

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 524 915**

51 Int. Cl.:

C07C 319/08 (2006.01)

B01J 23/30 (2006.01)

B01J 23/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.08.2004 E 04763738 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.10.2014 EP 1656343**

54 Título: **Catalizador para la síntesis de alquilmercaptano y procedimiento para su producción**

30 Prioridad:

23.08.2003 DE 10338887

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

15.12.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**REDLINGSHÖFER, HUBERT;
WECKBECKER, CHRISTOPH;
DÖRFLEIN, ANDREAS y
RÜCKRIEGEL, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 524 915 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

Catalizador para la síntesis de alquilmcaptano y procedimiento para su producción

5 La presente invención se refiere a un catalizador oxidico, con contenido en cesio y wolframio, para la síntesis de alquilmcaptanos a partir de alcanoles y sulfuro de hidrógeno, así como a un procedimiento para la producción de este catalizador.

10 Especialmente el alquilmcaptano es un producto intermedio industrialmente importante, por ejemplo para la síntesis de metionina, así como para la síntesis de dimetilsulfóxido y dimetilsulfona. Hoy en día se prepara predominantemente a partir de metanol y sulfuro de hidrógeno mediante reacción en un catalizador a base de óxido de aluminio. La síntesis del alquilmcaptano tiene lugar habitualmente en la fase gaseosa, a temperaturas entre 300 y 500°C y a presiones entre 1 y 25 bar.

15 La mezcla de reacción contiene, junto al alquilmcaptano formado, las sustancias de partida que no han reaccionado y productos secundarios tales como, por ejemplo, sulfuro de dimetilo y dimetiléter, así como los gases inertes en el sentido de la reacción tales como, por ejemplo, metano, monóxido de carbono, hidrógeno y nitrógeno. A partir de esta mezcla de reacción se separa el metilmcaptano formado.

20 Para la rentabilidad del procedimiento, se requiere una selectividad lo más elevada posible en el caso de la reacción catalítica de metanol y sulfuro de hidrógeno para formar metilmcaptano, con el fin de mantener lo más baja posible la complejidad en la separación del metilmcaptano formado de la mezcla de reacción. En este caso, particularmente el consumo de energía para enfriar la mezcla de reacción para la condensación del metilmcaptano representa un elevado factor de costes.

25 Para aumentar la actividad y selectividad, óxido de aluminio en calidad de soporte se mezcla habitualmente con wolframato de potasio o wolframato de cesio. En este caso, el wolframato se emplea habitualmente en cantidades de hasta 25% en peso, referido al peso total del catalizador. Una mejora de la actividad y selectividad se obtiene también mediante el aumento de la relación molar de sulfuro de hidrógeno a metanol. Habitualmente, se emplean relaciones molares entre 1 y 10.

30 Una elevada relación molar significa, no obstante, también un elevado exceso del sulfuro de hidrógeno en la mezcla de reacción y, por consiguiente, la necesidad de conducir en circuito grandes cantidades de gas. Para reducir el consumo de energía requerido para ello, la relación de sulfuro de hidrógeno a metanol debería, por lo tanto, desviarse sólo poco de 1.

35 El documento US 2.820.062 se refiere a un procedimiento para la preparación de tioles orgánicos, en el que se utiliza un catalizador a base de óxido de aluminio activo que está mezclado con wolframato de potasio en una cantidad de 1,5 a 15% en peso, referido al peso del catalizador. Con este catalizador se alcanzan buenas actividades y selectividades a temperaturas de reacción de 400°C y a relaciones molares de 2. Este documento de patente de EE.UU. cita diferentes posibilidades para la incorporación del wolframato de potasio en el óxido de aluminio. Así, deben poder aplicarse procedimientos de impregnación, co-precipitaciones y mezclas puras. A la producción propiamente dicha del catalizador se le concede poca importancia para la rentabilidad del procedimiento de síntesis de metilmcaptano.

45 En el documento EP 0 832 687 B1 se describen las ventajas de utilizar wolframato de cesio (Cs_2WO_4) en lugar de wolframato de potasio (K_2WO_4) como promotor. Así, mediante el empleo de wolframato de cesio se alcanza una actividad incrementada, simultáneamente con una buena selectividad.

