

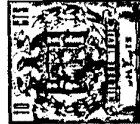
SECCION TECNICA  
SOCIETAT S.A. S. R. L. P. C.  
Cl. CO7  
C

P. 42.441.-

Betr.Pos.  
GW 1424

370368

**Memoria descriptiva**



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

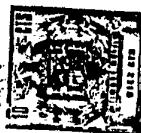
a nombre de GLANZSTOFF AG.

entidad / ~~de nacionalidad~~ alemana

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

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

27.8.69



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  
5 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 el caso de la reacción de metanol con sulfuro de hidrógeno para formar metilmercaptano. Se puede gobernar también la reacción de metanol con sulfuro de hidrógeno (véase  
10 patente alemana 962.789), de manera que resulte sulfuro de dimetilo como producto principal, pero en este caso se obtienen cantidades considerables de metilmercaptano en calidad de subproducto, el cual debe ser separado por complicados procedimientos.  
15

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 1.016.261 enseña utilizar en esta  
20 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.

25 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  
30



mayor afinidad para el oxígeno que para el azufre. Eventualmente pueden estar mezcladas con ellos también diferentes sustancias inertes, tales como dióxido de silicio. Se designan como ventajoso un catalizador que se prepara por calcinación y molienda de bauxita, a continuación se trata con lejía de sosa y se transforma de esta manera en aluminato de sodio. A partir de este se separa por precipitación finalmente de nuevo el óxido de aluminio. Además, se cita un catalizador que consiste en un gel de óxido de aluminio técnico activado con una adición de aproximadamente 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.

Con el fin de lograr buenos rendimientos, referidos al sulfuro de hidrógeno empleado, se debe tomar el éter dimetílico en exceso, el cual a continuación debe ser separado nuevamente del producto final. Con el fin de lograr una reacción lo más cuantitativa que sea posible también 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 extraordinariamente complicado.

Al repasar el procedimiento se ha comprobado que el rendimiento disminuye muy fuertemente al emplearse temperaturas por debajo de 350°C. Sin embargo, para la reacción de éter dimetílico con sulfuro de hidrógeno para formar sulfuro de dimetilo, es deseable realizar la reacción a temperaturas lo más bajas posible, ya que con temperatura



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, se deben separar también las sustancias resultantes de la descomposición térmica 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 metanol con sulfuro de hidrógeno en presencia de óxido de aluminio y dióxido de silicio de modo especialmente ventajoso, si se lleva a cabo la reacción en presencia de un óxido de aluminio activado mediante una capa de 0,2 a 10% en peso de ácido silícico.

15           Preferiblemente, se hacen reaccionar metanol y sulfuro de hidrógeno en una proporción molar de 1:1. La reacción tiene lugar de la mejor manera a una temperatura de 330 a 380°C. Se muestra muy favorable la utilización de óxido de aluminio, el cual había sido activado mediante una capa de 0,2 a 3% en peso de ácido silícico.

20           La preparación del catalizador que se emplea en el procedimiento de acuerdo con el invento, puede llevarse a cabo de diferentes modos. Se mostró muy apropiado el siguiente camino. Óxido 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 lava con agua destilada hasta quedar neutro. El catalizador es



secado y puede emplearse en este estado. También se puede tratar durante un cierto tiempo óxido de aluminio purificado húmedo, con tetracloruro de silicio que había sido diluido 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.

10 El óxido de aluminio empleado debe ser 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 con 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 15 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 20 ningún resto de ácidos tales como por ejemplo ácido clorhídrico.

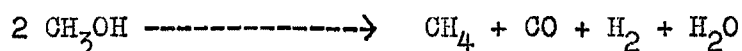
Después de secar, se puede someter al catalizador además a un tratamiento térmico a temperaturas de aproximadamente 25 300-400°C. Para llevar a cabo el procedimiento del invento, el catalizador es introducido en un reactor apropiado, por ejemplo en un tubo colocado verticalmente. El espacio de reacción es calentado a una temperatura que se encuentra preferiblemente entre 330 y 380°C. Antes de entrar en la zona de reacción, los reaccionantes gaseosos 30



son calentados previamente a una temperatura de aproximadamente 280 a 330°C. El sulfuro de hidrógeno y el metanol son añadidos dosificadamente al recipiente de reacción preferiblemente en cantidades equimolares. Aunque la carga del catalizador, es decir la cantidad de metanol 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 aproximadamente 0,25 a 0,5 g de metanol 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 circuito cerrado a través de la zona de reacción. La selectividad es sobresaliente; así, utilizando un catalizador de óxido de aluminio con una capa de 2% en peso de SiO<sub>2</sub> con una carga de 0,304 g de metanol por ml de catalizador y por hora se obtiene en una pasada 96,9% de sulfuro de dimetilo.

La proporción de los subproductos es extraordinariamente pequeña y asciende solo a aproximadamente 3%. El tratamiento del producto de reacción se puede llevar a cabo de manera muy sencilla. Como se puede mantener la temperatura del reactor relativamente baja, a saber entre aproximadamente 330 y 380°C, se evita ampliamente una descomposición térmica, por ejemplo según la ecuación.



También está excluida prácticamente una deposición de



carbono, que reduce la actividad del catalizador. Con ello se favorece una larga duración del catalizador.

El invento es explicado con más detalle a continuación mediante un ejemplo.

5            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 SiO<sub>2</sub>. A una temperatura de 360°C se hacen pasar sobre el catalizador 9,12 g de metanol y 4,86 g de sulfuro de hidrógeno por hora. El grado de transformación es de 100%, de lo que 96,9% es sulfuro de dimetilo, 2,8% es metilmercaptano y 0,3% es éter dimetílico.

10            Esta solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana el 10 de Agosto de 1968, bajo el número P 17 93 174.7, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

- REIVINDICACIONES -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

28.8.69

- 7 -



19.- Procedimiento para la preparación de sulfuro de dimetilo por reacción de metanol con sulfuro de hidrógeno en presencia de óxido de aluminio y dióxido de silicio, caracterizado porque se lleva a cabo la reacción en presencia de un óxido de aluminio activado mediante una capa de 0,2 a 10%, preferiblemente de 0,2 a 3%, en peso de ácido silícico.

20.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hacen reaccionar metanol y sulfuro de hidrógeno en una proporción molar de 1:1.

30.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se lleva a cabo la reacción a temperaturas de 330 a 380°C.

40.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque por cada ml de catalizador y por cada hora se hacen reaccionar 0,25 a 0,5 g de metanol.

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

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

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

Madrid, 12 SEP

P.A.

For [illegible]  
[Handwritten signature]