



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115836051 A

(43) 申请公布日 2023. 03. 21

(21) 申请号 202180041740.8

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

(22) 申请日 2021.06.04

专利代理师 乐洪咏 蔡文清

(30) 优先权数据

16/897,387 2020.06.10 US

(51) Int.Cl.

C07C 319/04 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.12.09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2021/035814 2021.06.04

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2021/252273 EN 2021.12.16

(71) 申请人 阿科玛股份有限公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 J·P·R·沙文 B·E·劳丹

P·W·K·程 V·R·斯里尼瓦斯

A·珀利

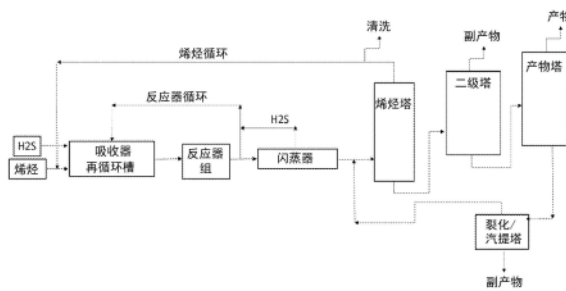
权利要求书5页 说明书21页 附图3页

(54) 发明名称

高纯度直链硫醇和硫化物组合物的连续光
化学生产

(57) 摘要

连续光化学生产高纯度直链硫醇和含硫化
物的组合物。



1. 一种由硫化氢和烯烃生产高纯度产物硫醇的方法,所述方法包括:
将硫化氢和烯烃进料至反应器体系,其中,所述反应器体系构造成:
形成包含产物硫醇、未反应硫化氢、未反应烯烃和其他组分的反应器流出物流;
使得第一部分反应器流出物流循环至反应器体系;
将第二部分反应器流出物流进料至闪蒸器,其中,闪蒸器构造成:
产生包含至少部分的未反应硫化氢的硫化氢循环流和包含产物硫醇、未反应烯烃和其他组分的粗硫醇流;
将硫化氢循环流进料至反应器体系;
将粗硫醇流进料至粗硫醇分离体系,其中,粗硫醇分离体系构造成:
使至少部分的未反应烯烃从粗硫醇流分离,从而:
产生包含未反应烯烃的烯烃循环流、包含第一部分其他组分的第一副产物流和包含产物硫醇和第二部分其他组分的粗硫醇产物流;
将烯烃循环流进料至反应器体系;
将粗硫醇产物流进料至产物硫醇纯化单元,其中,产物硫醇纯化单元构造成:
产生包含纯化产物硫醇的硫醇产物流和包含第二部分其他组分的第二副产物流,所述硫醇产物流包含至少90重量%的产物硫醇。
2. 如权利要求1所述的方法,其中,烯烃包含C4-C18直链 α 烯烃类直链烃。
3. 如权利要求1所述的方法,其中,烯烃包括C12直链 α 烯烃类直链烃,产物硫醇包含正十二烷基硫醇、小于1000重量ppm的十四烷基硫醇和小于1000ppm的硫化物。
4. 如权利要求1所述的方法,其中,循环至反应器体系的第一部分反应器流出物流的量在反应器体系中维持20重量%至60重量%的产物硫醇。
5. 如权利要求1所述的方法,
其中,粗硫醇分离体系包括烯烃分离单元和二级分离单元,并且
粗硫醇流进料至烯烃分离单元,
烯烃分离单元构造成:
产生烯烃循环流和第二流;并且
将第二流进料至二级分离单元,并且
二级分离单元构造成:
对第二流进行分离以产生第一副产物流和粗硫醇产物流。
6. 如权利要求1所述的方法,其中,包含第二部分其他组分的第二副产物流包含硫化物,并且,第二副产物流进料至硫化物裂解汽提单元,所述硫化物裂解汽提单元构造成:
将硫化物转化为烯烃和硫醇;
产生包含硫化物的第三副产物流;以及
将烯烃和硫醇进料至粗硫醇分离体系。
7. 如权利要求1所述的方法,其中,粗硫醇分离体系包括烯烃分离单元和粗硫醇分离单元,并且
将粗硫醇流进料至粗硫醇分离单元,其中,粗硫醇分离单元构造成:
产生粗硫醇产物流和烯烃流;并且
将烯烃流进料至烯烃分离单元;并且,

烯烃分离单元构造成：

对烯烃流进行分离以产生第一副产物流和烯烃循环流。

8. 如权利要求1所述的方法，其中，反应器体系包括与反应器组连通的吸收单元，所述吸收单元构造成：

接受硫化氢和烯烃以及反应器流出物流的循环的第一部分，

形成液体反应器组进料流，所述液体反应器组进料流包含溶解在烯烃中的至少部分硫化氢和反应器流出物流的循环的第一部分，并且

将液体反应器组进料流进料至反应器组；

其中，反应器组构造成：

接受反应器流出物流的循环的第一部分以及液体反应器组进料流，以及

形成包含产物硫醇、未反应硫化氢、未反应烯烃和其他组分的反应器流出物流。

9. 如权利要求1所述的方法，其中，反应器流出物流包含20重量%至70重量%的产物硫醇。

10. 如权利要求1所述的方法，其中，第一部分反应器流出物流占总反应器流出物流的至少70重量%。

11. 如权利要求1所述的方法，其中，反应器体系中直链 α 烯烃向产物硫醇的转化率为50重量%或更低，反应器中硫化物的量为小于10重量%。

12. 如权利要求1所述的方法，其中，反应器体系进一步构造成：

使用波长为100纳米至600纳米的电磁辐射，由硫化氢和烯烃形成产物硫醇，并且反应器流出物流包含少于5重量%的促进剂化合物和/或少于5重量%的引发剂化合物，所述促进剂化合物选自烷基硼烷、亚磷酸酯/盐、偶氮二异丁腈、二苯甲酮及其衍生物、二苯甲硫酮、咕吨化合物及它们的混合物。

13. 如权利要求1所述的方法，其中，纯化产物硫醇包含少于5重量ppm的磷。

14. 如权利要求1所述的方法，其中，产物硫醇纯化单元包括至少一个含有结构化填料的蒸馏柱。

15. 一种由硫化氢和烯烃生产高纯度产物硫醇的设备，所述设备包括：反应器体系，其构造成接收硫化氢和烯烃并产生包含产物硫醇、未反应硫化氢、未反应烯烃和其他组分的反应器流出物流，其中，反应器体系还构造成使第一部分反应器流出物流循环回反应器体系；

