



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2004 061 016 A1** 2006.06.22

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2004 061 016.9**

(22) Anmeldetag: **18.12.2004**

(43) Offenlegungstag: **22.06.2006**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **B01J 23/30** (2006.01)

(71) Anmelder:  
**Degussa AG, 40474 Düsseldorf, DE**

(72) Erfinder:  
**Redlingshöfer, Hubert, Dr., 91481 Münchsteinach, DE; Weckbecker, Christoph, Dr., 63584 Gründau, DE; Dörflein, Andreas, 63538 Großkrotzenburg, DE**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Halogenidhaltige Alkaliwolframate enthaltende Katalysatoren zur Synthese von Alkylmercaptan und Verfahren zu ihrer Herstellung**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen halogenidhaltigen Alkaliwolframat-Katalysator zur Synthese von Alkylmercaptanen aus Alkanolen und Schwefelwasserstoff sowie ein Verfahren zur Herstellung dieses Katalysators.

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft einen halogenidhaltige Alkaliwolframate enthaltenden Katalysator zur Synthese von Alkylmercaptanen aus Alkanolen und Schwefelwasserstoff, sowie ein Verfahren zur Herstellung dieses Katalysators.

**[0002]** Unter dem Begriff Alkali sind gebundene Alkalimetalle gemäss dem Periodensystem der Elemente zu verstehen, wobei die Wolframate auch zwei oder mehr verschiedene gebundene Alkalimetalle enthalten können. Unter dem Begriff Halogenide sind die gebundene Halogene des Periodensystems der Elemente zu verstehen, wobei die erfindungsgemässen Alkaliwolframate auch zwei oder mehr verschiedene Halogenide enthalten können.

## Stand der Technik

**[0003]** Unter den Alkylmercaptanen ist insbesondere Methylmercaptan ein industriell wichtiges Zwischenprodukt zum Beispiel für die Synthese von Methionin sowie für die Synthese von Dimethylsulfoxid und Dimethylsulfon. Es wird heute überwiegend aus Methanol und Schwefelwasserstoff durch Reaktion an einem Katalysator aus Aluminiumoxid hergestellt. Die Synthese des Methylmercaptans erfolgt gewöhnlich in der Gasphase bei Temperaturen zwischen 300 und 500°C und bei Drücken zwischen 1 und 25 bar.

**[0004]** Das Reaktionsgemisch enthält neben dem gebildeten Methylmercaptan die nicht umgesetzten Ausgangsstoffe und Nebenprodukte, wie zum Beispiel Dimethylsulfid und Dimethylether sowie die im Sinne der Reaktion inerten Gase, wie zum Beispiel Methan, Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Stickstoff. Aus diesem Reaktionsgemisch wird das gebildete Methylmercaptan abgetrennt.

**[0005]** Für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens wird eine möglichst hohe Ausbeute bei der katalytischen Reaktion von Methanol und Schwefelwasserstoff zu Methylmercaptan gefordert, um den Aufwand bei der Abtrennung des gebildeten Methylmercaptans vom Reaktionsgemisch so gering wie möglich zu halten. Hier stellt insbesondere der Energieaufwand zur Kühlung des Reaktionsgasgemisches zur Kondensation des Methylmercaptans einen großen Kostenfaktor dar.

**[0006]** Zur Erhöhung von Aktivität und Selektivität wird Aluminiumoxid als Träger üblicherweise mit Kaliumwolframat oder Cäsiumwolframat versetzt. Dabei wird das Wolframat gewöhnlich in Mengen bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, eingesetzt. Eine Verbesserung von Aktivität und Selektivität erhält man auch durch Erhöhung des Molverhältnisses von Schwefelwasserstoff zu Methanol. Üblicherweise werden Molverhältnisse zwischen 1 und 10 angewendet.

**[0007]** Ein hohes Molverhältnis bedeutet allerdings auch einen hohen Überschuss des Schwefelwasserstoffes im Reaktionsgemisch und somit die Notwendigkeit, große Gasmengen im Kreis zu führen. Zur Verminderung des hierfür benötigten Energieaufwandes sollte daher das Verhältnis von Schwefelwasserstoff zu Methanol nur wenig von 1 abweichen.

**[0008]** Die US-PS 2,820,062 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von organischen Thiolen, bei welchem ein Katalysator aus aktivem Aluminiumoxid verwendet wird, der mit Kaliumwolframat in einer Menge von 1,5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Katalysators, versetzt ist. Mit diesem Katalysator werden gute Aktivitäten und Selektivitäten bei Reaktionstemperaturen von 400°C und Molverhältnissen von 2 erzielt. Diese US-Patentschrift nennt verschiedene Möglichkeiten zur Einbringung des Kaliumwolframats in das Aluminiumoxid. So sollen Imprägnierverfahren, Copräzipitationen und reine Mischungen anwendbar sein. Der eigentlichen Herstellung des Katalysators wird wenig Bedeutung für die Wirtschaftlichkeit des Syntheseverfahrens von Methylmercaptan eingeräumt.

**[0009]** In der EP 0 832 687 B1 werden die Vorteile der Verwendung von Cäsiumwolframat ( $\text{Cs}_2\text{WO}_4$ ) anstelle von Kaliumwolframat ( $\text{K}_2\text{WO}_4$ ) als Promotor beschrieben. So kann durch Einsatz von Cäsiumwolframat eine gesteigerte Aktivität bei gleichzeitig guter Selektivität erreicht werden.

**[0010]** Durch Erhöhung der Cäsiumwolframat-Konzentration auf bis zu 40 Gew.-% kann die Selektivität zu Methylmercaptan auf bis zu 92% gesteigert werden, ohne dass die Aktivität unverhältnismäßig verschlechtert wird.

