

417000

417860



P.- 55.087

K 63 SPA

F.c.7-7-75

Int. Cl. C07c

Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.

entidad holandesa

con domicilio en Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CETONAS"

(Clase Internacional C07c)

18.9.73

- 1 -

417860



La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de cetonas que pueden usarse con ventaja como disolventes.

5 Como es sabido, pueden usarse como disolventes cetonas que tienen de 3 a 9 átomos de carbono por molécula, por ejemplo para productos de pintura a base de nitrocelulosa y resina vinílica y para éteres y ésteres de celulosa. Dado que estas cetonas inferiores se evaporan en un grado considerable cuando se encuentran presentes en productos
10 que se usan en contacto con la atmósfera exterior, es de interés general conocer el impacto de tales cetonas evaporadas sobre la contaminación del aire. Es sabido que las cetonas no ramificadas conducen en menor proporción a la formación de niebla fotoquímica que las cetonas ramifica-
15 das ("Niebla fotoquímica : Una estimación de la reactividad de cetonas", por Arthur Levey, Salo E. Miller y Francis Scofield; reunión 158ª en Nueva York de la American Chemical Society, División de recubrimientos orgánicos y química de plásticos, Septiembre de 1969, Vol. 29, Nº 2, páginas 427-440).
20 Así pues, desde el punto de vista de la contaminación del aire, se prefieren como disolventes las cetonas no ramificadas, tales como la acetona, 2-butanona, 2-pentanona, 3-pentanona, 2-hexanona, 3-hexanona, 2-heptanona y 3-heptanona, a las cetonas ramificadas. El procedimiento conforme a
25 la presente invención puede usarse con ventaja para la pre-

18.9.73

417860



paración de cetonas no ramificadas, no habiendo isomerización del esqueleto carbonado.

5 Conforme a la presente invención, pueden prepararse cetonas haciendo reaccionar un mercaptano primario, esto es, un mercaptano que tiene un grupo $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SH}$ unido a un átomo de carbono y/o un mercaptano secundario, con agua en presencia de un catalizador sulfurado soportado que contiene uno o más metales del Grupo V B y VI B de la Tabla Periódica y/o de manganeso y -como activador- de
10 un elemento del Grupo VIII de la Tabla Periódica.

El procedimiento conforme a la invención es especialmente adecuado para la producción de cetonas cuando se parte de compuestos insaturados bajo condiciones tales que se forma in situ un mercaptano como se ha definido anteriormente en esta Memoria, por ejemplo, poniendo en contacto el
15 compuesto insaturado que ha de ser convertido, con sulfuro de hidrógeno u otra fuente de azufre, en presencia de un catalizador sulfurado soportado, según se ha indicado anteriormente.

20 Se conoce, según la Memoria Descriptiva de la Patente de EE.UU. 2.635.119, que pueden prepararse cetonas mediante reacción de alquenos con agua en presencia de un catalizador soportado que contiene un sulfuro de molibdeno o de wolframio, así como también un metal del grupo del hierro. El procedimiento conforme a la presente invención, sin
25

417860



embargo, en lo que se refiere a alquenos como materiales de partida, se distinguen de este procedimiento conocido en que la mezcla de partida contiene también un compuesto sulfurado, preferiblemente sulfuro de hidrógeno, que mejora la actividad del catalizador así como también la selectividad para cetonas y asimismo mejora el tiempo de duración del catalizador.

En el procedimiento conforme a la presente invención los grupos

$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SH}$ y $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{-C-} \\ | \\ \text{SH} \end{array}$, que se encuentran presentes inicialmente o que han sido formados in situ, se convierten respectivamente en los grupos $\begin{array}{c} \text{-C-CH}_3 \\ || \\ \text{O} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{-C-} \\ || \\ \text{O} \end{array}$ formándose en ambos

casos sulfuro de hidrógeno e hidrógeno.

Los grupos $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SH}$ y $\begin{array}{c} | \\ \text{H-C-SH} \\ | \end{array}$ pueden estar unidos a un grupo (ciclo)alifático, aromático o heterocíclico; no está excluida la presencia de sustituyentes en cualquiera de estos cuatro grupos. Los grupos alifáticos pueden ser ramificados o sin ramificar. Se da preferencia al uso de grupos no ramificados, ya que en tal caso se producen cetonas no ramificadas que conducen en menor proporción a la formación de niebla fotoquímica.

La Tabla A proporciona un resumen de cierto número

417860



5 ro de mercaptanos que pueden usarse como materiales de partida y de cetonas que pueden formarse a partir de estos mercaptanos. No queda excluida la posibilidad de que pueda formarse una mezcla de cetonas de un mercaptano de partida en contacto con un catalizador sulfurado soportado. Así pues, es posible, por ejemplo, preparar una mezcla de 2-hexanona y 3-hexanona a partir de 2-hexanotiol.

18.9.73

417860



TABLA A

Mercaptano primario	Cetona	Mercaptano secundario	Cetona
1-propanotiol	Acetona	2-propanotiol	Acetona
1-butanotiol	2-butanona	2-butanotiol	2-butanona
1-pentanotiol	2-pentanona	2-pentanotiol	2-pentanona
1-hexanotiol	2-hexanona	3-pentanotiol	3-pentanona
1-heptanotiol	2-heptanona	2-hexanotiol	2-hexanona
4-metil-1-pentanotiol	4-metil-2-pentanona	3-hexanotiol	3-hexanona
3-metil-1-butanotiol	3-metil-2-butanona	3-heptanotiol	3-heptanona
5,5-dimetil-1-hexanotiol	5,5-dimetil-2-hexanona	4-metil-2-pentanotiol	4-metil-2-pentanona
2-ciclohexiletanotiol	ciclohexilmetilcetona	2-metil-5-heptanotiol	2-metil-5-heptanona
2-feniletanotiol	acetofenona	ciclopentanotiol	ciclopentanona

417860



5 Se ha encontrado que, en general, los sec.mercap-
tanos muestran una conversión más elevada y una mayor se-
lectividad hacia cetonas que los mercaptanos primarios bajo
condiciones de reacción equivalentes. La expresión selec-
tividad hacia un compuesto particular, tal y como se usa con
referencia a la presente invención, ha de entenderse que
significa el tanto por ciento de la cantidad de compuesto
orgánico de partida convertido, que ha sido transformado
en el compuesto particular. Si para la preparación de una
10 cetona que tenga el grupo $\begin{matrix} -C-CH_3 \\ || \\ O \end{matrix}$ la elección es entre un

mercaptano secundario o primario como material de partida,
se prefiere, por consiguiente, el sec.mercaptano. Se han
conseguido resultados excelentes con los sec.mercaptanos
15 2-butanotiol y 3-hexanotiol. También es posible partir de
mezclas de dos o más mercaptanos, o de mezclas que contie-
nen uno o más mercaptanos y uno o más compuestos insatura-
dos.

