

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 714 904**

51 Int. Cl.:

C07C 319/02 (2006.01)

C07C 319/24 (2006.01)

C07C 321/14 (2006.01)

C07C 321/04 (2006.01)

C01B 32/75 (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.06.2015 PCT/FR2015/051761**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.01.2016 WO16001554**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.06.2015 E 15736579 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.01.2019 EP 3164382**

54 Título: **Procedimiento de preparación de disulfuro de dimetilo**

30 Prioridad:

04.07.2014 FR 1456440

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

30.05.2019

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**FREMY, GEORGES;
BARRE, PATRICE y
RAYMOND, JEAN-MICHEL**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 714 904 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 de preparación de disulfuro de dimetilo

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de disulfuro de dimetilo (cuyo acrónimo utilizado en adelante es DMDS) a partir de una carga hidrocarbonada, sulfuro de hidrógeno y azufre.

- 5 Los disulfuros, y en especial el disulfuro de dimetilo, presentan un gran interés industrial y actualmente son muy utilizados en la industria, por ejemplo y de forma no limitativa, como aditivo de sulfuración de catalizadores, en particular de hidrotatamiento de las fracciones de petróleo, o incluso como fumigante del suelo en la agricultura.

Actualmente, el DMDS se suele producir industrialmente en gran tonelaje por acción del azufre en el metilmercaptano, tal como se describe, por ejemplo, en los documentos EP337837 y EP446109.

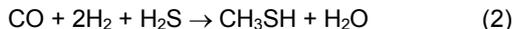
- 10 El propio metilmercaptano se puede producir a partir de metanol (CH₃OH) y sulfuro de hidrógeno (H₂S) de acuerdo con la siguiente reacción (1):



- 15 Sin embargo, esta vía de síntesis presenta varios inconvenientes, entre los que se pueden mencionar el del uso de metanol, que requiere una etapa adicional, ya que el metanol se prepara a partir de cargas hidrocarbonadas, el inconveniente de la obtención de productos secundarios, en particular de tipo éter dimetílico (CH₃OCH₃), sulfuro de dimetilo (CH₃SCH₃) y productos de craqueo (tales como, por ejemplo, monóxido de carbono y dióxido de carbono) y agua, por nombrar sólo algunos de los inconvenientes. Además, la presencia de dichos subproductos provoca un gran número de etapas de purificación de metilmercaptano, en detrimento de una alta productividad y selectividad y, por lo tanto, de un rendimiento óptimo.

- 20 Esta vía de síntesis, así como algunas de sus mejoras, están descritas, por ejemplo, en los documentos WO2004/096760, WO2006/015668, WO2007/028708, WO2008/118925 y WO2013/092129.

Otros procedimientos de síntesis permiten prescindir del uso de metanol, y entre estos se puede mencionar la preparación de metilmercaptano a partir de monóxido de carbono (CO) de acuerdo con la siguiente reacción (2):

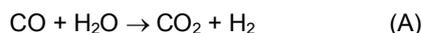


- 25 Sin embargo, la utilización de monóxido de carbono (CO) no está exenta de inconvenientes, ya que el CO proviene fundamentalmente de gas de síntesis que consiste en una mezcla de CO/H₂ y que por lo tanto requiere:

- una etapa adicional de reformado con vapor de una fuente hidrocarbonada para obtener un gas de síntesis,

- disponer de un gas de síntesis que tenga las proporciones adecuadas de monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H₂), ya que, de lo contrario, es necesario ajustar la relación CO/H₂ con ayuda del procedimiento denominado "gas de agua" definido como sigue en la reacción (A):

- 30

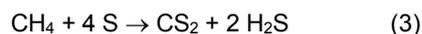


Además, los procedimientos de acuerdo con la reacción (2) mostrada más arriba presentan el inconveniente de generar productos secundarios, tales como dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), sulfuro de dimetilo (CH₃SCH₃) y agua (H₂O). Estos procedimientos están descritos, por ejemplo, en los documentos US2007213564, US2008293974, US2010094059 y US2010286448.

- 35

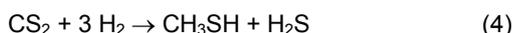
En la literatura se describen otros procedimientos que combinan diferentes reacciones, tales como:

- formación de CS₂ y H₂S a partir de metano y azufre, de acuerdo con la reacción (3):



- hidrogenación de CS₂, con el hidrógeno anteriormente formado, de acuerdo con la reacción (4):

- 40



Evidentemente, estos procedimientos combinan los inconvenientes descritos en relación con las reacciones (1) y (2) con la dificultad adicional de requerir una fuente adicional de hidrógeno para llevar a cabo la reacción (4).

- 45 En el documento WO2010/046607 se describe otro método más, que consiste en la hidrogenación de compuestos de azufre que portan una insaturación de tipo C=S, y más particularmente la hidrogenación de disulfuro de carbono (CS₂), en metilmercaptano (CH₃SH) de acuerdo con la reacción (4) mostrada más arriba. La patente US 3,880,933 también describe un procedimiento de conversión de disulfuro de carbono en metilmercaptano en presencia de hidrógeno, pudiendo obtenerse dicho disulfuro de carbono a partir de metano y sulfuro de hidrógeno.

Sin embargo, el procedimiento implementado en este documento recurre al disulfuro de carbono (CS₂), que es un producto peligroso, tóxico y utilizable a nivel industrial mediante el establecimiento de medios de seguridad drásticos; y ninguna empresa o fábrica desea o puede desarrollar una instalación que cumpla con las normas de seguridad requeridas para la manipulación de disulfuro de carbono.

