

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 767 502**

51 Int. Cl.:

C07C 319/02 (2006.01)

C07C 319/24 (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/FR2015/051759**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.01.2016 WO16001553**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.06.2015 E 15736577 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2019 EP 3164381**

54 Título: **Procedimiento de preparación de metilmercaptano**

30 Prioridad:

04.07.2014 FR 1456439

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

17.06.2020

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 2 767 502 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 metilmercaptano

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de mercaptanos, en particular de metilmercaptano a partir de una carga hidrocarbonada, sulfuro de hidrógeno y eventualmente azufre.

5 Los mercaptanos son de gran importancia industrial y actualmente son ampliamente utilizados por las industrias químicas, principalmente como precursores o materias primas para la síntesis de moléculas orgánicas más complejas. Por ejemplo, el metilmercaptano (CH₃SH) es utilizado como materia prima en la síntesis de la metionina, aminoácido esencial ampliamente utilizado en alimentación animal. El metilmercaptano es utilizado igualmente para la síntesis de disulfuros de dialquilo, y principalmente para la síntesis de disulfuro de dimetilo (DMDS), aditivo de
10 sulfuración de catalizador de hidrotratamiento de fracciones de petróleo, entre otras aplicaciones.

Actualmente el metilmercaptano se produce comúnmente a escala industrial en gran tonelaje a partir de metanol (CH₃OH) y sulfuro de hidrógeno (H₂S) según la reacción (1) siguiente:



15 Sin embargo, esta vía de síntesis tiene varias desventajas, entre las que se incluyen el uso de metanol, lo que requiere una etapa adicional, preparándose el metanol a partir de cargas hidrocarbonadas, el inconveniente de que conduce a productos secundarios principalmente del 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 unos pocos inconvenientes. Además, la presencia de tales productos secundarios genera un gran número de etapas de purificación del metilmercaptano, en detrimento de una productividad y una selectividad elevadas y por tanto de un rendimiento óptimo.
20

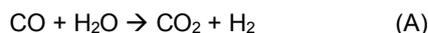
Esta vía de síntesis, así como algunas de sus mejoras, se describen por ejemplo en los documentos WO2004/096760, WO2006/015668, WO2007/028708, WO2008/118925 y WO2013/092129.

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



Sin embargo, el empleo de monóxido de carbono (CO) no está exento de desventajas, proviniendo principalmente el CO del gas de síntesis que es una mezcla CO/H₂ y por lo tanto requiere:

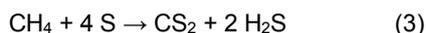
- una etapa adicional de reformado con vapor de una fuente hidrocarbonada para obtener un gas de síntesis,
- disponer de un gas de síntesis que tenga las proporciones adecuadas de monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H₂) sin que sea necesario ajustar la relación CO/H₂ utilizando el procedimiento conocido como "gas con agua " como se define de la siguiente manera en la reacción (A):
30



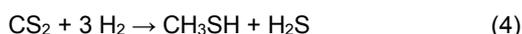
Además, los procedimientos de acuerdo con la reacción (2) anterior tienen la desventaja de la generación de subproductos, tales como dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), sulfuro de dimetilo (CH₃SCH₃) y agua (H₂O).
35 Estos procedimientos se describen por ejemplo en los documentos US2007213564, US2008293974, US2010094059, y US2010286448.

Sin embargo, se describen otros procedimientos en la bibliografía y se combinan diferentes reacciones tales como:

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



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



Estos procedimientos, obviamente, combinan las desventajas descritas para las reacciones (1) y (2) con la dificultad adicional de que requieren una fuente adicional de hidrógeno para efectuar la reacción (4).

45 Otro método se describe en los documentos WO2010/046607 y US3880933. Este método consiste en la hidrogenación de compuestos que contienen azufre que llevan una insaturación de tipo C=S y especialmente la hidrogenación de disulfuro de carbono (CS₂) a metilmercaptano (CH₃SH) de acuerdo con la reacción (4) anterior.

Sin embargo, los procedimientos empleados en estos documentos usan disulfuro de carbono (CS₂), que es un producto peligroso, tóxico y utilizable a escala industrial mediante la aplicación de estrictas medidas de seguridad; y

todas las empresas y fábricas no quieren o no pueden desarrollar una instalación que cumpla las normas de seguridad requeridas para el manejo de disulfuro de carbono.

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 realiza utilizando un plasma pulsado con descarga en corona. Esta solicitud no describe ningún ejemplo de síntesis, y no parece posible considerar la realización a escala industrial de este procedimiento de síntesis de metilmercaptano. Además, este procedimiento requiere la síntesis de H₂S si no está disponible.

Por lo tanto, actualmente hay una necesidad de un procedimiento de síntesis de metilmercaptano que no presente desventajas encontradas en los procedimientos conocidos, es decir, más respetuosa con el medioambiente, menos ecotóxico, pero también más seguro, a la vez que mantiene altos rendimientos y selectividades, es decir rendimientos y selectividades mejorados en comparación con los procedimientos conocidos, siendo un procedimiento que funcione de la forma más económica posible.

Se ha descubierto ahora que es posible superar los inconvenientes mencionados anteriormente en su totalidad o al menos en parte a través del procedimiento de preparación de metilmercaptano de acuerdo con la presente invención que se detalla en la descripción que sigue. En particular, el procedimiento de la presente invención permite resolver muchos de los inconvenientes de los procedimientos basados en las reacciones (1) y (2) descritos anteriormente.

