(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 555 516**

(51) Int. CI.:

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: **13.06.2007 E 07765403 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.09.2015 EP 2041080**

(54) Título: **Procedimiento para la preparación de alquil-mercaptanos en un reactor de lecho sólido con múltiples zonas**

(30) Prioridad:

13.07.2006 DE 102006032635

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.01.2016

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

REDLINGSHÖFER, HUBERT y
WECKBECKER, CHRISTOPH

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de alquil-mercaptanos en un reactor de lecho sólido con múltiples zonas

El invento se refiere a un procedimiento para la preparación de unos alquil-mercaptanos mediante una reacción catalítica en fase gaseosa de unos alcanoles y del sulfuro de hidrógeno en presencia de unos wolframatos de metales alcalinos, llevándose a cabo la reacción en por lo menos dos zonas de reacción consecutivas, que contienen unos catalizadores con unas actividades y selectividades diversas.

Entre los alquil-mercaptanos, en particular el metil-mercaptano es un producto intermedio importante industrialmente, por ejemplo para la síntesis de metionina así como para la síntesis de dimetil-sulfóxido y dimetil-sulfona. Hoy en día éste se prepara predominantemente a partir del metanol y del sulfuro de hidrógeno mediante una reacción en presencia de un catalizador que está constituido a base de óxido de aluminio. La síntesis del metil-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 de reacción contiene, junto al metil-mercaptano formado, las sustancias de partida que no han reaccionado y unos productos secundarios, tales como por ejemplo el sulfuro de dimetilo y el dimetil-éter así como unos gases, tales como por ejemplo metano, monóxido de carbono, hidrógeno y nitrógeno. A partir de esta mezcla de reacción se separa el metil-mercaptano formado.

Para la rentabilidad del procedimiento se solicita un rendimiento lo más alto que sea posible en el caso de la reacción catalítica del metanol y del sulfuro de hidrógeno para formar el metil-mercaptano, con el fin de mantener lo más pequeño que sea posible el gasto en el caso de la separación del metil-mercaptano formado a partir de la mezcla de reacción. En el presente caso, en particular el gasto de la energía para el enfriamiento de la mezcla de reacción con el fin de realizar la condensación del metil-mercaptano constituye un gran factor de costos.

Con el fin de aumentar la actividad y la selectividad, el óxido de aluminio se mezcla como soporte usualmente con el wolframato de potasio o el wolframato de cesio. En este contexto el wolframato se emplea habitualmente en unas proporciones hasta de 25 % en peso, referidas al peso total del catalizador. Se obtiene también una mejoría de la actividad y de la selectividad mediante una elevación de la relación molar del sulfuro de hidrógeno al metanol. Usualmente se usan unas relaciones molares comprendidas entre 1 y 10.

Una alta relación molar significa no obstante también un alto exceso del sulfuro de hidrógeno en la mezcla de reacción y por consiguiente la necesidad de conducir en circuito cerrado grandes cantidades de gases. Con el fin de disminuir el gasto de energía que se necesita para esto, por lo tanto, la relación del sulfuro de hidrógeno al metanol debería desviarse solamente poco de 1.

En el documento de patente europea EP 0 832 687 B1 se describen las ventajas de la utilización del wolframato de cesio (Cs_2WO_4) en lugar del wolframato de potasio (K_2WO_4) como promotor. Así, por medio del empleo del wolframato de cesio se puede conseguir una actividad aumentada al mismo tiempo que una buena selectividad.

Mediante elevación de la concentración del wolframato de cesio hasta un 40 % en peso se puede aumentar la selectividad para el metil-mercaptano hasta un 92 % sin que se empeore desproporcionadamente la actividad.

De acuerdo con la opinión general, la mejor selectividad se consigue con unos catalizadores en los que la relación del metal alcalino al wolframio es igual a 2:1 (A.V. Mashkina y colaboradores, React. Kinet. Catal. Lett., volumen 36, nº 1, 159-164 (1988).

Estas investigaciones no toman en cuenta que las relaciones de concentraciones de los reaccionantes y de los productos. pero también las temperaturas en el reactor se diferencian grandemente en el transcurso de la reacción.

Una misión del presente invento es poner a disposición a disposición un procedimiento que se distinga por un rendimiento mejorado en comparación con los procedimientos conocidos y por consiguiente conduzca a una rentabilidad más alta.

Es objeto del invento un procedimiento para la preparación de unos alquil-mercaptanos, en particular del metil-mercaptano, por medio de una reacción catalítica en fase gaseosa de unos alcanoles, en particular del metanol y del sulfuro de hidrógeno, en presencia de un wolframato de metal alcalino sólido, efectuándose la conversión química de los reaccionantes en por lo menos dos zonas de reacción consecutivas,, que contienen diferentes catalizadores con unas actividades adaptadas a las relaciones de concentración de los reaccionantes en estas zonas en lo que se refiere a la formación de los mercaptanos, siendo la actividad del catalizador empleado en la primera zona de reacción más baja, referida a la formación de los alquil-mercaptanos, que la del catalizador empleado en la segunda u otras zona(s) de reacción.

