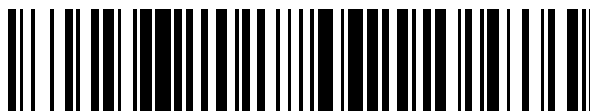


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 511 816**

51 Int. Cl.:

C07C 319/06 (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: **16.01.2008 E 08701529 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.08.2014 EP 2118054**

54 Título: **Procedimiento para la preparación del metil-mercaptano a partir de sulfuros de dialquilo y polisulfuros de dialquilo**

30 Prioridad:

15.02.2007 DE 102007007458

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

23.10.2014

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
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, María Isabel

ES 2 511 816 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 del metil-mercaptano a partir de sulfuros de dialquilo y polisulfuros de dialquilo

5 El invento se refiere a un procedimiento para la preparación de un alquil-mercaptano mediante una reacción de una mezcla de eductos, que contiene sulfuros y/o polisulfuros de dialquilo y eventualmente dialquil-éteres, con sulfuro de hidrógeno en presencia de unos catalizadores heterogéneos.

10 El metil-mercaptano es un producto intermedio importante industrialmente, por ejemplo para la síntesis de metionina así como para la preparación de dimetil-sulfóxido y de dimetil-sulfona. El metil-mercaptano se prepara predominantemente a partir de metanol y de sulfuro de hidrógeno por reacción en presencia de un catalizador que se compone de un soporte constituido a base de un óxido de aluminio y de unos óxidos de metales de transición y de unos promotores de carácter básico.

15 En el caso de la reacción de metanol con sulfuro de hidrógeno, a las típicas temperaturas de reacción y mediando utilización de un exceso rentable de sulfuro de hidrógeno, el equilibrio de la reacción se sitúa de tal manera que siempre se forme el sulfuro de dimetilo junto al metil-mercaptano. Junto a la formación de los tioéteres se observa también la reacción para dar polisulfuros (p.ej. disulfuro de dimetilo). Estos compuestos son separados en el marco del tratamiento de la corriente gaseosa de productos. Si no es posible ningún otro aprovechamiento rentable de estos componentes, los productos secundarios son evacuados usualmente p.ej mediante una combustión o una conversión química con lejías. Este modo de proceder disminuye la selectividad global del proceso de preparación para preparar el metil-mercaptano, y por consiguiente la rentabilidad del procedimiento. Una alternativa la constituye dentro de este contexto la devolución de los sulfuros o respectivamente polisulfuros al proceso. Si el nivel de sulfuros se mantiene suficientemente alto mediante un reciclaje de acuerdo con el documento de patente de los EE.UU. US 2816146, entonces se reprime la neoformación de mercaptanos a partir de alcoholes o éteres. El procedimiento tiene la grave desventaja de que se tienen que separar, condensar y evaporar de nuevo grandes cantidades de sulfuros al realizar la devolución al circuito. Para esto se requieren grandes cantidades de calor y de energías de refrigeración.

20 Unos típicos catalizadores, que se utilizan en procedimientos técnicos para la producción del metil-mercaptano a partir de metanol y de sulfuro de hidrógeno muestran unas altas selectividades para la formación del metil-mercaptano y conducen a un desarrollo comparativamente pequeño de sulfuro de dimetilo y disulfuro de dimetilo. En este contexto es problemático el hecho de que estos compuestos se enriquecen en el circuito al realizarse su devolución al proceso, puesto que por medio de los catalizadores utilizados en el estado de la técnica, el equilibrio entre el metil-mercaptano y el sulfuro de dimetilo se ajusta solamente de mal manera. Esto significa, que en cada caso al realizarse la devolución al circuito se convierte químicamente a lo sumo una cuarta parte del indeseado sulfuro que se ha formado de nuevas.