与反应器体系连通的闪蒸器，其中，闪蒸器构造成接收第二部分反应器流出物流并产生：

包含至少部分的未反应硫化氢的硫化氢循环流和包含产物硫醇、未反应烯烃和其他组分的粗硫醇流，并且闪蒸器构造成将硫化氢循环流进料至反应器体系；

与闪蒸器和反应器体系连通的粗硫醇分离体系，其中，粗硫醇分离体系构造成接收粗硫醇流，所述粗硫醇分离体系构造成：

使至少部分的未反应烯烃从粗硫醇流分离以产生包含未反应烯烃的烯烃循环流、包含第一部分其他组分的第一副产物流和包含产物硫醇和第二部分其他组分的粗硫醇产物流；

将烯烃循环流进料至反应器体系；

与粗硫醇分离体系连通的产物硫醇纯化单元，其中，产物硫醇纯化单元构造成：

接收粗硫醇产物流；

产生包含纯化产物硫醇的硫醇产物流和包含第二部分其他组分的第二副产物流，所述硫醇产物流包含至少98.5重量%的产物硫醇。

16. 如权利要求15所述的设备，其中，粗硫醇分离体系包括与二级分离单元连通的烯烃分离单元，并且：

烯烃分离单元与闪蒸器连通，并且构造成：

接收粗硫醇流；

产生烯烃循环流和第二流；

将第二流进料至二级分离单元；并且

二级分离单元与产物硫醇纯化单元连通，并且构造成：

接收第二流；和

对第二流进行分离以产生第一副产物流和粗硫醇产物流。

17. 如权利要求15所述的设备，所述设备还包括与硫醇产物纯化单元和粗硫醇分离单元连通的硫化物裂解汽提单元，所述硫化物裂解汽提单元构造成：

接收包含第二部分其他组分的第二副产物流，其包含硫化物；

将硫化物转化为烯烃和硫醇；

产生包含硫化物的第三副产物流；以及

将烯烃和硫醇进料至粗硫醇分离体系。

18. 如权利要求15所述的设备，其中，粗硫醇分离体系包括与粗硫醇分离单元连通的烯烃分离单元，并且粗硫醇分离单元与闪蒸器和产物硫醇纯化单元连通，并且：

粗硫醇分离单元构造成：

接收粗硫醇流；

产生粗硫醇产物流和烯烃流；并且

将烯烃流进料至烯烃分离单元；并且，

烯烃分离单元构造成：

分离烯烃流；

产生第一副产物流和烯烃循环流。

19. 如权利要求15所述的设备，其中，反应器体系包括与反应器组连通的吸收单元，所述吸收单元构造成：

接收硫化氢和烯烃；

形成液体反应器组进料流，所述液体反应器组进料流包含溶解在烯烃中的至少部分硫化氢和反应器流出物流的循环的第一部分，并且

将液体反应器组进料流进料至反应器组；

其中，反应器组构造成：

接受反应器流出物流的循环的第一部分以及液体反应器组进料流，以及

形成包含产物硫醇、未反应硫化氢、未反应烯烃和其他组分的反应器流出物流。

20. 如权利要求15所述的设备，其中，产物硫醇纯化单元包括至少一个含有结构化填料的蒸馏柱。

21. 一种由硫化氢或 R^1SH 和式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃生产高纯度产物硫化物的方法，所述方法包

括：

将硫化氢或 R^1SH 和式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃进料至反应器体系，其中，所述反应器体系构造成：

形成包含产物硫化物、未反应硫化氢或未反应的式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃、未反应 R^1SH 和其他组分的反应器流出物流；

使得第一部分反应器流出物流循环至反应器体系；

将第二部分反应器流出物流进料至硫化物分离体系，其中，硫化物分离体系构造成：

产生包含至少部分的未反应硫化氢、未反应的式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃、未反应 R^1SH 和其他组分的至少一种循环流以及包含高纯度产物硫化物的产物流。

22. 如权利要求21所述的方法，其中，硫化物分离体系包括与反应器体系连通的第一分离单元和与第一分离单元连通的产物硫化物纯化体系，并且：

第一分离单元构造成：

接收来自反应器体系的反应器流出物流；

产生第一部分的至少一种循环流以及包含产物硫化物的粗硫物流，所述第一部分的至少一种循环流包含至少部分的未反应硫化氢或未反应 R^1SH 或未反应的式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃和其他组分；以及

将包含产物硫化物的粗硫物流进料至产物硫化物纯化体系，其中，产物硫化物纯化体系构造成：

产生第二部分的至少一种循环流以及包含纯化产物硫化物的硫化物产物流，所述第二部分的至少一种循环流包含至少部分的其他未反应的式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃或未反应 R^1SH 。

23. 如权利要求21所述的方法，所述方法包括与反应器体系和硫化物分离体系连通的闪蒸器，并且闪蒸器构造成：

接收第二部分反应器流出物；

产生轻循环流和粗硫物流，所述轻循环流包含至少部分的未反应硫化氢或未反应 R^1SH 或未反应的式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃，所述粗硫物流包含产物硫化物、其他未反应 R^1SH 或未反应的式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃以及其他组分；以及

将粗硫物流进料至硫化物分离体系。

24. 如权利要求21所述的方法，其中，将硫化氢进料至反应器体系，并且高纯度硫化物包括 $S(C_xH_{(2x+1)})_2$ 。

25. 如权利要求21所述的方法，其中，将 R^1SH 进料至反应器体系，并且高纯度硫化物包括 $S(C_xH_{(2x+1)})(R^1)$ 。

26. 如权利要求21所述的方法，其中， R^1-SH 硫醇的 R^1 是甲基、乙基、丙基、正丁基、正戊基、正己基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十五烷基、正十六烷基、正十七烷基或正十八烷基。

27. 如权利要求21所述的方法，其中，对于式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃， x 是2至18的整数。

28. 一种用于由硫化氢或 R^1SH 和式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃生产高纯度产物硫化物的设备，所述设备包括：

反应器体系，其中，反应器体系构造成：

接收硫化氢或 R^1SH 和式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃，从而

形成包含产物硫化物、未反应硫化氢或未反应的式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃、未反应 R^1SH 和其他组分