Así, y según un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de metilmercaptano, en lotes o de forma continua, preferiblemente de forma continua, comprendiendo dicho procedimiento al menos las etapas siguientes:

- a) reacción de al menos una carga hidrocarbonada en presencia de sulfuro de hidrógeno (H₂S) y, eventualmente azufre (S) para formar disulfuro de carbono (CS₂) e hidrógeno (H₂),
- b) reacción de hidrogenación de dicho disulfuro de carbono (CS₂) en presencia de dicho hidrógeno (H₂) obtenido en la etapa a) para formar metilmercaptano (CH₃SH), sulfuro de hidrógeno (H₂S), y eventualmente hidrógeno (H₂),
- c) eventualmente, pero preferiblemente, el reciclado de dicho sulfuro de hidrógeno (H₂S) formado en la etapa b) a la etapa a), y
- d) recuperación del metilmercaptano.

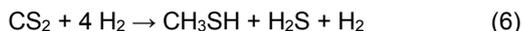
Este procedimiento tiene la gran ventaja de consumir el sulfuro de hidrógeno (H₂S) que se produce durante la reacción y en algunos casos incluso de forma estequiométrica como se describe a continuación, es decir todo el sulfuro de hidrógeno consumido en el procedimiento de la invención es producido por dicho procedimiento. Así, el procedimiento de la invención permite evitar cualquier adición, o en algunos casos, cualquier eliminación de sulfuro de hidrógeno (H₂S) en exceso o incluso permite evitar la síntesis adicional de sulfuro de hidrógeno (H₂S), como a veces es necesario con los procedimientos conocidos de la técnica anterior.

Además, el procedimiento de la presente invención es un procedimiento sencillo de implementar, con baja ecotoxicidad y económico. El procedimiento de la invención permite obtener un alto rendimiento y alta selectividad para metilmercaptano. En la presente descripción y a menos que se indique lo contrario, todos los porcentajes son porcentajes en peso.

El procedimiento de la invención es un procedimiento de dos etapas de reacción consecutivas (etapas a) y b) anteriores), sin que sea necesario llevar a cabo una purificación intermedia entre las dos etapas. De una manera esquemática, la primera etapa del procedimiento (etapa a) es una reacción, llevada a cabo preferiblemente a alta temperatura, entre una carga hidrocarbonada (como se muestra en la presente: metano) y sulfuro de hidrógeno (H₂S) de acuerdo con la reacción (5):



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



Esta sucesión de las dos etapas de reacción permite constatar 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 no se forma en la etapa b) (reacción 6).

En un modo de realización particularmente ventajoso de la presente invención, el sulfuro de hidrógeno formado en la etapa b) se recicla a la etapa a). En este modo de realización, se observa que todo el sulfuro de hidrógeno formado puede ser reutilizado luego en la etapa a), lo que permite evitar el almacenamiento de dicho sulfuro de hidrógeno formado.

En otro modo de realización, el hidrógeno sulfurado (o sulfuro de hidrógeno) formado a partir de la etapa b) no se puede reciclar a la etapa a) y se recupera para su uso posterior.

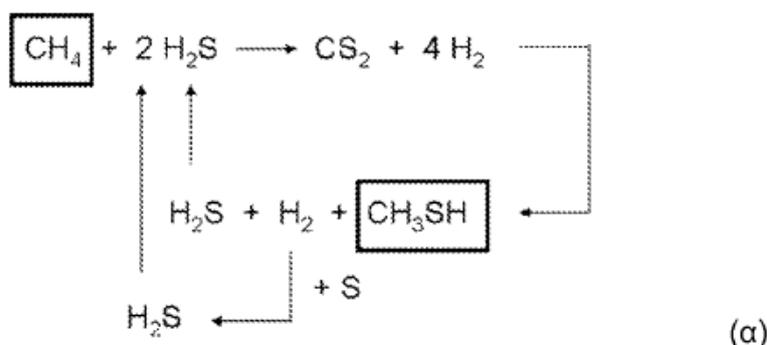
Como se indicó anteriormente, la cantidad de sulfuro de hidrógeno producido en la etapa b) (reacción (6) anterior) no se encuentra en cantidad molar suficiente para llevar a cabo la reacción (5) de la etapa a) y se debe aportar una cantidad adicional de sulfuro de hidrógeno para llevar a cabo la etapa a).

5 En un modo de realización particularmente ventajoso, puede preverse sintetizar la cantidad que falta de sulfuro de hidrógeno, en particular a partir del hidrógeno formado en la etapa b) haciéndolo reaccionar con azufre de acuerdo con el procedimiento descrito por ejemplo en el documento WO2004/022482, de acuerdo con la reacción (B) siguiente:

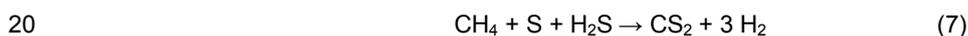


10 Alternativamente, el hidrógeno producido se puede ser utilizar para suministrar energía térmica por combustión, energía térmica que puede ser utilizada ventajosamente para las necesidades del procedimiento, principalmente en la etapa a) que exige temperaturas elevadas para rendimientos aceptables industrialmente.

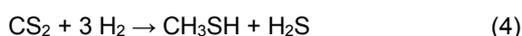
15 Con esta reacción complementaria (B) anterior de síntesis de sulfuro de hidrógeno introducida en la etapa a), y considerando el balance global de materias, el procedimiento según la invención presenta la ventaja muy grande de producir un mol de metilmercaptano por mol de metano consumido, consumiendo exactamente la cantidad de hidrógeno y de sulfuro de hidrógeno producidos. Este modo de realización de la presente invención puede ser esquematizado en consecuencia como se ilustra en el esquema de reacción (α) que sigue:



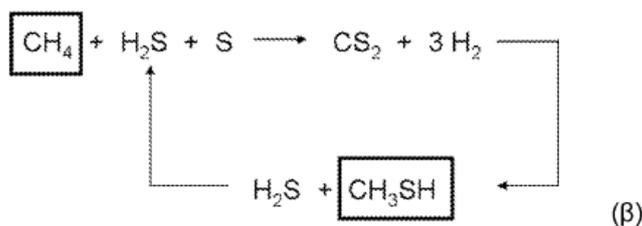
Según una variante del procedimiento de la invención, el azufre se puede introducir desde la primera etapa (etapa a)). La reacción de equilibrio se puede escribir según el esquema (7) a continuación:



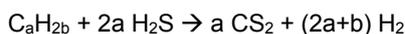
La etapa b) del procedimiento se puede ilustrar a continuación por el esquema de reacción (4):



25 En este caso, todo el sulfuro de hidrógeno producido en la etapa b) de acuerdo con el esquema de reacción (4), ventajosamente, puede ser reciclado totalmente (observando la estequiometría) a la etapa a) (en el esquema (7)), lo que evita una síntesis adicional de sulfuro de hidrógeno con equipos suplementarios. Este modo de realización de la presente invención puede ser esquematizado por lo tanto como se ilustra en el esquema de reacción (β) a continuación:



30 Todas las reacciones anteriores muestran el metano (CH₄) como una carga hidrocarbonada de partida, pero el procedimiento de la invención se puede realizar de manera 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}:



donde a es un número entero comprendido preferiblemente 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 es 1, entonces b es 2.

- 5 Por lo tanto, y a modo de ejemplo ilustrativo, cuando la carga hidrocarbonada de hidrocarburo es propano (C_3H_8 , $a = 3$ y $b = 4$), por ejemplo, se obtendrían potencialmente 3 CS_2 y 10 H_2 .

10 Por lo tanto, la carga hidrocarbonada que se hace reaccionar con sulfuro de hidrógeno (H_2S) en la etapa a) puede ser de cualquier tipo conocido por los expertos en la técnica y generalmente es una carga hidrocarbonada en forma gaseosa, líquida o sólida, preferiblemente en forma gaseosa o líquida, más preferiblemente en forma gaseosa, y que comprende al menos un hidrocarburo que tiene una cadena hidrocarbonada de forma lineal o ramificada, cíclica, saturada o insaturada.

15 Más preferiblemente aún, la carga hidrocarbonada comprende al menos un alcano, preferiblemente al menos metano (CH_4), etano, propano o butano, y lo más preferiblemente metano. También ventajosamente, la carga hidrocarbonada es pura, es decir que contiene un único compuesto, por ejemplo, un alcano, y preferiblemente metano (CH_4), etano, propano o butano, y muy preferiblemente metano.

20 La carga hidrocarbonada que se ha definido anteriormente puede provenir de muchas fuentes, todas conocidas por los expertos en la técnica, ya sea de origen natural, artificial o sintético, por ejemplo, a partir de fuentes naturales, pero también por síntesis directa, por metátesis, y otras. Ejemplos de fuentes de carga hidrocarbonada utilizables en el procedimiento de la presente invención incluyen de manera ilustrativa y no limitativa, biomasa, petróleo, carbón, hulla, esquistos bituminosos, arenas bituminosas, y otros.

De acuerdo con un aspecto particularmente preferido, la carga hidrocarbonada empleada 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.

25 Otros ejemplos de fuentes de cargas hidrocarbonadas que ventajosamente se pueden utilizar en el contexto de la presente invención incluyen naftas, destilados de petróleo crudo, fracciones de petróleo, preferiblemente desmetalizadas, desoxigenadas y/o desnitrógenadas, productos de descomposición, y particularmente de la metanización, natural o industrial, de la biomasa.

En el contexto de la presente invención, se prefiere utilizar el metano como carga hidrocarbonada de partida, principalmente debido a razones económicas, y a los recientes desarrollos en la explotación de gas de esquisto.

30 El metano, que se utiliza como carga hidrocarbonada de partida puede ser empleado con uno o más de otros gases, además de las cargas hidrocarbonadas tales como se han descrito anteriormente, pero por razones evidentes de purificación posteriores y facilidad de realización del procedimiento (riesgo de acumulación con posibles reciclajes) se preferirán utilizar mezclas de cargas hidrocarbonadas o metano puro.

35 En el caso de utilizar metano puro, pero también cuando la carga hidrocarbonada de partida es distinta del metano solo, no hay limitaciones reales en 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 aplica en cantidad sub-estequiométrica, el impacto será al nivel de la conversión de metano, o de la carga hidrocarbonada respectivamente respectivamente, y de la producción de hidrógeno.

40 Es también concebible prever una primera etapa sin H_2S y generar "*in situ*" el H_2S necesario por reacción de la carga hidrocarbonada con azufre según la reacción (3) definida anteriormente. La relación molar H_2S /carga hidrocarbonada puede ser igual a 0 (si está presente el azufre) y hasta aproximadamente 100, preferiblemente la relación molar está comprendida entre 0,5 y 10 y preferiblemente entre 1 y 3, entendiéndose estos intervalos de valores con límites incluidos. Estos valores son particularmente adecuados cuando la carga hidrocarbonada de partida es metano o comprende metano.

45 La carga hidrocarbonada y sulfuro de hidrógeno se aportan ventajosamente de forma continua o discontinua en el reactor o reactores en los que se realiza el procedimiento de la invención, en particular, según si el procedimiento se realiza de manera continua o por "lotes". Ventajosamente, la carga hidrocarbonada y el H_2S están en forma líquida o sólida o gaseosa, preferiblemente en forma gaseosa.

50 De acuerdo con un modo de realización, la etapa a) se lleva a cabo en ausencia de azufre. De acuerdo con otro modo de realización, la etapa a) se lleva a cabo en presencia de azufre. En este modo de realización, el azufre está en forma líquida, sólida o gaseosa, preferiblemente en forma líquida o gaseosa.

55 De acuerdo con un modo de realización, la etapa a) se lleva a cabo en presencia de un catalizador. En este modo de realización, dicho catalizador comprende ventajosamente un metal de transición seleccionado entre los elementos de las columnas 6 a 11 de la Tabla Periódica de los elementos (grupos VIB, VIIB, VIIIB), preferiblemente entre los elementos de las columnas 6, 9 y 10, y más preferiblemente el catalizador comprende uno o varios metales de

transición seleccionados entre platino, rodio, cromo y paladio. Más preferiblemente, el catalizador comprende uno o varios metales de transición seleccionados entre platino, rodio, cromo o paladio, de manera más preferida, el catalizador comprende platino.

5 Por lo tanto, el catalizador de la etapa a) comprende un metal o metales, los cuales se pueden mezclar, y este (o estos) puede estar en forma metálica, pero también en forma oxidada(s), sulfurada(s). Cuando el catalizador está en forma de óxido de metal, puede llevarse a cabo ventajosamente una etapa de sulfuración de acuerdo con métodos conocidos por los expertos en la técnica.

10 Preferiblemente, el catalizador utilizado en la etapa a) es un catalizador soportado, siendo seleccionado el soporte preferiblemente entre alúmina, sílice, zeolitas, carbonos activos, óxido de titanio, óxido de zirconio, arcillas, hidrotalcita, hidroxapatita, magnesia, y otros. El catalizador se puede utilizar favorablemente en un lecho fijo, fluido, circulante o de burbujeo. Preferiblemente, el catalizador se utiliza en lecho fijo. De acuerdo con otro modo de realización, la etapa a) se lleva a cabo en ausencia de catalizador.

15 La temperatura de reacción en la etapa a) está ventajosamente comprendida entre 500°C y 1300°C, preferiblemente entre 700°C y 1100°C, más preferiblemente entre 800°C y 1000°C. Por razones de conversión para el límite inferior y el contenido de los materiales para el límite superior, se prefiere un intervalo preferido de temperaturas comprendido entre 700°C y 1100°C, preferiblemente comprendidos entre 800°C y 1000°C.

20 La reacción de la etapa a) se puede llevar a cabo indiferentemente a presión atmosférica, bajo presión o incluso a presión inferior a la atmosférica, sabiendo la persona experta en la técnica adaptar las condiciones de presión de la reacción en función de la naturaleza de los reaccionantes empleados, las temperaturas de reacción elegidas, los caudales y las tasas de conversión y los rendimientos deseados.

De forma general, la etapa a) se puede realizar bajo una presión comprendida entre 50 milibares y 100 bares (es decir, entre 5.10^3 y 1.10^7 Pa), más preferiblemente entre la presión atmosférica y 50 bares (es decir, 5.10^6 Pa), ventajosamente entre la presión atmosférica y 15 bares (es decir, 15.10^5 Pa).

25 La duración de la reacción de la etapa a) puede variar dentro de amplias proporciones, en particular dependiendo de la naturaleza y la cantidad de cada uno de los reaccionantes, la naturaleza y cantidad de catalizador utilizado, la temperatura y la presión elegidas. Generalmente, el tiempo de reacción de la etapa a) puede variar entre unos pocos segundos y unos pocos minutos.

30 Cuando está presente azufre para la implementación de la reacción de la etapa a), la relación molar azufre/CH₄ es comprendida preferiblemente entre 0 y 4, límites de excluidos, o más generalmente la relación molar azufre/carga hidrocarbonada está comprendida preferiblemente entre 0 y (2a + b), límites excluidos, donde a y b son como se definieron anteriormente.

35 Una relación molar azufre/CH₄ igual o superior a 4, teniendo en cuenta la reacción (3) podría llevar a la conversión total de metano en CS₂ y H₂S, lo que no es deseable para la etapa b) del procedimiento que requiere de hidrógeno. De acuerdo con un aspecto preferido de la presente invención, la relación azufre/CH₄ está comprendida por lo tanto entre 0 y 4, límites excluidos, preferiblemente entre 0 y 2,5, límites excluidos, y más preferiblemente entre 0 y 1,5, límites excluidos.

40 Como se indicó anteriormente, el procedimiento según la invención permite eliminar una etapa de purificación entre las etapas a) y b). En efecto, durante la aplicación de la etapa b), el hidrógeno (H₂) y el disulfuro de carbono (CS₂) obtenido en la etapa a) reaccionan directamente entre sí para formar 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) son directamente dependientes de las relaciones de los productos obtenidos después de la etapa a).

