

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-188509

(P2006-188509A)

(43) 公開日 平成18年7月20日(2006.7.20)

(51) Int.C1.	F 1	テーマコード (参考)
CO7C 319/04 (2006.01)	CO7C 319/04	4H006
CO7C 321/04 (2006.01)	CO7C 321/04	4H039
CO7B 61/00 (2006.01)	CO7B 61/00 300	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L 外国語出願 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2005-361255 (P2005-361255)	(71) 出願人	595123069 ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャ フト B A S F A k t i e n g e s e l l s c h a f t ドイツ連邦共和国 テー-67056 ル ートビヒシャフェン (番地なし) D-67056 Ludwigshaf e n, Germany
(22) 出願日	平成17年12月15日 (2005.12.15)	(74) 代理人	100100354 弁理士 江藤 聰明
(31) 優先権主張番号	102004060320.0	(72) 発明者	クリスティアン、ミュラー ドイツ、68167、マンハイム、ネカル プロメナーデ、25
(32) 優先日	平成16年12月15日 (2004.12.15)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】チオールの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】硫化水素をオレフィンの二重結合に付加することによる、固体、酸触媒の使用から生じる不具合な点を解決することができるアルキルチオールの製造方法を提供する。

【解決手段】20～150 の温度、1～40 bar の圧力で、硫化水素をC₆～C₂₀のオレフィンの二重結合に付加し、この反応が少なくとも一種の液体状の有機酸の存在下で行われるアルキルチオールの製造方法、および、C₆～C₂₀のオレフィンの二重結合へ硫化水素を付加することによるアルキルチオールの製造における選択性および/または反応速度を向上させるための触媒としての液体状の有機酸の使用に関する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硫化水素を、20～150の温度、および、1～40 barの圧力で、C₆～C₂₀のオレフィンの二重結合に硫化水素を付加し、この反応が少なくとも一種の液体状の有機酸の存在下で行われるアルキルチオールの製造方法。

【請求項 2】

前記反応が、30～100の温度で行われる請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

C₆～C₁₈のオレフィンが用いられる請求項1または2に記載の方法。

【請求項 4】

三級アルキルチオールが製造される請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 5】

tert-ドデシルチオールがドデセンおよび硫化水素から製造される請求項4に記載の方法。

【請求項 6】

前記酸が、合計で1～12の炭素原子を有する有機カルボン酸、および、一般式(X)

【化1】



20

のアルキルスルホン酸(Rは、1～10の炭素原子を有する、直鎖または分岐状の、飽和または不飽和アルキル基である)よりなる群から選択される請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 7】

前記酸が、メタンスルホン酸である請求項1～6のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

触媒として液体状の有機酸を添加する工程を有する、C₆～C₂₀のオレフィンの二重結合へ硫化水素を付加するアルキルチオールの製造における選択性および/または反応速度を向上させる方法。

【請求項 9】

前記酸が、メタンスルホン酸である請求項8に記載の方法。

【請求項 10】

tert-ドデシルチオールが硫化水素をドデセンに添加することにより製造される請求項8または9に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硫化水素をオレフィンの二重結合に付加するアルキルチオールの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

10～30の炭素原子を有するアルキルチオールは公知の化合物である。アルキルチオールまたはこれらの化合物の混合物は、一般的には、オレフィンへの硫化水素(H₂S)の酸触媒求電子付加によって得られる。マルコニコフ則に従って、三級チオールは二重結合上に少なくとも三つのアルキル置換基を有するオレフィンから、および、二級チオールは直鎖状オレフィンから形成される。

【0003】

二級チオールは、香料、潤滑剤における成分、エポキシ樹脂用硬化剤としての使用される。さらに、それらは、表面活性化合物の製造における中間体として有利に用いられる。

【0004】

30

40

50

三級チオールは、重合、特に、ブタジエン、ステレン、カルボキシスチレン、アクリル酸、アクリロニトリル、アクリル酸エステル、ビニルエーテル、またはこれらの混合物などのビニル単量体のラジカル重合などの重合等におけるモル質量調整剤として用いられる。

【0005】

非特許文献1では、見出し“チオールおよび有機硫化物”，ポイント1.3，“脂肪族チオールの製造”(the heading “Thiols and Organic Sulfides”, point 1.3, “Production of Aliphatic Thiols”)、ポイント1.3.2，“アルケン類から”(point 1.3.2 “From Alkenes”)において、アルキルメルカプタンの公知の製造方法の概説が記載されている。酸触媒上で硫化水素と反応してtert-ドデシルメルカプタンを生じる一般的なオレフィン混合物は、三量化されたイソブテンおよび四量化されたプロパンである。両者は、高く分岐したアルケンの混合物として知られ、以前、これらはアニオン性界面活性剤の製造に比較的広く用いられていた。オリゴマーまたはポリマーが触媒上に堆積すると触媒が不活性となり、より頻繁な触媒交換を必要としてプロセスの経済的な実現性を低下させ得るので、触媒の選択において、使用されるオレフィンまたはオレフィン混合物の選択された触媒上での重合性が高すぎないことを確認するべきである。

【0006】

非特許文献2には、-40、触媒として三フッ化ホウ素または三塩化アルミニウムの存在下で、四量体プロパンおよび硫化水素からtert-ドデシルチオールを製造する方法が開示されている。非特許文献3において、49～71、三フッ化ホウ素触媒の存在下で、四量体プロパンおよび硫化水素からtert-ドデシルチオールを製造する方法が開示されている。

【0007】

特許文献1では、40～140の温度、10～100barの圧力、ゼオライト触媒の存在下で、10～22の炭素原子を有する二級チオールの製造方法を開示している。

【0008】

特許文献2では、望ましくは硫酸またはリン酸で活性化された粘土触媒とともに三量体イソブテンへの硫化水素の添加方法が記載されている。

【0009】

特許文献3は、9～16の炭素原子を有するオレフィンへ硫化水素を添加する際に、触媒として、リン酸、三フッ化ホウ素、および1～5の炭素原子を有するアルコールの混合物の使用を開示している。

【0010】

従来の方法では、二重結合への硫化水素の付加において、イオン交換樹脂、ゼオライトなどの固体酸、または、リン酸、三フッ化ホウ素、およびアルコールの混合物が触媒として用いられている。

【0011】

触媒として固体化合物の使用の不利な点としては：

- 固体（気孔）内の輸送過程が、しばしば反応工程を律速することになる。多量の触媒を用いる大きな反応装置を用いると有効である。
- イオン交換樹脂は、熱に敏感であり発熱反応のため、反応サイトから熱を一定に除去する必要がある。このため、管束反応装置の形成においてなど、高価な平行設計を用いると有効である。
- イオン交換樹脂は、機械的に敏感であり、固定床においてのみ深刻な損耗なく用いられる。
- ゼオライトは、例えば500で、その酸性作用を非常に早く失い、高価かつ反応装置の外部での不便な操作で再生しなければならない。
- 前記ゼオライト粉末は、数μm範囲の非常に小さい粒子を一部に含み、これは反応混合

10

20

30

40

50

物から非常に費用がかかる不便な方法で取り除かなければならない。このような除去作業を反応装置の外部で行うと、前記触媒もまた再生しなければならない。

- ゼオライト粉末に基づく成形体からなる固定床は、例えば、貫流している液体中で機械的に損耗される（小さい粒子に関しては、下記を参照）。

【0012】

【非特許文献1】Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, 2000 Electronic Release (Wiley VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2000)

【非特許文献2】P. Bapst et al., Chim. Ind. (Paris) 90 (1963), p. 358 ff.

【非特許文献3】J. F. Franz and K. I. Glass, Chem. Eng. Prog. 59 (7), 1963, page 68 ff.