**[0011]** Nach allgemeiner Ansicht erzielt man die beste Selektivität mit Katalysatoren, bei denen das Alka-

li/Wolframverhältnis gleich 2:1 ist (A.V. Mashkina et al., React. Kinet. Catal. Lett., Vol. 36, No. 1, 159–164 (1988)).

### Aufgabenstellung

**[0012]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen Katalysator und ein Verfahren zu seiner Herstellung anzugeben, welcher sich bei niedrigen Molverhältnissen von Schwefelwasserstoff zu Methanol durch verbesserte Aktivität und Selektivität gegenüber den bekannten Katalysatoren auszeichnet und somit zu einer besseren Ausbeute und höherer Wirtschaftlichkeit des Verfahrens führt.

**[0013]** Diese Aufgabe wird durch die Bereitstellung eines Katalysators gelöst, enthaltend ein katalytisch aktives Alkaliwolframat, welches insbesondere gebundene Alkalimetalle und Wolfram mit einem molaren Verhältnis von Alkalimetallen zu Wolfram von  $< 4:1$ , insbesondere von  $3:1$  bis  $0,9:1$ , bevorzugt  $2,4:1$  bis  $1:1$ , besonders  $2,2:1$  bis  $1,2:1$  sowie Halogenid(e), insbesondere Halogenide und Alkalimetalle mit einem molaren Verhältnis von  $0,01:1$  bis  $3:1$ , bevorzugt  $0,01:1$  bis  $1:1$ , besonders  $0,1:1$  bis  $1:1$ , enthält.

**[0014]** Die erfindungsgemäße katalytisch aktive halogenidhaltige Verbindung hat im allgemeinen die Formel



, in der bedeuten,

A: mindestens ein Alkalimetall, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe Na, K, Cs, Rb;

X: mindestens ein Halogenid, ausgewählt aus der Gruppe F, Cl, Br, J

x:  $0,9$  bis  $< 4$ , insbesondere  $1,2$  bis  $3$ ;

y: dieser Wert stellt sich entsprechend der Struktur des Wolframat und des Alkaligehalts aufgrund der 6-Wertigkeit des Wolframs ein;

z:  $0,01$  bis  $< 12$ , insbesondere  $0,9$  bis  $< 4$ .

**[0015]** Die Größe von z ist ein Maß für den Halogenidgehalt im Wolframat, der nicht chemisch an das Wolframat gebunden vorliegen muss.

**[0016]** Der Halogenidbestandteil der Zusammensetzung gemäß Formel I besteht aus oder enthält insbesondere dann Chlorid, wenn das Wolframat mindestens zwei verschiedene, gebundene Alkalimetalle und/oder mindestens ein weiteres Halogenid, ausgewählt aus der Gruppe F, Br, I, enthält.

**[0017]** Chlorid ist bevorzugt allein als Halogenid enthalten, wenn das molare Verhältnis von Na oder K/W im Katalysator  $> 0,9$  bis  $1,9$  ist.

**[0018]** Der Alkalibestandteil der katalytisch aktiven Verbindung kann sich aus einem oder mehreren Elementen der Alkaligruppe zusammensetzen. Der gebundene Halogenbestandteil des Katalysators ebenso kann sich aus einem oder mehreren verschiedenen Halogeniden zusammensetzen.

**[0019]** Liegt der Katalysator als Trägerkatalysator vor, enthält er das halogenidhaltige Alkaliwolframat in einer Menge von  $8$  bis  $50$  Gew.-%, insbesondere  $15$  bis  $40$  Gew.-%, bevorzugt  $20$  bis  $36$  Gew.-%. Im Falle eines Schalenkatalysators beziehen sich diese Anteile auf die Zusammensetzung der Schale.

**[0020]** Die halogenhaltigen oxidischen Verbindungen aus Alkalimetall(en) und Wolfram können direkt auf einen Trägerkörper imprägniert werden (Trägerkatalysator).

**[0021]** Bei der Herstellung von Katalysatoren in Form von Extrudaten oder Preßlingen wird der pulverförmige Träger mit der erfindungsgemäßen oxidischen Zusammensetzung imprägniert oder vermischt und die erhaltene Zwischenstufe anschließend verformt (Vollkatalysator). Wird ein Schalenkatalysator hergestellt, so wird der pulverförmigen Träger mit der katalytisch wirksamen Zusammensetzung imprägniert und die entstehende Mischung dann auf einen bevorzugt inerten Trägerkern in Form einer Schale aufgebracht.

**[0022]** Das molare Halogenid/Alkali-Verhältnis beläuft sich besonders bevorzugt auf  $0,1:1$  bis  $1:1$ . Damit enthalten die erfindungsgemäßen Wolframate für die Umsetzung von Alkanolen mit Schwefelwasserstoff zu Alkylmercaptanen im Unterschied zu den mit Cäsiumwolframat ( $Cs_2WO_4$ ) oder Kaliumwolframat ( $K_2WO_4$ ) imprägnierten Katalysatoren gemäß Stand der Technik einen Anteil an Halogeniden.

