

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 624**

51 Int. Cl.:

**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: **14.12.2015** **E 15199713 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.04.2017** **EP 3034491**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de alquilmercaptanos**

30 Prioridad:

**19.12.2014 EP 14199311**

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

**20.07.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FONFE, BENJAMIN;  
KRETZ, STEPHAN y  
JAKOB, HARALD**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 625 624 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 de alquilmcaptanos

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de alquilmcaptanos haciendo reaccionar un alcohol alifático con sulfuro de hidrógeno en presencia de un catalizador heterogéneo a temperaturas variables.

5 Los alquilmcaptanos, también denominados alcanotioles, son compuestos orgánicos con al menos un grupo tiol (-SH) enlazado covalentemente como grupo funcional. Desde un punto de vista formal, los alquilmcaptanos corresponden a alcoholes alquílicos en los que el átomo de oxígeno se sustituye por un átomo de azufre. Los alquilmcaptanos son útiles como compuestos de partida o intermedios en la síntesis de compuestos orgánicos importantes. Por ejemplo, el metilmcaptano es un compuesto intermedio muy importante en la síntesis de metionina, así como de dimetilsulfóxido o dimetilsulfona. Actualmente, los alquilmcaptanos de bajo peso molecular, tales como metilmcaptano, se producen predominantemente haciendo reaccionar un alcohol alifático con sulfuro de hidrógeno en presencia de un catalizador heterogéneo, que se basa típicamente en óxido de aluminio, y esta reacción se lleva a cabo en fase gaseosa a temperaturas de 250°C a 500°C y presiones de 1 bar a 25 bares. Sin embargo, además del alquilmcaptano deseado, la mezcla de reacción también contiene materiales de partida sin reaccionar y, de forma muy importante, también subproductos, tales como sulfuro de dialquilo y éter dialquílico, así como gases, que son inertes en las condiciones de reacción usadas, por ejemplo alcanos, monóxido de carbono, dióxido de carbono, agua y nitrógeno, y en el caso de alcoholes alifáticos distintos de metanol, también se forman olefinas como subproductos. Por lo tanto, el alquilmcaptano deseado se debe de separar de estos compuestos, lo que se hace típicamente mediante destilación fraccionada. Aquí, el factor de coste más grande es en particular el aporte energético que es necesario para enfriar la mezcla de reacción a fin de condensar el alquilmcaptano.

De este modo, un procedimiento económicamente competitivo para la preparación de alquilmcaptanos requiere mantener tan bajo como sea posible el aporte energético para la separación del alquilmcaptano de los materiales de partida sin reaccionar y de los subproductos. En la práctica, se busca lograr este objetivo a través de la selectividad más alta posible para la formación del alquilmcaptano, o la velocidad de conversión más alta posible para el alcohol alifático, o una combinación de ambos.

Habitualmente, en la preparación de alquilmcaptanos se usan como catalizadores heterogéneos catalizadores en base a óxido de aluminio básico. La adición de un volframato de metal alcalino, por ejemplo volframato de potasio o de cesio, a óxido de aluminio conduce típicamente a un incremento en la actividad y selectividad del catalizador por la formación del alquilmcaptano. Los volframatos de metal alcalino añadidos se denominan también a menudo como promotor o promotor activo. Los catalizadores con tales promotores se preparan típicamente a través de técnicas de impregnación. La cantidad de volframato, basado en el peso total del catalizador, es típicamente hasta alrededor de 25 por ciento en peso, como se describe, por ejemplo, en la patente US 2.820.062.

La cantidad del volframato de metal alcalino en el catalizador se puede incrementar hasta un valor de 25 por ciento en peso, basado en el peso total del catalizador, por ejemplo a través de los procedimientos descritos en la solicitud de patente publicada EP 0.832.878 A2. Sin embargo, estos procedimientos son relativamente complicados y consumen tiempo, debido a que implican una pluralidad de etapas del procedimiento: el óxido de aluminio se impregna múltiples veces con una disolución del volframato de metal alcalino específico, y cada etapa de impregnación es seguida del secado a temperaturas elevadas o de la calcinación.

Se observa un incremento adicional en la selectividad para catalizadores con una cantidad de más de 25 por ciento en peso, basado en el peso total del catalizador, de un volframato de metal alcalino. Las concentraciones de volframato de metal alcalino de más de 25 por ciento en peso en el catalizador final solamente son posibles cuando se aplica una disolución de impregnación al óxido de aluminio, que contiene el metal alcalino en cuestión y el volframato en una relación estequiométrica menor que 2:1, como se describe en la solicitud de patente publicada DE 10338887 A1. Sin embargo, el incremento observado en la selectividad va acompañado siempre de una disminución en la actividad.

En principio, es posible incrementar la carga del catalizador con un volframato de metal alcalino hasta valores de incluso más de 35 por ciento en peso, basado en el peso total del catalizador, mediante el uso de una disolución de impregnación con una relación no estequiométrica del metal alcalino, por ejemplo cesio, y el volframato. Sin embargo, no se observó ningún incremento significativo en la velocidad de conversión del alcohol alifático ni un incremento en la selectividad por el alquilmcaptano para catalizadores con tales cargas elevadas de un volframato. En su lugar, se observó que la velocidad de conversión del alcohol alifático y la selectividad por la formación del alquilmcaptano incluso disminuyeron para catalizadores que están cargados con más de 45 por ciento en peso de volframato, basado en el peso total del catalizador.

En el mejor de los casos, los catalizadores obtenidos mediante técnicas de impregnación dan selectividades por el alquilmcaptano de alrededor de 95%, sin embargo, solo con una conversión relativamente baja de alrededor de 80% para el alcohol alifático.