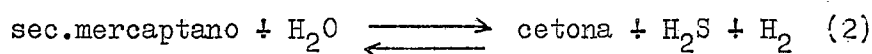
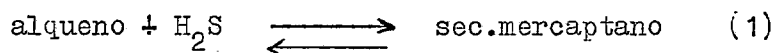
20 El procedimiento conforme a la invención se lle-
va a cabo preferiblemente utilizando un mercaptano que ha
sido formado in situ, por ejemplo utilizando una mezcla de
partida que contiene un alqueno, sulfuro de hidrógeno y
agua. Dado que los catalizadores sulfurados soportados que
han de usarse en el procedimiento tienen también un efecto
25 catalítico sobre la adición de compuestos sulfurados, tales

417860

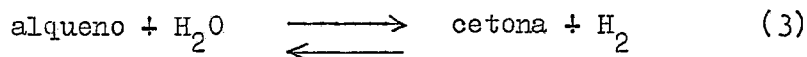


5 como el sulfuro de hidrógeno, sobre alquenos con formación de sec.mercaptanos así como también sobre la descomposición de sulfuros de alcohilo en tioles y alquenos, la formación de cetonas tendrá lugar en dos etapas. En la primera etapa se forman mercaptanos desde el material de partida, que reaccionan en la segunda etapa con agua formando una cetona, sulfuro de hidrógeno e hidrógeno. Estas dos etapas y la ecuación global para la preparación de cetonas a partir de alquenos, sulfuro de hidrógeno y agua, están representadas mediante las reacciones de equilibrio siguientes:

10



15



20

Una característica interesante de esta realización es que pueden usarse alquenos que son accesibles con mayor facilidad que los mercaptanos.

25

Como se presenta en el esquema de reacción anterior, la formación de cetonas conforme a la presente invención tiene lugar mediante una reacción de equilibrio. Se apreciará que las condiciones que favorecen la eliminación de hidrógeno de la mezcla de reacción pueden afectar también

417860



a la actividad hacia la formación de cetonas.

La reacción del hidrógeno formado con el alqueno de partida puede representar una reacción secundaria indeseable cuando este material de partida es escaso o costoso, ya que cada mol de hidrógeno que reacciona elimina un mol de alqueno. Así pues es obvio que cualquier procedimiento que conduzca a la eliminación del hidrógeno producido simultáneamente con la cetona, tiene un efecto beneficioso sobre la selectividad hacia productos de cetonas. Además, la eliminación de hidrógeno se mejorará a presiones más elevadas.

Una posibilidad de eliminación de algo o la totalidad del hidrógeno consiste en interponer con la mezcla de reacción iso-alqueno(s) que no pueden formar cetonas pero que son capaces de reacción con hidrógeno. Un ejemplo de este tipo de compuestos podría ser el isobuteno. Otra posibilidad sería usar un terc.butil-mercaptano o un sulfuro de di-terc.butilo, que podrían descomponerse, al menos parcialmente, bajo las condiciones de reacción formando isobuteno y sulfuro de hidrógeno y funcionando de este modo como aceptador de hidrógeno y donador de sulfuro de hidrógeno.

Es posible partir de alquenos y/o cicloalquenos, teniendo ambos 3 átomos de carbono por lo menos, por molécula. Los alquenos pueden ser no ramificados o ramificados y pueden contener o no contener sustituyentes tales como

417860



grupos (ciclo)alcoholo, aromáticos o heterocíclicos. Para la preparación de cetonas sin ramificar es muy conveniente partir de los correspondientes alquenos no ramificados debido a que no existirá isomerización del esqueleto carbonado bajo las condiciones de reacción. Sin embargo, cuando la molécula de alqueno está en contacto con el catalizador, se ha encontrado que tiene lugar una emigración del doble enlace existente en el alqueno, dando como resultado la formación de dos o más cetonas. Por ejemplo, el 1-hexeno se convierte bajo las condiciones de la reacción en una mezcla de 2-hexanona y 3-hexanona. Son ejemplos de alquenos que pueden ser usados adecuadamente como material de partida propeno, 1-buteno, 2-buteno, 1-pentano, 2-pentano, 2-metil-2-buteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 3-metil-1-penteno, 3-metil-2-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 2-hepteno, 1-octeno, 2-octeno, 3-etil-2-hexeno, 2-metil-5-hepteno, 5,5-dimetil-1-hexeno, 1-noneno, 2-noneno, 1-deceno, 2,7-dimetil-2-octeno, 2-metil-5-etil-5-hexeno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno, ciclohexeno, ciclohexiletieno, alil-benceno, 1-fenil-1-propeno, 3-fenil-1-hexeno, 4-*o*-tolil-1-buteno y 1,6-difenil-5-hexeno. Se han conseguido resultados excelentes con propeno, 1-buteno, 2-buteno y 1-hexeno.

Es posible partir de uno o más alquenos, posiblemente diluidos con uno o más alcanos. Como materiales de

417860



partida preferidos pueden citarse mezclas disponibles
en la industria química, por ejemplo mezclas disponibles
en las refinerías de petróleo que constan principalmente
de alcanos y alquenos, teniendo ambos cuatro átomos de car-
5 bono por molécula. Se prefieren estas mezclas ya que el bu-
tano, isobutano e isobuteno presente en las últimas mezclas
no son perjudiciales para la conversión del buteno y la se-
lectividad para cetonas. De este modo, en contraste con los
procedimientos conocidos para la preparación de 2-butanona
10 (por ejemplo hidratación de 2-buteno a 2-butanol en presen-
cia de ácido sulfúrico, seguida de deshidrogenación de 2-bu-
tanol a 2-butanona), no hay necesidad de eliminar el isobu-
teno del material de partida. Además, como ya se ha indica-
do anteriormente en esta Memoria, el isobuteno presente en
15 una mezcla de alquenos comercial, a la que se ha aludido an-
teriormente, puede incluso mostrar un efecto favorable so-
bre la selectividad hacia cetonas ya que el hidrógeno, pro-
ducido simultáneamente en el procedimiento conforme a la in-
vención, puede eliminarse en forma de isobutano. Así pues,
20 cuando se utiliza una mezcla BB, que significa una mezcla que
comprende butano, los butanos e isobuteno, el efecto neto so-
bre la composición de tal mezcla, además de una pérdida de
butenos debida a la formación de 2-butanona, puede ser una
disminución en el contenido de isobuteno con la formación
25 simultánea de iso-butano, haciendo que la mezcla BB se en-

18.9.73

417860



riquezca en material parafínico a costa del material alquénico. Si se desea, pueden añadirse también uno o más mercaptanos o materiales que forman mercaptanos bajo las condiciones de reacción, a una mezcla de partida en que los mercaptanos puedan formarse in situ; estos mercaptanos añadidos se convierten parcialmente en cetonas y parcialmente en alquenos al ponerse en contacto con el catalizador, conforme a la etapa (1) del esquema de reacción anteriormente indicado.