**[0023]** Es zeigt sich, dass der Anteil an Halogeniden insbesondere auf dem bevorzugt eingesetzten Aluminiumoxid im Vergleich zu dem im Stand der Technik ausschließlich verwendeten nicht halogenidfreien Alkaliwolframat dem Katalysator eine deutlich verbesserte Aktivität bei gleichzeitig hoher Selektivität verleiht. Ferner zeigt sich durch den Zusatz von Halogeniden zum Alkaliwolframat in unerwarteter Weise eine ausgezeichnete Selektivität bei sehr hohen Umsatzgraden an Alkohol. Erfindungsgemäß kann bei sehr hohen Beladungen mit dem Promotor ein ausgezeichneter Umsatz erreicht werden, ohne dass die Selektivität des Katalysators abnimmt, wie es aus dem Stand der Technik für halogenidfreien Katalysatoren bekannt ist. Weiterhin wurde gefunden, dass über das Alkali-Wolfram-Halogenid-Verhältnis und über die Wahl der Alkalimetalle und der Halogenide die Aktivität und Selektivität des Katalysators gezielt eingestellt werden kann. Durch die Möglichkeit, Mischungen von Verbindungen verschiedener Alkalimetalle oder Halogene einzusetzen, können vergleichsweise teure Substanzen wie Cäsium-, Rubidium-, Brom- oder Jod-Verbindungen zumindest teilweise durch kostengünstigere wie z.B. Kalium oder Natrium-Verbindungen oder Chloride ersetzt werden, ohne dass die Aktivität oder Selektivität des Katalysators beeinträchtigt wird.

**[0024]** Der Katalysator wird bevorzugt in Form eines Trägerkatalysators, bei dem die Oberfläche mit der katalytisch wirksamen Substanz imprägniert wird, oder eines Schalenkatalysators, bei dem ein bevorzugt inerte Kern mit einem Gemisch aus katalytisch aktiver Substanz und Trägermaterial umgeben ist, eingesetzt. Weiterhin können Extrudate oder Preßlinge, bei denen die katalytisch aktive Substanz mit dem pulverförmigen Trägermaterial vor der Verformung vermischt bzw. diese mit ihr imprägniert wird, verwendet werden.

**[0025]** Als Trägermaterialien werden die bekannten oxidischen anorganischen Verbindungen wie zum Beispiel  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  und bevorzugt sogenanntes aktives Aluminiumoxid eingesetzt.

**[0026]** Dieses Material weist hohe spezifische Oberflächen zwischen etwa 10 und 400  $\text{m}^2/\text{g}$  auf und besteht hauptsächlich aus Oxiden der Übergangsreihe der kristallographischen Phasen des Aluminiumoxids (siehe zum Beispiel Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry von 1985, Vol. A1, Seiten 561–562). Zu diesen Übergangsoxiden gehören  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\eta$ -,  $\kappa$ -,  $\chi$ - und  $\theta$ -Aluminiumoxid. Alle diese kristallographischen Phasen gehen bei Erhitzung des Aluminiumoxids auf Temperaturen über  $1100^\circ\text{C}$  in das thermisch stabile  $\alpha$ -Aluminiumoxid über. Aktives Aluminiumoxid wird kommerziell für katalytische Anwendungen in verschiedenen Qualitäten und Lieferformen angeboten. Besonders geeignet für die Herstellung von Trägerkatalysatoren sind Formkörper aus granuliertem oder stranggepresstem Aluminiumoxid mit Korndurchmessern von 1 bis 5 mm, einer spezifischen Oberfläche von 180 bis 400  $\text{m}^2/\text{g}$ , einem Gesamtporenvolumen zwischen 0,3 und 1,2  $\text{ml/g}$  sowie einer Schüttdichte von 300 bis 900  $\text{g/l}$ . Für die Zwecke der Erfindung wird bevorzugt Aluminiumoxid mit mehr als 200  $\text{m}^2/\text{g}$  spezifischer Oberfläche verwendet, da die katalytische Aktivität des fertigen Katalysators mit steigender Oberfläche des Aluminiumoxids leicht ansteigt. Dieses Material wird in Pulverform bevorzugt für die Herstellung der Schalenkatalysatoren, Extrudate oder Preßlinge eingesetzt.

**[0027]** Das Trägermaterial wird erfindungsgemäß im allgemeinen nicht mit Halogenwasserstoffsäure vorbehandelt.

**[0028]** Die wässrige Imprägnierlösung zur Aufbringung des Promotors kann in einfacher Weise aus in Wasser löslichen Alkali-, Wolfram- und Halogenverbindungen, insbesondere Wolframsäure ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ), Alkalihydroxiden, Alkalihalogeniden und gegebenenfalls Ammoniumhalogenide oder Halogenwasserstoffsäure hergestellt werden. Hierzu wird z. B. Wolframsäure in Wasser suspendiert und unter Zugabe einer Base und Erwärmen aufgelöst. Das oder die gewünschten Alkalihalogenid(e) oder Ammoniumhalogenide, gegebenenfalls auch die entsprechenden Hydroxide und/oder beispielsweise eine Halogenwasserstoffsäure mit dem gewünschten Halogenid werden ebenfalls in Wasser aufgelöst und mit der Lösung der Wolframsäure so vereinigt (Promotorlösung), dass sich die gewünschte Zusammensetzungsverhältnisse für die Alkaliwolframate und ihren Halogenidgehalt ergeben. Vorteilhaft einsetzbar sind neben den Alkalihalogeniden auch Alkalisalze, deren Anionen sich durch Wärmebehandlung rückstandslos austreiben lassen wie z.B. Nitrate, Formiate, Oxalate, Acetate oder Carbonate. Zur Stabilisierung der Promotorlösung mit einem pH von bevorzugt 8 bis 14 werden anorganische und auch organische Basen eingesetzt. Bevorzugt werden solche verwendet, die sich durch eine abschließende Wärmebehandlung des nach der Imprägnierung erhaltenen Katalysators rückstandslos austreiben lassen. Zu diesen Basen gehören bevorzugt Ammoniumhydroxid und organische Basen, insbesondere Amine.

**[0029]** Durch dieses Vorgehen werden die an der Oberfläche von zum Beispiel  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Trägermaterialien vorhandenen sauren Gruppen weitgehend, im allgemeinen mindestens etwa 75%, im besonderen 100% neutralisiert.

