

# 微通道反应器中二丁基二硫代氨基甲酸酯反应的研究

黄伟\*

(南化集团研究院,江苏南京210048)

**摘要:**利用微通道反应器设计了连续合成二丁基二硫代氨基甲酸酯的新工艺及反应机理,考察了反应温度、停留时间、物料摩尔比对反应的影响,优化了工艺。结果表明,当 $n(\text{二正丁胺}) : n(\text{二硫化碳}) : n(\text{碱液}) : n(\text{二氯甲烷}) = 1 : 1.1 : 1.1 : 0.55$ ,反应温度为 $65^\circ\text{C}$ ,停留时间为 $50\text{ s}$ 时,产品收率为 $91.5\%$ ,纯度为 $99.4\%$ 。与传统间歇釜式工艺相比,微通道反应器工艺的反应时间缩短明显,操作简便,产品收率高,纯度高。

**关键词:**微通道反应器;二丁基二硫代氨基甲酸酯;添加剂

**中图分类号:**TQ225.26

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2017)06-0137-04

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.06.032

## Research on dibutyl dithiocarbamate reaction in a micro-channel reactor

HUANG Wei

(Research Institute of Nanjing Chemical Industry Group, Nanjing 210048, China)

**Abstract:** Dibutyl dithiocarbamate is a kind of multifunctional ash free additive with performances of antioxidant, extreme pressure and antiwear, widely used in gear oil, hydraulic oil, compressor oil, metal processing fluid and grease. In practical industry dibutyl dithiocarbamate is usually prepared by two steps batch reaction of polycondensation and alkylation. The author designs a new continuous synthesis process for dibutyl dithiocarbamate by means of the micro-channel reactor and studies the reaction mechanism. The influences of reaction temperature, residence time and molar ratio of raw materials on the reaction are observed. Results show that: when  $n(\text{dibutylamine}) : n(\text{carbon disulfide}) : n(\text{sodium hydroxide solution}) : n(\text{methylene chloride}) = 1 : 1.1 : 1.1 : 0.55$ , reaction temperature is  $65^\circ\text{C}$  and residence time is 50 seconds, the product yield can reach  $91.5\%$  and product purity can reach  $99.4\%$ . Compared with the traditional batch pot process, the micro-channel reactor shows shorter reaction time, simpler operation, higher yield and higher product purity.

**Key words:** micro-channel reactor; dibutyl dithiocarbamate; additive

润滑油在使用过程中不可避免地与空气中的氧气以及金属表面接触发生氧化反应而变质,使其黏度增大,酸值增加,生成油泥和沉淀,并对金属部件产生腐蚀和磨损。向润滑油中加入多功能添加剂,可有效延长润滑油的使用寿命和应用性能。

随着工业的发展及环境保护法规的日益完善,润滑油添加剂正向着低磷、无灰、多功能等方向发展,尤其是发动机工况温度的提高对润滑油的高温抗氧化、抗磨和腐蚀抑制性能提出了更高的要求<sup>[1-4]</sup>。二丁基二硫代氨基甲酸酯作为具有抗氧、极压和抗磨性能的多功能无灰添加剂,在齿轮油、液压油、压缩机油、金属加工液和润滑脂中应用广泛<sup>[5-8]</sup>。其合成工艺分缩合、烷基化两步进行,其中缩合反应为强放热反应,反应生成的热量不易及时移除,容易“飞温”,形成较多副产物,影响产品纯度和色度;而烷基化反应中易形成表面活性剂杂质,容

易起泡、液泛,造成冲料,操作上很难控制。

近年来,微化工技术发展迅速,微反应器受到越来越多的关注<sup>[9]</sup>。微反应器通常含有当量直径介于微米和毫米之间的流动通道,因此微反应器又称作微通道(micro-channel)反应器<sup>[10]</sup>。微通道反应器具有传质传热效率高和停留时间短等优点<sup>[11-14]</sup>。

为了克服传统工艺中的缺点,笔者采用微通道反应器制备二丁基二硫代氨基甲酸酯,并结合微通道反应器传质、传热高的优点,将微通道反应器和传统反应器结合,改变反应历程,一步反应合成二丁基二硫代氨基甲酸酯,研究了其反应机理,考察了反应温度、停留时间、物料摩尔比对反应的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

二正丁胺(AR,质量分数 $\geq 98\%$ ),天津市晨福

化学试剂厂生产;二硫化碳(AR,质量分数 $\geq 99\%$ ),天津市晨福化学试剂厂生产;氢氧化钠(AR,质量分数 $\geq 96\%$ ),天津市晨福化学试剂厂生产;二氯甲烷(AR,质量分数 $\geq 99\%$ ),天津市晨福化学试剂厂生产。

微通道反应器(G1),康宁(中国公司)生产;恒流泵,TBP2H02T型,上海同田生物技术有限公司生产;加热制冷循环器,HR-50型,无锡晟泽理化学器械有限公司生产;强力电动搅拌器,RW20型,德国IKA生产;旋片式真空泵(2x-2),上海沪冈真空泵制造有限公司生产。

## 1.2 实验方法

传统反应工艺:分2步进行,第1步为缩合反应,二正丁胺与碱液混合,在低温下滴加二硫化碳(剧烈放热),然后升温反应一段时间;再进行第2步烷基化反应,滴加二氯甲烷反应,反应结束,分液,水洗,真空蒸馏回收轻组分,釜液即为产品。

微通道反应器工艺:用计量泵将二硫化碳、二氯甲烷、二正丁胺3种原料输送到康宁G1微通道反应器内,预热到反应温度进行反应,反应结束后,反应液进入装有碱液的烧瓶内进行中和,分液,水洗,真空蒸馏回收轻组分,釜液即为产品。

## 1.3 分析检测

用安捷伦气相色谱仪6890N对样品进行分析,毛细管色谱柱为15 m $\times$ 0.53 mm $\times$ 0.15  $\mu$ m,FID检测器;汽化、检测室温度为300 $^{\circ}$ C;载气为N<sub>2</sub>;载气流量为2.5 mL/min;升温速率为10 $^{\circ}$ C/min;进样量为1  $\mu$ L。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微通道反应器合成二丁基二硫代氨基甲酸酯机理研究

传统的缩合反应及烷基化反应如图1所示。

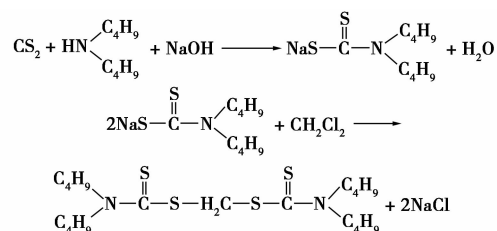


图1 传统间歇法制备Y2010A反应方程式

微通道反应使用康宁G1玻璃反应器,考虑到微通道反应器对碱液使用的限制,直接利用计量泵将原料二正丁胺、二硫化碳、二氯甲烷一起输送入微

通道反应器反应,反应液直接进入装有碱液的烧瓶内中和,然后分层,水洗,蒸馏得产品,流程图如图2所示。

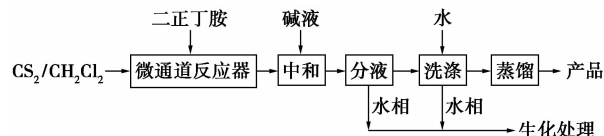


图2 微通道反应器制备二丁基二硫代氨基甲酸酯流程

### 2.1.1 中间体的制备及分离

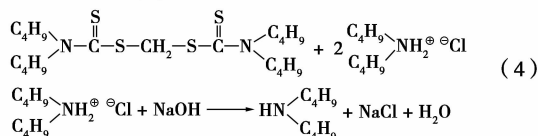
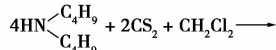
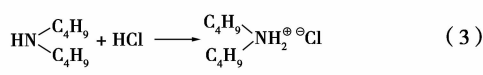
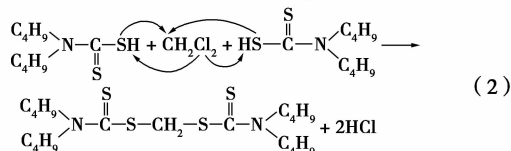
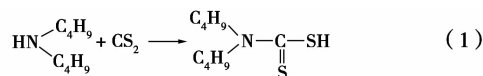
因采用微通道反应器,把碱液放入后续中和反应,与传统工艺相比,改变了原料加入顺序,其反应机理也会有所改变,推测的反应是:二正丁胺先和二硫化碳反应,得中间体1,然后中间体1与二氯甲烷反应得产品和中间体2,碱液作为缚酸剂与中间体2反应,促进了反应的进行。为了验证该推测,需对中间体1、中间体2进行制备、分离及表征。

首先将二正丁胺和二硫化碳按反应比例输送至微通道反应器反应,产物减压蒸馏后得到黄色油状物(中间体1)。其次,将二正丁胺、二硫化碳、二氯甲烷按反应比例输送至微通道反应器进行反应,产物直接减压蒸馏后得到半固化的产物,加入丙酮,搅拌,过滤,洗涤得到白色针状晶体(中间体2)。

对中间体1、中间体2进行IR、<sup>1</sup>H-NMR、MS结构测试,结果表明:中间体1为N,N-二正丁基硫代氨基甲酸,中间体2为二正丁胺盐酸盐。

### 2.1.2 机理分析

通过对中间体1和中间体2的结构分析,确定了二正丁胺、二硫化碳、二氯甲烷在微通道反应器中的反应按照下列反应机理进行的[如反应式(1)~(4)]:二正丁胺和二硫化碳反应生成中间体1



(*N,N*-二正丁基硫代氨基甲酸), 中间体 1 和二氯甲烷在微通道中进行烷基化反应生成产品二丁基二硫代氨基甲酸酯和氯化氢, 氯化氢立即和二正丁胺反应生成副产物中间体 2, 由于有中间体 2 生成, 消耗了一半的原料二正丁胺, 若不加入碱液反应, 产品收率只有 50% 左右, 为了促进反应的进行, 需加入 NaOH 中和氯化氢, 提高产品收率。

## 2.2 反应温度对反应的影响

杨小辉等<sup>[15]</sup>研究了二烷基二硫代氨基甲酸酯合成的热力学估算, 该合成过程是一个放热、熵增的过程, 该合成体系可以自行进行, 反应过程有热量放出, 反应温度对反应影响很大, 常规反应一般控制反应温度低于 45℃。

微通道反应器因高效的传热、传质效果, 对放热反应有明显的优越性, 其比表面积大, 换热功能强, 物料在通道内流动时湍流强度高, 可以大幅度减少层流引起的反混现象, 传质效果好, 可以精确控温, 有效地防止“飞温”现象发生<sup>[16]</sup>。因此, 控制合适的微通道反应器温度非常关键。在物料  $n(\text{二正丁胺}) : n(\text{二硫化碳}) : n(\text{碱液}) : n(\text{二氯甲烷}) = 1 : 1.1 : 1.1 : 0.55$ , 反应停留时间为 50 s 的条件下, 考察了反应温度对反应收率的影响, 结果如图 3 所示。

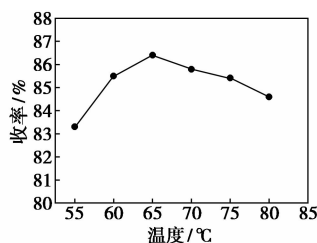


图3 反应温度对收率的影响

从图3中可以看出, 随着温度的升高, 产品收率增加, 但当温度大于 70℃ 时, 产品颜色变深, 由淡黄色向浅棕色变化, 当温度达到 80℃ 时, 产品变为褐色。这是因为产物为油状液体, 温度较低时, 黏度较大, 反应器内流动效果不好, 随着反应温度的增加, 物料黏度降低, 流动性增加, 其在反应器内接触效果增加, 转化率增加, 产品收率增加, 但随着温度的进一步增加, 副反应增加, 产品品质下降, 合适的反应温度在 60~65℃ 之间。

## 2.3 停留时间对反应的影响

微通道反应器反应停留时间也是影响产品收率的关键因素, 停留时间短, 物料未充分反应, 产品收率低; 停留时间长, 也会增加副产品, 影响产品品质和收率。在物料  $n(\text{二正丁胺}) : n(\text{二硫化碳}) : n(\text{碱$

液) :  $n(\text{二氯甲烷}) = 1 : 1.05 : 1.05 : 0.525$ , 温度 65℃ 条件下, 考察停留时间对反应的影响, 结果图 4 所示。

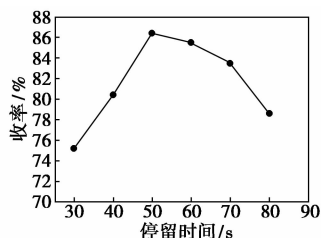


图4 停留时间对收率的影响

从图4中可以看出, 随着停留时间的增加, 产品收率增加, 当停留时间大于 50 s 时, 产品收率有所下降; 当停留时间大于 70 s 时, 产品颜色为浅棕色, 说明副反应增加。适当的停留时间既可使原料充分混合、反应, 又可以保证有足够的接触时间, 较佳的停留时间为 50 s。

## 2.4 物料摩尔比对反应的影响

因原料二硫化碳、二氯甲烷沸点较低, 常规反应器反应温度低于 45℃, 可有效避免物料因挥发造成的损失。而微通道反应器反应温度较高, 物料比例非常关键, 考察了物料摩尔比对反应的影响, 以二正丁胺为基准, 二硫化碳、二氯甲烷、液碱按化学反应计量单位相同比例增加, 其与二正丁胺的摩尔比为 1.05、1.075、1.1、1.125、1.15, 在反应温度为 65℃, 停留时间为 50 s 的条件下, 考察物料摩尔比对反应的影响, 结果如图 5 所示。

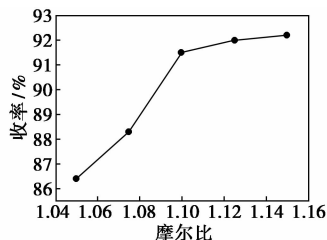


图5 物料摩尔比对收率的影响

从图5中可以看出, 随着物料摩尔比的增加, 反应收率增加, 当物料摩尔比小于 1.1 : 1 时, 产品收率迅速增加, 增加幅度较大; 而当摩尔比大于 1.1 : 1 时, 产品收率增幅较小, 基本不变化。这是由于当原料摩尔比增加时, 一方面降低物料挥发造成的影响, 另一方面增强了在反应器内与二正丁胺的碰撞概率, 增加反应速率, 使产品收率增加。当摩尔比增加过大时, 一是稀释了反应, 二是浪费了原料, 因此, 较优的摩尔比是  $n(\text{二正丁胺}) : n(\text{二硫化碳}) : n(\text{碱$

液): $n(\text{二氯甲烷})=1:1.1:1.1:0.55$ 。

## 2.5 常规反应器与微通道反应器反应比较

传统间歇反应分 2 步进行:第 1 步为缩合反应,300 mL 二正丁胺与 253 g(30%) 碱液混合,降温到 15℃ 以下,在 2 h 内滴加二硫化碳 114 mL,升温到 45℃,保温反应 2 h;第 2 步为烷基化反应,45℃ 下 2 h 内滴加二氯甲烷 62 mL,保温反应 2 h,升温到 75℃,保温 2 h,反应结束,分液,水洗,真空蒸馏,所得产品纯度为 98.5%,收率为 85.4%。

在常规反应器与微通道反应器各自较优的反应工艺条件下进行反应的比较结果如表 1 所示。

表 1 常规反应器与微通道反应器的反应比较

工艺条件	常规反应器	微通道反应器
停留时间	>10 h	50 s
反应温度/℃	15-45-75	60
产品纯度/%	98.5	99.4
产品收率/%	85.4	91.5

从表 1 可知,微通道反应器的停留时间较小,只有 50 s,产品纯度和收率都比常规反应高,具有明显的优势,这主要因为微通道反应器具有极高的传质、传热效率;反应在微通道内可以保持很好的一致性,避免了传统反应中出现的搅拌不均匀的现象,减少了由于局部滴加二硫化碳、二氯甲烷质量浓度过高而导致的副反应;由于微通道反应器的比表面积较大,换热效率较高,因此微通道反应器克服了传统反应器中出现的温度分布不均匀的现象,在一个反应温度下即可完成原有的 2 步反应,操作过程简便,控制简洁,大大降低了过程的能耗。以上 2 点原因使得微通道反应器中的反应收率较高,纯度较好,反应效率高。微通道反应的放大只需简单地并联多个反应器即可,如需工业化,不必进行复杂的逐级中试试验。以上优点使得微通道内的二丁基二硫代氨基甲酸酯反应具有良好的工业化前景。

## 3 结论

(1)研究了微通道反应器中二丁基二硫代氨基甲酸酯反应,改变了传统间歇反应的 2 步法反应历程,考察了反应温度、停留时间、物料摩尔比对产品收率的影响。较优的条件为:反应温度为 65℃,停留时间为 50 s,二正丁胺、二硫化碳、二氯甲烷、液碱的摩尔比为 1:1.1:1.1:0.55,在此条件下,产品收率为 91.5%,纯度为 99.4%。

(2)微通道反应器中二丁基二硫代氨基甲酸酯反应与传统工艺相比,反应时间缩短明显,改变传统间歇反应为连续反应,操作简便,产品收率提高到 90% 以上,纯度提高到 99% 以上。

## 参考文献

- [1] 胡建强,张健健,徐新,等.改进型二丁基二硫代氨基甲酸酯的抗氧化性能研究[J].石油炼制与化工,2016,47(4):76-79.
- [2] Styer J, Guinther G. Fuel economy beyond ILSAC GF-5: Correlation of modern engine oil tests to real world performance[J]. SAE International Journal of Fuels and Lubricants, 2012, 5(3): 1025-1033.
- [3] 胡建强,朱焕勤,孙元宝,等.二烷基二硫代氨基甲酸锡与芳胺抗氧剂的协同效应[J].精细石油化工,2009,26(6):1-2.
- [4] 罗海棠,谢龙,张立,等.二烷基二硫代氨基甲酸酯的合成与性能[J].合成润滑材料,2013,40(2):26-30.
- [5] Fan Kaizhong, Li Jing, Ma Haibing, et al. Tribological characteristics of ashless dithiocarbamate derivatives and their combinations with ZDDP as additives in mineral oil [J]. Tribology International, 2008, 41(12): 1226-1231.
- [6] Ahmed E, Osman M. Synthesis and evaluation of some novel additives as antioxidants and corrosion inhibitors for petroleum fractions[J]. Petroleum Science, 2014, 11(1): 161-173.
- [7] Shah F U, Glavatskih S, Antzutkin O N. Novel alkylborate-dithiocarbamate lubricant additives: Synthesis and tribophysical characterization[J]. Tribology Letter, 2012, 45(1): 67-78.
- [8] 姚俊兵.无灰型硫代氨基甲酸酯润滑添加剂的应用[J].润滑油,2005,20(6):41-44.
- [9] 骆广生,王凯,吕阳成,等.微反应器研究最新进展[J].现代化工,2009,29(5):27-31.
- [10] 郑亚锋,赵阳,辛峰,等.微反应器研究及展望[J].化工进展,2004,23(5):461-467.
- [11] 李斌.微反应器技术在精细化工中的应用[J].精细化工,2006,23(1):1-7.
- [12] Qu W L, Mudawar I. Flow boiling heat transfer in two-phase micro-channel heat sinks: I. Experimental investigation and assessment of correlation methods [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2003, 46(15): 2755-2771.
- [13] Li S W, Wu J H, Wang Y, et al. Mesomixing scale controlling and its effect on micromixing performance [J]. Chemical Engineering Science, 2007, 62(13): 3620-3626.
- [14] 张跃,李津石,严生虎,等.微通道反应器中二氯丙醇环化反应研究[J].现代化工,2012,32(2):82-86.
- [15] 杨小辉,仇建伟,郑来昌.二烷基二硫代氨基甲酸酯合成的热力学估算[J].甘肃科技,2014,30(22):35-36.
- [16] 刘建武,郭成,严生虎,等.连续流微通道反应器中二氯丙醇合成环氧率丙烷的浓度分布及动力徐分析[J].精细石油化工,2015,32(6):68-71. ■