【特許文献1】欧州特許第0122654号明細書

【特許文献2】英国特許第625646号明細書

【特許文献3】米国特許第3214386号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明の目的は、硫化水素をオレフィンの二重結合に付加することによる、固体、酸触媒の使用から生じる上述した不具合な点を解決することができるアルキルチオールの製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0014】

前記目的は、20～150の温度、1～40barの圧力で、C₆～C₂₀のオレフィンの二重結合に硫化水素を付加し、この反応が少なくとも1種の有機、液体の酸の存在下で行われるアルキルチオールの製造方法によって達成される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明による前記方法において、C₆～C₂₀のオレフィンは、好ましくはC₆～C₁₈のオレフィン、より好ましくはC₁₀～C₁₆のオレフィン、最も好ましくはC₁₂のオレフィンが用いられる。異なる炭素数および/または異なる置換パターンを有するオレフィンの混合物、または、同一のオレフィンを使用することができる。これらのオレフィンまたはオレフィンの混合物は、例えば、石ろうの破碎、メテンまたはヘキサンの複分解物のオリゴマー化によって得られる。プロベンおよびまたはブテンオリゴマー化によって得られるオレフィンは分岐しているが、最終的な生成物は主要部に直鎖構造を有する。

【0016】

本発明において使用できるオレフィンは、分子あたり一以上の二重結合を有するのがよい。モノオレフィンとして知られる分子あたり一つの二重結合を有するオレフィンを用いるのが好ましい。

【0017】

本発明による方法において用いられるオレフィンは、末端二重結合を有している-オレフィンであってもよく、または、二重結合が炭化水素の内部に存在していてもよい。

【0018】

例えば、パラフィンの塩素化、脱塩素処理、パラフィン脱水素化、-オレフィン異性化によって、直鎖状の内部オレフィンを得ることができる。前記製造方法の結果として、前記オレフィンまたは前記オレフィン混合物は、例えば、芳香族化合物および/または飽和炭化水素などの不純物を、最高3質量%まで含むものが用いられてもよい。これらの不純物は、本発明の方法に影響を及ぼさない。

【0019】

10

20

30

40

50

前記オレフィンは、直鎖状であってもよく、または、主炭素鎖にそって一以上のアルキル基を有していてもよい。本発明による方法において用いられるオレフィンの二重結合が末端にあるか、または、二つの置換基を有している場合、すなわち、-SH官能性を有する炭素原子がさらに二つの炭素原子に結合している場合、二級チオールが得られる。二重結合上に少なくとも三つの置換基を有するオレフィンを用いた場合、すなわち、-SH官能性を有する炭素原子がさらに三つの炭素原子に結合している場合、三級チオールが得られる。本発明の方法によって、三級アルキルチオールが好ましく製造される。

【0020】

本発明の方法において、特に好ましくは、12炭素原子を有するオレフィンを用いる。前記調製工程の結果として、用いたオレフィン組成物が、5質量%以下、好ましくは3質量%以下の割合以下で、12以外の炭素数を有するオレフィンによる不純物を含んでいてもよい。

【0021】

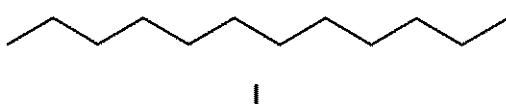
本発明による方法において用いられるドデセンは、下記化合物から誘導される一以上のオレフィンに相当すると特に好ましい。

【0022】

n-ドデカン(Ⅰ)から誘導されるオレフィン

【0023】

【化1】



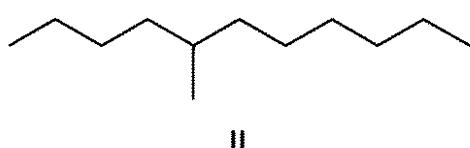
20

【0024】

5-メチル-n-ウンデカン(Ⅱ)から誘導されるオレフィン

【0025】

【化2】



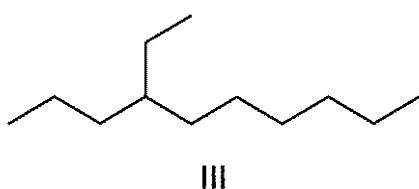
30

【0026】

4-エチル-n-デカン(Ⅲ)から誘導されるオレフィン

【0027】

【化3】



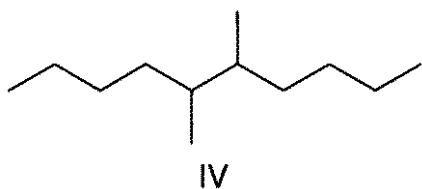
40

【0028】

5,6-ジメチル-n-デカン(Ⅳ)から誘導されるオレフィン

【0029】

【化4】



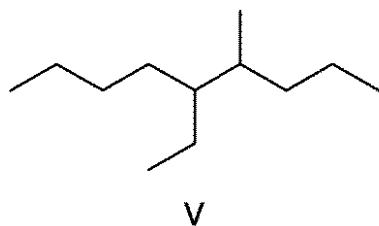
【0030】

5-エチル-6-メチル-n-ノナン (V) から誘導されるオレフィン

10

【0031】

【化5】



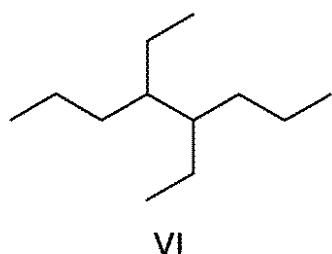
20

【0032】

4,5-ジエチル-n-オクタン (VI) から誘導されるオレフィン

【0033】

【化6】



30

【0034】

“誘導されるオレフィン”とは、脱水素化、すなわち、炭素骨格は変化しないまま、隣接する炭素原子から2つの水素原子を除去してこれらの炭素原子間で二重結合を形成する方法において、アルカンから公知の方法で形成されるオレフィンを意味する。このような混合物（例えば、以下に記載）の一般的な製造方法およびオレフィンの硫化水素との反応において、二重結合は炭素鎖に沿って移動するので、二重結合の位置を正確に特定することは可能でも必要でもない。酸触媒の存在下におけるオレフィンへの硫化水素の付加は可逆反応であるが、二重結合は炭素鎖中に存在していた状態とは異なって形成し得る。全体的に、用いられた条件によって、炭素骨格中の二重結合の位置、および、チオール基の位置もまた、熱力学的あるいは動力学的に制御され得る。

40

【0035】

本発明の方法において、炭化水素混合物が好ましく用いられ、これは構成要素の割合の合計が100質量%となる条件で、少なくとも10質量%、好ましくは少なくとも12質量%、より好ましくは少なくとも13質量%であり、かつ、最大18質量%、好ましくは最大16質量%、より好ましくは最大15質量%のn-ドデカン (I) から誘導されるオレフィン、

少なくとも25質量%、好ましくは少なくとも30質量%、より好ましくは少なくとも

50

34質量%であり、かつ、最大40質量%、好ましくは最大38質量%、より好ましくは最大36質量%の5-メチル-n-アンデカン(I I)から誘導されたオレフィン、

少なくとも25質量%、好ましくは少なくとも30質量%、より好ましくは少なくとも32質量%であり、かつ、最大40質量%、好ましくは最大38質量%、より好ましくは最大34質量%の4-エチル-n-デカン(I I I)から誘導されたオレフィン、

少なくとも2質量%、好ましくは少なくとも4質量%、より好ましくは少なくとも5質量%であり、かつ、最大8質量%、好ましくは最大7質量%の5,6-ジメチル-n-デカン(I V)から誘導されたオレフィン、