50 Mediante el aumento de la concentración de wolframato de cesio hasta 40% en peso, la selectividad para metilmcaptano puede aumentarse hasta 92%, sin que se empeore de manera desproporcionada la actividad.

Según una opinión general, la mejora en la selectividad se alcanza con catalizadores en los que la relación metal alcalino/wolframio es 2:1 (A.V. Mashkina et al., React. Kinet. Catal. Lett., Vol. 36, Nº 1, 159-164 (1988)).

55 Bronces de wolframio de la fórmula general Cs_xWO_3 con una relación metal alcalino/wolframio baja, se describen las publicaciones científicas S. Laruelle et al., Journal of Solid State Chemistry 111, 172-177 (1994), T. Kudo, Solid State Ionics 72, 204-208 (1994) y Q. Zhong et al., Thin Solid Films 205, 85-88 (1991).

Misión de la presente invención es indicar un catalizador y un procedimiento para su producción que se distinga, en el caso de relaciones molares bajas de sulfuro de hidrógeno a metanol, por una actividad y selectividad mejoradas frente a los catalizadores conocidos y, por consiguiente, conduzca a una mejor rentabilidad del procedimiento.

5 Este problema se resuelve mediante la habilitación de un catalizador que contiene una composición oxídica, catalíticamente activa, a base de cesio y wolframio con una relación molar de cesio a wolframio $< 2:1$, en particular $< 2:1$ a $0,8:1$, preferiblemente $1,9:1$ a $1:1$, en particular $1,6:1$ a $1:1$, en donde la composición oxídica se puede describir con la fórmula Cs_xWO_y , en la que significan, $x: < 2$ a $0,8$ e $y: 3,4$ a < 4 .

10 El catalizador contiene esta composición en una cantidad de 15 a 45% en peso, en particular de 20 a 36% en peso, preferiblemente > 25 a 36% en peso. En el caso de un catalizador con envuelta, estas proporciones se refieren a la composición de la envuelta.

15 La composición a base de cesio y wolframio para la producción del catalizador en forma de un catalizador con soporte, puede ser directamente impregnada sobre un cuerpo de soporte. En el caso de la producción de catalizadores en forma de productos extrudidos o piezas prensadas, el soporte en forma de polvo se impregna o mezcla con la composición oxídica, y a continuación, se conforma la etapa intermedia obtenida. Si se produce un catalizador con envuelta, entonces el soporte en forma de polvo se impregna con la composición catalíticamente activa, y la mezcla resultante se aplica entonces sobre un núcleo de soporte inerte en forma de una envuelta.

Los materiales de soporte pueden cooperar en casos particulares también en la actividad catalítica.

25 La relación Cs/W asciende preferiblemente a $< 1,9:1$ a $1:1$. Con ello, los catalizadores de acuerdo con la invención contienen para la reacción de alcanoles con sulfuro de hidrógeno para formar a alquilmcaptanos una proporción de wolframio supra-estequiométrica en comparación con el catalizador impregnado con wolframato de cesio (Cs_2WO_4) del estado conocido de la técnica.

30 Se demuestra que esta elevada proporción del óxido de aluminio preferiblemente empleada en comparación con el wolframato de metales alcalinotérreos o alcalinos estequiométrico, utilizado exclusivamente en el estado conocido de la técnica, confiere al catalizador una actividad mejorada con una selectividad simultáneamente mejorada. Mientras que el aumento de la concentración de wolframato de cesio (Cs_2WO_4) determina en el catalizador únicamente un aumento de la selectividad con una actividad simultáneamente menor, en el caso de un aumento exclusivo del contenido en wolframio y un contenido invariable de cesio muestra, de manera inesperada, un aumento adicional de la selectividad con una actividad simultáneamente incrementada.