的反应器流出物流；

使得第一部分的反应器流出物流循环至反应器体系；

硫化物分离单元,其中,硫化物分离单元与反应器体系连通,并且构造成:

接收来自反应器体系的第二部分的反应器流出物流;

产生包含至少部分的未反应硫化氢、未反应的式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃、未反应 R^1SH 和其他组分的至少一种循环流以及包含高纯度产物硫化物的产物流。

29. 如权利要求28所述的设备,其中,硫化物分离体系包括与反应器体系连通的第一分离单元和与第一分离单元连通的产物硫化物纯化体系,并且:

第一分离单元构造成:

接收来自反应器体系的反应器流出物流;

产生第一部分的至少一种循环流以及粗硫化物流,所述第一部分的至少一种循环流包含至少部分的未反应硫化氢、未反应 R^1SH 或未反应的式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃和其他组分,所述粗硫化物流包含产物硫化物和其他的未反应 R^1SH 或未反应的式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃;以及

将包含产物硫化物的粗硫化物流进料至产物硫化物纯化体系;

其中,产物硫化物纯化体系构造成:

产生第二部分的至少一种循环流以及包含纯化产物硫化物的硫化物产物流,所述第二部分的至少一种循环流包含至少部分的其他未反应 R^1SH 或未反应的式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃。

30. 如权利要求28所述的设备,所述设备包括与反应器体系和硫化物分离体系连通的闪蒸器,并且闪蒸器构造成:

接收第二部分反应器流出物;

产生轻循环流和粗硫化物流,所述轻循环流包含至少部分的未反应硫化氢或未反应 R^1SH 或未反应的式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃,所述粗硫化物流包含产物硫化物、其他未反应 R^1SH 或未反应的式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃以及其他组分;以及

将粗硫化物流进料至硫化物分离体系。

高纯度直链硫醇和硫化物组合物的连续光化学生产

发明领域

[0001] 本发明涉及高纯度直链硫醇和含硫化物组合物的连续光化学生产。

背景技术

[0002] 硫醇 (mercaptan) 在广泛的技术领域中进行应用, 如生物腐蚀抑制剂、抗真菌药、聚合中的链转移剂、金属表面的涂覆剂和橡胶的硫化促进剂等。硫化物是有机合成中的重要中间体, 是许多精细化学品如香水和化妆品的重要组分。在这些应用的多个应用中, 至关重要重要的是硫醇或硫化物具有高纯度。

[0003] 始终需要改进高纯度硫醇和硫化物的大规模制备, 特别是不依赖各种反应促进剂或光引发剂的存在的情况下。

发明内容

[0004] 本发明实现了这些目标: 如本文所述提供高纯度硫醇和硫化物。

[0005] 具体来说, 本发明提供了一种由硫化氢和烯烃生产高纯度产物硫代醇 (thiol) 的方法。生产高纯度硫醇的方法包括以下步骤。将硫化氢和烯烃进料至反应器体系。反应器体系构造成: 形成包含产物硫醇、未反应硫化氢、未反应烯烃和其他组分的反应器流出物流。使得第一部分的反应器流出物流循环至反应器体系。将第二部分的反应器流出物流进料至闪蒸器。闪蒸器构造成: 产生包含至少部分的未反应硫化氢的硫化氢循环流和包含产物硫醇、未反应烯烃和其他组分的粗硫醇流。将硫化氢循环流进料至反应器体系。将粗硫醇流进料至粗硫醇分离体系。粗硫醇分离体系构造成: 使至少部分的未反应烯烃从粗硫醇流分离。分离步骤产生了包含未反应烯烃的烯烃循环流、包含第一部分其他组分的第一副产物流以及包含产物硫醇和第二部分其他组分的粗硫醇产物流。将烯烃循环流进料回反应器体系。将粗硫醇产物流进料至产物硫醇纯化单元。产物硫醇纯化单元构造成: 产生包含纯化产物硫醇的硫醇产物流和包含第二部分其他组分的第二副产物流, 所述硫醇产物流包含至少90重量%的产物硫醇。

[0006] 提供一种由硫化氢和烯烃生产高纯度产物硫醇的设备。所述设备包括反应器体系, 所述反应器体系构造成接收硫化氢和烯烃, 并产生反应器流出物流。反应器流出物流包含产物硫醇、未反应硫化氢、未反应烯烃和其他组分。反应器体系进一步构造成使第一部分的反应器流出物流循环回反应器体系。设备还包括与反应器体系连通的闪蒸器。闪蒸器构造成接收第二部分的反应器流出物流, 并且产生硫化氢循环流, 所述硫化氢循环流包含至少部分的未反应硫化氢。闪蒸器还产生粗硫醇流, 所述粗硫醇流包含产物硫醇、未反应烯烃和其他组分。闪蒸器构造成将硫化氢循环流进料回到反应器体系。用于生产纯化硫醇的设备还包括与闪蒸器和反应器体系连通的粗硫醇分离体系。粗硫醇分离体系构造成接收粗硫醇流。粗硫醇分离体系构造成: 使至少部分的未反应烯烃从粗硫醇流分离, 以产生包含未反应烯烃的烯烃循环流、包含第一部分其他组分的第一副产物流以及包含产物硫醇和第二部分其他组分的粗硫醇产物流。粗硫醇分离体系还构造成将烯烃循环流进料至反应器体系。

用于生产纯化硫醇的设备还包括与粗硫醇分离体系连通的产物硫醇纯化单元。产物硫醇纯化单元构造成：接收粗硫醇产物流，产生包含纯化产物硫醇的硫醇产物流和包含第二部分其他组分的第二副产物流。纯化的硫醇产物流包含至少98.5重量%的产物硫醇

[0007] 提供一种由硫化氢或 R^1SH 和式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃生产高纯度产物硫化物的方法。生产高纯度产物硫化物的方法包括以下步骤。将硫化氢或 R^1SH 和式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃进料至反应器体系。反应器体系构造成形成包含产物硫化物、未反应硫化氢或未反应的式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃、未反应 R^1SH 和其他组分的反应器流出物流。使得第一部分的反应器流出物流循环至反应器体系。将第二部分的反应器流出物流进料至硫化物分离体系。硫化物分离体系构造成：产生包含至少部分的未反应硫化氢、未反应的式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃、未反应 R^1SH 和其他组分的至少一种循环流以及包含高纯度产物硫化物的产物流。