- 5 La solicitud internacional WO2001/96290 propone un procedimiento de síntesis de metilmercaptano directamente a partir de metano (CH₄) y H₂S con coproducción de hidrógeno. Esta reacción directa entre metano y H₂S se lleva a cabo con ayuda de un plasma pulsado con descarga corona. Esta solicitud no describe ningún ejemplo de síntesis, y no parece posible considerar el aumento a escala industrial de este procedimiento de síntesis de metilmercaptano. Además, este procedimiento requiere la síntesis de H₂S si éste no está disponible.
- 10 Por lo tanto, actualmente existe la necesidad de un procedimiento de síntesis de DMDS mediante la acción de azufre sobre metilmercaptano que no presente los inconvenientes encontrados en los procedimientos conocidos, es decir, que sea más respetuoso con el medio ambiente, menos ecotóxico, pero también más seguro, manteniendo al mismo altos rendimientos y selectividades, o incluso mejores rendimientos y selectividades en comparación con los procedimientos conocidos, siendo un procedimiento efectuado del modo más económico posible.
- 15 Ahora se ha descubierto que es posible librarse de los inconvenientes anteriormente mencionados, en su totalidad o al menos en parte, gracias al procedimiento de preparación de disulfuro de dimetilo (DMDS) de acuerdo con la presente invención que se detalla en la siguiente descripción. En particular, el procedimiento de la presente invención permite resolver muchos de los inconvenientes de los procedimientos basados en las reacciones (1) y (2) arriba descritas.
- 20 Por lo tanto, y de acuerdo con un primer aspecto, la presente invención tiene por objeto un procedimiento para la preparación de disulfuro de dimetilo, por lotes o de forma continua, preferiblemente de forma continua, comprendiendo dicho procedimiento al menos las siguientes etapas consistentes en:
- a) someter a reacción al menos una carga hidrocarbonada en presencia de sulfuro de hidrógeno (H₂S) y opcionalmente azufre (S) para formar disulfuro de carbono (CS₂) e hidrógeno (H₂),
 - 25 b) someter a reacción de hidrogenación dicho disulfuro de carbono (CS₂) en presencia de dicho hidrógeno (H₂) obtenidos en la etapa a), para formar metilmercaptano (CH₃SH), sulfuro de hidrógeno (H₂S) y eventualmente hidrógeno (H₂),
 - c) eventualmente, pero de forma preferible, reciclar en la etapa a) dicho sulfuro de hidrógeno (H₂S) formado en la etapa b),
 - 30 d) someter a reacción el metilmercaptano formado en la etapa b) con azufre para formar disulfuro de dimetilo y sulfuro de hidrógeno,
 - e) eventualmente, reciclar en la etapa a) el sulfuro de hidrógeno formado en la etapa d), y
 - f) recuperar el disulfuro de dimetilo.

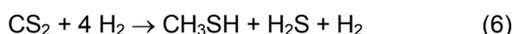
35 Este procedimiento presenta la gran ventaja de consumir el sulfuro de hidrógeno (H₂S) que se produce durante la reacción y, en algunos casos, incluso de forma estequiométrica tal como se indica más adelante, es decir, que todo el sulfuro de hidrógeno consumido en el procedimiento de la invención se produce mediante dicho procedimiento. Por lo tanto, el procedimiento de la invención permite evitar cualquier adición, o incluso en algunos casos cualquier eliminación de sulfuro de hidrógeno (H₂S) en exceso, o también permite evitar la síntesis adicional de sulfuro de hidrógeno (H₂S), como a veces se requiere con los procedimientos conocidos de la técnica anterior.

40 Además, el procedimiento de la presente invención es un procedimiento fácil de llevar a cabo, de baja toxicidad ecológica y económico. El procedimiento de la invención también permite obtener un alto rendimiento y una alta selectividad de DMDS. En la presente descripción y salvo que se indique lo contrario, los porcentajes mencionados son porcentajes en peso.

45 El procedimiento de acuerdo con la invención es un procedimiento en tres etapas de reacción consecutivas (etapas a), b) y d) indicadas más arriba), sin que sea necesario realizar una purificación de los productos intermedios obtenidos en cada etapa. Esquemáticamente, la primera etapa del procedimiento (etapa a) consiste en una reacción, llevada a cabo preferiblemente a alta temperatura, entre una carga hidrocarbonada (como se muestra aquí: metano) y sulfuro de hidrógeno (H₂S) de acuerdo con la reacción (5):



50 En la segunda etapa (etapa b)), el disulfuro de carbono formado en la etapa a) se somete a hidrogenación catalítica con el hidrógeno también formado en la etapa a), de acuerdo con la reacción (6):



Esta sucesión de las dos etapas de reacción permite comprobar que el número de moles de metilmercaptano formado es idéntico al número de moles de metano consumido, y que la etapa a) (reacción 5) requiere el doble de moles de sulfuro de hidrógeno que los formados en la etapa b) (reacción 6).

5 En una forma de realización particularmente ventajosa de la presente invención, el sulfuro de hidrógeno formado en la etapa b) se recicla en la etapa a) de acuerdo con la etapa c). En esta forma de realización se observa que de este modo todo el sulfuro de hidrógeno formado puede ser reutilizado en la etapa a), lo que permite evitar el almacenamiento de dicho sulfuro de hidrógeno formado.

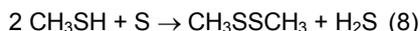
10 En otra forma de realización, el hidrógeno sulfurado (o sulfuro de hidrógeno) formado al final de la etapa b) puede no ser reciclado en la etapa a) y ser recuperado para utilizarlo posteriormente, por ejemplo puede ser llevado a la etapa e) de reciclado del sulfuro de hidrógeno formado después de la reacción del azufre con el metilmercaptano.

15 Como se indica más arriba, la cantidad de sulfuro de hidrógeno producida en la etapa b) (reacción (6) mostrada más arriba) no está en una cantidad molar suficiente para llevar a cabo la reacción (5) de la etapa a) y se ha de aportar una cantidad adicional de sulfuro de hidrógeno para llevar a cabo la etapa a). Esta cantidad adicional puede proceder, por ejemplo, del sulfuro de hidrógeno formado después de la reacción del azufre con el metilmercaptano y que se puede reciclar de acuerdo con la etapa e).

Alternativamente, también se puede prever sintetizar la cantidad de sulfuro de hidrógeno que falta, en particular a partir del hidrógeno formado en la etapa b) sometido a reacción con azufre de acuerdo con el procedimiento descrito, por ejemplo, en el documento WO2004/022482, de acuerdo con la siguiente reacción (B):



20 El metilmercaptano formado en la etapa b), y después del reciclado opcional de sulfuro de hidrógeno (H_2S) en la etapa c), se somete a continuación a reacción con azufre de acuerdo con los métodos convencionales conocidos por los expertos en la técnica, por ejemplo tal como se describe en el documento EP0976726, de acuerdo con el siguiente esquema de reacción (8):

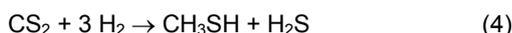


25 La reacción del metilmercaptano con azufre para formar disulfuro de dimetilo es sumamente interesante, incluso desde el punto de vista económico, debido a la formación simultánea de sulfuro de hidrógeno que se puede reciclar de forma totalmente ventajosa en la etapa a) del procedimiento de síntesis de metilmercaptano de la invención.

