento. La conversión química en el metilmercaptano se efectúa en una tercera etapa del procedimiento sobre unos catalizadores. Se han manifestado como ventajosos en las etapas segunda y tercera del procedimiento

5 unos catalizadores de óxidos metálicos. De manera preferida, se utilizan unos catalizadores constituidos sobre la base de molibdatos de metales alcalinos o wolframatos de metales alcalinos, que pueden haber sido aplicados sobre unos soportes (documento US 5852219). En particular son apropiados unos catalizadores con soporte, que contienen unos compuestos oxídicos de Mo y K, pudiendo estar contenidos el Mo y el K en un compuesto tal como p.ej. K_2MoO_4 , y por lo menos un compuesto oxídico activo de la fórmula general A_xO_y . En este caso **A** significa un

10 elemento del grupo del manganeso, en particular Mn o Re, y **x** e **y** significan unos números enteros de 1 hasta 7. El catalizador contiene los compuestos de manera preferida en una relación ponderal de A_xO_y/K_2MoO_4 /soporte = (0,001 - 0,5) / (0,01 - 0,8) / 1 o respectivamente de $A_xO_y/MoO_3/K_2O$ /soporte de (0,0001 - 0,5) / [0,01 - 0,8) / [0,005 - 0,5) / 1 estando situadas las relaciones ponderales de manera preferida en la región de

$$A_xO_y/K_2MoO_4/soporte = (0,001 - 0,3) / (0,05 - 0,5) / 1 \text{ o respectivamente}$$

15 $A_xO_4/MoO_3/K_2O/soporte = (0,001 - 0,3) / (0,05 - 0,3) / (0,03 - 0,3)/1.$

Estos catalizadores contienen de manera preferida uno o varios promotores, escogidos entre el conjunto de los compuestos oxídicos con la fórmula general M_xO_y , en los cuales **M** representa un elemento de transición o un metal tomado del grupo de las tierras raras, y **x** e **y** significan un número entero de 1 hasta 7, de un modo correspondiente al grado de oxidación de los elementos **M** empleados.

20 De manera preferida **M** significa Fe, Co, Ni, La o Ce. En una forma especial de realización, **M** puede significar también Sn. Las relaciones de las proporciones ponderales están situadas en los intervalos de:

$$K_2MoO_4/M_xO_y/soporte = (0,01 - 0,80) / (0,01 - 0,1) / 1,$$

$$MoO_3/K_2O/M_xO_y/soporte = (0,10 - 0,50) / (0,10 - 0,30) / (0,01 - 0,1) / 1$$

25 Si estos catalizadores, antes del empleo, son sometidos a una atmósfera que contiene H_2S , los compuestos metálicos oxídicos, con los que no se piensa en el material de soporte, se transforman en unos compuestos sulfídicos o unas mezclas de compuestos oxídicos y sulfídicos, que asimismo se pueden emplear conforme al invento.

30 Como materiales de soporte se emplean de manera preferida dióxidos de silicio, dióxidos de titanio, zeolitas o carbones activos. Cuando como soporte se utiliza óxido de aluminio, el catalizador contiene unos óxidos de renio y/o un(os) sulfuro(s) de renio.

El dióxido de titanio se emplea de manera preferente con un contenido de 60 % en moles de anatasa.

La preparación se efectúa en un procedimiento de impregnación de múltiples etapas, con el que unos compuestos solubles de los deseados promotores o unos compuestos oxídicos activos se aplican sobre el soporte. El soporte impregnado es a continuación secado y eventualmente calcinado.

35 De manera preferida, las etapas segunda y tercera del procedimiento se combinan en un mismo aparato de destilación. Esto puede suceder mediando utilización de unos catalizadores diferentes o iguales. De manera ventajosa pasan a emplearse unas columnas de burbujas, unas destilaciones reactivas, unos reactores de lecho sólido, de estantes o de haces de tubos, para la conversión química catalizada en metilmercaptano.

40 La reacción en la segunda etapa del procedimiento se efectúa a una temperatura de 200 a 600 °C, en particular de 250 a 500 °C y a una presión de 1,5 a 50 bares. De manera preferida, se ajusta una presión de funcionamiento de 2,5 a 40 bares. La conversión química en el metilmercaptano se efectúa en la tercera etapa del procedimiento sobre unos catalizadores constituidos sobre la base de unos molibdatos de metales alcalinos o wolframatos de metales alcalinos. A una temperatura de 200 a 600 °C, de manera preferida de 250 a 400 °C, y a una presión de 1,5 a 50 bares, de manera preferida de 8 a 40 bares. Unos catalizadores, que pasan a emplearse de una manera ventajosa y

45 la etapas segunda y tercera del procedimiento, se describen en los documentos de solicitudes de patentes internacionales WO 2005/040082, WO 2005/021491, WO 2006/015668 y WO 2006/063669.