Mediante este escalonamiento se toma en consideración el hecho de que la concentración de los eductos disminuye durante la circulación a través de las zonas de reacción, mientras que al mismo tiempo aumenta la concentración del producto diana. Por lo demás, se toma en consideración el hecho de que, en el caso de la reacción fuertemente exotérmica que aquí se presenta, se puede ajustar una considerable temperatura excesiva sobre todo en la primera parte del lecho de reacción, puesto que allí las concentraciones de los eductos (productos de partida) son las más altas.

La organización de unas zonas de reacción con actividades diversas hace posible también el aumento de la carga para las instalaciones o respectivamente del rendimiento de espacio y tiempo, puesto que, por medio de la conversión química incompleta en presencia del catalizador menos activo en la primera zona, allí se genera una exotermia más pequeña (una máxima temperatura excesiva en el lecho sólido)..La cantidad de calor que se libera se distribuye conforme al invento de una manera más uniforme a lo largo del reactor. Esto hace posible a su vez una elevación de la corriente de eductos, que está limitada por una exotermia admisible máxima.

Estas ventajas se basan en la medida técnica conforme al invento de utilizar unos catalizadores con diferentes actividades, selectividades. o también con diversa capacidad de carga térmica, en las diversas zonas. En la segunda u otras subsiguientes zona(s) de reacción se emplea de manera preferida un catalizador con una actividad para la formación de alquil-mercaptanos más alta que en la primera zona de reacción, lo que es apropiado, también, en el caso de la pequeña concentración de los reaccionantes en el segundo espacio de reacción, para acelerar y completar la formación de alquil-mercaptanos. Al mismo tiempo él de manera preferida no cataliza o sólo cataliza insignificantemente (con una selectividad de preferiblemente ≤ 1 %) la formación de productos secundarios a partir del alquil-mercaptano que allí está presente en un exceso en comparación con los eductos, p.ej. para formar el sulfuró de dimetilo o disulfuro de dimetilo.

En una forma de realización del procedimiento conforme al invento, por lo tanto, el catalizador de la segunda zona cataliza la conversión química del resultante alquil-mercaptano en unos productos secundarios con una selectividad de ≤ 1 %.

En la primera zona de reacción, por el contrario, se emplea de manera preferida un catalizador que no cataliza o sólo cataliza insignificante (con una selectividad de preferiblemente ≤ 1 %) la conversión química de unos alcanoles y del sulfuro de hidrógeno en unas reacciones que transcurren paralelamente p.ej. para formar el dimetil-éter. Estos catalizadores son preferiblemente menos activos en lo que se refiere a la formación de mercaptanos que los catalizadores de la segunda zona de reacción. Por lo demás, los catalizadores para la primera zona de reacción tienen preferiblemente más capacidad de carga térmica y suministran, también en el caso de unas altas temperaturas, un alquil-mercaptano con una buena selectividad.

En una forma de realización del procedimiento conforme al invento, por lo tanto, el catalizador en la primera zona cataliza la reacción de los alcanoles y del sulfuro de hidrógeno para formar productos secundarios con una selectividad de ≤ 1 %.

Entre las zonas de reacción no se efectúa ninguna alimentación de reaccionantes. Las actividades y selectividades de los catalizadores que se han de emplear son fáciles de determinar mediante unos ensayos normalizados. La actividad se puede indicar en moles de mercaptano / (m^3 del espacio de reacción * h) o en % de conversión del alcanol. La actividad del catalizador es, en la segunda zona de reacción en las mismas condiciones de ensayo normalizadas,, más alta en por lo menos 1 % que las empleadas en la primera zona de reacción, en particular más alta en 10 a 50 %.

De manera preferida, las zonas de reacción están en forma de cargas a granel en lecho sólido, que están unidas directamente unas con otras. La unión conforme al invento de zonas de reacción es independiente de la forma de ejecución del reactor. Así, en todos los reactores de lecho sólido técnicos se pueden implementar múltiples zonas de reacción. Por ejemplo, en un reactor tubular vertical resultarían unas zonas de reacción diferentes en la dirección de la circulación mediante un llenado del tubo con diferentes catalizadores a distintas alturas. Las zonas de reacción pueden ser optimizadas adicionalmente mediante diversas geometrías o mediante circuitos separados de calentamiento o enfriamiento de medios portadores de calor.

