

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 634 937**

51 Int. Cl.:

**C07C 319/02** (2006.01)

**C07C 319/28** (2006.01)

**C07C 321/04** (2006.01)

**C01B 17/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.07.2010 PCT/EP2010/060322**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.01.2011 WO11009817**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.07.2010 E 10734978 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.06.2017 EP 2456756**

54 Título: **Procedimiento para la preparación continua de metilmercaptano a partir de compuestos que contienen carbono, azufre e hidrógeno**

30 Prioridad:

**20.07.2009 DE 102009027837**

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

**29.09.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BARTH, JAN-OLAF;  
WECKBECKER, CHRISTOPH;  
REDLINGSHÖFER, HUBERT;  
LERCHER, JOHANNES A. y  
KAUFMANN, CHRISTOPH**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 634 937 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación continua de metilmercaptano a partir de compuestos que contienen carbono, azufre e hidrógeno

5 El invento se refiere a un procedimiento para la preparación continua de metilmercaptano por reacción de una mezcla de compuestos que contienen carbono, con azufre e hidrógeno, siendo convertidos químicamente los compuestos formados en tal caso, sulfuro de carbono y sulfuro de hidrógeno, en metilmercaptano.

10 El metilmercaptano es un producto intermedio importante industrialmente para la síntesis de metionina así como para la preparación de dimetilsulfóxido y dimetilsulfona. El metilmercaptano se prepara predominantemente a partir de metanol y sulfuro de hidrógeno por reacción en presencia de un catalizador, que se compone de un soporte de óxido de aluminio y óxidos de metales de transición y promotores de carácter básico. La síntesis del mercaptano se efectúa habitualmente en la fase gaseosa a unas temperaturas entre 300 y 500°C y a unas presiones entre 1 y 25 bar. La mezcla gaseosa de productos que contiene, junto al metilmercaptano formado y agua, las porciones no convertidas de las sustancias de partida metanol y sulfuro de hidrógeno y como productos secundarios sulfuro de dimetilo y dimetil-éter, así como en pequeñas cantidades también unos polisulfuros (disulfuro de dimetilo). Unos gases inertes en el sentido de la reacción, tales como por ejemplo monóxido de carbono, dióxido de carbono, nitrógeno e hidrógeno, también están contenidos en el producto gaseoso.

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

25 El metilmercaptano se puede preparar alternativamente a partir de óxidos de carbono, hidrógeno, azufre y/o sulfuro de hidrógeno. Según el documento US 4665242 se efectúa por ejemplo la preparación del metilmercaptano sobre unos catalizadores constituidos sobre la base de wolfratos de metales alcalinos. En comparación con el procedimiento basado en metanol, estos procesos tienen más bajas selectividades para metilmercaptano y más bajos grados de conversión de óxidos de carbono. El documento US 4410731 se refiere a un procedimiento y a unos catalizadores para la preparación de metilmercaptano a partir de óxidos de carbono, hidrógeno y sulfuro de hidrógeno o azufre, que están constituidos sobre la base de sulfuros de molibdeno y metales alcalinos que contienen óxidos de metales de transición como promotores y óxido de aluminio como soporte. En el documento WO2005/040082 se reivindican un procedimiento y unos catalizadores para la preparación de metilmercaptano a partir de óxidos de carbono, hidrógeno y sulfuro de hidrógeno o azufre, que están constituidos sobre la base de molibdatos de metales alcalinos que contienen óxidos de metales de transición como promotores, en los que preferiblemente el dióxido de silicio sirve como soporte.

35 También el documento de publicación de publicación de solicitud de patente internacional WO 2009/083368 A2 y el artículo "Direct synthesis of metanoetiol from H<sub>2</sub>S-rich syngas over sulfided Mo-based catalysts" de Chen et al., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Elsevier, Tomo 283, N°. 1-2, 18 de Marzo de 2008, páginas 69-76, divulgan un procedimiento y unos catalizadores para la preparación de metilmercaptano a partir de óxidos de carbono, hidrógeno y sulfuro de hidrógeno. Las selectividades para la formación de metilmercaptano conseguidas con este procedimiento, son sin embargo comparativamente bajas y hacen por lo tanto que este procedimiento no sea atractivo para un uso a escala técnica.

45 En el documento US 2008/0293974A1 se reivindican un procedimiento y unos catalizadores para la preparación de metilmercaptano a partir de compuestos que contienen carbono e hidrógeno, azufre y u oxígeno constituidos sobre la base de molibdatos de metales alcalinos promovidos con óxidos de metales de transición.

50 La preparación de metilmercaptano a partir de sulfuro de carbono o sulfuro de carbonilo e hidrógeno es otra alternativa al procedimiento basado en metanol. Los procesos están caracterizados sin embargo por unas selectividades para metilmercaptano comparativamente bajas, un gran número de productos secundarios, que se han de separar de un modo costoso y con grandes gastos, así como la necesidad de manipular el tóxico sulfuro de carbono o respectivamente sulfuro de carbonilo en grandes cantidades.

55 En el documento US 4.057.613 se describe un procedimiento exento de catalizador para la preparación de sulfuro de carbono a partir de azufre e hidrocarburos.

60 Bell y colaboradores describen en el documento US 2,565.195 un procedimiento para la hidrogenación de sulfuro de carbono para formar metilmercaptano y sulfuro de dimetilo sobre catalizadores ácidos del tipo de Friedel Crafts (AlCl<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>). Como productos secundarios resultan, entre otros. sulfuro de hidrógeno, tioformaldehído, tritometileno, metilenoeditiol, metano y eteno.