En otra forma de realización del invento, las etapas segunda y tercera del procedimiento se combinan en un mismo dispositivo.

La separación de la mezcla gaseosa de productos puede efectuarse según diferentes procedimientos conocidos. Una separación especialmente ventajosa se describe en los documentos de patente europea EP-B-0850923 (= de patente de los EE.UU US 5866721).

5 Los óxidos de carbono, el hidrógeno y el sulfuro de hidrógeno que no han reaccionado, así como unos productos secundarios gaseosos, tales como p.ej. sulfuro de carbonilo y metano, así como unos hidrocarburos superiores, se devuelven al proceso. Esto puede efectuarse tanto en la corriente de eductos de la etapa primera, segunda o
10 tercera del procedimiento. De manera ventajosa, antes de la devolución a la etapa segunda o tercera del procedimiento, la relación de $\text{CO}_2 / \text{CO} / \text{H}_2 / \text{H}_2\text{S}$ se ajusta por reacción con agua a desde 1 : 0,1 : 1 : 1 hasta 1 : 1 : 10 : 10. Esto puede efectuarse de un modo catalizado o no catalizado en un reactor de lecho sólido, en un
15 tubo de reacción, en una columna de lavado o en una destilación reactiva a una temperatura de por lo menos 120 °C. De manera ventajosa unos componentes secundarios tales como p.ej. sulfuro de carbonilo y sulfuro de carbono se hidrolizan en esta etapa del procedimiento para formar dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno, que encuentran de nuevo entrada como eductos en la etapa segunda o tercera del procedimiento. Los componentes de
reacción, tales como p.ej. unos sulfuros, polisulfuros e hidrocarburos, que resultan durante la separación de metilmercaptano en la cuarta etapa del procedimiento, se pueden devolver sin ningún tratamiento ulterior a la etapa
primera o segunda del procedimiento, con lo que la selectividad global del proceso para el metilmercaptano, referida al carbono, se aumenta hasta por encima de un 95 %.

La Figura 1 sirve para la explicación adicional del procedimiento mediante utilización de la secuencia de etapas de
20 reacción empleadas de un modo preferente. Es importante para la rentabilidad del procedimiento la posibilidad de utilizar un gran número de sustancias de partida sólidas, líquidas y/o gaseosas, con un contenido de carbono e hidrógeno, las cuales se incorporan dosificadamente en la primera etapa de reacción, y el hecho de que esta corriente de sustancias no tiene que ser purificada y desulfurada de un modo costoso y complicado. Además, todos los productos secundarios, que son separados en la cuarta etapa del procedimiento, se reciclan a la etapa primera,
25 segunda o tercera del procedimiento. De manera ventajosa, todas las etapas del proceso transcurren en la misma región de presiones, de manera tal que se puede prescindir de una compresión con intensos costos de los gases entre las etapas de proceso individuales. Las reacciones se efectúan a la presión de partida de los gases, que abandonan la primera etapa del procedimiento o que se añaden dosificadamente a la segunda o tercera etapa del procedimiento a partir de otras fuentes bajo la presión del proceso. De manera ventajosa, esta presión se ajusta a 8
30 hasta 40 bares. Unos gases inertes en el sentido del proceso se retiran del proceso de una manera continua o discontinua a través de una corriente gaseosa de purga.

Ejemplo 1:

Mediante una reformación con vapor de una corriente de hidrocarburos y de gases de alimentación y una
35 subsiguiente reacción con azufre se obtuvo una mezcla gaseosa, que contenía los componentes principales $\text{CO}_2 / \text{CO} / \text{H}_2 / \text{H}_2\text{S}$ en la relación de ~ 1 / 0,1 / 4 / 4. A una temperatura de reacción de 250-350 °C y una presión de 30 bares, los reaccionantes fueron convertidos químicamente en la tercera etapa del procedimiento sobre diferentes catalizadores. La actividad catalítica se determinó en primer lugar para una única pasada a través del rector (en inglés Single Pass).