25 Tal como lo muestra el documento de patente alemana DE-C 1193038, también es posible separar el sulfuro y convertirlo químicamente en el metil-mercaptano en una etapa de reacción realizada por separado con otro catalizador distinto. En este caso, se tiene que escoger sin embargo un alto exceso de sulfuro de hidrógeno, con el fin de conseguir unas conversiones químicas técnicamente relevantes del sulfuro de dimetilo. Ese documento DE-C 1193038 describe un procedimiento, en el que el sulfuro formado se conduce, en común con la cantidad total del sulfuro de hidrógeno que se requiere, en un reactor conectado delante, a través de un catalizador, que ajusta bien el equilibrio de reacción entre el sulfuro y el mercaptano (un catalizador preliminar, p.ej. $\text{MoO}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$). Los productos de reacción obtenidos en este caso, después de haberles añadido metanol o dimetil-éter, se conducen a continuación a través de un catalizador principal ($\text{K}_2\text{WO}_4 / \text{Al}_2\text{O}_3$), en cuya presencia el alcohol o el éter reacciona con el sulfuro de hidrógeno que todavía no se ha convertido químicamente, para dar el metil-mercaptano.

30 Tal como se ha descrito en la solicitud de patente más arriba mencionada, la separación de un producto de reacción y del sulfuro de hidrógeno se manifiesta sin embargo como difícil en el caso de la utilización de grandes excesos de sulfuro de hidrógeno.

35 El documento de patente japonesa JP 58159456 se refiere a un proceso para la preparación de metil-mercaptano, en el que el sulfuro de hidrógeno conducido en circuito se mezcla con un sulfuro de hidrógeno de nueva aportación y la corriente total de H_2S se divide a continuación entre un reactor para la preparación del metil-mercaptano y un reactor para el desdoblamiento de DMS. Delante del reactor para preparar el metil-mercaptano, una corriente parcial de H_2S se mezcla con metanol, mientras que la segunda corriente parcial llega junto con el DMS al reactor de desdoblamiento. Las corrientes de productos de los dos reactores se aportan a continuación en común a un tratamiento de los productos.

40 A partir del documento US 2831031 se conocen unos catalizadores que están constituidos sobre la base de ácido pirofosfórico sobre dióxido de titanio, por medio de los cuales el sulfuro de dimetilo se convierte químicamente, con una selectividad máxima de 97 % y con un grado de conversión de 42 %, en el metil-mercaptano. Los documentos US 4005149 y JP 5246203 describen unos óxidos de aluminio dopados con molibdato de cobalto o sulfuro de wolframio, con los cuales se pueden conseguir unos grados de conversión del sulfuro de dimetilo de 41 o

respectivamente 88 %, y unas selectividades de 92 o respectivamente 93 % para el metil-mercaptano. Como otros catalizadores, en el documento US 4313006 se reivindican unas zeolitas (X, Y, L) dopadas con iones de sodio o de potasio, con las cuales se pueden conseguir unas selectividades máximas para el metil-mercaptano de 65 % con un grado de conversión de sulfuro de dimetilo de 70 %. El documento JP 58159456 se refiere a unos óxidos de aluminio que están modificados con unos óxidos de fósforo y de wolframio, con los cuales se puede conseguir un grado máximo de conversión de 40 % en el desdoblamiento del DMS. La relación de H₂S a DMS en el educto gaseoso es de 2 a 28 en las solicitudes de patentes más arriba mencionadas. De manera preferida, se pretende una alta relación de H₂S a DMS, a fin de conseguir unos grados de conversión suficientemente altos en el desdoblamiento de DMS. El documento US 4005149 describe un procedimiento para el desdoblamiento catalítico de sulfuros orgánicos con sulfuro de hidrógeno en presencia de unos catalizadores activos en sulfuración. Mediante la adición de sulfuro de carbono a la mezcla de reacción se puede aumentar el grado de conversión global de sulfuros para dar mercaptanos. La desventaja de este procedimiento la constituye el empleo en el proceso del sulfuro de carbono tóxico, que tiene que ser separado de nuevo de un modo costoso con respecto de los productos de la reacción. Generalmente, en el caso del desdoblamiento de unos sulfuros de dialquilo para dar mercaptanos con sulfuro de hidrógeno se pretenden unas altas selectividades para el mercaptano y la represión más amplia que sea posible de los productos secundarios. Al contrario que esto, la descomposición de unos (poli-)sulfuros para dar unos mercaptanos, p.ej. en presencia de unos óxidos de aluminio, sin la adición de sulfuro de hidrógeno, está caracterizada por unas selectividades comparativamente bajas para el metil-mercaptano y por un amplio espectro de productos secundarios. Mashkina y colaboradores describen por ejemplo en *React. Kinet. Catal. Lett.*, tomo 70, n° 1, 183-189, 2000, la descomposición de disulfuro de dimetilo para dar el metil-mercaptano sin ninguna adición de H₂S en presencia de unos catalizadores de carácter ácido, con unas selectividades máximas del metil-mercaptano de 87 %.