65 Audeh y colaboradores describen en el documento US 4,822,938 la reacción de metano con azufre para dar sulfuro de carbono, metilmercaptano e hidrocarburos superiores. Pasan a emplearse unos catalizadores constituidos sobre la base de sistemas de Co y Ni y zeolitas H-ZSM-5. Es meta de la reacción la constitución sucesiva de compuestos

alifáticos y olefinas superiores sobre la base de metano en una reacción análoga a la de Fischer-Tropsch. Se ven en el presente caso sulfuro de carbono y metilmercaptano como compuestos intermedios o respectivamente productos intermedios. Una desventaja de la reacción son unas temperaturas de reacción comparativamente altas de 580-640°C y un amplio espectro de productos de reacción que contienen azufre, tales como p.ej. sulfuro de hidrógeno

5 Según el documento US 4.864.074 de Han y colaboradores la reacción de azufre con metano para formar metilmercaptano e hidrocarburos superiores se efectúa sobre óxido de aluminio y zeolitas. También en el caso de este procedimiento se forma sulfuro de hidrógeno en cantidades estequiométricas.

10 La reacción directa de mezclas resultantes en otros procesos, que contienen metano o hidrocarburos superiores, particularmente saturados, eventualmente agua, hidrógeno y compuestos que contienen azufre, particularmente sulfuro de carbono, para formar metilmercaptano, no se consigue hasta la fecha en rendimientos y selectividades técnicamente relevantes, sino que conduce a un gran número de productos secundarios. Se necesitan unos procedimientos de separación en parte costosos, en los que no se puede devolver al proceso un gran número de

15 componentes secundarios. Esto disminuye la selectividad global para metilmercaptano y por consiguiente la rentabilidad del procedimiento.

La reacción de hidrocarburos con azufre está acompañada siempre por la formación de sulfuro de hidrógeno. Esto constituye una importante desventaja, puesto que el resultante sulfuro de hidrógeno, de acuerdo con el estado de la técnica, no se puede aprovechar en el proceso y, por medio de combustión con aire o respectivamente oxígeno, se debe de convertir químicamente en el marco de una reacción análoga a la de Claus en azufre elemental y agua. Esto, a causa de una inversión adicional para una instalación de regeneración de H<sub>2</sub>S (proceso de Claus) y la pérdida del componente valioso hidrógeno en la combustión de H<sub>2</sub>S disminuye la rentabilidad global del procedimiento.

25 Es misión del invento la puesta a disposición de un procedimiento rentable para la preparación de metilmercaptano a partir de unas mezclas, que particularmente contienen hidrocarburos y azufre, pudiéndose aprovechar convenientemente de un modo rentable el resultante sulfuro de hidrógeno. El sulfuro de carbono resultante en tal caso como producto intermedio puede proceder también de otras fuentes.

30 Es objeto del invento un procedimiento para la preparación de metilmercaptano, que contiene las etapas de

- a) hidrogenar sulfuro de carbono en presencia de un catalizador constituido sobre la base de molibdatos de metales alcalinos o wolframatos de metales alcalinos, que están aplicados sobre un soporte, y
- 35 b) convertir químicamente la mezcla de reacción formada en esta reacción, que contiene sulfuro de hidrógeno, con por lo menos uno de los compuestos, seleccionados entre el conjunto formado por aldehídos, éteres, alcoholes, CO, CO<sub>2</sub>, CO+CO<sub>2</sub> y COS en presencia de un catalizador de óxido metálico constituido sobre la base de molibdatos de metales alcalinos o wolframatos de metales alcalinos, que están aplicados sobre un soporte, añadiéndose hidrógeno solamente cuando se necesite.

40 La reacción con los óxidos de carbono se efectúa en presencia de hidrógeno. Los otros mencionados compuestos que contienen oxígeno se han de emplear en este caso como una alimentación concomitante.

45 Se puede conectar este procedimiento de manera preferida a la preparación del sulfuro de carbono. El sulfuro de carbono se puede obtener explícitamente también a través del desproporcionamiento de sulfuro de carbonilo (COS) para formar sulfuro de carbono (CS<sub>2</sub>) y dióxido de carbono.

La mezcla de reacción resultante en la preparación de sulfuro de carbono, que contiene, adicionalmente al azufre eventualmente no convertido e hidrocarburo(s), sulfuro de carbono, el sulfuro de hidrógeno simultáneamente formado y eventualmente otros compuestos, y se designa como mezcla de eductos.

50 En una forma de realización preferida, se separa el metilmercaptano formado en la hidrogenación de sulfuro de carbono antes de la reacción del sulfuro de hidrógeno en la mezcla de reacción contenida formada en tal caso, para dar el metilmercaptano.

55 La hidrogenación de sulfuro de carbono tiene lugar a una sobrepresión de reacción de por lo menos 5 bares, particularmente hasta de 50 bares y a una temperatura de por lo menos 200°C, particularmente hasta de 350°C, estando situada la relación molar de CS<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S en el intervalo de 1:1:1 hasta 1:10:10, de manera preferida en el intervalo de 1:2:2 hasta 1:5:5,

60 El hidrógeno presente en exceso sirve en la siguiente reacción de sulfuro de hidrógeno con CO y/o CO<sub>2</sub> como componente de reacción y se debe de añadir allí cuando se necesite.

La rentabilidad del proceso global de la preparación de metilmercaptano, que transcurre pasando por sulfuro de

5 carbono como producto precursor, depende decisivamente de la selectividad del producto para metilmercaptano, referida a la fuente de carbono empleada. Mediante el empleo conforme al invento de compuestos que contienen carbono, que en otros procesos resultan como componentes secundarios o respectivamente como corrientes residuales o que hasta ahora se aprovechan solamente como combustible para la generación de energía, se puede conseguir una ventaja adicional de costos. Ejemplos de fuentes de estas mezclas de partida para la preparación de sulfuro de carbono son unos gases naturales, que contienen componentes que contienen azufre (p.ej. H<sub>2</sub>S, COS) como impurezas, y corrientes de sustancias que contienen sulfuro de carbono. Las mezclas contienen por lo general de manera preferida metano y uno o varios hidrocarburos saturados o insaturados con un radical de C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>. Como otra fuente para mezclas de partida sirven procedimientos técnicos para la producción de compuestos orgánicos de nitrógeno o azufre, en los que resultan mayores cantidades de productos secundarios, que, sin embargo, por regla general de acuerdo con el estado de la técnica se deben quemar o desechar de otro modo sin más creación de valor. Particularmente se pueden emplear en el procedimiento conforme al invento las corrientes de gases de escape resultantes en tal procedimiento, que contienen por ejemplo H<sub>2</sub>S, COS, SO<sub>2</sub>, compuestos que contienen SO<sub>3</sub>, sulfuros de alquilo o polisulfuros de alquilo. Entre éstos se cuentan explícitamente también unos gases, que se recuperan directamente o a través de técnicas de separación a partir de las corrientes de gases de escape de instalaciones para la producción de energía o productos químicos, o respectivamente resultan en el marco de procesos biológicos de metabolismo (p.ej. procesos de fermentación y descomposición). Estas mezclas gaseosas pueden contener como componentes principales hidrocarburos, particularmente metano, óxidos de carbono, compuestos orgánicos de nitrógeno o azufre o sulfuro de hidrógeno junto con otros compuestos y se utilizan de manera preferida en el procedimiento conforme al invento.