35 Conforme a la invención, en el caso de cargas muy elevadas con el promotor se puede alcanzar una selectividad extraordinaria, sin que disminuya la actividad del catalizador, tal como se conoce por el estado de la técnica. Además, se encontró que a través de la relación metal alcalino-wolframio se puede ajustar de manera preestablecida la actividad y selectividad del catalizador. El catalizador se emplea en forma de un catalizador con soporte, en el que la superficie es impregnada con la sustancia catalíticamente activa, o de un catalizador con envuelta, en el que un núcleo es rodeado con una mezcla a base de sustancia catalíticamente activa y material de soporte. Además, pueden utilizarse productos extrudidos o piezas prensadas en los que la sustancia catalíticamente activa se mezcla con el material de soporte en forma de polvo antes de la conformación o bien dicha sustancia se impregna con el mismo (catalizador total).

40 Como materiales de soporte para este catalizador se emplean los compuestos inorgánicos oxídicos conocidos tales como, por ejemplo, SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 y, preferiblemente, el denominado óxido de aluminio activo. Este material presenta superficies específicas elevadas entre aproximadamente 10 y 400 m^2/g y se compone principalmente de óxidos de la serie de transición de las fases cristalográficas del óxido de aluminio (véase, por ejemplo, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry de 1985, Vol. A1, páginas 561-562). A estos óxidos de transición pertenecen óxido de aluminio γ , δ , η , κ , χ y θ . Todas estas fases cristalográficas se transforman, en el caso del calentamiento del óxido de aluminio hasta temperaturas superiores a $1100^\circ C$, en el óxido de aluminio α térmicamente estable. Óxido de aluminio activo es ofrecido en el comercio para aplicaciones catalíticas en diversas calidades y formas de suministro.

45 Particularmente adecuados para la producción de catalizadores con soporte son cuerpos moldeados a base de óxido de aluminio granulado o moldeado por extrusión con diámetros de los granos de 1 a 5 mm , una superficie

específica de 180 a 400 m²/g, un volumen total de poros entre 0,3 y 1,2 ml/g, así como una densidad aparente de 300 a 900 g/l. Para los fines de la invención, se utiliza preferiblemente óxido de aluminio con una superficie específica mayor que 200 m²/g, dado que la actividad catalítica del catalizador acabado aumenta ligeramente con la superficie creciente del óxido de aluminio. Este material se emplea preferiblemente en forma de polvo para la producción de los catalizadores con envuelta, productos extrudidos o piezas prensadas.

La disolución acuosa de impregnación para la aplicación del promotor puede prepararse de manera sencilla a partir de compuestos de Cs y wolframio solubles en agua, en particular ácido wolfrámico (H₂WO₄) e hidróxido de cesio (Cs(OH)·H₂O). Para ello, p. ej., ácido wolfrámico se suspende en agua y se disuelve bajo la adición de una base y calentamiento. El hidróxido de cesio u otra sal de cesio se disuelve asimismo en agua y se reúne con la disolución del ácido wolfrámico (disolución del promotor). Preferiblemente, se emplean sales de cesio cuyos aniones se pueden expulsar sin dejar residuos mediante tratamiento térmico tales como, p. ej., nitratos, formiatos, oxalatos, acetatos o carbonatos. Para la estabilización de esta disolución, con un pH de 8 a 14 se adecuan bases inorgánicas y también orgánicas.

Preferiblemente, se emplean aquellas bases que se pueden expulsar sin dejar residuos mediante un subsiguiente tratamiento térmico del catalizador obtenido después de la impregnación. A estas bases pertenecen, preferiblemente, hidróxido de amonio y bases orgánicas, en particular aminas. Frente al estado conocido de la técnica, la relación molar de Cs y W en la preparación de la disolución acuosa de impregnación se elige de manera que, a diferencia de wolframato de cesio (Cs₂WO₄) con una relación Cs-W de 2 a 1, está presente una mayor proporción de wolframio, es decir, una relación de Cs a W menor que 2 a 1, en particular < 1,9:1 a 0,8:1. Esto conduce, en comparación a los catalizadores conocidos, a una actividad y selectividad claramente incrementadas de los catalizadores de acuerdo con la invención, en particular a relaciones menores de sulfuro de hidrógeno y metanol en el gas de reacción.