Según Koshelev y colaboradores [*React. Kinet. Catal. Lett.*, tomo 27, n° 2, 387-391 (1985)], para el desdoblamiento de sulfuro de dimetilo con sulfuro de hidrógeno en presencia de un γ -óxido de aluminio se consigue una actividad máxima, cuando los catalizadores tienen un gran número de centros de ácidos de Lewis apróticos y de centros de carácter básico con una fuerza moderada. Los catalizadores descritos por Koshelev y colaboradores, que están constituidos sobre la base de 3,5 % de Na₂O / Al₂O₃ muestran, en el caso de un grado de conversión de DMS de 9,5 %, sin embargo solamente unas selectividades máximas para el metil-mercaptano de 82 %, mientras que en presencia de un γ -Al₂O₃ puro se consiguen unas selectividades para el metil-mercaptano de 97 % con un grado de conversión de 38 %.

La misión del invento consiste en la puesta a disposición de un procedimiento rentable, de un aparato y de unos catalizadores especiales para la preparación del metil-mercaptano a partir de sulfuros y/o polisulfuros de dialquilo y de sulfuro de hidrógeno.

Es objeto del invento un procedimiento para la preparación continua de unos alquil-mercaptanos mediante una reacción de un educto gaseoso, que contiene sulfuros de dialquilo y/o polisulfuros de dialquilo, con un exceso por lo menos molar de sulfuro de hidrógeno, a una temperatura elevada, en la fase gaseosa, y

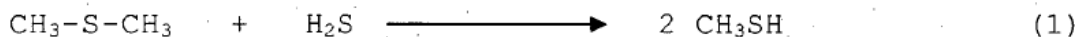
- a) en presencia de un catalizador que está constituido sobre la base, o que se compone, de Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, aluminosilicatos, zeolitas, bentonitas o unas tierras arcillosas, que contienen por lo menos 1 % en peso de un óxido de un metal alcalino,
- b) en un reactor, que contiene por lo menos n = 2 zonas separadas del catalizador, realizándose que
- c) la parte predominante o la cantidad total de los mencionados sulfuros de dialquilo y/o polisulfuros de dialquilo se introduce en el reactor en la primera zona del catalizador en común con por lo menos una parte de la cantidad total del sulfuro de hidrógeno que se emplea, y
- d) la cantidad restante del sulfuro de hidrógeno y de los sulfuros de dialquilo y/o polisulfuros de dialquilo, se introduce dosificadamente entre las zonas del catalizador.

El alquilo significa un alquilo de C₁ hasta C₅, en particular metilo. Los polisulfuros poseen por lo general de 2 a 6 átomos de azufre.

El procedimiento se lleva a cabo preferiblemente de una manera continua.

Unos ejemplos preferidos de los sulfuros de dialquilo y polisulfuros de dialquilo, que se hacen reaccionar conforme al invento con sulfuro de hidrógeno para dar un alquil-mercaptano son sulfuro de dimetilo, disulfuro de dimetilo, trisulfuro de dimetilo, tetrasulfuro de dimetilo y unos ditiapentanos. Estos (poli-)sulfuros se pueden añadir dosificadamente al proceso a solas o en mezcla con sulfuro de dimetilo. Al educto gaseoso se le pueden añadir dosificadamente también unos compuestos de alquil-éteres, tales como p.ej. el dimetil-éter, que se hacen reaccionar con sulfuro de hidrógeno para dar el metil-mercaptano.

La ecuación (1) explica, con el ejemplo del desdoblamiento de sulfuro de dimetilo, que la reacción se puede llevar a cabo sin ninguna formación de productos secundarios. La meta del invento consiste en llevar a cabo la transformación en metil-mercaptano con una selectividad mayor que 98 % para el producto de reacción. La formación de otros productos secundarios, tales como p.ej. sulfuro de carbono, debe de ser reprimida del modo más completo que sea posible.



