

370337

P.- 42.440

Btr. Pos GW 1423

3-11-1969

## Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de GLANZSTOFF AG

entidad /~~de nacionalidad~~ alemana

con domicilio en Glanzstoff-Haus, Wuppertal-Elberfeld,  
República Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SULFURO DE DI  
METILO" (Clase Internacional CO7c)

3 SEP



El sulfuro de dimetilo puede ser preparado según diferentes procedimientos conocidos, por ejemplo por reacción de sulfuro de potasio con cloruro de metilo o por calentamiento de isotiocianato metílico con ácido sulfúrico. También la reacción de yoduro de metilo con metilmercaptida de sodio conduce al sulfuro de dimetilo. El tioéter resulta también en cantidades más o menos grandes en calidad de subproducto en la reacción de metanol con sulfuro de hidrógeno para formar metilmercaptano. Se puede gobernar también la reacción de metanol con sulfuro de hidrógeno (vease patente alemana 962.789) de manera que resulte sulfuro de dimetilo en calidad de producto principal, pero en este caso se obtienen cantidades considerables de metilmercaptano como subproducto, el cual debe ser separado por procedimientos complicados.

También se describió ya la reacción de éter dimetílico con sulfuro de hidrógeno para formar sulfuro de dimetilo en presencia de determinados catalizadores. Así, la memoria de patente alemana 1016261 enseña utilizar en esta reacción sulfuros de los metales del grupo VI en calidad de catalizadores, pero en este procedimiento se logra solo un rendimiento de 84%. Una elevación del rendimiento es solamente posible por devolución de los gases de escape y utilización de un exceso de éter.

En la memoria de patente canadiense 553.412 se describe un procedimiento para la preparación de sulfuro de dimetilo por reacción de éter dimetílico y sulfuro de hidrógeno en presencia de óxido de aluminio u óxido de torio o mezclas de ellos, en calidad de catalizador. Estos catalizadores contienen metales polivalentes que tienen -



una mayor afinidad para el oxígeno que para el azufre. -  
Eventualmente, pueden estar mezcladas con ellos también -  
diferentes sustancias inertes, tales como dióxido de sili-  
cio. Se designa como ventajoso un catalizador que se pre-  
para por calcinación y molienda de bauxita, a continuación  
5 se trata con lejía de sosa y se transforma de esta manera  
en aluminato de sodio. A partir de este se separa por pre-  
cipitación finalmente de nuevo el óxido de aluminio. Ade-  
más, se cita un catalizador que consiste en un gel de óxi-  
do de aluminio técnico activado con una adición de aproxi-  
10 madamente 5% de ácido silícico.

La reacción de éter dimetílico con sulfuro de -  
hidrógeno se realiza, según este procedimiento conocido,  
a temperaturas entre 320 y 450°C.

15 Con el fin de lograr buenos rendimientos, refe-  
ridos al sulfuro de hidrógeno empleado, se debe tomar en  
exceso el éter dimetílico, el cual debe ser separado nueva-  
mente a continuación del producto final. Con el fin de lo-  
20 gar una reacción lo más cuantitativa que sea posible tam-  
bién del éter dimetílico empleado, es necesario separar -  
las sustancias de partida que no han reaccionado de los -  
gases que abandonan el espacio de reacción y devolverlas  
nuevamente a la cámara de reacción, lo cual es extraordi-  
nariamente complicado.

25 Al repasar el procedimiento se ha comprobado -  
que el rendimiento disminuye muy fuertemente al emplear-  
se temperaturas por debajo de 350°C. Para la reacción de  
éter dimetílico con sulfuro de hidrógeno para formar sul-  
furo de dimetilo, es sin embargo deseable realizar la reac-  
30 ción a temperaturas lo más bajas posible, ya que con tem-



peratura creciente aumenta la formación de gas de craqueo y de productos de descomposición similares. De modo enteramente independiente de que con ello se reduce el rendimiento, las sustancias que resultan de la descomposición  
5 . térmica también deben ser separadas en etapas de procedimiento adicionales. Además en la descomposición térmica - se forma también carbono elemental, el cual se deposita - sobre el catalizador en forma de carbón y reduce de esta manera la actividad y la duración del catalizador.