Tabla 1

Catalizador	Grado de conversión de $(\text{CO}_2) / \%$	Selectividad para (MC) /	Selectividad para $(\text{CO}) / \%$	Selectividad para $(\text{CH}_4) / \%$
Catalizador A $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{TiO}_2$	55,8	82,2	11,8	4,5
Catalizador B $\text{SnO}_2/\text{Re}_2\text{O}_7/\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{TiO}_2$	53,5	82,6	9,9	4,8
Catalizador C $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{TiO}_2$	50,1	81,5	12,6	3,5

CO_2 = dióxido de carbono

40 MC = metilmercaptano

Ejemplo 2

5 El metilmercaptano fue separado a partir de la corriente gaseosa de productos (etapa 4 del procedimiento) del Ejemplo 1. El gas de retorno con los componentes principales CO_2 , H_2 , CO y H_2S , después de una reacción con agua en la etapa 5 de reacción, se recicló a la etapa 3 del procedimiento y se convirtió químicamente en unas condiciones de reacción análogas a las que se han descrito en el Ejemplo 1. Se consiguieron sobre los catalizadores A-C unas selectividades para el metilmercaptano de 90 - 94 %.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación continua de metilmercaptano por conversión química de una mezcla de eductos que contiene unos compuestos con un contenido de carbono e hidrógeno, en un procedimiento de múltiples etapas, en el que en la etapa 1 del procedimiento los compuestos con un contenido de carbono e hidrógeno se hacen reaccionar con aire u oxígeno, y eventualmente con agua, para dar una mezcla de reacción, que contiene dióxido de carbono, monóxido de carbono e hidrógeno, en la etapa 2 del procedimiento esta mezcla gaseosa se hace reaccionar con azufre líquido o gaseoso en una etapa del procedimiento de uno o múltiples escalones a una presión de reacción de por lo menos 5 bares y a una temperatura de por lo menos 200 °C, y la relación molar de $\text{CO}_2 / \text{CO} / \text{H}_2 / \text{H}_2\text{S}$ se ajusta, por alimentación de agua o hidrógeno y eventualmente sulfuro de hidrógeno, a una relación de desde 1 : 0,1 : 1 : 0 hasta 1 : 1 : 10 : 10, en la etapa 3 del procedimiento la mezcla gaseosa obtenida de esta manera, con una relación molar de los compuestos $\text{CO}_2 / \text{CO} / \text{H}_2 / \text{H}_2\text{S}$ de 1 : 0,1 : 1 : 1 hasta 1 : 1 : 10 : 10, a una presión de reacción de por lo menos 5 bares y a una temperatura de por lo menos 200 °C se convierte químicamente sobre un catalizador para dar una mezcla de reacción, que como producto principal de la reacción contiene metilmercaptano, en la etapa 4 del procedimiento se separa este metilmercaptano, y en la etapa 5 del procedimiento, después de una separación de los productos secundarios gaseosos, las sustancias empleadas que no han reaccionado, después de una opcional reacción con agua, se devuelven al proceso, abandonando la mezcla gaseosa a la primera etapa del procedimiento a una presión de por lo menos 5 bares y siendo aportada directamente sin ninguna compresión ulterior a la segunda etapa del procedimiento, y a continuación las correspondientes mezclas gaseosas son aportadas a esta presión a las etapas tercera y cuarta del procedimiento.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, conteniendo la mezcla de eductos unos compuestos con un contenido de nitrógeno.
3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, conteniendo la mezcla de eductos otros compuestos con un contenido de azufre.
4. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 3, en el que la mezcla de eductos contiene otros compuestos, que tienen unos contenidos de carbono, hidrógeno y oxígeno.
5. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 4, en el que los compuestos con un contenido de carbono e hidrógeno y eventualmente los compuestos con un contenido de oxígeno se transforman, por oxidación parcial con aire u oxígeno o por reformación con vapor, en unas mezclas gaseosas, que contienen CO_2 , CO , H_2 y opcionalmente H_2S .
6. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 5, en el que los compuestos contenidos en la mezcla de eductos proceden de unas corrientes de gases de escape de procesos para la producción de energía o de productos químicos.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que unas corrientes de sustancias procedentes de la elaboración en procesos para la oxidación de hidrocarburos y para la síntesis de compuestos con un contenido de nitrógeno y azufre, se aportan como materias primas al proceso.
8. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 6, en el que unas mezclas gaseosas producidas en unos procesos biológicos de metabolismo se introducen en las etapas 2 ó 3 del procedimiento.
9. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 6, 7 u 8, en el que las mezclas gaseosas contienen por lo menos un compuesto, seleccionado entre el conjunto formado por metano, unos hidrocarburos superiores con radicales de $\text{C}_2\text{-C}_6$, CO_2 y CO .
10. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 3, en el que en la etapa 2 del procedimiento la conversión química en una mezcla gaseosa, que contiene CO_2 , CO , H_2 y H_2S , se efectúa en presencia de azufre líquido o gaseoso en una reacción homogénea no catalizada de una o varias etapas o mediando utilización de un catalizador.
11. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 10, caracterizado porque la relación de $\text{CO}_2 / \text{CO} / \text{H}_2 / \text{H}_2\text{S}$ al final de la etapa 2 del procedimiento se extiende desde 1 : 0,1 : 1 : 1 hasta 1 : 0,1 : 4 : 4.
12. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 11, en el que el metilmercaptano se separa desde el gas de reacción y las sustancias empleadas gaseosas que no han reaccionado se devuelven a las etapas 1, 2 o 3 del procedimiento.
13. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 12, en el que la cantidad total del sulfuro de hidrógeno se ajusta en la etapa 3 del procedimiento, mediante una variación de la relación de carbono e hidrógeno