少なくとも5質量%、好ましくは少なくとも6質量%、より好ましくは少なくとも8質量%であり、かつ、最大12質量%、好ましくは最大10質量%の5-エチル-6-メチル-n-ノナン(V)から誘導されたオレフィン、

少なくとも1質量%、好ましくは少なくとも2質量%であり、かつ、最大5質量%、好ましくは最大4質量%、より好ましくは最大3.5質量%の4,5-ジエチル-n-オクタン(V I)から誘導されるオレフィン、および、

最大5質量%、好ましくは最大3質量%の他の炭化水素を含む。

【0036】

本発明の方法によって、tert-ドデシルチオールが、ドセセンおよび硫化水素から好ましく製造される。さらに、三級ドデシルチオール、一級および/または二級ドデシルチオールが存在していてもよい。

【0037】

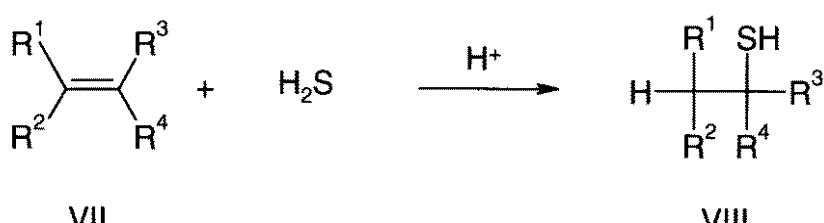
用いたオレフィンの構造(cis-またはtrans-構造異性)は、重要ではない。一般的に、オレフィンは、得られた構造(または、構造異性体の混合物の形態)で用いられ、異性体の熱力学的に予め定義された相対的な安定性にたいていは対応している。

【0038】

オレフィン(V I I)の硫化水素との反応は、一般的に下記反応式に従って進行する。

【0039】

【化7】

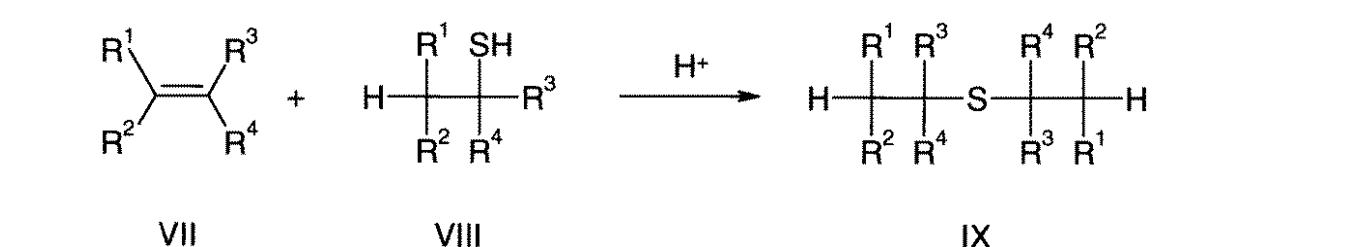


【0040】

前記反応の間に形成されたアルキルチオール(V I I I)は、オレフィン(V I I)のさらなる同等物とさらに反応して、対応するチオエーテル(I X)を生じ得る。

【0041】

【化8】



【0042】

従来の製法を超える本発明による方法の一つの利点は、対応するチオエーテル(I X)

50

が大量に形成されることなく、オレフィンおよび硫化水素から対応するアルキルチオール(VIII)が選択的に形成されることである。

【0043】

本発明による方法は、20～150、好ましくは30～100、より好ましくは35～90の温度で行われる。

【0044】

本発明による方法は、標準圧力を超えた圧力で行われる。前記圧力は、硫化水素、窒素または希ガスなどの不活性ガス、または、硫化水素および不活性ガスの混合物の導入によって生じる。上記ガスの導入が行われた後、1～40bar、好ましくは5～20bar、より好ましくは7～15barの圧力で、工程が進められる。

10

【0045】

オレフィンおよび硫化水素の反応における従来技術において記載した方法とは異なる本発明による方法は、少なくとも一つの液体状の有機酸の存在下で行われる。

【0046】

固体酸と比較した液体状の有機酸の使用による顕著な利点は：

- 高酸性度および酸部位高密度によって、顕著に早い反応速度が観察される。これにより、反応容積が小さくなる結果が得られる。反応体積が小さくなることにより、従来の方法と比較して、反応装置において、非常に有毒な物質である硫化水素をより少量にすることができます。

- 反応混合物中外への熱移動は、例えばミキシングポンプおよびノズル中に含まれる液体との混和性により、なんら問題を示さない。一方、固体は機械的に敏感であり、損耗し、超微細な固体粒子の形態で反応装置から排出される。

20

【0047】

本発明による方法は、任意の液体状の有機酸の存在下で行われる。好ましい液体状の有機酸は、合計で1～12の炭素原子を有する脂肪族カルボン酸である。炭化水素基は、直鎖状でも分岐していてもよく、飽和または不飽和であってもよい。本発明による方法において用いられるカルボン酸は、1～4、好ましくは1または2のカルボン酸基を有する。

【0048】

本発明による方法において、合計で7～15の炭素原子を有する芳香族カルボン酸もまた用いられる。これらは、1～4、好ましくは1または2のカルボン酸基を有する。

30

【0049】

さらに、特に好ましい形態においては、本発明による方法において、一般式(X)のアルキルスルホン酸が用いられる。

【0050】

【化9】



【0051】

ここで、Rは、1～10の炭素原子を有する、直鎖または分岐状の、飽和または不飽和アルキル基、好ましくは、1～5の炭素原子を有する、直鎖または分岐状の、飽和アルキル基である。また、このアルキル基は、フッ素原子などの置換によるモノ、ジ、トリ置換体であってもよい。本発明による方法において、特に好ましくは、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、エタンスルホン酸、およびプロパンスルホン酸よりなる群から選択される1種の酸が用いられる。さらに特に好ましくは、メタンスルホン酸を用いる。

40

【0052】

オレフィンの二重結合への硫化水素の付加において、液体状の有機酸が触媒として用いられると、優れた選択性および高い反応速度が達成される。

50

【0053】

本発明による方法において、上述した好ましい酸は、希釈せずに用いられるのが好ましい。

【0054】

反応混合物には、何ら溶媒を加えないのが好ましい。前記方法は、実質的に、溶媒が存在しない状態で行われるのが好ましい。

【0055】

前記液体状の有機酸は、二液相を存在させるために、前記反応混合物中で不溶性であるのが好ましい。

【0056】

本発明による方法は、前記液体酸とともに一種以上の好ましいオレフィンを反応槽に導入し、それらを混合することにより行われるのが好ましい。好ましい反応槽は、当業者に知られている。特に好ましい反応槽は、循環式の左右対称のミキシングチャンバと、該チャンバ内で循環駆動するミキシングローターとを有する反応ミキシングポンプである。少なくとも二つの成分の特に優れた混合を成し遂げるために、少なくとも一つの注入口がそれぞれの成分のために設けられてもよい。このようなミキシングポンプは、例えば、D E 4 2 2 0 2 3 9 などに開示されている。

10

【0057】

本発明による方法において、オレフィンに対する酸のモル比(n (酸) / n (オレフィン))は、好ましくは0.1~1.0、より好ましくは0.5~5、最も好ましくは0.8~3である。

20

【0058】

本発明による方法は、完全に不活性化された反応装置中で行われるのが好ましい。このため、例えば、物質が添加される前に、反応装置中に存在する空気含有気相を不活性ガスで置換する。この置換は、反応器中の圧力を低くして(排気されている)不活性ガスを導入するのを、例えば、2、3回、繰り返されることで達成され得る。このガス置換は、後の分解とともに不活性ガスを標準気圧まで導入するのを、例えば2、3回、繰り返すことによっても同様に達成され得る。前記不活性ガスとしては、例えば、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン、およびこれらの二以上の混合物よりなる群から選択されるいすれかが用いられる。

