(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 103772244 A
(43)申请公布日 2014.05.07

(21)申请号 201310535131.5

(22)申请日 2006.08.22

(30)优先权数据
102005043151.8 2005.09.10 DE

(62)分案原申请数据
200680033160.X 2006.08.22

(71)申请人 赢创德固赛有限公司
地址 德国埃森

(72)发明人 H·雷德林绍弗尔 S·克雷茨
C-H·芬克尔代 C·韦克贝克
W·伯克 K·胡特马赫尔

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002
代理人 于辉

(51)Int.Cl.
C07C 321/04(2006.01)
C07C 319/08(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

甲硫醇的制备方法

(57)摘要

本发明涉及在与硫化氢的制备直接相关联下由硫化氢和甲醇连续制备甲硫醇的方法。

CN 103772244 A

1. 甲硫醇的制备方法，其特征在于通过在压力下将离开用于硫化氢合成的反应器的反应混合物与甲醇混合，并在压力下将其引入用于甲硫醇合成的反应器中而将硫化氢的合成和甲硫醇的合成彼此偶合，其中，在不压缩硫化氢下将用于硫化氢合成的反应器和用于甲硫醇合成的反应器连接，在用于所述两个合成的反应器之间确立的压差使得硫化氢 / 甲醇混合物向甲硫醇反应器的方向流动，用于硫化氢合成的反应器中的压力更高。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于用于所述两个合成的反应器之间的压差是 >0 至 <1bar。

3. 如权利要求 1 和 2 所述的方法，其特征在于两个过程中反应容器中的压力均大于 8bar。

4. 如权利要求 1-3 任一项所述的方法，其特征在于用于硫化氢合成的反应器中的压力是 >9 至 20bar，在甲硫醇反应器中的压力是 9 至 <20bar。

5. 如权利要求 1-4 任一项所述的方法，其特征在于在 300-500℃的温度下进行硫化氢的合成。

6. 如权利要求 1-5 任一项所述的方法，其特征在于在多相催化剂的存在下进行硫化氢的合成。

7. 如权利要求 6 所述的方法，其特征在于在多相氢化催化剂的存在下进行硫化氢的合成。

8. 如权利要求 6 所述的方法，其特征在于在多相负载催化剂的存在下进行硫化氢的合成，所述催化剂包括一种或多种选自如下的活性元素 :钼、镍、钨、钒、钴、硫、硒、磷、砷、锑、铋、硅、铝、钛和锆。

9. 如权利要求 6 所述的方法，其特征在于所述多相负载催化剂是结合至 Al_2O_3 的氧化钴和氧化钼。

10. 如权利要求 1-9 任一项所述的方法，其特征在于在两个或多个串联连接的反应器中制备硫化氢。

11. 如权利要求 1-10 任一项所述的方法，其特征在于用于制备硫化氢的氢气包括其它的物质。

12. 如权利要求 11 所述的方法，其特征在于所用的氢气具有大于 65 体积 % 的纯度。

13. 如权利要求 1-12 任一项所述的方法，其特征在于离开硫化氢合成的反应混合物除了硫化氢之外包括副产物或原料。

14. 如权利要求 1-13 任一项所述的方法，其特征在于将离开硫化氢合成的反应混合物中存在的硫在与甲醇混合之前在压力下移除。

15. 如权利要求 14 所述的方法，其特征在于在除去硫和任何其它的硫化合物期间或之前，将所述混合物冷却至不高于 120℃。

16. 如权利要求 14 所述的方法，其特征在于将位于反应器下游的含硫化氢的反应混合物在 9-20bar 的压力下冷却，并移除或循环液体硫。

17. 如权利要求 14 所述的方法，其特征在于在硫化氢合成后，通过在 9-20bar 之间的压力下使用吸收剂在两个过程之间净化硫化氢。

甲硫醇的制备方法

[0001] 本申请是申请日为 2006 年 8 月 22 日和申请号为 200680033160.X 的中国专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及在与硫化氢的制备直接相关联下由硫化氢和甲醇连续制备甲硫醇的方法。

背景技术

[0003] 甲硫醇特别是工业上重要的中间物，例如对于合成蛋氨酸和合成二甲基亚砜以及二甲基砜。其目前主要由甲醇和硫化氢通过在由氧化铝组成的催化剂的反应制备。甲硫醇通常在气相于 300-500℃的温度和 1-50bar 的压力下合成。