Condicionado por el escaso desprendimiento de calor de la reacción de desdoblamiento, la mezcla calentada previamente gaseosa de eductos, que contiene sulfuro de hidrógeno y (poli-)sulfuros de dialquilo, puede ser convertida químicamente dentro de un reactor adiabático en el metil-mercaptano. La mezcla gaseosa de eductos puede contener también unos dialquil-éteres o diaril-éteres, en particular el dimetil-éter.

Las relaciones molares del sulfuro de hidrógeno y de la cantidad total de los sulfuros de dialquilo y de los polisulfuros de dialquilo son de 3:1 hasta 25:1, de manera preferida de 5:1 hasta 25:1, en particular de 10:1 hasta 25:1.

De manera preferida, la reacción se lleva a cabo en un reactor, en el que están conectadas unas tras de otras por lo menos 2, en particular 2 hasta 25, zonas del catalizador. Las zonas del catalizador pueden estar estructuradas p.ej. como unos lechos fijos o unas capas fluidizadas o como unos haces de tubos llenados con el catalizador. Opcionalmente, también se pueden conectar unos tras de otros varios aparatos individuales de este tipo. Los sulfuros y/o polisulfuros de dialquilo gaseosos o líquidos, el sulfuro de hidrógeno y eventualmente una mezcla de eductos que contiene otros componentes, se introducen dosificadamente en el reactor de tal manera que preferiblemente la cantidad total de los (poli-)sulfuros de dialquilo sea añadida delante de la primera zona del catalizador junto con una parte, que corresponde a por lo menos la n -ésima (n) parte de la cantidad total del sulfuro de hidrógeno, mientras que la cantidad restante del sulfuro de hidrógeno se introduce dosificadamente entre las zonas del catalizador. Opcionalmente también la cantidad total del sulfuro de hidrógeno se puede añadir delante de la primera zona del catalizador.

La separación de la mezcla gaseosa de productos se puede efectuar según diversos procedimientos conocidos. Una separación especialmente ventajosa se describe en el documento de patente europea EP 0850923 B1 (documento US 5866721). El sulfuro de dialquilo o el polisulfuro de dialquilo que no se ha convertido químicamente es devuelto al reactor.

La Figura 1 muestra la forma preferida de realización del aparato de reacción para el desdoblamiento de (poli-)sulfuros de dialquilo para dar unos mercaptanos, de acuerdo con la reivindicación 1. El gas que contiene estos compuestos se designa como educto gaseoso o mezcla de eductos, y procede de manera preferida de unos procedimientos para la preparación del metil-mercaptano a partir de sulfuro de hidrógeno y metanol. En el reactor 1 se han colocado n ($n = 2-25$) zonas del catalizador, que se componen de un recinto distribuidor y de un lecho de catalizador. De manera preferida, se utilizan 3-10 zonas del catalizador. La mezcla de eductos 2 que contiene los mencionados (poli-)sulfuros de alquilo penetra en la primera zona del catalizador 8 a través del recinto distribuidor 7. Este primer lecho de catalizador está cubierto, opcionalmente en la dirección de la circulación del educto gaseoso, en primer lugar con una carga a granel constituida a base de materiales inertes. Por ejemplo, se utilizan unas bolas de un óxido de aluminio o unos anillos de Raschig de un material cerámico como materiales inertes. A continuación de la capa inerte, se encuentra la carga a granel del catalizador. Después de haber abandonado la primera rejilla, la mezcla gaseosa es enriquecida en el recinto distribuidor 9 con el sulfuro de hidrógeno 10 u, opcionalmente, con la mezcla gaseosa de eductos 2. La mezcla gaseosa circula a continuación desde el recinto distribuidor 9 hasta el segundo lecho de catalizador 11, procurando unos dispositivos situados en el recinto distribuidor 9 una circulación turbulenta y una mezcla completa de los reaccionantes, que está distribuida uniformemente por toda la superficie del segundo lecho de catalizador. La aportación del sulfuro de hidrógeno u opcionalmente de la mezcla gaseosa de eductos se efectúa análogamente en $n-1$, de manera preferida (en el caso de $n > 2$) en $n-2$ sitios de inyección entre los siguientes lechos de catalizador del aparato. Opcionalmente, se puede prescindir de una aportación de sulfuro de hidrógeno o de una mezcla gaseosa de eductos delante del último lecho del catalizador junto al sitio de inyección 12, a fin de obtener un grado de conversión química completa en la reacción. La última zona del catalizador puede ser estructurada opcionalmente también más larga que las otras zonas, a fin de hacer posible una conversión química completa.