10                   Se ha encontrado ahora de modo sorprendente que se puede preparar sulfuro de dimetilo por reacción de éter dimetílico con sulfuro de hidrógeno en presencia de óxido de aluminio y dióxido de silicio de modo especialmente ven  
tajoso, si se lleva a cabo la reacción en presencia de un  
15                   óxido de aluminio activado mediante una capa de 0,2 a 10% en peso de ácido silícico.

                  Preferiblemente, se hacen reaccionar éter dime-  
tílico y sulfuro de hidrógeno en una proporción molar de  
1:1. La reacción tiene lugar de la mejor manera a una tem  
20                   peratura de 310 a 350°C. Se muestra muy favorable la uti-  
lización de óxido de aluminio que había sido activado me-  
diante una capa de 0,2 a 3% en peso de ácido silícico.

                  La preparación del catalizador que se emplea en  
el procedimiento según el invento puede llevarse a cabo -  
25                   de diferentes modos. Se mostró muy apropiado el siguiente  
camino. Oxido de aluminio purificado es tratado con una -  
solución acuosa de silicato de sodio (vidrio soluble). -  
Después se concentra por evaporación hasta sequedad. A -  
continuación se trata con ácido clorhídrico acuoso y se la  
30                   va con agua destilada hasta quedar neutro. El catalizador



es secado y puede emplearse en tal estado. También se puede tratar durante un cierto tiempo óxido de aluminio purificado húmedo, con tetracloruro de silicio que había sido diluído con hexano, y lavarlo a continuación con agua hasta quedar neutro. El ácido silícico precipita de esta manera sobre el óxido de aluminio. Después de separar por lavado con agua destilada hasta reacción neutra de las aguas de lavado, se seca. A continuación, el catalizador es apto para ser utilizado.

El óxido de aluminio empleado debe estar purificado y no debe contener ningún resto alcalino. Se muestra como especialmente conveniente utilizar dentro del marco del invento óxido de aluminio, que había sido activado mediante una capa de 0,2 a 5% en peso de ácido silícico. Evidentemente, se pueden aplicar también capas todavía mayores. Así, se mostraron utilizables también catalizadores con una capa de 10% en peso de ácido silícico.

Es importante que, después de precipitar el ácido silícico en forma de  $\text{SiO}_2$  sobre el óxido de aluminio, el catalizador sea lavado hasta quedar neutro y no esté presente ningún resto de ácidos tales como por ejemplo ácido clorhídrico.

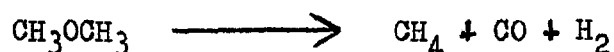
Después de secar, se puede someter al catalizador además a un tratamiento térmico a temperaturas de aproximadamente 300 a 400°C. Para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con el invento, el catalizador es introducido en un reactor apropiado, por ejemplo en un tubo colocado verticalmente. El espacio de reacción es calentado a una temperatura que se encuentra preferiblemente entre 310 y 350°C. Antes de penetrar en la zona de reacción,



los reaccionantes gaseosos son calentados previamente a una temperatura de aproximadamente 250 a 300°C. El sulfuro de hidrógeno y el éter dimetílico son añadidos dosificadamente al recipiente de reacción preferiblemente en -  
5 cantidades equimolares. Aunque la carga del catalizador, es decir la cantidad de éter dimetílico introducida por - ml de catalizador y por hora puede ser hecha variar dentro de límites relativamente amplios, se ha mostrado conveniente llevar a cabo la reacción con una carga de aproximada-  
10 mente 0,2 a 0,3 g de éter dimetílico por ml de catalizador y por hora.

En el procedimiento de acuerdo con el invento - se alcanza un grado de transformación prácticamente cuantitativo sin que sea necesario conducir los gases en cir-  
15 cuito cerrado a través de la zona de reacción. La selectividad es sobresaliente; de esta manera, utilizando un catalizador de óxido de aluminio con una capa de 2% en peso de SiO<sub>2</sub>, con una carga de 0,223 g de éter dimetílico por ml de catalizador y por hora, se obtiene en una pasada -  
20 97,8% de sulfuro de dimetilo.