De acuerdo con una variante del procedimiento de la invención, el azufre se puede introducir desde la primera etapa (etapa a)). La reacción equilibrada se puede escribir entonces de acuerdo con el siguiente esquema (9):

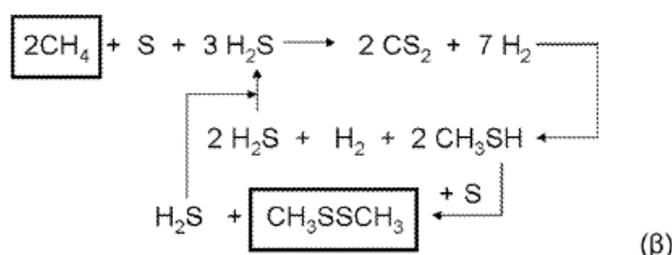
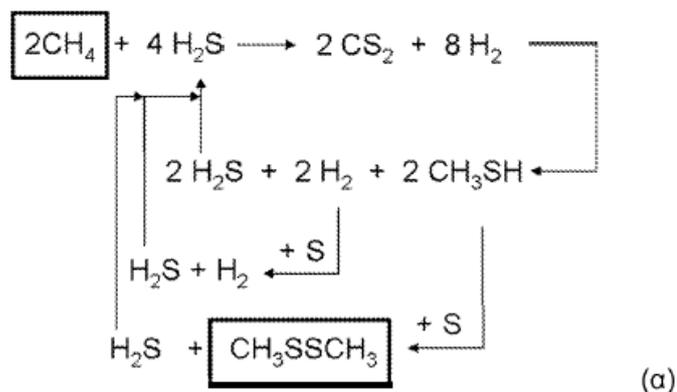


y la etapa b) del procedimiento se puede ilustrar mediante el esquema de reacción (4):



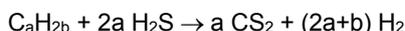
35 En este caso, todo el sulfuro de hidrógeno producido en la etapa b) de acuerdo con la reacción del esquema (4) se puede reciclar ventajosamente por completo (cumplimiento de estequiometría) en la etapa a) (en el esquema (9)), evitando de este modo una síntesis adicional de sulfuro de hidrógeno con equipos adicionales.

40 Por lo tanto, y dependiendo de si la etapa a) no incluye la adición de azufre o sí incluye la adición de azufre, y considerando el balance de materiales general, el procedimiento de acuerdo con la invención tiene la gran ventaja de producir un mol de metilmercaptano por mol de metano consumido. Estas formas de realización de la presente invención se pueden esquematizar tal como se ilustra respectivamente mediante los siguientes esquemas de reacción (α) y (β):



entendiéndose que, en estos esquemas, los reciclados de sulfuro de hidrógeno son opcionales, y que la síntesis de sulfuro de hidrógeno a partir de hidrógeno y azufre también es opcional.

- 5 En todas las reacciones arriba mostradas, el metano (CH₄) aparece como carga hidrocarbonada de partida, pero el procedimiento de la invención se puede llevar a cabo de forma similar a partir de cualquier tipo de carga hidrocarbonada. La ecuación general correspondiente a la reacción de la primera etapa (etapa a)) se convierte entonces para una carga hidrocarbonada de tipo C_aH_{2b} en:



- 10 donde a es un número entero preferiblemente comprendido entre 1 y 30, ambos inclusive, más preferiblemente comprendido entre 1 y 20, ambos inclusive, más preferiblemente comprendido entre 1 y 10, ambos inclusive, y b representa un número entero comprendido entre a/2 y 2(a + 1), ambos inclusive, con la condición de que cuando a represente 1, b represente 2.

Por lo tanto, a modo de ejemplo ilustrativo, cuando la carga hidrocarbonada consiste por ejemplo en propano (C₃H₈, a = 3 y b = 4), potencialmente se obtendría 3 CS₂ y 10 H₂.

- 15 Por lo tanto, la carga hidrocarbonada sometida a reacción con sulfuro de hidrógeno (H₂S) en la etapa a) puede ser de cualquier tipo conocido por los expertos en la técnica y, en general, consiste en una carga hidrocarbonada en estado gaseoso, líquido o sólido, preferiblemente en estado gaseoso o líquido, más preferiblemente en estado gaseoso, y que comprende al menos un hidrocarburo que tiene una cadena hidrocarbonada en forma lineal o ramificada, cíclica, saturada o insaturada.

- 20 Más preferiblemente, la carga hidrocarbonada comprende al menos un alcano, preferiblemente al menos metano (CH₄), etano, propano o butano, y de forma totalmente preferente metano. Ventajosamente, la carga hidrocarbonada es pura, es decir, que contiene un solo compuesto, por ejemplo un alcano, y preferiblemente metano (CH₄), etano, propano o butano, y de forma totalmente preferente metano.

- 25 La carga de hidrocarburo arriba definida puede provenir de muchas fuentes, todas conocidas por los expertos en la técnica, ya sean naturales, artificiales o sintéticas, por ejemplo de fuentes naturales, pero también por síntesis directa, por metátesis, y otras. Algunos ejemplos de fuentes de carga hidrocarbonada utilizables en el procedimiento de la presente invención incluyen, de forma ilustrativa y no limitativa, biomasa, petróleo, carbón, hulla, esquistos bituminosos, arenas bituminosas, y otras.

- 30 De acuerdo con un aspecto particularmente preferente, la carga hidrocarbonada utilizada en la etapa a) se selecciona entre gas natural, gas de esquisto, petróleo de esquisto. Preferiblemente, las fuentes de cargas hidrocarbonadas se seleccionan entre gas natural, gas de esquisto y biogás.

Otros ejemplos de fuentes de cargas hidrocarbonadas que se pueden utilizar ventajosamente en el marco de la presente invención incluyen naftas, productos de destilación de petróleo crudo, fracciones de petróleo,

preferiblemente desmetalizadas, desoxigenadas y/o desnitrógenadas, productos de descomposición, y en particular de la metanización natural o industrial de biomasa.

5 No obstante, en el marco de la presente invención es preferible utilizar metano como carga hidrocarbonada de partida, principalmente por razones económicas, en especial con los desarrollos recientes en la explotación del gas de esquisto.

El metano, utilizado como carga hidrocarbonada de partida, se puede utilizar con otro u otros gases distintos a las cargas hidrocarbonadas tales como las anteriormente descritas, pero por razones obvias de purificación posterior y de facilidad de realización del procedimiento (riesgo de acumulación con eventuales reciclados) es preferible utilizar solo mezclas de cargas hidrocarbonadas o metano puro.

