[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07C 319/04 (2006.01)
B01J 23/28 (2006.01)
C07C 321/04 (2006.01)

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480029637.8

[43] 公开日 2006 年 11 月 22 日

[11] 公开号 CN 1867545A

[22] 申请日 2004.9.29
[21] 申请号 200480029637.8
[30] 优先权
[32] 2003.10.10 [33] CN [31] 200310100495.7
[32] 2003.10.10 [33] CN [31] 200310100496.1
[32] 2004.3.12 [33] CN [31] 200410008377.8
[86] 国际申请 PCT/EP2004/010872 2004.9.29
[87] 国际公布 WO2005/040082 英 2005.5.6
[85] 进入国家阶段日期 2006.4.10
[71] 申请人 德古萨股份公司
地址 德国杜塞尔多夫市
[72] 发明人 杨意泉 王 琪 林仁春 张鸿斌
袁友珠 方维平 郑泉兴 戴深峻
严兴国 陈爱萍
扬 - 奥拉夫·巴尔特
克里斯托夫·韦克贝克
克劳斯·胡特马赫尔
胡贝特·雷德林绍弗尔
扎比内·阿克曼
[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 于 辉

权利要求书 5 页 说明书 16 页 附图 1 页

[54] 发明名称

甲硫醇的生产方法

[57] 摘要

本发明涉及使用 Mo - O - K 基催化剂连续生产甲硫醇的方法。本发明进一步描述了通过降低总的气时空速，甲硫醇的总的选择性可以增加至少 1%。本发明还涉及固态成型催化剂体系的制备方法。

1. 甲硫醇的连续生产方法，所述方法通过将碳的氧化物、硫或硫化氢、和氢气的紧密混合物在升温升压下与固态成型催化剂接触而进行，所述催化剂包括 Mo-O-K 基活性组分、活性促进剂、和任选存在的载体。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其中，所述活性组分是 Mo-O-K 基物质，所述活性组分的前驱体是钼的氧化物。

3. 如权利要求 2 所述的方法，其中，所述活性组分是钼酸钾、或钼酸铵$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$加钾盐、或氧化钼加钾盐。

4. 如权利要求 3 所述的方法，其中，当所述活性组分以K_2MoO_4计时，K_2MoO_4/载体的重量比为 0.01-0.80/1；或者当所述活性组分以MoO_3和K_2O计时，MoO_3/K_2O/载体的重量比为 0.01-0.80/0.01-0.50/1。

5. 如权利要求 1、2、3 或 4 所述的方法，其中，通过施加至载体表面的多级浸渍或通过用所述活性组分涂布所述载体而将所述催化剂的活性组分浸渍或涂布于所述载体上。

6. 如权利要求 1、2、3 或 4 所述的方法，其中，所述活性催化剂物质经挤出或粒化以形成三维催化剂颗粒。

7. 如权利要求 1 所述的方法，其中，在所述方法中未反应的气体被循环至原料气流。

8. 如权利要求 7 所述的方法，其中，将待循环的气体与所有在 0-5℃和常压下是液态的副产物分离，并且，将所述循环气体催化转化以使其仅由碳的氧化物、氢气和硫化氢组成。

9. 如前述权利要求任一项所述的方法，其中，副产物甲烷、甲硫醚和二硫化碳各自的选择性不高于 1%。

10. 如前述权利要求任一项所述的方法，其中，通过降低总的气时空速至低于 10,000 h^{-1}，和/或通过同时升高反应温度至不高于 500℃的温度，可以增加甲硫醇的总选择性。

11. 如权利要求 10 所述的方法，其中，将所述总的气时空速降低至在 100 h^{-1} 至 5000 h^{-1} 的范围内，和/或同时将反应温度升高至 250 至 400℃的温度。

12. 如前述权利要求任一项所述的方法，其中，通过使总的气时空速降低 75%，所述甲硫醇的总选择性增加至少 1.5%。

13. 如权利要求 1 所述的方法，其中，所述载体是二氧化硅。

14. 如权利要求 1 所述的方法，其中，所述催化剂体系的活性促进剂是选自如下元素的氧化物、或硫化物、或硫化物和氧化物的混合物，所述元素为钼、铁、钴、镍、镧、铈和锰。

15. 如权利要求 14 所述的方法，其中，所述活性促进剂选自过渡金属氧化物和稀土金属氧化物。

16. 如权利要求 14 所述的方法，其中，当以 M_xO_y 计时，所述催化剂中各组分的重量比 K_2MoO_4/M_xO_y/载体为 0.01-0.80/0.01-0.10/1，或所述催化剂中各组分的重量比 $MoO_3/K_2O/M_xO_y$/载体为 0.10-0.50/0.10-0.30/0.01-0.10/1，其中 M 选自过渡金属氧化物和稀土金属氧化物，x 和 y 是 1 至 5 的整数。

17. 如权利要求 16 所述的方法，其中 M 是选自如下元素的氧化物：铁、钼、锰、钴、镍、镧和铈。

18. 如权利要求 3 所述的方法，其中，所述活性促进剂是金属硫化物，在反应前通过用硫化氢硫化而制得。

19. 如权利要求 1 所述的方法，其中，所述 Mo-O-K 中的钾组分来自于乙酸钾、草酸钾、氢氧化钾、碳酸钾、硝酸钾和碳酸氢钾。

20. 如权利要求 1 所述的方法，其中，当利用 K_2MoO_4、MoO_3 加钾盐、或$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$加钾盐作为所述活性组分的前驱体时，所述催化剂通过多级浸渍制备。