[0004] 除了形成的甲硫醇和水之外，产物气体混合物包括未转化的甲醇和硫化氢原料和作为副产物的二甲基硫化物和二甲基醚，以及少量的多硫化物（二甲基二硫化物）。在反应中的惰性气体，例如一氧化碳、二氧化碳、氮气和氢气也存在于产物气体中。形成的甲硫醇从该反应混合物中除去。反应气体混合物主要包括硫化氢和甲醇，其摩尔比为 1:1 至 10:1。

[0005] 如 DE-1768826 中所解释的，形成的甲硫醇从产物气体混合物在数个蒸馏和冲洗柱中于 10-140℃的温度下被除去。所获得的其它产物流是过量的硫化氢、甲醇、惰性气体如一氧化碳、二氧化碳、氮气和水。所使用的冲洗液体优选是甲醇。过量的硫化氢以所谓的循环气被循环进反应器中。除了硫化氢之外，循环气还包括甲醇、甲硫醇、二甲基硫化物和有机组分，通过供应新鲜介质替换被消耗的硫化氢和甲醇。

[0006] 用于甲硫醇制备的整个过程可以被分为两个部分。第一部分包括建立反应气体混合物和将其转化为甲硫醇。第二部分包括分离产物气体混合物以得到甲硫醇并循环未消耗的进料，以及处理废水和废气。

[0007] 对于该过程的经济性，需要最少的资金和操作成本。在此，特别是装置和机器的成本，而且用于合成所需的能量和建立反应气体混合物构成高成本因素。例如，大的电能输出要求操作压缩机和加热冷却回路。

[0008] 根据 FR2477538，通过在压缩机中将新鲜的硫化氢气体压缩至 11bar 制备甲硫醇。之后，将包括硫化氢、二甲基硫化物、甲醇和少量的甲硫醇的并且从该方法循环的循环气加入至压缩的硫化氢以形成反应气体混合物。预热炉升高压缩后的气体混合物的温度至 510℃。

[0009] 在 DE19654515 中，压缩反应气体至操作压力优先描述为两个阶段，例如用两阶段压缩机，在第一阶段将气体混合物压缩至中间压力，和在第二阶段至操作压力。可以将甲醇直接注入第一压缩阶段。然后将由此获得的反应气体混合物首先加热至初始温度 150-250℃，然后进一步加热至反应温度。在此温度下，反应气体混合物进入用于形成甲硫醇的反应器中。归因于在压缩中的温度限制，在第二压缩阶段后的温度可以升高至最高 140℃。

[0010] 这意味着在压缩前的硫化氢的进入温度必须例如在室温。结果是，预先在高温下制备的硫化氢必须首先被冷却，然后压缩后，再次加热以获得用于形成甲硫醇的反应温度。该冷却和重复加热需要大量的热交换器以及高的能量成本。而且，用于压缩的硫化氢不应该包括任何杂质甚至是固体，以不损害压缩机。

[0011] 由元素氢和硫合成硫化氢通常通过引入氢气至液体硫中随后以气相引入反应室中而进行。催化的以及未催化的方法均是已知的。

[0012] 根据 Industrial Chemistry, Wiley-VCH, 2002Ullmann's Encyclopedia，在 450℃的温度和 7bar 的压力下，进行由元素工业制备硫化氢。

[0013] CSSR190792 描述了用于制备硫化氢的另一种方法，其中通过多个反应器的相对复杂的串联连接避免了高的反应温度。特别由于腐蚀问题，需要避免高温。

[0014] GB1193040 描述了在相对高温 400-600℃和压力 4-15bar 下未催化地合成硫化氢。其描述了通过在应该进行合成的压力下确定所需的温度。在 9bar 的压力下，相应地需要 500℃。

[0015] 总之，已有用不同的催化剂制备硫化氢的大量公开。例如，US2214859 描述了具有高的氢转化率地使用多种不同金属氧化物和金属硫化物。US2863725 描述了使用催化剂如结合至载体如矾土或氧化铝的硫化钼、氧化钴或钼酸钴以制备基本不含硫的硫化氢。

[0016] 由硫和氢制备硫化氢的重要一点特别是温度控制。高温是必需的以获得平衡状态，其中确定了在气相中的摩尔比，氢：硫为约 1:1。仅此使得合成纯的硫化氢。随着升高的压力，温度必须按照硫的蒸气压曲线而极大升高，从而获得在气相中的理想的摩尔比 1:1。在此情形中，即使小的压差，例如 1bar 或更小也是有显著意义的。

发明内容

[0017] 本发明的目的是提供制备甲硫醇的新型方法。

[0018] 本发明提供了制备甲硫醇的方法，其特征在于通过如下将硫化氢的合成和甲硫醇的合成彼此偶合：在压力下将离开用于硫化氢合成的反应器的反应混合物与甲醇混合，在压力下将其引入用于甲硫醇合成的反应器中，在用于所述两个合成的反应器之间确立的压差使得硫化氢 / 甲醇混合物（反应气体）向甲硫醇反应器的方向流动。