El procedimiento está caracterizado también por que el educto gaseoso contiene opcionalmente por lo menos 0,1 % en volumen, de manera preferida de 0,1 a 10 % en volumen, en particular de 1 a 10 % en volumen, de hidrógeno, referido a la cantidad total. Mediante estas medidas técnicas se reprime la formación de oligómeros y polímeros. Por lo demás, en el educto gaseoso pueden estar contenidos otros componentes secundarios tales como, por ejemplo, nitrógeno, agua, monóxido de carbono, dióxido de carbono, sulfuro de carbonilo o dialquil-éteres.

La conversión química de los (poli-)sulfuros de dialquilo en mercaptanos se efectúa de manera preferida en presencia de unos catalizadores, que contienen unos óxidos de metales alcalinos, a una temperatura de 100 a

600°C, de manera preferida de 150 a 450°C, en particular de 300 a 430°C, y a una presión de 1,5 a 50 bares, de manera preferida de 8 a 40 bares. Como soportes del catalizador se pueden emplear silicatos, óxidos de titanio, zeolitas, tierras arcillosas, óxidos de aluminio y de manera preferida γ -óxidos de aluminio. De manera preferida, los soportes son modificados con unos óxidos de metales alcalinos de tal manera que sea disminuida de una manera controlada la acidez de Lewis, en comparación con la del soporte no modificado del catalizador, junto con un aumento simultáneo de la basicidad de Lewis. De manera preferida, como catalizadores se utilizan unos γ -óxidos de aluminio, que contienen de 1-50 % en peso, preferiblemente de 2 a 20 % en peso, de un óxido de un metal alcalino.

De manera preferida, como catalizadores se emplean en el procedimiento conforme al invento unos γ -óxidos de aluminio, que contienen un óxido de Cs o un óxido de Rb. La preparación de los catalizadores se efectúa p.ej. por medio de la impregnación del soporte del catalizador con unas adecuadas sales de metales alcalinos, que pueden ser transformadas mediante una descomposición térmica en los correspondientes óxidos. De manera preferida, se utilizan unos nitratos o carbonatos de metales alcalinos, o las sales de metales alcalinos de ácidos carboxílicos. Los catalizadores son a continuación secados y calcinados opcionalmente a unas temperaturas de 50 a 600°C.

En una forma especial de realización, el catalizador contiene unos compuestos oxídicos de uno o varios metales de transición con unos números atómicos desde 21 hasta 80, en particular de V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo o W.

Estos metales pueden estar presentes también en forma de fosfatos o pirofosfatos.

Antes de su empleo por primera vez, los catalizadores son sulfurados ventajosamente por lo menos durante 1 h a una temperatura de por lo menos 100 °C en una corriente de sulfuro de hidrógeno.

La Fig. 1 muestra una forma de realización del reactor de acuerdo con la reivindicación 1.

En la Figura 2 se representan los resultados de mediciones del desdoblamiento de sulfuro de dimetilo para dar metilmercaptano en presencia de sulfuro de hidrógeno en presencia de unos catalizadores constituidos sobre la base de $Rb_2O-\gamma-Al_2O_3$, en las condiciones de $p = 9$ bares y $H_2S / DMS = 14 / 1$.

En la Figura 3 se encuentran los resultados de mediciones para el desdoblamiento de sulfuro de dimetilo para dar metilmercaptano en presencia de sulfuro de hidrógeno en un reactor con dos zonas de catalizador y con una alimentación con H_2S delante de las dos zonas del catalizador en presencia de diferentes catalizadores.

El Ejemplo 1 muestra ejemplificativamente la síntesis de los catalizadores, mientras que el Ejemplo 2 describe el desdoblamiento catalítico del sulfuro de dimetilo para dar el metilmercaptano.