[0008] 提供一种由硫化氢或 R^1SH 和式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃生产高纯度产物硫化物的设备。用于生产高纯度硫化物的设备包括反应器体系。反应器体系构造成：接收硫化氢或 R^1SH 和式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃，并形成反应器流出物流。反应器流出物流包含产物硫化物、未反应硫化氢或未反应的式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃、未反应 R^1SH 和其他组分。反应器体系还构造成使第一部分的反应器流出物流循环回反应器体系。用于生产纯化硫化物的设备还包括与反应器体系连通的硫化物分离体系。硫化物分离体系构造成：接收来自反应器体系的第二部分反应器流出物流，产生包含至少部分的未反应硫化氢、未反应的式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃、未反应 R^1SH 和其他组分的至少一种循环流以及包含高纯度产物硫化物的产物流。

[0009] 附图简要说明

[0010] 以下附图仅解释本发明的各种具体实施方式中，而并非意在限制本文所述的本发明的范围。

[0011] 图1显示了根据本发明一个实施方式的产生高纯度直链硫醇的示例性方法；

[0012] 图2显示了根据本发明另一实施方式的产生高纯度直链硫醇的示例性方法；

[0013] 图3显示了根据本发明另一实施方式的产生高纯度直链硫醇的示例性方法；

[0014] 图4显示了根据本发明另一实施方式的产生高纯度直链硫醇的示例性方法；

[0015] 图5显示了根据本发明一个实施方式的产生高纯度硫化物的示例性方法；并且

[0016] 图6显示了根据本发明另一实施方式的产生高纯度硫化物的示例性方法。

[0017] 图1显示了生产高纯度伯硫醇的方法的第一实施方式。如图1所示，将硫化氢和 α 烯烃进料至反应器体系。烯烃优选直链 α C4-C18烯烃，即，双键位于直链烃上的末端，优选正十二-1-烯。反应体系可以包括吸收器和至少一个反应器。吸收器构造成使气态硫化氢溶解于液体烯烃中，然后将溶解于烯烃中的硫化氢进料至反应器或者进料回反应器，如图1所示。反应器体系构造成：形成包含产物硫醇、未反应硫化氢、未反应烯烃和其他组分的反应器流出物流。其他组分的非限制性示例是来自进料烯烃流的杂质、未反应的烯烃和仲硫醇以及硫化物。杂质可以包括：例如，支化伯硫醇（亚乙基硫醇、2-乙基1-癸基硫醇、2-丁基1-辛基硫醇）、硫化物（例如， $(C_{12}H_{25})S(C_{12}H_{25})$ 、 $(C_8H_{17})S(C_8H_{17})$)；二硫化物（例如， $(C_{12}H_{25})SS(C_{12}H_{25})$ 、 $(C_8H_{17})SS(C_8H_{17})$)，仲硫醇（例如，2-辛硫醇、2-十二烷硫醇）、饱和烃或链烷烃（例如，辛烷、癸烷、十二烷、十四烷）和内烯烃。

[0018] 使得部分反应器流出物流立刻循环回反应器体系。在一个实施方式中，将反应器循环流经由与吸收器流体连通的再循环槽进料回吸收器。剩余部分的反应器流出物流随后

进料至闪蒸器。闪蒸器构造成从反应器流出物中闪蒸出硫化氢,以产生硫化氢循环流和粗硫醇流。将硫化氢循环流循环回反应器体系。在一个实施方式中,硫化氢循环流进料至吸收器,以溶解于烯烃中。粗硫醇流随后进料至粗硫醇分离体系。如图1所示,粗分离体系可以包括一系列分离单元,所述一系列分离单元是图1中的烯烃分离单元和二级分离单元。这些分离单元是蒸馏柱,也称为“塔”,如图1所标记。烯烃分离单元构造成产生作为柱顶空物的烯烃循环流,以及离开底部的第二流。第二流可以包括仲硫醇,即,不期望的硫醇组分,其中,-SH基团并不是在烃基团上的末端位置。烯烃循环流包含未反应的烯烃,并且进料回到反应器体系。如图1所示,清洗流可从烯烃循环流中取出。例如,清洗流旨在去除惰性物质和不期望的重烯烃。第二流进料至二级分离单元。该实施方式中的第二流包含所期望的产物硫醇以及仲硫醇(即,-SH基团不在末端)。二级分离单元构造成对第二流进行分离,以产生第一副产物流作为顶空物,所述第一副产物流包含不期望的仲硫醇;还产生粗硫醇产物流作为塔底物。将该粗硫醇产物流进料至产物硫醇纯化单元。产物硫醇纯化单元是蒸馏柱(图1中标记为“产物塔”),并且构造成产生硫醇产物流作为顶空物,其是纯化的产物硫醇。产物硫醇纯化单元还产生第二副产物流作为塔底物,其包含其他副产物组分,例如硫化物。该第二副产物流可以进料至硫化物裂解汽提单元。硫化物裂解汽提单元构造成回收第二副产物流中的任意硫醇,将至少部分硫化物转化为烯烃和硫醇,并且还产生含有任意剩余硫化物和其他杂质的第三副产物流。硫化物硫氢解(sulphydrolysis)为硫醇(mercaptans/thiols)和烯烃是众所周知的,并且可以在高温下通过酸催化剂(例如沸石)进行。完整的细节可以在US4313006和US4396778中找到,通过引用全文纳入本文用于所有目的。由此回收的烯烃和硫醇随后进料至粗硫醇分离体系。

[0019] 图2显示了如图1所示的相同方法,不同的是该实施方式中并未使用硫化物裂解汽提单元。

[0020] 图3显示了生产高纯度硫醇的方法的另一示例性实施方式。在该实施方式中,反应器体系和产物硫醇纯化体系与图1所示相同。然而,粗硫醇分离体系具有与图1所示不同的设置。在该实施方式中,粗硫醇分离体系包括烯烃分离单元和粗硫醇分离单元。在该实施方式中,这两个分离单元是蒸馏柱(图3中也称为“塔”)。如该实施方式所示,从闪蒸器出来的粗硫醇流进料至粗硫醇分离单元。粗硫醇分离单元构造成:产生从底部离开的粗硫醇产物流以及从顶部作为顶空物离开的烯烃和第一副产物流。从粗硫醇分离单元出来的顶空烯烃和第一副产物流进料至烯烃分离单元的底部。烯烃分离单元构造成对烯烃流进行分离,以产生作为塔底物的副产物流和作为顶空物的烯烃循环流。将烯烃循环流进料回反应器体系。如该实施方式中所示,从粗硫醇分离单元底部出来的粗硫醇产物流进料至产物硫醇纯化单元(蒸馏柱,图3中也称为“塔”)的底部,其具有与图1相同的设置。产物硫醇纯化单元构造成:分离作为顶空物的纯产物硫醇和在底部的第二副产物。在该实施方式中,并未使用对出自产物纯化单元的底部物进行进一步分离的硫化物裂解汽提单元,但是在另一实施方式中可以使用该硫化物裂解汽提单元。