Los catalizadores que han de usarse en el procedimiento conforme a la presente invención comprenden uno o más compuestos sulfurados de vanadio, niobio, tántalo, cromo, molibdeno, wolframio y manganeso. La expresión "sulfurado" tal y como se usa en esta Memoria Descriptiva incluye sulfuros metálicos así como también compuestos que tienen proporciones de metal/azufre que quedan fuera de la proporción o proporciones estequiométricas, según el grado de sulfuración que haya sido obtenido cuando se parte de un compuesto que ha de sulfurarse, tal como un óxido de un metal como se ha definido anteriormente. Los catalizadores preferidos son aquéllos que contienen un sulfuro de uno o más de los metales anteriormente definidos; son especialmente preferidos los sulfuros de molibdeno y/o wolframio. Los catalizadores contienen también uno o más compuestos sulfurados de hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio,

417860



osmio, iridio y/o platino como activadores. Los activadores preferidos son compuestos sulfurados de un elemento del grupo del hierro, de paladio, rodio y de iridio; en especial los sulfuros de los metales justamente citados son muy adecuados debido a que dichos sulfuros exhiben una actividad relativamente elevada. A la vista de su costo relativamente bajo, se prefiere en particular un sulfuro de un elemento del grupo del hierro.

Los ejemplos de catalizadores preferidos comprenden combinaciones de sulfuros de cobalto-molibdeno, rodio-molibdeno, níquel-wolframio, níquel-molibdeno, hierro-molibdeno, iridio-molibdeno y hierro-wolframio. Se han conseguido resultados excelentes con una combinación a base de cobalto-molibdeno.

Son ejemplos de soportes de catalizadores que pueden usarse en el procedimiento conforme a la presente invención, óxidos tales como alúmina (alfa, gamma, eta, así como también theta), sílice, óxido de titanio, óxido de zirconio, óxido de boro, óxido de magnesio, óxido de torio o composiciones de los mismos, tales como alúmina-óxido de magnesio, sílice-óxido de torio, sílice-óxido de magnesio o sílice-óxido de zirconio, y materiales inertes tales como bauxita, kieselguhr, sulfato de bario, pómez, carbón activado y tamices moleculares. Se prefieren las gamma, eta y theta-alúminas debido a que estos óxidos exhiben una selectividad

417860



relativamente elevada hacia cetonas y el catalizador so-
portado sobre ellas muestra una vida larga. Ya que estos
óxidos pueden ser preparados con un área superficial gran-
de, el catalizador que ha de usarse puede dispersarse bien
5 sobre ellos. Es muy deseable que el soporte del cataliza-
dor permanezca intacto durante la reacción. En el uso nor-
mal la actividad de un catalizador sólido, habitualmente
tiende a disminuir en un grado mayor o menor; la actividad
puede descender a un nivel tan bajo tal que el catalizador
10 agotado ha de ser reemplazado por una cantidad de nueva apor-
tación o ha de ser regenerado. La expresión "vida" como se
usa en esta Memoria Descriptiva significa el periodo de tiem-
po comprendido entre la puesta en uso de un catalizador nue-
vo y la retirada de uso de un catalizador agotado, tanto pa-
15 ra reemplazarle por un catalizador de nueva aportación como
para regenerarle.

Los soportes que han de usarse en el procedimiento
conforme a la invención pueden contener otros materiales que
son estables bajo las condiciones de reacción. Así pues, la
20 alúmina puede contener por ejemplo sílice, sulfatos, compues-
tos de metal alcalino o de metal alcalino térreo. Por ejem-
plo, pueden usarse composiciones de alúmina y óxido de mag-
nesio, tales como espinela, ya que tales composiciones poseen
una buena estabilidad al vapor de agua, lo que es sumamente
25 importante en lo que respecta a la vida del catalizador. Pue-

417860



de usarse alúmina sintética o natural. La alúmina sintética puede prepararse de cualquier manera deseada, por ejemplo por precipitación de un gel de hidróxido de aluminio a partir de una solución de una sal de aluminio con ayuda de un reactivo alcalino adecuado, por ejemplo, una solución acuosa de amoníaco, seguida por separación y desecación del gel y calcinación del gel desecado.

Pueden usarse soportes que tengan cualquier área superficial deseada, pero se prefieren los soportes que tienen áreas superficiales superiores a $25 \text{ m}^2/\text{g}$ y en particular superiores a $100 \text{ m}^2/\text{g}$, ya que éstas proporcionan actividades relativamente elevadas en la formación de cetonas. El área superficial puede ser determinada mediante el método BET, como se explica por Paul H. Emmet en el Capítulo 2 de "Catálisis", Volumen I (Reinhold Publishing Corporation, Nueva York, 1954).

El procedimiento presente puede llevarse a cabo a lo largo de un intervalo amplio de temperaturas, por ejemplo, entre 150 y 350°C ; es posible, sin embargo, usar temperaturas inferiores a 150°C y superiores a 350°C .

Cuando se parte de un mercaptano la separación de sulfuro de hidrógeno con formación de un alqueno puede ser considerada como una reacción secundaria en el procedimiento presente. Cuanto más elevada es la temperatura más pronunciada será esta reacción secundaria. Dado que por regla



417860

5 general la conversión de mercaptanos disminuye al disminuir la temperatura y aumenta la selectividad hacia las cetonas, principalmente como resultado de la reducida formación de alquenos, es sencillamente una materia de experimentación
10 establecer la temperatura más interesante en cada caso particular. La temperatura más interesante está comprendida habitualmente entre 175 y 250°C. Ya que tanto la reacción principal como la reacción secundaria tienen lugar con formación de sulfuro de hidrógeno, el catalizador no sufre pérdida de azufre durante la operación y por consiguiente no hay
15 necesidad de añadir un compuesto de azufre tal como el sulfuro de hidrógeno, a la mezcla de partida. Sin embargo, no hay inconveniente en partir de mezclas que contienen azufre.

15 Otras condiciones de operación no críticas, cuando se parte de un mercaptano que puede variar dentro e incluso encontrarse fuera de los límites extensos mencionados seguidamente, son : la presión, la velocidad espacial horaria de la mezcla de partida, la proporción molar agua/mercaptano en la mezcla de partida, el tamaño de las partículas de
20 catalizador y las cantidades, basadas en el soporte, en que los componentes del catalizador se encuentran presentes sobre el soporte.

25 Ya que la conversión del mercaptano aumenta al disminuir la presión, se prefiere, por esta razón, una presión relativamente baja, por ejemplo comprendida entre 0,98 y 19,6

417860



atmósferas absolutas y en particular entre 0,98 y 9,8 atmósferas absolutas. Sin embargo, dado que la presencia adicional de un compuesto iso-alquénico, como se ha indicado anteriormente en esta Memoria, cuyo compuesto no es capaz de formar una cetona, puede servir de ayuda para separar hidrógeno de la mezcla de reacción, usar algo de presión superior a la atmosférica. La velocidad espacial horaria de las mezclas gaseosas de partida está comprendida por ejemplo entre 100 y 20.000 NL de mezcla gaseosa por kg de catalizador por hora. En vista del efecto beneficioso sobre la conversión de mercaptano, la proporción molar agua/mercaptano es preferiblemente superior a 1, por ejemplo comprendida entre 1 y 50. La proporción molar más interesante estará comprendida habitualmente entre 5 y 25.