La longitud, el diámetro y el volumen de las zonas de reacción individuales depende de la actividad de los catalizadores empleados.

En la 1ª zona se emplea de manera preferida un catalizador con una actividad en el caso de la formación de un mercaptano, que es más pequeña que la empleada en el o los siguientes tramos.

De esta manera, en el caso de la presente reacción exotérmica, se impiden unos sobrecalentamientos locales muy altos en el 1º tramo, mientras que la actividad más alta para la formación de mercaptanos conduce en el segundo

tramo a un grado de conversión casi completo de los reaccionantes que todavía no hayan reaccionado. Para el metanol se midió de acuerdo con el invento un grado de conversión de 99 %.

El cambio a un catalizador con una actividad más alta tiene lugar por lo general después de una conversión química de 30 a 95 % en moles, de manera preferida de 50 a 90, en particular de 60 a 90 %, del alcohol para formar un alquil-mercaptano.

En una forma de realización del procedimiento conforme al invento, por lo tanto, el cambio a un catalizador con una actividad más alta en comparación con la empleada en la primera zona de reacción para la formación de mercaptanos, se efectúa después de la conversión química de un 30 a 95 % del alcohol empleado en la primera zona de reacción.

Como catalizadores sirven en particular unos wolframatos de metales alcalinos que contienen halogenuros y otros que están libres de halogenuros o unas combinaciones de estos compuestos.

En una forma de realización del procedimiento conforme al invento, se emplean como catalizadores, por lo tanto, unos wolframatos de metales alcalinos que contienen halogenuros y/o que están libres de halogenuros.

Éstos son conocidos a partir de los documentos de solicitudes de patentes europeas WO 2005/021491, WO 2004/096760, WO 2006/015668 y a partir del documento de patente PCT/EP/2005/012598.

En tal caso se emplean de manera preferida en el 2º tramo unos catalizadores que contienen halogenuros, en particular unos compuestos de bromo,

En otra forma de realización del procedimiento conforme al invento, se emplea en la primera zona de reacción un wolframato de metal alcalino libre de halogenuros y en la segunda zona de reacción uno que contiene halogenuros.

En una forma de realización preferida del procedimiento conforme al invento, se emplea un wolframato de metal alcalino que contiene el ion de bromuro.

Los catalizadores que contienen halogenuros que se emplean de acuerdo con el invento tienen por lo general la fórmula

$A_XWO_YX_Z$,

en la que significan,

A: por lo menos un metal alcalino, seleccionado en particular entre el conjunto formado por Na, K, Cs, Rb;

X: por lo menos un halogenuro, escogido entre el conjunto formado por F, Cl, Br, I

x: de 0,1 a 4, en particular de 1,2 a 3;

Y: este valor se ajusta de un modo correspondiente a la estructura del wolframato y del contenido del metal alcalino sobre la base de la valencia 6 del wolframio;

z: de 0,01 a 12, en particular de 0,9 a 4.

La magnitud de z es una medida del contenido de halogenuro en el wolframato, que no debe de presentarse unido químicamente con el wolframato.

El componente halogenuro de la composición de acuerdo con la fórmula I se compone de o contiene en particular entonces el ion cloruro, cuando el wolframato contiene por lo menos dos diferentes metales alcalinos combinados y/o por lo menos otro halogenuro, escogido entre el conjunto formado por F, Br, I.

El cloruro está contenido de manera preferida solamente como el halogenuro, cuando la relación molar de Na o de K/W en el catalizador es > 0,9 a 1,9.

El componente metal alcalino del compuesto activo catalíticamente, se puede componer de uno o varios elementos del grupo de los metales alcalinos. El componente halogenuro combinado del catalizador puede componerse asimismo a base de uno o varios diferentes halogenuros.

Si el catalizador se presenta como un catalizador con soporte, él contiene el wolframato de metal alcalino con un contenido de halogenuros en una proporción de 8 a 50 % en peso, en particular de 15 a 40 % en peso, de manera preferida de 20 a 36 % en peso. En el caso de un catalizador del tipo de cáscara, estas proporciones se refieren a la composición de la cáscara.

Los compuestos oxídicos que contienen halogenuros, constituidos a base de uno o varios metal(es) alcalino(s) y wolframio pueden ser impregnados directamente sobre un cuerpo de soporte (catalizador con soporte).

En el caso de la producción de unos catalizadores en forma de materiales extrudidos o unos cuerpos prensados, el soporte en forma de polvo se impregna o mezcla con el compuesto oxídico conforme al invento y a continuación el producto intermedio se conforma (como un catalizador macizo). Si se produce un catalizador del tipo de cáscara entonces el soporte en forma de polvo se impregna con la composición activa catalíticamente y luego la mezcla resultante se aplica sobre un núcleo de soporte preferiblemente inerte, en forma de una cáscara.