[0021] 图4显示了与图3类似的实施方式中,不同的是,在该实施方式中,使用如图1实施方式所述的硫化物裂解汽提单元。

[0022] 图5显示了由硫化氢或结构为 R^1SH 的硫醇以及式 $C_xH_{(2x)}$ (其中,x为2至18的整数)烯烃生产高纯度产物硫化物的方法的示例性实施方式。由图5可见,该实施方式方法与图1至4

的方法类似,不同的是,不同于生产硫醇作为所需的产物并将不期望的硫化物作为杂质或副产物去除,反应器体系使用如下条件进行操作:产生硫化物作为所需产物,并且去除或回收在反应器体系中作为副产物产生的硫醇,以进行进一步反应以产生所需硫化物。如果硫化氢与式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃一起进料至反应器体系,产生具有结构 $S(C_xH_{(2x+1)})_2$ 的硫化物,同时如果 R^1SH 与式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃一起进料至反应器体系,产生 $S(C_xH_{(2x+1)})(R^1)$ 硫化物。如图5的实施方式中所示,硫化氢或 R^1SH 与式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃一起进料至反应器体系。在前述实施方式中,反应器体系可以包括吸收器和至少一个反应器或多个反应器(称为反应器组(reactor bank))。如本文所公开其他实施方式所述,吸收器构造成使气态硫化氢或液体 R^1SH 溶解于式 $C_xH_{(2x)}$ 的液体烯烃,然后将溶解于式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃的硫化氢或 R^1SH 进料至反应器中。

[0023] 在图5所述的该实施方式中,反应器构造成形成包含产物硫化物 $[S(C_xH_{(2x+1)})_2$ 或 $S(C_xH_{(2x+1)})(R^1)]$ 、未反应硫化氢或未反应 R^1SH 、未反应的式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃和其他组分的反应器流出物流。这些其他组分可以包括:未反应硫醇 R^1SH 或未反应硫化氢和反应器中作为副反应产生的其他组分,以及/或者其他杂质,例如,进料流中作为杂质包含的更轻或更重的组分。

[0024] 如图5所示,第一部分的该反应器流出物流循环回到反应器体系,并且在图5所示的实施方式中循环回到与吸收器连通的反应器循环槽。第二部分的反应器流出物流进料至硫化物分离体系。硫化物分离体系构造成:产生至少一种循环流,所述至少一种循环流包含至少部分的未反应硫化氢或未反应 R^1SH 、未反应的式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃和其他组分。硫化物分离体系还产生包含高纯度产物硫化物 $[S(C_xH_{(2x+1)})_2$ 或 $S(C_xH_{(2x+1)})(R^1)]$ 的产物流。如图5所示,硫化物分离体系包括两个分离单元,其可以是蒸馏柱,在图5中称为“塔”。第一分离单元是蒸馏柱,“塔”构造成将来自反应器体系的反应器流出物流接收到底部。第一分离单元还构造成:产生循环流作为顶空物,所述循环流包含至少部分的未反应硫化氢或未反应 R^1SH (取决于哪一个进料至反应器体系)和其他轻沸腾组分。第一分离单元从底部产生包含产物硫化物的粗硫物流,所述粗硫物流进料至产物硫化物纯化体系。产物硫化物纯化体系可以是蒸馏柱,并且在图5中标记为“产物塔”。产物硫化物纯化体系蒸馏柱产生第二循环流作为顶空物以及硫化物产物流作为底部物,所述第二循环流包含至少部分的未反应式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃和在第一分离单元底部中的较高沸腾组分,所述硫化物产物包含纯化的产物硫化物。如上文所述,纯化的产物硫化物是 $S(C_xH_{(2x+1)})_2$ 或 $S(C_xH_{(2x+1)})(R^1)$,取决于硫化氢还是 R^1SH 与式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃一起进料至反应器体系。在图5的实施方式中,将 R^1SH 进料至反应器体系,并且因此,产物流是 $S(C_xH_{(2x+1)})(R^1)$ 硫化物。

[0025] 图6显示了生产硫化物作为所需产物的方法的另一实施方式。在该示例性实施方式中,将硫化氢和式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃进料至反应器体系,并且因此,所需硫化物产物是 $S(C_xH_{(2x+1)})_2$ 。当然,本领域技术人员将理解, R^1SH 可以进料至反应器体系,因此,产物流将是 R^1SR^2 硫化物,如图5所示。在图6所示的该示例性实施方式中,闪蒸器与硫化物分离体系和反应器体系连通。闪蒸器构造成接收第二部分反应器流出物,即,并未立即循环回到反应器体系的那部分反应器流出物流。闪蒸器构造成:如本领域已知的那样通过降低压力和/或提高一部分反应器流出物流的温度,闪蒸出反应器流出物流中的轻质物,因此产生了轻循环流,取决于未反应 R^1SH 和未反应式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃的相对沸点,所述轻循环流包含至少部分的未反应硫化氢或未反应 R^1SH 或未反应式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃。同样,离开闪蒸器的是粗硫物流。在该粗

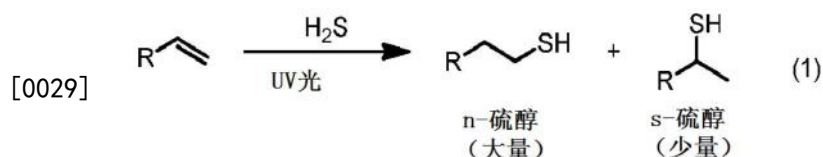
硫化物中的是较重(沸点更高)组分,这些组分没有在闪蒸器中被去除,其包含产物硫化物、未反应的式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃或未反应的 R^1SH (取决于未反应的 R^1SH 和未反应的式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃的相对沸点)以及其他组分(杂质,例如,反应的副产物)。将该粗硫物流进料至硫化物分离体系。如图6所示,硫化物分离体系包括与反应器体系连通的第一分离单元(图6中标记为“塔”,并且是蒸馏柱)和与第一分离单元连通的产物硫化物纯化体系。

