



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112041299 A

(43) 申请公布日 2020.12.04

(21) 申请号 201880081203.4

(22) 申请日 2018.12.20

(30) 优先权数据

1763023 2017.12.22 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.06.16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2018/086086 2018.12.20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02019/122072 FR 2019.06.27

(71) 申请人 阿科玛法国公司

地址 法国科隆布

申请人 里尔科技大学 国家科学研究中心

(72) 发明人 G. 弗雷米 H. 萨伦比尔

C. 拉莫尼尔 P. 布朗查德

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 詹承斌 宋莉

(51) Int.Cl.

C07C 319/02 (2006.01)

C07C 321/04 (2006.01)

B01J 23/887 (2006.01)

(54) 发明名称

甲硫醇的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及在负载于氧化锆上的基于钨和钾的催化剂的存在下,由碳氧化物、硫化氢及氢气的混合物制备甲硫醇的方法,所述催化剂不含任何促进剂。

权利要求书1页 说明书5页

1. 甲硫醇的制备方法,至少包括以下步骤:
 - a) 在氧化锆负载的基于钼和钾的催化剂的存在下,碳氧化物、硫化氢和氢气发生反应,所述催化剂不含促进剂,
 - b) 在所述氢气(H₂)的存在下,在步骤a)中获得的羰基硫发生氢化反应,从而形成甲硫醇(CH₃SH)和硫化氢(H₂S),
 - c) 任选地,使在步骤b)中形成的所述硫化氢(H₂S)再循环至步骤a),和
 - d) 收集甲硫醇。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中,在步骤a)中所用的催化剂包含位于同一组分中的基于钼和钾的活性组分,优选基于钼、氧和钾(Mo-O-K)的活性组分。
3. 根据权利要求1或权利要求2所述的方法,其中,在步骤a)中所用的催化剂是氧化锆(ZrO₂)负载的钼酸钾。
4. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述催化剂与氧化锆的重量比K₂MoO₄/ZrO₂为1%至50%、优选1-30%、更优选5-35%。
5. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述催化剂载体具有大于30m².g⁻¹、优选至少50m².g⁻¹的比表面积。
6. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述碳氧化物是一氧化碳(CO)。
7. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,使在步骤b)中形成的硫化氢在步骤a)中再循环。
8. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,步骤a)中的反应温度有利地为100°C-500°C、优选200°C-400°C、更优选250°C-350°C。
9. 如权利要求1-5中任意项中所述的催化剂的用途,其用于由碳氧化物、硫化氢和氢气制造甲硫醇。

甲硫醇的制备方法

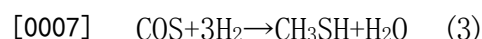
[0001] 本发明涉及由碳氧化物、硫化氢和氢气制备甲硫醇的方法,所述方法采用了特定的基于钼和钾的催化剂。

[0002] 甲硫醇在工业上引起了很大的兴趣,特别是作为合成蛋氨酸的原料,蛋氨酸是广泛用于动物饲料中的必需的氨基酸。甲硫醇还是用于许多其它分子的原料,特别是二甲基二硫化物(DMDS),尤其地,二甲基二硫化物是用于石油馏分用加氢处理催化剂的硫化添加剂。

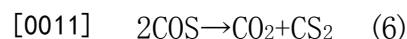
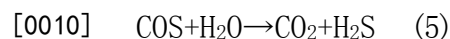
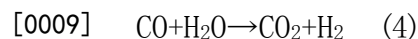
[0003] 甲硫醇通常由甲醇和H₂S在工业规模上以高的吨位生产,但是,可根据以下反应在经济上令人感兴趣地直接由一氧化碳、氢气和硫化氢生产甲硫醇:



[0005] 该反应的主要副产物是二氧化碳(CO₂)。更具体地,羰基硫(COS)被认为是根据以下反应在氢化后产生甲硫醇的反应中间体:

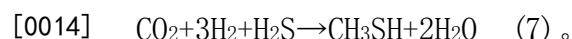


[0008] CO₂是多个寄生反应的结果,例如:



[0012] 这些消耗了主要原料(一氧化碳)和反应中间体(羰基硫)的寄生反应是由在甲硫醇的合成过程中共同产生的水的存在而引起的。

[0013] 如在欧洲专利申请No.0171312和美国专利申请No.2008/262270中所述的,根据以下反应,可潜在地使二氧化碳再循环以生产甲硫醇:



[0015] 然而,已知,该反应比使用一氧化碳的反应慢。因此,令人感兴趣的是,在甲硫醇的合成期间,使二氧化碳的产生保持尽可能地低。

[0016] 因此,采用根据反应(1)的合成气途径(即,从一氧化碳、氢气和硫化氢),预期甲硫醇的最高的生产能力。

[0017] 美国专利申请No.20070213564描述了使用一氧化碳、氢气和硫化氢制造甲硫醇的连续方法,所述反应由氧化硅负载的基于K₂MoO₄的催化剂族进行催化。根据该方法,可选择性地将70%的一氧化碳转化为分别等于49%、43%和8%的甲硫醇、二氧化碳和羰基硫。

[0018] 国际专利申请No.WO2005/040082描述了多种催化剂且特别是包含基于Mo-O-K的活性组分、活性促进剂及任选的载体的催化剂。用作实例的催化剂具有不同的化学性质,例如,K₂MoO₄/Fe₂O₃/NiO或甚至K₂MoO₄/CoO/CeO₂/SiO₂,各自负载在二氧化硅上。CO₂/MeSH选择性比值为0.88。

[0019] 美国专利申请No.20100094059引用了负载在多孔载体(选自SiO₂、Al₂O₃、TiO₂、Al₂O₃-SiO₂、ZrO₂、沸石、碳质材料、以及仅以碲氧化物(TeO₂)为特征的促进剂)上的基于TeO₂/K₂MoO₄的催化剂族。表明:一氧化碳转化率为59%,对甲硫醇的选择性等于55%。

[0020] 美国专利申请No.20100286448公开了由其上已经电解地沉积了金属的多孔载体(例如SiO₂、TiO₂、氧化硅-氧化铝(silico-aluminas)、沸石和碳纳米管)形成的另一催化剂族。然后,除了作为促进剂的另一金属氧化物以外,使K₂MoO₄浸渍到该载体上。该催化剂产生了65%-66%的一氧化碳转化率和46%-47%的甲硫醇生产能力。关于程序条件及甲硫醇的生产能力,没有数据被详细说明。

[0021] 这些文献的教导表明:相比于已知的方法,特定结构的催化剂、促进剂和载体(各自都经过仔细地选择)的结合获得了经改善的选择性和产率(yield),同时,这是以可能最成本有效的方式实施的方法。

[0022] 尽管进行了所有这些研究,但是,仍然需要易于制备且导致非常良好的选择性的催化剂。本发明的目的之一是表明:由于特定的催化剂,其配方比现有技术中已知的配方更简单,在由包含CO、H₂和H₂S的合成气的合成过程中,可以获得经改善的CO转化率结果和经改善的选择性以及经改善的甲硫醇生产能力。

[0023] 因此,本发明涉及对于由包括至少一种碳氧化物、氢气和硫化氢的气态混合物生产甲硫醇(“CH₃SH”或更简单地“MeSH”)的完善。

[0024] 现在,已经以令人惊讶的方式发现,由于根据本发明的催化剂(其为氧化锆负载的基于钼和钾的催化剂),能够获得该完善。

[0025] 根据本发明的催化剂是更容易制备的,特别是因为促进剂的存在不是必须的。而且,根据本发明的催化剂也比现有技术中已知的那些便宜。最后,根据本发明的催化剂导致碳氧化物(特别是一氧化碳)的经改善的转化率、以及对于甲硫醇的经改善的选择性。