[0019] 压差通常小于 1bar，优选小于 0.6bar，通常大于 0bar，用于硫化氢合成的反应器中是更高的压力。

[0020] 用于硫化氢和甲硫醇合成的反应器的本发明的连接使得避免如在现有技术中已知的硫化氢的必需的压缩，其中，离开硫化氢反应器的反应混合物具有的压力与甲硫醇反应器的压力相比高 >0 至 1bar。在反应气体建立中，根据本发明，也可以节省冷却至室温以及再加热。而且，少量的杂质和残留的硫的量也不破坏连续制备，因为根据本发明为此目的不需要易于引起故障的压缩机。作为反应气体建立中的更高压力的结果，也增加装置中的气体密度，其使得具有恒定停留时间的更紧凑设计。

[0021] 本领域技术人员可以自由地选择待组合的方法步骤以制备硫化氢。

[0022] 在硫化氢制备的一个实施方案中，将氢气以 8-20bar 的压力引入至液体硫中，并在下游的反应室中被转化。整个布置优选在相同的温度下操作。

[0023] 而且，转化为硫化氢优选在多相催化剂存在下进行。催化剂是耐硫的氢化催化剂，

其优选地包括载体，例如氧化硅、氧化铝、氧化锆或氧化钛，以及一种或多种活性元素，如钼、镍、钨、钒、钴、硫、硒、磷、砷、锑和铋。催化剂或以液相或以气相使用。基于反应条件，尤其在高温下，也可以在无催化剂的作用下形成部分硫化氢。

[0024] 在本发明的另一实施方案中，将多个，尤其是两个或三个反应器串联连接。在此情形中，将仅部分转化的氢气与形成的硫化氢一起转化至用于进一步转化为硫化氢的另一反应器中，其优选分散在液体硫中，并直接地在液体硫的区域中，和 / 或在下游气体室中进一步转化为硫化氢。在使用串联连接的两个反应器的情形中，在第一反应器后的氢气的转化率通常为 40-85%。当使用三个反应器时，第一反应器后，氢气的转化率是 20-50%，在第二反应器后，通常是 50-85%。

[0025] 除了纯的氢气，还可以将污染的氢气通过液体硫。例如污染物可以是二氧化碳、硫化氢、水、甲醇、甲烷、乙烷、丙烷或其它挥发性烃。优选使用高于 65 体积 % 的纯度的氢气，其中优选所用的高于 98% 的氢气转化为硫化氢。在氢气或它们的反应产物中的污染物优选是在合成之前不从甲硫醇除去，而是留在反应混合物中。

[0026] 为了最小化硫的损失，将未转化为硫化氢的硫的大部分从硫化氢中除去，然后将其转化为甲硫醇并循环。例如，通过吸附或吸收在热交换器表面吸附硫而进行。应该优选调节温度使得硫可以以液体形式被除去。为此目的，优选使温度为 120-300℃。在硫化氢合成和甲硫醇合成所确立的压力之间除去硫和 / 或硫化合物。根据本发明，优选的是在 >9bar 至 20bar 的压力范围内制备硫化氢，和在 9 至 <20bar 的压力范围内制备甲硫醇，在硫化氢反应器中的压力通常被认为是较高的值。

[0027] 总之，本发明可以减少大量的设备和机器，其中一些设备和机器是复杂的，并且减少能量成本，其显著地降低合成甲硫醇的成本，改善了经济性和增加了生产工厂的可获得性。

实施例

[0028] 将氢气在 12.2bar 的压力下连续引入至填充有一半的液体硫的反应器中，通过玻璃料 (100μm) 流进该液体，并用气体硫饱和。在 450℃下均匀加热的反应器中布置有商购的氢化催化剂（结合至 Al_2O_3 的氧化锆和氧化钼）的床层，流过气相。由气相色谱的分析给出的氢的转化率大于 99%。离开反应器的气体未被减压，并在热交换器中冷却至大约 170℃。由此除去的液体硫被供回至反应器中。将在 12.2bar 下获得的硫化氢的焓用于蒸发甲醇。由此包括硫化氢和甲醇的反应气体混合物在 340℃下被通过在 12bar 下操作的反应器中，以转化为甲硫醇。在该反应器中，使用根据 DE10338887 的碱金属钨酸盐催化剂。总之，将引入的氢气转化为恒定选择性为约 97% 的甲硫醇。在不间断下进行连续反应 500h。