[0026] 第一分离单元构造成接收来自反应器体系的反应器流出物流。第一分离单元随后产生循环流的第一部分作为顶空物。循环流的该第一部分包含至少部分的未反应硫化氢或未反应 R^1SH (取决于哪一种进料至反应器体系)和其他组分。第一分离单元的底部是粗硫物流,所述粗硫物流包含产物硫化物和进料至第一分离单元但未作为塔中顶空物去除的较高沸点组分。将包含产物硫化物的该粗硫物流进料至产物硫化物纯化体系。如图6所示,产物硫化物纯化体系是蒸馏柱(标记为“产物硫化物塔”)。产物硫化物纯化体系构造成产生第二部分的循环流作为顶空物。循环的该第二部分包含来自第一分离单元的较高沸点组分,但这些组分的沸点低于从产物硫化物纯化体系底部取出的产物硫化物。如图6所示,产物硫化物将是 $S(C_xH_{(2x+1)})_2$,因为式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃和硫化氢进料至反应器体系。然而,本领域技术人员将理解,如果代之以将 R^1SH 和式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃进料至反应器体系,该加工方案可以用于生产 $S(C_xH_{(2x+1)})(R^1)$ 。

具体实施方式

[0027] 以下说明本质上仅仅是示例性的,并不旨在限制本公开或其应用或用途。

[0028] 通过硫化氢与末端烯烃的催化加成来合成直链硫醇由公式(1)表示。



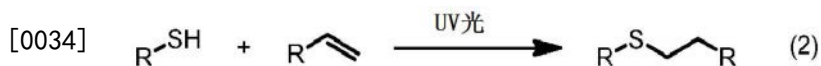
[0030] 本发明的目的是在可重复的基础上,由含有高达2%的1-十四烯和其他C14烯烃的1-十二烯原料开始生产正十二烷基硫醇,其具有低于1000ppm的十四烷基硫醇和低于1000ppm的硫化物作为杂质。

[0031] 在本发明的示例性实施方式中, H_2S 和直链 α 烯烃(新鲜的和来自循环流的)在进料至反应器体系之前进行混合。将该混合物泵入反应器体系的反应器中,并暴露于UV光。可以改变流经一个或多个反应器的进料流,使之行进通过任意数量的反应器组或任意数量的反应管的组合(串联或并联),以改变该方法中的转化。各管中的光独立地打开或关闭。

[0032] 在本文所公开方法中,优选不采用基于膦或亚磷酸盐/酯的光引发剂或促进剂。不包括的亚磷酸盐化合物的非限制性示例是三芳基亚磷酸盐/酯、三甲基亚磷酸盐/酯、三乙基亚磷酸盐/酯和三丁基亚磷酸盐/酯。通过电感耦合等离子体分析测量,根据本发明的用于制备硫醇的方法的重要特征是:纯化的硫醇可以具有低于15重量ppm的磷,例如,低于10重量ppm的磷,或者例如5重量ppm的磷。

[0033] 根据一些示例性实施方式,硫醇生产的产率可以通过改变循环回反应器的反应器流出物的量进行调整。在具体实施方式中,反应器循环量可以进行调整,从而将存在于反应器环路中的产物硫醇(例如,正辛基硫醇或正十二烷基硫醇)的总重量保持为30-40重量%。

降低产物硫醇的浓度将影响连续工艺的总选择性,因为其降低了通过公式(2)在该方法中产生的不期望的硫化物副产物的量。



[0035] 在生产所需硫醇时,通过其他方式(例如通过提高反应器温度或经受紫外光的停留时间)提高转化率可能会不期望地导致反应器中不期望的硫化物产量增加。

[0036] 本发明的另一目的是利用反应器循环流来限制进入蒸馏系列(distillation train)的流出物,以避免下游的精馏(分离)装置过载。另一目的是使用反应器循环流,在反应区中保持高 $\text{H}_2\text{S}/\alpha$ 烯烃比(即,高于3:1摩尔比,5:1、7:1、10:1以及高达20:1),而无需再压缩大量 H_2S 。在具体实施方式中,通过反应器体系的单程烯烃转化率保持在约40-50%,以限制反应器内硫化物副产物的形成。根据一些实施方式,大部分(80-90%)的反应器流出物通过反应器循环流循环回到吸收器再循环槽。反应器体系出口处的循环管线可允许约65重量%或70重量%或75重量%或80重量%或85重量%或90重量%或95重量%的反应器流出物循环回到与吸收器连通的再循环槽,在再循环槽中,其在重新进入反应器体系之前与新鲜烯烃和循环烯烃混合。由于 H_2S 也以来自反应器流出物循环流的分离流进行循环,新鲜 H_2S 和循环 H_2S 也被引入吸收器。

[0037] 在示例性实施方式中,吸收器具有与其连通的再循环槽,根据一些实施方式,新鲜反应物和循环反应物在进料至吸收器、然后进料至反应器体系之前先引入再循环槽中。吸收器和再循环槽通常保持在高压下。 H_2S 被吸收到液相(其通常是烯烃(主要)和硫醇的混合物)中。再循环槽收集反应器再循环液体、汽化器(vaporizer)循环气体(和一些液体)和来自烯烃分离单元的循环烯烃,并使其再循环通过反应器。

[0038] 本发明的一个实施方式是一种由硫化氢和直链 α 烯烃生产高纯度直链产物硫醇的方法,所述方法包括:

[0039] 将硫化氢和烯烃进料至反应器体系,其中,所述反应器体系构造成:

[0040] 形成包含产物硫醇、未反应硫化氢、未反应烯烃和其他组分的反应器流出物流;

[0041] 使得第一部分的反应器流出物流循环至反应器体系;

[0042] 将第二部分反应器流出物流进料至闪蒸器,其中,闪蒸器构造成:

[0043] 产生包含至少部分的未反应硫化氢的硫化氢循环流和包含产物硫醇、未反应烯烃和其他组分的粗硫醇流;

[0044] 将硫化氢循环流进料至反应器体系;