25 La reacción directa con azufre de mezclas de partida, tales como p.ej. un gas natural con el componente principal metano, hidrocarburos p.ej. a partir de fracciones de aceites pesados, residuos procedentes del refinado de un petróleo o en general hidrocarburos superiores, tales como p.ej. oligómeros, polímeros o compuestos aromáticos policíclicos, que normalmente resultan p.ej. también como corrientes residuales en otros procesos químicos, y la subsiguiente hidrogenación de sulfuro de carbono para formar metilmercaptano mediante ulterior reacción del sulfuro de hidrógeno simultáneamente formado, son objeto de invento. Ellos tienen, a causa de los costos manifiestamente más bajos de las materias primas, una importante ventaja en los costos de funcionamiento variables. Como hidrocarburos se emplean, individualmente o en mezcla:

30 Alcanos con 1 a 20 átomos de carbono, particularmente 1 a 8, de manera preferida 1 a 4 átomos de carbono, particularmente metano como el componente principal de los hidrocarburos, con 30 a 100 % en volumen, compuestos hidrocarburos saturados cíclicos o insaturados cíclicos, entre los que se cuentan también compuestos aromáticos policíclicos.

35 Como éter se emplea de manera preferida dietil-éter, como aldehído se emplea formaldehído.

Entre los alcoholes se cuentan metanol, etanol, propanol, alcoholes con 1-10 átomos de carbono y por lo menos un grupo hidroxilo, polioles y particularmente metanol.

40 El invento se distingue en una forma de realización por el hecho de que se convierte químicamente sulfuro de hidrógeno, que resulta p.ej. durante la formación de metilmercaptano a partir de sulfuro de carbono, mediante una reacción preferiblemente simultánea con compuestos que contienen carbono y oxígeno, en metilmercaptano y no debe de ser tratado mediante un proceso de Claus realizado posteriormente para formar azufre o de otro modo.

45 Los compuestos que contienen carbono o respectivamente los hidrocarburos se pueden poner a disposición en un estado sólido, líquido o gaseoso, pero en el momento de la reacción se presentan de manera preferida en estado gaseoso. Ventajosamente se aporta como fuente que suministra hidrocarburos un gas natural con los componentes principales metano o etano al proceso para la preparación de sulfuro de carbono como educto. Junto a ello, el educto gaseoso puede contener compuestos orgánicos de azufre o H<sub>2</sub>S. Asimismo están contenidos gases generalmente inertes, tales como p.ej. nitrógeno.

50 La reacción de estas mezclas gaseosas con azufre se efectúa sin ningún ulterior tratamiento de los gases a una presión de reacción de por lo menos 5 bares, particularmente de 5 a 50 y a una temperatura de por lo menos 200°C, particularmente de 300-600°C con azufre líquido o gaseoso una etapa de un procedimiento de una o más etapas, eventualmente en presencia de un catalizador conocido a partir del estado de la técnica, p.ej. sistemas de Co y Ni o zeolitas H-ZSM5,

55 El azufre se emplea en este caso con exceso de 1 a 30 % con respecto a la cantidad estequiométrica necesaria.

60 El sulfuro de carbono resulta como producto principal de esta reacción. Como productos secundarios resultan eventualmente sulfuros, polisulfuros y tioles. Puesto que la mezcla de eductos contiene componentes que contienen hidrógeno, se forma siempre el producto de acoplamiento H<sub>2</sub>S.

En la misma u opcionalmente otra etapa de procedimiento la mezcla de reacción así obtenida se hace reaccionar con hidrógeno a una presión de reacción de por lo menos 5 bares, particularmente de 5 a 50 bares y una temperatura de por lo menos 200°C, particularmente de 250°C a 450°C sobre un catalizador para formar una mezcla de reacción, que como producto principal contiene metilmercaptano y más cantidad de sulfuro de hidrógeno.

Antes de su reacción se efectúa de manera preferida la separación del metilmercaptano a partir de la mezcla de reacción con procedimientos en sí conocidos.

El sulfuro de carbono se puede recuperar explícitamente también a través del desproporcionamiento de sulfuro de carbonilo (COS) para formar sulfuro de carbono (CS<sub>2</sub>) y dióxido de carbono. El sulfuro de carbonilo resulta entre otras cosas en el caso de la reacción de óxidos de carbono (CO, CO<sub>2</sub>) con azufre. La hidrogenación del sulfuro de carbono así formado, que también se puede presentar en mezclas con sulfuro de carbonilo, se efectúa de una manera análoga a como más arriba se ha descrito.

Tal como se ha explicado más arriba, el problema que se ha de resolver en el caso de la reacción de hidrocarburos con azufre y de la reacción de sulfuro de carbono con hidrógeno, es la formación obligatoria del producto de acoplamiento H<sub>2</sub>S. En el procedimiento conforme al invento, mediante la alimentación de compuestos que contienen oxígeno, preferiblemente alcoholes, éteres o aldehídos, particularmente metanol, dimetil-éter o formaldehído, sulfuro de carbonilo o óxidos de carbono (CO, CO<sub>2</sub>, CO+CO<sub>2</sub>), este H<sub>2</sub>S se aprovecha materialmente mediando formación de metilmercaptano, de manera tal que aumenta el rendimiento global de metilmercaptano, referido al carbono empleado. El procedimiento se puede ejecutar de una manera especialmente rentable, puesto que se suprime un tratamiento costoso del sulfuro de hidrógeno con una subsiguiente conversión en azufre elemental (p.ej. en un reactor de Claus). Además se puede reducir significativamente de esta manera la retención (holdup) de H<sub>2</sub>S en la instalación, lo cual constituye una manifiesta ventaja de seguridad.