La relación molar de halogenuro a metal alcalino varía de modo especialmente preferido entre 0,1:1 y 1:1. Por consiguiente, los wolframatos conformes al invento para la reacción de unos alcanoles con el sulfuro de hidrógeno para dar unos alquil-mercaptanos, a diferencia de los catalizadores impregnados con el wolframato de cesio (Cs_2WO_4) o el wolframato de potasio (K_2WO_4), contienen de acuerdo con el estado de la técnica una cierta proporción de halogenuros.

Se muestra que la proporción de halogenuros, en particular sobre el óxido de aluminio que se emplea de manera preferida, en comparación con el wolframato de metal alcalino que no está libre de halogenuros, que se utiliza exclusivamente en el estado de la técnica, confiere al catalizador una actividad manifiestamente mejorada, al mismo tiempo que una alta selectividad. Además, mediante la adición de unos halogenuros al wolframato de metal alcalino se muestra de manera inesperada una excelente selectividad junto con unos grados de conversión muy altos del alcohol. De acuerdo con el invento, en el caso de unos muy altos grados de carga con el promotor, se puede conseguir un excelente grado de conversión, sin que disminuya la selectividad del catalizador, tal como es conocido a partir del estado de la técnica para unos catalizadores que están libres de halogenuros. Por lo demás, se encontró que a través de la relación entre el metal alcalino, el wolframio y el halogenuro y a través de la elección de los metales alcalinos y de los halogenuros se pueden ajustar deliberadamente la actividad y la selectividad del catalizador. Mediante la posibilidad de emplear mezclas de compuestos de diferentes metales alcalinos o halógenos, unas sustancias comparativamente caras, tales como unos compuestos de cesio, rubidio, bromo o yodo, se pueden reemplazar por lo menos parcialmente por unos compuestos más baratos, tales como p.ej. unos compuestos de potasio o unos cloruros, sin que se perjudiquen la actividad o la selectividad del catalizador.

Los catalizadores utilizados conforme al invento se emplean de manera preferida en forma de un catalizador con soporte, en cuyo caso la superficie es impregnada con la sustancia activa catalíticamente, o de un catalizador del tipo de cáscara, en cuyo caso un núcleo preferentemente inerte está rodeado con una mezcla de una sustancia activa catalíticamente y un material de soporte. Por lo demás, se pueden utilizar unos materiales extrudidos o unos cuerpos prensados, en cuyos casos la sustancia activa catalíticamente es mezclada antes de la conformación con el material de soporte en forma pulverulenta, o respectivamente éste es impregnado con ella.

Como materiales de soporte se escogen los conocidos compuestos inorgánicos oxídicos, tales como por ejemplo SiO_2, TiO_2, ZrO_2 y de manera preferida un denominado óxido de aluminio activo.

Este material tiene unas altas superficies específicas, comprendidas entre aproximadamente10 y 400 m^2/g y se compone principalmente de unos óxidos de la serie de transición de las fases cristalográficas del óxido de aluminio (véase, por ejemplo, la Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry [Enciclopedia de Ullmann's de la química indistrial], de 1985, volumen A1, páginas 561-562). A estos óxidos de transición pertenecen los óxidos de aluminio γ-, δ-, η-, κ-, χ- y θ-. Todas estas fases cristalográficas, al calentar el óxido de aluminio a unas temperaturas situadas por encima de 1.100 °C, se convierten el α-óxido de aluminio térmicamente estable. Un óxido de aluminio activo es ofrecido comercialmente para usos catalíticos en diferentes calidades y formas de suministro. Son especialmente apropiados para la producción de catalizadores con soporte unos cuerpos moldeados que están constituidos a base de un óxido de aluminio granulado o extrudido que tiene unos diámetros de granos de 1 a 5 mm, una superficie específica de 180 a 400 m^2/g, un volumen total de poros comprendido entre 0,3 y 1,2 ml/g así como una densidad aparente a granel de 300 a 900 g/l. Para las finalidades del invento se utiliza de manera preferida un óxido de aluminio que tiene una superficie específica de más que 200 m^2/g, puesto que la actividad catalítica del catalizador terminado aumenta ligeramente con una superficie creciente del óxido de aluminio. Este material es empleado en forma de polvo de manera preferida para la producción de los catalizadores del tipo de cáscara, materiales extrudidos o cuerpos prensados.