[0045] 将粗硫醇流进料至粗硫醇分离体系,其中,粗硫醇分离体系构造成:

[0046] 使至少部分的未反应烯烃从粗硫醇流分离,从而:

[0047] 产生包含未反应烯烃的烯烃循环流、包含第一部分其他组分的第一副产物流以及包含产物硫醇和第二部分其他组分的粗硫醇产物流;

[0048] 将烯烃循环流进料至反应器体系;

[0049] 将粗硫醇产物流进料至产物硫醇纯化单元,其中,产物硫醇纯化单元构造成:

[0050] 产生包含纯化产物硫醇的硫醇产物流以及包含残余产物硫醇和第二部分其他组分的第二副产物流,所述硫醇产物流包含至少98.2重量%的产物硫醇。

[0051] 在该方法的一个实施方式中,直链 α -烯烃包括C4-C18直链 α 烯烃、基本由C4-C18直

链 α 烯烃组成、或由C4-C18直链 α 烯烃组成。

[0052] 在该方法的一个实施方式中， α -烯烃包括C12直链 α 烯烃、基本由C12直链 α 烯烃组成、或由C12直链 α 烯烃组成。

[0053] 在该方法的一个实施方式中，产物硫醇包含正十二烷基硫醇和低于1000重量ppm的十四烷基硫醇和低于1000ppm的硫化物，基本由正十二烷基硫醇和低于1000重量ppm的十四烷基硫醇和低于1000ppm的硫化物组成，由正十二烷基硫醇和低于1000重量ppm的十四烷基硫醇和低于1000ppm的硫化物组成。

[0054] 在该方法的一个实施方式中，循环至反应器体系的第一部分反应器流出物流的量在反应器体系中维持20重量%至70重量%的产物硫醇。

[0055] 在该方法的一个实施方式中，粗硫醇分离体系包括烯烃分离单元和二级分离单元，并且

[0056] 其中粗硫醇流进料至烯烃分离单元，

[0057] 其中烯烃分离单元构造成：

[0058] 产生烯烃循环流和第二流；并且

[0059] 将第二流进料至二级分离单元，并且

[0060] 二级分离单元构造成：

[0061] 对第二流进行分离以产生第一副产物流和粗硫醇产物流。

[0062] 第二流包含粗产物硫醇和反应副产物。

[0063] 在该方法的一个实施方式中，包含第二部分其他组分的第二副产物流包含硫化物，并且，第二副产物流进料至硫化物裂解汽提单元，所述硫化物裂解汽提单元构造成：

[0064] 将硫化物转化为烯烃和硫醇；

[0065] 产生包含硫化物的第三副产物流；以及

[0066] 将烯烃和硫醇进料至粗硫醇分离体系。

[0067] 在该方法的一个实施方式中，粗硫醇分离体系包括烯烃分离单元和粗硫醇分离单元，并且

[0068] 将粗硫醇流进料至粗硫醇分离单元，其中，粗硫醇分离单元构造成：

[0069] 产生粗硫醇产物流和含有第一副产物的烯烃流；以及

[0070] 将含有第一副产物的烯烃流进料至烯烃分离单元；并且，

[0071] 烯烃分离单元构造成：

[0072] 对含有第一副产物的烯烃流进行分离以产生第一副产物流和烯烃循环流。

[0073] 在该方法的一个实施方式中，反应器体系包括与反应器组连通的吸收单元，所述吸收单元构造成：

[0074] 接收硫化氢和烯烃；

[0075] 形成液体反应器组进料流，所述液体反应器组进料流包含溶解在烯烃中的至少部分硫化氢，并且

[0076] 将液体反应器组进料流进料至反应器组；

[0077] 其中，反应器组构造成：

[0078] 接受反应器流出物流的循环的第一部分以及液体反应器组进料流，以及

[0079] 形成包含产物硫醇、未反应硫化氢、未反应烯烃和其他组分的反应器流出物流。

- [0080] 烯烃流可以包含反应副产物,其可以作为第一副物流从烯烃分离单元取出。
- [0081] 在该方法的一个实施方式中,反应器流出物流包含20重量%至60重量%的产物硫醇。
- [0082] 在该方法的一个实施方式中,反应器流出物流包含20重量%至55重量%的产物硫醇。
- [0083] 在该方法的一个实施方式中,反应器流出物流包含20重量%至45重量%的产物硫醇。
- [0084] 在该方法的一个实施方式中,反应器体系进一步构造成:
- [0085] 使用电磁辐射由硫化氢和烯烃形成产物硫醇,并且基于烯烃的重量,反应器流出物流包含少于5重量%的促进剂化合物和/或少于5重量%的引发剂化合物。
- [0086] 在该方法的一个实施方式中,电磁辐射波长为100nm至400nm,例如,100nm至400nm。
- [0087] 在该方法的一个实施方式中,所述促进剂化合物和/或引发剂化合物选自下组:烷基和芳基亚磷酸盐/酯、膦、偶氮二异丁腈、二苯甲酮及其衍生物、二苯甲硫酮(thiobenzophenone)、咕吨化合物、烷基硼烷及它们的混合物。
- [0088] 在该方法的一个实施方式中,纯化产物硫醇包含少于10重量ppm的磷。在各种实施方式中,磷的量为低于9ppm,例如低于8ppm,例如低于7ppm,例如低于6ppm,例如低于5ppm,例如低于4ppm,例如低于3ppm,例如低于2ppm,例如低于1ppm,例如0ppm至低于10ppm,例如1至9ppm,例如1至7ppm,例如2至8ppm,例如4至7ppm,例如1至5ppm,例如2至6ppm,例如1至4ppm,例如1至3ppm,例如2至4ppm。磷的量通过电感耦合等离子体(ICP)质谱法进行测定。样品在Milestone UltraWAVE微波消化器中用硫酸和硝酸进行消化。经消化的样品通过重量分析法进行稀释。将试剂空白与样品一起进行分析,并针对空白来校正样品结果。使用Agilent7700x ICP-MS,相对于校准曲线对样品中的痕量金属进行分析。仪器进行了背景校正。可进行后续稀释以使所需元素进入校准范围。
- [0089] 在该方法的一个实施方式中,产物硫醇纯化单元包括至少一个含有结构化填料的蒸馏柱。
- [0090] 本发明的一个实施方式是根据本文所公开的生产纯化硫醇的方法的一个实施方式所生产的纯化产物硫醇的组合物。
- [0091] 在根据生产纯化硫醇的方法的一个实施方式所生产的纯化产物硫醇的一些实施方式中,纯化产物硫醇包含低于10ppm的磷,基本由低于10ppm的磷组成,由低于10ppm的磷组成。在纯化产物硫醇的组合物各种实施方式中,磷的量为低于9ppm,例如低于8ppm,例如低于7ppm,例如低于6ppm,例如低于5ppm,例如低于4ppm,例如低于3ppm,例如低于2ppm,例如低于1ppm,例如0ppm至低于10ppm,例如1至9ppm,例如1至7ppm,例如2至8ppm,例如4至7ppm,例如1至5ppm,例如2至6ppm,例如1至4ppm,例如1至3ppm,例如2至4ppm。磷的量通过电感耦合等离子体(ICP)质谱法进行测定。样品在Milestone UltraWAVE微波消化器中用硫酸和硝酸进行消化。经消化的样品通过重量分析法进行稀释。将试剂空白与样品一起进行分析,并针对空白来校正样品结果。使用Agilent 7700x ICP-MS,相对于校准曲线对样品中的痕量金属进行分析。仪器进行了背景校正。可进行后续稀释以使所需元素进入校准范围。根据纯化产物硫醇的组合物的一些实施方式,产物硫醇包含正十二烷基硫醇(NDM)、基本由正