**[0030]** Das molare Verhältnis von Alkalimetallverbindungen und Halogeniden in der wässrigen Imprägnierlösung derart gewählt, dass die neuen Wolframate Halogenide und Alkalimetalle in einem molaren Verhältnis von 0,01:1 bis 3:1 enthalten. Dies führt im Vergleich zu den bekannten halogenidfreien Katalysatoren zu einer deutlich erhöhten Ausbeute bei Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren, insbesondere bei niedrigen Verhältnissen von Schwefelwasserstoff und Methanol im Reaktionsgas.

**[0031]** Bevorzugt sind Cäsium-, Kalium- und Rubidiumwolframate, insbesondere Cäsiumwolframate, als Halogenide werden Fluorid, Bromid und Chlorid bevorzugt, insbesondere Fluorid und Bromid.

**[0032]** Wolframate mit unterschiedlichen Alkalikationen oder Gehalten von verschiedenen Halogeniden enthalten bevorzugt Kationen von zwei verschiedenen Alkalimetallen und mindestens einem Halogenid in einem Verhältnis von Alkali zu Halogenid zwischen 0,01:1,0 und 3,0:1,0, wobei die molaren Anteile von Alkalimetallen bzw. gegebenenfalls vorhandenen unterschiedlichen Halogeniden als Summe gezählt werden. Dabei wird der Anteil des kostengünstigeren Alkalimetalls oder Halogenids so weit gesteigert und gleichzeitig derjenige des vergleichsweise teureren Alkalimetalls oder Halogenids im Gegenzug verringert, dass keine Verschlechterung der Aktivität oder Selektivität des Katalysators eintritt.

**[0033]** Bei Kombinationen von Alkalimetallen sind Wolframate, in denen der Cs- oder Rb-Anteil im vorteilhaften Verhältnis durch K- oder Na-Kationen ersetzt wird bevorzugt.

**[0034]** Bevorzugt sind Katalysatoren, bei denen auch von einem molaren 1:1 Verhältnis abwechselnde Kombinationen von gebundenen Alkalimetallen aus der Gruppe

- a) Kalium und Cäsium,
- b) Natrium und Cäsium,
- c) Rubidium und Cäsium,
- d) Natrium und Kalium,
- e) Rubidium und Kalium.

**[0035]** Für das Aufbringen der Promotorlösung können verschiedene Imprägnierverfahren wie das Tauchimprägnieren, Sprühimprägnieren, Vakuumimprägnieren und die Porenvolumenimprägnierung eingesetzt werden, wobei die Imprägnierung auch mehrfach erfolgen kann. Bei Formkörpern muss das gewählte Imprägnierverfahren es ermöglichen, die gewünschte Beladungsmenge des Promotors mit guter Gleichmäßigkeit über den gesamten Querschnitt aufzubringen.

**[0036]** Bevorzugt wird die Promotorlösung durch Sprüh- oder Vakuumimprägnierung in einem oder in zwei Schritten auf die Formkörper aufgebracht. Bei der Sprühimprägnierung wird die wässrige Imprägnierlösung auf die Trägerkörper gesprüht. Bei der Vakuumimprägnierung wird in einem mit den Formkörpern gefüllten Behälter mittels einer Vakuumpumpe ein Unterdruck erzeugt. Durch Öffnen einer Schlauchverbindung zur wässrigen Imprägnierlösung wird die Lösung in den Behälter gesaugt, bis die gesamte Schüttung der Formkörper mit der Lösung bedeckt ist. Nach einer Imprägnierzeit von 0,2 bis 2 Stunden wird die nicht durch das Material aufgenommene Lösung abgelassen oder abgossen.

**[0037]** Durch Vortrocknung für die Dauer von 1 bis 10 Stunden bei Raumtemperatur kann sich das anfängliche Konzentrationsgefälle über den Querschnitt der Formkörper weitgehend ausgleichen. Somit wird die Gleichmäßigkeit der Imprägnierung über den Querschnitt der Katalysatorpartikel verbessert. Bevorzugt werden die so erhaltenen Katalysatorvorstufen für die Dauer von 1 bis 10 Stunden bei 100 bis 200, bevorzugt 100 bis 140°C zur Entfernung der Restfeuchte getrocknet. Dann erfolgt für die Dauer von 1 bis 20, bevorzugt 1 bis 5 Stunden eine Kalzinierung bei 300 bis 600, bevorzugt 420 bis 480°C. Dadurch wird der Promotor auf dem Aluminiumoxid fixiert und die Base der Imprägnierlösung zersetzt und ausgetrieben. Optional kann die Schüttung der Trägerkörper der Katalysatorvorstufen bei der Vortrocknung, Trocknung und Kalzinierung von einem Gasstrom durchströmt werden, was den Abtransport der Restfeuchte und der Zersetzungsgase verbessert.

**[0038]** Die Imprägnierung der Formkörper kann auch mehrstufig, insbesondere zweistufig erfolgen.

**[0039]** In dieser bevorzugten Ausführungsform enthält dann die in der ersten Stufe eingesetzte Lösung ein bis zu zwei Drittel der vorgesehenen Gesamtmenge an Alkali- und Wolframverbindungen.

**[0040]** Geht man mehrstufig, mindestens aber zweistufig vor, kalzinieren man die im ersten Schritt erhaltene Vorstufe gegebenenfalls nicht.

**[0041]** Ansonsten läuft in der zweiten Stufe dasselbe Imprägnier-, Trocknungs- und Kalzinierungsprogramm wie für das einstufige Verfahren beschrieben ab.

**[0042]** Diese mehrstufige Imprägnierung ist vor allem dann sinnvoll, wenn hohe Beladungen gewünscht werden und/oder die begrenzte Löslichkeit der Promotormischung die Beladung in einem Schritt nicht ermöglichen.