De nuevo debe establecerse que la presencia en la mezcla de reacción de una especie que elimine hidrógeno, podría permitir una proporción de agua/mercaptano más pequeña de lo que puede ser deseable con respecto al procedimiento de trabajo en el que ha de ser eliminada el agua. El catalizador puede usarse por ejemplo en forma de escamas, esférulas, anillos, gránulos o piezas extruídas con una sección transversal de 1-5 mm, o de polvos, cuyas partículas tienen un tamaño de grano de sección transversal mayor \pm 1,3-0,5 mm, sección transversal mayor 0,595-0,177 mm o sección transversal mayor 0,15-0,04 mm. Es posible utilizar ta-

417860



maños que caigan fuera de estos intervalos. El catalizador puede contener por ejemplo de 1 a 20% en peso de uno o más metales sulfurados de los Grupos Vb y VIb, preferiblemente 1-10% en peso de uno o más sulfuros de los metales recién mencionados. Puede usarse adecuadamente de 1 a 10% en peso de uno o más metales sulfurados del Grupo VIII, calculados como metal sobre el soporte, como activadores, prefiriéndose cantidades comprendidas entre 2 y 7% en peso.

El procedimiento presente puede llevarse a cabo en fase gaseosa, parcialmente en fase gaseosa y parcialmente en fase líquida, o completamente en fase líquida. El procedimiento puede ser llevado a cabo por tandas o en forma continua, con lechos catalíticos fijos, catalizadores suspendidos, lechos catalíticos fluidizados, en un reactor agitado o con el uso de cualquier otra técnica de contacto. Se prefiere la operación continua utilizando un lecho catalítico fijo.

El compuesto o compuestos a convertir pueden contener o no un diluyente inerte, por ejemplo nitrógeno, dióxido de carbono, metano o un gas noble. Las mezclas líquidas de partida pueden contener como diluyente por ejemplo uno o más alcanos que tienen por ejemplo de 7 a 12 átomos de carbono por molécula.

Cuando se parte de un alqueno o de una mezcla de alquenos que pueden contener también compuestos que son iner-

417860



tes bajo las condiciones de reacción, es claro que la mezcla de reacción contiene también uno o más compuestos sulfurados al objeto de convertir el alqueno o alquenos que han de reaccionar, en el correspondiente mercaptano(s). Los compuestos de azufre adecuados que pueden usarse en el procedimiento conforme a la invención son sulfuro de hidrógeno, mercaptanos, sulfuros de dialcoholo, disulfuros de dialcoholo, disulfuro de carbono y azufre elemental. Se prefiere el uso de sulfuro de hidrógeno. Además de ser un participante en la reacción el compuesto sulfurado que se usa puede ser útil también para mantener el catalizador en el nivel de azufre deseado.

La cetona que se produce mediante la formación in situ de un mercaptano es conforme con el hecho de que a temperatura relativamente baja, por ejemplo 150-200°C, la selectividad para sec.mercaptano formado mediante la reacción (1) es relativamente alta, mientras que a temperatura relativamente alta, por ejemplo entre 250 y 350°C, la selectividad para sec.mercaptano es relativamente baja y que para la cetona formada mediante la reacción (2) es relativamente alta. La selectividad para alcohol secundario, por ejemplo 2-butanol, es baja o muy baja a temperaturas relativamente altas así como también a temperaturas relativamente bajas, lo que quiere decir que los isoalcanos pueden ser hidrogenados en vez de hidratados bajo las condiciones de reacción. Por esta razón se prefiere el intervalo de temperatura comprendi-

417860



do entre 250 y 350°C si los materiales de partida usados son agua, un alqueno y un compuesto sulfurado tal como el sulfuro de hidrógeno. A la vista del hecho de que la reacción que parte de mercaptano y agua conduce a un aumento en el número de moléculas en el reactor, es preferible trabajar a presiones relativamente bajas, por ejemplo entre 1,96 y 9,8 atmósferas absolutas. Sin embargo, cuando se parte de alquenos y agua la reacción no lleva consigo un aumento del número de moléculas en la reacción y por tanto puede ser preferible trabajar a presiones más altas a la vista del efecto ventajoso sobre el grado de reacción. En general, pueden aplicarse adecuadamente presiones de 4,9 atmósferas por lo menos.

En vista del efecto favorable sobre la conversión de alquenos, la proporción molar agua/alqueno es de preferencia superior a 1; esta proporción molar puede estar comprendida, por ejemplo, entre 1 y 50 o incluso excedida esta proporción, y como regla general podrá estar comprendida entre 5 y 25. No obstante, lo mismo que se ha dicho acerca de la influencia de un aceptador de hidrógeno con respecto a la presión y la proporción molar de los reactivos empleados cuando se parte de una alimentación que contiene mercaptano, se mantiene válido para esta realización de la invención.

La proporción molar en que se usa el compuesto sulfurado con relación al alqueno puede variar dentro de lí-

417860



mites amplios. La cantidad mínima de, por ejemplo, sulfuro de hidrógeno es aquella que todavía es capaz de ejercer un efecto beneficioso. Esta proporción molar de sulfuro de hidrógeno/alqueno puede variar, por ejemplo, desde 0,00001 a 10, pero no se excluyen proporciones molares inferiores a 0,00001 y superiores a 10. Se han conseguido resultados excelentes con proporciones molares de sulfuro de hidrógeno/alqueno comprendidas entre 0,1 y 1,0.

Es aconsejable mantener la mezcla de reacción libre o sustancialmente libre de oxígeno elemental, ya que el oxígeno elemental favorece la formación de productos no deseados. Por esta razón el agua destinada a la preparación de cetonas está preferiblemente exenta o sustancialmente exenta de oxígeno disuelto.

La cetona o cetonas que resultan pueden aislarse del producto de reacción de cualquier manera deseada. Por ejemplo, en la preparación de 2-butanona partiendo de 2-butanotiol conforme a la presente invención, la separación de 2-butanotiol y 2-butanona se facilita porque el 2-butanotiol, la 2-butanona y el agua forman un aceótropo ternario, que a la presión atmosférica hierve a unos 71°C. Después de separar una fase gaseosa (que contiene sulfuro de hidrógeno, hidrógeno y butenos), este aceótropo ternario puede separarse por destilación de la mezcla de reacción -teniendo cuidado a ser posible de asegurar que permanece detrás una cantidad

417860



sustancial de 2-butanona- y el aceótropo destilado si se desea, puede ponerse en contacto de nuevo con el catalizador con objeto de convertir el 2-butanotiol presente en el aceótropo en 2-butanona. El alqueno formado en esta reacción puede usarse para cualquier fin deseado; puede ser convertido con ventaja, con sulfuro de hidrógeno, en mercaptano, a ser posible en un reactor separado, cuyo mercaptano puede ser usado como material de partida para la preparación de cetonas conforme a la presente invención.