10 En el caso de la utilización de metano puro, pero también cuando la carga hidrocarbonada de partida no consiste solo en metano, no hay restricciones reales en cuanto a la relación molar H_2S/CH_4 , o H_2S /carga hidrocarbonada que se puede utilizar en la etapa a), ya que el exceso de H_2S se recicla ventajosamente al final de la etapa b). Si el sulfuro de hidrógeno se utiliza en una cantidad subestequiométrica, el efecto se verá en la conversión del metano o de la carga hidrocarbonada, respectivamente, y en la producción de hidrógeno.

15 También se puede prever no incorporar H_2S en la primera etapa y generar *in situ* el H_2S necesario sometiendo a reacción la carga hidrocarbonada con azufre de acuerdo con la reacción (3) arriba definida. Por lo tanto, la relación molar H_2S /carga hidrocarbonada puede ser igual a 0 (si hay azufre presente) y llegar hasta aproximadamente 100, preferiblemente la relación molar está comprendida entre 0,5 y 10 y más preferiblemente entre 1 y 3, entendiéndose estos intervalos de valores con los extremos inclusive. Estos valores son particularmente adecuados cuando la
20 carga hidrocarbonada de partida consiste en metano o comprende metano.

La carga hidrocarbonada y el sulfuro de hidrógeno se aportan ventajosamente de forma continua o discontinua al reactor o a los reactores en los que se lleva a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención, en particular dependiendo de si el procedimiento se lleva a cabo de forma continua o "por lotes". Ventajosamente, la carga hidrocarbonada y el sulfuro de hidrógeno están en estado líquido o sólido o gaseoso, preferiblemente en estado
25 gaseoso.

De acuerdo con una forma de realización, la etapa a) se lleva a cabo en ausencia de azufre, lo que corresponde al procedimiento de la invención de acuerdo con el esquema (α). De acuerdo con otra forma de realización, la etapa a) se lleva a cabo en presencia de azufre, lo que corresponde al procedimiento de la invención de acuerdo con el
30 esquema (β). En esta forma de realización, el azufre está en estado líquido, sólido o gaseoso, preferiblemente en estado líquido o gaseoso.

El procedimiento de acuerdo con la presente invención ofrece además la gran ventaja de generar, independientemente de la forma de realización (α) o (β), un excedente de hidrógeno que se puede separar del medio de reacción y aprovechar. Un aprovechamiento particularmente interesante del hidrógeno formado consiste en una combustión con oxígeno con el fin de proporcionar la energía térmica necesaria para las diferentes etapas
35 del procedimiento de la invención, en particular para el calentamiento de la reacción de la etapa a), que requiere temperaturas elevadas para lograr rendimientos industrialmente aceptables.

Por lo tanto, de acuerdo con otro aspecto, la invención se refiere a un procedimiento de síntesis de disulfuro de dimetilo tal como se ha definido anteriormente, en el que el hidrógeno coproducido se transforma total o parcialmente en energía térmica, por ejemplo por combustión (en oxígeno o en aire, por ejemplo), pudiendo utilizarse esta energía térmica para calentar la o las reacciones de la etapa a), la etapa b) y/o la etapa d),
40 preferiblemente de la etapa a).

De acuerdo con una forma de realización, la etapa a) se lleva a cabo en presencia de un catalizador. En esta forma de realización, dicho catalizador comprende ventajosamente un metal de transición elegido entre los elementos de las columnas 6 a 11 de la tabla periódica de los elementos (grupos VIB, VIIB, VIIB), preferiblemente entre los
45 elementos de las columnas 6, 9 y 10, y más preferiblemente el catalizador comprende uno o más metales de transición seleccionados entre platino, rodio, cromo y paladio. Más preferiblemente, el catalizador comprende uno o más metales de transición seleccionados entre platino, rodio, cromo o paladio, y, de forma totalmente preferente, el catalizador comprende platino.

Por lo tanto, el catalizador de la etapa a) comprende un metal o metales, pudiendo éstos estar mezclados, y pudiendo éste (o éstos) estar en forma metálica, pero también en forma oxidada, sulfurada. Cuando el catalizador está presente en forma de óxido metálico, ventajosamente se puede llevar a cabo una etapa de sulfuración de acuerdo con los métodos conocidos por los expertos en la técnica.

Preferiblemente, el catalizador utilizado en la etapa a) es un catalizador soportado, seleccionándose el soporte preferiblemente entre alúmina, sílice, zeolitas, carbonos activados, óxido de titanio, óxido de circonio, arcillas, hidrotalcita, hidroxapatita, magnesia, y otros. El catalizador se puede utilizar favorablemente en lecho fijo, fluidizado, circulante o burbujeante. Preferiblemente, el catalizador se utiliza en un lecho fijo. De acuerdo con otra forma de
55 realización, la etapa a) se lleva a cabo en ausencia de catalizador.

La temperatura de reacción en la etapa a) está comprendida ventajosamente entre 500 °C y 1.300 °C, preferiblemente entre 700 °C y 1.100 °C, más preferiblemente entre 800 °C y 1.000 °C. Por razones de conversión para el límite inferior y de estabilidad de materiales para el límite superior, es preferible un intervalo de temperatura de entre 700 °C y 1.100 °C, preferiblemente entre 800 °C y 1.000 °C.

5 La reacción de la etapa a) se puede llevar a cabo indistintamente a presión atmosférica, bajo presión o incluso bajo vacío, y el experto en la técnica sabe cómo adaptar las condiciones de presión de reacción en función de la naturaleza de los reactivos utilizados, las temperaturas de reacción elegidas, las velocidades de circulación de los flujos y las tasas de conversión y los rendimientos previstos.

10 En general, la etapa a) se puede llevar a cabo bajo una presión comprendida entre 50 mbares y 100 bares (es decir, entre $5 \cdot 10^3$ y $1 \cdot 10^7$ Pa), más preferiblemente entre la presión atmosférica y 50 bares (es decir, $5 \cdot 10^6$ Pa), y ventajosamente entre la presión atmosférica y 15 bares, (es decir, $15 \cdot 10^5$ Pa).

15 La duración de la reacción de la etapa a) puede variar dentro de amplios márgenes, en particular en función de la naturaleza y cantidad de cada uno de los reactivos, la naturaleza y cantidad de catalizador utilizado, la temperatura y la presión elegidas. En general, el tiempo de reacción de la etapa a) puede variar entre unos segundos y unos minutos.

Cuando hay azufre presente para llevar a cabo la reacción de la etapa a), la relación molar azufre/CH₄ está comprendida preferiblemente entre 0 y 4, ambos exclusive, o, más generalmente, la relación molar de azufre/carga hidrocarbonada está comprendida preferiblemente entre 0 y (2a + b), ambos exclusive, donde a y b son tal como se han definido anteriormente.

20 Una relación molar azufre/CH₄ igual o mayor que 4, teniendo en cuenta la reacción (3), podría conducir a la conversión total del metano en CS₂ y H₂S, lo que no es deseable para la etapa b) del procedimiento que requiere hidrógeno. Por lo tanto, de acuerdo con un aspecto preferente de la presente invención, la relación azufre/CH₄ está comprendida entre 0 y 4, ambos exclusive, preferiblemente entre 0 y 2,5, ambos exclusive, y más preferiblemente entre 0 y 1, 5, ambos exclusive.

25 Tal como se ha indicado anteriormente, el procedimiento de acuerdo con la invención permite evitar una etapa de purificación entre las etapas a) y b). De hecho, durante la implementación de la etapa b), el hidrógeno (H₂) y el disulfuro de carbono (CS₂) obtenidos en la etapa a) reaccionan directamente entre sí formando sulfuro de hidrógeno (H₂S) y metilmercaptano (CH₃SH), y eventualmente hidrógeno (H₂). Por lo tanto, las relaciones respectivas de los reactivos utilizados en la etapa b) dependen directamente de las relaciones de los productos obtenidos al final de la etapa a).

30

La realización de la reacción de la etapa b) es conocida por los expertos en la técnica y está descrita, por ejemplo, en la solicitud internacional WO2010/046607. Por lo tanto, se sabe que esta reacción conduce a una conversión del CS₂ de un 100% para una selectividad de metilmercaptano de un 100%, si el hidrógeno está en cantidad estequiométrica o en exceso. La consecuencia es que el metilmercaptano producido en esta etapa b) es muy fácil de separar del medio de reacción porque éste solo contiene metilmercaptano, H₂S, hidrógeno si éste estaba en exceso y eventualmente la carga hidrocarbonada que podría estar en exceso en la etapa a), para obtener una conversión total de azufre. Cabe señalar que la carga hidrocarbonada en exceso, después de pasar de forma inerte por la etapa b) y de la separación del metilmercaptano formado, puede ser reciclada en la etapa a) con H₂S.

35

De acuerdo con una forma de realización, la etapa b) se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador. En una forma de realización preferente se utiliza un catalizador para la hidrogenación del disulfuro de carbono en metilmercaptano. El catalizador utilizable puede ser de cualquier tipo conocido por los expertos en la técnica como catalizador de hidrogenación. Ventajosamente, el catalizador utilizado para la etapa b) del procedimiento de acuerdo con la presente invención se puede elegir entre los descritos en la solicitud internacional WO2010/046607, en la que dicho catalizador de hidrogenación comprende al menos un metal dopado con al menos un hidróxido u óxido alcalino o alcalinotérreo.

40

45

El metal presente en el catalizador de la invención puede ser cualquier metal del grupo 6 y/u 8 de la tabla periódica de los elementos (IUPAC), y preferiblemente seleccionado entre el grupo que comprende níquel (Ni), cobalto (Co), paladio (Pd), rodio (Rh), platino (Pt), molibdeno (Mo), tungsteno (W), cromo (Cr), hierro (Fe) y las combinaciones de dos o más de los mismos, preferiblemente las combinaciones de dos de estos metales, y en particular Co/Mo, Ni/Mo, Ni/W, W/Mo, siendo particularmente preferibles las combinaciones de níquel y molibdeno.

50

El metal o los metales presentes en el catalizador de la invención también se pueden presentar directamente en forma de sulfuros metálicos. Estos sulfuros metálicos también se pueden obtener a partir de los óxidos correspondientes de acuerdo con cualquier método conocido por los expertos en la técnica.

Ventajosamente, el catalizador de la invención está soportado, de forma convencional, en cualquier tipo de soporte generalmente utilizado en este campo, y por ejemplo en un soporte seleccionado entre alúmina, sílice, dióxido de titanio (TiO₂), zeolitas, carbón, zirconia, magnesia (MgO), las arcillas, las hidrotalcitas y otros, así como mezclas de dos o más de los mismos.

55

Como en el caso del catalizador utilizado en la etapa a), el catalizador utilizado se emplea favorablemente en lecho fijo, fluidizado, circulante o burbujeante. Preferiblemente, el catalizador es de lecho fijo.

5 La cantidad de catalizador utilizado en la etapa a) y la cantidad de catalizador utilizada en la etapa b) dependen de la cantidad de metilmercaptano que se va a obtener. Por lo tanto, las cantidades de catalizador(es) utilizadas en las etapas a) y b) se ajustan para obtener una productividad de metilmercaptano que oscila entre $0,1 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ y $20 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ por litro de catalizador. En esta configuración, el procedimiento de acuerdo con la presente invención ha demostrado ser particularmente interesante en términos de rentabilidad económica e industrial. De acuerdo con otra forma de realización, la etapa b) se lleva a cabo sin catalizador.

10 La temperatura de reacción de la etapa b) es generalmente más baja que la utilizada en la etapa a), y normalmente está comprendida entre $100 \text{ }^\circ\text{C}$ y $400 \text{ }^\circ\text{C}$ y preferiblemente entre $200 \text{ }^\circ\text{C}$ y $300 \text{ }^\circ\text{C}$, intervalo de temperatura en el que se observa la selectividad máxima de metilmercaptano para una conversión óptima.

15 Como en el caso de la etapa a), la etapa b) se puede llevar a cabo bajo cualquier presión, preferiblemente comprendida entre 50 mbares y 100 bares (es decir, entre $5\cdot 10^3$ y $1\cdot 10^7$ Pa), más preferiblemente entre la presión atmosférica y 50 bares (es decir, $5\cdot 10^6$ Pa), y ventajosamente entre la presión atmosférica y 15 bares, (es decir, $15\cdot 10^5$ Pa).

La duración de la hidrogenación varía en función de la naturaleza y la cantidad de cada uno de los reactivos, y de la naturaleza y la cantidad del catalizador utilizado. Por ejemplo, la reacción varía entre unos segundos y unos minutos.

20 Como se ha indicado anteriormente, la etapa d) de reacción del azufre con metilmercaptano en la que se produce disulfuro de dimetilo y sulfuro de hidrógeno se puede llevar a cabo de acuerdo con cualquier método conocido por los expertos en la técnica, pudiendo el sulfuro de hidrógeno formado reciclarse en la etapa a) o en la etapa c). Las condiciones operativas para la implementación de la etapa d) están descritas, por ejemplo, en el documento EP0976726.

Las etapas a), b) y d) se pueden llevar a cabo en cualquier tipo de reactor capaz de alojar reacciones a alta temperatura, por ejemplo reactores de aleación, de tipo Hastelloy, Incoloy y otros.