A continuación de la conversión del sulfuro de hidrógeno, después de la separación del metilmercaptano, se devuelven al proceso las sustancias de partida no convertidas o los productos intermedios tales como p.ej. sulfuro de carbono.

La selectividad global para la formación de metilmercaptano se aumenta por reciclamiento al proceso de los compuestos que contienen carbono, hidrógeno y azufre.

Una ventaja especial del invento es que resultan (poli-)sulfuros con selectividades menores que 1 % y condicionado por el reciclamiento al procedimiento no debe de ser separado costosamente p.ej. el sulfuro de carbono que se comporta tóxicamente.

La mezcla gaseosa de productos de la última etapa de procedimiento para la reacción del sulfuro de hidrógeno que contiene, junto al metilmercaptano formado y agua, sustancias de partida no convertidas, p.ej. metano, y eventualmente otros hidrocarburos, metanol, hidrógeno, así como en trazas dióxido de carbono, monóxido de carbono y productos secundarios, tales como sulfuro de carbonilo, sulfuro de dimetilo y en pequeñas cantidades también polisulfuros (disulfuro de dimetilo) y sulfuro de carbono. Unos gases inertes en el sentido de la reacción, tales como por ejemplo nitrógeno, están contenidos también en el producto gaseoso.

A partir de la mezcla gaseosa de productos se separa el metilmercaptano formado, tal como se explica p.ej. en el documento de patente alemana DE-A-1768826, en varias columnas de destilación y lavado a unas temperaturas entre 10 y 140°C. Los compuestos dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrógeno, sulfuro de hidrógeno y, como productos secundarios, sulfuro de carbonilo, sulfuro de dimetilo y en pequeñas cantidades también polisulfuros (disulfuro de dimetilo) y sulfuro de carbono se devuelven al proceso. Ventajosamente, esta corriente de sustancias, en una opcional etapa de procedimiento, se hace reaccionar de manera preferida catalíticamente con agua de un modo tal que el gas circulante devuelto al proceso contenga solamente uno o varios de los componentes principales metanol, CS<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S, que en las condiciones descritas del proceso se pueden transformar en metilmercaptano

La rentabilidad del proceso global se aumenta mediante el recurso de que ventajosamente antes de la adición dosificada de la mezcla de eductos no se necesita ninguna separación costosa y con grandes costos de potenciales venenos del catalizador, tales como p.ej. compuestos que contienen azufre y azufre elemental. Asimismo se suprime una separación de tales compuestos después de la reacción en la etapa de procedimiento para la formación de sulfuro de carbono. Estas sustancias se pueden aportar directamente al proceso junto con los gases de reacción devueltos sin ningún otro tratamiento ni compresión de los gases, lo cual constituye una importante ventaja de costos en lo que se refiere a los costos de funcionamiento e inversiones del proceso. Ventajosamente se pueden aportar de nuevo al proceso azufre o escorias que contienen azufre, que eventualmente resultan como productos secundarios del procedimiento, directamente en forma sólida, líquida o gaseosa como educto. Entre éstos se cuentan explícitamente también unos gases, que se recuperan directamente o a través de técnicas de separación a partir de las corrientes de gases de escape de instalaciones para la producción de energía o productos químicos, o respectivamente resultan en el marco de procesos biológicos

de descomposición y metabolismo, y se pueden aportar directamente a la segunda etapa de procedimiento. Estas mezclas gaseosas pueden contener como componentes principales hidrocarburos, alcoholes, óxidos de carbono, compuestos de azufre y nitrógeno en una concentración global de 5 a 90 % en volumen, particularmente de 50 a 90 % en volumen junto a otras sustancias.

5 La reacción de la mezcla gaseosa con azufre líquido o gaseoso se puede efectuar opcionalmente mediando utilización de un catalizador por reacción en una etapa de un procedimiento de una o varias etapas.

10 Para la conversión química de sulfuro de carbono en metilmercaptano no se pretende de manera preferida ningún grado de conversión total del hidrógeno. La reacción se lleva a cabo de manera tal que después de la reacción la relación molar de  $\text{CS}_2 / \text{H}_2 / \text{H}_2\text{S}$  es desde 1:1 :1 hasta 1 : 10 : 10, particularmente desde 1 :1:1 hasta 1:5:10, Ventajosamente, el gas de reacción procedente de la reacción de los hidrocarburos con azufre abandona esta etapa de procedimiento a una presión de por lo menos 5 bares, particularmente de 5 a 50 bares y se se puede aportar directamente sin más compresión a la hidrogenación. Esto constituye una importante ventaja de costos en lo que se refiere a los costos de funcionamiento e inversiones del proceso. Opcionalmente se pueden anteponer a la hidrogenación unos dispositivos para la separación de azufre elemental o productos secundarios que contienen azufre.

20 La subsiguiente conversión química del sulfuro de hidrógeno en metilmercaptano se efectúa en otra etapa de procedimiento sobre catalizadores. Se ha manifestado sin embargo como una ventajosa variante separar el sulfuro de hidrógeno previamente a partir de la mezcla de reacción resultante en las presentes reacciones. Como ventajosos para la reacción se han manifestado en el presente caso los catalizadores de óxidos metálicos. Preferiblemente se utilizan unos catalizadores constituidos sobre la base de molibdatos de metales alcalinos o wolframatos de metales alcalinos, que pueden estar aplicados sobre soportes (documento US 5852219). Son particularmente apropiados unos catalizadores con soporte, que contienen compuestos oxídicos de Mo y K, pudiendo estar contenidos Mo y K en un compuesto, tal como p.ej.  $\text{K}_2\text{MoO}_4$ , y por lo menos un compuesto oxídico activo de la fórmula general  $\text{A}_x\text{O}_y$ . En este caso A significa un elemento del grupo de manganeso, cromo o hierro, particularmente Mn o Re, y x e y significan números enteros de 1 a 7, El catalizador contiene los compuestos de manera preferida en una relación ponderal de

