[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07B 45/06 (2006.01)
C07C 319/04 (2006.01)
C07C 321/04 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03825392.5

[45] 授权公告日 2007 年 3 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1307130C

[22] 申请日 2003.9.23 [21] 申请号 03825392.5
[30] 优先权
[32] 2002. 9.25 [33] FR [31] 02/11923
[86] 国际申请 PCT/FR2003/002789 2003.9.23
[87] 国际公布 WO2004/029005 法 2004.4.8
[85] 进入国家阶段日期 2005.5.25
[73] 专利权人 阿肯马公司
地址 法国皮托
[72] 发明人 G·弗雷米 N·埃萨耶姆
M·拉克鲁瓦 E·曹萨
[56] 参考文献
EP-0354460A 1990.2.14
审查员 王 影

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 刘维升 段晓玲

权利要求书 2 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

通过硫化氢与烯烃加合生产烷基硫醇的催化方法

[57] 摘要

本发明涉及一种使用烯烃和硫化氢生产硫醇的方法。 本发明的方法是在氢和一种催化剂组合物存在下进行的，该催化剂组合物含有一种强酸，例如杂多酸，和至少一种元素周期表第 VIII 族金属。

1.使用烯烃和硫化氢生产硫醇的方法，其特征在于在氢气和催化剂组合物存在下实施该方法，所述的催化剂组合物含有强酸和至少一种元素周期分类表第 VIII 族金属。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述的强酸选自：

-(a)一种或多种选自如下的杂多酸：

-(i) 下式化合物：$H_3PW_{12}O_{40}\cdot nH_2O$、$H_4SiW_{12}O_{40}\cdot nH_2O$ 或 $H_6P_2W_{18}O_{62}\cdot nH_2O$，式中 n 是代表结晶水分子数的整数，并且一般是 0-30；

-(ii)至少一种化合物(i)的钾、铷、铯或铵的盐或这样一些盐的混合物；

-(b)硫酸化氧化锆，

-(c)含钨氧化锆，

-(d)沸石，和

-(e)阳离子树脂。

3. 根据权利要求 2 所述的方法，其特征在于所述的强酸是杂多酸(ii)，或化合物(b)、(c)、(d)或(e)中的一种化合物。

4. 根据权利要求 3 所述的方法，其特征在于这种催化剂组合物含有：

-以重量计 90-99.9%强酸，和

-以重量计 0.01-10%第 VIII 族金属。

5. 根据权利要求 2 所述的方法，其特征在于所述的强酸是杂多酸(i)。

6. 根据权利要求 5 所述的方法，其特征在于这种催化剂组合物含有：

-以重量计 10-60 %强酸，

-以重量计 0.01-10 %第 VIII 族金属，和

-以重量计 30-80 %选自二氧化硅 SiO_2、氧化铝 Al_2O_3、二氧化钛 TiO_2、氧化锆 ZrO_2 或活性炭的载体。

7. 根据权利要求 5 或 6 中任一项权利要求所述的方法，其特征在于所述的强酸是浸渍在二氧化硅上的 12-磷钨酸。

8. 根据权利要求 1-6 中任一项权利要求所述的方法，其特征在于

这种金属选自铁、钴、镍、钌、铑、钯、锇、铱、铂。

9. 根据权利要求 1-6 中任一项权利要求所述的方法，其特征在于这种金属选自钯、钌和铂。

10. 根据权利要求 1-6 中任一项权利要求所述的方法，其特征在于这种金属是铂。

11. 根据权利要求 1 -6 中任一项权利要求所述的方法，其特征在于这种催化剂组合物含有约：以重量计 40%12-磷钨酸，1%铂和 59%二氧化硅。

12. 根据权利要求 1-6 中任一项权利要求所述的方法，其特征在于加入的氢气量相应于 H_2S/H_2 摩尔比为 0.05-200。

13. 根据权利要求 1-6 中任一项权利要求所述的方法，其特征在于使用的烯烃的通式：

$$R_1R_2C=CR_3R_4 \qquad (I)$$

式中 R_1、R_2、R_3、R_4，相同或不同，代表氢原子或有 1-20 个碳原子 的直链或支链烷基。

14. 根据权利要求 1-6 中任一项权利要求所述的方法，其特征在于使用的烯烃是乙烯。

15. 根据权利要求 1-6 中任一项权利要求所述的方法，其特征在于加入硫化氢的量相应于 H_2S/烯烃摩尔比是 1-100 。

通过硫化氢与烯烃加合生产烷基硫醇的催化方法

本发明涉及硫醇（也称作 thiols）领域，更具体地，本发明的主题是一种在氢气和特定催化剂存在下使用烯烃和硫化氢生产硫醇的催化方法。

硫醇的工业重要性使得人们为制定生产这些化合物而进行了大量的研究工作。

人们尤其知道一种广泛采用的方法，该方法让硫化氢与一种醇或一种烯烃进行反应。在这样一种反应中，尤其会得到一种或多种硫醚副产物，这些硫醚是由一些副反应生成的，并且主要是由硫醇(在主反应中生成的)与起始反应物，即根据采用的方法或者与醇，或者与烯烃反应生成的。

生产硫醇时所得到副产物硫醚一般而言无重要商业价值。

因此，很有必要改善这个反应所使用催化剂的选择性，以提高硫醇的产率，通过硫化氢与烯烃加合得到硫醇时尤其如此，这个反应常常称之氢硫化反应(sulfhydratation)。

曾提出一些氢硫化方法，该方法是在不同催化剂的存在下，在硫化氢(H_2S)压力下与烯烃进行反应。

在现有技术中曾提出很多的催化剂，具体地有负载磷酸(US 2 950 324)、含少量氧化铝的二氧化硅(US 2 951 875)、合成沸石(US 4 102 931 和 US 5 453 544)或离子交换树脂(US 4 102 931)。这些离子交换树脂达到的烯烃转化值与硫醇选择性值都能够引起人们的注意。不过，这些树脂从 100℃就开始降解，到 140℃会分解完全。由此得出，它们不能催化因使用烯烃而需要很高温度的这些氢硫化反应。

专利 US 6 162 952 描述了一种氧化物(TiO_2 或 ZrO_2)负载的催化剂，该氧化物与 H_2SO_4、$(NH_4)_2SO_4$ 或 WO_3 的酸位点缔合。但是，由于这些固体的稳定性也受到温度(在约 200℃)的制约，这种催化剂具有与前面所述的同样缺陷。

专利US 3 036 133 描述了在一种催化剂存在下 H_2S 与乙烯加合制备乙硫醇和乙硫醚的方法，所述催化剂含有用杂多酸活化的二氧化硅或氧化铝，或碱金属或碱土金属盐中的一种盐。但是，这种催化剂用

于除乙烯之外的烯烃，例如丙烯或丁烯时，其烯烃的转化率很低。此外，硫醇的选择性，于是以及产率一般也不是足够高的。

专利 US 5 420 092 也描述了一种含有二氧化硅负载的 12-磷钨酸的固体催化剂。这个文件较为一般地说明了杂多酸与第 VIII 族金属结合使用，但远不是石蜡异构化的领域。

现在发现了一种使用烯烃和硫化氢制备硫醇的新催化方法，该方法在反应物流中使用了氢气和特定的催化剂。该方法的优点是能够用于较高的温度，所需要硫醇的产率也得到改善，随着时间推移这种催化剂还能保持很高的活性。

因此，本发明的目的是一种使用烯烃和硫化氢生产硫醇的方法，其特征在于该方法是在氢气和催化剂组合物存在下进行的，所述的催化剂组合物含有强酸和至少一种元素周期分类表第 VIII 族金属。

氢气与这种催化剂组合物结合能够使催化剂的活性随着时间推移一直稳定在高的水平上，采用相对高的温度时同样如此。特别令人惊奇地，在已知会使催化剂活性位点中毒的硫化介质中也可得到这个结果。

在这种催化剂组合物中，可使用的强酸选自：

- (a) 一种或多种选自如下的杂多酸：

-(i) 下式化合物：$H_3PW_{12}O_{40}\cdot nH_2O$、$H_4SiW_{12}O_{40}\cdot nH_2O$ 或 $H_6P_2W_{18}O_{62}\cdot nH_2O$，式中 n 是代表结晶水分子数的整数，并且(涉及商品)一般是 0-30，优选地 6-20；

-(ii)至少一种化合物(i)的钾、铷、铯或铵盐或这样一些盐的混合物；

-(b)硫酸化氧化锆，

-(c)含钨氧化锆，

-(d)沸石，和

-(e)阳离子树脂。

这种杂多酸(i)一般是通过两种或两种以上的不同氧代酸缩合得到的，所述的氧代酸例如是磷酸、硅酸或钨酸。它溶于水或极性有机溶剂中。式 $H_3PW_{12}O_{40}\cdot nH_2O$ 化合物以其名 12-磷钨酸或 12-钨磷酸为人们所知，并且可从市场上购买到。式 $H_4SiW_{12}O_{40}\cdot nH_2O$ 化合物以其名 12-钨硅酸或 12-硅钨酸为人们所知，并且也可从市场上购买到。式

$H_6P_2W_{18}O_{62}\cdot nH_2O$ 可以按照下述参考文献描述的操作方式进行制备：A. P. Ginsberg，《无机合成(Inorganic Synthesis)，Vol 27，J. Wiley & sons 出版(1990)，第 105-107 页。

这种杂多酸(ii)是一种用相应阳离子部分取代杂多酸(i)中一个或多个质子所得到的盐。本技术领域的技术人员都清楚，这样一种取代可以是不完全的，否则将失去酸度。使用添加需要量碱金属或铵前体的杂多酸(i)溶液可以制备出这样一种盐。优选的前体是相应的氯化物或碳酸盐。这种沉淀盐分离后在温和条件下进行干燥，优选地采用先离心分离后冻干的方法。可以列举如参考文献：N. Essayem，G. Coudurier，M. Fournier， J. C. Vedrine，《催化通讯(Catal. Lett.)》，34(1995)，第 224-225 页。

按照参考文献 F. R. Chen，G. Coudurier，J-F Joly 和 J. C. Vedrine，《催化杂志(J. Catal.)》，143(1993)，第 617 页描述的方法，将硫酸浸渍在氧化锆载体上，这样可以制备出硫酸化氧化锆(b)。

按照 Soled 等人专利 US 5 113 034 描述的方法，将氧化钨浸渍在氧化锆载体上，这样制备出含钨氧化锆(c)。

根据本发明方法的第一个实施方案，该方法使用的催化剂含有杂多酸(ii)作为强酸，或化合物(b)、(c)、(d)或(e)中的一种化合物。这种方案是优选的，因为这样一种强酸因具有特定的表面性能而这些化合物一般都适合作为载体。因此，在这种情况下不需要在载体上沉积强酸。

该催化剂组合物在这种情况下含有：

以重量计 90-99.9%，优选地 98.5-99.5 %强酸，和

以重量计 0.01-10%，优选地 0.05-1.5%第 VIII 族金属。

根据本发明方法的第二个实施方案，使用的催化剂含有杂多酸(i)作为强酸。这个方案因这种催化剂在硫解反应(réaction de sulfhydrolyse)中具有特别有利的活性而是优选的。

这种催化剂组合物在这种情况下含有：

-以重量计 10-60%，优选地 25-50%强酸，

-以重量计 0.01-10 %，优选地 0.1-2 %第 VIII 族金属，和

-以重量计 30-80 %，优选地 48-75%选自二氧化硅 SiO_2、氧化铝

Al_2O_3、二氧化钛 TiO_2、氧化锆 ZrO_2 或活性炭的载体。

根据一种特别优选的实施方式，这种催化剂中使用的强酸优选是浸渍在二氧化硅上的 12-磷钨酸。

在使用的催化剂组合物中含有的一种或多种元素周期分类表第 VIII 族金属特别地选自铁、钴、镍、钌、铑、钯、锇、铱、铂。

优选使用选自钯、钌和铂的第 VIII 族金属，更特别地是铂。

特别优选的催化剂组合物是含有以重量计约 40% 12-磷钨酸、1 % 铂和 59 %二氧化硅的催化剂组合物。

一般地可以按照下述方式制备在本发明方法中使用的催化剂组合物。

使用的强酸是化合物(i)中的一种化合物时，该方法进行:

-(1)这种载体在温度 90-150℃，优选地约 100℃下，在真空中进行热处理，然后

-(2)使用含有化合物(i)和第 VIII 族金属酸性前体的酸性 pH 含水或有机溶液浸渍如此处理的载体，然后

-(3)干燥如此得到的固体，然后

-(4)在温度 80-300℃，优选地 180-250℃下用 H_2 处理。

步骤(1)热处理的目的在于解吸在载体孔中可能吸附水。

在步骤(2)中，酸性前体应当理解是一种在含水溶液中给出所述金属阳离子或阴离子配合物的化合物。这样一些化合物实例是：在铂的情况下，铂四胺氢氧化物、氯化铂四胺、二硝基二胺-铂(II)，或在钯的情况下，氯化钯、$Pd(NH_3)_4Cl_2$、$(NH_4)_2(PdCl_4)$。这样一些化合物实例还是，在铂的情况下：六氯铂酸(也称之氢六氯铂酸盐(IV))、四氯铂酸(II)铵、六氯铂酸 (IV)铵。前面给出的酸性前体是纯说明性的，没有限制本技术领域的技术人员作为酸性前体可使用的化合物。

在步骤(3)中，这种浸渍载体例如任选地在真空下，通常在室温至 120℃的温度下加热干燥 30 分钟至 5 小时。

有利地，该催化剂置于硫解反应器中对其催化剂实施用 H_2 处理的步骤(4)，该步骤的目的在于将这种酸性前体还原成第 VIII 族金属。

使用的催化剂含有杂多酸(ii)作为强酸，或化合物(b)、(c)、(d)或(e)中的一种化合物时，可以按照同样方法进行制备，只是这种热处理不是必要的，同样应根据载体的特性去掉这种热处理或修改这种热

处理。

在本发明硫醇的制备方法中使用了前面描述的催化剂组合物，该方法包括在氢气存在下硫化氢(H_2S)与烯烃的反应。

这个方法在气相中进行，只要采用的温度和压力条件是使这些反应物和产物都处于气态 。

该方法使用的氢气量相应于 H_2S/H_2 摩尔比是 0.05-200，优选地 0.1-100。

作为起始反应物使用的烯烃通式：

$$R_1R_2C=CR_3R_4 \qquad (I)$$

式中 R_1、R_2、R_3、R_4相同或不同，代表氢原子或有 1-20 个碳原子，优选地 1-12 个碳原子的直链或支链烷基。

优选使用的烯烃是乙烯。这个氢硫化反应在这种情况下得到乙硫醇(乙烷硫醇)。

该方法加入硫化氢的量足以达到转化烯烃。一般而言，这个量相应于 H_2S/烯烃摩尔比 1-100，优选地 2-30，更优选地 4-12。

在前面定义的这种催化剂组合物物料存在下，在适合的反应区中，在生产所需硫醇的适当反应条件下，让前面描述的这些反应物进行接触。

优选的是在这些反应物连续加入的反应器中实施该方法，但也可以使用间歇类反应器实施该方法。

该反应温度可根据使用的烯烃和要求的转化度进行调整，但该反应温度通常是 30-350℃，优选地 50-250℃。

实施这个反应的压力也有很宽的变化范围。通常地，这个压力是大气压至 50 巴，优选地大气压至 15 巴。

接触时间一般是 1-50s，优选地 2-30s。

下面的实施例纯粹说明本发明，不应该理解成对本发明的限制。在这些实施例中，缩写 HPW 相应于式 $H_3PW_{12}O_{40}\cdot nH_2O$ 的 12-磷钨酸。

实施例 1 ： SiO_2 负载催化剂 Pt 和 HPW 的制备

对于 200gSiO_2，制备含有 7.5g 式 H_2PtCl_6 六氯铂酸和 140gHPW(以无水酸，即 n 等于 0 的当量表示的重量)的水溶液。

使用无定形二氧化硅作为催化剂载体，该无定形二氧化硅的比表面(或 BET)是 315$m^2.g^{-1}$，孔径约 12-14nm，孔体积 1.6$cm^3.g^{-1}$。这种载体

在温度100℃的真空下进行预处理。

在真空下采用吸气方法用前面得到的溶液浸渍如此处理的载体。一旦浸渍溶液，这种混合物在大气压下搅拌一小时。

得到的产物在真空与室温下进行干燥，然后在温度200℃下用氢气进行处理，目的在于还原铂。

得到的催化剂由59重量%SiO_2，1重量%铂和40重量%HPW组成。

实施例2：使用乙烯制备乙硫醇(CH_3CH_2-SH)

使用直径15mm、有效容量5ml的微反应器，装入1.2ml(0.1g)实施例1制备的催化剂组合物。每小时让70 l 乙烯(即3摩尔)、270 l H_2S(即12摩尔)和1700 l H_2(即53摩尔)通过这个物料。

该反应器的压力保持在大气压下，而温度固定在200℃。

在达到稳定状态后，测量烯烃转化率为3.4%，乙硫醇产率为3.3%。

实施例3：使用乙烯制备乙硫醇(CH_3CH_2-SH)

乙硫醇转化率随时间的变化

重复实施例2，使用同样的催化剂组合物物料继续进行氢硫化反应48小时，并且定期(按照以小时表示的时间)测量乙烯转化率。

下表1汇集了这些结果。

表1

时间(小时)	乙烯转化率(%)
1	4.5
2	4.3
20	3.4
48	3.4

表1表明，根据本发明方法在氢气存在下使用的，在实施例1中制备的催化系统随着时间推移具有良好的稳定性。

实施例4(对比)：使用Al_2O_3负载Cr_2O_3类催化剂，由乙烯制备乙硫醇(Et-SH)

重复实施例2，不加H_2，用Al_2O_3负载Cr_2O_3类催化剂(以重量计，Cr含量为19%)代替实施例1的催化剂组合物。这样一种催化剂往往用于工业生产条件，而这里用作参比。

还测量了在稳定态时起始乙烯转化率为 1.3 %，乙硫醇产率为 1.2 %。