[0026] 根据一个优选实施方式,根据本发明的催化剂是不包含促进剂的氧化锆负载的基于钼和钾的催化剂。根据一个实施方式,根据本发明的催化剂包含氧化锆负载的钾和钼的氧化物,且不包含促进剂。根据另一实施方式,根据本发明的催化剂由氧化锆负载的钾和钼的氧化物构成。

[0027] 因此,根据第一主题,本发明涉及甲硫醇的制备方法,所述方法至少包括以下步骤:

[0028] a) 在氧化锆负载的基于钼和钾的催化剂的存在下,碳氧化物、硫化氢(H₂S)和氢气(H₂)发生反应,

[0029] b) 在所述氢气(H₂)的存在下,在步骤a)中获得的羰基硫发生氢化反应,从而形成甲硫醇(CH₃SH)和硫化氢(H₂S),

[0030] c) 任选地,使在步骤b)中形成的所述硫化氢(H₂S)再循环至步骤a),和

[0031] d) 收集甲硫醇。

[0032] 因此,更特别地,本发明涉及甲硫醇的制备方法,所述方法至少包括以下步骤:

[0033] a) 在氧化锆负载的基于钼和钾的催化剂的存在下,碳氧化物、硫化氢(H₂S)和氢气(H₂)发生反应,从而形成羰基硫,所述催化剂不含促进剂,

[0034] b) 在所述氢气(H₂)的存在下,在步骤a)中获得的羰基硫发生氢化反应,从而形成甲硫醇(CH₃SH)和硫化氢(H₂S),所述硫化氢源于羰基硫的水解,该水解是利用在羰基硫的氢化过程中形成的水进行的,

[0035] c) 任选地,使在步骤b)中形成的所述硫化氢(H₂S)再循环至步骤a),和

[0036] d) 收集甲硫醇。

[0037] 因此,根据本发明的甲硫醇的制备方法包括:在氧化锆负载的基于钼和钾的催化剂(所述催化剂不含促进剂)的存在下,使碳氧化物、硫化氢(H₂S)和氢气(H₂)反应物接触放置,任选地,使所述硫化氢(H₂S)再循环并收集甲硫醇。在所述催化剂的存在下使所述反应物接触放置允许形成羰基硫。

[0038] 本发明的方法使用碳氧化物、氢气和硫化氢进行。碳氧化物选自一氧化碳(CO)和二氧化碳(CO₂)。优选地,碳氧化物是一氧化碳(CO),使得本发明的方法优选使用一氧化碳、氢气和硫化氢的混合物进行。

[0039] 更优选地,在本方法的步骤a)中所用的催化剂是氧化锆负载的钼酸钾(K₂MoO₄)。根据特别优选的实施方式,在本方法的步骤a)中所用的催化剂是氧化锆负载的钼酸钾(K₂MoO₄),且不含促进剂。根据一个实施方式,在本方法的步骤a)中所用的催化剂由氧化锆负载的钼酸钾(K₂MoO₄)构成。更具体地,除了高的产率和高的甲硫醇选择性以外,该催化剂的使用允许获得对于碳氧化物、且特别是一氧化碳的高的转化率。

[0040] 而且,根据本发明的方法易于实施、具有低的生态毒性且为成本有效的。

[0041] 因此,根据本发明的催化剂中所存在的活性组分包含位于同一组分中的钼和钾。

[0042] 可通过对具有加入的单独浸渍在载体上的K₂CO₃的K₂MoO₄或(NH₄)₂MoO₄前体进行沉积和煅烧来获得活性组分。七钼酸铵也可在钾盐例如硝酸钾、碳酸钾或钾碱(potash)的存在下用作反应物。

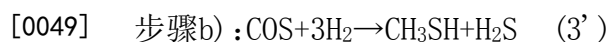
[0043] 这些组分是基于钼、氧和钾(Mo-O-K)的活性相的前体,所述活性相是通过例如下述程序在前体的原位预处理后获得的,所述程序由以下构成:氮气干燥的第一步骤,随后的使用硫化氢的硫化,然后的使用H₂/H₂S的混合物的还原/硫化步骤。