Para la aplicación de la disolución de promotor pueden emplearse diferentes técnicas de impregnación tales como la impregnación por inmersión, impregnación por pulverización, impregnación en vacío y la impregnación del volumen de poros, pudiendo tener lugar la impregnación también varias veces. En el caso de cuerpos moldeados, el procedimiento de impregnación elegido debe posibilitar aplicar la cantidad de carga deseada del promotor con una buena uniformidad por toda la sección transversal.

Preferiblemente, la disolución de promotor se aplica sobre los cuerpos moldeados mediante impregnación por pulverización o en vacío, en una o en dos etapas. En el caso de la impregnación por pulverización, la disolución de impregnación acuosa se pulveriza sobre los cuerpos de soporte. En el caso de la impregnación en vacío, en un recipiente cargado con los cuerpos moldeados se genera una depresión por medio de una bomba de vacío. Mediante la apertura de una unión de manguera a la disolución de impregnación acuosa, la disolución es aspirada al recipiente hasta que toda la carga de los cuerpos moldeados se haya cubierto con la disolución. Después de un tiempo de impregnación de 0,2 a 2 horas, se evacua o vierte la disolución recogida por el material.

Mediante el secado previo durante un tiempo de 1 a 10 horas a la temperatura ambiente, se puede compensar ampliamente la caída inicial de la concentración a través de la sección transversal de los cuerpos moldeados. Por consiguiente, se mejora la uniformidad de la impregnación a través de la sección transversal de las partículas de catalizador. Preferiblemente, las etapas previas de catalizador, así obtenidas, se secan durante un tiempo de 1 a 10 horas a 100 hasta 200, preferiblemente a 100 hasta 140°C para eliminar la humedad residual. Después tiene lugar, durante un tiempo de 1 a 20, preferiblemente de 1 a 5 horas, una calcinación a 300 hasta 600, preferiblemente a 420 hasta 480°C. Con ello el promotor es fijado sobre el óxido de aluminio y la base de la disolución de impregnación se descompone y expulsa. Opcionalmente, la carga de los cuerpos de soporte de los precursores de catalizador puede ser recorrida por una corriente gaseosa en el caso del secado previa, secado y calcinación, lo cual mejora la evacuación de la humedad residual y de los gases de descomposición.

Otro objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la producción de un catalizador óxidico, con contenido en compuestos de cesio y wolframio, en el que se llevan a cabo las siguientes etapas de procedimiento:

- a) impregnación de los cuerpos de soporte o del material de soporte con una disolución acuosa que contiene un compuesto de cesio y wolframio soluble en una relación molar Cs/W de 0,8:1 a < 2:1,
- b) secado previo de los cuerpos moldeados impregnados obtenidos o del material de soporte finamente

dividido (precursor de catalizador) a temperatura ambiente,

c) eventualmente, secado a 100 hasta 200°C para eliminar la humedad residual,

5 d) subsiguiente calcinación durante un tiempo de 1 a 20 horas a temperaturas de 300 a 600°C y

e) obtención del catalizador con soporte o del material de soporte finamente dividido impregnado con un contenido de 15 a 45% en peso, preferiblemente de 20 a 36% en peso de un promotor de la composición general Cs_xWO_y , en la que significan

10 x: 0,8 a < 2
y: 3,4 a < 4,

en donde, a continuación

15 f) el material de soporte impregnado, finamente dividido, se suspende bajo la adición de coadyuvantes conocidos y se aplica o extrude y comprime sobre un núcleo de soporte inerte.

La impregnación de los cuerpos moldeados puede tener lugar también en varias etapas, en particular en dos etapas.

20 En una forma de realización preferida, la disolución empleada entonces en la primera etapa contiene de uno a dos tercios de la cantidad total prevista de compuestos de cesio y wolframio.

Si se procede en varias etapas, pero al menos en dos etapas, eventualmente no se calcina el precursor obtenido en la primera etapa.

25 Por lo demás, en la segunda etapa el programa de impregnación, secado y calcinación discurre como para el procedimiento de una etapa.

30 Esta impregnación en varias etapas es ante todo conveniente cuando se desean cargas elevadas y/o la solubilidad limitada de la mezcla de promotores no posibilita la carga en una etapa.