Otra realización de la presente invención comprende un procedimiento que se lleva a cabo en dos etapas, cada una de ellas en un reactor separado. En la primera etapa para la preparación de cetonas el alqueno se convierte a presión relativamente elevada con un compuesto sulfurado tal como el sulfuro de hidrógeno, en sec.mercaptano, y en la segunda etapa el sec.mercaptano obtenido se convierte a presión relativamente baja, con agua, en cetona, sulfuro de hidrógeno e hidrógeno del modo descrito con anterioridad. Esta realización lleva consigo el tratamiento, después de la primera etapa, de cantidades relativamente grandes de mercaptanos, como contraste con la realización en que se forman mercaptanos in situ, de modo que sólo se encuentran presentes en el reactor como producto intermedio y únicamente en cantidades indicios, si es que hay alguna, en la cetona que resulta. Se apreciará que cuando las cetonas se preparan en una

417860



operación única, posiblemente en presencia de un iso-al
queno u otro aceptador de hidrógeno, las condiciones ópti-
mas de presión, temperatura y proporciones molares de los
reactivos que toman parte, serán siempre un compromiso en-
5 tre estas diversas funciones.

El catalizador(es) usado en el procedimiento con-
forme a la invención puede prepararse de cualquier forma desea-
da. Los metales pueden aplicarse al soporte separada o si-
multáneamente. El metal puede aplicarse al soporte por ejem-
10 plo impregnando el soporte con una solución de un compuesto
del metal adecuado por ejemplo en agua o metanol. Otro méto-
do adecuado comprende una impregnación directa del soporte
con un compuesto de azufre descomponible tal como el tiowol
framato de amonio. El heptamolibdato de amonio, por ejemplo,
15 es un compuesto de molibdeno soluble en agua muy adecuado.
Después de la impregnación con el compuesto o compuestos me-
tálicos desecados, los soportes se secan, por ejemplo entre
110 y 130°C durante algunas horas con objeto de eliminar el
disolvente, después de lo cual se calienta durante algunas
20 horas, si se desea, a una temperatura comprendida entre 400
y 600°C, por ejemplo. Este calentamiento puede tener lugar
por ejemplo en una corriente de aire, nitrógeno, dióxido de
carbono o un gas inerte. El material resultante está en for-
ma de óxido y todavía debe ser sulfurado, por ejemplo con
25 sulfuro de hidrógeno, mercaptanos, disulfuros de dialcoholo,

417860



5 azufre elemental o disulfuro de carbono, al objeto de producir el catalizador. Para esta sulfuración pueden usarse temperaturas comprendidas por ejemplo entre 0 y 400°C y presiones superiores a la atmosférica, atmosférica o inferiores a la atmosférica. Puede emplearse para la sulfuración cualquier mezcla de partida que contenga material sulfurado, para ser empleada en el procedimiento conforme a la presente invención; por regla general la sulfuración se completa y el rendimiento de cetona se estabiliza en un cierto valor después de algunas horas.

10 La invención se aclara adicionalmente con referencia a Ejemplos. El agua usada en estos ejemplos no fue desaireada previamente.

EJEMPLO I

15 Se ensayaron cinco catalizadores por su actividad para la preparación de 2-butanona partiendo de 2-butanotiol. El catalizador 1 se encuentra disponible en el comercio bajo el nombre "Ketjen fine 124-1 $\frac{1}{2}$ E-HD" en forma de piezas extruídas con un diámetro de 1,5 mm y contiene 2,9% en peso de óxido de cobalto y 8,2% en peso de óxido de molibdeno, calculados como metal sobre el soporte. El soporte es alúmina con un área superficial de 292 m²/g y un volumen de poros de 0,48 ml/g y contiene 0,93% en peso de sílice (calculado como SiO₂), 0,46% en peso de sulfatos (calculados como SO₄), 0,082% en peso de compuestos de sodio (calculado como Na₂O) y 0,018%

417860



en peso de compuestos de hierro (calculado como hierro).

El volumen de poros se determina mediante el método BET para poros con un diámetro hasta aproximadamente 100 \AA y mediante el método de porosímetro de mercurio para poros superiores a 100 \AA aproximadamente (véase A. Wheeler en el Capítulo 2 de "Catalysis" (Reinhold Publishing Corporation, Nueva York, 1955)).

Los catalizadores 2, 3 y 5 estaban soportados sobre un soporte de gamma-alúmina muy pura con un área superficial de $226 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen de poros de $0,59 \text{ ml/g}$, que habían sido previamente calentados a 500°C durante 3 horas. El catalizador 2 se preparó mediante las etapas sucesivas de disolver 4,6 g de heptamolibdato amónico en agua, completar la solución resultante a 35 ml, impregnar 50 g de gamma-alúmina con estos 35 ml de solución, dejar en reposo la gamma-alúmina impregnada durante 15 minutos, secar a 120°C durante 3 horas, calentar en aire a 500°C durante 3 horas, disolver 10,1 g de nitrato de rodio en agua, completar la solución resultante a 35 ml, impregnar la gamma-alúmina que contiene molibdeno, que había sido enfriada mientras tanto a temperatura ambiente, con los últimos 35 ml de solución, dejar en reposo la gamma-alúmina impregnada durante 15 minutos, secar a 120°C durante 3 horas y calentar en aire a 500°C durante 3 horas. El catalizador 2 resultante, que todavía no había sido sulfurado, contenía 5% en peso de compuestos de molibdeno y 2,5% en peso de compuestos de rodio calculados como metal,

417860



sobre la gamma-alúmina.

5 El catalizador 3 fue preparado mediante las etapas sucesivas de disolver 1,7 g de nitrato de paladio tetraamina en agua, disolver 2,3 g de heptamolibdato amónico en agua, combinar las dos soluciones, añadir 10 ml de mono-etanolamina a las soluciones combinadas, completar a 25 ml, impregnar 25 g de gamma-alúmina con 25 ml de solución, dejar en reposo durante 15 minutos la gamma-alúmina impregnada y secar a 120°C durante 3 horas.

10 El catalizador 5 se preparó como en el caso del catalizador 3 con la estipulación de que el material de partida era metawolframato de amonio.

15 El catalizador 4 está soportado sobre gamma-alúmina con un área superficial de 174 m²/g y un volumen de poro de 0,33 ml/g. Este catalizador que se encuentra disponible comercialmente (BASF 8376) contiene 12,0% en peso de azufre sulfuro (basado en la cantidad total) y también 0,016% en peso de compuestos de hierro (calculado como hierro), y contiene 6,2% en peso de níquel y 33,2% en peso de wolframio.