21. 如权利要求 20 所述的方法，其中，通过使用选自如下的钾盐和选自如下金属的氧化物或硫化物进行浸渍，所述钾盐包括乙酸钾、草酸钾、氢氧化钾、碳酸钾、硝酸钾和碳酸氢钾，所述金属包括钼、铁、钴、镍、镧、铈和锰。

22. 如权利要求 1 所述的方法，其中，反应器温度至少为 250℃，总压力至少为 2 bar，总的气时空速的范围为 100-5000 h^{-1}，并且当供应至反应器时，所述反应物的温度至少为 120℃。

23. 如权利要求 1 或 20 所述的方法，其中，所述温度为 300-450℃，所述压力至少为 4 bar，和所述总的气时空速为 750-3000 h^{-1}。

24. 如权利要求 1 所述的方法，其中，以 1/0/1/0 至 1/10/10/10 的比例将反应物，即碳的氧化物、硫和/或硫化氢、和氢气分别供应至反应器。

25. 如权利要求 6 所述的方法，其中，所述反应在固定催化剂床层中进行，或在流动床中进行以有助于该放热反应的反应器温度控制。

26. 如权利要求 1 或 7 所述的方法，其中，将串联固定催化剂床层或包括一个或多个(n=1-10)反应区的反应器用于该化学反应，其中可以在所述反应区之间供应一种或多种反应气体。

27. 如权利要求 1 所述的方法，其中，为了更好地控制温度，所述催化剂可以布置为具有中间气体注入的固定床或多管反应器。

28. 如权利要求 26 所述的方法，其中，在所述反应区之间将氢气、硫化氢、合成气、和/或碳的氧化物供应至反应混合物。

29. 如权利要求 7 或 26 所述的方法，其中，反应后，将所有在0-5℃和常压下为液态的产物从气体中分离，然后将气体循环至原料气的剩余气相部分。

30. 如权利要求 29 所述的方法，其中，在循环至所述原料气流之前，将所述循环气体导向催化剂床层以使副产物转化。

31. 如权利要求 30 所述的方法，其中，主要的副产物是硫化羰、二硫化碳和/或甲硫醚。

32. 如权利要求 30 所述的方法，其中，在将所述副产物循环至所述原料气流之前，将所述副产物催化地转化为二氧化碳、甲硫醇和硫化氢。

33. 固态成型催化剂体系的制备方法，其包括如下步骤：

I) 制备浸渍液体，其为过渡金属或稀土金属的盐和 K_2MoO_4、或 $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ 加钾盐、或 MoO_3 加钾盐的前驱体的水溶液；和

II) 用所述浸渍液体浸渍合适的载体，然后干燥制得的中间体，煅烧所述中间体以获得催化剂。

34. 固态成型催化剂体系的制备方法，其包括如下步骤：

A) 制备浸渍液体，其为过渡金属或稀土金属的盐的水溶液；

B) 用所述浸渍液体浸渍合适的载体，然后干燥制得的中间体，任选地，煅烧所述中间体；

C) 制备 K_2MoO_4、或$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ 加钾盐、或 MoO_3 加钾盐的前驱体的浸渍水溶液；和

D) 用在(C)中制得的浸渍水溶液浸渍在(B)中制得的中间体，然后干燥并煅烧所得催化剂。

35. 如权利要求 33 或 34 所述的方法，其中，所述浸渍液体和/或浸渍溶液用烷基酰胺或含有至少一个碳原子和至少一个酸官能团的有机酸进行处理。

36. 如权利要求 35 所述的方法，其中，所述烷基酰胺是二甲基甲酰胺或二甲基乙酰胺，所述有机酸是甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、丙烯酸、丁烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、4-戊烯酸、山梨糖酮酸、乙二酸、丙二酸、丁二酸、顺式丁烯二酸、3-羟基丁酸、戊二酸、己二酸、柠檬酸、酒石酸或乙二胺四乙酸。

37. 如权利要求 35 或 36 所述的方法，其中，所述有机酸是柠檬酸。

甲硫醇的生产方法

技术领域

本发明涉及使用 Mo-O-K 基催化剂连续生产甲硫醇的方法。本发明还涉及固态成型催化剂体系的制备方法。

背景技术

甲硫醇(methylmercaptan)是广泛已知的用于制备有机化合物，如含硫氨基酸、农药和染料的中间体。工业上，制备也被称为甲烷硫醇(methanethiol)的甲硫醇主要用于合成广泛用于家禽类饲料的蛋氨酸。

商业上，通过甲醇和硫化氢的多相催化的气相反应来制备甲硫醇。例如，EP-B-0832878 和 DE-C-19654515 公开了基于硫化氢(H_2S)和甲醇(CH_3OH)的反应制备甲硫醇的方法。EP-A-167,354 公开了基于硫化氢和一氧化碳(CO)的反应的合成路径，其中使用二氧化钛(TiO_2)作为载体和氧化镍(NiO)或氧化钼(MoO_3)作为活性组分。