30  $\text{A}_x\text{O}_y/\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{soporte} = (0,001-0,5)/(0,01-0,8)/1$  o respectivamente  $\text{A}_x\text{O}_y/\text{MoO}_3/\text{K}_2\text{O}/\text{soporte} = (0,0001-0,5)/(0,01-0,8)/(0,005-0,5)/1$  estando situadas las relaciones ponderales de manera preferida en el intervalo

35  $\text{A}_x\text{O}_y/\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{soporte} = (0,001-0,3)/(0,05-0,5)/1$  o respectivamente

$\text{A}_x\text{O}_y/\text{MoO}_3/\text{K}_2\text{O}/\text{soporte} = (0,001-0,3)/(0,05-0,3)/(0,03-0,3)/1,$

40 Estos catalizadores contienen de manera preferida uno o varios promotores, seleccionados entre el conjunto formado por los compuestos oxídicos con la fórmula general  $\text{M}_x\text{O}_y$ , en los que M representa un elemento de transición o un metal del grupo de las tierras raras y x e y significan un número entero de 1 a 7, de modo correspondiente al grado de oxidación de los elementos M empleados.

45 De manera preferida M significa Fe, Co, Ni, La o Ce. En una forma de realización especial M puede significar también Rb, Cs, Mg, Sr y Ba. Las relaciones de las proporciones ponderales están situadas en los intervalos:

$\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{M}_x\text{O}_y/\text{soporte} = (0,01-0,80)/(0,01-0,1)/1,$

$\text{MoO}_3/\text{K}_2\text{O}/\text{M}_x\text{O}_y/\text{soporte} = (0,10-0,50)/(0,10-0,30)/(0,01-0,1)/1$

50 Si estos catalizadores, antes del empleo, son sometidos a una atmósfera que contiene  $\text{H}_2\text{S}$ , los compuestos metales oxídicos, con los que no se alude a materiales de soporte, se transforman en compuestos sulfídicos o mezclas de compuestos oxídicos y sulfídicos, que asimismo se pueden emplear conforme al invento.

55 Como materiales de soporte se emplean de manera preferida dióxidos de silicio, óxidos de aluminio, dióxidos de titanio, zeolitas o carbón activo.

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

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

65 Preferiblemente, la reacción de los hidrocarburos con azufre y la hidrogenación del sulfuro de carbono para formar metilmercaptano se combinan en un aparato de reacción. Esto puede suceder mediando utilización de catalizadores diferentes o iguales. Ventajosamente pasan a emplearse columnas de burbujas, reactores de lecho en

escurrimiento, destilaciones reactivas, reactores de lecho sólido, de estantes o de haces de tubos para la conversión química catalizada en metilmercaptano.

5 La conversión química en metilmercaptano se efectúa de manera preferida sobre unos catalizadores constituidos sobre la base de molibdatos de metales alcalinos o wolframatos de metales alcalinos. A una temperatura de 200 a 600°C, preferiblemente de 250 a 400°C y a una presión de 1,5 a 50 bares, preferiblemente de 8 a 40 bares. Unos catalizadores, que pasan a emplearse ventajosamente, se describen en las solicitudes WO 2005/040082, WO 2005/021491, WO 2006/015668 y WO 2006/063669,

10 En otra forma de realización del invento la reacción con azufre y la hidrogenación para formar metilmercaptano se combinan en un dispositivo.

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

15 Los hidrocarburos no convertidos, alcoholes, óxidos de carbono, sulfuro de carbono, hidrógeno y sulfuro de hidrógeno, así como productos secundarios gaseosos, tales como p.ej. sulfuro de carbonilo, se devuelven al proceso. Esto se efectúa mediante el recurso de que los mencionados compuestos se alimentan antes de la formación de metilmercaptano a partir de sulfuro de carbono y allí se hacen reaccionar in situ con sulfuro de hidrógeno, que resulta como producto de acoplamiento en la hidrogenación de sulfuro de carbono, para formar metilmercaptano. Por lo demás, la devolución se efectúa por alimentación al educto gaseoso. Ventajosamente antes de la devolución al proceso la relación de CO<sub>2</sub> (COS) / CO / H<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>S se ajusta por reacción con agua a 1 : 0,1 : 1 : 1 hasta 1 : 1 : 10 : 10, Esto se puede efectuar de modo catalizado o no catalizado en un reactor de lecho sólido, en un tubo de reacción, en una columna de lavado o en una destilación reactiva a una temperatura de por lo menos 20 120°C.

25 Los componentes de reacción, tales como p.ej. sulfuros, polisulfuros e hidrocarburos, que resultan durante la separación de metilmercaptano en la última etapa de procedimiento, se pueden devolver al proceso sin más tratamiento, con lo que la selectividad global del proceso para metilmercaptano referida al carbono se aumenta a por encima de 95 %.

La Figura 1 sirve para la explicación adicional del procedimiento designando "Ruta a" como ejemplo la reacción de metano con azufre, hidrógeno y metanol o CO / CO<sub>2</sub> para formar metilmercaptano y "Ruta b" la hidrogenación directa de sulfuro de carbono para formar metilmercaptano mediando simultánea reacción de sulfuro de hidrógeno con metanol o CO/CO<sub>2</sub>. Es importante para la rentabilidad del procedimiento la posibilidad de utilizar un gran número de sustancias de partida sólidas, líquidas y o gaseosas, que contienen carbono e hidrógeno, que en el proceso se hacen reaccionar con azufre, y que esta corriente de sustancias no tenga que ser purificada y desulfurada de un modo costoso. Además, todos los productos secundarios, que se separan después de la reacción, pueden ser reciclados al proceso. Ventajosamente, en el caso de que se escoja una realización secuencial del proceso, todas las reacciones se realizan en el mismo intervalo de presiones, de modo tal que se puede prescindir de una 35 compresión con grandes costos de los gases entre etapas de reacción individuales. Las reacciones se efectúan a la presión de partida de los gases, bajo la que éstos abandonan la primera etapa de procedimiento. Ventajosamente esta presión se ajusta a 5 hasta 50 bares, particularmente a 8 hasta 40 bares. Los gases inertes en el sentido del proceso se retiran continua o discontinuamente, a través de una corriente gaseosa de purga, a partir del proceso.