45 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. Esta reacción es bien conocida por dar como resultado una conversión del 100% de CS₂ para una selectividad para metilmercaptano de 100%, si el hidrógeno está en relación estequiométrica o en exceso. La consecuencia es que el metilmercaptano producido en esta etapa b) es muy fácil de separar del medio de reacción, ya que sólo contiene metilmercaptano, H₂S, hidrógeno si estuviera en exceso y eventualmente la carga hidrocarbonada que podría estar en exceso en la etapa a), para tener una conversión total del azufre. Cabe señalar que la carga hidrocarbonada en exceso, después de pasar de forma inerte en la etapa b) y la separación del metilmercaptano formado, se puede reciclar a la etapa a) con el H₂S.

50 De acuerdo con un modo de realización, la etapa b) se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador. En un modo de realización preferido, se usa un catalizador para la hidrogenación de disulfuro de carbono a metilmercaptano. El catalizador que se puede utilizar 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 seleccionar 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 de metal alcalino o alcalino-térreo.

- 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 seleccionados del grupo que comprende níquel (Ni), cobalto (Co), paladio (Pd), rodio (Rh), platino (Pt), molibdeno (Mo), wolframio (W), cromo (Cr), hierro (Fe), y combinaciones de dos o varios de ellos, preferiblemente combinaciones de dos de estos metales, y especialmente Co/Mo, Ni/Mo, Ni/W, W/Mo, siendo particularmente preferidas combinaciones de níquel y molibdeno.
- El metal o metales presente(s) en el catalizador de la invención también se pueden proporcionar directamente en forma de sulfuros metálicos. Estos sulfuros metálicos también se pueden obtener a partir de los correspondientes óxidos de acuerdo con cualquier método conocido por el experto en la técnica.
- El catalizador de la invención está soportado ventajosamente de una forma convencional, en cualquier tipo de soporte utilizado habitualmente en este campo, por ejemplo sobre un soporte seleccionado entre alúmina, sílice, dióxido de titanio (TiO₂), zeolitas, carbono, zirconia, magnesia (MgO), arcillas, hidrotalcitas y similares, así como mezclas de dos o varios de ellos.
- Igual que para el catalizador utilizado en la etapa a), el catalizador empleado se usa favorablemente en un lecho fijo, fluido, circulante o de burbujeo. Preferiblemente, el catalizador está en lecho fijo.
- La cantidad de catalizador utilizado en la etapa a) y la cantidad de catalizador utilizado en la etapa b) dependen de la cantidad de metilmercaptano que se desea obtener. Por lo tanto, las cantidades de catalizador(es) utilizados en las etapas a) y b) se ajustan con el fin de obtener una productividad de metilmercaptano que varía de 0,1 kg.h⁻¹ a 20 kg.h⁻¹ por litro de catalizador. En esta configuración, el procedimiento de acuerdo con la presente invención es particularmente interesante en términos de rentabilidad económica e industrial. De acuerdo con otro modo de realización, la etapa b) se lleva a cabo sin catalizador.
- La temperatura de reacción de la etapa b) es generalmente inferior a la utilizada en la etapa a), y está comúnmente comprendida entre 100°C y 400°C y preferiblemente entre 200°C y 300°C, intervalo de temperaturas en el que se observa la selectividad máxima para metilmercaptano, y por tanto para una conversión óptima.
- Como para la etapa a), la etapa b) se puede realizar a cualquier presión, preferiblemente comprendida entre 50 milibares y 100 bares (es decir, entre 5.10³ Pa y 1.10⁷ Pa), más preferiblemente entre la presión atmosférica y 50 bares (es decir, 5.10⁶ Pa) y ventajosamente entre la presión atmosférica y 15 bares (es decir, 15.10⁵ Pa).
- La duración de la hidrogenación varía con la naturaleza y la cantidad de cada de los reaccionantes, y la naturaleza y la cantidad del catalizador utilizado. Por ejemplo, la reacción variará entre unos pocos segundos y unos pocos minutos.
- Las etapas a) y b) se emplean en cualquier tipo de reactor capaz de alojar reacciones a alta temperatura, por ejemplo reactores de aleación, del tipo Hastelloy, Incoloy y otros.
- De acuerdo con un modo de realización preferido, las etapas a) y b) se realizan cada una en un reactor distinto. Según otro modo de realización, la etapa a) y la etapa b) se realizan sucesivamente en el mismo reactor.
- Como se indicó anteriormente, el procedimiento de la invención comprende eventualmente, pero preferiblemente una etapa c) de reciclado del sulfuro de hidrógeno formado al final de la etapa b) y que se vuelve a introducir 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 es posible evitar la síntesis *ex situ* de sulfuro de hidrógeno.
- El sulfuro de hidrógeno puede entonces ser reciclado después de la separación del medio de reacción de la etapa b), de acuerdo con cualquier método conocido por el experto en la técnica, por ejemplo por destilación, preferiblemente bajo presión, por criogenia, por separación con membrana y otros.
- Según otro modo de realización el metilmercaptano se aísla del medio de reacción de la etapa b) por cualquier medio conocido por sí mismo y por ejemplo, por desgasificación de los compuestos más volátiles, tales como hidrógeno y sulfuro de hidrógeno. La carga hidrocarbonada eventualmente no convertida, así como el disulfuro de carbono eventualmente no convertido se separan del metilmercaptano por destilación.
- El conjunto del medio de reacción de la etapa b) restante (del que se retiró el metilmercaptano) puede ser ventajosamente reintroducido/reciclado en la etapa a) del procedimiento. Este modo de realización tiene la ventaja de reciclar también la carga hidrocarbonada de partida, lo que permite mejorar sustancialmente el rendimiento en la producción de metilmercaptano con relación a la carga hidrocarbonada de partida introducida. El procedimiento se optimiza de modo que cada átomo de carbono presente en la carga hidrocarbonada de partida se convierte en una molécula de metilmercaptano.
- Así, según una variante, el procedimiento según la invención comprende, además del reciclado del sulfuro de hidrógeno, el reciclado de los compuestos residuales, es decir, que no han reaccionado, es decir, disulfuro de carbono, eventualmente hidrógeno, eventualmente carga hidrocarbonada, eventualmente azufre y eventualmente

impurezas. En general, el reciclado se lleva a cabo de acuerdo con métodos bien conocidas por los expertos en la técnica.