20

Los catalizadores 1, 2, 3 y 5 fueron ensayados en forma de piezas extruidas con un diámetro de 1,5 mm y el catalizador 4 se ensayó en forma de gránulos con una sección transversal de 3 mm.

25 Los cinco catalizadores fueron ensayados de la si-

417860



5 guiente manera. Se cargó un tubo de 20 mm de diámetro interior, en el que se había acoplado un par termoeléctrico con un diámetro de 5 mm, con 10 g del catalizador apropiado, después de lo cual el catalizador se sulfuró haciendo
10 pasar a través del lecho de catalizador a una temperatura de unos 300°C, una mezcla que contenía 31 moles % de buteno y 69 moles % de sulfuro de hidrógeno a 1,96 atmósferas absolutas y una velocidad espacial horaria de 80 NL de gas por kg de catalizador por hora. Después de la sulfuración
15 se hizo pasar a través del lecho de catalizador una mezcla de partida como se indica en la Tabla B desde la parte superior en sentido descendente, a la vez que se mantenía una presión de 1,96 atmósferas absolutas a las velocidades espaciales por hora indicadas en la Tabla B, para los constituyentes de la mezcla de partida y a las temperaturas indicadas en la Tabla C.

TABLA B

Componente	NL de componente por kg de catalizador por hora
2-butánotiol	18
agua	380
H ₂ S	25
N ₂	270

417860



Después de un cierto periodo de tiempo las composiciones del producto de reacción se estabilizaron en los valores indicados en la Tabla C.

5

TABLA C

10

15

20

25

Catalizador	Temp., °C	Conversión de mercap- tano, %	Selectividad para				
			2-buta- nona	butenos + butano	2-buta- nol	Ace- tona	
Nº	metales, % en pe- so basa- do en el componen- te.						
1	2,9% Co/ 8,2% Mo	203 328	60,8 100	50,8 28,7	49,2 67,5	0 0,9	0 2,1
2	2,5% Rh/ 5% Mo	160 305	30,2 99,5	48,3 22,0	51,7 74,9	0 0,7	0 1,4
3	2,5% Pd/ 5% Mo	203 259 280 320 366 411	26,1 64,5 80,4 98,3 99,4 99,5	1,5 10,7 12,9 12,7 11,7 6,2	98,5 89,3 87,1 87,0 85,6 74,8	0 0 0 0,3 0,7 11,3	0 0 0 0 0 4,2
4	6,2 Ni/ 33,2% W	308	95,7	25,5	65,3	1,0	1,5
5	2,5% Pd/ 5% W	294 372	51,5 95,8	8,7 9,4	91,3 88,8	0 0,4	0 1,4

18.9.73

417860

EJEMPLO II

Se hicieron pasar seis mezclas gaseosas a las velocidades espaciales horarias especificadas en la Tabla D para cada uno de los componentes, a una presión de 1,96 atmósferas absolutas y a una temperatura de 234°C a través del tubo usado en el Ejemplo I, que contenía 10 g del catalizador 1. La Tabla D muestra la conversión de 2-butanotiol y las selectividades para los compuestos que resultan.

TABLA D

Componente	Velocidad espacial horaria, Nl de componente por kg de catalizador/hora					
	25	56	28	91	109	328
2-butanotiol	386	772	386	1160	1160	1160
Agua	14	30	15	45	45	45
H ₂ S	265	525	265	755	755	755
N ₂						
Conversión de 2-butanotiol, %	91,4	93,6	94,8	74,4	74,4	51,8
Selectividad hacia: (%)						
2-butanona	31,0	32,1	29,9	46,1	48,8	40,9
butenos	66,2	67,9	67,5	52,3	49,0	55,5
butano	2,3		2,5	1,3	1,8	3,5
propeno	0,5	0	0,1	0,3	0,3	0,1
CO ₂	0	0	0	0	0,1	0

EJEMPLO III

Se hizo pasar una mezcla gaseosa que contenía 1-bu

417860



tanotiol a una presión de 1,96 atmósferas absolutas y a una temperatura de 235°C, a través del tubo usado en el Ejemplo I, que había sido cargado con 10 g de catalizador 1. La Tabla E muestra las velocidades espaciales horarias mantenidas para cada uno de los componentes y las selectividades hacia los compuestos que resultan. La conversión del 1-butanotiol fue de 57,3%.

TABLA E

Componente	Velocidad espacial horaria, NL de componente por Kg de catalizador/h.	Selectividad hacia	%
1-butanotiol	10	2-butanona	25,1
Agua	386	1-buteno	52,7
H ₂ S	15	2-buteno	16,4
N ₂	255	butano	4,1
		propeno	1,8

EJEMPLO IV

Se hicieron pasar tres mezclas gaseosas que contenían 3-hexanotiol, a las velocidades espaciales horarias indicadas en la Tabla F, a 1,96 atmósferas absolutas y 235°C a través del tubo usado en el Ejemplo I, que había sido cargado con 10 g de catalizador 1. La Tabla F muestra las con-

417860



versiones del 3-hexanotiol y las selectividades hacia los compuestos que resultan.

TABLA F

5

10

15

20

Componente	Velocidad espacial horaria, Ni de componente por kg de catalizador por hora		
	2	3,5	10
3-hexanotiol	2	3,5	10
Agua	386	385	1160
H ₂ S	14	14	40
N ₂	245	245	795
Conversión de 3-hexanotiol, %	97,8	100	100
Selectividad hacia: %			
2-hexanona + 3-hexanona	42,9	36,5	41,7
hexano + hexenos	38,6	52,6	54,0
2-butanona	5,0	2,2	1,8
acetona	7,2	3,9	1,6
butenos	2,9	2,3	0,8

EJEMPLO V

Se ensayaron once catalizadores para apreciar su actividad para la preparación de 2-butanona partiendo de 2-butenos, agua y sulfuro de hidrógeno mediante formación in

18.9.73

- 31 -

417860



situ de mercaptanos. De estos catalizadores los numerados 1, 2, 3, 4 y 5 eran idénticos a los catalizadores 1-5 mencionados en el Ejemplo I.

5 El soporte del catalizador 6 era gamma-alúmina con un área superficial de $283 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen de poros de $0,63 \text{ ml/g}$, que contenía $0,32\%$ de compuesto de silicio, $0,59\%$ de compuestos de calcio, $0,03\%$ de compuestos de magnesio, $0,03\%$ de compuestos de hierro y $0,05\%$ de compuestos de molibdeno (calculados como $\%$ en peso de elemento sobre la cantidad total de soporte). Los catalizadores 7, 8, 9 y 10 estaban dispuestos sobre un soporte tal como el usado para los catalizadores 2, 3 y 5 anteriormente descritos.