**[0043]** Es besteht auch die Möglichkeit, die Trägerkörper bzw. das Trägermaterial während des Imprägniervorgangs (Schritt a aus Anspruch 22) mehrfach mit der Imprägnierlösung zu besprühen und zwischen diesen Behandlungsschritten jeweils Teile der Restfeuchte bei einer Temperatur von bis zu 120°C zu entfernen, bevor man zu Schritt b übergeht.

**[0044]** Bei der Herstellung des Schalenkatalysators kann das zur Bildung einer Schale aufzubringende Pulver vor oder nach der Beschichtung kalziniert werden. Beispielsweise kann dieser Katalysatortyp gemäß EP-B-0 068 193 hergestellt werden. Auch bei der Herstellung der Extrudate oder der Preßlinge kann die Kalzinierung vor und/oder nach der Verformung erfolgen.

#### Ausführungsbeispiel

##### Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

**[0045]** 150 g Aluminiumoxid (Spheralite 501A) wurde mit 21,0 Gew.-% Cäsiumwolframat ( $\text{Cs}_{2,0}\text{WO}_4$ ) mit Hilfe der Vakuumimprägnierung imprägniert. Hierzu wurde im einzelnen wie folgt vorgegangen:

Zur Herstellung der Imprägnierlösung wurden 55,7 g Wolframsäure in 44,5 g Wasser suspendiert und durch Zugabe von 111,4 g 25%-iger Ammoniaklösung und Erwärmen auf 50°C gelöst. 74,6 g  $\text{Cs}(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$  wurden in 37,3 g Wasser gelöst und mit der ersten Lösung vermischt. Die Lösung wurde anschließend im abgedeckten Becherglas 48 Stunden gerührt. Daraufhin wurde die Lösung mit 25 g Wasser auf ein Volumen von 234 ml aufgefüllt.

**[0046]** Das Aluminiumoxid wurde in einem Glasgefäß, das auf 150 mbar evakuiert wurde, vorgelegt. Durch das Öffnen eines Hahns wurde die Imprägnierlösung so lange in das evakuierte Glasgefäß gesaugt bis die gesamte Schüttung der Formkörper mit der Lösung bedeckt war. Nach einer Wartezeit von 15 Minuten und Belüftung des Glasgefäßes floss die nicht durch das Aluminiumoxid aufgenommene Lösung zurück in das Becherglas. Vom Aluminiumoxid wurden dabei 79 ml Imprägnierlösung aufgenommen.

**[0047]** Das Granulat wurde für die Dauer von 1 Stunde bei Raumtemperatur im Luftstrom und anschließend bei 120°C für 3 Stunden zur Entfernung der Restfeuchte getrocknet. Danach wurde das Granulat 3 Stunden lang bei 455°C kalziniert.

##### Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

**[0048]** Vergleichsbeispiel 1 wurde mit 26,3%-iger Beladung des Aluminiumoxids mit Cäsiumwolframat ( $\text{Cs}_{2,0}\text{WO}_4$ ) wiederholt.

##### Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

**[0049]** Vergleichsbeispiel 1 wurde mit 19,6%-iger Beladung des Aluminiumoxids mit Kaliumwolframat ( $\text{K}_{2,0}\text{WO}_4$ ) unter Verwendung von KOH statt  $\text{Cs}(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$  wiederholt.

##### Beispiel 4

**[0050]** 150 g Aluminiumoxid (Spheralite 501A) wurde mit 22,3 Gew.-% fluoridhaltigem Cäsiumwolframat mit Hilfe der Vakuumimprägnierung imprägniert. Hierzu wurde im einzelnen wie folgt vorgegangen:

Zur Herstellung der Imprägnierlösung wurden 56,8 g Wolframsäure in 45,4 g Wasser suspendiert und durch Zugabe von 113,6 g 25%-iger Ammoniaklösung und Erwärmen auf 50°C gelöst. 68,8 g CsF wurden in 40,0 g Wasser gelöst und mit der ersten Lösung vermischt. Die Lösung wurde anschließend im abgedeckten Becherglas 4 Stunden gerührt. Daraufhin wurde die Lösung mit 24,9 g Wasser auf ein Volumen von 234 ml aufgefüllt.

**[0051]** Das Aluminiumoxid wurde in einem Glasgefäß, das auf 150 mbar evakuiert wurde, vorgelegt. Durch das Öffnen eines Hahns wurde die Imprägnierlösung so lange in das evakuierte Glasgefäß gesaugt bis die ge-

samte Schüttung der Formkörper mit der Lösung bedeckt war. Nach einer Wartezeit von 15 Minuten und Belüftung des Glasgefäßes floss die nicht durch das Aluminiumoxid aufgenommene Lösung zurück in das Becherglas. Vom Aluminiumoxid wurden dabei 73 ml Imprägnierlösung aufgenommen.

**[0052]** Das Granulat wurde für die Dauer von 1 Stunde bei Raumtemperatur im Luftstrom und anschließend bei 120°C für 3 Stunden zur Entfernung der Restfeuchte getrocknet. Danach wurde das Granulat 3 Stunden lang bei 455°C kalziniert.