Además, se ha podido observar que cuando se forma coque durante el transcurso del procedimiento según la invención, éste reacciona con el sulfuro de hidrógeno (y eventualmente el azufre presente) para formar hidrógeno y disulfuro de carbono. El procedimiento de la invención tiene, por tanto, la enorme ventaja de ser realizado como un sistema completamente autónomo, sin emisión de sulfuro de hidrógeno, sin la formación molesta de coque en el reactor a pesar de la presencia de carga hidrocarbonada a alta temperatura. Además, según el procedimiento de la presente invención, el rendimiento de producción en metilmercaptano es así del 100% con relación a la carga hidrocarbonada de partida.

La etapa d) del procedimiento de la invención corresponde a la recuperación del metilmercaptano formado, la cual puede ser realizada, como se indicó precedentemente, por cualquier método conocido de la técnica anterior, por ejemplo, por condensación, enfriamiento bajo presión, como se indicó anteriormente. El enfriamiento bajo presión, ventajosamente utilizado, da como resultado la separación del metilmercaptano del medio de reacción por licuefacción del mismo.

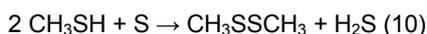
Así, la presente invención proporciona un procedimiento industrial de preparación de metilmercaptano completamente autónomo, de alta rendimiento, más ecológico y más económico que los métodos conocidos en la técnica anterior.

En una variante del procedimiento de la invención, cuando los subproductos no se reciclan, o cuando se recicla sólo el sulfuro de hidrógeno, es posible mejorar dichos sub-productos, tales como sulfuro de hidrógeno, hidrógeno y, eventualmente, el disulfuro de carbono. Un uso particularmente interesante del hidrógeno formado durante el procedimiento de la invención es su empleo con el azufre líquido para formar sulfuro de hidrógeno, que de este modo se puede utilizar en el procedimiento de la invención para la preparación de metilmercaptano, como ya se ha mencionado anteriormente.

Gracias a las ventajas antes mencionadas del procedimiento de acuerdo con la presente invención, es posible lograr una alta productividad de metilmercaptano, generalmente alrededor de 0,1 kg a 20 kg de metilmercaptano por hora y por litro de catalizador de la etapa b).

El metilmercaptano producido de este modo por el procedimiento de la presente invención se puede utilizar en todos los campos conocidos por los expertos en la técnica, y por ejemplo, como se indicó anteriormente, como materia prima en la síntesis de metionina y bio-metionina como se describe por ejemplo en el documento WO2013/029690. El metilmercaptano también se puede usar para la síntesis de disulfuros de dialquilo, especialmente el disulfuro de dimetilo (DMDS), disulfuro utilizado ampliamente hoy en día como aditivo de sulfuración de catalizadores, particularmente en el hidrotreamiento de fracciones de petróleo o incluso como agente de fumigación de suelos en agricultura.

El metilmercaptano puede de hecho ser convertido fácilmente en disulfuro de dimetilo por la acción del azufre, por ejemplo como se describe en EP0976726, y de acuerdo con el esquema de reacción (10) siguiente:



La reacción del metilmercaptano con azufre para formar disulfuro de dimetilo es bastante interesante, incluso económicamente, debido a la formación simultánea de sulfuro de hidrógeno, que muy ventajosamente se puede reciclar a la etapa a) del procedimiento de la invención de síntesis de metilmercaptano.

Por lo tanto y de acuerdo con otro aspecto, la presente invención se refiere a la reacción de metilmercaptano preparado como se describe anteriormente, con azufre para formar disulfuro de dimetilo.

Más específicamente, y de acuerdo con otro objeto, la presente invención se refiere al procedimiento de preparación de disulfuro de dimetilo que comprende al menos las etapas siguientes:

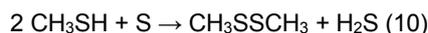
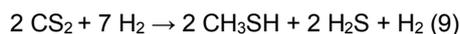
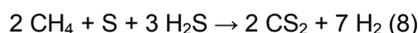
- a) reacción de al menos una carga hidrocarbonada en presencia de sulfuro de hidrógeno (H_2S) y, opcionalmente, azufre (S) para formar disulfuro de carbono (CS_2) e hidrógeno (H_2),
- b) reacción de hidrogenación de dicho disulfuro de carbono (CS_2) en presencia de dicho hidrógeno (H_2) obtenidos en la etapa a) para formar metilmercaptano (CH_3SH), sulfuro de hidrógeno (H_2S), y eventualmente hidrógeno (H_2),
- c) eventualmente, pero preferiblemente, reciclado de dicho sulfuro de hidrógeno (H_2S) formado en la etapa b) a la etapa a),
- e) reacción del metilmercaptano formado en la etapa c) con azufre para formar disulfuro de dimetilo y sulfuro de hidrógeno,
- f) eventualmente reciclado a la etapa a) del sulfuro de hidrógeno formado en la etapa e), y
- g) recuperación del disulfuro de dimetilo.

Según un modo de realización preferido, el sulfuro de hidrógeno de la etapa c) se recicla a la etapa a). Según otro modo de realización preferido, el sulfuro de hidrógeno de la etapa f) se recicla a la etapa a). De acuerdo con todavía

otro modo de realización preferido, el sulfuro de hidrógeno de la etapa c) y el sulfuro de hidrógeno de la etapa f) se reciclan a la etapa a).

De este modo el procedimiento de síntesis de disulfuro de dimetilo de acuerdo con la invención ofrece las ventajas citadas anteriormente para la síntesis del metilmercaptano, es decir, prescindir del uso de metanol, lo que da como resultado menores costes de producción.

De forma esquemática, el procedimiento de síntesis de disulfuro de dimetilo de acuerdo con la presente invención puede ser representado por las siguientes reacciones:



Hay que señalar que el sulfuro de hidrógeno formado en cada una de las reacciones (9) y (10) (2 moles y 1 mol, respectivamente) corresponde exactamente a las necesidades de la reacción (8). De este modo, y ventajosamente, y como en el caso del procedimiento de preparación del metilmercaptano descrito anteriormente, todo el sulfuro de hidrógeno formado puede ser reciclado para su uso como materia prima en la etapa a) del procedimiento de preparación de disulfuro de dimetilo.

Además, y de nuevo como en el caso del procedimiento de preparación del metilmercaptano descrito anteriormente, la reacción (9) coproduce hidrógeno, que puede ser utilizado para reaccionar con el azufre para preparar el sulfuro de hidrógeno o bien incluso, para el suministro de energía térmica por combustión, energía térmica que ventajosamente se puede utilizar para las necesidades del procedimiento, en particular en la reacción (8) que requiere altas temperaturas (entre aproximadamente 900°C y aproximadamente 1100°C) para rendimientos industrialmente aceptables.

La presente invención se ilustra ahora por medio de los siguientes ejemplos, que no tienen carácter limitativo y no pueden por lo tanto ser comprendidos como capaces de restringir el alcance de la invención tal como se reivindica.

Ejemplos

Para cada uno de los ejemplos, los productos de reacción y los productos que no habían reaccionado se vaporizaron y analizaron por cromatografía de gases con una columna capilar provista de un detector (MicroGC, columna tamiz/PPU en serie con una columna PoraPLOT de Agilent Technologies, detector μTCD).

En los ejemplos siguientes, las tasas de conversión y la selectividad se determinan como sigue:

- tasa de conversión molar del CH_4 (% de C_{CH_4})

$$\% \text{ de } \text{C}_{\text{CH}_4} = [(n_{\text{CH}_4} - n_{\text{CH}_4 \text{ residual}}) / n_{\text{CH}_4}] * 100$$

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

- Tasa de conversión molar de CS_2 (% de C_{CS_2}):

$$\% \text{ de } \text{C}_{\text{CS}_2} = [(n_{\text{CS}_2} - n_{\text{CS}_2 \text{ residual}}) / n_{\text{CS}_2}] * 100$$

siendo n_{CS_2} el número inicial de moles de CS_2 y siendo $n_{\text{CS}_2 \text{ residual}}$ el número de moles de CS_2 que no habían reaccionado.

- Selectividad molar para CH_3SH (% de $\text{S}_{\text{CH}_3\text{SH}}$)

$$\% \text{ de } \text{S}_{\text{CH}_3\text{SH}} = [n_{\text{CH}_3\text{SH}} / (n_{\text{CS}_2} - n_{\text{CS}_2 \text{ residual}})] * 100$$

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

- Selectividad molar para CS_2 :

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

siendo n_{CS_2} el número de moles de CS_2 producido en el procedimiento de la invención.

Ejemplo 1:

Un reactor Incoloy® 800 HT que contiene 12 gramos de catalizador que contiene 0,5% en peso de platino sobre alúmina comercializado por la sociedad STREM se coloca en un horno. El catalizador se intercala entre dos capas de carburo de silicio.

- 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). Ambos gases se precalientan de forma independiente a 500°C antes de entrar en el reactor. El reactor se calienta utilizando el 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, en condiciones normales de temperatura y presión, es decir, 0°C y 1 atmósfera (101325 Pa), es 37,5 NL.h⁻¹.
- 10 El análisis por cromatografía de gases de los gases de salida indica que están presentes 4 gases: CH₄ y H₂S no convertidos, así como CS₂ y H₂ que se han producido con una relación molar H₂/CS₂ de 4. En estas condiciones, la conversión molar del CH₄ es 32%, con una selectividad para CS₂ del 100%.

- 15 Estos gases de salida después de enfriamiento a una temperatura controlada de 250°C se introducen en un segundo reactor que contiene 50 mL de catalizador NiMo/alúmina (HR448, comercializado por la sociedad Axens), dopado con 11,6% de K₂O (de acuerdo con la preparación "Cata 3" descrita en la solicitud WO2010/046607). La presión es 3 bares (0.3 MPa) absolutos en el horno a 250°C. El análisis por cromatografía de gases de los gases de salida muestra que el CS₂ se ha convertido por completo (100%) con una selectividad del 100% para metilmercaptano, es decir que cada molécula de disulfuro de carbono se ha convertida en metilmercaptano de acuerdo con la reacción (4). El medio de reacción también comprende sulfuro de hidrógeno, hidrógeno, así como metano sin reaccionar.
- 20 Todos estos compuestos se pueden reciclar a la etapa a).

Ejemplo 2:

- 25 El ejemplo 1 se repitió, esta vez añadiendo 5,7 g.h⁻¹ de azufre (es decir, 178 mmol.h⁻¹) a los 10 NL.h⁻¹ 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 forma líquida a 130°C, con los otros reactivos, por la parte superior del reactor, cuya temperatura interna se mantiene a una temperatura de 900°C y la presión interna a 3 bares (3.10⁵ Pa) absolutos. El caudal del gas de salida, en condiciones normales de temperatura y presión, es 28 NL.h⁻¹.

- 30 El análisis por cromatografía de gases de los gases de salida 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).

- El balance de materias conseguido con estos análisis indica que el azufre se ha convertido en 100%, el metano se ha convertido 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.

- 35 De la misma manera que en el Ejemplo 1, después de enfriar los gases de salida a una temperatura controlada de 250°C se introducen en el segundo reactor que contiene 50 mL de catalizador NiMo/alúmina (HR448 de Axens) dopado con 11,6% de K₂O. La presión es 3 bares absolutos.

- 40 El análisis por cromatografía de gases de los gases salida indica que el CS₂ se convirtió en 100% con una selectividad 100% para metilmercaptano (es decir, 175 mmol.h⁻¹). Además, la cantidad de H₂S recuperado al final de esta segunda etapa es, teniendo en cuenta los errores de medición, la cantidad necesaria para la primera etapa (es decir, aproximadamente 450 mmol.h⁻¹). El procedimiento de acuerdo con la invención es un sistema autónomo que permite ventajosamente el reciclado de los compuestos residuales a la etapa 1), por ejemplo, H₂S. El CS₂ y el hidrógeno no se han cuantificado.

- Este ejemplo demuestra que es muy posible prever un procedimiento de síntesis de metilmercaptano en el que todo el H₂S producido podría reciclarse y no tendría necesidad de ser sintetizado en este procedimiento para la síntesis de metilmercaptano.

- 45 Los siguientes ejemplos ilustran aún más el procedimiento de la presente invención como se muestra en el Ejemplo 1 anterior, pero en donde la primera etapa se repitió con diferentes catalizadores.

Ejemplo 3:

- 50 El catalizador de la primera etapa del Ejemplo 1 se sustituye por 30 mL de un catalizador que contiene 2% en peso de paladio sobre alúmina (Engelhard Corporation). La reacción se lleva a cabo entonces a 700°C, 800°C y 900°C. Los resultados se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo 4:

El catalizador de la primera etapa del Ejemplo 1 se sustituye por 60 cm de alambre de platino de 0,4 mm de diámetro. La reacción se lleva a cabo entonces a 900°C. Los resultados se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo 5:

El catalizador de la primera etapa del Ejemplo 1 se sustituye por 20 telas superpuestas (espesor de una malla = 0,152 mm, volumen de 20 mallas = 0,611 mL) hechas de platino y rodio y comercializadas por la sociedad Umicore. La reacción se lleva a cabo entonces a 900°C, 1000°C y 1100°C. Los resultados se resumen en la Tabla 1.

5 Ejemplo 6:

10 El catalizador de la primera etapa del Ejemplo 1 se sustituye por 30 mL de un catalizador que contiene 19% en peso de óxido de cromo (Cr_2O_3) sobre alúmina (T2777, comercializado por la sociedad Süd-Chemie). El catalizador se sometió previamente a un tratamiento 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 compuestos oxigenados pueden ser problemáticos en las posteriores etapas de recuperación de metilmercaptano. La reacción se lleva a cabo entonces a 900°C. Los resultados se resumen en la Tabla 1 a continuación:

Tabla 1

<i>N° del ejemplo</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Conversión CH_4, %</i>	<i>Selectividad para CS_2, %</i>
3	700	9	100
3	800	12	100
3	900	18	100
4	900	11	100
5	900	30	100
5	1000	57	100
5	1100	85	100
6	900	28	100

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de metilmercaptano, de forma discontinua o continua, preferiblemente de forma continua, comprendiendo dicho procedimiento al menos las etapas siguientes:
 - 5 a) reacción de 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)
 - b) reacción de hidrogenación de 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, reciclado de dicho sulfuro de hidrógeno (H₂S) formado en la etapa b) a la etapa a), y
 - 10 d) recuperación del metilmercaptano.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la carga hidrocarbonada es una carga hidrocarbonada en forma gaseosa, líquida o sólida, preferiblemente en forma gaseosa o líquida, más preferiblemente en forma gaseosa, y que comprende al menos un hidrocarburo que tiene una cadena hidrocarbonada de forma lineal o ramificada, cíclica, saturada o insaturada.
- 15 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 (CH₄), etano, propano o butano.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la carga hidrocarbonada es metano.
- 20 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el sulfuro de hidrógeno formado en la etapa b) se recicla a la etapa a).
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el hidrógeno eventualmente formado en la etapa b) se puede hacer reaccionar con azufre para formar sulfuro de hidrógeno.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la relación molar H₂S/carga hidrocarbonada está comprendida entre 0,5 y 10 y más preferiblemente entre 1 y 3, límites incluidos.
- 25 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la temperatura de reacción en la etapa a) está ventajosamente comprendida entre 500°C y 1300°C, preferiblemente entre 700°C y 1100°C, más preferiblemente entre 800°C y 1000°C.
9. 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.
- 30 10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el metilmercaptano se hace reaccionar con azufre para formar disulfuro de dimetilo.