15 Los catalizadores 3a, 6, 7, 8 y 9 todos los cuales contenían molibdeno, se prepararon de modo análogo al del catalizador 2. Los materiales de partida eran respectivamente nitrato de níquel (catalizador 6), nitrato férrico (catalizador 7), ácido cloroirídico (catalizador 8), ácido cloroplatínico (catalizador 9) pentacloruro de tántalo en etanol de 100% y cloruro de paladio en ácido clorhídrico con
20 centrado (catalizador 10).

El platino usado en la preparación de catalizador 9 se aplicó en dos porciones iguales con secado intermedio durante la noche a 70°C . Después de aplicar la segunda porción el catalizador se secó una vez más durante la noche a
25 70°C . Los catalizadores 6-10 se ensayaron en forma de piezas

417860



extruídas con un diámetro de 1,5 mm y se sulfuraron como se ha descrito en el Ejemplo I.

5 Se hizo pasar a través del tubo usado en el Ejemplo I una mezcla de partida con los componentes especificados en la Tabla G, a las velocidades espaciales horarias indicadas para cada uno de los componentes, a 1,96 atmósferas absolutas, y a las temperaturas indicadas en la Tabla H.

10

TABLA G

15

Componente	Nl de componente por kg de catalizador por hora
2-buteno	55
Agua	380
H ₂ S	25
N ₂	270

20

Después que la mezcla de partida hubo sido hecha pasar a través del tubo durante un cierto periodo de tiempo, las composiciones de los productos de reacción se estabilizaron en los valores indicados en la Tabla H.



417860

417860

TABLA H

Catalizador		Temperatura	Conversión	Selectividad hacia: (%)				
Nº	Metales, %p calculado sobre el soporte	°C	%	2-butanona	Acetona	2-butanol	2-butanotiol	Butano
1	2,9 Co/8,2 Mo	284	13,2	88,3	1,8	1,1	1,1	7,1
2	2,5 Rh/5 Mo	304	13,2	71,3	3,2	1,3	1,7	18,5
3	2,5 Pd/5 Mo	326	2,0	64,9	x	10,9	3,5	8,0
3a	2,5 Pd/5 Mo ¹⁾	382	2,2	42,6	6,4	34,0	x	x
4	6,2 Ni/3,3,2W ²⁾	308	7,9	39,8	16,1	27,7	2,1	0
5	2,5 Pd/5 W ³⁾	375	1,1	42,6	20,3	15,7	3,0	8,6
6	3,2 Ni/8,0 Mo	304	12,5	77,4	5,0	4,6	x	x
7	2,5 Fe/5 Mo	286	10,0	91,8	2,3	0,9	1,5	18,2
8	2,5 Ir/5 Mo	309	9,3	76,2	2,9	0,6	0,6	0
9	2,5 Pt/5 Mo	314	3,8	81,3	16,7	0	0	0
10	2,5 Pd/5 Ta	326	2,4	75,8	6,3	2,5	5,4	x

x = sin determinar

1) soporte alfa-alúmina con un área superficial de 7,3 m²/g y un volumen de poros de 0,03 ml/g

2) selectividad para acetaldehído 14,3%

3) selectividad para acetaldehído 18,3%

417860

TABLA H

Catalizador		Temperatura	Conversión	
Nº	Metales, % p calculado so bre el sopor te	°C	%	2-butan
1	2,9 Co/8,2 Mo	284	13,2	88,3
2	2,5 Rh/5 Mo	304	13,2	71,3
3	2,5 Pd/5 Mo	326	2,0	64,9
3a	2,5 Pd/5 Mo ¹⁾	382	2,2	42,6
4	6,2 Ni/33,2W ²⁾	308	7,9	39,8
5	2,5 Pd/5 W ³⁾	375	1,1	42,6
6	3,5 Ni/8,0 Mo	304	12,5	77,4
7	2,5 Fe/5 Mo	286	10,0	91,8
8	2,5 Ir/5 Mo	309	9,3	76,2
9	2,5 Pt/5 Mo	314	3,8	81,3
10	2,5 Pd/5 Ta	326	2,4	75,8

x = sin determinar

¹⁾ soportado sobre alfa-alúmina con un área superficial de 7,3 m²/g y

²⁾ selectividad para acetaldehído 14,3%

³⁾ selectividad para acetaldehído 16,3%.



417800

A H

Selectividad hacia: (%)				
2-butanona	Acetona	2-butanol	2-butanotiol	Butano
88,3	1,8	1,1	1,1	7,1
71,3	3,2	1,3	1,7	18,5
64,9	x	10,9	3,5	8,0
42,6	6,4	34,0	x	x
39,8	16,1	27,7	2,1	0
42,6	20,3	15,7	3,0	0
77,4	5,0	4,6	x	8,6
91,8	2,3	0,9	1,5	x
76,2	2,9	0,6	0,6	18,2
81,3	10,7	0	0	0
75,8	6,3	2,5	5,4	x

de 7,3 m²/g y un volumen de poros de 0,03 ml/g

417860



EJEMPLO VI

Se hizo pasar una mezcla gaseosa que contenía 1-hexeno, agua, sulfuro de hidrógeno y nitrógeno, a 1,96 atmósferas absolutas y 292°C sobre 10 g del catalizador 1. La Tabla I muestra las velocidades espaciales horarias mantenidas para cada uno de los componentes y las selectividades hacia hexanonas y hexanoles. La conversión del 1-hexeno fué de 11,0%.

TABLA I

Componente	Velocidad espacial horaria ml de componente por kg de catalizador por hora	selectividad * hacia: %
1-hexeno	54	n-hexanonas 90,9
Agua	772	n-hexanoles 2,3
H ₂ S	30	
N ₂	515	

* los hexenos no fueron determinados.

EJEMPLO VII

Se hizo pasar una mezcla gaseosa que contenía propeno, agua, sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono, a 1,96 atmósferas absolutas y 328°C sobre 10 g de catalizador 1. La Tabla J muestra las velocidades espaciales hora-

417860



rias mantenidas para cada uno de los componentes. La conversión del propeno fué de 14,6% y la selectividad hacia acetona fué 100%.

5

TABLA J

10

Componente	Velocidad espacial horaria, Nl de componente por kg de catalizador por hora
propeno	50
Água	380
H ₂ S	25
CO ₂	3000

15

EJEMPLO VIII

20

25

Se hizo pasar una mezcla gaseosa que contenía BB, agua, sulfuro de hidrógeno y nitrógeno, a 1,96 atmósferas absolutas y 316°C sobre 10 g de catalizador 1. La tabla K muestra las velocidades espaciales horarias mantenidas para cada uno de los componentes y los resultados. Las letras BB se refieren a una fracción que contiene butano, los butenos e isobutenos colectivamente. La fracción BB aplicada contenía 14,2% en volumen de butano, 38,3% en volumen de butenos y 47,3% en volumen de isobuteno. La conversión de

417860



los butenos fué 11,2%.

TABLA K

5

Componente	Velocidad espacial horaria, Nl de com ponente por kg de catalizador por hora	Selectividad * hacia	%
BB	50	2-butanona	86,0
Agua	380	2-butanol	9,3
H ₂ S	25		
N ₂	270		

10

* los butenos no fueron determinados.