30

【0059】

前記反応は、転化率が概して70%を超過、好ましくは80%を超過、より好ましくは85%を超過するまで行われる。生成物は、例えば、相分離および/または抽出、ならびに適切な場合には蒸留等の精製など、当業者に知られている方法によって分離される。適切な場合には、反応後の生成液中に存在する酸を、一以上の塩基を適量、添加することによって中和してもよい。好ましい塩基としては、例えば、固体または溶解させた状態の水酸化カリウムおよび/または水酸化ナトリウムなど、当業者に知られているものである。

【0060】

本発明による方法は、連続式、半連続式、または回分式で行われればよい。一実施形態において、本発明による方法は、連続的に行われる、すなわち、存在する全ての物質の一定の濃度が反応器中で平均して示されるように、生成物は連続的に除去され、その消費に応じて材料を連続的に供給する。連続的な方法として好ましい反応器は、当業者に知られている。例としては、管型反応装置、攪拌反応装置、循環式反応装置であり、好ましくはその都度、二液相を混合するために高い混合エネルギーを加える。特に好ましい反応器は、例えば、D E 4 2 2 0 2 3 9 に開示されたものなどの反応ミキシングポンプである。

40

【0061】

さらなる実施形態としては、本発明による方法が、半連続式で行われる、すなわち、物質を混合し、反応を開始させ、例えば蒸留などの適当な方法により生成した生成物を連続的に除去する。

50

【0062】

回分式の方法では、含まれた物質を混合し、反応を開始させ、反応の終了時に、反応混合物全体を、例えば蒸留などの適当な方法により、後処理する。

【0063】

また、本発明は、アルキルチオール、好ましくはtert-ドデシルチオールを調製するため、硫化水素をC₆～C₂₀のオレフィン、好ましくはドデセンの二重結合に付加する際ににおける、選択性および／または反応速度を向上させるための触媒としての液体状の有機酸の使用に関する。

【0064】

好ましい有機酸は、すでに上述している。特に好ましくは、一般式(X)のアルカンスルホン酸が用いられる。 10

【0065】

【化10】



【0066】

ここで、Rは、フッ素原子などの置換によるモノ、ジ、またはトリ置換体であってもよい、1～10の炭素原子を有し、直鎖または分岐状の、飽和または不飽和アルキル基、好ましくは、1～5の炭素原子を有し、直鎖または分岐状の、飽和アルキル基である。特に好ましくは、メタンスルホン酸である。 20

【0067】

下記実施例は、本発明を詳細に説明するものであるが、これに制限されない。

【実施例】

【0068】

実験1：本発明による方法

メタンスルホン酸10.6g、および、ドデセン40.3gを、漏斗を通して装置中に導入した。前記装置を閉じた後、前記反応ミキシングポンプ(回転速度：2800min⁻¹)を稼動させ、ポンプヘッドを含んでジャケットが取付けられた設計で製造された全ポンプ循環装置を開始温度40まで昇温させた。硫化水素ガスを全圧が14barになるまで導入して反応を開始させた。反応状況は、反応時間の関数として測定される(グラフ1参照)。最後まで、試料は三方活栓の手段によって前記装置から採取される。装置の液体充填レベルは、反応混合ポンプが乾燥する程度、すなわち、実験開始時の最小充填レベルを超えた液体量が、採取された全ての試料の体積量の合計に少なくとも相当すべき程度、まで下がらないようにした。サンプリングタップでの圧力減および液体試料回収後の窒素の後通過は、溶解させた硫化水素の漏れを招く。続いて、有機相(W=0.2%)中に溶解させたメタンスルホン酸を水酸化ナトリウム溶液を用いて中和させた。酸が取り除かれた有機液体相を、反応物質(オレフィン)、主生成物(チオール)、および第二成分(チオエーテル)を識別できるガスクロマトグラフィーを用いて分析した。結果を表1に記載する。 30 40

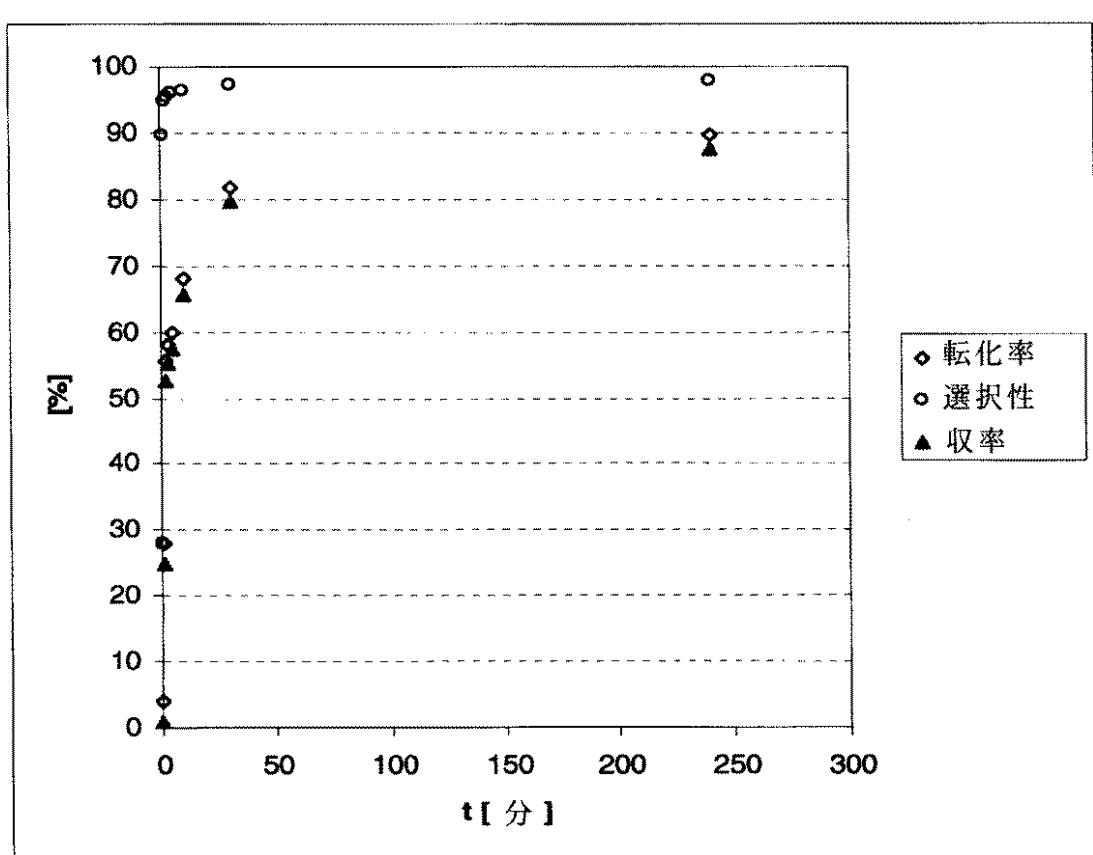
【0069】

【表1】

表1

時間/分	転化率/%	選択性/%	収率/%
0	3.81	27.81	1.06
1	27.98	89.57	25.06
2	55.53	94.73	52.61
3	58.02	95.47	55.39
5	59.78	95.98	57.38
10	68.04	96.33	65.54
30	81.78	97.20	79.49
240	89.56	97.75	87.55

【0070】



グラフ1

【0071】

実験2 メタンスルホン酸および硫酸の比較のための回分式攪拌反応装置実験

種々の液体酸触媒の評価のため、スパージングスター（sparging stirrer）、バッフル、および加熱ジャケットが備え付けられ、攪拌したオートクレーブ（V = 0.3 L）中で回分式実験の実行を行った。