La solución acuosa de impregnación destinada a la aplicación del promotor se puede producir a partir de unos compuestos de metales alcalinos, de wolframio y de halógenos que son solubles en agua, en particular del ácido wolfrámico (H_2WO_4), de unos hidróxidos de metales alcalinos, eventualmente de unos halogenuros de metales

alcalinos o de unos halogenuros de amonio o de unos hidrácidos halogenados. Para esto, p.ej. el ácido wolfrámico se suspende en agua y se disuelve mediando la adición de una base y un calentamiento. El o los halogenuro(s) de metal(es) alcalino(s) o los halogenuros de amonio, eventualmente también los correspondientes hidróxidos y/o, por ejemplo, eventualmente un hidrácido halogenado con el halogenuro eventualmente deseado, se disuelven asimismo en agua y se reúnen con la solución del ácido wolfrámico (solución del promotor), de tal manera que se establecen las deseadas relaciones de composiciones para los wolframatos de metales alcalinos y su contenido de halógenos. Se pueden emplear ventajosamente, junto con los halogenuros de metales alcalinos también unas sales de metales alcalinos, cuyos aniones se pueden expulsar sin dejar residuos mediante un tratamiento térmico, tales como p.ej. nitratos, formiatos, oxalatos, acetatos o carbonatos. Para la estabilización de la solución del promotor con un valor del pH de preferiblemente 8 a 14, se emplean unas bases inorgánicas y también orgánicas. De manera preferida se utilizan aquellas que se expulsar sin dejar residuos mediante un tratamiento térmico final de catalizador que se ha obtenido después de la impregnación. A estas bases pertenecen de manera preferida el hidróxido de amonio y unas bases orgánicas, en particular unas aminas.

Mediante este modo de proceder, los grupos ácidos que están presentes junto a la superficie de, por ejemplo, unos materiales de soporte de Al_2O_3, se neutralizan ampliamente, en general por lo menos en aproximadamente 75 %, en especial 100 %.

La relación molar de compuestos de metales alcalinos y de halogenuros en la solución acuosa de impregnación se escoge de tal manera que los nuevos wolframatos contienen los halogenuros y los metales alcalinos en una relación molar de 0,01:1 a 3:1. Esto, en comparación con los conocidos catalizadores libres de halogenuros, conduce a un rendimiento manifiestamente aumentado en el caso de la utilización de los catalizadores conformes al invento, en particular en el caso de unas bajas relaciones del sulfuro de hidrógeno al metanol en el gas de reacción.

Son preferidos los wolframatos de cesio, potasio y rubidio, en particular los wolframatos de cesio, y como halogenuros se prefieren los fluoruros, bromuros y cloruros, en particular los fluoruros y bromuros.

Unos wolframatos con diferentes cationes de metales alcalinos o contenidos de distintos halogenuros, contienen de manera preferida unos cationes de dos diferentes metales alcalinos y por lo menos un halogenuro, de manera preferida en una relación del halogenuro al metal alcalino que está comprendida entre 0,01:1,0 y 3,0:1,0, contándose como una suma las proporciones molares de metales alcalinos o respectivamente de diferentes halogenuros que están eventualmente presentes. En este caso la proporción del metal alcalino o del halogenuro que es el más barato es aumentada tan ampliamente y al mismo tiempo la del metal alcalino o del halogenuro que comparativamente es el más caro es disminuida en sentido contrario, de tal manera que no aparezca ningún empeoramiento de la actividad o selectividad del catalizador.

En el caso de unas combinaciones de metales alcalinos son preferidos unos wolframatos en los que la porción de Cs o Rb es reemplazada en una ventajosa relación por unos cationes de K o Na.

Son preferidos unos catalizadores, en cuyos casos también aparecen unas combinaciones de metales alcalinos combinados, que se diferencian de una relación molar de 1:1, tomada del conjunto formado por

potasio y cesio,

sodio y cesio,

rubidio y cesio,

sodio y potasio,

rubidio y potasio.

Por lo general, para la aplicación de la solución del promotor se pueden emplear diferentes técnicas de impregnación, tales como la impregnación por inmersión, la impregnación por atomización, la impregnación en vacío y la impregnación del volumen de poros, pudiendo la impregnación efectuarse también múltiples veces. En el caso de unos cuerpos moldeados, el procedimiento de impregnación que se escoja debe de hacer posible aplicar la deseada cantidad de carga del promotor con una buena uniformidad a lo largo de toda la sección transversal.

De manera preferida, la solución del promotor se aplica mediante una impregnación por atomización o en vacío en una o en dos etapas sobre los cuerpos moldeados. En el caso de la impregnación por atomización, la solución acuosa de impregnación se atomiza sobre los cuerpos de soporte. En el caso de la impregnación en vacío, mediante una bomba de vacío se genera una depresión dentro de un recipiente que ha sido llenado con los cuerpos moldeados. Mediante apertura de una unión con la solución acuosa de impregnación, la solución se aspira dentro del recipiente, hasta que toda la carga a granel de los cuerpos moldeados haya sido cubierta con la solución.

Después de un período de tiempo de impregnación de 0,2 a 2 horas, la solución no absorbida por el material es descargada o vaciada.

Mediante una desecación previa por el período de tiempo de 1 a 10 horas a la temperatura ambiente, el gradiente inicial de concentraciones se puede equilibrar ampliamente a lo largo de la sección transversal de los cuerpos moldeados. Por consiguiente, se mejora la uniformidad de la impregnación a lo largo de la sección transversal de las partículas del catalizador. De manera preferida, los compuestos precursores del catalizador, que se han obtenido de esta manera, se secan durante un período de tiempo de 1 a 10 horas a 100 hasta 200, de manera preferida a 100 hasta 140 °C para la eliminación de la humedad residual. Durante un período de tiempo de 1 a 20, de manera preferida de 1 a 5 horas se efectúa una calcinación a 300 a 600, de manera más preferida a 420 hasta 480 °C. De esta manera, el promotor es fijado sobre el óxido de aluminio y la base de la solución de impregnación es descompuesta y expulsada. Opcionalmente, la carga a granel de los cuerpos de soporte y de los compuestos precursores del catalizador puede ser atravesada por una corriente gaseosa al realizar la desecación previa, la desecación y la calcinación, lo cual mejora la evacuación de la humedad residual y de los gases de descomposición.

La impregnación de los cuerpos moldeados puede efectuarse también en múltiples etapas, en particular en dos etapas.

En esta forma de realización preferida, la solución empleada en la primera etapa contiene entonces desde una hasta dos terceras partes de la cantidad total que se ha previsto de compuestos de metales alcalinos y de wolframio.

Si se procede en múltiples etapas, pero en por lo menos dos etapas, entonces eventualmente no se calcina al compuesto precursor que se ha obtenido en la primera etapa.

Por lo demás, en la segunda etapa se desarrolla el mismo programa de impregnación, desecación y calcinación que se ha descrito para el procedimiento de una sola etapa.

Esta impregnación en múltiples etapas es conveniente sobre todo cuando se desean unos altos grados de carga y/o cuando la limitada solubilidad de la mezcla del promotor no hace posible efectuar la carga en una sola etapa.

Existe también la posibilidad de rociar los cuerpos de soporte o el material de soporte durante el proceso de impregnación múltiples veces con la solución de impregnación y entre estas etapas de tratamiento eliminar en cada caso partes de la humedad residual a una temperatura de hasta 120 °C.

En el caso de la producción del catalizador del tipo de cáscara, el polvo que se ha de aplicar para la formación de una cáscara puede ser calcinado antes o después del proceso de revestimiento. Por ejemplo, este tipo de catalizador puede ser producido de acuerdo con el documento EP-B-O 068 193. También en el caso de la producción de los materiales extrudidos o de los cuerpos prensados, la calcinación puede efectuarse antes y/o después de la conformación.

Aparte de conseguirse mediante la composición química de los catalizadores, la diversa actividad en las zonas de reacción se puede conseguir también mediante una modificación de las propiedades físicas de los catalizadores. Es conocido por un experto en la especialidad cómo se han de modificar las propiedades físicas de un catalizador con el fin de aumentar o disminuir la actividad. Como consecuencia de ello, en las diversas zonas de reacción se pueden emplear también unos catalizadores que tienen la misma composición química pero unas/os diferentes superficies específicas, tamaños, formas (p.ej. las de esferas, cilindros, cilindros huecos), distribuciones de radios de poros y/o volúmenes de poros.

Unas diferentes actividades en el primer espacio de reacción y en los siguientes se pueden generar también mediante una dilución de la cantidad del catalizador con unos materiales intertes (p.ej. mediante unos cuerpos moldeados libres de poros, tales como unas bolas de vidrio). En las zonas de reacción subsiguientes, el catalizador es entonces diluido o es empleado de acuerdo con el invento con menos cantidad del material inerte diluido o no diluido. La dilución se consigue p.ej. mediante una mezcladura previa del catalizador con el material interte (una mezcla mecánica) que a continuación se carga dentro de la zona de reacción. La preferida relación en volumen del catalizador al material inerte está situada en este caso, dependiendo de la zona de reacción, entre 1:0 y 1:2. En el caso de la dilución de la cantidad del catalizador con un material inerte, se emplea en las diferentes zonas de reacción de manera preferida el mismo catalizador.

En una forma de realización del procedimiento conforme al invento, por lo tanto la más pequeña actividad del catalizador en la primera zona de reacción se consigue mediante la dilución de la cantidad del catalizador con un material inerte sólido.

En una preferida forma de realización del procedimiento conforme al invento se empleará el mismo catalizador en la primera y en la segunda u otras zona(s) de reacción.

