

加成法合成叔十二烷基硫醇的工业试验

田 勇

(黑龙江省石油化学研究院, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘要:介绍了以无水三氯化铝络合物为催化剂,十二烯和硫化氢直接加成法生产叔十二烷基硫醇的工业试验工艺。该合成工艺主要由催化剂制备、十二烯原料提纯、加成反应和反应产物分离 4 个单元组成,经分离提纯制得质量分数大于 98.5% 的叔十二烷基硫醇产品,单程总收率不低于 70%。

关键词:叔十二烷基硫醇;十二烯;硫化氢;加成;工业试验

中图分类号:TQ032.4;TQ227.1

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)02-0051-03

Additive method for industrial synthesis of tert-dodecyl mercaptan

TIAN Yong

(Heilongjiang Institute of Petrochemistry, Harbin 150040, China)

Abstract: The process industrial synthesis of tert-dodecyl mercaptan from dodecylene and hydrogen sulfide with aluminium trichloride as catalyst was introduced, which consists of four units including the preparation of catalyst, purification of raw dodecylene, additive reaction and separation of reaction product. The yield of tert-dodecyl mercaptan can be higher than 70%. By the separation and purification of addition product, the product concentration of tert-dodecylmercaptan can be higher than 98.5 wt%.

Key words: tert-dodecylmercaptan; dodecylene; hydrogen sulfide; addition; industrial experiments

叔十二烷基硫醇主要用作合成橡胶、合成树脂、合成纤维的聚合调节剂,尤其常用于丁苯橡胶、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)树脂的制造,能够有效降低高分子链的支化度,并使分子质量分布均匀。此外,还可用作生产聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯的稳定剂和抗氧剂,非离子表面活性剂及有机合成中间体,用于合成杀菌剂、杀虫剂、防锈剂、润滑油添加剂、油田化学品和药品等。随着我国石化工业的快速发展,尤其是合成材料工业(特别是 ABS 树脂)的迅猛发展,对叔十二烷基硫醇的需求也快速增加。但由于叔十二烷基硫醇相对于合成材料装置来说属于小吨位精细化学品,因此新建的合成材料生产装置一般并不配套生产该产品,市场缺口依靠进口满足。

叔十二烷基硫醇已工业化的生产方法主要有 3 种:①十二烷基醇高温高压法,此种方法操作困难,成本高,目前工业生产中较少采用;②美国 Hooker 公司和德国 BASF 公司曾采用十二烷基氯法,十二烷基氯由十二烷氯化制得,十二烷基氯价格昂贵且来源有限,并副产大量盐,收率较低;③十二烯与硫化氢直接加成法,该法工艺成熟,原料易得,收率高,产品质量好,目前工业上大多用此法生产。所采用的催化剂一般为固相触媒^[1-3]或某些 Friedel-Crafts

催化剂,如无水三氯化铝或三氟化硼的络合物^[4-7]。

我国对叔十二烷基硫醇的研究开发起步较晚,1997 年后,在山东和黑龙江才有 2 套生产装置投产,此外中国石油吉化集团公司和内蒙古吉兰泰盐化公司也建有小规模生产装置。

黑龙江省石油化学研究院自 20 世纪 90 年代起开展了以十二烯、硫化氢为原料,加成法合成叔十二烷基硫醇的研究工作,陆续开发了三氯化铝络合物催化剂和某些固相触媒。黑龙江某化工厂采用该院技术,建有 1 000 t/a 连续法生产叔十二烷基硫醇生产装置。笔者对该装置的工业试验情况进行了介绍。

1 试验部分

1.1 主要原料

十二烯、硫化氢、氢氧化钠、硫酸、无水三氯化铝、催化剂助剂 A、催化剂助剂 B。

1.2 工艺流程

十二烯与硫化氢直接加成合成叔十二烷基硫醇工艺,该工艺主要由 4 个单元组成:催化剂制备、十二烯原料提纯、硫化氢与十二烯加成反应和反应产物的分离提纯。工艺流程如图 1 所示。

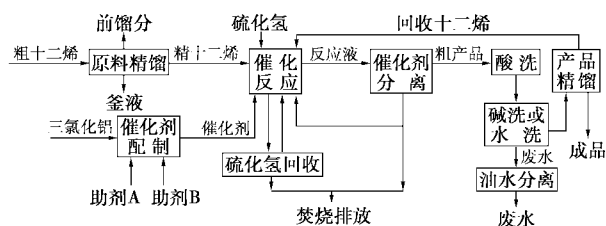


图1 叔十二烷基硫醇生产工艺流程示意图

1.3 分析方法

气相色谱法分析粗十二烯、精十二烯、粗产品及产品的组分含量；化学法测定产品硫醇中的硫含量；采用 GB4472—84(化工产品密度、相对密度测定通则)测定产品密度；产品折光指数测定采用 GB6488—86(化工产品折光率测定法)；产品色度测定采用铂钴比色法(GB3143—82 液体化学产品颜色测定法)。

2 结果与讨论

2.1 催化剂制备

该试验使用的是三氯化铝络合物催化剂,其配制工作在催化剂配制釜中完成。先向配制釜中加入催化剂助剂 A,机械搅拌条件下分批加入无水三氯化铝,无水三氯化铝投加完毕后,连续加入催化剂助剂 B,然后继续搅拌 20 min 左右。整个配制过程釜内温度保持在 30 ~ 40℃。得到的催化剂为红褐色酸性液体,流动性较好。

2.2 十二烯原料提纯

该试验所用十二烯原料为壬基酚装置副产粗品,其中十二烯质量分数 65% ~ 80%,其他成分主要为 $C_9 \sim 14$ 烯烃,因此必须对原料进行精馏提纯。因生产采用连续化工艺,十二烯在原料中又处于中间馏分,所以需 2 个减压精馏塔来操作。第 1 个减压精馏塔塔顶采出轻馏分,塔釜液进入第 2 个减压精馏塔。第 2 个减压精馏塔塔顶采出反应所要求的十二烯馏分,塔釜采出重组分。轻、重馏分可回收作燃料油。

通过对进口叔十二烷基硫醇产品分析,发现部分进口产品中叔十二烷基硫醇质量分数只有 90% ~ 95%,其他主要为叔十烷基硫醇、叔十一烷基硫醇。这就要求该工艺原料精馏提纯时不仅能分出高纯度的十二烯,同时根据用户的要求,可分离出质量分数为 90% ~ 95% 的十二烯,叔十碳烯、叔十一碳烯占 5% ~ 10%(质量分数)的馏分。生产试验中通过对温度、真空度、采出量等操作参数的调整,控制采出

的十二烯馏分中 $C_{13 \sim 14}$ 烯烃质量分数小于 0.5%, C_9 以下烯烃质量分数小于 1.0%,十二烯质量分数为 87.0% ~ 99.0%,其他为叔十碳烯、叔十一碳烯。

反应所使用的无水三氯化铝催化剂遇水分解,催化剂结构即被破坏,催化活性下降。因此对原料的含水量要求较高。十二烯沸点为 178 ~ 185℃,与水沸点相差较大,因此在精馏过程中即可使二者分离,不用专门的脱水工艺。对精馏后的十二烯进行水分测定,含水质量分数小于 0.01%,能够满足反应要求。

2.3 加成反应

十二烯和硫化氢加成合成叔十二烷基硫醇为放热反应,一般在常温下反应。小试中就发现反应温度在 10 ~ 60℃ 时叔十二烷基硫醇的产率变化很小。温度升高,反应产率稍有降低。这可能是因为产生十二烷基硫化物,或者是硫化氢随反应温度升高溶解度下降所致。由于温度太低,工业上要消耗过多的冷量,因此,适宜的反应温度为 20 ~ 25℃。反应混合物黏度较大,机械搅拌容易造成混合不均匀,试验中采用强制循环取热,及时带走反应热量,保证了反应液体体系的均匀混合。

催化剂的用量影响到酸的用量及碱液的消耗定额,催化剂用量增加,烯烃转化率增长不明显,因此要尽量减少催化剂的用量。催化剂用量为烯烃质量的 9% ~ 10% 时,反应效果较好,如再减少催化剂用量,烯烃转化率则明显下降。

硫化氢气体通入到十二烯和催化剂混合溶液中,有一个溶解、扩散和反应的过程。硫化氢适当过量既提高了系统压力,又增加了反应物浓度,有利于加成反应的进行。未反应的硫化氢可进行收集、回收、再利用。该试验所用硫化氢过量 10%(质量分数)左右。

根据烯烃与硫化氢加成反应机理,推断三氯化铝催化剂对叔十碳烯、叔十一碳烯也应具有较高的催化效果,试验结果也验证了此推断,叔十碳烯、叔十一碳烯的转化率以及对叔十烷基硫醇、叔十一烷基硫醇的选择性均达到 90% 以上。

2.4 分离提纯

分离提纯过程包括催化剂分离、酸洗、碱洗和产品精馏等单元。

合成反应釜溢流采出的反应液为烯烃、硫醇、硫醚等副产品及催化剂的混合物,混合物呈褐色、浑浊、较黏稠。催化剂与反应产物不互溶,静置后分层,控制一定停留时间,通过沉降分层法可分离去除

大部分催化剂。

用质量浓度为 2.0 g/L 的稀硫酸洗涤是为了去除反应液中残留的催化剂,同时也能使溶解于反应液中的硫化氢析出。三氯化铝遇水分解,以离子形式从有机相中脱离出来,进入水相中,静置分层后去除水相,分离出的反应液颜色由酸洗前的褐色变为浅黄色,黏度也大大降低。酸液用量为反应液体积的 2 倍。再用质量浓度为 1.0 g/L 的氢氧化钠溶液(或水)洗涤,进一步去除催化剂,同时可调节反应产物的酸碱度,其用量与反应液体积相同即可。经过酸洗、碱洗得到的叔十二烷基硫醇粗产品为均相、透明的油状液体,流动性好。在洗涤过程中采用强制搅拌,目的是加快洗涤速度,减少酸、碱用量,避免设备堵塞。

产物精馏也采用连续工艺,通过 2 个不锈钢填料塔实现。第 1 个填料塔塔顶采出十二烯,塔釜液进入第 2 个填料塔;第 2 个填料塔塔顶采出叔十二烷基硫醇产品。叔十二烷基硫醇高温时易分解,因此精馏温度要尽可能低,试验中采用近高真空度减压精馏,精馏塔绝对压力控制在 2 kPa 左右。

2.5 产品质量及产品的工业试用

分析精馏后所得产品,并与进口产品进行比较。产品性能参数见表 1。试验所得叔十二烷基硫醇达到了法国 ATOchem 公司产品的质量要求。

表 1 产品与进口产品性能参数比较

技术指标	法国 ATOchem 公司产品规格	试验产品规格
外观	油状透明液体	油状透明液体
硫醇中硫质量分数/%	> 15.6	15.8
叔十二烷基硫醇质量分数/%	> 98.5	99.0
相对密度/ d_4^{20}	0.860	0.863
折光指数/ n_D^{20}	1.4610	1.4638

该工业试验所生产的叔十二烷基硫醇产品经中国石油大庆石化公司化工三厂和中国石油吉化集团公司 ABS 装置试用,作为苯乙烯-丙烯腈(SAN)产品的分子质量调节剂,其消耗量与进口叔十二烷基硫醇消耗量基本相同,所生产的 SAN 产品的物性符合要求,可以满足 ABS 生产的需要,可替代进口叔十二烷基硫醇产品。

2.6 原料消耗定额

生产 1 t 产品需消耗 380 V 交流电 852 kWh,其他原材料消耗定额见表 2。

表 2 原材料消耗定额

原材料	质量分数/%	消耗定额/t
十二烯	65~78	1.34
硫化氢	> 98.0	0.21
催化剂	—	0.09
硫酸	92.5	0.10
片碱	96.0	0.04
工业水	—	264

3 设备选材和“三废”处理

该试验采用反应活性较高的三氯化铝为催化剂,但三氯化铝遇水分解产生卤化氢,卤化氢有腐蚀性,易造成环境污染和设备腐蚀。因此在设备选材上要考虑酸、硫化氢、氯离子对设备的腐蚀,相关设备应选择不锈钢及耐腐蚀的合成材料。产物分离提纯阶段酸洗、碱洗产生一定量的含硫醇废水,因硫醇极易被氧化,该废水处理工艺并不复杂,但单独处理成本较高。建议以该工艺建的叔十二烷基硫醇的生产装置,可考虑选择有废水集中处理的厂家。包括黑龙江省石油化学研究院在内的多家研究单位正在进行环境友好型催化剂的研究开发工作,选择某些固相触媒替代三氯化铝催化剂,以简化生产工艺,解决设备腐蚀和“三废”问题。

4 结语

叔十二烷基硫醇目前在国内主要用作丁苯橡胶、ABS 树脂和丁腈橡胶的分子质量调节剂,其在该领域的消耗量占总消耗量的 85% 左右。2005 年叔十二烷基硫醇的国内市场总消费量在 5 620~5 870 t。2010 年叔十二烷基硫醇将有 12 000 t 的市场空间,而国内生产能力远不能满足市场需求,发展前景十分广阔。在石油炼制、天然气脱硫、石油化工、炼焦和煤气化等工艺过程中副产大量的硫化氢,由于硫化氢有毒、易燃、易爆,不能直接排放至大气中,除了用于回收硫磺外,对硫化氢的开发利用有限。硫化氢加成法合成叔十二烷基硫醇工艺,既使富余硫化氢资源得到利用,又能获得经济效益。建设 3 000 t/a 叔十二烷基硫醇生产装置,总投资约 2 000 万元,每吨成本 12 500 元左右,目前国内售价为 16 000 元/t,则年产值可达 4 800 万元,年利税 1 050 万元。

十二烯与硫化氢加成法合成叔十二烷基硫醇,

(下转第 56 页)

却后,被回流泵输送至吸收塔顶部,对进入吸收塔中的油气进行喷淋达到二次吸收。中间罐液位达到一定高度,罐内富液就经溢流管进入吸收罐,吸收罐中的富液经采出泵送至原料罐再处理。经二次吸收后剩余的微量油气则进入活性炭吸附罐进行尾气净化处理。

2.3 吸收剂的选择

吸收剂的性能是决定吸收操作效果的关键,因而必须对吸收剂加以选择。根据该厂实际情况,决定从现有的几种产品中选择一种作为吸收剂,可避免新组分对原料的影响,也可以避免增加解析的程序。

考虑到溶解度、挥发度以及安全性,从现有的 6 种产品中选出挥发度及损耗率相对较低的 120# 溶剂油、天然汽油、无毒稀释剂作为吸收剂的来源。经过 3 种产品对挥发轻组分(以 6# 油为例)的溶解能力实验结果进行统计、分析,发现挥发组分在无毒稀释剂中的溶解性最好,最终选择无毒稀释剂作为低温吸附工艺的吸收剂。

3 技术改造结果

2005 年 3 月,该厂实施了回收装车挥发气工艺改造,将原有 6 套鹤管更换为 4 套密闭充装鹤管,再通过低温吸收装置将气相挥发产品回收并转化为液相产品,返回原料工段重新处理,有效减少了油品在装车中造成的损耗。据统计,2005 年 4—8 月,销售化工产品 11 520 t,产品外销损耗 10.3 t,油气回收率达到 95% 以上,外销损耗率仅为 0.09%,与改造前

的年平均外销损耗率 1.98% 相比,回收效果十分明显。对该项目进行效益分析如下:

(1)项目投资 32 万元,用于新型密闭充装鹤管及变温吸收装置的购进和安装。

(2)改造后,该厂外销损耗率由 1.98% 降低到 0.09%;按年均敞口外销产品 17 000 t 计,年回收油品质 321.30 t;产品按照 5 000 元/t 计算,改造后年创经济效益 160.65 万元。

(3)该技术实施后,不仅避免了销售现场易燃、易爆产品的泄露,降低了产品损耗,而且提高了充装操作的安全性,避免了挥发油气对环境造成的污染,具有较大的社会效益。

4 结语

低温吸收法回收装车挥发气工艺的先进性主要体现在以下几点:

(1)密闭装车鹤管的投用,实现了密闭装车工艺,杜绝了装车过程中的油气挥发和有毒有害物质对操作人员造成的伤害,提高了产品充装作业的安全性。

(2)低温吸收系统有效回收了装车挥发油气,油气回收率达到 95% 以上,经济效益显著。

(3)在该厂产品中选择一种作为吸收剂,避免了新组分对原料的影响,确保了产品质量的稳定;也避免了解析的程序,减少了设备成本的投入。

该技术适宜在以敞口充装方式销售挥发性油品的生产单位大力推广应用。■

(上接第 53 页)

生产工艺路线可行,所生产的叔十二烷基硫醇产品达到了进口产品的质量标准,纯度在 98.5% 以上,单程总收率不低于 70%。经试用可以满足 ABS 生产的需要,可替代进口叔十二烷基硫醇产品。扩大生产既可利用富余的硫化氢资源,又能获得经济效益。

由于以硫化氢为原料,采用三氯化铝作催化剂,容易造成设备腐蚀,在选择设备材质上应加以注意,同时废水的处理也应引起足够的重视。

参考文献

[1] Occidental Chemical Corporation. Production for mercaptans using hetero-

geneous acidic catalysts: US, 6162952[P]. 2000-12-19.

[2] Pennwalt Corporation. Manufacture of tertiary mercaptans using zeolite catalysts: US, 4102931[P]. 1978-07-25.

[3] Societe National Elf Aquitaine(production). Process of synthesis of mercaptans from olefins and hydrogen sulphide by heterogeneous catalysis: US, 4565893[P]. 1986-01-21.

[4] Bogdal S, Luczyn S, Milewska M. Studies on the production of tert-dodecyl mercaptan[J]. Prezem Chem, 1983, 62(4): 225-228.

[5] Cleve W, Lindenbahn R, Martin H, et al. Verfahren zur herstellung von tertiaeren mercaptanen: Ger(East), 160222[P]. 1983-05-18.

[6] Aquitarine P. Production de mercaptans: Fr, 2094239[P]. 1972-03-10.

[7] 田勇,薛丽梅,李嘉麟,等.三氯化铝催化合成叔十二碳硫醇[J].化学与黏合,2003(2):66-68. ■