#### Beispiel 5

**[0053]** 150 g Aluminiumoxid (Spheralite 501A) wurden in einer Imprägnierung mit insgesamt 23,9 Gew.-% chloridhaltigem Cäsiumwolframat mit Hilfe der Vakuumimprägnierung imprägniert. Im einzelnen wurde wie folgt vorgegangen:

57,8 g Wolframsäure wurden in 46,2 g Wasser suspendiert und durch Zugabe von 115,6 g 25%-iger Ammoniaklösung und Erwärmen auf 50°C gelöst. 77,6 g CsCl wurden in 30,0 g Wasser gelöst und mit der ersten Lösung vermischt. Die Lösung wurde anschließend im abgedeckten Becherglas 22 Stunden gerührt. Daraufhin wurde die Lösung mit 23,2 g Wasser auf ein Volumen von 234 ml aufgefüllt. Das Aluminiumoxid wurde in einem Glasgefäß, das auf 150 mbar evakuiert wurde, vorgelegt. Durch das Öffnen eines Hahns wurde die Imprägnierlösung so lange angesaugt bis die gesamte Schüttung der Formkörper mit der Lösung bedeckt war. Nach einer Wartezeit von 15 Minuten und Belüftung des Glasgefäßes floss die nicht durch das Aluminiumoxid aufgenommene Lösung zurück in das Becherglas. Vom Aluminiumoxid wurden dabei 74 ml Imprägnierlösung aufgenommen. Anschließend wurde das Granulat 1 Stunde bei Raumtemperatur und 3 Stunden bei 120°C getrocknet sowie 3 Stunden bei 455°C kalziniert.

#### Beispiel 6

**[0054]** 150 g Aluminiumoxid (Spheralite 501A) wurden in einer zweistufigen Imprägnierung mit insgesamt 18,5 Gew.-% bromidhaltigem Cäsiumwolframat mit Hilfe der Vakuumimprägnierung imprägniert. Im einzelnen wurde wie folgt vorgegangen:

58,5 g Wolframsäure wurden in 46,8 g Wasser suspendiert und durch Zugabe von 116,9 g 25%-iger Ammoniaklösung und Erwärmen auf 50°C gelöst. 15,6 g CsBr und 50,4 g Cs(OH)·H<sub>2</sub>O wurden in 30,0 g Wasser gelöst und mit der ersten Lösung vermischt. Die Lösung wurde anschließend im abgedeckten Becherglas 21 Stunden gerührt. Daraufhin wurde die Lösung mit 17,2 g Wasser auf ein Volumen von 234 ml aufgefüllt. Das Aluminiumoxid wurde in einem Glasgefäß, das auf 150 mbar evakuiert wurde, vorgelegt. Durch das Öffnen eines Hahns wurde die Imprägnierlösung so lange angesaugt bis die gesamte Schüttung der Formkörper mit der Lösung bedeckt war. Nach einer Wartezeit von 15 Minuten und Belüftung des Glasgefäßes floss die nicht durch das Aluminiumoxid aufgenommene Lösung zurück in das Becherglas. Vom Aluminiumoxid wurden dabei 81 ml Imprägnierlösung aufgenommen. Anschließend wurde das Granulat 1 Stunde bei Raumtemperatur und 3 Stunden bei 120°C getrocknet sowie 3 Stunden bei 455°C kalziniert.

#### Beispiel 7

**[0055]** 150 g Aluminiumoxid (Spheralite 501A) wurden in einer Imprägnierung mit insgesamt 29,6 Gew.-% jodidhaltigem Cäsiumwolframat mit Hilfe der Vakuumimprägnierung imprägniert. Im einzelnen wurde wie folgt vorgegangen:

64,1 g Wolframsäure wurden in 51,3 g Wasser suspendiert und durch Zugabe von 128,2 g 25%-iger Ammoniaklösung und Erwärmen auf 50°C gelöst. 132,7 g CsJ wurden in 30,0 g Wasser gelöst und mit der ersten Lösung vermischt. Die Lösung wurde anschließend im abgedeckten Becherglas 6 Stunden gerührt. Daraufhin wurde die Lösung mit 6 g Wasser auf ein Volumen von 234 ml aufgefüllt. Das Aluminiumoxid wurde in einem Glasgefäß, das auf 150 mbar evakuiert wurde, vorgelegt. Durch das Öffnen eines Hahns wurde die Imprägnierlösung so lange angesaugt bis die gesamte Schüttung der Formkörper mit der Lösung bedeckt war. Nach einer Wartezeit von 15 Minuten und Belüftung des Glasgefäßes floss die nicht durch das Aluminiumoxid aufgenommene Lösung zurück in das Becherglas. Vom Aluminiumoxid wurden dabei 80 ml Imprägnierlösung aufgenommen. Anschließend wurde das Granulat 1 Stunde bei Raumtemperatur und 3 Stunden bei 120°C getrocknet sowie 3 Stunden bei 455°C kalziniert.

#### Beispiel 8

**[0056]** 95 g Aluminiumoxid (Spheralite 501A) wurden in einer Imprägnierung mit insgesamt 23,5 Gew.-% fluorid- und bromidhaltigem Cäsiumwolframat mit Hilfe der Vakuumimprägnierung imprägniert. Im einzelnen wur-

de wie folgt vorgegangen:

36,8 g Wolframsäure wurden in 35,0 g Wasser suspendiert und durch Zugabe von 73,6 g 25%-iger Ammoniaklösung und Erwärmen auf 50°C gelöst. 22,3 g CsF und 31,2 g CsBr wurden in 30,0 g Wasser gelöst und mit der ersten Lösung vermischt. Die Lösung wurde anschließend im abgedeckten Becherglas 22 Stunden gerührt. Daraufhin wurde die Lösung mit 1 g Wasser auf ein Volumen von 234 ml aufgefüllt. Das Aluminiumoxid wurde in einem Glasgefäß, das auf 150 mbar evakuiert wurde, vorgelegt. Durch das Öffnen eines Hahns wurde die Imprägnierlösung so lange angesaugt bis die gesamte Schüttung der Formkörper mit der Lösung bedeckt war. Nach einer Wartezeit von 15 Minuten und Belüftung des Glasgefäßes floss die nicht durch das Aluminiumoxid aufgenommene Lösung zurück in das Becherglas. Vom Aluminiumoxid wurden dabei 44 ml Imprägnierlösung aufgenommen. Anschließend wurde das Granulat 1 Stunde bei Raumtemperatur und 3 Stunden bei 120°C getrocknet sowie 3 Stunden bei 455°C kalziniert.