#### 45 **Ejemplos:**

El proceso aquí expuesto contiene dos etapas.

50 En la primera etapa se convirtió químicamente metano en azufre líquido a una presión de 15-50 bares y a una temperatura de 500-550 °C en sulfuro de carbono y sulfuro de hidrógeno. En este caso el metano se hizo burbujear a través de la fase de azufre líquido y el producto gaseoso, inmediatamente después de abandonar la fase líquida, se enfrió a aprox. 150 °C mediante un refrigerador colocado sobre el reactor.

Al producto de reacción de la primera etapa se le añadió hidrógeno, con cuya ayuda el sulfuro de carbono formado en la primera etapa se hidrogenó en la segunda etapa a 15-50 bares y a unas temperaturas de 150 - 450°C para formar metilmercaptano. Los reaccionantes se pusieron a disposición por dos vías:

- 1, Se prepararon H<sub>2</sub>S y CS<sub>2</sub> en el reactor preliminar a partir de metano y azufre. (Ejemplo 1)
- 2, Se preparó H<sub>2</sub>S en el reactor preliminar a partir de H<sub>2</sub> y azufre y se añadió CS<sub>2</sub> a través de una bomba de HPLC al reactor preliminar. (Ejemplo 2)

La actividad catalítica se determinó para una pasada a través del reactor (en inglés Single Pass).

**Ejemplo 1**

5 Bajo una presión de 15 bares de azufre se calentó a 500°C y se introdujo una mezcla de metano y nitrógeno (1:1). Este modo de proceder condujo a un grado de conversión de metano de 48,4 % en condiciones estacionarias y por consiguiente a una mezcla gaseosa de productos que se compone de 16,3% de CS<sub>2</sub>, 17,4% de CH<sub>4</sub>, 33,7% de N<sub>2</sub> y 32,6% de H<sub>2</sub>S. No se observaron productos secundarios con un contenido de carbono (Selectividad para CS<sub>2</sub> = 100%). Los datos porcentuales en el caso de mezclas gaseosas han de entenderse como % en volumen.

10 A esta mezcla de productos se le añadió H<sub>2</sub> y se aportó a la segunda etapa. Se estableció por consiguiente para la segunda etapa una composición de eductos de 9% de CS<sub>2</sub>, 9,6% de CH<sub>4</sub>, 18,7% de N<sub>2</sub>, 18,2% de H<sub>2</sub>S y 44,5% de H<sub>2</sub>. Para el catalizador K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> se indican en la Tabla 1 los grados de conversión, los rendimientos y las selectividades de esta hidrogenación en función de la temperatura (Presión de reacción p = 15 bar).

Tabla 1:

Temp [°C]	Grado de conversión de CS <sub>2</sub>	Selectividad [%]			Rendimiento [%]		
		CH <sub>4</sub>	MC	DMS	CH <sub>4</sub>	MC	DMS
250	17,16	0,00	93,37	0,26	0,00	16,02	0,04
300	66,97	0,00	90,18	0,29	0,00	60,39	0,19
325	95,65	0,00	83,15	0,33	0,00	79,53	0,31
350	99,97	0,00	83,07	0,40	0,00	83,04	0,40
375	99,97	3,23	79,12	0,39	3,23	79,09	0,39
400	99,97	10,09	71,57	0,45	10,09	71,55	0,45

15 Las selectividades para productos y los rendimientos resultantes para el proceso global referido al CH<sub>4</sub> empleado se exponen en la Tabla 2.

Tabla 2:

Temp [°C]	Grado de conversión de CH <sub>4</sub>	Selectividad [%]			Rendimiento [%]		
		CS <sub>2</sub>	MC	DMS	CS <sub>2</sub>	MC	DMS
250	49,67	79,30	15,34	0,09	39,39	7,62	0,04
300	49,67	31,62	57,81	0,37	15,71	28,72	0,18
325	49,67	4,16	76,14	0,60	2,07	37,82	0,30
350	49,67	0,03	79,50	0,76	0,01	39,49	0,38
375	48,13	0,03	78,13	0,76	0,01	37,61	0,37
400	44,87	0,03	75,82	0,95	0,01	34,02	0,42

**Ejemplo 2**

25 Se procedió según la Opción 2 (alimentación separada de sulfuro de carbono). Las condiciones en la etapa precursora se escogieron de manera tal que antes de la etapa de hidrogenación se ajustaba una mezcla de 12,7% de N<sub>2</sub>, 9,9% de CS<sub>2</sub>, 12,6% de H<sub>2</sub>S y 64,8% de H<sub>2</sub>. A 20 bares y un caudal global de 18,6 ml/min se consiguieron para el catalizador (28% de K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>) en función de la temperatura en el reactor principal los grados de conversión, los rendimientos y las selectividades para la hidrogenación siguientes (Tabla 3).

Tabla 3:

T [°C]	Grado de conversión CS <sub>2</sub> [%]	Selectividad [%]			Rendimiento [%]		
		MC	DMS	CH <sub>4</sub>	MC	DMS	CH <sub>4</sub>
150	1,14	100	0	0	1,14	0	0
165	0,03	100	0	0	0,03	0	0
180	0	100	0	0	0	0	0
195	0,8	100	0	0	0,8	0	0
210	6,84	100	0	0	6,84	0	0
225	10,39	100	0	0	10,39	0	0
240	26,32	100	0	0	26,32	0	0
255	53,91	98,02	1,5	0,48	52,84	0,81	0,26
270	90,07	97,8	1,13	1,07	88,08	1,02	0,96
285	99,94	97,92	0,92	1,15	97,87	0,92	1,15
300	100	97,54	0,87	1,6	97,54	0,87	1,6
315	100	96,7	0,87	2,42	96,7	0,87	2,42
330	100	94,96	0,83	4,22	94,96	0,83	4,22
345	100	92	0,85	7,15	92	0,85	7,15
360	100	87,34	1,09	11,58	87,34	1,09	11,58
375	100	79,81	1,24	18,95	79,81	1,24	18,95
390	100	69,24	1,44	29,32	69,24	1,44	29,32
400	100	61,27	1,53	37,19	61,27	1,53	37,19

**Ejemplo 3:**

- 5 La Figura 2a muestra la formación de sulfuro de carbono mediante la reacción de azufre con metano a 525 °C con subsiguiente hidrogenación de metilmercaptano sobre un catalizador que contiene 2,9 m% de CoO y 28 m% de K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> sobre un soporte de SiO<sub>2</sub>. La Figura 2b muestra las selectividades para productos y el grado de conversión de CS<sub>2</sub> para la etapa de hidrogenación que sigue a la formación de CS<sub>2</sub>.