25 De acuerdo con una forma de realización preferente, cada una de las etapas a), b) y d) se lleva a cabo en un reactor independiente. De acuerdo con otra forma de realización, las etapas a), b) y d) se llevan a cabo sucesivamente en el mismo reactor.

30 Tal como se ha indicado anteriormente, el procedimiento de acuerdo con la invención comprende eventualmente, pero de forma preferente, una etapa c) de reciclado del sulfuro de hidrógeno formado al final de la etapa b), que se reintroduce en la carga de partida para realizar la etapa a). Esta etapa c) de reciclado del sulfuro de hidrógeno formado tiene la ventaja de que, por lo tanto, es posible evitar la síntesis *ex situ* de sulfuro de hidrógeno.

35 Del mismo modo, el procedimiento de acuerdo con la invención comprende eventualmente, pero de forma preferente, una etapa e) de reciclado del sulfuro de hidrógeno formado al final de la etapa d), y que se reintroduce en la carga de partida para la realización de la etapa a) y/o se reintroduce en el reciclado de sulfuro de hidrógeno en la etapa c).

Por lo tanto, el sulfuro de hidrógeno se puede reciclar después de la separación del medio de reacción de la etapa b) y/o de la etapa d), de acuerdo con cualquier método conocido por los expertos en la técnica, por ejemplo por destilación, preferiblemente bajo presión, por criogenia, por separación de membrana, y similares.

40 La etapa f) de recuperación de disulfuro de dimetilo se puede llevar a cabo de acuerdo con cualquier método conocido en sí, por ejemplo mediante desgasificación de los compuestos más volátiles, como el hidrógeno y el sulfuro de hidrógeno. La carga hidrocarbonada eventualmente no convertida, así como el disulfuro de carbono y/o el azufre eventualmente no convertidos, se separan del metilmercaptano por destilación.

45 Todo el medio de reacción de la etapa d) restante (del que ha retirado el DMDS) se puede reintroducir/reciclar ventajosamente en la etapa a) del procedimiento. Esta forma de realización presenta la ventaja de reciclar también la carga hidrocarbonada de partida, lo que permite mejorar sustancialmente el rendimiento de producción de DMDS en comparación con la carga hidrocarbonada inicialmente introducida. Por lo tanto, el procedimiento se optimiza por el hecho de que cada átomo de carbono presente en la carga hidrocarbonada de partida se convierte en medio mol de metilmercaptano.

50 Por lo tanto, de acuerdo con una variante, el procedimiento de acuerdo con la invención comprende, además del reciclado de sulfuro de hidrógeno, el reciclado de los compuestos residuales, es decir, los compuestos que no han reaccionado, es decir, disulfuro de carbono, eventualmente hidrógeno, eventualmente la carga hidrocarbonada, eventualmente azufre y eventualmente impurezas. En general, el reciclado se realiza de acuerdo con técnicas bien conocidas por los expertos en la técnica.

5 También se ha podido observar que, cuando se forma coque durante la implementación del procedimiento de acuerdo con la invención, éste reacciona con el sulfuro de hidrógeno (y eventualmente con el azufre presente) formando hidrógeno y disulfuro de carbono. Por lo tanto, el procedimiento de acuerdo con la invención presenta la gran ventaja de funcionar como un sistema perfectamente autónomo, y sin emisión molesta de sulfuro de hidrógeno, sin formación molesta de coque en el reactor a pesar de la presencia de carga hidrocarbonada a alta temperatura.

Por consiguiente, la presente invención proporciona un procedimiento industrial para la preparación de DMDS completamente autónomo, de alto rendimiento, más respetuoso con el medio ambiente y más económico que los métodos conocidos en la técnica anterior.

10 En una variante del procedimiento de la invención, cuando los subproductos no se reciclan, o cuando solo se recicla el sulfuro de hidrógeno, es posible aprovechar dichos subproductos, que son sulfuro de hidrógeno, hidrógeno y eventualmente disulfuro de carbono. Una utilización particularmente interesante del hidrógeno formado durante el procedimiento de la invención consiste en su uso con azufre líquido para formar sulfuro de hidrógeno que, por lo tanto, puede ser utilizado en el procedimiento de la invención, tal como ya se ha mencionado más arriba.

15 Gracias a las ventajas anteriormente mencionadas del procedimiento de acuerdo con la presente invención es posible lograr una alta productividad de metilmercaptano, en general del orden de 0,1 kg a 20 kg de metilmercaptano por hora y por litro de catalizador de la etapa b), metilmercaptano que posteriormente se convierte en DMDS (etapa d)) después del reciclaje eventual del sulfuro de hidrógeno formado (etapa c).

20 De acuerdo con una forma de realización preferente, el sulfuro de hidrógeno formado en la etapa c) se recicla en la etapa a). De acuerdo con otra forma de realización preferente, el procedimiento de acuerdo con la invención comprende una etapa e) en la que el sulfuro de hidrógeno de la etapa d) se recicla en la etapa a). De acuerdo con otra forma de realización preferente, el sulfuro de hidrógeno de la etapa c) y el sulfuro de hidrógeno de la etapa e) se reciclan en la etapa a). De acuerdo con otra forma de realización preferente, el sulfuro de hidrógeno de la etapa e) se recicla en la etapa c).

25 Por lo tanto, se ha demostrado que el procedimiento de síntesis de disulfuro de dimetilo de acuerdo con la presente invención ofrece muchas ventajas con respecto a los procedimientos conocidos de la técnica anterior, y en particular la de evitar el uso de metanol, con lo que resultan menores costos de producción.

La presente invención se ilustra ahora por medio de los siguientes ejemplos, que no tienen ningún carácter limitativo y que, por lo tanto, no pueden ser entendidos como restrictivos del alcance de la invención tal como se reivindica.

Ejemplos

30 Para cada uno de los ejemplos, los productos de reacción y los productos que no han reaccionado se vaporizan y se analizan mediante cromatografía de gases con una columna capilar provista de un detector (microGC, columna de tamiz/PPU en serie con una columna PoraPLOT de Agilent Technologies, detector μ TCD).

En los ejemplos mostrados más abajo, las tasas de conversión y selectividad se determinan de la siguiente manera:

- Tasa de conversión molar de CH_4 ($\%C_{\text{CH}_4}$):

$$35 \quad \%C_{\text{CH}_4} = [(n_{\text{OCH}_4} - n_{\text{CH}_4 \text{ residual}}) / n_{\text{OCH}_4}] * 100$$

donde n_{OCH_4} es el número inicial de moles de CH_4 y $n_{\text{CH}_4 \text{ residual}}$ es el número de moles de CH_4 que no han reaccionado.