Ejemplo 1:

Preparación de $M_2O-Al_2O_3$ (M = Li, Na, K, Rb, Cs)

49,66 g de $LiNO_3$ se disuelven en 300 ml de agua destilada. La solución se calentó a aproximadamente 60°C, de tal manera que la sal se hubiera disuelto completamente. A la solución se le añadieron mediando agitación 50 g de γ -óxido de aluminio. La solución se agitó a continuación durante aproximadamente 60 min. El catalizador se agitó a una temperatura de por lo menos 60°C, opcionalmente a una presión disminuida, durante tanto tiempo hasta que la cantidad completa del líquido hubiera sido absorbida en el soporte. El catalizador se secó durante una noche a aproximadamente 120°C en presencia de aire y a continuación se calcinó a 500°C durante 3 h en una corriente de aire.

Ejemplo 2

El desdoblamiento de DMS se investigó en un intervalo de temperaturas de 100-500°C y a una presión de 1,5 - 25 bares. La relación del sulfuro de hidrógeno al sulfuro de dimetilo (DMS) en el educto gaseoso se hizo variar dentro del intervalo de 1:1 - 25:1.

Antes del comienzo de la reacción, los catalizadores frescos (recientemente preparados) se sulfuraron primeramente en el reactor a 350°C durante 2,5 h en una corriente de sulfuro de hidrógeno. La Figura 2 muestra para $Rb_2O-Al_2O_3$ (esferalita) una comparación de las conversiones químicas del desdoblamiento de sulfuro de dimetilo en el metilmercaptano como una función de la temperatura mediando una clásica "alimentación por la cabeza" (en un reactor de lecho fijo con una zona del catalizador) y en "un modo de funcionamiento en dos zonas", es decir, que la corriente de H_2S se alimentó de una manera similar a la de un reactor de rejillas con una alimentación intermedia de H_2S delante de las dos zonas del catalizador. En ambos casos, la relación del H_2S total al DMS fue de 14:1. Las velocidades espaciales o respectivamente la cargas con gas fueron idénticas en ambos casos. La Figura 2 ilustra que en el aparato conforme al invento, en presencia de los catalizadores modificados con óxidos de metales alcalinos, que se reivindican en esta solicitud de patente, se pueden conseguir unos grados de desdoblamiento de

DMS manifiestamente más altos que en un convencional "modo de funcionamiento en una sola zona" p.ej. en un reactor convencional de lecho fijo.

5 La Figura 3 muestra la influencia positiva de la creciente basicidad de Lewis de los catalizadores en el aparato conforme al invento en un "modo de funcionamiento en dos zonas". Con unos catalizadores de $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ se alcanzaron p.ej., en unos "modos de funcionamiento tanto en una zona como en dos zonas", unos grados de conversión química del desdoblamiento que son manifiestamente más altos que con unos catalizadores que están constituidos sobre la base de $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$. La selectividad total para el metil-mercaptano es, en todos los casos, de 100 %, es decir que no se detectaron productos secundarios de ningún tipo. Se sintetizaron, entre otros, unos catalizadores de $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ con diferentes cargas con Cs_2O (5 - 10 % en peso). Tal como es evidente para un experto en la especialidad, mediante una modificación en lo que respecta a la fuente de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, una realización de la impregnación, un dispersamiento de los óxidos de metales alcalinos, una porosidad y una superficie específica según BET del soporte y una realización del acondicionamiento del catalizador o respectivamente una sulfuración, se pueden alcanzar unos grados de conversión química del desdoblamiento de DMS todavía más altos.

15 La rentabilidad del proceso global depende decisivamente de la selectividad de los productos para el metil-mercaptano, referida a la fuente de carbono empleada (p.ej. metanol). A partir de lo precedentemente mencionado se puede observar que ciertos sulfuros, tales como p.ej. el sulfuro de dimetilo, se pueden transformar con altos rendimientos en el metil-mercaptano, con lo que se aumenta la selectividad global de la preparación del metil-mercaptano. Una ventaja especial del invento consiste en que unos (poli-)sulfuros de dialquilo, que en caso contrario tienen de ser quemados como productos secundarios o ser evacuados a vertederos con grandes costos, se pueden aprovechar en una transformación técnicamente sencilla y barata como una materia prima para preparar el metil-mercaptano. Además, en el caso del procedimiento conforme al invento no se forman ningún sulfuro de carbono tóxico ni otros productos secundarios.

20 A partir de la mezcla gaseosa de productos, el metil-mercaptano formado es separado en común con el metil-mercaptano procedente de la primera etapa de procedimiento (p.ej. de la reacción de metanol con sulfuro de hidrógeno), tal como se explica en el documento DE 1768826 (documento de patente británica GB 1268842), en varias columnas de destilación y de lavado a unas temperaturas comprendidas entre 10 y 140°C.

30

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación continua de alquil-mercaptanos mediante una reacción de un educto gaseoso, que contiene sulfuros y/o polisulfuros de dialquilo, con un exceso por lo menos molar de sulfuro de hidrógeno, a una temperatura elevada, en la fase gaseosa, y
- 10 a) en presencia de un catalizador que está constituido sobre la base, o que se compone, de Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , alumosilicatos, zeolitas, bentonitas o unas tierras arcillosas, que contienen por lo menos 1 % en peso de un óxido de un metal alcalino,
- 15 b) en un reactor, que contiene por lo menos $n = 2$ zonas separadas del catalizador, realizándose que
- c) la parte predominante o la cantidad total de los mencionados sulfuros de dialquilo y/o polisulfuros de dialquilo se introduce en el reactor en la primera zona del catalizador en común con por lo menos una parte de la cantidad total del sulfuro de hidrógeno que se emplea, y
- 20 d) la cantidad restante del sulfuro de hidrógeno y de los sulfuros de dialquilo y/o polisulfuros de dialquilo, se introduce dosificadamente entre las zonas del catalizador,
- e) realizándose que en la mezcla gaseosa de eductos pueden estar contenidos también unos dialquil-éteres, que reaccionan con sulfuro de hidrógeno para dar unos alquil-mercaptanos y que por consiguiente aumentan la selectividad total del proceso.
- 25 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el educto gaseoso contiene adicionalmente unos dialquil-éteres.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la cantidad total de los sulfuros y/o polisulfuros de dialquilo se introduce en el reactor en la primera zona del catalizador en común con por lo menos la enésima (n) parte del sulfuro de hidrógeno empleado.
- 30 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, 2 o 3, en el que se emplean unos catalizadores, que se componen de un $\gamma-Al_2O_3$, que contiene por lo menos 1 % en peso de un óxido de metal alcalino.
- 35 5. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 4, en el que se emplean unos catalizadores, que contienen por lo menos 1 % en peso de un óxido de metal alcalino, que está escogido entre el conjunto que se compone de Cs o Rb.
- 40 6. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 5, en el que los catalizadores son modificados con unos compuestos de metales de transición.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que las zonas del catalizador del reactor están estructuradas como lechos fijos, haces de tubos o capas fluidizadas.
- 45 8. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 7, en el que se conectan unos detrás de otros varios de los reactores.
9. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 8, en el que la relación molar del sulfuro de hidrógeno a la cantidad total de sulfuros de dialquilo y de polisulfuros de dialquilo se sitúa en el intervalo de 3:1 hasta 25:1.
- 50 10. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 9, en el que se emplea un educto gaseoso que contiene sulfuros de dialquilo y/o polisulfuros de dialquilo, que resulta como un producto secundario en la preparación de un alquil-mercaptano.
- 55 11. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 10, caracterizado por que el educto gaseoso contiene por lo menos 0,1 % de hidrógeno.
- 60 12. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 11, caracterizado por que los catalizadores son sulfurados antes de su primer empleo durante por lo menos 1 h a una temperatura de por lo menos $100^\circ C$ en una corriente de sulfuro de hidrógeno.
13. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 11, caracterizado por que la reacción se efectúa a una temperatura de 100 a $600^\circ C$, de manera preferida de 300 a $430^\circ C$, y a una presión de 1,5 a 50 bares, de manera preferida de 8 a 40 bares.

Figura 1

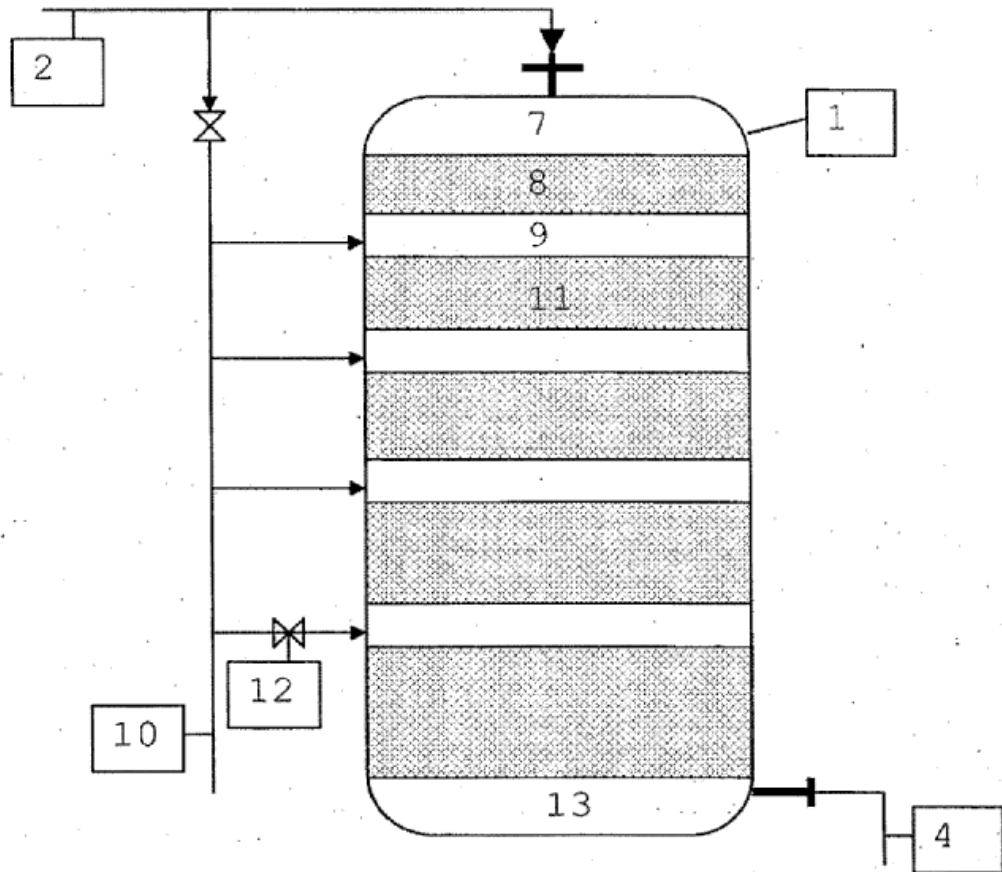


Figura 2

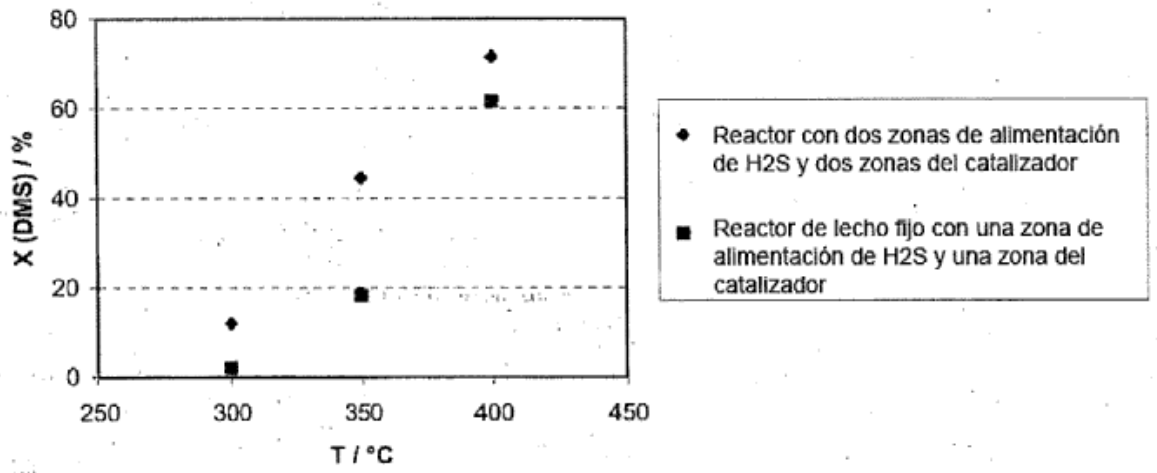


Figura 3