[0044] 根据本发明的催化剂载体是式ZrO₂的氧化锆。优选地,催化剂与氧化锆的重量比K₂MoO₄/ZrO₂为1%-50%、优选1-30%、更优选5-35%,例如,5%-25%。

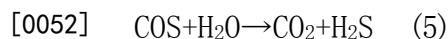
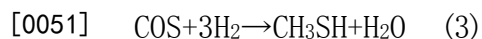
[0045] 当用于本发明方法的催化剂的载体具有大于30m².g⁻¹的比表面积时,该催化剂的催化活性可得到进一步的改善。优选地,载体材料具有至少50m².g⁻¹的比表面积。

[0046] 载体的结构可为三维结构,其具有球形或圆柱形的形状、环形、星形,或者,具有粒料或任何其它三维形状的形式,或者,具有粉末的形式(其可经压制、挤压或造粒成三维形状)。

[0047] 根据一个实施方式,根据本发明的方法是包括两个连续反应步骤(前述步骤a)和b))的方法,无需在这两个步骤之间进行中间纯化:



[0050] 步骤b)对应于以下两个反应的结果:



[0053] 更具体地,在步骤a)中获得的羰基硫在所述氢气(H₂)的存在下的氢化反应形成甲硫醇(CH₃SH)和硫化氢(H₂S),所述硫化氢源自产生H₂S和CO₂的羰基硫的水解,该水解是使用在羰基硫的氢化(且因此产生CH₃SH和水)的过程中形成的水进行的。

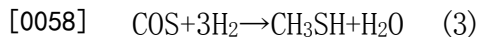
[0054] 根据一个实施方式,所述催化剂用在根据本发明的方法的步骤a)和b)中。

[0055] 根据本发明的方法是这样的方法,其包括两个连续反应步骤(前述步骤a)和b)),

而无需在这两个步骤之间进行中间纯化。在图解的方式中,当碳氧化物为一氧化碳时,该方法的第一步骤(步骤a))是根据前述反应(2)的在一氧化碳和硫化氢(H₂S)之间的反应,优选地,在高温下进行:



[0057] 在第二步骤(步骤b))中,根据前述反应(3),在步骤a)中所形成的羰基硫部分地与同样在步骤a)中形成的氢气发生催化加氢:



[0059] 在本发明的一个特别有利的实施方式中,使在步骤b)中所形成的硫化氢再循环至步骤a)中。在该实施方式中,看到:所形成的全部硫化氢都因此能够在步骤a)中再次使用,这无需储存所述形成的硫化氢。

[0060] 有利地,连续或不连续地将碳氧化物、硫化氢和氢气进料到其中实施根据本发明的方法的一个或多个反应器中,特别地,取决于该方法是连续还是“分批”地实施。有利地,碳氧化物、硫化氢和氢气呈液态或固态或气态的形式,优选地呈气态的形式。

[0061] 步骤a)中的反应温度有利地为500°C-1,300°C、优选700°C-1,100°C、更优选800°C-1,000°C。出于转化的目的(对于下限而言)和出于材料稳定性的目的(对于上限而言),700°C-1,100°C的温度范围是优选的,优选地,800°C-1,000°C。

[0062] 采用根据本发明的催化剂,步骤a)中的反应温度有利地为100°C-500°C、优选200°C-400°C、更优选250°C-350°C。

[0063] 无关紧要地(indifferently),步骤a)中的反应可在大气压下、在正压下、或在负压下进行,本领域技术人员知道如何使反应压力条件适应所应用的反应物的性质、所选择的反应温度、流动循环速度、以及目标转化率和产率。

[0064] 通常地,步骤a)可在50毫巴至100巴(即,5.10³至1.10⁷Pa)、更优选大气压至50巴(即5.10⁶Pa)、且有利地大气压至15巴(即15.10⁵Pa)的压力下进行。