中国专利申请 CN 1207957 和 CN 1207958 公开了一系列用于由含高浓度硫化氢的合成气合成甲硫醇的有用的催化剂，其中，活性组分(Mo-O-K 基物质)来自于 K_2MoS_4、或$(NH_4)_2MoS_4$ 加钾盐的前驱体。在这些中国专利申请中，选择二甲基甲酰胺($[(CH_3)_2NCOH]$)而不是水作为溶解活性组分的溶剂。所述方法难以控制并且昂贵。所述催化剂和方法的另一缺点被认为是对于商业催化剂而言甲硫醇相当低的时空收率(0.08-0.19 $g\cdot h^{-1}\cdot ml^{-1}$ 催化剂)。

EP-A-104507 描述了在高温高压下反应碳的氧化物、硫或硫化氢、和氢气的连续方法。该反应在成型的单相固态催化剂体系上进行，所述催化剂体系包括含有多孔氧化铝的载体，其上沉积有硫化锰和

铁、镍、锌、铬、钴、钼或碱金属的硫化物的混合物。所述过程是在含锰的特定的含硫或硫化物的催化剂体系存在下的连续气相反应，从而制备具有提高转化率和收率的甲硫醇。其指出的是通过使用所述催化剂体系，甲烷的形成被控制在最小，这使得该方法更廉价。应该避免形成惰性副产物，如甲烷，这是因为这些惰性材料难以从循环气体中分离。在循环气流中会形成惰性副产物，必须定期排出。

由碳的氧化物、硫或硫化氢、和氢气合成甲硫醇的其它的副产物包括硫化羰、甲硫醚、二硫化碳。特别是，硫化羰的形成应该控制在最小，因为硫化羰是形成甲硫醇的中间体。硫化羰的低的选择性可以使得甲硫醇的选择性更高，从而提高甲硫醇的总收率和该过程的整体经济性。一般而言，通过使用一氧化碳作为碳源，由于释放的水和供应至过程的一氧化碳，通常形成 CO_2 作为反应产物。通过循环未反应的气体和最小化过程中水的浓度可以控制二氧化碳的形成。

US 专利 4,665,242 描述了通过加热包括一氧化碳和/或二氧化碳、硫化氢和氢气的气体，在基于活性氧化铝基底上的硫化钨的催化剂存在的情况下制备甲硫醇的方法。在该方法中，未反应的气体被循环至原料气流处，其中与催化剂在反应中形成的水从未反应的气体中除去。通过将气体通过分子筛进行干燥。

尽管已开始作出许多尝试来提高甲硫醇制备方法的选择性和收率，但是仍然需要进一步提高。

发明目的

本发明的目的是提供具有改善的选择性和收率的甲硫醇的制备方法。

发明内容

本发明是连续生产甲硫醇的方法，该方法通过将碳的氧化物、硫或硫化氢、和氢气的紧密混合物在升温升压下与固态成型催化剂接触而进行，所述催化剂包括 Mo-O-K 基活性组分、活性促进剂、和任选存在的载体，以及任选地，在本方法中将未反应的气体循环至原料气流。

出乎意料地发现，在本方法中，根据选择的反应条件，通过使总的气时空速降低 50%，优选 75%，甲硫醇的总选择性增加了至少 1%。还发现，通过使用本发明的催化剂，通过增加反应温度由 220℃至不高于 500℃，甲硫醇的总选择性增加至少 10%。

而且，用上述的催化剂，并在此描述的方法的反应条件下，主要副产物甲烷(CH_4)、甲硫醚(DMS)和二硫化碳(CS_2)的形成被控制在绝对的最低(S<1%)。由于必须定期排放的惰性气体，如甲烷的形成可以保持在绝对的最低，因此该效果具有技术上实现本方法的显著优势。而且，由于在该方法中仅形成微量的副产物，如二硫化碳、甲硫醚和甲烷，因此反应产物甲硫醇(MC)的分离和纯化得以最优化。

本发明的另一目的是提供本发明的固态成型的催化剂体系的制备方法。

具体实施方式

本发明是连续生产甲硫醇的方法，包括将碳的氧化物如一氧化碳(CO)和/或二氧化碳(CO_2)、硫或硫化氢、和氢气的紧密混合物在升温升压下与固态成型的催化剂体系接触而进行，所述催化剂体系包括活性组分和载体，并且在本方法中将未反应的气体部分循环至原料气流。本方法的改进在于如下事实，待循环的气体和所有在常温和常压下是液体的副产物分离，其中，循环的气体被催化地转化以使其仅由碳的氧化物、氢气和硫化氢组成。而且，通过升高反应温度和/或同时降低总的气时空速，将本方法的反应条件调节至最佳，由此获得增

加的甲硫醇形成的总选择性。最后，使用如下所述的催化剂，在本方法相关的反应条件下，副产物甲烷、甲硫醚和二硫化碳的形成被保持在绝对最低(S<1%)。

本发明的成型固态催化剂包括 Mo-O-K 基活性组分、活性促进剂和载体。所述 Mo-O-K 基活性组分优选是钼的氧化物的前驱体，例如，钼酸钾(K_2MoO_4)、或钼酸铵[$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$]加钾盐、或 MoO_3 加钾盐。本发明中使用的钾盐选自乙酸钾(KAc)、草酸钾($K_2C_2O_4$)、氢氧化钾(KOH)、碳酸钾(K_2CO_3)、硝酸钾(KNO_3)和碳酸氢钾($KHCO_3$)。将所述钾盐置于水溶液中，并在沉积剩余的活性组分之前或之后，通过本领域技术人员已知的浸渍或涂布技术，在载体材料上以计算量进行浸渍或涂布。用于本发明目的钾盐的有用量是基于总催化剂重量的 1-50 重量%的 K_2O，优选是 10-30 重量%的 K_2O。

通过本领域技术人员已知的各种方法，如施加至载体表面的多级浸渍(multi-step impregnation)或用活性组分对载体进行涂布，将本发明催化剂的活性组分浸渍或涂布在载体上。活性催化剂物质也可以被压制、挤出或造粒以制备具有各种三维形状和尺寸的催化剂。

本发明中有用的活性促进剂由通式 M_xO_y 表示，其中 M 选自过渡金属氧化物和稀土金属氧化物。特别合适的促进剂是选自如下元素的氧化物，如铁(Fe)、钼(Mo)、锰(Mn)、钴(Co)、镍(Ni)、镧(La)和铈(Ce)，并且 x 和 y 是从 1 至 5 的整数。本发明中有用的载体选自二氧化硅(SiO_2)、氧化铝(Al_2O_3)、混合的硅铝氧化物、二氧化钛(TiO_2)、沸石、粘土或活性炭。

当活性组分以 K_2MoO_4 计时，K_2MoO_4/M_xO_y/载体的重量比为(0.01-0.80)/(0.01-0.1)/1，优选是(0.01-0.60)/(0.01-0.06)/1。然而，当活性组分以 MoO_3 和 K_2O 计时，$MoO_3/K_2O/M_xO_y$/载体的重量比分别为(0.10-0.50)/(0.10-0.30)/(0.01-0.10)/1，优选是(0.10-0.30)/(0.10-0.25)/(0.01-0.06)/1。

有利的是，本发明中有用的载体选自二氧化硅(硅石；SiO_2)。通过使用具有表面积高于 25 m^2/g 的载体材料可以提高催化剂的催化活性。有利的是，使用具有表面积至少为 60 m^2/g 的硅石载体作为催化剂载体。出于实际技术上的目的，在浸渍过程之前或之后，对高表面积的硅石载体挤出或造粒。优选的是，使用 Degussa Aerolyst ™ 载体或类似的高表面积的硅石作为载体。

载体的形状对于本发明催化剂的性能并不是至关重要的，其可以为三维的球形、圆柱形、环形、星形、片状或其它三维形状、或者是粉状，从而可以被压制、挤出或造粒成三维形状。有利的是，催化剂颗粒具有均一的粒径分布(标准平均偏差：5%，特征在于粒径为 0.2 mm-20.0 mm)。

本发明还涉及固态成型催化剂体系的制备方法，其包括如下步骤：

I) 制备浸渍液体(an impregnation liquid)，其为过渡金属或稀土金属的盐和 K_2MoO_4、或$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ 加钾盐、或 MoO_3 加钾盐的前驱体的水溶液；和

II) 用所述浸渍液体浸渍合适的载体，然后干燥制得的中间体，煅烧所述中间体以获得催化剂。

或者，本发明的用于制备固态成型催化剂体系的方法可以以多级浸渍进行，其包括如下步骤：

A) 制备浸渍液体，其为过渡金属或稀土金属的盐的水溶液；

B) 用所述浸渍液体浸渍合适的载体，然后干燥制得的中间体，任选地，煅烧所述中间体；

C) 制备 K_2MoO_4、或$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ 加钾盐、或 MoO_3 加钾盐的前驱体的浸渍水溶液(an aqueous steeping solution)；和

D) 用在(C)中制得的浸渍水溶液浸渍在(B)中制得的中间体，然后干燥并煅烧所得催化剂。

根据本发明的催化剂的制备实例可以如下进行：

1. 在给定量的蒸馏水中溶解给定量的过渡金属或稀土金属的盐，如硝酸盐、乙酸盐等，以制得水溶液，用该水溶液浸渍选定的载体 3 至 5 h，然后在 50-130℃下干燥 1-3 h 以制备中间体。随后，将所得的固态材料在 300-600℃下煅烧 5-6 h。

2. 在给定量的蒸馏水中溶解给定量的所述 K_2MoO_4、或 $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ 加钾盐、或 MoO_3 加钾盐的前驱体，用所得溶液浸渍在步骤(1)中制备的中间体 7-9 h，然后在 50-130℃下干燥 2-4 h，并在 400-500℃下煅烧 2-4 h。

当使用钼酸铵 $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ 加钾盐或钼酸钾 K_2MoO_4 作为所述活性组分的前驱体时，采用多级浸渍，即在给定量的蒸馏水中溶解给定量的选定的钾盐以形成水溶液，用该水溶液浸渍在步骤(1)中制备的由金属氧化物改性的中间体 1-3 h，然后在 50-130℃下干燥 2-4 h 以制得由金属氧化物和钾盐同时改性的中间体。下一步骤是将在前述步骤中制得的由金属氧化物和钾盐同时改性的中间体浸渍于给定量的钼酸铵 $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ 或钼酸钾 K_2MoO_4 的水溶液中 7-9 h，然后在 50-130℃下干燥 2-4 h，并在 400-500℃下煅烧 2-4 h。

任选地，为了改善催化活性物质的形成，浸渍液体和/或浸渍溶液可以经受烷基酰胺，如二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺，或者含有至少一个碳原子和至少一个酸官能团的有机酸的处理。在本催化剂制备方法中特别有用的是有机酸，如甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、丙烯酸、丁烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、4-戊烯酸、山梨糖酮酸(sorbonic acid)、乙二酸、丙二酸、丁二酸、顺式丁烯二酸、3-羟基丁酸、戊二酸、己二酸、柠檬酸、酒石酸或乙二胺四乙酸，尤其优选柠檬酸。

在此使用的特定的术语根据本公开具有如下的含意：

术语“活性催化剂物质”是指浸渍或涂布有代表催化活性物质的各种混合氧化物的催化支撑体(载体)的组合物。

同时使用的术语“载体(support)”和“载体(carrier)”具有相同的含意。它们用来指具有各种三维形状和尺寸且提供高比表面积的多孔材料。

术语“单相”固态催化剂是指为紧密混合组分的固态材料催化活性物质。

术语“促进剂”是指在硫化前或后的碱金属或过渡金属的氧化物、或氢氧化物，或碱金属或过渡金属的硫化物、或氢硫化物、或任何其它的碱金属或过渡金属盐的前驱体。

在此使用的术语“硫化物”是指包括简单的硫化物和氢硫化物，和复杂的硫化物的材料。

在此使用的术语“硫化”或“被硫化”是指用硫化氢、或气态的或液态的单质硫和氢气在高温下对活性催化剂物质进行处理一段时间，以使活性催化剂物质至少部分地转化为硫化物。所述催化剂从氧化物、氢氧化物、或任一盐向硫化物状态的转化将略微改变化合物的重量。然而，为了提供如本发明定义的催化剂体系，在硫化前，可以使用与在此描述的相同的重量范围内的硫化物前驱体。

在此使用的术语“碳的氧化物”是指一氧化碳或二氧化碳或它们的组合。

在此使用的术语“(气时)空速”是指在标准温度和压力下测量的，在一个小时内通过单位体积(通常为 1 升)催化剂体系的碳的氧化物、氢气和硫化氢的总体积(通常以升为单位)。

术语“收率”是指每初始 100 摩尔的 CO 或 CO_2 实际转化为甲硫醇或任何其它特定副产物的摩尔数。

在此使用的术语“转化率”是指转化为甲硫醇或任何其它反应副产物的一氧化碳的摩尔百分数。仅增加甲硫醇的部分百分数被称为选择性。

因此，收率=转化率×选择性。

对于本发明的方法，一氧化碳、硫化氢或元素硫、和氢气是优选的起始材料。可以使用二氧化碳部分或全部地代替一氧化碳，但是一氧化碳更有反应性，在高的空速和较低的压力下比二氧化碳提供更高的转化率。

以各种化学计量比的一氧化碳和氢气的混合物也被称为合成气，并且可以通过各种方法容易地制备，如烃类的部分氧化、天然气、来于原油蒸馏或煤气化的石脑油和高真空残留物的蒸汽转化。可以通过以下反应式例举广泛已知的天然气(甲烷)的蒸汽转化过程：

$$CH_4+H_2O \rightarrow CO+3H_2 \qquad \text{(反应式 1)}$$

可以向该过程提供硫化氢，或者可以通过使以熔融或气态的单质硫在与反应器中的反应物料接触之前、之中或之后，在本过程中就地形成硫化氢。单质硫可以与碳的氧化物和氢气一起直接供应至反应器，这是因为在本发明的温度和压力条件下，硫会呈熔融状态并且一接触到氢气立即形成 H_2S。所述化学反应可以例举如下：

$$CO+H_2S+2H_2 \rightarrow CH_3SH+H_2O \qquad \text{(反应式 2)}$$

$$CO_2+H_2S+3H_2 \rightarrow CH_3SH+2H_2O \qquad \text{(反应式 3)}$$

$$CO+S+3H_2 \rightarrow CH_3SH+H_2O \qquad \text{(反应式 4)}$$

$$CO_2+S+4H_2 \rightarrow CH_3SH+2H_2O \qquad \text{(反应式 5)}$$

可以认为，基于在此描述的催化剂，通过中间体硫化羰(COS)的氢化进行本反应，所述硫化羰在一氧化碳和硫化氢反应时形成。

$$CO+H_2S \rightarrow COS+H_2 \qquad \text{(反应式 6)}$$

$$COS+3H_2 \rightarrow CH_3SH+H_2O \qquad \text{(反应式 7)}$$

对于在此描述的方法，已发现通过使用本发明的催化剂，通过降低总的气时空速和/或通过升高反应温度，可以使中间体硫化羰的收率最小化，由此增加甲硫醇的收率。另外，通过使用在此描述的催化剂，已发现在此描述的温度和压力范围内，不形成作为碳的氧化物和氢气的反应产物的甲醇和二甲基醚。结果是，使用一氧化碳作为碳源，仅二氧化碳、甲烷、硫化羰、二硫化碳和甲硫醚是可能的反应副产物。

通过反应器的催化剂床层的反应物的进料流速在此以总的气时空速表示。本发明方法可以在空速为 1-10000 h^{-1} 的范围内操作，优选为 100-5000 h^{-1}，更优选为 300-5000 h^{-1}，进一步优选为 750-3000 h^{-1}。根据本发明的其它条件，如反应物的温度、压力和摩尔比例，所采用的最佳空速在 100-5000 h^{-1} 之间改变。已发现，空速越低，甲硫醇的选择性越高且不希望的副产物如硫化羰的形成越少。

在进料混合物中(即碳的氧化物、硫化氢或元素硫、和氢气)，反应物的摩尔比例应该选择为使硫化氢过量。$CO_{1-2}/H_2S/H_2$ 的摩尔比例的范围为 1/1/0 至 1/10/10，优选为 1/2/1 至 1/4/4。当在进料中使用单质硫代替 H_2S 时，反应物 $CO_{1-2}/S/H_2S/H_2$ 的摩尔比例的范围为 1/1/1/1 至 1/10/10/10，优选为 1/2/2/1 至 1/4/4/4。如以下反应式所示，氢气的存在对于甲硫醇的形成并不构成先决条件。采用本发明的方法和催化剂，可以在不存在氢气的情况下通过使用 H_2S 作为硫源而容易地形成甲硫醇。

$$3CO+2H_2S \rightarrow CH_3SH+COS+CO_2 \quad \text{(反应式 8)}$$

使用串联固定催化剂床层或包括一个或多个(n=1-10)反应区并且可以在反应区之间供应一种或多种反应气体的反应器进行化学反应对于实施本发明的方法是有利的。为了更好地控制温度，催化剂可以布置为具有中间气体注入的固定床或多管反应器。

根据本发明方法的优选实施方式，在被供入反应器之前，可以以理想的摩尔比例混合反应物，碳的氧化物、硫、硫化氢和氢气。反应

物可以在不同的反应区/催化剂床层分别地引入，该反应区/催化剂床层在反应器中顺序布置以提高甲硫醇的总收率。优选在催化剂床层之间引入氢气和/或硫化氢，由此增加甲硫醇的总收率。

在进入反应器之前，将反应物预热至至少 120℃是有利的。优选的预热温度范围是 150℃-350℃。采用元素硫作为硫源，或者可以在温度优选为 150℃至 450℃之间通过液态硫供应反应气体，或者可以在反应气体进入反应器之前将它们与气态硫混合。

一般，通过在温度范围为至少 200℃至不高于 500℃，优选为至少 250℃至 500℃，更优选 250℃至 400℃，进一步优选 220℃至 320℃的催化剂床层的温度来控制反应器中的温度。当在本方法中使用硫作为反应物时，反应器中的温度和压力应该至少足以使硫保持液态。尽管该反应是放热的，还需要从外部供应热量。

已发现在本发明的方法中，通过逐渐升高反应温度可以使副产物硫化羰的形成最小化。该效应是有意思的，因为通常通过升高反应温度会促进副产物的形成。反应器中的压力通常高于 2 bar，优选大于等于 4 bar。为了增加甲硫醇的收率，压力优选在 4-60 bar 的范围内，更优选在 5-40 bar 的范围内。

在开始反应前，在温度为 20℃至 500℃，优选为 200℃至 400℃，压力为 1 至 10 bar 下，在氢气、或一氧化碳、或一氧化碳和氢气流中对催化剂进行预处理。随后，在反应条件下将催化剂暴露于硫化氢、或氢气和元素硫的气流中。预处理过程的总时间可以在 6 至 48 小时的范围内，优选为 10 至 24 小时。

在催化反应前，将催化剂暴露于硫化氢、或氢气和硫的气流中进行硫化，在此之前当在氢气、或一氧化碳和氢气、或一氧化碳气流中对催化剂进行预处理时，可以实现甲硫醇收率的改善和该产物更高的选择性。

本方法的特征还在于在通过反应器的第一过程之后将未消耗的反应物循环至原料气流中。优选，应该将所有在 0-5℃和常压下为液态的反应产物与气态产物分离。这可以通过骤冷离开反应区的气体并分离所有的液体如甲硫醇、甲硫醚、水和二硫化碳实现。本过程的重要特征在于被循环的气体完全不含水以避免水在该过程中累积，而这会对甲硫醇的收率和过程的选择性具有负作用。

以下通过实施例来更详细地解释本发明。

实施例 1

制备催化剂 A 至 E

催化剂 A

制备将 62.0 g K_2MoO_4 溶解在 130 ml 蒸馏水中的水溶液，在连续搅拌的情况下向其中接连地加入 24.9 g 硝酸钴和 60 ml 氢氧化铵。在硝酸钴完全溶解后，在搅拌下加入 40 g 柠檬酸以生成浸渍液体。将 150 g SiO_2 与如上制备的浸渍液体接触 24 小时。之后，过滤湿催化剂并在室温下干燥，然后在 80℃下在烘箱中干燥 2 小时，随后在 500℃下煅烧。

催化剂 B

1. 制备将 8.4 g 硝酸铁和 13.0 g 硝酸镍溶解在 120 ml 蒸馏水中的水溶液，在连续搅拌 30 分钟的情况下向其中加入 10 g 柠檬酸以生成浸渍液体。随后，将 100 g SiO_2 浸泡在如上制备的浸渍液体中 24 小时，之后过滤，在室温下干燥湿催化剂滤饼，然后在 80℃下在烘箱中干燥 2 小时，并在 500℃下煅烧。获得 Fe_2O_3-NiO-支撑的载体。

2. 制备将 41.4 g 钼酸钾溶解在 110 ml 蒸馏水中的水溶液，在搅拌的情况下向其中加入 10 ml 氢氧化铵，随后加入 10 g 柠檬酸以调节溶液的 pH 值。直到柠檬酸完全溶解才停止搅拌，以制备浸渍溶液。

最后，将上述制备的 Fe_2O_3-NiO-支撑的载体在该浸渍溶液中浸渍 24 h，随后过滤，在室温下干燥，然后在 80℃下在烘箱中干燥 2 小时，并在 500℃下煅烧。

催化剂 C

制备将 33.0 g 碳酸钾和 46 g 钼酸铵溶解在 130 ml 蒸馏水中的水溶液，在搅拌的情况下向其中加入 10 ml 氢氧化铵，然后在搅拌下向上述制备的水溶液中加入 24.9 g 硝酸钴和 35 ml 氢氧化铵。在所有加入的成分溶解完成后，加入 50 g 柠檬酸以调节溶液的 pH 值，同时保持搅拌 30 分钟以制备 pH 值为 7.3 的浸渍液体。最后，在浸渍液体中浸渍 150 g SiO_2(20-30 目)24 小时，然后过滤，在室温下干燥，在 80℃下在烘箱中干燥 2 小时，并在 500℃下煅烧。

催化剂 D

1. 将 7.3 ml 硝酸铈的水溶液(浓度为 0.1032 g/ml)与 170 ml 蒸馏水混合以降低硝酸铈的浓度。将 150 g SiO_2(20-30 目)浸渍在上述制备的浸渍液体中 24 小时，然后过滤，在室温下干燥，在 80℃下在烘箱中干燥 2 小时，并在 500℃下煅烧。获得 CeO_2-支撑的载体。

2. 制备将 62.0 g 钼酸钾溶解在 130 ml 蒸馏水中的水溶液，在搅拌的情况下向其中加入 10 ml 氢氧化铵。待所有的组分溶解后，向上述制备的水溶液中加入 24.9 g 硝酸钴、30 ml 氢氧化铵和 40 g 柠檬酸以调节水溶液的 pH 值，同时保持搅拌 30 分钟以制备 pH 值为 8.6 的浸渍溶液。最后，将上述制备的 CeO_2-支撑的载体浸渍在该浸渍溶液中 24 小时，然后过滤，在室温下干燥，然后在 80℃下在烘箱中干燥 2 小时，并在 500℃下煅烧。

催化剂 E

1. 在搅拌下将 22.9 g 硝酸镍和 15 ml 氢氧化铵以及 10 g 柠檬酸溶解在 165 ml 蒸馏水中，同时保持搅拌 30 分钟以制备 pH 值为 7.1 的浸渍液体，向其中浸渍 150 g SiO_2(20-30 目)24 小时，然后过滤，在室温下干燥，在 80℃下在烘箱中干燥 2 小时，并在 500℃下煅烧以生成 NiO-支撑的载体。

2. 将 62.0 g 钼酸钾溶解在 160 ml 蒸馏水中以形成水溶液，在搅拌下向其中加入 15 ml 氢氧化铵和 15 g 柠檬酸，保持搅拌 30 分钟以产生 pH 值为 8.1 的浸渍溶液。最后，将上述制备的 NiO-支撑的载体浸渍在该浸渍溶液中 24 小时，然后过滤，在室温下干燥，在 80℃下在烘箱中干燥 2 小时，并在 500℃煅烧。

实施例 2

在以下反应条件下测试实施例 1 中描述的催化剂 A-E：总的气时空速为 3000 h^{-1}，反应物 $CO/H_2/H_2S$ 的摩尔比例分别为 1/2/1，催化剂床层温度为 300℃(最高)，绝对压力为 7 bar。在反应器的单一通路中评价催化活性。如上所述测定转化率和收率。

表 1

催化剂	转化率(CO)/%	收率(MC)/%	收率(MC)/$g_{MC}gcat^{-1}h^{-1}$
催化剂 A	28	10	0.20
催化剂 B	28	11	0.24
催化剂 C	29	12	0.25
催化剂 D	27	12	0.24
催化剂 E	24	10	0.25

CO=一氧化碳

MC=甲硫醇

实施例 3

表 2 显示由在 SiO_2 载体上浸渍 Co_2O_3-K_2MoO_4 组成的催化剂的催化活性与在相同载体材料上负载纯 K_2MoO_4 的参考催化剂的催化活性比较。在以下反应条件下对材料进行测试：总的气时空速为 3000 h^{-1}，反应物 $CO/H_2/H_2S$ 的摩尔比例分别为 2/7/1，催化剂床层温度为 350℃，绝对压力为 10 bar。在反应器的单一通路中评价催化活性。如上所述测定转化率和收率。

表 2

催化剂	转化率 (CO)/%	收率 (MC)/%	选择性 (MC)/%	收率 (MC)/$g_{MC}gcat^{-1}h^{-1}$
$Co_2O_3/K_2MoO_4/SiO_2$	8	3	38	0.07
K_2MoO_4/SiO_2(参考材料)	2	0.5	25	0.01

实施例 4

在以下反应条件下测试上述催化剂 A-E：总的气时空速为 3000 h^{-1}，反应物 $CO/H_2/H_2S$ 的摩尔比例分别为 1/1/2。在不存在氢气下分别进行另一测试(CO/H_2S=1/3)。对于这两种情形，催化剂床层温度为 320℃(最高)，绝对压力为 7 bar。在反应器的单一通路中评价催化活性。如上所述测定转化率和收率。实施例 4 清楚地证实了在本发明方法中制备了具有高时空收率的甲硫醇。

表 3

	$CO/H_2/H_2S$=1/1/2			CO/H_2S=1/3		
催化剂	转化率 (CO)/%	收率 (MC)/%	收率 $(MC)/g_{MC}g_{cat}^{-1}h^{-1}$	转化率 (CO)/%	收率 (MC)/%	收率 $(MC)/g_{MC}g_{cat}^{-1}h^{-1}$
催化剂 A	71	32	0.59	93	24	0.47
催化剂 B	71	32	0.68	93	26	0.54
催化剂 C	72	33	0.68	91	24	0.48
催化剂 D	70	32	0.66	94	25	0.51
催化剂 E	72	32	0.77	92	25	0.60

实施例 5

在以下反应条件下测试催化剂 B：总的气时空速为 750 h^{-1}，1500 h^{-1}，或 3000 h^{-1}，反应物 $CO/H_2/H_2S$ 的摩尔比例分别为 1/1/2，催化剂床层温度在 220℃(最低)和 320℃(最高)之间改变，绝对压力为 7 bar。在反应器的单一通路中评价催化活性。图 1 显示了甲硫醇形成的选择性是总的气时空速和反应温度的函数。

表 4 证实了在本方法的反应条件下副产物甲烷、甲硫醚和二硫化碳的形成被保持在绝对的最低(S<1%)。

表 4

$GHSV/h^{-1}$	S(MC)/%	$S(CO_2)$/%	S(COS)/%	$S(CH_4)$/%	S(DMS)/%	$S(CS_2)$/%
750	43	40	17	0	<1	<1
1500	41	39	20	<1	<1	<1
3000	28	31	39	0	0	<1

GHSV=总的气时空速

S=选择性

实施例 6

在以下反应条件下测试催化剂 D：总的气时空速为 3000 h^{-1}，反应物 $CO/H_2/H_2S$ 的摩尔比例为 1/1/2，催化剂床层温度在 220℃(最低)和 320℃(最高)之间改变，绝对压力为 7 bar。表 5 显示了甲硫醇、硫化羰、二氧化碳、甲烷、甲硫醚和二硫化碳形成的选择性作为催化剂床层温度的函数。需要注意的是，在各种反应条件下，甲烷、甲硫醚和二硫化碳的形成被保持在绝对的最低(S<1%)。在反应器的单一通路中评价催化活性。

表 5

温度℃	S(MC)/%	$S(CO_2)$/%	S(COS)/%	$S(CH_4)$/%	S(DMS)/%	$S(CS_2)$/%
238	29	31	40	0	0	0
311	48	43	8	<1	<1	<1
333	49	43	6	1	<1	<1

S=选择性

MC=甲硫醇

CO_2=二氧化碳

COS=硫化羰

CH_4=甲烷

DMS=甲硫醚

CS_2=二硫化碳

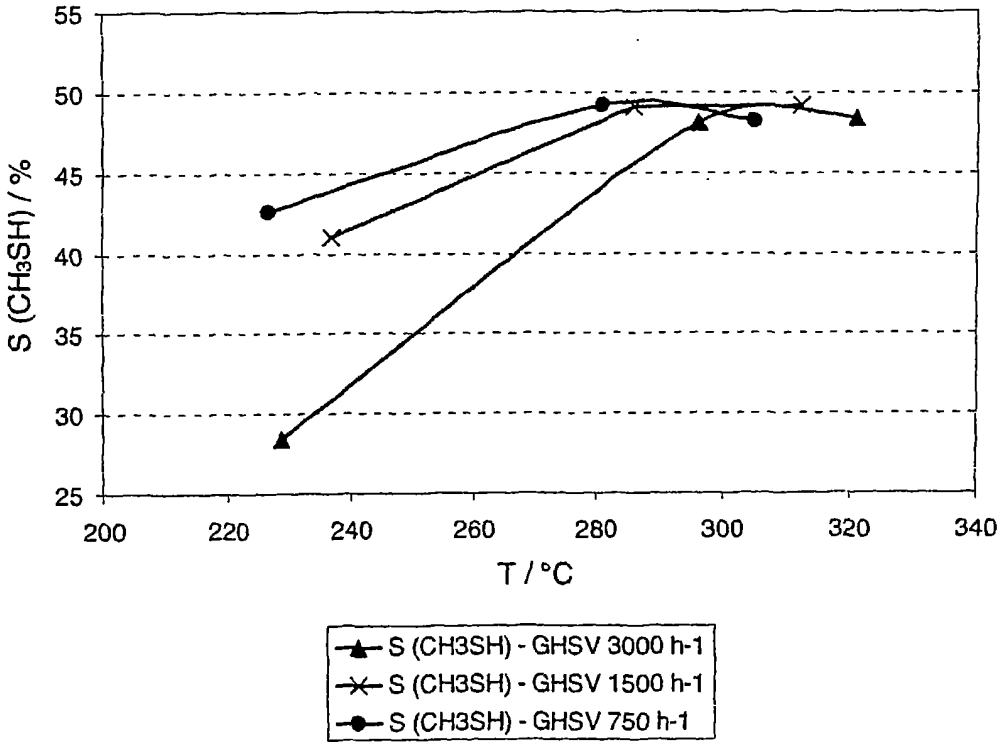

55
50
45
40
35
30
25
S (CH3SH) / %
200
220
240
260
280
300
320
340
T / °C
S (CH3SH) - GHSV 3000 h-1
S (CH3SH) - GHSV 1500 h-1
S (CH3SH) - GHSV 750 h-1

图 1