10

20

30

40

50

【0072】

反応装置を閉じる前に、ドデセンおよび液体酸を導入する。次に、反応物をスターーラーモーターを作動させながら所望の反応温度まで加熱し、反応装置の空気含有ガス相を窒素 10 bar を繰返して導入することにより置換し、いずれの場合も標準圧力まで減圧させた。硫化水素を導入する前に、前記スターーラーのスイッチを切った。これにより、硫化水素の三度の投入の間、極少量の硫化水素が溶液中へ入り込み、減圧が生じた。そして、硫化水素を所望する反応圧力まで装置内に最後に導入し、その後、すぐにオートクレーブの攪拌を始めた。反応した硫化水素量が、反応装置中に続いて供給されるようするため、実験の間、硫化水素のフィードラインは開けたままにした。これらの実験を、時間に対する硫化水素の消費、および、液体相のガスクロマトグラフィー分析によって定量的かつ定性的に評価した。

10

【0073】

実験は、60 g のドデセン、80 の温度、10 bar の硫化水素圧、スターーラーの回転速度 1600 min⁻¹ でそれぞれ行った。結果を表 2 に記載する。

【0074】

【表 2】

表 2

実験	酸	m(酸) [g]	n(酸) n(オレフィン)	時間 [分]	GC分析結果 [質量%]		
					ドデセン	チオール	チオエーテル
1	H ₂ SO ₄	93.8	2.69	45	45.1	3.2	51.7
2	CH ₃ SO ₃ H	40.0	1.17	36	2.5	91.7	5.8

【0075】

表 2 の結果は、かなり高いモル使用量であるにもかかわらず、メタンスルホン酸と比較して、硫酸は、高い変化速度を達成できていない。さらに、硫酸を用いた場合、形成されたチオール量の大部分がさらに反応して後の生成物であるチオエーテルを生じているが、メタンスルホン酸との反応は対応するチオール化合物を選択的に提供している。

20

30

フロントページの続き

(72)発明者 マルクス、ヴェバー
　　ドイツ、67061、ルートヴィッヒスハーフェン、ムンデンハイマー、シュトラーセ、158

(72)発明者 エックハルト、シュトレファー
　　ドイツ、68163、マンハイム、カール・クンツ・ヴェーク、9

(72)発明者 ヴェローニカ、ヴロカ
　　ドイツ、68163、マンハイム、ゴンタルトシュトラーセ、4

(72)発明者 ユルゲン、ファデル
　　ドイツ、68549、イルフェスハイム、エディンガー、ヴェーク、10

F ターム(参考) 4H006 AA02 AC63 BA36 BC10 BC11 TA04
4H039 CA60 CF10

【外国語明細書】

1. Title of Invention
Preparation of thiols
2. Detailed Description of Invention

The present invention relates to a process for preparing alkyl thiols by adding hydrogen sulfide to the double bonds of olefins.

Alkyl thiols having from 10 to 30 carbon atoms are known compounds. Alkyl thiols or mixtures of these compounds are obtained typically by acid-catalyzed electrophilic addition of hydrogen sulfide (H_2S) to olefins. According to the Markovnikov rule, a tertiary thiol is formed from olefins which bear at least three alkyl substituents on their double bond and a secondary thiol from linear olefins.

Secondary thiols find use as fragrances, as components in lubricant formulations and as hardeners for epoxy resins. In addition, they are used advantageously as intermediates in the preparation of surface-active compounds.

Tertiary thiols are used as molar mass regulators in polymerizations, in particular for free-radical polymerizations of vinylic monomers, for example polymerization of butadiene, styrene, carboxylated styrene, acrylic acid, acrylonitrile, acrylic esters, vinyl ethers or mixtures thereof.

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, 2000 Electronic Release (Wiley VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2000) gives an overview of known methods for preparing alkyl mercaptans under the heading "Thiols and Organic Sulfides", point 1.3, "Production of Aliphatic Thiols", under point 1.3.2 "From Alkenes". Common olefin mixtures which are reacted with hydrogen sulfide over an acidic catalyst to give tert-dodecyl mercaptan are trimerized isobutene and tetramerized propene. Both are known mixtures of highly branched alkenes which were formerly used to a relatively large extent for preparing anionic surfactants. In the selection of the catalyst, it has to be ensured that the olefin or olefin mixture used does not have too high a polymerization tendency over the selected catalyst, since the catalyst is deactivated if oligomers or polymers accumulate on it, which necessitates more frequent catalyst changes and can thus impair the economic viability of the process.

P. Bapseres, Chim. Ind. (Paris) 90 (1963), p. 358 ff. discloses a process for preparing tert-dodecyl thiol from tetrameric propene and hydrogen sulfide at -40°C in the presence of boron trifluoride or aluminum trichloride as a catalyst. J.F. Franz and K.I. Glass, Chem. Eng. Prog. 59 (7), 1963, page 68 ff. teach a process for preparing tert-dodecyl thiol from tetrameric propene and hydrogen sulfide at from 49°C to 71°C in the presence of a boron trifluoride catalyst.

EP 0122654 discloses a process for preparing secondary thiols having from 10 to 22 carbon atoms at a temperature of from 40 to 140°C and a pressure of from 10 to 100 bar in the presence of a zeolite catalyst.

GB 625 646 describes a process for hydrogen sulfide addition to trimeric isobutene with a clay catalyst which is activated as desired with sulfuric or phosphoric acid.

US 3,214,386 teaches the use of a mixture of phosphoric acid, boron trifluoride and an alcohol having from 1 to 5 carbon atoms as a catalyst in the addition of hydrogen sulfide to olefins having from 9 to 16 carbon atoms.

In the prior art processes, solid acids such as ion exchange resins and zeolites, or mixtures of phosphoric acid, and boron trifluoride and an alcohol, are used as catalysts in the addition of hydrogen sulfide to double bonds.

Disadvantages of the use of solid compounds as a catalyst are:

- Transport processes within the solid (pore) often constitute the rate-determining reaction step. Large reactors having large amounts of catalyst are the consequence.
- Ion exchange resins are thermally sensitive and, owing to the exothermic reaction, require constant heat removal from the reactive sites. This has the consequence of expensive parallel design, for example in the form of tube bundle reactors.
- Ion exchange resins are mechanically sensitive and can be used without significant attrition only in fixed beds.

- Zeolites lose their acidic action very rapidly and have to be regenerated in a costly and inconvenient manner outside the reactor, for example at 500°C.
- The zeolite powders consist partly of very small particles in the range of a few micrometers which have to be removed in a very costly and inconvenient manner from the reaction mixture. When the removal takes place outside the reactor, the catalyst also has to be recycled.
- Fixed beds composed of shaped bodies based on zeolite powder are worn mechanically while liquids, for example, flow through (for the disadvantage of small particles see below).

It is an object of the present invention to provide a process for preparing alkyl thiols by adding hydrogen sulfide to double bonds of olefins, in which the abovementioned disadvantages, which result from the use of a solid, acidic catalyst, can be avoided.

This object is achieved by a process for preparing alkyl thiols by adding hydrogen sulfide to double bonds of C₆-C₂₀ olefins at a temperature of from 20 to 150°C and a pressure of from 1 to 40 bar, wherein the reaction is carried out in the presence of at least one organic, liquid acid.