En cuanto a la optimización del sistema catalítico, cualesquiera mejoras adicionales en la selectividad por el alquilmcaptano son solo posibles por lo tanto a través de un cambio del sistema catalítico, por ejemplo

5 sustituyendo los catalizadores obtenidos mediante técnicas de impregnación por catalizadores obtenidos mediante técnicas de mezclado. Estos últimos se pueden obtener mezclando partículas de óxido de aluminio con un compuesto de wolframio oxidado, tal como ácido volfrámico o un wolframato alcalino, y al menos un compuesto de metal alcalino distinto, como se describe en el documento WO 2013/092129 A1. Usando este procedimiento, es posible cargar catalizadores con más de 45 por ciento en peso de un wolframato, basado en el peso total del catalizador. Estos catalizadores dan selectividades por metilmercaptano de hasta 97% y velocidades de conversión del metanol de hasta 98%. Sin embargo, estos efectos positivos solo se observan en la fase inicial de la producción de metilmercaptano. Después, la velocidad de conversión del metanol y la selectividad por el metilmercaptano caen rápidamente, y al mismo tiempo aumenta la formación de éter dimetílico, que es un subproducto en la producción de metilmercaptano. Se cree que los valores inicialmente elevados para la conversión del metanol y para la selectividad por el metilmercaptano están provocados por fases catalíticamente activas que contienen tetratiovolfamato de dicesio ( $W_4Cs_8S_{16}$ ). Se cree que la caída en la selectividad por el metilmercaptano resulta de la formación de disulfuro de wolframio ( $WS_2$ ) cristalino, que es menos selectivo para la formación de metilmercaptano que  $W_4Cs_8S_{16}$ . Se cree además que la preparación de catalizadores a través de técnicas de mezclado, como se describe en el documento WO 2013/092129 A1, solamente conduce a un mezclado mecánico del metal alcalino y del wolframio, que sin embargo favorece un crecimiento de cristales de disulfuro de wolframio. Por comparación, la preparación de catalizadores mediante técnicas de impregnación favorece un mezclado del metal alcalino y del wolframio a un nivel iónico.

20 Como alternativa, también se puede lograr una mejora en la selectividad por la formación de alquilmcaptanos incrementando la relación molar de sulfuro de hidrógeno a alcohol. Por ejemplo, en la preparación de metilmercaptano, habitualmente se emplea una relación molar de sulfuro de hidrógeno a metanol de 1:1 a 10:1. Sin embargo, una relación molar elevada de sulfuro de hidrógeno a alquilmcaptano da necesariamente como resultado un gran exceso de sulfuro de hidrógeno en la mezcla de reacción, y de este modo la necesidad de reciclar grandes cantidades de gases nuevamente al proceso. Puesto que el reciclaje de grandes cantidades de gases requiere un aporte elevado de energía, la intención es mantener el exceso de sulfuro de hidrógeno tan bajo como sea posible y al mismo tiempo lograr buenas selectividades por el alquilmcaptano. En la práctica, la relación molar de sulfuro de hidrógeno a alcohol alifático difiere por lo tanto solo ligeramente de 1:1. En consecuencia, las posibilidades están limitadas para una mejora de las velocidades de conversión y selectividades a través de una modificación de la relación molar de sulfuro de hidrógeno a alcohol.

30 Por lo tanto, un objetivo de la presente invención fue proporcionar un procedimiento para la preparación de alquilmcaptanos a partir de alcoholes alifáticos y sulfuro de hidrógeno que dé alquilmcaptano con una selectividad elevada con respecto a toda la duración de la preparación del alquilmcaptano.

35 Se encontró que este objetivo se resuelve variando la temperatura de reacción durante la preparación de un alquilmcaptano entre períodos con una mayor temperatura y una menor temperatura. Específicamente, se encontró que se logra un incremento en la selectividad por el alquilmcaptano cuando, tras un período de preparación del alquilmcaptano a una temperatura inicial usada habitualmente, la temperatura de reacción se incrementa hasta una mayor temperatura durante un período específico, seguido de la disminución de la temperatura de reacción hasta una temperatura.

40 Un objeto de la presente invención es por lo tanto un procedimiento para la preparación de un alquilmcaptano haciendo reaccionar un alcohol alifático con sulfuro de hidrógeno en presencia de un catalizador heterogéneo, que comprende las etapas de

a) comenzar la preparación de un alquilmcaptano a una temperatura T1, y preparar el alquilmcaptano a la temperatura T1 durante un período de tiempo t1, y

b) realizar ciclos de temperatura del número n, que comprende las etapas de

45 b1) incrementar la temperatura de reacción hasta una temperatura T2 y preparar el alquilmcaptano a la temperatura T2 durante un período de tiempo t2, seguido de

b2) disminuir la temperatura de reacción desde una temperatura T2 a una temperatura T3 y preparar el alquilmcaptano a la temperatura T3 durante un período de tiempo t3,

en el que

50 la temperatura T2 es siempre mayor que las temperaturas T1 y T3,

n es un número entero mayor que cero,

y

se usa un catalizador a base de óxido de aluminio que contiene un wolframato alcalino.

Según el procedimiento de la presente invención, se lleva a cabo al menos un ciclo de temperatura, en el que la

temperatura de reacción se incrementa en la etapa b1) hasta una temperatura T2, y en la etapa b2) la temperatura T2 se disminuye hasta una temperatura T3. Cuando se llevan a cabo varios ciclos de temperatura, la expresión temperaturas de reacción se refiere a la temperatura T1 como la temperatura de reacción de partida para el primer ciclo de reacción, y a la temperatura T3 como la temperatura de reacción de partida para el segundo y cualesquiera otros ciclos de temperatura.