**Ejemplo 4:**

- 10 En el caso de la formación de sulfuro de carbono a partir de metano y azufre (Ejemplo 1) resulta sulfuro de hidrógeno como producto de acoplamiento (CS<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>S = 1 : 2). En la siguiente etapa de hidrogenación para formar metilmercaptano (véase el Ejemplo 2) se forma asimismo H<sub>2</sub>S como producto de acoplamiento. La resultante mezcla gaseosa de productos se aportó a una temperatura de 325°C y una presión de reacción de 15 bares (i) metanol, (ii) CO o (iii) CO<sub>2</sub> individualmente o en común por lo menos en la relación global de 1,1 : 1 (MeOH + CO + CO<sub>2</sub>) : H<sub>2</sub>S
- 15 > 95 % al mismo tiempo que un elevado rendimiento de metilmercaptano. Mediante aumento de la proporción de metanol / CO o CO<sub>2</sub> y reciclamiento de los reaccionantes no convertidos (nach der separación de metilmercaptano) se pudo conseguir un pleno grado de conversión de sulfuro de hidrógeno.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para la preparación de metilmercaptano, que contiene las etapas de
  - a) hidrogenar sulfuro de carbono en presencia de un catalizador constituido sobre la base de molibdatos de metales alcalinos o wolframatos de metales alcalinos, que están aplicados sobre un soporte, y
  - b) convertir químicamente la mezcla de reacción que contiene sulfuro de hidrógeno, formada en esta reacción, con por lo menos uno de los compuestos, seleccionados entre el conjunto que se compone de alcoholes, éteres, aldehídos, COS, CO, CO<sub>2</sub>, CO+CO<sub>2</sub>, en presencia de un catalizador de óxidos metálicos constituidos sobre la base de molibdatos de metales alcalinos o wolframatos de metales alcalinos, que están aplicados sobre un soporte, añadiéndose hidrógeno solamente cuando se necesite.
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la mezcla que contiene sulfuro de carbono
  - c) contiene otros compuestos, que proceden de la mezcla de reacción que resulta en el caso de la preparación de sulfuro de carbono a partir de azufre e hidrocarburos, o
  - d) contiene otros compuestos, que proceden de la mezcla de reacción que resulta en el caso del desproporcionamiento de sulfuro de carbonilo para formar sulfuro de carbono.
3. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en el que el metilmercaptano formado el caso de la hidrogenación de sulfuro de carbono se separa, antes de la reacción del sulfuro de hidrógeno contenido en la mezcla de reacción formada en este caso, para formar metilmercaptano.
4. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, en el que se hace reaccionar el sulfuro de carbono a una presión de reacción de por lo menos 5 bares y a una temperatura de por lo menos 200°C, estando situada la relación molar de CS<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S en el intervalo de 1:1:1:1:1 hasta 1:10:10:10:10.
5. Un procedimiento según la reivindicación 1, haciéndose reaccionar sulfuro de hidrógeno con metanol.
6. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, en el que la relación molar de CS<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S después de la hidrogenación de sulfuro de carbono asciende a 1:1:1 hasta 1:10:10, particularmente a 1:1:1 hasta 1:5:10.
7. Un procedimiento según la reivindicación 2, procediendo los hidrocarburos o compuestos que contienen carbono de las corrientes de gases de escape de procesos para la producción de energía o productos químicos.
8. Un procedimiento según la reivindicación 2, procediendo los hidrocarburos o compuestos que contienen carbono a partir de la elaboración de procesos para la oxidación de hidrocarburos y para la síntesis de compuestos que contienen nitrógeno y azufre.
9. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 3, procediendo los hidrocarburos o compuestos que contienen carbono a partir de procesos biológicos de metabolismo.
10. Un procedimiento según las reivindicaciones 2-9, en el que la mezcla para la preparación de sulfuro de carbono, junto a un compuesto seleccionado entre el conjunto formado por metano, hidrocarburos saturados o insaturados con un radical de C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> e hidrógeno, contiene por lo menos uno de los compuestos seleccionados entre el conjunto que se compone de alcoholes, éteres, aldehídos, COS, CO, CO<sub>2</sub> y CO+CO<sub>2</sub>.
11. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 9, en el que el sulfuro de carbono se forma en presencia de azufre líquido o gaseoso, en una reacción homogénea no catalizada de una o varias etapas o mediante utilización de un catalizador.
12. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 9, en el que, después de la separación des metilmercaptano, se separan las sustancias de partida no convertidas y los productos secundarios y se devuelven al procedimiento.
13. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 12, en el que la cantidad global del sulfuro de hidrógeno se ajusta por variación de la relación de carbono a hidrógeno de los compuestos contenidos en la mezcla de eductos o respectivamente de la proporción de H<sub>2</sub> en el gas de reacción, que se aporta al proceso, y por variación de uno o varios de los parámetros del procedimiento, seleccionados entre el conjunto formado por: tiempo de permanencia, temperatura de reacción y presión de reacción.

14. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 9, en el que se emplean destilaciones reactivas, columnas de burbujas, reactores de lecho en escurrimiento, reactores de lecho sólido, de estantes o de haces de tubos para la conversión química catalizada en metilmercaptano.
- 5 15. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 9, en el que la reacción de los hidrocarburos con azufre y la hidrogenación del sulfuro de carbono formado para formar metilmercaptano se lleva a cabo en un aparato de reacción.
- 10 16. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 15, en el que la mezcla de reacción resultante en la formación de sulfuro de carbono se aporta directamente sin pérdida de presión a una segunda etapa de procedimiento de la hidrogenación del sulfuro de carbono.
- 15 17. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 16, en el que los óxidos o sulfuros de metales de transición se emplean como catalizadores que contienen wolframatos de metales alcalinos o molibdatos de metales alcalinos que contienen promotores.
- 20 18. Un procedimiento según la reivindicación 17, en el que por lo menos uno de los promotores seleccionados entre el conjunto formado por óxidos o sulfuros de cromo, hierro, cobalto, manganeso y renio está contenido en los wolframatos de metales alcalinos, molibdatos de metales alcalinos o los wolframatos de metales alcalinos o molibdatos de metales alcalinos que contienen halogenuros.
- 25 19. Un procedimiento según las reivindicaciones 1, 17 o 19, en el que se emplean unos catalizadores con soporte, que contienen compuestos oxídicos de Mo y K, pudiendo estar contenidos Mo y K en un compuesto, y que contienen por lo menos compuesto oxídico activo de la fórmula general  $A_xO_y$  contienen, A significa uno o varios elementos del grupo de hierro o manganeso, particularmente Co, Mn o Re, y x e y significan números enteros de 1 hasta 7.

Figura 1:

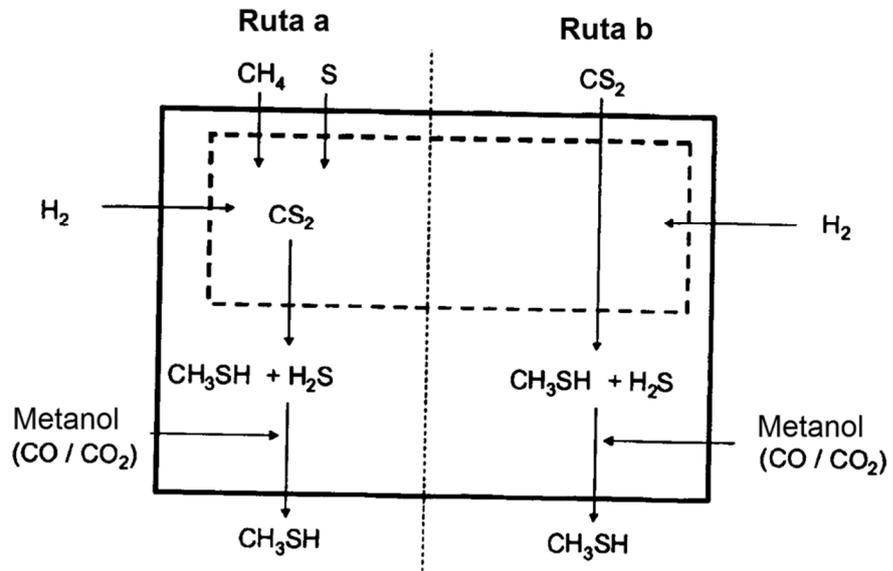


Figura 2a:

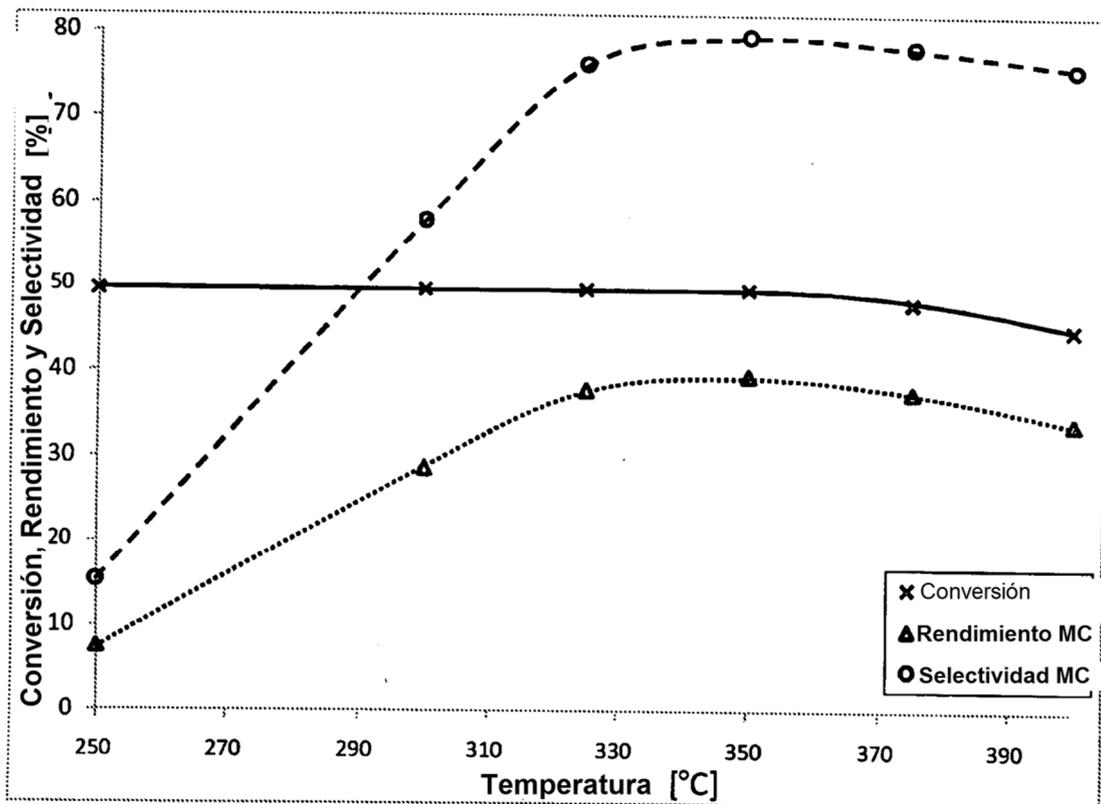


Figura 2b:

