



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 281 672**

51 Int. Cl.:  
**C07B 45/06** (2006.01)  
**C07C 319/04** (2006.01)  
**C07C 321/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03773806 .9**  
86 Fecha de presentación : **23.09.2003**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1542944**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **22.06.2005**

54 Título: **Procedimiento catalítico de fabricación de alquilmercaptanos mediante adición de hidrógeno sulfurado sobre una olefina.**

30 Prioridad: **25.09.2002 FR 02 11923**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.10.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.10.2007**

73 Titular/es: **Arkema France**  
**4-8, cours Michelet**  
**92800 Puteaux, FR**

72 Inventor/es: **Fremy, Georges;**  
**Essayem, Nadine;**  
**Lacroix, Michel y**  
**Zausa, Elodie**

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

**ES 2 281 672 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).

# ES 2 281 672 T3

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento catalítico de fabricación de alquilmercaptanos mediante adición de hidrógeno sulfurado sobre una olefina.

5

La presente invención se refiere al ámbito de los mercaptanos (también llamados tioles) y tiene más particularmente por objeto un procedimiento catalítico para la fabricación de mercaptanos a partir de una olefina y de hidrógeno sulfurado, en presencia de hidrógeno y de un catalizador específico.

10 El interés industrial por los mercaptanos o tioles hace que numerosos trabajos hayan sido realizados con miras a la puesta a punto de la fabricación de estos compuestos.

15 Se conoce particularmente un procedimiento ampliamente utilizado que utiliza la reacción del hidrógeno sulfurado con un alcohol o una olefina. En una reacción de este tipo, se obtiene en particular como subproducto uno o varios tioéteres que resultan de reacciones secundarias, y principalmente de la reacción del mercaptano (formado en la reacción principal) sobre el reactivo de partida es decir bien sea el alcohol, o la olefina, según el procedimiento utilizado.

20 Los tioéteres obtenidos como subproductos en la fabricación de mercaptanos no tienen generalmente interés comercial.

Por consiguiente es esencial mejorar la selectividad del catalizador utilizado en la reacción, con el fin de aumentar el rendimiento en tiol, más particularmente cuando este último es obtenido por adición de hidrógeno sulfurado sobre una olefina, reacción a menudo llamada sulfohidratación.

25

Métodos de sulfohidratación han sido propuestos, que tratan de hacer reaccionar bajo presión de hidrógeno sulfurado ( $H_2S$ ) sobre una olefina en presencia de diferentes catalizadores.

30 Muchos catalizadores han sido propuestos en la técnica anterior, particularmente el ácido fosfórico soportado (por el documento US 2950324), la sílice con pequeñas cantidades de alúmina (por el documento US 2951875), una zeolita sintética (por los documentos US 4102931 y US 5453544) o una resina intercambiadora de iones (ver documento US 4102931). Las resinas intercambiadoras de iones permiten obtener valores interesantes para la conversión de la olefina, y la selectividad en mercaptano. Sin embargo estas resinas se degradan a partir de  $100^\circ C$ , y se descomponen totalmente a  $140^\circ C$ . Resulta que las mismas no permiten catalizar las reacciones de sulfohidratación que, en razón de la olefina utilizada, necesitan una temperatura elevada.

35

La patente US 6162952 describe un catalizador soportado sobre un óxido ( $TiO_2$  o  $ZrO_2$ ) asociado con un emplazamiento ácido  $H_2SO_4$ ,  $(NH_4)_2SO_4$  o  $WO_3$ . Sin embargo en razón de la estabilidad igualmente limitada de estos sólidos en temperatura (a aproximadamente  $200^\circ C$ ), este catalizador presenta el mismo inconveniente que anteriormente.

40

La patente US 3036133 describe la preparación del etilmercaptano y del dietilsulfuro mediante adición de  $H_2S$  sobre el etileno, en presencia de un catalizador que comprende sílice o alúmina activada por un heteropoliácido, o una de sus sales alcalinas o alcalinotérreas. Sin embargo este catalizador da lugar, cuando se utiliza para una olefina distinta al etileno, por ejemplo el propeno o el buteno, a una conversión en olefinas baja. Además la selectividad, y por consiguiente el rendimiento en mercaptanos es generalmente insuficiente.

45

Un catalizador sólido que comprende un ácido 12-fosfotúngstico soportado sobre sílice se describe igualmente por la patente US 5.420.092. Este documento muestra, más generalmente, la utilización de un heteropoliácido combinado con un metal del grupo VIII, pero en el ámbito alejado de la isomerización de las parafinas.

50

Ahora se ha encontrado un nuevo procedimiento catalítico para la preparación de mercaptanos a partir de olefinas y de hidrógeno sulfurado que utiliza el hidrógeno en el flujo de reacción y un catalizador específico. Presenta la ventaja de poder ser utilizado a una temperatura más alta, obtener un rendimiento mejorado para el mercaptano deseado, y mantener una actividad elevada para el catalizador con el transcurso del tiempo.

55

La invención tiene por consiguiente por objeto un procedimiento de fabricación de un mercaptano a partir de una olefina e hidrógeno sulfurado, caracterizado porque se realiza en presencia de hidrógeno y de una composición catalítica que comprende un ácido fuerte y al menos un metal que pertenece al grupo VIII de la clasificación periódica.

60

La combinación del hidrógeno con esta composición catalítica permite estabilizar la actividad del catalizador en el tiempo a un alto nivel, y esto incluso para una temperatura de utilización relativamente elevada. Este resultado es tanto más sorprendente ya que se obtiene en un medio sulfurante, conocido por envenenar los emplazamientos activos de los catalizadores.

65

## ES 2 281 672 T3

El ácido fuerte utilizable en la composición catalítica es tomado entre el grupo que comprende:

- (a) uno o varios heteropoliácido(s) seleccionado(s) entre:

- (i) un compuesto de fórmulas:  $H_3PW_{12}O_{40},nH_2O$ ,  $H_4SiW_{12}O_{40},nH_2O$  ó  $H_6P_2W_{18}O_{62},nH_2O$  en las cuales n es un número entero que representa el número de moléculas de agua de cristalización, y (tratándose de un producto comercial) está generalmente comprendido entre 0 y 30, de preferencia entre 6 y 20;

- (ii) una sal de potasio, rubidio, cesio o de amonio de al menos un compuesto (i) o una mezcla de tales sales;

- (b) una circona sulfatada,

- (c) una circona de tungsteno,

- (d) una zeolita, y

- (e) una resina catiónica.

El heteropoliácido (i) se obtiene generalmente por la condensación de 2 o más oxoácidos diferentes, tales como el ácido fosfórico, el ácido silícico o el ácido tungstico. Es soluble en agua o en un disolvente orgánico polar. El compuesto de fórmula:  $H_3PW_{12}O_{40},nH_2O$  es conocido bajo la denominación de ácido 12-fosfotungstico o 12-tungstosilícico, y está disponible en el comercio. El compuesto de fórmula:  $H_4SiW_{12}O_{40},nH_2O$  es conocido bajo el nombre de ácido 12-tungstosilícico o 12-silicotungstico, y se encuentra igualmente disponible en el comercio. El compuesto de fórmula  $H_6P_2W_{18}O_{62},nH_2O$  puede ser preparado según el modo operativo descrito en la referencia siguiente: A.P. Ginsberg, *Inorganic Synthesis*, Vol 27, Published by J. Wiley & Sons (1990) páginas 105-107.

El heteropoliácido (ii) es una sal obtenida por sustitución parcial de uno o varios protones del heteropoliácido (i) por el catión correspondiente. Está claro para el experto en la materia que una tal sustitución no puede ser total, sin que se perdiese la acidez. Una sal de este tipo se prepara a partir de una solución del heteropoliácido (i) a la cual se añade la cantidad deseada del precursor del alcalino o del amonio. El precursor preferido es el cloruro o el carbonato correspondiente. La sal precipitada se separa, luego se seca en condiciones suaves, de preferencia por centrifugación seguida de una liofilización. Se puede citar como referencia: N. Essayem, G. Coudurier, M. Fournier, J.C. Vadrine, *Catal. Lett.*, 34 (1995) páginas 224-225.

La circona sulfatada (b) se preparó por impregnación de ácido sulfúrico sobre un soporte de óxido de circonio conforme al procedimiento descrito en la referencia: F.R. Chen, G. Coudurier, J-F Joly and J.C. Vadrine, *J. Catal.*, 143 (1993) página 617.

La circona de tungsteno (c) se prepara por impregnación de óxido de tungsteno sobre un soporte de óxido de circonio, conforme al procedimiento descrito en la patente Soled. *et al.* US 5113034.

Según una primera variante de realización del procedimiento según la invención, el catalizador utilizado en este comprende como ácido fuerte un heteropoliácido (ii), o uno de los compuestos (b), (c), (d) ó (e). Esta variante es preferida pues, en razón de las propiedades de superficie específica de dicho ácido fuerte, este último es adecuado generalmente como soporte. Por consiguiente no es necesario en este caso depositar el ácido fuerte sobre un soporte.

La composición catalítica comprende en este caso:

- de 90 a 99,9%, de preferencia de 98,5 a 99,5%, en peso de ácido fuerte, y

- de 0,01 a 10%, de preferencia de 0,05 a 1,5%, en peso de metal del grupo VIII.

Según una segunda variante de realización, el catalizador utilizado comprende como ácido fuerte un heteropoliácido (i). Esta variante es preferida en razón a una actividad particularmente ventajosa del catalizador en la reacción de sulfohidrólisis.

La composición catalítica comprende en este caso:

- de 10 a 60%, y de preferencia de 25 a 50% en peso de ácido fuerte,

- de 0,01 a 10%, de preferencia de 0,1 a 2% en peso de metal del grupo VIII, y

- de 30 a 80% de preferencia de 48 a 75% en peso de un soporte seleccionado entre la sílice  $SiO_2$ , la alúmina  $Al_2O_3$ , el óxido de titanio  $TiO_2$ , la circona  $ZrO_2$  o carbón activo

Según un modo de realización particularmente preferido, el ácido fuerte utilizado en el catalizador es el ácido 12-fosfotungstico, impregnado de preferencia sobre la sílice.

## ES 2 281 672 T3

El o los metales pertenecientes al grupo VIII de la clasificación periódica generalmente comprendidos en la composición catalítica utilizada son elegidos particularmente entre el hierro, el cobalto, el níquel, el rutenio, el rodio, el paladio, el osmio, el iridio, el platino.

5 Se prefiere utilizar un metal del grupo VIII seleccionado entre el paladio, el rutenio y el platino, y muy particularmente el platino.

Una composición catalítica particularmente preferida es la que comprende: 40% en peso de ácido 12-fosfotúngstico, 1% de platino y 59% de sílice.

10 La composición catalítica utilizada en el procedimiento según la invención puede ser preparada de forma general del modo siguiente.

Cuando el ácido fuerte utilizado es uno de los compuestos (i), se procede a:

- 15
- (1) un tratamiento térmico del soporte bajo vacío a una temperatura comprendida entre 90 y 150°C, de preferencia alrededor de 100°C, luego
  - 20 - (2) una impregnación del soporte así tratado con una solución acuosa u orgánica de pH ácido que contiene el compuesto (i) y un precursor ácido del metal del grupo VIII, luego
  - (3) un secado del sólido así obtenido, luego
  - 25 - (4) un tratamiento mediante H<sub>2</sub> a una temperatura comprendida entre 80 y 300°C, de preferencia entre 180 y 250°C.

El tratamiento térmico de la etapa (1) tiene por objeto desorber el agua eventualmente adsorbida por los poros del soporte.

30 En la etapa (2), se entiende por precursor ácido un compuesto que proporciona en solución acuosa un complejo catiónico o aniónico de dicho metal. Ejemplos de tales compuestos son, en el caso del platino: el hidróxido de platino tetramina, el cloruro de platino tetramina, el dinitrodiamina-platino (II), o también, en el caso del paladio, el cloruro de paladio, Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(PdCl<sub>4</sub>). Ejemplos de tales compuestos son también, en el caso del platino: el ácido hexacloroplatínico (también llamado hexacloroplatinato (IV) de hidrógeno), el tetracloroplatinato (II) de amonio, el hexacloroplatinato (IV) de amonio. La lista de los precursores ácidos se facilita anteriormente a título puramente ilustrativo, sin limitar los compuestos utilizables como precursor ácido por el experto en la materia.

35 En la etapa (3), el secado puede ser por ejemplo realizado calentando el soporte impregnado, eventualmente a vacío, a una temperatura generalmente comprendida entre la temperatura ambiente y 120°C, durante un tiempo que va de 30 minutos a 5 horas.

El tratamiento mediante H<sub>2</sub> de la etapa (4) se realiza ventajosamente sobre el catalizador cuando este último se coloca en el reactor de sulfohidrólisis, y tiene por objeto la reducción del precursor ácido de metal del grupo VIII.

45 Cuando el catalizador utilizado comprende como ácido fuerte un heteropoliácido (ii), o uno de los compuestos (b), (c), (d) o (e), puede ser preparado según el mismo procedimiento, a excepción del hecho de que el tratamiento térmico no es obligatorio, y debe incluso ser suprimido o modificado en función de las características del soporte.

50 La composición catalítica descrita anteriormente se utiliza en el procedimiento de fabricación de mercaptano según la invención que comprende la reacción de hidrógeno sulfurado (H<sub>2</sub>S) sobre una olefina en presencia de hidrógeno.

Este procedimiento se realiza en fase gaseosa, en la medida en que las condiciones de temperatura y de presión utilizadas son tales que los reactivos y los productos se encuentran en estado gaseoso.

55 El hidrógeno se introduce en el procedimiento a razón de una cantidad correspondiente a una relación molar H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> comprendida entre 0,05 y 200, de preferencia entre 0,1 y 100.

La olefina utilizada como reactivo de partida tiene por fórmula general:



en la cual R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, de preferencia de 1 a 12 átomos de carbono, lineal o ramificado.

65 La olefina preferentemente utilizada es el etileno. La reacción de sulfohidratación conduce en este caso al etilmercaptano (o etanotiol).

## ES 2 281 672 T3

El hidrógeno sulfurado se introduce en el procedimiento en cantidad suficiente para obtener la conversión de la olefina. En general esta cantidad corresponde a una relación molar  $H_2S/olefina$  comprendida entre 1 y 100, de preferencia entre 2 y 30, aún más preferentemente entre 4 y 12.

5 Los reactivos descritos anteriormente se ponen en contacto, en presencia de una carga de la composición catalítica definida anteriormente, en una zona de reacción adaptada, en condiciones de reacción adecuadas para producir el tiol deseado.

Se prefiere utilizar el procedimiento en un reactor alimentado en continuo por los reactivos, pero un reactor de tipo discontinuo puede igualmente ser utilizado.

La temperatura de reacción varía según la olefina utilizada y el grado de conversión deseado, pero se sitúa generalmente en un ámbito comprendido entre 30 y 350°C, de preferencia entre 50 y 250°C.

15 La presión a la cual se realiza la reacción varía igualmente en amplios límites. Habitualmente, la misma se sitúa entre la presión atmosférica y 50 bares, de preferencia entre la presión atmosférica y 15 bares.

El tiempo de contacto está generalmente comprendido entre 1 y 50 s, de preferencia entre 2 y 30 s.

20 Los ejemplos dados a continuación se facilitan a título puramente ilustrativos de la invención, y no deben en modo alguno ser interpretados como una limitación de ésta. En estos ejemplos la abreviatura HPW corresponde al ácido 12-fosfotúngstico de fórmula  $(H_3PW_{12}O_{40}, nH_2O)$ .

### Ejemplo 1

25 (Preparatorio)

#### *Preparación del catalizador Pt y HPW soportados sobre $SiO_2$*

30 Para 200 g de  $SiO_2$ , se preparó una solución acuosa comprendiendo 7,5 g de ácido hexacloroplatínico, de fórmula  $H_2PtCl_6$  y 140 g de HPW (peso expresado en equivalentes de ácido anhídrido, o sea con n igual a 0).

35 Se utilizó como soporte del catalizador una sílice amorfa con una superficie específica (o BET) de 315  $m^2 \cdot g^{-1}$ , un diámetro de poros del orden de 12 a 14 nm y un volumen poroso de 1,6  $cm^3 \cdot g^{-1}$ . Este soporte se trató previamente a vacío a una temperatura de 100°C.

La impregnación de la solución anteriormente obtenida sobre el soporte así tratado se realizó a vacío por aspiración. Una vez impregnada la solución, la mezcla se agitó durante 1 hora a presión atmosférica.

40 El producto obtenido se secó a vacío, a temperatura ambiente, luego se sometió a un tratamiento mediante hidrógeno a una temperatura de 200°C tratando de reducir el platino.

El catalizador obtenido está constituido por un 59% en peso de  $SiO_2$ , un 1% en peso de platino y un 40% en peso de HPW.

45 Ejemplo 2

#### *Preparación del etil mercaptano ( $CH_3CH_2-SH$ ) a partir de etileno*

50 Se utilizó un micro-reactor de 15 mm de diámetro presentando una capacidad útil de 5 ml cargado con 1,2 ml (0,1 g) de la composición catalítica preparada según el ejemplo 1.

A través de esta carga, se hizo pasar por hora, 70 l de etileno (o sea 3 moles), 270 l de  $H_2S$  (o sea 12 moles) y 1700 l de  $H_2$  (o sea 53 moles).

55 La presión en el reactor se mantuvo a presión atmosférica y la temperatura se fijó en 200°C.

Después de haber alcanzado el estado estacionario, se midió una conversión en olefina del 3,4% y un rendimiento en etil mercaptano del 3,3%.

60 Ejemplo 3

#### *Preparación del etil mercaptano ( $CH_3CH_2-SH$ ) a partir del etileno*

##### *Evolución de la conversión del etil mercaptano en función del tiempo*

65 Se repitió el ejemplo 2 continuando la reacción de sulfhidratación durante 48 horas con la misma carga de composición catalítica, y procediendo periódicamente (en función del tiempo expresado en horas) a la medición de la conversión del etileno.

## ES 2 281 672 T3

Los resultados se agrupan en la tabla 1 dada a continuación.

TABLA 1

Tiempo (horas)	Conversión del etileno (en %)
1	4,5
2	4,3
20	3,4
48	3,4

La tabla 1 muestra que el sistema catalítico preparado en el ejemplo 1 y utilizado en presencia de hidrógeno según el procedimiento de la invención tiene una buena estabilidad con el transcurso del tiempo.

### Ejemplo 4

(Comparativo)

*Preparación del etil mercaptano (Et-SH) a partir del etileno con un catalizador de tipo  $Cr_2O_3$  soportado sobre  $Al_2O_3$*

Se repitió el ejemplo 2 suprimiendo la introducción de  $H_2$  y sustituyendo la composición catalítica del ejemplo 1 por un catalizador de tipo  $Cr_2O_3$  soportado sobre  $Al_2O_3$  (contenido en Cr del 19% en peso). Un catalizador de este tipo se utiliza a menudo en condiciones industriales de fabricación, y se utiliza aquí a título de referencia.

Se midió, igualmente en estado estacionario, una conversión inicial del etileno de 1,3% y un rendimiento en etil mercaptano del 1,2%.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de un mercaptano a partir de una olefina y de hidrógeno sulfurado, en presencia de una composición catalítica que comprende un ácido fuerte y al menos un metal perteneciente al grupo VIII de la clasificación periódica, **caracterizado** porque se realiza en presencia de hidrógeno.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el ácido fuerte se toma entre el grupo que comprende:

(a) uno o varios heteropoliácido(s) seleccionado(s) entre:

(i) un compuesto de fórmulas:  $H_3PW_{12}O_{40}, nH_2O$ ,  $H_4SiW_{12}O_{40}, nH_2O$  ó  $H_6P_2W_{18}O_{62}, nH_2O$  en las cuales n es un número entero que representa el número de moléculas de agua de cristalización, y está comprendido entre 0 y 30, de preferencia entre 6 y 20;

(ii) una sal de potasio, rubidio, cesio o de amonio de al menos un compuesto (i) o una mezcla de tales sales;

(b) una circonita sulfatada,

(c) una circonita de tungsteno,

(d) una zeolita, y

(e) una resina catiónica.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado** porque el ácido fuerte es un heteropoliácido (ii), o uno de los compuestos (b), (c), (d) ó (e).

4. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque la composición catalítica comprende:

- de 90 a 99,9%, de preferencia de 98,5 a 99,5%, en peso de ácido fuerte, y

- de 0,01 a 10%, de preferencia de 0,05 a 1,5%, en peso de metal del grupo VIII.

5. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado** porque el ácido fuerte es un heteropoliácido (i).

6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado** porque la composición catalítica comprende:

- de 10 a 60%, y de preferencia de 25 a 50% en peso de ácido fuerte,

- de 0,01 a 10%, de preferencia de 0,1 a 2% en peso de metal del grupo VIII, y

- de 30 a 80% de preferencia de 48 a 75% en peso de un soporte seleccionado entre la sílice  $SiO_2$ , la alúmina  $Al_2O_3$ , el óxido de titanio  $TiO_2$ , la circonita  $ZrO_2$  o carbón activo.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 ó 6, **caracterizado** porque el ácido fuerte es el ácido 12-fosfotúngstico, impregnado de preferencia sobre sílice.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque el metal es elegido entre el hierro, el cobalto, el níquel, el rutenio, el rodio, el paladio, el osmio, el iridio, el platino.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque el metal es elegido entre el paladio, el rutenio y el platino.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque el metal es el platino.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 5 a 10, **caracterizado** porque la composición catalítica comprende: un 40% en peso de ácido 12-fosfotúngstico, un 1% de platino y un 59% de sílice.

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado** porque el hidrógeno se introduce a razón de una cantidad correspondiente a una relación molar  $H_2S/H_2$  comprendida entre 0,05 y 200, de preferencia entre 0,1 y 100.

13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado** porque la olefina utilizada tiene por fórmula general:

## ES 2 281 672 T3



5 en la cual  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, de preferencia de 1 a 12 átomos de carbono, lineal o ramificado.

14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado** porque la olefina utilizada es el etileno.

10 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado** porque el hidrógeno sulfurado se introduce en una cantidad correspondiente a una relación molar de  $H_2S$ /olefina comprendida entre 1 y 100, de preferencia entre 2 y 30, aún más preferentemente entre 4 y 12.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65