



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101068749 B

(45) 授权公告日 2010.09.01

(21) 申请号 200480031341.X

(22) 申请日 2004.10.15

(30) 优先权数据

10/693,476 2003.10.24 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.04.24

(86) PCT申请的申请数据

PCT/GB2004/004359 2004.10.15

(87) PCT申请的公布数据

W02005/044729 EN 2005.05.19

(73) 专利权人 英菲诺姆国际有限公司

地址 英国牛津郡

(72) 发明人 R·P·旺内尔 J·V·约翰

G·C·吉芬

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 隗永良

(51) Int. Cl.

C01G 39/06 (2006.01)

(56) 对比文件

WO 95/29126 A, 1973.10.19, 全文.

CN 1284477 A, 2001.02.21, 全文.

A.Muller et al.. [Mo3S(S2)6]2- from amorphous MoS3 by the reaction with OH- and R=0.015 structure of (NH4)2[Mo3S(S2)6]. H2O. Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 30. 1993, 30565-572.

审查员 李牧

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

通式 $(NH_4)_2Mo_3S_{13} \cdot nH_2O$ 的多硫代钼酸铵的制造方法

(57) 摘要

公开了一种制造式 $(NH_4)_2Mo_3S_{13} \cdot nH_2O$ 的多硫代钼酸铵的方法,其中 n 是 0、1 或 2,该方法包括:使含氨的钼酸盐水溶液与硫化氢气体在超级大气压下反应直至 H_2S 不再被溶液吸收,所述溶液与所述气体在封闭系统中,并将所述气体流调节到升高的压力,以形成主要由几乎完全是四硫代钼酸铵的固体构成的浆料,此后在升高的温度和存在元素硫的情况下热浸反应产物以形成所需产物。

1. 一种制造式 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的多硫代钼酸铵的方法,其中 n 是 0、1 或 2,该方法包括:

(a) 使含氨的钼酸盐水溶液与硫化氢气体在超级大气压下反应直至 H_2S 不再被溶液吸收,所述溶液和所述气体在封闭系统中,并且所述气体流被调节到升高的压力;

(b) 在高于 175°C 的温度下,在封闭反应器中,在存在元素硫的情况下,于 4-7MPa 的压力将步骤 (a) 的反应产物热浸。

2. 按照权利要求 1 的方法,其中所获多硫代钼酸铵是 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13}$ 。

3. 按照权利要求 1 或 2 的方法,其中所述含氨的钼酸盐溶液含有 MoO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 和元素硫。

4. 按照权利要求 1 或 2 的方法,其中在步骤 (b) 的热浸开始之前,在步骤 (a) 的反应产物中加入元素硫。

5. 按照权利要求 1 或 2 的方法,其中步骤 (a) 中的压力为 30-350 千帕。

6. 按照上述权利要求 1 或 2 的方法,其中步骤 (b) 中的温度为 175 至 200°C 。

通式 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的多硫代钼酸铵的制造方法

[0001] 本发明涉及多硫代钼酸铵或其水合物的制造方法,特别地但不是仅仅涉及式 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的多硫代钼酸铵的制造方法。

[0002] 多硫代钼酸铵已经在润滑剂的二硫代氨基甲酸钼添加剂的制备中用作前体。

[0003] 美国专利 3,764,649 公开了通过使钼酸铵的含氨水溶液与多硫化铵在 175–200°C 和 300–700psig 下反应来制备式 $3\text{MoS}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{OH}$ 的多硫代钼酸铵。美国专利 4,604,278 描述了通过使含氨的钼酸盐溶液与硫化氢气体在封闭系统中反应来制备四硫钼酸铵。

[0004] 迄今为止,商业上用于制造多硫代钼酸铵的方法都涉及使用硫化铵,这会形成必须去除的不合意杂质硫代硫酸铵。

[0005] 因此,避免形成硫代硫酸铵的方法是非常合意的,而且是该技术领域中的进步。此外,较简单地以工业规模经济地制造多硫代钼酸铵的方法也是合意的。

[0006] 本发明提供了一种制造式 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的多硫代钼酸铵或其水合物的方法,其中 n 是 0、1 或 2,该方法包括:

[0007] (a) 使含氨的钼酸盐水溶液与硫化氢气体在超级大气压下反应直至硫化氢不再被溶液吸收,所述溶液和所述气体在封闭系统中,并将所述气体流调节到升高的压力;

[0008] (b) 在存在元素硫的情况下在高于 175°C 的温度下,在封闭反应器中,于 4–7MPa (600–1000psig) 的压力将步骤 (a) 的反应产物热浸 (heatsoaking)。

[0009] 含氨的钼酸铵溶液优选含有多硫化铵,其包含 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 和元素硫 S_8 的混合物,并且在该溶液中,钼的原料源可以是 MoO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 或 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 。钼浓度可以是 5 至 300 克钼 / 升。

[0010] 优选地,含氨的钼酸盐水溶液与硫化氢气体在 30–350kPa (5 至 50psig) 的压力下反应。含氨的钼酸盐水溶液可以与硫化氢气体反应 1 至 6 小时。含氨的钼酸盐溶液与硫化氢气体之间反应所需的时间长度取决于反应容器尺寸、钼加入量和硫化氢气体的压力。

[0011] 步骤 (a) 的产物是由几乎完全是四硫代钼酸铵的固体和母液构成的浆料。四硫代钼酸铵含有一部分原料钼,母液含有其余的钼。

[0012] 含氨的钼酸盐溶液与硫化氢气体之间的反应是在封闭系统中进行的。因此,只有反应的硫化氢会消耗气体源,因此没有气体被浪费。硫化氢气体管路上的气体调节器使密封反应器内部的压力保持为所需压力。当反应消耗了硫化氢形成四硫代钼酸铵时,反应器内部的压力会有效降低。这使硫化氢气体调节器开始让更多气体进入反应器直至压力在所需压力处达到稳定。随着硫化氢反应,更多的气体进入反应器。由于形成四硫代钼酸铵的反应是放热的,所以在反应过程中温度升高 20°C 至 30°C。当反应器内的温度开始下降时,这表明反应已经完成。反应器的内含物因此达到平衡并且硫化氢气体停止流动。

[0013] 然后在制成的浆料中加入元素硫,然后将其在高于 175°C 的温度和 4–7MPa (600 至 1000psig) 的压力下热浸。优选地,在 175–200°C 下将浆料热浸。热浸步骤导致钼的氧化态改变并使四硫代钼酸铵转变成所需的式 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的多硫代钼酸铵。

[0014] 有利地,步骤 (b) 是在步骤 (a) 之后在相同的反应器中进行的步骤 (a) 的延续过程。

[0015] 在热浸步骤,即步骤 (b) 之后,将反应混合物冷却,然后分离并洗涤。适当地,将反应混合物冷却至至少 60°C,优选地,冷却至室温或环境温度。

[0016] 然后通过任何标准方法分离冷却的反应混合物,以便将固体与大部分母液分离。优选的分离方法是过滤。水洗固体多硫代钼酸铵,并将晶体真空干燥至不超过 35°C。母液和洗水优选再循环回该过程。

[0017] 尽管上述工艺概述涉及在四硫代钼酸铵浆料中加入元素硫,但作为备选方案,元素硫也可以在步骤 (a) 开始时,也就是在加入硫化氢之前,作为单独的反应剂加入。在这种情况下,可以在硫化铵溶液或再循环母液加入反应器中以便在步骤 (a) 中与硫化氢气体反应之前,将元素硫与其预混。

[0018] 本发明的方法具有一些优点:省略了多个工艺步骤,降低了形成的副产物量,更多的母液再循环回该过程(由此降低了处理费用),减少了水洗液的量,并且多硫代钼酸铵的产物收率更高。

实施例

[0019] 该新型方法要求在高压容器中进行反应。原材料可以全部加入单个反应器中,或者可以将 MOX(三氧化钼)粉末在另一单独的反应器中与 ML(母液)预混,然后加入主反应器(将 MOX 与 ML 预加料并混合 30-60 分钟,这样节省了循环时间)。在将进料全部加入主反应器后,将反应器封闭,用惰性气体(N₂)吹扫并将硫化氢气体加入反应器。保持 170-350 千帕(25psig 至 50psig)的压力,同时对反应器夹套和/或盘管施加冷却水。一旦放热反应完成,就停止 H₂S 进料并将内含物加热。当温度升高时,反应器压力随着内含物蒸汽压的升高而升高。将反应物料热浸,然后冷却。一旦该批处理完成并冷却,就过滤回收固体,然后干燥。然后在确定材料干燥之后将其直接投入或包入超大袋子(super-sacks)中。顺序和循环时间参看下表。

[0020] 反应器的进料:

[0021] 使用 ML 再循环的下列进料每批产生大约 1 公吨的 ATM(多硫代钼酸铵产物)。

[0022]

三氧化钼	567 千克 (1,250 磅)
多硫化铵溶液(20%作为 H ₂ S 的硫化物含量和 22%的 NH ₃ 含量)(APS)	1361 千克 (3,000 磅)
硫(工业级干燥硫)	272 千克 (600 磅)
母液再循环;母液在水溶液中含有 4.5-5.5wt%的氨和 8-9wt%的 H ₂ S	4252 千克 (9,375 磅)

三氧化钼	567 千克 (1, 250 磅)
H ₂ S	大约 363 千克 (大约 800 磅)
收率 (干燥 ATM)	998 千克 (2, 200 磅)
干燥损耗	大约 136 千克 (大约 300 磅)
ML 吹扫	1442 千克 (3, 180 磅)

[0023] 第一批明显不含原料母液。应该适当地加入多硫化铵。在随后的批次中,多数滤液或 ML 被用于溶解必须量的三氧化钼反应剂。将该溶液与新制多硫化铵混合以构成新的反应溶液。

[0024] 下面是对 ATM 工艺的每个步骤的循环时间的保守估计:

[0025]

工艺步骤	循环时间, 小时
a. 在反应器中加入 MOX/ML 预混溶液	0.5
b. 在反应器中加入 APS	1.0
c. 用惰性气体吹扫反应器 (至涤气器)	0.5
d. 在反应器中加入 H ₂ S。保持 25-50psig 的压力	4.0
e. 加热至 180 至 200℃ 的反应温度	3.0
f. 在 180℃ 至 200℃ 反应	3.0
g. 冷却至 < 50℃ 的过滤温度	4.0
h. 转移到过滤器中	1.0

工艺步骤	循环时间,小时
在反应器中的总循环时间	17.0
i. 过滤	4.0
j. 干燥 / 包装	3.0