Típicamente, la síntesis de alquilmercaptanos a partir de un alcohol alifático y sulfuro de hidrógeno se lleva a cabo a temperatura de aprox. 250°C a aprox. 500°C. Además, dicha síntesis se lleva a cabo típicamente a presiones de 1 bar a aprox. 50 bares. En el contexto de la presente invención, el término aprox. se usa con respecto a las temperaturas para representar todas las temperaturas concebibles que difieren en +/- 10°C de la temperatura mencionada explícitamente. De este modo, el término aprox. 250°C comprende todos los valores enteros y números reales para temperaturas desde 240°C hasta 260°C, en particular los valores enteros 240°C, 241°C, 242°C, 243°C, 244°C, 245°C, 246°C, 247°C, 248°, 249°C, 250°C, 251°C, 252°C, 253°C, 254°C, 255°C, 256°C, 257°C, 258°C, 259°C y 260°C. De forma correspondiente, el término aprox. 500°C comprende todos los valores enteros y números reales para temperaturas desde 490°C hasta 510°C, en particular los valores enteros 490°C, 491°C, 492°C, 493°C, 494°C, 495°C, 496°C, 497°C, 498°C, 499°C, 500°C, 501°C, 502°C, 503°C, 505°C, 506°C, 507°C, 508°C, 509°C y 510°C. Además, en el contexto de la presente invención, el término aprox. se usa con respecto a presiones para representar todas las presiones concebibles que difieren en +/- 5 bares de la presión mencionada explícitamente. De este modo, el término aprox. 50 bares comprende todos los valores enteros y números reales para presiones desde 45 bares hasta 55 bares, en particular los valores enteros 45 bares, 46 bares, 47 bares, 48 bares, 49 bares, 50 bares, 51 bares, 52 bares, 53 bares, 54 bares y 55 bares.

Típicamente, la temperatura T1, también denominada como la temperatura inicial T1, y la temperatura T3 en la etapa b2) en el procedimiento según la presente invención, independientemente entre sí, oscilan desde aprox. 250°C hasta aprox. 350°C, debido a que el uso de temperaturas en este intervalo ya permite la síntesis de alquilmercaptanos con una selectividad de aprox. 95%. La selectividad por el alquilmercaptano así obtenida es esencialmente constante a lo largo de varios días o incluso varias semanas. El término aprox. 250°C se usa de acuerdo con la comprensión mencionada anteriormente de este término en el contexto de la presente invención. Según la comprensión del término aprox. en el contexto de la presente invención, el término aprox. 350°C comprende todos los valores enteros y números reales para temperaturas desde 340°C hasta 360°C, en particular los valores enteros 340°C, 341°C, 342°C, 343°C, 344°C, 345°C, 346°C, 347°C, 348°C, 349°C, 350°C, 351°C, 352°C, 353°C, 354°C, 355°C, 356°C, 357°C, 358°C, 359°C y 360°C.

En una realización de la presente invención, la temperatura T1 y la temperatura T3, independientemente entre sí, oscilan por lo tanto desde 250°C +/- 10°C hasta 350°C +/- 10°C.

Se da preferencia a una temperatura T1 en el intervalo de aprox. 270°C a 340°C. Se prefiere además una temperatura T1 en los intervalos de aprox. 290°C a aprox. 320°C, debido a que las temperaturas en este intervalo permiten la formación de metilmercaptano con una selectividad de incluso más de 95%, y este valor de la selectividad por el metilmercaptano es esencialmente constante a lo largo de varios días o incluso varias semanas.

Durante cada ciclo de temperatura, la temperatura de reacción se incrementa en la etapa b1) desde la temperatura de reacción previa, que es la temperatura T1 o la temperatura T3, hasta una temperatura T2. Según la presente invención, la temperatura T2 es siempre mayor que las temperaturas T1 y T3. Específicamente, la temperatura T2 es al menos 5°C, preferiblemente al menos 10°C, 15 o 20°C mayor que cada una de las temperaturas T1 y T3. Preferiblemente, la temperatura T2 oscila desde aprox. 340°C hasta aprox. 500°C. Según la comprensión del término aprox. con respecto a temperaturas en el contexto de la presente invención, el término aprox. 340°C comprende todos los valores enteros y números reales para temperaturas desde 330°C hasta 350°C, en particular los valores enteros 330°C, 331°C, 332°C, 333°C, 334°C, 335°C, 336°C, 337°C, 338°C, 339°C, 340°C, 341°C, 342°C, 343°C, 344°C, 345°C, 346°C, 347°C, 348°C, 349°C y 350°C. De este modo, la temperatura T2 puede tener un valor más bajo de 340°C o incluso menos, pero solamente bajo la condición de que cada una de las temperaturas T1 y T3 sean aún menores que la temperatura T2. Por ejemplo, si la temperatura T1 o T3 tiene un valor de 340°C, entonces la temperatura T2 debe tener un valor de al menos 345°C, preferiblemente más de 350°C, 355°C o 360°C. De forma correspondiente, el término aprox. 500°C comprende todos los valores enteros y números reales para la temperatura desde 490°C, 491°C, 492°C, 493°C, 494°C, 495°C, 496°C, 497°C, 498°C, 499°C, 500°C, 501°C, 502°C, 503°C, 504°C, 505°C, 506°C, 507°C, 508°C, 509°C y 510°C. Sin desear estar atados por una teoría específica, se cree que el incremento de temperatura en la etapa b1) conduce a una reactivación del catalizador usado en el procedimiento para la preparación de un alquilmercaptano. Se cree además que esta reactivación del catalizador es nuevamente una sulfuración del catalizador.

De este modo, en otra realización del procedimiento según la presente invención, la temperatura T2 es al menos 5°C mayor que cada una de las temperaturas T1 y T3.

Preferiblemente, la temperatura T2 es al menos 10°C, 15°C o 20°C mayor que cada una de las temperaturas T1 y T3.

Según la presente invención, la temperatura de reacción se disminuye en la etapa b2) desde la temperatura T2

hasta una temperatura T3. Además, la temperatura T1 y la temperatura T3, independientemente entre sí, oscilan por lo tanto desde aprox. 250°C hasta aprox. 350°C. Por lo tanto, dicha temperatura T3 puede ser mayor que la temperatura T1, o igual a la temperatura T1. También es posible que la temperatura T3 tenga el mismo valor en cada ciclo de temperatura. Como alternativa, también es posible que la temperatura T3 de un ciclo n de temperatura tenga un valor menor o mayor que la temperatura T3 de un ciclo n-1 de temperatura precedente.