de los compuestos contenidos en la mezcla de eductos o respectivamente de la proporción de H₂ en el gas de reacción, que se aporta en la etapa 2 del procedimiento, y por variación de uno o varios de los parámetros del procedimiento, seleccionados entre el conjunto formado por: el período de tiempo de permanencia, la temperatura de reacción y la presión de reacción.

5 14. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 4, en el que en las etapas 2 y 3 del procedimiento se emplean unas destilaciones reactivas, y unos reactores de columnas de burbujas, de lecho sólido, de estantes o de haces de tubos para la conversión química catalizada en el metilmercaptano.

15. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 5, en el que las etapas 2 y 3 del procedimiento se combinan en un mismo aparato de reacción.

10 16. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 15, en el que se emplean unos catalizadores que contienen unos wolfratos de metales alcalinos o molibdatos de metales alcalinos o wolfratos de metales alcalinos o molibdatos de metales alcalinos que contienen unos óxidos o sulfuros de metales de transición como promotores.

15 17. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 16, en el que la conversión química de la mezcla gaseosa en la etapa 3 del procedimiento se efectúa sobre unos catalizadores que contienen unos molibdatos o wolfratos que contienen óxidos o sulfuros de metales de transición y de metales alcalinos como promotores.

20 18. Procedimiento de acuerdo con las reivindicación 16, en el que se emplean como catalizadores unos wolfratos de metales alcalinos, molibdatos de metales alcalinos o wolfratos de metales alcalinos o molibdatos de metales alcalinos con un contenido de halogenuros, que contienen por lo menos uno de los promotores seleccionados entre el conjunto formado por óxidos o sulfuros de cobalto, manganeso y renio.

19. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 15, en el que se emplean unos catalizadores con soporte, que contienen unos compuestos oxídicos de Mo y K, pudiendo el Mo y el K estar contenidos en un compuesto, y que contienen por lo menos un compuesto oxídico activo de la fórmula general A_xO_y, en la que **A** es un elemento del grupo de manganeso, en particular Mn o Re, y **x** e **y** significan unos números enteros de 1 hasta 7.

25 20. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 16 y 19, en el que los catalizadores contienen los compuestos de manera preferida en una relación ponderal de

$A_xO_y/K_2MoO_4/soporte = (0,001 - 0,5) / (0,01 - 0,8) / 1$ o respectivamente

$A_xO_4/MoO_3/K_2O/soporte = (0,001 - 0,5) / (0,01 - 0,8) / (0,005 - 0,5) / 1$.

30 21. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 18 y 20, conteniendo los catalizadores uno o varios promotores, seleccionados entre el conjunto de los compuestos oxídicos con la fórmula general M_xO_y, en los que **M** representa un elemento de transición o un metal tomado del grupo de las tierras raras y **x** e **y** significan un número entero de 1 hasta 7.

22. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 16 y 20 hasta 21, estando situadas las relaciones de las proporciones ponderales en los intervalos de:

35 $K_2MoO_4/M_xO_y/soporte = (0,01 - 0,80) / (0,01 - 0,1) / 1$,

$MoO_3/K_2O/M_xO_y/soporte = (0,10 - 0,50) / (0,10 - 0,30) / (0,01 - 0,1) / 1$,

significando **x** e **y** un número entero de 1 hasta 7.

Figura 1