[0065] 优选地,该反应可在管式固定床反应器、多管式反应器、微通道反应器、催化壁反应器或流化床反应器中进行。

[0066] 本发明还涉及如前所定义的催化剂的用途,其用于由碳氧化物、硫化氢和氢气生产甲硫醇。

[0067] 以下实施例说明了本发明,然而,不限制由本发明说明书所附的权利要求书限定的范围。

[0068] 实施例1:氧化锆负载的K₂MoO₄催化剂的制备

[0069] 所述催化剂采用干浸渍法制备。为此,将一定量的钼酸钾(K₂MoO₄)溶解在水中,并然后,将该溶液浸渍在氧化锆上。催化剂中的Mo含量取决于K₂MoO₄的溶解度和载体的孔体积。

[0070] 实施例2:氧化硅负载的K₂MoO₄催化剂的制备

[0071] 所述催化剂采用干浸渍法制备。为此,将一定量的钼酸钾(K₂MoO₄)溶解在水中,并然后,将该溶液浸渍在氧化硅上。催化剂中的Mo含量取决于K₂MoO₄的溶解度和载体的孔体积。

[0072] 实施例3:二氧化钛负载的K₂MoO₄催化剂的制备

[0073] 所述催化剂采用干浸渍法制备。为此,将一定量的钼酸钾(K₂MoO₄)溶解在水中,并

然后,将该溶液浸渍在二氧化钛上。催化剂中的Mo含量取决于 K_2MoO_4 的溶解度和载体的孔体积。

[0074] 实施例4:氧化铝负载的 K_2MoO_4 催化剂的制备

[0075] 所述催化剂采用干浸渍法制备。为此,将一定量的钼酸钾(K_2MoO_4)溶解在水中,并然后,将该溶液浸渍在氧化铝上。催化剂中的Mo含量取决于 K_2MoO_4 的溶解度和载体的孔体积。

[0076] 实施例5:催化测试

[0077] 在该测试之前,催化剂通过由以下步骤构成的程序原位活化:第一步骤是在氮气流中在 $250^\circ C$ 下干燥,然后,在相同的温度下,用 H_2S 硫化1小时,且最后是在 $350^\circ C$ 下使用 H_2/H_2S 进行1小时的还原/硫化步骤。

[0078] 然后,针对在固定床反应器中的甲硫醇生产反应来评估催化剂的性能,其中,催化剂的体积为3mL、温度为 $320^\circ C$ 、在10巴(1Mpa)的压力下、 $CO/H_2/H_2S$ 进料气体的体积组成等于1/2/1且GHSV(气时空速)等于 $1333h^{-1}$ 。反应物和产物通过气相色谱在线分析。

[0079] 将这四种催化剂得到的结果汇总在表1中。对于这4个测试,载体上的钼含量为8重量%,即,以 K_2MoO_4 计为19.9%。

[0080] --表1--

实施例	催化剂	CO 转化率(%)	摩尔选择性(%)			CH ₃ SH 生产能力 ($g \cdot h^{-1} \cdot L_{\text{催化剂}}^{-1}$)
			CH ₃ SH	COS	CO ₂	
[0081] 1	K_2MoO_4/ZrO_2	77	53	1	44	290
2	K_2MoO_4/SiO_2	45	49	2	48	158
3	K_2MoO_4/TiO_2	40	50	4	46	141
4	K_2MoO_4/Al_2O_3	55	42	3	47	164

[0082] 上表1中所示的结果表明:相比于位于现有技术载体(二氧化硅、钛或氧化铝,实施例2、3和4)上的催化剂,根据本发明的催化剂(实施例1)取得了经明显改善的一氧化碳转化率以及经明显改善的CH₃SH生产能力。

[0083] 本发明的催化剂允许以经改善的CO转化率、良好的选择性和提高的MeSH生产能力、以及经改善的COS转化率由碳氧化物、氢气和硫化氢合成甲硫醇。这些经增强的性能水平是在简单的催化剂上获得的,无需如现有技术中所描述的那样使用促进剂(例如碲氧化物、镍氧化物、铁氧化物以及其它促进剂)。