#### Beispiel 9 (Anwendungsbeispiel)

**[0057]** Die Katalysatoren wurden bezüglich ihrer Leistungsdaten bei der Synthese von Methylmercaptan aus Schwefelwasserstoff und Methanol getestet.

**[0058]** Die Synthese wurde in einem Edelstahlrohr von 18 mm Innendurchmesser und einer Länge von 500 mm durchgeführt. Die Katalysatorschüttung von jeweils 76 ml wurde beiderseits durch Inertschüttungen aus Glaskugeln im Reaktionsrohr fixiert. Das Reaktionsrohr wurde über einen Doppelmantel mit einem Thermoöl auf die Reaktionstemperatur von etwa 320°C aufgeheizt.

**[0059]** Die Versuchsbedingungen sind der folgenden Aufstellung zu entnehmen:

GHSV:	1300 h <sup>-1</sup> (bezogen auf Normbedingungen)
LHSV:	0,84 h <sup>-1</sup> (bezogen auf flüssiges MeOH)

Reaktionstemperatur:	320°C
----------------------	-------

#### Massenverhältnis

H <sub>2</sub> S/MeOH:	1,9
Druck:	9 bar

**[0060]** Das Reaktionsgemisch mit den Produkten Methylmercaptan, Dimethylsulfid und Dimethylether und mit den nicht umgesetzten Eingangsstoffen Methanol und Schwefelwasserstoff wird durch online Gaschromatographie analysiert.

**[0061]** Werden dem Katalysator Halogenide zugesetzt, so ist eine deutlich Steigerung der Aktivität bei gleichzeitig verbesserter Selektivität zu erkennen. Während im Stand der Technik die Selektivität speziell bei hohen Umsatzgraden sinkt, werden durch den Zusatz der Halogene auch bei sehr hohen Umsätzen noch unverändert hohe Selektivitäten festgestellt. Dies führt im Vergleich zum Stand der Technik zu einer Ausbeutesteigerung von bis zu 15%. Die Selektivität kann durch Einstellung des Alkali-Wolframat-Halogenid-Verhältnisses auf bis ~ 96,6% gesteigert werden. Dies führt bei der großtechnischen Synthese von Methylmercaptan zu erheblichen Kosteneinsparungen bei der Abtrennung des Reaktionsproduktes von nicht umgesetztem Methanol und Nebenprodukten.

**[0062]** Weiterhin zeigen die Ergebnisse der Beispiele, dass zumindest ein Teil der Halogenide gegeneinander ausgetauscht werden kann, um die Aktivität und Selektivität des Katalysators gezielt einzustellen oder um Rohstoffkosten bei der Katalysatorfertigung einzusparen.

Tabelle 1: Versuchsergebnisse

Katalysator Beispiel	Mol. Verhält. Alkali:W	Halogen	mol-Verhält. Halogen:Alkali	Beladung [Gew.-%]	Methanol- umsatz [%]	Selektivität [%]	Aus- beute [%]
VB1	2:1	-	0	21,0	82,4	93,3	76,9
VB2	2:1	-	0	26,3	79,5	94,7	75,2
VB3	2:1	-	0	19,6	76,0	95,2	72,4
B4	2:1	F	1:1	22,3	75,4	96,6	72,8
B5	2:1	Cl	1:1	23,9	95,0	93,7	89,0
B6	1,6:1	Br	0,2:1	18,5	92,4	94,5	87,3
B7	2:1	J	1:1	29,6	88,9	95,5	84,9
B8	2:1	F, Br	1:1	23,5	91,4	96,6	88,3

VB1: Katalysator nach Vergleichsbeispiel 1

### Patentansprüche

1. Alkaliwolframat enthaltende Katalysatoren, wobei das Alkaliwolframat mindestens ein Halogenid enthält, mit der Maßgabe, dass der Alkalibestandteil ebenso wie der Halogenidanteil aus mindestens einem Element der jeweiligen Gruppe des periodischen Systems gebildet werden.

2. Katalysator gemäß Anspruch 1, wobei das Wolframat zwei gebundene Alkalimetalle und mindestens ein Halogenid, ausgewählt aus der Gruppe F, Cl, Br, J, enthält.

3. Katalysator gemäß Anspruch 1, wobei das Wolframat ein Halogenid, ausgewählt aus der Gruppe F, Br, J, enthält.

4. Katalysator gemäß Anspruch 1, wobei das Wolframat zwei Halogenide, ausgewählt aus der Gruppe F, Cl, Br, J, enthält.

5. Katalysator gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, wobei das Wolframat mindestens ein gebundenes Alkalimetall, Wolfram und mindestens ein Halogenid in einem molaren Verhältnis von der Summe der Alkalimetalle zu Wolfram von 0,9 bis < 4:1 und in einem molaren Verhältnis der Summe der Halogenide zur Summe der Alkalimetalle von 0,01 bis 3:1 enthält.

6. Katalysator gemäß Anspruch 5, wobei das Wolframat mindestens ein Halogenid, ausgewählt aus der Gruppe F, Cl, Br oder J, enthält.

7. Katalysator gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass sich das molare Verhältnis von Alkalimetall(en) zu Wolfram im halogenidhaltigen Alkaliwolframat auf 2,2:1 bis 0,9:1 und das molare Verhältnis von Halogenid(en) zu Alkalimetall(en) sich auf 1:1 bis 0,01:1 beläuft.

8. Katalysator gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, gekennzeichnet durch ein Trägermaterial und dem halogenidhaltigen Wolframat.