De este modo, en una realización del procedimiento según la presente invención, la temperatura T3 de un ciclo de temperatura del número n tiene un valor igual o diferente comparado con la temperatura T3 en el ciclo de temperatura precedente del número n-1.

Habitualmente, la síntesis del alquilmcaptano se lleva a cabo en condiciones que permitan una conversión de aprox. 90% para el alcohol alifático. Aquí, el término aprox. 90% se usa para representar conversiones desde 85% hasta 95%. De este modo, el término aprox. 90% comprende todos los valores enteros y números reales desde 85% hasta 95%, en particular los valores enteros 85%, 86%, 87%, 88%, 89%, 90%, 91%, 92%, 93%, 94% y 95%.

Además de la selectividad por el alquilmcaptano, la conversión del alcohol alifático es otro aspecto importante en la preparación de alquilmcaptanos a partir de alcoholes alifáticos y sulfuro de hidrógeno. Las temperaturas usadas en las etapas a), b1) y b2) del procedimiento según la presente invención conducen a conversiones específicas del alcohol en cuestión. A mayores temperaturas, el sistema catalítico usado en este procedimiento es más activo, que de este modo da como resultado un incremento en la conversión del alcohol y una disminución en la selectividad por la formación del mercaptano respectivo. Por el contrario, a menores temperaturas el sistema catalítico usado en el procedimiento según la presente invención es menos activo. Esto da como resultado una conversión reducida del alcohol y una mayor selectividad por la formación del alquilmcaptano. Por ejemplo, la temperatura T1 en el intervalo de aprox. 250°C a aprox. 340°C conduce a una conversión del alcohol de 90 +/- 1% y una selectividad por el mercaptano de aproximadamente 96,5%. Por comparación, la temperatura T2 de aprox. 340°C a aprox. 500°C conduce a una conversión del alcohol de aproximadamente 99% y al mismo tiempo da una selectividad por el mercaptano de 94,5% como máximo. Finalmente, la temperatura T3, que puede ser menor que la temperatura T1, o igual a la temperatura T1, da el mercaptano en cuestión con una selectividad de al menos 95%, o incluso 97% como máximo, y conduce a una conversión del alcohol de 90 +/- 0,5%.

Por lo tanto, el procedimiento según la presente invención comprende preferiblemente las etapas de

a) comenzar la preparación de un alquilmcaptano a una temperatura T1 y preparar el alquilmcaptano a la temperatura T1 durante un período de tiempo t1, en el que se convierte 95% como máximo, preferiblemente menos de 95% o 92% del alcohol alifático alimentado a la reacción, y

b) llevar a cabo el ciclo de temperatura del número n, que comprende las etapas de

b1) incrementar la temperatura de reacción hasta una temperatura T2 y preparar el alquilmcaptano a la temperatura T2 durante un período de tiempo t2, en el que se convierte al menos 95%, preferiblemente más de 95% o 97%, y más preferiblemente hasta 99% o incluso 100% del alcohol alifático alimentado a la reacción, seguido de

b2) disminuir la temperatura de reacción desde la temperatura T2 hasta una temperatura T3 y preparar el alquilmcaptano a la temperatura T3 durante un período de tiempo t3, en el que se convierte 95% como máximo, preferiblemente menor que 95% o 92% del alcohol alifático alimentado a la reacción,

en el que

la temperatura T2 es siempre mayor que las temperaturas T1 y T3,

n es un número entero mayor que cero,

y

se usa un catalizador a base de óxido de aluminio que contiene un volframato alcalino.

Con respecto a la temperatura T2 en diferentes ciclos de temperatura, el procedimiento según la presente invención no está sujeto a ninguna otra limitación que aquella de que la temperatura T2 sea siempre mayor que las temperaturas T1 y T3. Por ejemplo, es posible que la temperatura T2 tenga el mismo valor en cada ciclo de temperatura. En este caso, la temperatura T2 en un ciclo de temperatura del número n tiene el mismo valor que la temperatura T2 en el ciclo de temperatura precedente del número n-1. Este escenario es adecuado para situaciones en las que uno o el mismo valor de la temperatura T2 conduce típicamente al mismo incremento de selectividad para la formación del alquilmcaptano respectivo.

Por lo tanto, en una realización del procedimiento según la presente invención, la temperatura T2 en un ciclo de temperatura del número n tiene el mismo valor que la temperatura T2 en el ciclo de temperatura precedente del número n-1.

Como alternativa, también es posible incrementar la temperatura T2 en cada ciclo de temperatura consecutivo mediante un intervalo de temperaturas específico, por ejemplo mediante un intervalo de temperaturas de 1°C, 2°C, 3°C, 4°C o 5°C con respecto a la temperatura T2 en el ciclo de temperatura precedente. Por ejemplo, después de que se realizó el quinto ciclo de temperatura (ciclo de temperatura del número n = 5) con una temperatura T2 = 350°C, la temperatura T2 se incrementó hasta un valor de por ejemplo 351°C, 352°C, 353°C, 345°C o 345°C en el siguiente ciclo de temperatura 6 (ciclo de temperatura del número n = 6, es decir, ciclo de temperatura n + 1, con respecto al ciclo de temperatura precedente). Este escenario es adecuado para situaciones en las que un mismo valor para la temperatura T2 ya no da el mismo incremento de selectividad para la formación del alquilmercaptano respectivo. Se cree que en casos como éste solamente un incremento constante de la temperatura T2 en un ciclo de temperatura consecutivo puede conducir nuevamente a la sulfuración deseada del catalizador y al incremento deseado en la selectividad por la formación del alquilmercaptano.

De este modo, en una realización alternativa del procedimiento según la presente invención, la temperatura T2 en un ciclo de temperatura del número n tiene un valor mayor que la temperatura T2 en el ciclo de temperatura precedente del número n - 1.