- Tasa de conversión molar de CS_2 ($\%C_{\text{CS}_2}$):

$$40 \quad \%C_{\text{CS}_2} = [(n_{\text{OCS}_2} - n_{\text{CS}_2 \text{ residual}}) / n_{\text{OCS}_2}] * 100$$

donde n_{OCS_2} es el número inicial de moles de CS_2 y $n_{\text{CS}_2 \text{ residual}}$ es el número de moles de CS_2 que no han reaccionado.

- Selectividad molar de CH_3SH ($\%S_{\text{CH}_3\text{SH}}$):

$$45 \quad \%S_{\text{CH}_3\text{SH}} = [(n_{\text{CH}_3\text{SH}} / (n_{\text{OCS}_2} - n_{\text{CS}_2 \text{ residual}}))] * 100$$

donde $n_{\text{CH}_3\text{SH}}$ es el número de moles de CH_3SH producidos durante el procedimiento de acuerdo con la invención.

- Selectividad molar de CS_2 :

$$\%S_{\text{CS}_2} = [(n_{\text{CS}_2} / (n_{\text{OCH}_4} - n_{\text{CH}_4 \text{ residual}}))] * 100$$

donde n_{CS_2} es el número de moles de CS_2 producidos durante el procedimiento de acuerdo con la invención.

Ejemplo 1:

Un reactor Incoloy ® 800 HT que contiene 12 gramos de catalizador que incluye un 0,5% en peso de platino sobre alúmina comercializado por la compañía STREM se coloca en un horno. El catalizador está intercalado entre dos capas de carborundo.

5 El reactor se alimenta con 20 NL.h⁻¹ (es decir, 893 mmol.h⁻¹) de sulfuro de hidrógeno (H₂S) y 10 NL.h⁻¹ (es decir, 446 mmol.h⁻¹) de metano (CH₄). Estos dos gases se calientan previamente de forma independiente a 500 °C antes de su entrada en el reactor. El reactor se calienta con ayuda del horno a una temperatura de 900 °C y la presión a la salida del reactor se regula a 3 bares absolutos. El caudal de los gases de salida, llevado a las condiciones normales de temperatura y presión, es decir, 0 °C y 1 atmósfera (101325 Pa), es de 37,5 NL.h⁻¹.

10 El análisis de los gases de salida por cromatografía de gases indica que hay 4 gases presentes: CH₄ y H₂S no convertidos, así como CS₂ y H₂, que se han producido en una relación molar H₂/CS₂ de 4. En estas circunstancias, la conversión molar de CH₄ es de un 32%, con una selectividad de CS₂ de un 100%.

15 Estos gases de salida, después de enfriarlos a una temperatura regulada de 250 °C, se introducen en un segundo reactor que contiene 50 ml de catalizador de NiMo/alúmina (HR448, comercializado por la empresa Axens), dopado con un 11,6% de K₂O (de acuerdo con la preparación "Cata 3" descrita en la solicitud WO2010/046607). La presión es de 3 bares (0,3 MPa) absolutos en el horno, a 250 °C. El análisis de los gases de salida por cromatografía de gases nos muestra que el CS₂ se ha convertido completamente (100%) con una selectividad de un 100% de metilmercaptano, es decir, que cada molécula de disulfuro de carbono se ha convertido en metilmercaptano de acuerdo con la reacción (4). El medio de reacción también comprende sulfuro de hidrógeno, hidrógeno, así como metano que no ha reaccionado. Todos estos compuestos se pueden reciclar en la etapa a).

20 Ejemplo 2:

Se ha repetido el ejemplo 1, en este caso añadiendo 5,7 g.h⁻¹ de azufre (es decir, 178 mmol.h⁻¹) a los 10 NL.h⁻¹ de metano (es decir, 446 mmol.h⁻¹) y reduciendo los 20 NL.h⁻¹ de H₂S a 10 NL.h⁻¹ (446 mmol.h⁻¹). El azufre se introduce en estado líquido a 130 °C con los otros reactivos, en la parte superior del reactor, cuya temperatura interior se mantiene a una temperatura de 900 °C y la presión interna a 3 bares (3.10⁵ Pa) absolutos. El caudal de los gases de salida, llevado a las condiciones normales de temperatura y presión, es 28 NL.h⁻¹.

25 El análisis de los gases de salida por cromatografía de gases indica la siguiente composición molar: CH₄: 21% (es decir, 262 mmol.h⁻¹), H₂S: 22% (es decir, 275 mmol.h⁻¹), CS₂: 14% (es decir, 175 mmol.h⁻¹) y H₂: 43% (es decir, 537 mmol.h⁻¹).

30 El balance de materiales realizado con estos análisis indica que el azufre se ha convertido en un 100%, que el metano se ha convertido en un 39% en disulfuro de carbono (CS₂), y que el CS₂ y el hidrógeno (H₂) se han producido en una relación molar H₂/CS₂ de 3,07.

Del mismo modo que en el ejemplo 1, los gases de salida, después de enfriarlos a una temperatura regulada de 250 °C, se introducen en un segundo reactor que contiene 50 ml de catalizador de NiMo/alúmina (HR448, de Axens), dopado con un 11,6% de K₂O. La presión es de 3 bares absolutos.

35 El análisis de los gases de salida por cromatografía de gases indica que el CS₂ se ha convertido en un 100% con un 100% de selectividad de metilmercaptano (es decir, 175 mmol.h⁻¹). Además, la cantidad de H₂S recuperada al final de esta segunda etapa corresponde, salvando los errores de medición, a la cantidad necesaria en la primera etapa (es decir, aproximadamente 450 mmol.h⁻¹). El procedimiento de acuerdo con la invención consiste en un sistema autónomo que permite ventajosamente el reciclado de los compuestos residuales en la etapa 1), por ejemplo H₂S. El CS₂ y el hidrógeno no eran cuantificables.

40 Este ejemplo demuestra que es totalmente posible prever un procedimiento de síntesis de metilmercaptano en el que todo el H₂S producido podría ser reciclado, y no tendría que ser sintetizado para cubrir las necesidades de dicho procedimiento de síntesis de metilmercaptano.

45 Los siguientes ejemplos ilustran de nuevo el procedimiento de la presente invención tal como se indica en el ejemplo 1 arriba mostrado, pero en el que la primera etapa se ha reproducido con diferentes catalizadores.