15

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el 1 de Septiembre de 1972, bajo el Nº 7211914, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

REIVINDICACIONES

25

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 que se

18.9.73

417860



recogen en las reivindicaciones siguientes:

5 1ª.- Un procedimiento para la preparación de cetonas caracterizado porque se hace reaccionar con agua un mercaptano primario que tiene un grupo $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SH}$ unido a un átomo de carbono y/o un mercaptano secundario, en presencia de un catalizador sulfurado soportado que contiene uno o más metales del Grupo VB, VIB de la Tabla Periódica y/o manganeso y -como activador- uno o más metales del Grupo VIII de la Tabla Periódica.

10 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se aplica un compuesto de metal sulfurado, del Grupo VB y VIB de la Tabla Periódica.

15 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque se aplica un sulfuro de molibdeno y/o wolframio.

4ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se aplica, como activador, uno o más compuestos sulfurados del grupo del hierro, de paladio, rodio y/o de iridio.

20 5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado porque se aplica como activador un sulfuro de un metal del grupo del hierro, de paladio, rodio y/o iridio.

25 6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª, caracterizado porque se aplica como activador un sulfuro de un metal del grupo del hierro.

18.9.73

417860

2



7ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4ª - 6ª, caracterizado porque se aplican un sulfuro de cobalto y un sulfuro de molibdeno.

5 8ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se usa como soporte alúmina o una composición que contiene alúmina.

10 9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 8ª, caracterizado porque se aplica como soporte una alúmina con un área superficial de 25 m²/g por lo menos.

15 10ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador aplicado contiene de 1 a 20% en peso de un metal sulfurado del Grupo VB y VIB de la Tabla Periódica, calculado como metal, sobre el soporte.

20 11ª.- Un procedimiento según la reivindicación 10ª, caracterizado porque el catalizador aplicado contiene de 1 a 10% en peso de un sulfuro de un metal del Grupo VB y VIB de la Tabla Periódica, calculado como metal, sobre el soporte.

25 12ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador aplicado contiene como activador de 1 a 10% en peso de uno o más metales sulfurados del Grupo VIII de la Tabla Periódica, calculados como metal sobre el soporte.

4

417860



5 13ª.- Un procedimiento según la reivindicación 12ª, caracterizado porque el catalizador aplicado contiene como activador, de 2 a 7% en peso de un sulfuro de un metal del Grupo VIII de la Tabla Periódica, calculado como metal, sobre el soporte.

14ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se usa un mercaptano secundario como material de partida.

10 15ª.- Un procedimiento según la reivindicación 14ª, caracterizado porque se usa como material de partida un mercaptano secundario no ramificado.

16ª.- Un procedimiento según la reivindicación 15ª, caracterizado porque se usa como material de partida 2-butanotiol ó 3-hexanotiol.

15 17ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14ª - 16ª, caracterizado porque el material de partida comprende también un compuesto insaturado.

20 18ª.- Un procedimiento según la reivindicación 17ª, caracterizado porque el material de partida contiene un iso-alqueno.

19ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el (los) mercaptano(s) se hace(n) reaccionar con agua a una temperatura comprendida entre 150 y 350°C.

25 20ª.- Un procedimiento según la reivindicación 19ª

A ✓

417860



caracterizado porque el mercaptano se hace reaccionar con agua a una temperatura comprendida entre 175 y 250°C.

5 21ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el procedimiento se lleva a cabo a una presión comprendida entre 0,98 y 9,8 atmósferas absolutas.

10 22ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el procedimiento se lleva a cabo a una velocidad espacial horaria comprendida entre 100 y 20.000 Nl de mezcla gaseosa por kg de catalizador por hora.

15 23ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agua y el mercaptano se ponen en contacto con el catalizador en una proporción molar agua/mercaptano comprendida entre 1 y 50.

24ª.- Un procedimiento según la reivindicación 23ª, caracterizado porque el agua y el mercaptano se ponen en contacto con el catalizador en una proporción molar agua/mercaptano comprendida entre 5 y 25.

20 25ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª - 24ª, caracterizado porque el mercaptano que ha de utilizarse como material de partida se forma in situ.

25 26ª.- Un procedimiento según la reivindicación 25ª, caracterizado porque se forma in situ un mercaptano secundario poniendo el catalizador en contacto con una mezcla que

18.9.73

417860



contiene un alqueno, agua y un compuesto de azufre.

27ª.- Un procedimiento según la reivindicación 26ª, caracterizado porque se aplica como compuesto de azufre sulfuro de hidrógeno.

5 28ª.- Un procedimiento según la reivindicación 26ª, caracterizado porque se aplica un alqueno no ramificado.

10 29ª.- Un procedimiento según la reivindicación 28ª, caracterizado porque se aplican propeno, 1-buteno y/o 2-buteno o 1-hexeno.

30ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 26ª - 29ª, caracterizado porque la mezcla contiene también un iso-alqueno.

15 31ª.- Un procedimiento según la reivindicación 30ª, caracterizado porque la mezcla comprende buteno, isobuteno y butano.

20 32ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 26ª - 31ª, caracterizado porque el mercaptano se forma in situ a una temperatura comprendida entre 250 y 350°C.

33ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 26ª - 32ª, caracterizado porque el procedimiento se lleva a cabo a una presión de 4,9 atmósferas absolutas, por lo menos.

25 34ª.- Un procedimiento según cualquiera de las rei-

18.9.73

A

417860



vindicaciones 26ª - 33ª, caracterizado porque el procedimiento se lleva a cabo a una velocidad espacial horaria comprendida entre 100 y 20.000 NI de mezcla gaseosa por kg de catalizador por hora.

5 35ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 26ª - 34ª, caracterizado porque el agua y el alqueno se ponen en contacto con el catalizador en una proporción molar agua/alqueno comprendida entre 1 y 50.

10 36ª.- Un procedimiento según la reivindicación 35ª, caracterizado porque el agua y el alqueno se ponen en contacto con el catalizador en una proporción molar agua/alqueno comprendida entre 5 y 25.

15 37ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 24ª - 36ª, caracterizado porque el procedimiento se efectúa en dos etapas llevándose a cabo la primera etapa a una presión más elevada que la que se aplica en la segunda etapa.

20 38ª.- Un procedimiento según la reivindicación 37ª, caracterizado porque las dos etapas se llevan a cabo en reactores separados.

25 39ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 16ª o 29ª, caracterizado porque se separa el exceso de mercaptano del producto cuando se parte de 2-butanotiol y/o 1-buteno y/o 2-buteno, destilando un aceótropo ternario que consta de 2-butanotiol, 2-butanona y agua, cuyo

417860



aceótrolo puede devolverse al reactor.

40a.- Un procedimiento para la preparación de cetonas.

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

Esta Memoria consta de cuarenta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,
P.A.

18.9.73

IAG/