Sin embargo, no es obligatorio que en cada nuevo ciclo de temperatura aumente la temperatura T2, con respecto a la temperatura T2 en un ciclo de temperatura precedente. En su lugar, también es posible que en un nuevo ciclo de temperatura la temperatura T2 se incremente solo esporádicamente, con respecto a la temperatura T2 del ciclo de temperatura precedente. Por ejemplo, puede ser necesario incrementar la temperatura T2 de un nuevo ciclo de temperatura con respecto a la temperatura T2 de un ciclo de temperatura precedente, en el que la temperatura T2 del ciclo de temperatura precedente ya no conduce a una selectividad incrementada o al menos recuperada por la formación del alquilmercaptano. Por comparación, puede ser necesario incrementar gradualmente la temperatura T2 con cada nuevo ciclo de temperatura, en el que el catalizador se hace más y más no selectivo durante el transcurso de la reacción. En ese caso, se prefiere que la temperatura T2 en cada ciclo de temperatura del número n tenga un valor mayor que la temperatura T2 en el ciclo de temperatura precedente del número n - 1.

En la práctica, el período de tiempo t1 en la etapa a) depende de la disminución en la selectividad del catalizador usado por la formación del alquilmercaptano. Se puede llevar a cabo un primer ciclo de temperatura poco tiempo después de que la reacción se ha comenzado o cuando se observa una disminución sustancial en la selectividad por la formación del alquilmercaptano, por ejemplo cuando la selectividad por la formación del alquilmercaptano cae desde aprox. 96% hasta aprox. 93%, en el que el término aprox. se usa aquí para representar desviaciones de +/- 0,5% del valor mencionado explícitamente para la selectividad. Típicamente, esto ocurre después de un tiempo de funcionamiento de un mes. En consecuencia, cuando el período de tiempo t1 se considere terminado, se lleva a cabo el primer ciclo de temperatura según la etapa b) del procedimiento según la presente invención. Típicamente, el período de tiempo t1 oscila desde aprox. 1 hora a un mes, preferiblemente aprox. 30 días. En el contexto de la presente invención, el término aprox. se usa con respecto a períodos de tiempo para representar todos los períodos de tiempo que difieren en +/- 10% de los valores mencionados específicamente. De este modo, el término aprox. 1 hora comprende todos los números enteros y reales desde 1 hora - 10% hasta 1 hora + 10%. El término aprox. se usa con respecto a días para representar todas las desviaciones en +/- 10%. De este modo, el término aprox. 30 días comprende todos los valores enteros y números reales desde 27 hasta 33 días, en particular los valores enteros 27, 28, 29, 30, 31, 32 y 33 días. La expresión un mes significa aquí al menos un mes.

Por lo tanto, en una realización del procedimiento según la presente invención, el período de tiempo t1 oscila desde 1 hora +/- 10% hasta un mes.

El período de tiempo t2 en la etapa b1), en la que la temperatura de reacción se incrementa hasta la temperatura T2 y la preparación del alquilmercaptano se lleva a cabo a dicha temperatura, oscila típicamente de aprox. 1 hora a aprox. 50 horas. En cualquier caso, siempre se observó un incremento en la selectividad de un catalizador, en particular de un catalizador a base de óxido de aluminio que contiene un volframato alcalino, durante un período de tiempo t2 en el intervalo de aprox. 2 horas a aprox. 24 horas. En el contexto de la presente invención, el término aprox. se usa con respecto a períodos de tiempo para representar todos los períodos de tiempo que difieren en +/- 10% de los valores mencionados específicamente. De este modo, la expresión aprox. 1 hora comprende todos los números enteros y reales desde 1 hora - 10% hasta 1 hora + 10%, y la expresión aprox. 50 horas comprende todos los números enteros y reales desde 45 horas hasta 55 horas. En consecuencia, la expresión aprox. 6 horas comprende todos los valores de números enteros y números reales desde 6 horas - 10% hasta 6 horas + 10%, y la expresión aprox. 24 horas comprende todos los valores de números enteros y números reales desde 24 horas - 10% hasta 24 horas + 10%.

En otra realización del procedimiento según la presente invención, el período de tiempo t2 oscila desde 1 hora +/- 10% hasta 50 horas +/- 10%.

Tras terminar la etapa b1), la preparación de un alquilmercaptano se puede llevar a cabo en la etapa b2) con una selectividad incrementada de hasta aprox. 97% durante un período de tiempo t3 desde aprox. 24 horas hasta la recarga del reactor con un nuevo catalizador. Durante este período de tiempo, la selectividad por la formación del alquilmercaptano es permanentemente alrededor de 95%. En cualquier caso, la preparación de un alquilmercaptano se puede llevar a cabo siempre con una selectividad por el alquilmercaptano de alrededor de 95% durante un

período de tiempo t3 desde aprox. 24 horas hasta la recarga del reactor con un nuevo catalizador. Aquí, la expresión aprox. 24 horas se usa como se define anteriormente. Típicamente, el reactor se recarga con un nuevo catalizador cuando el antiguo está completamente gastado y no se puede reponer nuevamente con respecto a la selectividad por el alquilmercaptano llevando a cabo los ciclos de temperatura según la presente invención. Sin embargo, en la mayoría de los casos el tiempo t3 ya se ha terminado cuando la selectividad por la formación del alquilmercaptano cae significativamente, por ejemplo por debajo de aprox. 90%. Típicamente, esto ocurre después de uno o más meses, dependiendo de la condición del catalizador usado. Por lo tanto, el período de tiempo t3 es habitualmente hasta un mes, es decir, al menos un mes.

Por lo tanto, en una realización del procedimiento según la presente invención, el período de tiempo t3 dura hasta la recarga del reactor con un nuevo catalizador.

En una realización preferida del procedimiento según la presente invención, el período de tiempo t3 dura hasta un mes.

Típicamente, la síntesis industrial de alquilmercaptanos se lleva a cabo en presencia de un catalizador heterogéneo. Este catalizador es un catalizador a base de óxido de aluminio, debido a que el propio óxido de aluminio ya es catalíticamente activo en la formación de alquilmercaptanos a partir de alcoholes alquílicos y sulfuro de hidrógeno. Para una mejora de la selectividad por la formación del alquilmercaptano, el óxido de aluminio se mezcla habitualmente con un promotor. Dicho promotor es un volframato de metal alcalino, por ejemplo volframato de potasio ( $K_2WO_4$ ) o volframato de cesio ( $Cs_2WO_4$ ). Otros volframatos de metal alcalino, que también son adecuados como promotores, comprenden volframatos condensados, tales como polivolframatos o isopolivolframatos, por ejemplo tetravolframato de cesio ( $Cs_8W_4O_{16}$ ), heptavolframato de cesio ( $Cs_6W_7O_{24}$ ), decavolframato de cesio ( $Cs_4W_{10}O_{32}$ ) o dodecavolframato de cesio ( $Cs_2W_{12}O_{40}$ ).

Los promotores adecuados también son volframatos de metal alcalino con una relación molar de metal alcalino a volframio menor que 2:1, por ejemplo los bronce de volframato de metal alcalino. Preferiblemente, el bronce de volframato de metal alcalino es una composición oxidica que corresponde a la fórmula general  $A_xWO_y$ , en la que A es al menos un metal alcalino seleccionado del grupo que consiste en sodio, potasio, cesio, rubidio y mezclas de los mismos, x es igual o mayor que 0,9 y menor que 2, es decir, x corresponde a la condición  $0,9 \leq x < 2$ , e y es igual o mayor que 3,4 y menor que 4, es decir, y corresponde a la condición  $3,4 \leq y < 4$ . La relación molar de un metal alcalino a volframio oscila preferiblemente de menos de 2:1 a 0,9:1, especialmente de 1,9:1 a 1:1. Los bronce de volframatos de metal alcalino  $K_{1,6}WO_y$ ,  $Rb_{0,9}WO_y$ ,  $K_{0,7}WO_y$  y  $Na_{0,3}Cs_{1,1}WO_y$  son promotores particularmente adecuados para catalizadores en la preparación de alquilmercaptanos.

Se encontró que el procedimiento, y en particular los ciclos de temperatura según la presente invención, dan resultados particularmente buenos cuando se usa un catalizador que contiene un volframato de cesio.

De este modo, en una realización del procedimiento según la presente invención, el catalizador contiene un volframato de cesio.

Además del volframato de metal alcalino, los catalizadores para la producción de alquilmercaptanos también pueden contener un haluro, que se selecciona del grupo que consiste en fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, y mezclas de los mismos. La presencia adicional del haluro no afecta a la relación molar del al menos un metal alcalino a volframio. Preferiblemente, el promotor de volframato de metal alcalino que contiene haluro corresponde por lo tanto a la fórmula general  $A_xWO_yX_z$ , en la que A es al menos un metal alcalino seleccionado del grupo que consiste en sodio, potasio, cesio, rubidio, y mezclas de los mismos, x es igual o mayor que 0,9 y menor que 2, es decir, x corresponde a la condición  $0,9 \leq x < 2$ , W es volframio, y es igual o mayor que 3,4 y menor que 4, es decir, y corresponde a la condición  $3,4 \leq y < 4$ , X es al menos un haluro seleccionado del grupo que consiste en fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, y mezclas de los mismos, y z es igual o mayor que 0,01 y menor que 12, es decir, z corresponde a la condición  $0,01 \leq z < 12$ . Un promotor adecuado que contiene haluro es, por ejemplo,  $Cs_2WO_4$  con fluoruro de cesio, cloruro de cesio, bromuro de cesio, yoduro de cesio, o una combinación de los mismos añadidos, en particular la combinación de fluoruro de cesio y bromuro de cesio.

Los procedimientos habituales para la preparación de catalizadores, que son adecuados para la producción de alquilmercaptanos, proporcionan dichos catalizadores en su forma oxidica, que sin embargo se considera la forma inactiva o inerte de estos catalizadores. La activación de dichos catalizadores está provocada habitualmente por la presencia de azufre adicional sobre la superficie de dicho catalizador. La aplicación de azufre a la superficie de los catalizadores se puede llevar a cabo a través de varios procedimientos. La forma más fácil de aplicar azufre a la superficie es la sulfuración directa de la mencionada superficie mediante tratamiento con sulfuro de hidrógeno. En principio, dicha sulfuración se observa para cada uno de los catalizadores que contienen volframato de metal alcalino cuando se usan para catalizar la reacción de un alcohol alifático con sulfuro de hidrógeno para dar un alquilmercaptano. No obstante, es beneficioso sulfurar los catalizadores antes de su uso en el procedimiento según la presente invención, debido a que en este caso los catalizadores ya están presentes en su forma activa y de este modo dan los números de recambio más elevados posibles desde el mismo comienzo de la reacción catalizada.

Por lo tanto, en una realización del procedimiento según la presente invención, el catalizador se sulfura antes de su

uso en la preparación de alquilmercaptanos.

En principio, el procedimiento según la presente invención no está sujeto a ninguna limitación particular con respecto al alcohol alifático, que se hace reaccionar hasta el alquilmercaptano correspondiente. Las únicas provisiones con respecto al alcohol alifático son que i) dicho alcohol alifático no debe sustentar ninguna reacción secundaria, que daría como resultado una disminución en el rendimiento para el alquilmercaptano deseado, ii) el alcohol alifático tiene un punto de ebullición que es menor que la temperatura de reacción más baja en el procedimiento según la presente invención, y iii) la temperatura de ebullición del alcohol alifático difiere suficientemente del punto de ebullición del tiol alifático correspondiente de manera que es posible una separación total por destilación entre sí. Aparte de mezclas azeotrópicas, los compuestos orgánicos que tienen diferencias en las temperaturas de ebullición de aproximadamente 10 K se pueden separar fácil y completamente entre sí por medio de la destilación. En general, los alcoholes alifáticos con de uno a tres átomos de carbono se pueden separar fácilmente de sus alquiltioles alifáticos correspondientes por medio de la destilación. Por ejemplo, los puntos de ebullición del metanol (64,9°C) y del metilmercaptano (6,2°C) difieren en más de 58°C. Cuanto mayor son las cadenas alquílicas respectivas, más próximos están los puntos de ebullición de los alcoholes alifáticos y sus tioles correspondientes. Por ejemplo, los puntos de ebullición de etanol (78°C) y etilmercaptano (35,0°C) difieren en 42°C, y los puntos de ebullición de n-propanol (82°C) e isopropanol (2-propanol) (97°C) solo difieren aprox. 30°C o 29°C de los puntos de ebullición de sus alquilmercaptanos correspondientes. No obstante, estos alcoholes todavía se pueden separar fácilmente de sus tioles correspondientes. Por comparación, las temperaturas de ebullición de terc-butanol y terc-butilmercaptano están separadas solamente 18°C entre sí, y las temperaturas de ebullición de n-butanol e isobutanol son casi idénticas a las temperaturas de ebullición de los tioles correspondientes.

En una realización del procedimiento según la presente invención, el alcohol alifático es por lo tanto un alcohol de C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub>.

En una realización preferida del procedimiento según la presente invención, el alcohol alifático es metanol, etanol, n-propanol, isopropanol o terc-butanol.

El alquilmercaptano económicamente más importante obtenido u obtenible mediante el procedimiento según la presente invención es metilmercaptano.

Por lo tanto, en una realización preferida adicional del procedimiento según la presente invención, el alcohol alifático es metanol.

La presente invención se explica adicionalmente mediante los siguientes apartados:

1. Procedimiento para la preparación de un alquilmercaptano haciendo reaccionar un alcohol alifático con sulfuro de hidrógeno en presencia de un catalizador heterogéneo, que comprende las etapas de

a) comenzar la preparación de un alquilmercaptano a una temperatura T<sub>1</sub> y preparar el alquilmercaptano a la temperatura T<sub>1</sub> durante un período de tiempo t<sub>1</sub>, y

b) llevar a cabo ciclos de temperatura del número n, que comprenden las etapas de

b1) incrementar la temperatura de reacción hasta una temperatura T<sub>2</sub> y preparar el alquilmercaptano a la temperatura T<sub>2</sub> durante un período de tiempo t<sub>2</sub>, seguido de

b2) disminuir la temperatura de reacción desde la temperatura T<sub>2</sub> hasta una temperatura T<sub>3</sub> y preparar el alquilmercaptano a la temperatura T<sub>3</sub> durante un período de tiempo t<sub>3</sub>,

en el que

la temperatura T<sub>2</sub> es siempre mayor que las temperaturas T<sub>1</sub> y T<sub>3</sub>, y

n es un número entero mayor que cero,

y

se usa un catalizador a base de óxido de aluminio que contiene un volframato alcalino.

2. Procedimiento según el apartado 1, en el que la temperatura T<sub>1</sub> y la temperatura T<sub>3</sub>, independientemente entre sí, oscilan desde 250°C +/- 10°C hasta 350°C +/- 10°C.

3. Procedimiento según el apartado 1 o 2, en el que la temperatura T<sub>2</sub> es al menos 5°C mayor que cada una de las temperaturas T<sub>1</sub> y T<sub>3</sub>.

4. Procedimiento según cualquiera de los apartados 1 a 3, en el que la temperatura T<sub>3</sub> de un ciclo de temperatura del número n tiene un valor igual o diferente comparada con la temperatura T<sub>3</sub> en el ciclo de temperatura precedente del número n-1.

5. Procedimiento según cualquiera de los apartados 1 a 4, en el que la temperatura T2 en un ciclo de temperatura del número n tiene el mismo valor que la temperatura T2 en el ciclo de temperatura precedente del número n-1.
- 5 6. Procedimiento según cualquiera de los apartados 1 a 4, en el que la temperatura T2 en un ciclo de temperatura del número n tiene un valor mayor que la temperatura T2 en el ciclo de temperatura precedente del número n-1.
7. Procedimiento según cualquiera de los apartados 1 a 6, en el que el período de tiempo t1 oscila de 1 hora +/- 10% hasta un mes.
- 10 8. Procedimiento según el apartado 7, en el que el período de tiempo t2 oscila desde 1 hora +/- 10% hasta 50 horas +/- 10%.
9. Procedimiento según cualquiera de los apartados 1 a 8, en el que el período de tiempo t3 dura hasta la recarga del reactor con un nuevo catalizador.
10. Procedimiento según el apartado 9, en el que el período de tiempo t3 dura hasta un mes.
- 15 11. Procedimiento según cualquiera de los apartados 1-10, en el que el catalizador contiene un volfrato de cesio.
12. Procedimiento según cualquiera de los apartados 1 a 11, en el que el catalizador se sulfura antes de su uso en la preparación de alquilmercaptanos.
13. Procedimiento según cualquiera de los apartados 1 a 12, en el que el alcohol alifático es un alcohol de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>.
- 20 14. Procedimiento según el apartado 13, en el que el alcohol alifático es metanol, etanol, n-propanol, isopropanol o terc-butanol.

Figura:

La Figura 1 muestra el incremento en la selectividad por la formación de metilmercaptano después de que se llevó a cabo un ciclo de temperatura según el procedimiento de la presente invención.

25 **Ejemplo:**

La preparación de metilmercaptano a partir de metanol y sulfuro de hidrógeno se llevó a cabo sobre un catalizador a base de óxido de aluminio que contiene volfrato de cesio como promotor en un reactor de tubo normal con una longitud del lecho catalítico de 294 cm y una masa catalítica total de 1.760 gramos durante un período de 59 días.

Las condiciones de reacción y los resultados experimentales se resumen en la Tabla 1 a continuación.

30 Tabla 1: Sumario de los detalles de reacción a lo largo de un período de aproximadamente 60 días.

Fecha	Tiempo	Temperatura del baño de sal [°C]	Conversión de MeOH [%]	Selectividad [%]						
				MC	DMS	DME	CO <sub>2</sub>	CO	DMDS	Metano
11.05.	09:17:00	300,0	90,6	96,5	1,6	1,5	0,1	0,1	0,2	0,1
29.05.	10:30:00	312,0	90,4	96,4	1,4	1,6	0,2	0,1	0,2	0,1
30.05.	17:04:00	351,0	98,8	94,2	2,7	0,8	1,1	0,2	0,2	0,8
30.05.	04:55:00	351,0	98,8	94,5	2,8	0,8	0,9	0,2	0,2	0,7
30.05.	07:42:00	312,0	88,3	96,9	1,2	1,4	0,1	0,1	0,2	0,1
30.05.	23:50:00	314,0	90,3	96,8	1,3	1,4	0,1	0,1	0,2	0,1
31.05.	14:46:00	314,0	90,6	96,8	1,2	1,4	0,1	0,1	0,2	0,1
31.05.	19:01:00	360,0	99,2	93,4	3,1	0,6	1,3	0,2	0,2	1,1
01.06.	06:39:00	360,0	99,1	93,7	3,1	0,6	1,2	0,2	0,2	1,0
01.06.	10:55:00	314,0	89,6	97,1	1,1	1,3	0,1	0,1	0,2	0,1
11.06.	12:33:00	310,5	90,3	96,7	1,2	1,5	0,2	0,1	0,2	0,1
14.06.	03:16:00	311,0	88,4	96,7	1,3	1,4	0,2	0,1	0,2	0,1
14.06.	09:09:00	360,0	99,1	92,8	3,6	0,6	1,4	0,3	0,2	0,9
15.06.	06:59:00	360,0	99,0	93,5	3,3	0,6	1,2	0,3	0,2	0,8
15.06.	10:59:00	312,0	88,3	96,9	1,2	1,3	0,1	0,1	0,3	0,1
11.07.	18:33:00	316,0	89,0	96,4	1,7	1,2	0,2	0,1	0,3	0,1
11.07.	19:00:00	360,0	99,0	93,5	3,3	0,6	1,2	0,3	0,2	0,8
11.07.	01:52:00	360,0	99,0	93,5	3,3	0,6	1,2	0,3	0,2	0,8
12.07.	01:52:00	316,0	87,2	96,5	1,6	1,2	0,2	0,1	0,3	0,1
13.07.	14:53:00	320,5	89,6	96,3	1,8	1,2	0,2	0,1	0,3	0,1

## ES 2 625 624 T3

13.07.	17:04:00	360,0	98,8	92,9	4,0	0,6	1,3	0,2	0,3	0,7
14.07	05:00:00	360,0	98,8	92,9	4,0	0,6	1,2	0,2	0,3	0,7
14.07.	07:01:00	320,5	88,1	96,5	1,7	1,1	0,2	0,1	0,3	0,1
18.07.	15:04:00	322,5	89,6	96,3	1,8	1,1	0,2	0,1	0,3	0,1

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la preparación de un alquilmcaptano haciendo reaccionar un alcohol alifático con sulfuro de hidrógeno en presencia de un catalizador heterogéneo, que comprende las etapas de
- 5 a) comenzar la preparación de un alquilmcaptano a una temperatura T1 y preparar el alquilmcaptano a la temperatura T1 durante un período de tiempo t1, y
- b) llevar a cabo ciclos de temperatura del número n, que comprenden las etapas de
- b1) incrementar la temperatura de reacción hasta una temperatura T2 y preparar el alquilmcaptano a la temperatura T2 durante un período de tiempo t2, seguido de
- 10 b2) disminuir la temperatura de reacción desde la temperatura T2 hasta una temperatura T3 y preparar el alquilmcaptano a la temperatura T3 durante un período de tiempo t3,
- en el que
- la temperatura T2 es siempre mayor que las temperaturas T1 y T3, y
- n es un número entero mayor que cero,
- y
- 15 se usa un catalizador a base de óxido de aluminio que contiene un volframato alcalino.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la temperatura T1 y la temperatura T3, independientemente entre sí, oscilan desde 250°C +/- 10°C hasta 350°C +/- 10°C.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que la temperatura T2 es al menos 5°C mayor que cada una de las temperaturas T1 y T3.
- 20 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la temperatura T3 de un ciclo de temperatura del número n tiene un valor igual o diferente comparada con la temperatura T3 en el ciclo de temperatura precedente del número n-1.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la temperatura T2 en un ciclo de temperatura del número n tiene el mismo valor que la temperatura T2 en el ciclo de temperatura precedente del número n-1.
- 25 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la temperatura T2 en un ciclo de temperatura del número n tiene un valor mayor que la temperatura T2 en el ciclo de temperatura precedente del número n-1.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el período de tiempo t1 oscila de 1 hora +/- 10% hasta un mes.
- 30 8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que el período de tiempo t2 oscila desde 1 hora +/- 10% hasta 50 horas +/- 10%.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el período de tiempo t3 dura hasta la recarga del reactor con un nuevo catalizador.
- 35 10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el período de tiempo t3 dura hasta un mes.
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que el catalizador contiene un volframato de cesio.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el catalizador se sulfura antes de su uso en la preparación de alquilmcaptanos.
- 40 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el alcohol alifático es un alcohol de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>.
14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que el alcohol alifático es metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol o terc-butanol.
15. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que el alcohol alifático es metanol.

Figura 1: Incremento en la selectividad por la formación de metilmercaptano