Ejemplo 3:

El catalizador de la primera etapa del ejemplo 1 se ha reemplazado por 30 ml de un catalizador que contiene un 2% en peso de paladio sobre alúmina (Société Engelhard). A continuación se ha llevado a cabo la reacción a 700 °C, 800 °C y 900 °C. Los resultados están agrupados en la Tabla 1.

50 Ejemplo 4:

El catalizador de la primera etapa del ejemplo 1 se ha reemplazado por 60 cm de alambre de platino de 0,4 mm de diámetro. A continuación se ha llevado a cabo la reacción a 900 °C. Los resultados están agrupados en la Tabla 1.

Ejemplo 5:

El catalizador de la primera etapa del ejemplo 1 se ha reemplazado por 20 telas superpuestas (espesor de una tela = 0,152 mm, volumen de las 20 telas = 0,611 ml) hechas de platino y rodio (Société Umicore). A continuación se ha llevado a cabo la reacción a 900 °C, 1.000 °C y 1.100 °C. Los resultados están agrupados en la Tabla 1.

Ejemplo 6:

- 5 El catalizador de la primera etapa del ejemplo 1 se ha reemplazado por 30 ml de un catalizador que contiene un 19% en peso de óxido de cromo (Cr_2O_3) sobre alúmina (T2777, comercializado por la compañía Sud-Chemie). El catalizador ha sido sometido a un tratamiento previo de sulfuración con un flujo de H_2S ($20 \text{ NL}\cdot\text{h}^{-1}$) durante 4 horas a 900 °C para convertir el Cr_2O_3 en Cr_2S_3 y para evitar la formación de productos oxigenados durante la reacción principal entre el metano y el H_2S . Estos productos oxigenados podrían ser molestos en las etapas de recuperación posterior del metilmercaptano. A continuación se ha llevado a cabo la reacción a 900 °C. Los resultados están agrupados en la siguiente Tabla 1:

Tabla 1

Nº de ejemplo	Temperatura (°C)	Conversión de CH_4 %	Selectividad de CS_2 %
3	700	9	100
3	800	12	100
3	900	18	100
4	900	11	100
5	900	30	100
5	1.000	57	100
5	1.100	85	100
6	900	28	100

Ejemplo 7:

- 15 El medio de reacción que contiene el metilmercaptano (MeSH) obtenido en el ejemplo 2 se introduce en un reactor que contiene resina Amberlyst A21 seca para producir, en presencia de azufre, DMDS tal como se describe en el documento EP976726. En este reactor se introduce azufre líquido. La presión de operación se mantiene a 5,5 bares (0,55 MPa) relativos y la temperatura a 40 °C. La mezcla de reacción a la salida del reactor tiene la siguiente composición en peso excluyendo MeSH en exceso y excluyendo H_2S : DMDS 85%, polisulfuros de dimetilo (DMPS) 15%.

Esta mezcla de reacción se envía después a un desgasificador para que sea sometida a tratamiento. Después del tratamiento, la mezcla libre del H_2S se envía a un reactor de acabado que contiene una carga de resina Amberlyst A21 seca. La presión y la temperatura en el reactor de acabado son idénticas a las del reactor principal.

- 25 A la salida del reactor de acabado, la mezcla tiene la siguiente composición en peso excluyendo H_2S y excluyendo MeSH en exceso: DMDS 98,5%, DMPS 1,5%. La mezcla se introduce entonces en un desgasificador para la eliminación de H_2S formado en el reactor durante la retrogradación de los polisulfuros de dimetilo por el MeSH para obtener DMDS.

- 30 Después de la desgasificación arriba indicada, la mezcla se introduce en una columna de destilación donde las impurezas volátiles tales como el metilmercaptano (MeSH) y el sulfuro de dimetilo (DMS) se eliminan en la parte superior de la columna. El DMDS recogido en el fondo de la columna tiene la siguiente composición de peso:

- DMDS: 99,7%
- DMPS: 3.000 ppm
- MeSH : < 100 ppm
- DMS: < 50 ppm

35

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de disulfuro de dimetilo, por lotes o de forma continua, preferiblemente de forma continua, comprendiendo dicho procedimiento al menos las siguientes etapas consistentes en:
- 5 a) someter a reacción al menos una carga hidrocarbonada en presencia de sulfuro de hidrógeno (H_2S) y opcionalmente azufre (S) para formar disulfuro de carbono (CS_2) e hidrógeno (H_2),
- b) someter a reacción de hidrogenación dicho disulfuro de carbono (CS_2) en presencia de dicho hidrógeno (H_2) obtenidos en la etapa a), para formar metilmercaptano (CH_3SH), sulfuro de hidrógeno (H_2S) y eventualmente hidrógeno (H_2),
- 10 c) eventualmente, pero de forma preferible, reciclar en la etapa a) dicho sulfuro de hidrógeno (H_2S) formado en la etapa b),
- d) someter a reacción el metilmercaptano formado en la etapa b) con azufre para formar disulfuro de dimetilo y sulfuro de hidrógeno,
- e) eventualmente, reciclar en la etapa a) el sulfuro de hidrógeno formado en la etapa d), y
- f) recuperar el disulfuro de dimetilo.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la carga hidrocarbonada consiste en una carga hidrocarbonada en estado gaseoso, líquido o sólido, preferiblemente en estado gaseoso o líquido, más preferiblemente en estado gaseoso, y que comprende al menos un hidrocarburo que tiene una cadena hidrocarbonada en forma lineal o ramificada, cíclica, saturada o insaturada.
- 20 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la carga hidrocarbonada comprende al menos un alcano, preferiblemente al menos metano (CH_4), etano, propano o butano.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la carga hidrocarbonada consiste en metano.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el sulfuro de hidrógeno formado en la etapa b) se recicla en la etapa a).
- 25 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el hidrógeno eventualmente formado en la etapa b) se puede someter a reacción con azufre para formar sulfuro de hidrógeno.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el sulfuro de hidrógeno formado en la etapa d) se recicla en la etapa a).
- 30 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la relación molar H_2S /carga hidrocarbonada está comprendida entre 0,5 y 10 y más preferiblemente entre 1 y 3, ambos inclusive.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la temperatura de reacción en la etapa a) ventajosamente está comprendida entre 500 °C y 1.300 °C, preferiblemente entre 700 °C y 1.100 °C, más preferiblemente entre 800 °C y 1.000 °C.
- 35 10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la temperatura de reacción en la etapa b) está comprendida entre 100 °C y 400 °C y preferiblemente entre 200 °C y 300 °C.
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el hidrógeno coproducido se transforma total o parcialmente en energía térmica, pudiendo utilizarse esta energía térmica para calentar la o las reacciones de la etapa a), de la etapa b) y/o de la etapa d).