La proporción de los subproductos es extraordinariamente pequeña y asciende solo a aproximadamente 2%. El tratamiento del producto de reacción se puede llevar a cabo de modo muy sencillo. Como se puede mantener la tem-  
25 peratura del reactor relativamente baja, a saber a aproximadamente 310 a 350°C se evita ampliamente una descomposición térmica, por ejemplo de acuerdo con la ecuación:



También está prácticamente excluida una deposición de carbono, que reduce la actividad del catalizador. Con ello -  
30



se favorece una larga duración del catalizador.

El invento es explicado a continuación con más detalle mediante ejemplos.

Ejemplo 1.- En la mitad de un tubo de vidrio de 560 mm de longitud con un diámetro de 35 mm se introducen 30 ml de un catalizador que consiste en óxido de aluminio neutro (tipo SL 11 - 4 de la firma Giulini, Ludwigshafen Rhein), sobre el cual se encuentra una capa de 2% en peso de  $\text{SiO}_2$ . A una temperatura de  $320^\circ\text{C}$  se conducen 6,69 g de éter dimetílico y 4,86 g de sulfuro de hidrógeno por hora sobre el catalizador. El grado de transformación es de 99,5%; de esto 97,8% es sulfuro de dimetilo, 2% es metilmercaptano y 0,2% es metanol.

Ejemplo 2.- Bajo condiciones de reacción por lo demás iguales a las del Ejemplo 1, se utiliza un catalizador de óxido de aluminio que lleva una capa de 5% en peso de  $\text{SiO}_2$ . El grado de transformación es de 98%. Las proporciones de sulfuro de dimetilo, metilmercaptano y metanol son de 98,0; 1,4 y 0,6%.

Si bajo condiciones de reacción por lo demás iguales se utiliza el catalizador de óxido de aluminio sin capa de  $\text{SiO}_2$  tiene lugar solamente un grado de transformación de 73,1%; la mezcla de reacción consiste entonces en 69,8% de sulfuro de dimetilo, 26,3% de metilmercaptano y 3,8% de metanol.

En caso de emplear óxido de aluminio con 2% de  $\text{SiO}_2$  en distribución homogénea, el grado de transformación es de 50,7%, el sulfuro de dimetilo está presente en 69,4%, el metilmercaptano en 23,3%, y el metanol en 7,5% de la mezcla de reacción.



La presente solicitud, que corresponde a la pre-  
sentada en República Federal Alemana, el 10 de Agosto de  
1968, bajo el Nº. 17 93 173.6, se acoge a los beneficios  
del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad In-  
dustrial.

5

#### REIVINDICACIONES

10

Los puntos de invención propia y nueva, que se  
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Paten-  
te de Invención en España, por VEINTE años, son los si-  
guientes:

15

1.- Procedimiento para la preparación de sulfu-  
ro de dimetilo por reacción de éter dimetílico con sulfu-  
ro de hidrógeno en presencia de óxido de aluminio y dióxi-  
do de silicio, caracterizado porque se lleva a cabo la -  
reacción en presencia de un óxido de aluminio activado me-  
diante una capa de 0,2 a 10%, preferiblemente 0,2 a 3% en  
peso de ácido silícico.

20

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-  
racterizado porque se hacen reaccionar éter dimetílico y  
sulfuro de hidrógeno en una proporción molar de 1:1.

25

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1  
y 2, caracterizado porque se lleva a cabo la reacción a -  
temperaturas de 310 a 350°C.

30

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1  
a 3, caracterizado porque por cada ml de catalizador y -



por cada hora se hacen reaccionar 0,2 a 0,3 g de éter dimetílico.

5.- Procedimiento para la preparación de sulfuro de dimetilo.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 3 SEP. 1968

P.A.

*[Handwritten signature]*