35 Existe también la posibilidad de rociar varias veces con la disolución de impregnación los cuerpos de soporte durante el proceso de impregnación (etapa a de la reivindicación 11) y, entre estas etapas de tratamiento, eliminar en cada caso partes de la humedad residual a una temperatura de hasta 120°C, antes de pasar a la etapa b.

40 En el caso de la producción del catalizador con envuelta, el polvo a aplicar como envuelta se puede calcinar antes o después del revestimiento. Por ejemplo, este tipo de catalizador se puede producir conforme al documento EP-B-0 068 193. También en el caso de la producción de los productos extrudidos o de las piezas prensadas, la calcinación puede tener lugar antes y/o después de la conformación.

Para los siguientes ejemplos se emplearon los distintos tipos de óxido de aluminio adquiribles en el comercio listados en la Tabla 1.

Tabla 1

45 Propiedades del óxido de aluminio utilizado

	Óxido de aluminio I	Óxido de aluminio II
Fabricante	Rhodia	Alcoa
Tipo	Spheralite 501A	LD 350
Superficie específica [m ² /g]	310	350
Densidad aparente [kg/m ³]	690 – 790	590 – 660
Absorción de agua [ml/g]	0,50	0,58
Diámetro del grano [mm]	2- 5	1,2 – 2,4

Pérdida por calcinación hasta 850°C [% en peso]	4,5	5,6
---	-----	-----

Ejemplos

Ejemplo Comparativo 1

5 150 g de óxido de aluminio I se impregnaron con wolframato de cesio ($Cs_{2,0}WO_4$) al 21,0% en peso con ayuda de la impregnación en vacío. Para ello, se procedió particularmente como sigue:

10 Para la preparación de la disolución de impregnación se suspendieron 55,7 g de ácido wolfrámico y 44,5 g de agua y se disolvieron mediante la adición de 111,4 g de disolución amoniacal al 25% y calentamiento hasta 50°C. 74,6 g de $Cs(OH) \cdot H_2O$ se disolvieron en 37,3 g de agua y se mezclaron con la primera disolución. La disolución se agitó a continuación durante 48 horas en un vaso de precipitados cerrado. Después de ello, la disolución se completó con 25 g de agua hasta un volumen de 234 ml.

15 El óxido de aluminio se dispuso en un recipiente de vidrio en el cual se hizo un vacío a 150 mbar. Mediante la apertura de una llave, la disolución de impregnación se aspiró en el recipiente de vidrio en el que se había hecho el vacío hasta que toda la carga de los cuerpos moldeados se había cubierto con la disolución. Después de un tiempo de espera de 15 minutos y de la ventilación del recipiente de vidrio, la disolución no absorbida por el óxido de aluminio fluyó de nuevo al vaso de precipitados. En este caso, del óxido de aluminio se recogieron 79 ml de disolución de impregnación.

20 El granulado se secó durante un tiempo de 1 hora a la temperatura ambiente en la corriente de aire y, a continuación, a 120°C durante 3 horas para eliminar la humedad residual. Después, el granulado se calcinó durante 3 horas a 455°C.

25 Ejemplo Comparativo 2

Se repitió el Ejemplo Comparativo 1, con una carga al 26,3% del óxido de aluminio con wolframato de cesio ($Cs_{2,0}WO_4$).

30 Ejemplo 1

150 g de óxido de aluminio I se impregnaron con promotor al 23,4% en peso ($Cs_{1,6}WO_y$) con ayuda de la impregnación en vacío.

35 Para ello, se suspendieron 71,9 g de ácido wolfrámico en 44,5 g de agua y se disolvieron mediante la adición de 111,4 g de disolución amoniacal al 25% y calentamiento hasta 50°C. 76,9 g de $Cs(OH) \cdot H_2O$ se disolvieron en 37,3 g de agua y se mezclaron con la primera disolución. La disolución se agitó a continuación durante 48 horas en un vaso de precipitados cerrado. Después de ello, la disolución se completó con 19 g de agua hasta un volumen de 234 ml.

La impregnación, secado y calcinación se realizaron como en los ejemplos precedentes.

45 Ejemplo 2

150 g de óxido de aluminio I se impregnaron con promotor al 25,8% en peso ($Cs_{1,3}WO_y$) con ayuda de la impregnación en vacío.

50 Para ello, se disolvieron 88,9 g de ácido wolfrámico en 44,5 g de agua y 177,7 g de disolución amoniacal al 25%. A continuación, se añadieron 79,3 g de $Cs(OH) \cdot H_2O$ y la disolución se calentó hasta 50°C. La disolución se agitó a continuación durante 67 horas en un vaso de precipitados cerrado. Después de ello, la disolución se completó con 5 g de agua hasta un volumen de 234 ml.

55 La impregnación, secado y calcinación se realizaron como en los ejemplos precedentes.

Ejemplo 3

150 g de óxido de aluminio I se impregnaron, en una impregnación en dos etapas, con en total promotor ($\text{Cs}_{1,0}\text{WO}_y$) al 30,5% en peso con ayuda de la impregnación en vacío. Se procedió particularmente como sigue:

5 63,3 g de ácido wolfrámico se suspendieron en 50,7 g de agua y se disolvió mediante la adición de 126,5 g de disolución amoniacal al 25% y calentamiento hasta 50°C. 42,4 g de $\text{Cs}(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$ se disolvieron en 21,2 g de agua y se mezclaron con la primera disolución. La disolución se agitó a continuación durante 66 horas en un vaso de precipitados cerrado. Después de ello, la disolución se completó con 40 g de agua hasta un volumen de 234 ml. El
 10 óxido de aluminio se dispuso en un recipiente de vidrio en el cual se hizo un vacío a 150 mbar. Mediante la apertura de una llave, la disolución de impregnación se aspiró hasta que toda la carga de los cuerpos moldeados se había cubierto con la disolución. Después de un tiempo de espera de 15 minutos y de la ventilación del recipiente de vidrio, la disolución no absorbida por el óxido de aluminio fluyó de nuevo al vaso de precipitados. En este caso, del óxido de aluminio se recogieron 76 ml de disolución de impregnación. A continuación, el granulado se secó durante una 1 hora a la temperatura ambiente y durante 3 horas a 120°C, así como se calcinó durante 3
 15 horas a 455°C. Mediante este tratamiento sobre las partículas de catalizador se había depositado promotor al 18,7% en peso.

20 Para llevar a cabo la segunda impregnación, se preparó una disolución de impregnación igual que en la primera etapa y se aplicó de igual manera mediante impregnación en vacío sobre el catalizador ya cargado de la primera etapa. Después, siguió de nuevo un secado durante 1 hora a la temperatura ambiente, seguido de un secado durante 3 horas a 120°C. A continuación, las partículas de catalizador se calcinaron al aire durante 4 horas a 455°C.

Ejemplo 4

Se repitió el Ejemplo 3, con una carga al 31,4% del óxido de aluminio con wolframato de cesio ($\text{Cs}_{1,4}\text{WO}_y$).

Ejemplo 5

Se repitió el Ejemplo 3, con una carga al 34,5% del óxido de aluminio con wolframato de cesio ($\text{Cs}_{1,6}\text{WO}_y$).

Ejemplo 6

35 Se repitió el Ejemplo 3, con una carga al 33,2% del óxido de aluminio con wolframato de cesio ($\text{Cs}_{1,4}\text{WO}_y$). En lugar del óxido de aluminio I se empleó, sin embargo, el óxido de aluminio II.

Ejemplo 7

40 300 g de óxido de aluminio I se impregnaron con en total promotor ($\text{Cs}_{1,4}\text{WO}_y$) al 35,3% mediante impregnación por pulverización.

Para la preparación de la disolución de impregnación se suspendieron 95,1 g de ácido wolfrámico en 76,0 g de agua y se disolvió mediante la adición de 190,1 g de disolución amoniacal al 25% y calentamiento hasta 50°C.
 45 90,2 g de $\text{CsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ se disolvieron en 45,1 g de agua y se mezclaron con la primera disolución. La disolución se agitó a continuación durante 48 horas en un vaso de precipitados cerrado. El granulado hecho circular en una caldera de grageado se pulverizó con la disolución de impregnación. Dado que el granulado, en virtud de la absorción limitada de agua, no pudo absorber todo el volumen de líquido de la disolución de impregnación, entre la pulverización con la impregnación el granulado se calentó hasta 110°C varias veces con un secador de pelo con el
 50 fin de eliminar partes de la humedad residual.

El granulado se secó durante un tiempo de 1 hora al aire y, a continuación, a 120°C durante 3 horas para eliminar la humedad residual. Después, el granulado se calcinó durante 3 horas a 455°C.

Ejemplo 8

150 g de óxido de aluminio I se impregnaron con promotor al 31,1% en peso ($\text{Cs}_{1,4}\text{WO}_y$) con ayuda de la impregnación en vacío.

5 Para ello, se suspendieron 123,0 g de ácido wolfrámico en 230,0 g de disolución amoniacal al 25%, así como se añadieron 116,2 g de $\text{CsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Inmediatamente después del calentamiento hasta 50°C, la disolución de impregnación, todavía caliente, se aplicó sobre el óxido de aluminio mediante impregnación en vacío tal como se describe en el Ejemplo Comparativo 1.

La impregnación, secado y calcinación se realizaron como en los ejemplos precedentes.

10 Ejemplo de aplicación

Los catalizadores se sometieron a ensayo en relación con sus datos de rendimiento en la síntesis de metilmercaptano a partir de sulfuro de hidrógeno y metanol.

15 La síntesis se llevó a cabo en un tubo de acero fino de 18 mm de diámetro interior y una longitud de 500 mm. La carga del catalizador de en cada caso 76 ml se fijó por ambos lados en el tubo de reacción mediante cargas inertes a base de esferas de vidrio. El tubo de reacción se calentó a través de una doble envolvente con un aceite térmico hasta la temperatura de reacción de aproximadamente 320°C.

Las condiciones de ensayo se pueden deducir de la siguiente lista:

20	GHSV:	1300 h ⁻¹ (referido a las condiciones normales)
	LHSV:	0,84 h ⁻¹ (referido a MeOH líquido)
	temperatura de reacción:	320°C
	relación másica H ₂ S/MeOH:	1,9
25	presión:	9 bar

La mezcla de reacción con los productos metilmercaptano, sulfuro de dimetilo y dimetiléter y con las sustancias de partida que no habían reaccionado metanol y sulfuro de hidrógeno se analizó mediante cromatografía de gases en línea.

30 Los resultados de la medición se pueden deducir de la Tabla 2. Tal como muestran los resultados, el aumento de la carga de wolframato de cesio ($\text{Cs}_{2,0}\text{WO}_4$) mejora la selectividad, pero con ello empeoran la actividad y el rendimiento (Ejemplos Comparativos 1 y 2).

35 Si en el catalizador se aumenta la proporción de wolframato en relación con la proporción de cesio, entonces se puede reconocer un claro aumento de la actividad con una selectividad simultáneamente mejorada. Esto conduce, en comparación con el estado conocido de la técnica, a un aumento del rendimiento de hasta 13%. La selectividad puede aumentarse mediante el incremento del contenido en wolframio y mediante el aumento de la carga total a más de 30% en peso hasta ~ 97%, aumentando la conversión de metanol. Esto conduce en el caso de la síntesis a gran a escala de metilmercaptano también a considerables ahorros de costes en la separación del producto de reacción del metanol y de subproductos que no han reaccionado.

40

Tabla 2 – Resultados de los ensayos

Catalizador	Óxido de aluminio	Relación molar Cs:W	Carga [% en peso]	Conversión de metanol [%]	Selectividad [%]	Rendimiento [%]
VB1	I	2:1	21,0	82,4	93,3	76,9
VB2	I	2:1	26,3	79,5	94,7	75,2
B1	I	1,6:1	23,4	85,0	94,9	80,7
B2	I	1,3:1	25,8	90,1	94,9	85,5
B3 ^{*)}	I	1,0:1	30,5	97,6	92,0	89,8
B4 ^{*)}	I	1,4:1	31,4	89,1	96,1	85,6
B5 ^{*)}	I	1,6:1	34,5	85,1	97,0	82,5
B6 ^{*)}	II	1,6:1	33,2	91,6	96,9	88,8
B7 ^{*)}	I	1,4:1	35,5	85,9	95,9	82,4
B8	I	1,4:1	31,1	88,6	96,2	85,2

VB1: Catalizador según el Ejemplo Comparativo 1

*) Impregnación en varias etapas

REIVINDICACIONES

1. Catalizador, que contiene una composición oxídica de la fórmula general Cs_xWO_y , en la que significan
- 5
 $x: 0,8 \text{ a } < 2$ e
 $y: 3,4 \text{ a } < 4$.
2. Catalizador según la reivindicación 1, que se compone de un catalizador con envuelta, en el que un núcleo de soporte está envuelto con la composición catalíticamente activa o con un material de soporte impregnado con esta composición.
- 10
3. Catalizador según la reivindicación 1, que se compone de un catalizador total, en el que la composición catalíticamente activa está presente sobre el material de soporte.
- 15
4. Catalizador según la reivindicación 1, que se compone de un cuerpo de soporte, cuya superficie está impregnada con una composición oxídica catalíticamente activa a base de cesio y wolframio, con una relación molar de cesio a wolframio de 0,8:1 a < 2:1.
- 20
5. Catalizador según la reivindicación 4, caracterizado por que la relación de cesio a wolframio asciende a 1,9:1 hasta 1:1.
6. Catalizador según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que contiene la composición oxídica en una cantidad de 15 a 45% en peso, preferiblemente de 20 a 36% en peso.
- 25
7. Catalizador según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el cuerpo de soporte o el material de soporte se compone de un compuesto inorgánico oxídico.
8. Catalizador según la reivindicación 7, caracterizado por que el cuerpo de soporte o el material de soporte se compone de óxido de aluminio (Al_2O_3).
- 30
9. Catalizador según la reivindicación 8, caracterizado por que el cuerpo de soporte tiene una superficie específica de 180 a 400 m^2/g (BET) y un volumen total de poros de 0,3 a 1,2 ml/g .
- 35
10. Procedimiento para la producción de un catalizador según la reivindicación 1, en el que se llevan a cabo las siguientes etapas de procedimiento:
- a) impregnación de los cuerpos de soporte o del material de soporte con una disolución acuosa que contiene un compuesto de cesio y wolframio soluble en una relación molar Cs/W de 0,8:1 a < 2:1,
- 40 b) secado previo de los cuerpos moldeados impregnados obtenidos o del material de soporte finamente dividido (precursor de catalizador) a temperatura ambiente,
- c) eventualmente, secado a 100 hasta 200°C para eliminar la humedad residual,
- 45 d) subsiguiente calcinación durante un tiempo de 1 a 20 horas a temperaturas de 300 a 600°C y
- e) obtención del catalizador con soporte o del material de soporte finamente dividido impregnado con un contenido de 15 a 45% en peso, preferiblemente de 20 a 36% en peso de un promotor de la composición general Cs_xWO_y ,
 en donde,
 a continuación
- 50
- f) el material de soporte impregnado, finamente dividido, se suspende bajo la adición de coadyuvantes conocidos y se aplica o extrude y comprime sobre un núcleo de soporte inerte.
- 55
11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que se repiten al menos una vez las etapas a hasta c y eventualmente d.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por que en el caso de la impregnación durante varias veces la disolución de impregnación primero empleada contiene de uno a dos tercios de la cantidad total prevista de cesio y wolframio.
- 5 13. Procedimiento según las reivindicaciones 11 y 12, caracterizado por que los cuerpos de soporte o el material de soporte se pulverizan varias veces con la disolución de impregnación, y entre estas etapas de tratamiento se eliminan partes de la humedad residual a una temperatura de hasta 120°C, antes de pasar a la etapa de tratamiento b).
- 10 14. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que después de la aplicación del material de soporte impregnado sobre el núcleo, el catalizador se regula en temperatura después de la extrusión o compresión.
15. Procedimiento para la preparación de alquilmercaptanos mediante reacción de alcoholes y sulfuro de hidrógeno en presencia del catalizador según las reivindicaciones 1 a 9.
- 15 16. Procedimiento según la reivindicación 15, para la preparación de metilmercaptano mediante reacción de alcohol metílico y sulfuro de hidrógeno.