En otra forma de realización del procedimiento conforme al invento, la más pequeña actividad del catalizador en la primera zona de reacción se consigue mediante la variación de una o varias propiedades físicas, seleccionadas entre el conjunto de la superficie específica, la distribución de los radios de poros, el volumen de los poros, el diámetro de los gránulos y la forma de los gránulos. Esta medida técnica se puede combinar también con la utilización más arriba descrita de unos catalizadores con diversa composición.

En otra forma de realización del invento las zonas de reacción con diversa actividad no están unidas directamente entre ellas sino que se encuentran en unos aparatos separados que están unidos entre sí a través de unas conducciones tubulares. Esto puede conseguirse, por ejemplo, mediante la conexión en serie de unos reactores. En este caso los reactores se pueden diferenciar por el tipo constructivo, el tamaño y la realización de la circulación. Una ventaja esencial en el caso de la subdivisión en diferentes reactores consiste en que las condiciones de reacción en las diferentes zonas de reacción se pueden ajustar independientemente unas de otras de una manera más sencilla. Por lo demás, los catalizadores se pueden recambiar mejor por separado.

En una forma de realización del procedimiento conforme al invento, por lo tanto, las zonas de reacción se suceden unas a otras en diferentes reactores, que están conectados en serie unos con otros.

El procedimiento preferido conforme al invento para la producción de metil-mercaptanos por reacción del sulfuro de hidrógeno y del metanol en presencia de un catalizador, se lleva a cabo por lo general como una reacción en fase gaseosa dentro de un reactor tubular. Por lo tanto, se pueden conectar unos tras de otros también varios reactores tubulares. Por lo general, el metanol y el sulfuro de hidrogeno se calientan a una temperatura que es lo suficientemente alta para que tanto el metanol como también el metil-mercaptano se presenten en la fase de vapor, que sin embargo se encuentra por debajo de la temperatura de descomposición del metil-mercaptano. Por lo general, el procedimiento conforme al invento se lleva a cabo a unas temperaturas que están comprendidas entre 250 y 500 °C, de manera preferida entre 300 y 450 °C. La exacta temperatura de reacción es dependiente, entre otras cosas, de la presión de reacción y del catalizador empleado.

En otra forma de realización del procedimiento conforme al invento, las zonas de reacción están unidas directamente unas con otras.

En otra forma de realización del procedimiento conforme al invento, se hacen reaccionar el sulfuro de hidrógeno y el metanol para formar el metil-mercaptano.

El procedimiento conforme al invento se lleva a cabo por lo general a una presión de 1 a 25 bares.
Evidentemente la presión no se escoge tan alta que se condense la alimentación o respectivamente el metil-mercaptano. De manera preferida, la presión en el procedimiento conforme al invento es de 1 a 10 bares. Por motivos de un riesgo disminuido de formación de emisiones, ella se puede ajustar de 1 hasta 3 bares, de manera preferida aproximadamente sin presión.

El procedimiento conforme al invento se lleva a cabo por lo general de un modo continuo. El tratamiento del metil-mercaptano obtenido se efectúa en tal caso de acuerdo con unos métodos conocidos por un experto en la especialidad.

La WHSV (acrónimo de weight hourly space velocity = velocidad espacial horaria en peso = pesos de los eductos / peso del catalizador por tubo y hora) es por lo general de 0,1 a 10 h^{-1}, de manera preferida de 0,1 hasta 5 h^{-1}, de manera particularmente preferida de 0,5 a 2 h^{-1}.

El procedimiento conforme al invento posee la ventaja de que los catalizadores empleados no deben de ser optimizados en lo que se refiere a todos los parámetros. Esto se da el caso, cuando se utiliza solamente un tipo de catalizador.

Éste debe tener, al mismo tiempo, una alta actividad, una alta selectividad para la formación del mercaptano y unas selectividades lo más bajas que sean posibles para la formación de unos productos paralelos a partir de los gases de eductos o respectivamente de los productos secundarios procedentes de la reacción de los mercaptanos entre ellos. Los problemas que en tal caso aparecen conducen entonces, al contrario que en el procedimiento conforme al invento, siempre a pérdidas en el caso de la formación del mercaptano.

Ejemplos

Ejemplo comparativo 1:

En un reactor tubular calentado con un volumen del espacio de reacción de 1,4 l se alimentó una corriente de eductos a base de 0,5 kg/h de metanol y de 0,95 kg/h de sulfuro de hidrógeno a una presión de 9 bares. El espacio de reacción se llenó completamente con un catalizador de acuerdo con el documento WO 2005/021491. En el caso

de una temperatura de las paredes de 330 °C y de una temperatura de reacción comprendida entre 330 y 380 °C dentro del espacio de reacción, a la salida desde el reactor se ajustó un grado de conversión del metanol de 90 %. La selectividad para el metil-mercaptano fue de 96 %, y el rendimiento de metil-mercaptano fue de 86,5 %.

Ejemplo comparativo 2:

En un reactor tubular calentado con un volumen del espacio de reacción de 1,4 l se alimentó una corriente de eductos a base de 0,5 kg/h de metanol y de 0,95 kg/h de sulfuro de hidrógeno a una presión de 9 bares. El espacio de reacción se llenó completamente con un catalizador de acuerdo con el documento PCT/EP/2005/012598, siendo 9,5 % en peso el contenido de halogenuro (Br) del catalizador. En el caso de una temperatura de las paredes de 320 °C y de una temperatura de reacción comprendida entre 320 y 370 °C dentro del espacio de reacción, a la salida desde el reactor se ajustó un grado de conversión del metanol de 99 %. La selectividad para el metil-mercaptano fue de 93 %, y el rendimiento de metil-mercaptano fue de 92 %.

Ejemplo:

En un reactor tubular calentado con un volumen total del espacio de reacción de 1,4 l se alimentó una corriente de eductos de 0,5 kg/h de metanol y 0,95 kg/h de sulfuro de hidrógeno a una presión de 9 bares. El espacio de reacción se llenó en la primera zona de reacción, superior (que ocupa 60 % del espacio de reacción total) con el catalizador que es idéntico al del Ejemplo comparativo 1. En la segunda zona de reacción, inferior (que ocupa 40 % del espacio de reacción total) se encontraba el catalizador que es idéntico al del Ejemplo comparativo 2. A una temperatura de las paredes de 320 °C, a una temperatura de reacción comprendida entre 320 y 380 °C dentro de la primera zona de reacción, así como entre 320 y 325 °C dentro de la segunda zona de reacción, se ajustó a la salida desde el reactor un grado de conversión del metanol de 99 %. La selectividad para el metil-mercaptano fue de 95,5 %, y el rendimiento de metil-mercaptano fue de 94,5 %.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de alquil-mercaptanos mediante una reacción catalítica en fase gaseosa de unos alcanoles y del sulfuro de hidrógeno en presencia de un wolframato de metal alcalino, efectuándose la conversión química de los reaccionantes en por lo menos dos zonas de reacción consecutivas, conteniendo los diferentes catalizadores con unas actividades adaptadas a las relaciones de concentraciones de reaccionantes en esta zona en lo que se refiere a la formación de los mercaptanos, siendo la actividad del catalizador empleado en la primera zona de reacción, referida a la formación de alquil-mercaptanos, más baja que la del catalizador empleado en la segunda o en las demás zona(s) de reacción.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en cuyo caso el catalizador presente en la segunda zona cataliza la conversión química del resultante alquil-mercaptano en productos secundarios con una selectividad de ≤ 1 %.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en cuyo caso el catalizador presente en la primera zona cataliza la conversión química de los alcanoles y del sulfuro de hidrógeno en productos secundarios con una selectividad de ≤ 1 %.

4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 hasta 3, en cuyo caso se emplean como catalizadores unos wolframatos de metales alcalinos que contienen halogenuros y/o que están libres de halogenuros.

5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 hasta 4, en cuyo caso en la primera zona de reacción se emplea un wolframato de un metal alcalino que está libre de halogenuros y en la segunda zona de reacción se emplea un wolframato de un metal alcalino que contiene halogenuros.

6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado por que se emplea un wolframato de un metal alcalino que contiene bromuros.

7. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 6, en cuyo caso el cambio a un catalizador con una actividad para la formación de mercaptanos, más alta que la empleada en la primera zona de reacción, después de la reacción de 30 a 95 % del alcohol empleado en la primera zona de reacción.

8. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 7, en cuyo caso la más pequeña actividad del catalizador en la primera zona de reacción se consigue mediante la dilución de la cantidad del catalizador con un material inerte sólido.

9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en cuyo caso se emplea el mismo catalizador en la primera y en la segunda u otras zona(s) de reacción.

10. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 7, en cuyo caso la más pequeña actividad del catalizador en la primera zona de reacción se consigue mediante la variación de una o varias de las propiedades físicas que se seleccionan entre el conjunto de la superficie específica, la distribución de los radios de los poros, el volumen de poros, el diámetro de los gránulos y la forma de los gránulos.

11. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 10, en cuyo caso las zonas de reacción en diferentes reactores que están conectados en serie unos con otros, se suceden consecutivamente.

12. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 10, en cuyo caso las zonas de reacción están unidas directamente unas con otras.

13. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 12, en cuyo caso se hacen reaccionar el sulfuro de hidrógeno y el metanol para formar el metil-mercaptano.