9. Katalysator gemäß Anspruch 8, gekennzeichnet durch ein Halogenwasserstoffsäure-freies Trägermaterial.

10. Katalysator gemäß den Ansprüchen 8 und 9, bestehend aus einem Schalenkatalysator, bei dem ein Kern als Trägermaterial mit dem halogenidhaltigen Alkaliwolframat oder mit einem mit diesem halogenidhaltigen Alkaliwolframat imprägnierten Trägermaterial umhüllt ist.

11. Katalysator gemäß den Ansprüchen 8 und 9, bei dem das mit dem halogenidhaltigen Alkaliwolframat imprägnierte Trägermaterial als Vollkatalysator vorliegt.

12. Katalysator gemäß Anspruch 9, bei dem die Oberfläche eines geformten Trägermaterials mit der katalytisch aktiven oxidischen Zusammensetzung aus Alkaliwolframat und Halogeniden mit einem molaren Verhältnis von Alkalimetall(en) zu Wolfram 0,9 bis < 4:1 und einem molaren Verhältnis von Halogenid(en) zu Alkalimetall(en) von 0,01 bis 3:1 imprägniert ist.

13. Katalysator gemäß den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Wolframat der allgemeinen Formel



entspricht, in der bedeuten A: mindestens ein Alkalimetall

X: mindestens ein Halogen

x: 0,9 bis < 4

y: Sauerstoffgehalt im Oxid

z: 0,01 bis < 12.

14. Katalysator gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass er das halogenidhaltige Alkaliwolframat in einer Menge von 8 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 36 Gew.-%, enthält.

15. Katalysator gemäss einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Trägerkörper oder das Trägermaterial aus einer oxidischen anorganischen Verbindung besteht.

16. Katalysator gemäss Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Trägerkörper oder das Trägermaterial aus Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) besteht.

17. Katalysator gemäss Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial eine spezifische Oberfläche von 180 bis 400  $\text{m}^2/\text{g}$  (BET) und ein Gesamtporenvolumen von 0,3 bis 1,2  $\text{ml/g}$ .

18. Katalysator gemäss den Ansprüchen 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um ein Alkalimetall, ausgewählt aus der Gruppe Na, K, Cs, Rb handelt.

19. Katalysator gemäss den Ansprüchen 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Alkalimetallen um auch von dem molaren 1:1 Verhältnis abweichende Kombination von zwei gebundenen Alkalimetallen handelt, ausgewählt aus der Gruppe:

- a) Kalium und Cäsium,
- b) Natrium und Cäsium,
- c) Rubidium und Cäsium,
- d) Natrium und Kalium,
- e) Rubidium und Kalium.

20. Katalysator gemäss den Ansprüchen 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um ein Halogenid, ausgewählt aus der Gruppe F, Cl, Br, J, handelt.

21. Katalysator gemäss den Ansprüchen 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Halogeniden um mindestens zwei der Halogenide, ausgewählt aus der Gruppe Fluorid, Chlorid, Bromid und Jodid handelt.

22. Verfahren zur Herstellung eines Alkaliwolframat enthaltenden Trägerkatalysators, bei dem man folgende Verfahrensschritte durchführt:

- a) Imprägnieren der Trägerkörper oder des Trägermaterials mit einer wässrigen Lösung, die lösliche Alkali-, Wolfram- und Halogenidverbindungen in dem beanspruchten molaren Alkali/W/Halogen-Mol-Verhältnis enthält,
- b) Vortrocknen der erhaltenen imprägnierten Formkörper oder des feinteiligen Trägermaterials (Katalysatorvorstufe) bei Raumtemperatur,
- c) gegebenenfalls Trocknung bei 100 bis 200°C zur Entfernung der Restfeuchte,
- d) abschließendes Kalzinieren für die Dauer von 2 bis 10 Stunden bei Temperaturen von 300 bis 600°C und
- e) Erhalten des Trägerkatalysators oder des imprägnierten feinteiligen Trägermaterials mit einem Gehalt von insbesondere 8 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 36 Gew.-% eines Promotors der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{A}_x\text{WO}_y$  mit einem Gehalt an  $\text{X}_z$ , in der A, X, x, y und z die oben genannten Bedeutungen haben, wobei man anschließend
- f) das feinteilige imprägnierte Trägermaterial unter Zusatz bekannter Hilfsmittel suspendiert und auf einen inerten Trägerkern aufträgt oder extrudiert und verpresst.

23. Verfahren gemäss Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Imprägnierlösung einen pH-Wert > 7 aufweist.

24. Verfahren gemäss Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass man die Schritte a bis c und gegebenenfalls d mindestens einmal wiederholt.

25. Verfahren gemäss Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass bei mehrmaligem Imprägnieren die zuerst eingesetzte Imprägnierlösung ein bis zwei Drittel der vorgesehenen Gesamtmenge an Alkalimetall- und Wolfram-Verbindungen enthält.

26. Verfahren gemäß Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass man die Trägerkörper oder das Trägermaterial mehrfach mit der Imprägnierlösung besprüht und zwischen diesen Behandlungsschritten bei einer Temperatur bis 120°C Teile der Restfeuchte entfernt, bevor man zu dem Behandlungsschritt b) übergeht.

27. Verfahren gemäß Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass man den Katalysator nach dem Auftragen des imprägnierten Trägermaterials auf den Kern nach der Extrusion oder Verpressung tempert.

28. Verfahren zur Herstellung von Alkylmercaptanen durch Umsetzung von Alkanolen und Schwefelwasserstoff in Gegenwart des Katalysators gemäss den Ansprüchen 1 bis 25.

29. Verfahren gemäss Anspruch 28 zur Herstellung von Methylmercaptan durch Umsetzung von Methylalkohol und Schwefelwasserstoff.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen