

关于叔十二碳硫醇的工艺研究

傅秀成, *田进国, 付海涛, 陈韶峰, 孔维鑫

摘要: 为提高叔十二碳硫醇的收率及产品质量, 文中提出了一种烯烃低聚新工艺, 高选择性合成十二烯, 克服了现有技术烯烃反应中十二烯选择性偏低的不足。以纯度较高的十二烯与硫化氢为原料在固体酸作催化剂的情况下, 直接进行马科尼科夫加成反应, 得到产品含量不低于98%, 产品收率不低于85%的叔十二碳硫醇, 该工艺产品在医药中间体等领域具有较好的前景, 附加值高。

关键词: 烯烃低聚; 丙烯四聚体; 硫化氢; 加成; 叔十二碳硫醇; 经济效益

Research on the process of tertiary dodecyl thiols

Fu Xiucheng, * Tian Jinguo, Fu Haitao, Chen Shaofeng, Kong Weixin

Abstract: In order to improve the yield and product quality of dodecane thiol, a new process of olefin oligomerization is proposed in this paper, which overcomes the deficiency of dodecene in the olefin reaction and synthesized dodecene with high selectivity. With high purity dodecene and hydrogen sulfide as solid acid as catalyst, the markovnikov addition reaction is directly conducted, and the product content is not less than 98%, and the product yield is not less than 85%. The process product has a good prospect in pharmaceutical intermediates and other fields, with high added value.

Key words: olefin oligomerization; dodecenes; hydrogen sulfide; addition; tertiary dodecyl thiol; economic benefits

绪论

叔十二碳硫醇(*t-dodecyl mercaptan* 简称“TDM”), 无色或浅黄色液体, 有恶臭, 作为中间体在有机合成方面的用途广泛, 可以用作药物制造、杀虫剂、杀菌剂、防锈剂、润滑剂及添加剂等, 还可以用作陶瓷工业的“金水”^[1], 也是合成橡胶、合成树脂和合成纤维聚合时的相对分子质量调节剂和链转移剂, 特别是乳液聚合法生产丁苯橡胶及ABS树脂的合成中广泛采用, 可以降低分子链的支化度, 并使相对分子质量分布均匀。改革开放后, 我国的化工行业进入高速发展期, 从规模小、产业链短、产品种类少、产业结构单一, 到目前的产品种类多, 产业结构持续优化, 精细化工行业的发展尤其突出, 其中对分子调节剂的需求量更是急剧增加^[2], 此前国内曾有多家企业生产叔十二碳硫醇, 现已无法正常生产, 主要是以下两方面造成: 一方面是原料生产不成规模, 难以获得; 另一方面是工艺路线单一, 环保压力大, 多家企业硫化氢污染问题未解决, 存在高压线前生产的安全风险。目前均已停工, 现只能依赖于进口。

国内外一般使用十二醇、十二烷基氯、三异丁

烯和四聚丙烯为原料, 其在催化剂作用下可与硫化氢发生多相催化反应生成叔十二碳硫醇^[3]。采用十二醇为碳源合成方法, 在反应过程中十二醇容易受热发生脱水分解反应, 产生副产物, 副产物中含有一定量的烯烃和烷基硫醚, 并且十二醇原料不易获得, 成本高。以十二烷基氯为碳源生产硫醇, 十二烷基氯生产成本昂贵, 危险性高, 十二烷基氯由十二氯化亚砷氯化而得^[3], 原料采购难, 同时该反应产生的副产物中盐含量偏高, 反应过程中原料的选择性低, 造成产品收率较低。通过查阅相关资料发现, 国内外对这两种方法的文献资料几乎没有, 对于工业生产来说, 采用这两种方法生产叔十二碳硫醇的工艺也以淘汰。从技术方面考虑, 国内外工艺方向基本确定十二烯低温低压法工艺为主流工艺, 需要注意的是, 十二烯与硫化氢反应的催化剂目前有三种, 一种是三氯化铝, 第二种是三氯化硼, 第三种是固体酸作催化剂, 本文主要是介绍以固体酸作催化剂, 以高纯度的十二烯和硫化氢为原料, 采用连续法合成叔十二碳硫醇。

以四聚丙烯为碳源合成叔十二碳硫醇, 几乎不存在原料裂解和副产物的问题, 而且本工艺产生的三废可以无害化处理, 废固(废催化剂)可以高温

焚烧后无害化填埋，无废液，无废气。

1 实验部分

1.1 实验原料

固体酸催化剂（外购）；丙烯四聚体（自产）；硫化氢（外购）；氢氧化钠（外购）。

1.2 工艺流程

自产高纯度的丙烯四聚体与硫化氢进行低温低压加成反应合成叔十二碳硫醇的工艺，该工艺的单元组成包括以下几个方面：丙烯四聚体的制备、硫化氢气体和丙烯四聚体的预热反应、气液分离及叔十二碳硫醇粗品的提纯^[2]。工艺流程简图如下：

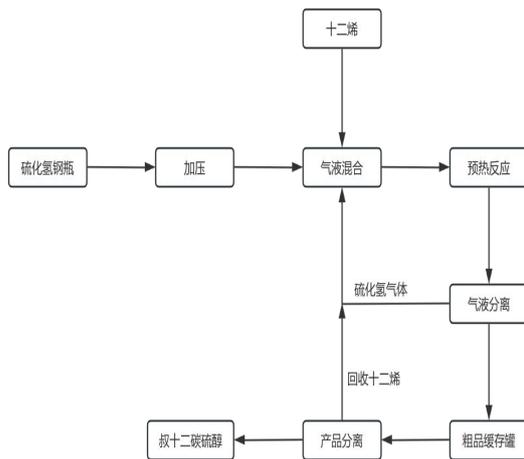


图1 叔十二碳硫醇生产工艺简图

1.3 工艺特点

本工艺为绿色化工工艺，装置密闭性强。与传统间歇式工艺相比，可实现DCS远程控制自动化连续生产，所采用的固体酸催化剂对设备没有任何腐蚀^[5]，使用寿命长，并且本工艺产生的三废可以无害化处理，废固（废催化剂）可以高温焚烧后无害化填埋，无废液，无废气。

1.4 分析方法

十二烯、粗叔十二碳硫醇及精叔十二碳硫醇的组分含量采用气相色谱法进行检测分析；UOP

1632010电位滴定法测定液态烃中硫醇硫的含量；产品色度测定采用铂钴比色法（GB/T 1722液体化学产品测定法）^[2]；采用GB/T 1884，885测定产品相对密度；叔十二碳硫醇折光系数的测定采用SH/T 0724。

2 结果与讨论

2.1 丙烯四聚体的制备

该装置使用的丙烯四聚体原料为烯烃低聚所生产的，采用丙烯和丙烷在固体酸作催化剂的情况下进行加成反应，该反应为强放热反应，一般情况下反应温度在160-200℃，小试中试就发现随着反应温度和接触时间的延长，齐聚物裂解倾向增加，导致裂解产物再加成产生的非齐聚物增加，丙烯齐聚物随反应温度的升高而降低，在丙烯齐聚过程中应尽可能采用较低的温度^[6]。其次是使用固体酸作为催化剂，该类催化剂的反应机理为，原料丙烯在游离酸的作用下首先发生裂解生成碳正离子，然后再与单分子丙烯进行聚合实现碳链的增长，最后经质子转移完成链终止^[4]。在反应过程中最难的是活化水量的控制，水量太少，固体酸催化剂无法游离出H⁺，催化效果不明显。水量太大，催化剂容易泥化结块。齐聚反应结束后产物经过气液分离，轻组分进行循环使用，而粗品经精馏塔精馏提纯后可得到高纯度的十二烯，溶液颜色透明，检测分析其中的馏分包含C₉以下及C₁₃₋₁₄的烯烃组分，烯烃组分含量不足5%，而C₁₂质量分数可达到90-95%，其中十二烯的馏程为175-190℃，含水质量分数小于0.05%，完全符合叔十二碳硫醇的制备。工艺流程简图如下：

:

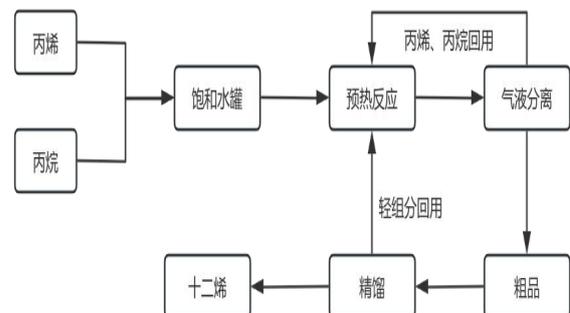


图2 十二烯生产工艺简图

2.2 原料要求

在合成叔十二碳硫醇时对于原料的要求比较高，其中水份含量影响着设备和催化剂的使用寿命，原因有以下两方面：一方面影响着固体酸催化剂的催化效果，水份含量过大，会导致催化剂立刻失活；其次水份过大会和硫化氢气体产生二元弱酸，长时间设备处于弱酸条件下，可能造成设备腐蚀。导致设备的使用寿命缩短。因此硫化氢的含量必须大于99%，十二烯的水份含量必须小于0.05%。

2.3 预热反应

丙烯四聚体和硫化氢加成反应合成叔十二碳硫醇（简称“TDM”），原料硫化氢（含量为99%）从钢瓶流入低压缓冲罐，此时压力控制在0.2-0.4MPa，经干燥和气体压缩机加压后进入高压缓冲罐，压力控制在1.3-1.6MPa，硫化氢气体和丙烯四聚体经计量泵计量后按照摩尔配比4:1的比例打入混合罐混合后，进行预热反应，此反应为放热反应，反应温度大概在50-90℃，原料混合后随着反应时间的延长，物料的黏稠度会慢慢加大，如果采用机械搅拌的方式进行混合，可能会造成物料混合不均匀，导致热量的积聚反应温度无法控制，因此在小试和中试实验中，我们采用导热油强制循环取热，将多余的热量带走，使温度在此区间内变化，温度处于这个范围内，对于叔十二碳硫醇的收率影响变化不太大，反而是温度大于80℃时，反应收率有所降低，有可能是产生了副产硫醚，也有可能是硫化氢随着温度的升高导致硫化氢的溶解度下降^[1]，与丙烯四聚体的反应不完全。

在小试中试实验时发现，硫化氢的量适当过量，大概在10-15%左右，既可以适当提高系统的压力和反应物的浓度，加速了反应的正向进行，还避免了副产硫醚的产生。因为硫化氢气体和十二烯混合后，有一个扩散、溶解的过程，未反应的硫化氢气体经气液分离后，再次返回到硫化氢低压缓冲罐中，实现循环再利用。

在实验时发现反应空速影响着十二烯和硫化氢的消耗定额，反应空速保持在0.2-0.4h⁻¹时，丙烯四聚体和硫化氢的消耗较低，转化率在95%以上，选择性高于75%，而反应空速大于0.4h⁻¹时，反应的转化率及选择性都有所下降，尤其是转化率不足

65%，而反应空速越低，转化率及选择性越高，但是面临着装置的负荷太小，不足以大规模生产。

2.3 气液分离

随着反应的进行，反应产物进入到气液分离罐中，随着反应时间的持续，待气液分离罐的液位保持在60%左右时，检测分析反应产物的转化率，若转化率大于75%时，产物进入粗品罐中进行精馏处理，若转化率低于75%时，使物料进行循环，进入反应器再次充分反应。气液分离罐中的液位必须保持在60%以下，若气液分离罐的液位高于60%，硫化氢气体在循环使用的过程中会发生气液夹带，硫化氢气体夹带一部分反应液体进入低压缓冲罐，长时间的气液夹带会影响气体压缩机和气体流量计的使用寿命。

2.4 分离提纯

本实验采用间歇精馏塔对叔十二碳硫醇粗品进行提纯，分离原件选用高效分离填料，塔体分为若干塔节，塔身设置保温/伴热，塔釜采用电加热，整套设备包含所有精馏塔元件。精馏塔对叔十二碳硫醇进行分离精致时，原料由进料管吸入至塔釜内，真空度控制在100KPa左右，经塔釜蒸发气化后与回流液体进行接触，完成传质分离过程，随着时间的推移，塔顶首先采出未反应的丙烯四聚体，对未反应的丙烯四聚体进行回用，进入混合器中与硫化氢进行再次反应，其后出来的是产品叔十二碳硫醇，塔釜则是副产硫醚及一些其他的高沸物。

3 结论

目前ABS树脂是我国叔十二碳硫醇最大的应用市场，ABS树脂是一种热塑型高分子材料，近年来，受益于我国经济增长，ABS树脂产能扩张迅速，发展到2020年，我国ABS树脂已达到420万吨，2025年有望突破900万吨产能。除此之外，丁苯橡胶、丁腈橡胶产能也在不断释放。下游产能快速扩张，将拉动叔十二碳硫醇市场持续释放。因此叔十二碳硫醇的生产具有良好的市场前景，其次是随着国民环保意识越来越强，提倡绿色、低碳生活，我们所研究的叔十二碳硫醇工艺，与传统工艺相比，不存在污染严重，环保处理难的问题。

本工艺为绿色化工工艺，采用固体酸为催化剂，以高纯度的丙烯四聚体和硫化氢为原料合成叔十二碳硫醇，本工艺流程简单，收率高，副产少，消耗低，是目前国内外较为普遍的生产工艺。与传统工艺相比，我实验所研究的工艺具有以下优势：

(1) 采用固体酸生产叔十二碳硫醇绿色化工技术，无废水废气的产生，废渣可以直接掩埋处理，减少了因工艺落后产生安全事故和环保污染的概率。

(2) 通过DCS控制系统实现远程控制，减少现场操作人员，降低现场泄漏导致事故发生的概率，完全符合《危险化学品生产建设项目安全防控指南》。

(3) 工艺流程简单，气密性强，原料利用率高，产品质量纯度高。

参考文献：

- [1]. 田勇,薛丽梅,李嘉麟,等. 三氯化铝催化合成叔十二碳硫醇[J]. 化学与粘合,2003(2):66-68. DOI:10.3969/j.issn.1001-0017.2003.02.007.
- [2]. 田勇. 加成法合成叔十二烷基硫醇的工业试验[J]. 现代化工,2006,26(2):51-53,56. DOI:10.3321/j.issn.0253-4320.2006.02.014.
- [3]. 朱松山,陆继长,王云珠,等. 叔十二烷基硫醇合成进展及展望[J]. 应用化工,2022,51(7):2090-2095. DOI:10.3969/j.issn.1671-3206.2022.07.046.
- [4]. 谭亚南,程牧曦,艾珍,等. 丙烯齐聚反应催化剂研究进展[J]. 天然气化工,2018,43(3):111-114. DOI:10.3969/j.issn.1001-9219.2018.03.023.
- [5]. 饶志威,屈洁,左文果,等. 5 α -雄甾-2-烯-17-酮的合成工艺研究[J]. 精细化工中间体,2011,41(6):34-36.
- [6]. 崔楠楠. 新型二醛类Ziegler-Natta催化剂催化烯烃聚合反应的研究[D]. 北京:中国科学院化学研究所,2005.