In the process according to the present invention, C₆-C₂₀ olefins, preferably C₆-C₁₈ olefins, more preferably C₁₀-C₁₆ olefins, most preferably C₁₂ olefins, are used. It is possible to use mixtures of olefins having different carbon number and/or different substitution pattern, or uniform olefins. These olefins or mixtures of olefins may be obtained, for example, by cracking of paraffin wax, oligomerization of ethene or metathesis of hexenes. The resulting products have for the most part a linear structure, while olefins which are obtained by oligomerization of propene and/or butenes are branched.

The olefins which can be used in accordance with the invention may have one or more double bond(s) per molecule. Preference is given to using olefins which have one double bond per molecule, known as monoolefins.

The olefins which can be used in the process according to the invention may either be α -olefins having a terminal double bond or the double bond may also be present internally in the hydrocarbon.

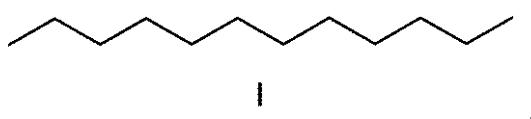
Such linear internal olefins may be obtained, for example, by chlorination-dechlorination of paraffins, by paraffin dehydrogenation and by α -olefin isomerization. As a result of the preparation process, the olefins or olefin mixtures which can be used may comprise impurities, for example aromatic compounds and/or saturated hydrocarbons, in a proportion of up to 3% by weight. These impurities do not influence the process according to the invention.

The olefins may be linear or have one or more alkyl substituents along the main carbon chain. When olefins are used in the process according to the invention whose double bond is terminal or has two substituents, secondary thiols are obtained, i.e. the carbon atom bearing the $-SH$ functionality is bonded to two further carbon atoms. When olefins are used which bear at least three substituents on the double bond, tertiary thiols are obtained, i.e. the carbon atom bearing the $-SH$ functionality is bonded to three further carbon atoms. Tertiary alkyl thiols are prepared preferentially by the process according to the invention.

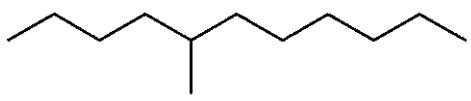
Very particular preference is given to using olefins having 12 carbon atoms in the process according to the invention. As a result of the preparation process, the olefin component used may have contaminations by olefins having a carbon number deviating from 12 up to a proportion of 5% by weight, preferably up to a proportion of 3% by weight.

The dodecenes which can be used in the process according to the invention correspond especially preferably to one or more olefins which are derived from the compounds below.

Olefins which are derived from n-dodecane (I)



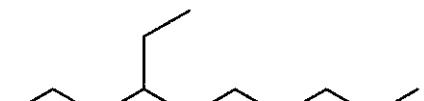
Olefins which are derived from 5-methyl-n-undecane (II)



II

,

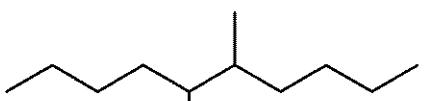
olefins which are derived from 4-ethyl-n-decane (III)



III

,

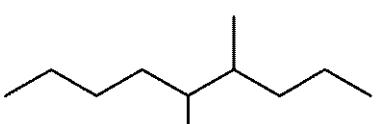
olefins which are derived from 5,6-dimethyl-n-decane (IV)



IV

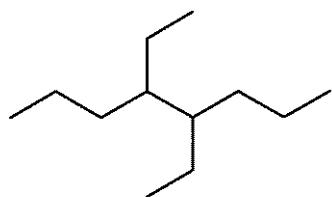
,

olefins which are derived from 5-ethyl-6-methyl-n-nonane (V),



V

and olefins which are derived from 4,5-diethyl-n-octane (VI)



VI

“Derived olefin” refers to an olefin which is formed in a formal sense from the alkane in question by dehydrogenation, i.e. removal of two hydrogen atoms from adjacent carbon atoms to form a double bond between these carbon atoms, the carbon skeleton remaining unchanged. It is neither possible nor necessary to specify the location of the double bond precisely, since the double bond migrates along the carbon chain both in customary methods of preparing such mixtures (for example as specified below) and in the reaction of olefins with hydrogen sulfide. The addition of hydrogen sulfide to olefins in the presence of acidic catalysts is a reversible reaction, although the double bond can form differently to the way in which it was present in the carbon chain. Overall, the position of the double bond in the carbon skeletons and thus also the position of the thiol group, according to the conditions employed, may be under thermodynamic or else kinetic control.

In the process according to the invention, preference is given to using a hydrocarbon mixture which comprises at least 10% by weight, preferably at least 12% by weight and more preferably at least 13% by weight, and at most 18% by weight, preferably at most 16% by weight and more preferably at most 15% by weight, of olefin derived from n-dodecane (I),

at least 25% by weight, preferably at least 30% by weight and more preferably at least 34% by weight, and at most 40% by weight, preferably at most 38% by weight and more preferably at most 36% by weight, of olefin derived from 5-methyl-n-undecane (II),

at least 25% by weight, preferably at least 30% by weight and more preferably at least 32% by weight, and at most 40% by weight, preferably at most 38% by weight and more preferably at most 34% by weight, of olefin derived from 4-ethyl-n-decane (III),

at least 2% by weight, preferably at least 4% by weight and more preferably at least 5% by weight, and at most 8% by weight, preferably at most 7% by weight, of olefin derived from 5,6-dimethyl-n-decane (IV),

at least 5% by weight, preferably at least 6% by weight and more preferably at least 8% by weight, and at most 12% by weight, preferably at most 10% by weight, of olefin derived from 5-ethyl-6-methyl-n-nonane (V),

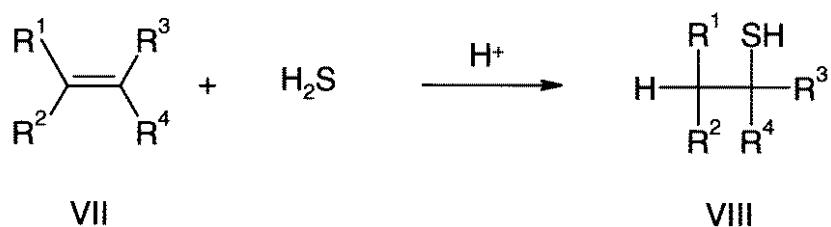
at least 1% by weight, preferably at least 2% by weight, and at most 5% by weight, preferably at most 4% by weight and more preferably at most 3.5% by weight, of olefin derived from 4,5-diethyl-n-octane (VI)

and at most 5% by weight, preferably at most 3% by weight, of other hydrocarbons, with the proviso that the sum of the proportions of the components is 100% by weight.

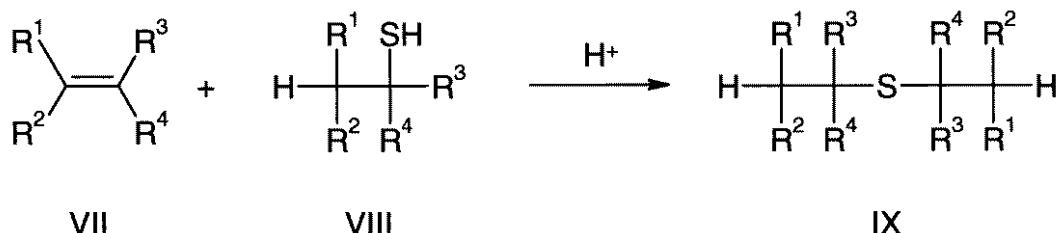
tert-Dodecyl thiol is prepared preferentially from dodecene and hydrogen sulfide by the process according to the invention. In addition to tertiary dodecyl thiols, primary and/or secondary dodecyl thiols may also be present.

The configuration (cis- or trans-configuration isomerism) of the olefins used is not important. In general, the olefins are used in the configuration (or in the form of the mixture of configuration isomers) in which they are obtained, which usually corresponds to the thermodynamically predefined relative stability of the isomers.

The reaction of olefins (VII) with hydrogen sulfide proceeds generally according to the following reaction scheme



The alkyl thiols (VIII) formed during the reaction may react further with a further equivalent of olefin (VII) to give the corresponding thioethers (IX)



One advantage of the process according to the invention over the prior art processes is that the corresponding alkyl thiols (VIII) are formed selectively from olefins and hydrogen sulfide without the corresponding thioethers (IX) forming in significant amounts.

The process according to the invention is carried out at a temperature of from 20 to 150°C, preferably from 30 to 100°C, more preferably from 35 to 90°C.

The process according to the invention is carried out at a pressure which is above standard pressure. This pressure is generated by injecting hydrogen sulfide, inert gases, for example nitrogen or noble gases, or mixtures of hydrogen sulfide and inert gases. After the gases mentioned have been injected, the process is carried out at a pressure of from 1 to 40 bar, preferably from 5 to 20 bar, more preferably from 7 to 15 bar.

The process according to the invention differs from the processes specified in the prior art in that the reaction of the olefins with hydrogen sulfide is carried out in the presence of at least one organic, liquid acid.

Significant advantages of the use of organic, liquid acids over solid acids are:

- Owing to the higher acid strength and acid site density, distinctly more rapid reaction rates are observed, with the consequence of a correspondingly smaller reaction volume. The smaller reaction volume results in a smaller amount of the very poisonous substance hydrogen sulfide in the reactor in comparison to prior art processes.
- The heat transfer into and out of the reaction mixture, owing to the miscibility of the liquids involved, for example in mixing pumps and nozzles, presents no problems. In contrast, solids are mechanically

sensitive, are worn and are discharged from the reactor in the form of ultrafine solid particles.

The process according to the invention may be carried out in the presence of any organic, liquid acid. Preferred organic liquid acids are aliphatic carboxylic acids having a total of from 1 to 12 carbon atoms. The hydrocarbon radical may be linear or branched, saturated or unsaturated. The carboxylic acids which can be used in the process according to the invention have from one to four, preferably one or two, carboxylic acid functions.

In the process according to the invention, aromatic carboxylic acids having a total of from 7 to 15 carbon atoms may also be used. These have from one to four, preferably one or two, carboxylic acid functions.

In a further particularly preferred embodiment, alkylsulfonic acids of the general formula (X)



are used in the process according to the invention, where R is a linear or branched, saturated or unsaturated alkyl radical having from 1 to 10 carbon atoms, preferably a linear or branched, saturated alkyl radical having from 1 to 5 carbon atoms. This alkyl radical may also be mono-, di- or trisubstituted by substituents, for example fluorine atoms. In the process according to the invention, particular preference is given to using an acid selected from the group consisting of methanesulfonic acid, trifluoromethanesulfonic acid, ethanesulfonic acid and propanesulfonic acid. Very particular preference is given to using methanesulfonic acid.

When organic, liquid acids are used as catalysts in the addition of hydrogen sulfide to the double bond(s) of olefins, outstanding selectivities and high reaction rates are achieved.

In the process according to the invention, the suitable acids mentioned are preferably used undiluted.

Preference is given to not adding any solvents to the reaction mixture. The process

is preferably carried out in the absence of a solvent, in substance.

The organic, liquid acid is preferably insoluble in the reaction mixture, so that two liquid phases are present.

Preference is given to carrying out the process according to the invention by introducing one or more suitable olefins together with the liquid acid into a reaction vessel and mixing them. Suitable reaction vessels are known to those skilled in the art. Particularly suitable reaction vessels may be reaction mixing pumps which have a rotationally symmetric mixing chamber and a mixing rotor driven in rotation therein. To achieve particularly good mixing of the at least two components, at least one inlet orifice is provided for each component. Such a mixing pump is disclosed, for example, in DE 422 0239.

In the process according to the invention, the molar ratio of acid to olefin ($n(\text{acid})/n(\text{olefin})$) is preferably from 0.1 to 10, more preferably from 0.5 to 5, most preferably from 0.8 to 3.

The process according to the invention is carried out preferably in a fully inertized reactor. To this end, for example, before the substrates are added, the air-containing gas phase which is present in the reactor is exchanged for an inert gas. This exchange may be effected by repeatedly, for example twice or three times, lowering the pressure (evacuating) in the reaction vessel and injecting the inert gas. The gas exchange may equally be effected by repeatedly, for example twice or three times, injecting an inert gas with subsequent decompression to standard pressure. The inert gas used may, for example, be one selected from the group of nitrogen, helium, neon, argon and mixtures of two or more thereof.

The reaction is carried out until the conversion is generally greater than 70%, preferably greater than 80%, more preferably greater than 85%. The product may be isolated by methods known to those skilled in the art, for example by phase separation and/or extraction, and purified if appropriate, for example by distillation. If appropriate, acid present in the product solution after the reaction may be neutralized by adding the appropriate amount of one or more bases. Suitable bases are known to those skilled in the art; examples include potassium hydroxide and/or sodium hydroxide in solid or dissolved form.

The process according to the invention may be carried out continuously, semicontinuously or batchwise. In one embodiment, the process according to the invention may be operated continuously, i.e. the product is removed continuously and the substrates are fed continuously according to their consumption, so that constant concentrations of all substances present are present on average in the reaction vessel. Reaction vessels suitable for the continuous procedure are known to those skilled in the art. Examples are tubular reactors, stirred reactors, circulation reactors, preferably in each case with high mixing energy input for mixing the two liquid phases. Particularly suitable reaction vessels may be reaction mixing pumps, as disclosed, for example, in DE 422 0239.

In a further embodiment, the process according to the invention may be carried out semicontinuously, i.e. the substrates are mixed, the reaction is started and products which are formed are removed continuously, for example by distillation.

In the batchwise procedure, the substrates involved are mixed, the reaction is started and, on completion of the reaction, the reaction mixture as a whole is worked up by suitable methods, for example distillation.

The present invention also relates to the use of organic, liquid acids as a catalyst for increasing the selectivity and/or the reaction rate in the addition of hydrogen sulfide to double bonds of C₆-C₂₀ olefins, preferably of dodecene, to prepare alkyl thiols, preferably tert-dodecyl thiol.

Suitable organic acids have already been specified above. Particular preference is given to using alkanesulfonic acids of the general formula (X)



where R is a linear or branched, saturated or unsaturated alkyl radical having from 1 to 10 carbon atoms, preferably a linear or branched, saturated alkyl radical having from 1 to 5 carbon atoms, which may be mono-, di- or trisubstituted by substituents, for example fluorine atoms. Particular preference is given to methanesulfonic acid.

The examples which follow illustrate the invention in detail without restricting it.

Examples

Example 1: Process according to the invention

10.6 g of methanesulfonic acid and 40.3 g of dodecene are introduced into the system via a funnel. After the system has been closed, the reaction mixing pump is put into operation (rotation rate: 2800 min⁻¹) and the entire pumped circulation system, which is manufactured in jacketed design including the pump head, is brought to the start temperature of 40°C. The reaction is started by injecting hydrogen sulfide gas to a total pressure of 14 bar. The reaction progress is measured as a function of the reaction time (see Figure 1). To this end, samples are taken from the system by means of three-way taps. It was ensured that the liquid fill level of the plant does not fall to such an extent that the reaction mixing pump runs dry, i.e. the amount of liquid above the minimum fill level at the start of the experiment has to at least correspond to the sum of all sample volumes taken. The pressure reduction at the sampling tap and subsequent passage of nitrogen through the liquid sample withdrawn results in the escape of the dissolved hydrogen sulfide. Subsequently, methanesulfonic acid dissolved in the organic phase (w = 0.2%) is neutralized with sodium hydroxide solution. The organic liquid phase freed of acid is analyzed by means of gas chromatography, in which reactant (olefin), main product (thiol) and secondary component (thioether) can be distinguished. The results are listed in Table 1.

Table 1:

t / min	Conversion / %	Selectivity / %	Yield / %
0	3.81	27,81	1,06
1	27.98	89.57	25.06
2	55.53	94.73	52.61
3	58.02	95.47	55.39
5	59.78	95.98	57.38
10	68.04	96.33	65.54
30	81.78	97.20	79.49
240	89.56	97.75	87.55

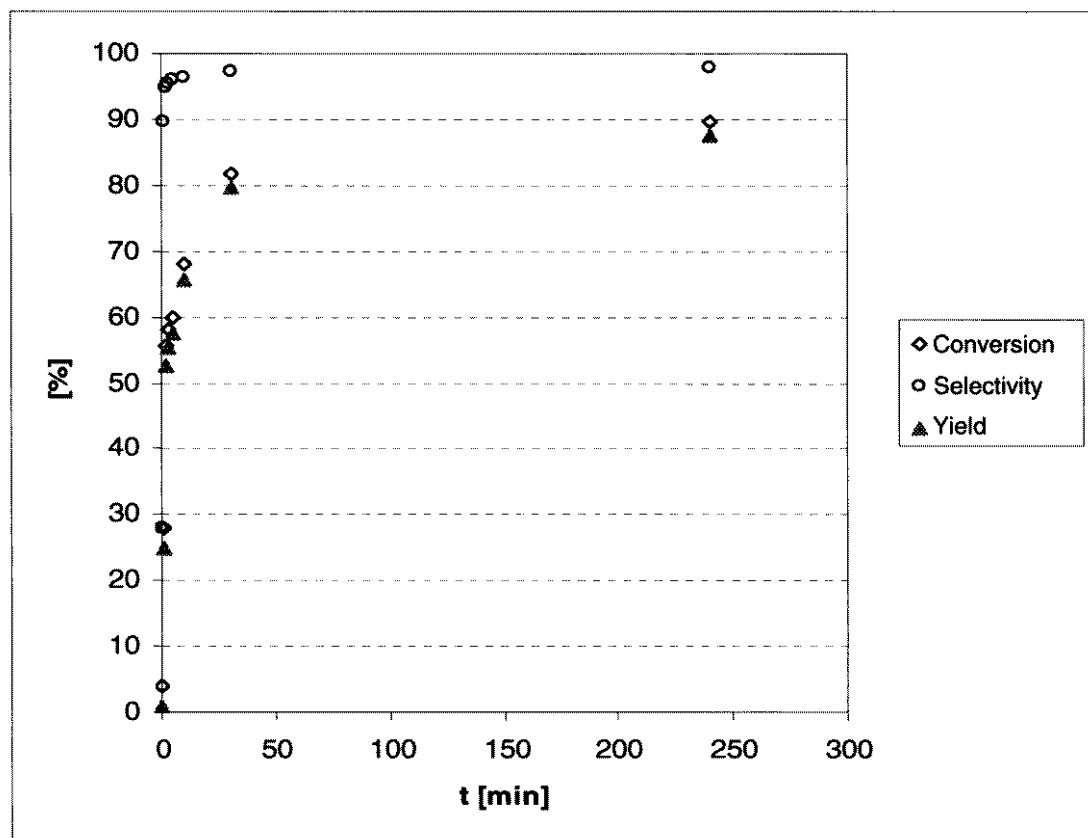


Figure 1

Example 2 Batchwise stirred vessel experiments for comparison of methanesulfonic acid with sulfuric acid

Performance of batchwise experiments for testing various liquid acid catalysts are carried out in a stirred autoclave ($V = 0.3$ l) which is equipped with a sparging stirrer, baffles and a heatable jacket.

Dodecene and liquid acid are introduced before the reactor is closed. Subsequently, the reactor contents are heated to the desired reaction temperature with the stirrer motor running and the air-containing gas phase of the reactor is displaced by repeatedly injecting 10 bar of nitrogen and in each case decompressing to standard pressure. Before the hydrogen sulfide is introduced, the stirrer is switched off, so that very little hydrogen sulfide goes into solution during the three injections of H_2S (g) with subsequent decompression. Hydrogen sulfide is then finally injected into the system to the desired reaction pressure and the stirrer of the autoclave is started immediately thereafter. During the experiment, the H_2S feed line of the

reactor remains open, so that the amount of hydrogen sulfide which has reacted can be supplied subsequently into the reaction system. These experiments are evaluated both quantitatively and qualitatively by the H₂S consumption against time and gas chromatography analyses of the liquid phase.

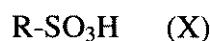
The experiments were each carried out with 60 g of dodecene, and at a temperature of 80°C, an H₂S pressure of 10 bar and a rotation rate of the stirrer of 1600 min⁻¹. The results are listed in Table 2:

Table 2

Experiment	Acid	m(acid) [g]	$\frac{n(\text{acid})}{n(\text{olefin})}$	Time [min]	GC analysis results [% by weight]		
					Dodecene	Thiol	Thioether
1	H ₂ SO ₄	93.8	2.69	45	45.1	3.2	51.7
2	CH ₃ - SO ₃ H	40.0	1.17	36	2.5	91.7	5.8

The results in Table 2 show that a high conversion rate is not achieved with sulfuric acid in comparison to methanesulfonic acid in spite of a distinctly higher molar use amount. In addition, when sulfuric acid is used, a majority of the amount of thiol formed reacts further to give the thioether subsequent product, while the reaction with methanesulfonic acid selectively affords the corresponding thiol compound.

1. A process for preparing alkyl thiols by adding hydrogen sulfide to double bonds of C₆-C₂₀ olefins at a temperature of from 20 to 150°C and a pressure of from 1 to 40 bar, which comprises carrying out the reaction in the presence of at least one organic, liquid acid.
2. The process according to claim 1, wherein the reaction is carried out at a temperature of from 30 to 100°C.
3. The process according to claim 1 or 2, wherein C₆-C₁₈ olefins are used.
4. The process according to any of claims 1 to 3, wherein tertiary alkyl thiols are prepared.
5. The process according to claim 4, wherein tert-dodecyl thiol is prepared from dodecene and hydrogen sulfide.
6. The process according to any of claims 1 to 5, wherein the acid is selected from the group consisting of organic carboxylic acids having a total of 1 to 12 carbon atoms and alkylsulfonic acids of the general formula (X)



where R is a linear or branched, saturated or unsaturated alkyl radical having from 1 to 10 carbon atoms.

7. The process according to any of claims 1 to 6, wherein the acid is methanesulfonic acid.
8. A method for increasing the selectivity and/or reaction rate in the addition of hydrogen sulfide to double bonds of C₆-C₂₀ olefins to prepare alkyl thiols comprising the step of adding organic, liquid acids as a catalyst.
9. The method according to claim 8, wherein the acid is methanesulfonic acid.
10. The method according to claim 8 or 9, wherein tert-dodecyl thiol is prepared by adding hydrogen sulfide to dodecene.

1. Abstract

The present invention relates to a process for preparing alkyl thiols by adding hydrogen sulfide to double bonds of C₆-C₂₀ olefins at a temperature of from 20 to 150°C and a pressure of from 1 to 40 bar, wherein the reaction is carried out in the presence of at least one organic, liquid acid, and to the use of organic, liquid acids as a catalyst for increasing the selectivity and/or reaction rate in the addition of hydrogen sulfide to double bonds of C₆-C₂₀ olefins to prepare alkyl thiols.