十二烷基硫醇 (NDM) 组成、或由正十二烷基硫醇 (NDM) 组成。根据纯化产物硫醇的一些实施方式,产物硫醇包含正辛基硫醇、基本由正辛基硫醇组成、或由正辛基硫醇组成。根据纯化产物硫醇的组合物的一些示例性实施方式,纯化产物硫醇包含正十二烷基硫醇和低于1000重量ppm的十四烷基硫醇和低于1000ppm的硫化物,基本由正十二烷基硫醇和低于1000重量ppm的十四烷基硫醇和低于1000ppm的硫化物组成,或由正十二烷基硫醇和低于1000重量ppm的十四烷基硫醇和低于1000ppm的硫化物组成。

[0092] 本发明的一个实施方式是一种由硫化氢和直链 α 烯烃生产高纯度直链产物硫醇的设备,所述设备包括:

[0093] 反应器体系,其构造成接收硫化氢和直链 α 烯烃并产生包含产物直链硫醇、未反应硫化氢、未反应直链 α 烯烃和其他组分的反应器流出物流,其中,反应器体系还构造成使第一部分反应器流出物流循环回反应器体系;

[0094] 与反应器体系连通的闪蒸器,其中,闪蒸器构造成接收第二部分反应器流出物流并生产:

[0095] 包含至少部分的未反应硫化氢的硫化氢循环流和包含产物直链硫醇、未反应直链 α 烯烃和其他组分的粗硫醇流,并且闪蒸器构造成将硫化氢循环流进料至反应器体系;

[0096] 与闪蒸器和反应器体系连通的粗硫醇分离体系,其中,粗硫醇分离体系构造成接收粗硫醇流,所述粗硫醇分离体系构造成:

[0097] 使至少部分的未反应直链 α 烯烃从粗硫醇流分离以产生包含未反应直链 α 烯烃的烯烃循环流、包含第一部分其他组分的第一副产物流和包含产物直链硫醇和第二部分其他组分的粗硫醇产物流;以及

[0098] 将烯烃循环流进料至反应器体系;

[0099] 与粗硫醇分离体系连通的产物硫醇纯化单元,其中,产物硫醇纯化单元构造成:

[0100] 接收粗硫醇产物流;

[0101] 产生包含纯化产物硫醇的硫醇产物流和包含第二部分其他组分的第二副产物流,所述硫醇产物流包含至少90重量%的产物直链硫醇。在用于生产纯化硫醇组合物的设备的一个实施方式中,纯化硫醇产物流可以包含至少95重量%的产物硫醇,至少96重量%、至少97重量%、至少98重量%、至少98.5重量%、至少99.0重量%、至少99.5重量%的产物硫醇。

[0102] 在该设备的一个实施方式中,粗硫醇分离体系包括与二级分离单元连通的烯烃分离单元,并且:

[0103] 烯烃分离单元与闪蒸器连通,并且构造成:

[0104] 接收粗硫醇流;

[0105] 产生烯烃循环流和第二流;

[0106] 将第二流进料至二级分离单元;并且

[0107] 其中二级分离单元与产物硫醇纯化单元连通,并且构造成:

[0108] 接收第二流;和

[0109] 对第二流进行分离以产生第一副产物流和粗硫醇产物流。

[0110] 在该设备的一个实施方式中,硫醇产物纯化单元与粗硫醇分离单元连通,并且构造成:

[0111] 接收来自二级分离单元的粗产物硫醇;

- [0112] 产生纯产物硫醇和含有一些残余产物硫醇的第二副产物流。
- [0113] 在该设备的一个实施方式中,该设备还包括与硫醇产物纯化单元和粗硫醇分离单元连通的硫化物裂解汽提单元,其中,所述硫化物裂解汽提单元构造成:
- [0114] 接收包含第二部分其他组分的第二副产物流,其包含硫化物;
- [0115] 将至少部分硫化物转化为烯烃和硫醇;
- [0116] 产生包含未转化硫化物的第三副产物流;以及
- [0117] 将烯烃和未转化硫醇进料至粗硫醇分离单元。
- [0118] 硫化物转化为烯烃和流程可以包括裂解。
- [0119] 在该设备的一个实施方式中,粗硫醇分离体系包括与粗硫醇分离单元连通的烯烃分离单元,并且其中粗硫醇分离单元与闪蒸器和产物硫醇纯化单元连通,并且其中:
- [0120] 粗硫醇分离单元构造成:
- [0121] 接收粗硫醇流;
- [0122] 产生粗硫醇产物流和含有第一副产物的烯烃流;以及
- [0123] 将含有第一副产物的烯烃流进料至烯烃分离单元;并且,
- [0124] 烯烃分离单元构造成:
- [0125] 分离含有第一副产物的烯烃流;
- [0126] 产生第一副产物流和烯烃循环流。
- [0127] 在该设备的一个实施方式中,反应器体系包括与反应器组连通的吸收单元,所述吸收单元构造成:
- [0128] 接收硫化氢和直链 α 烯烃;
- [0129] 形成液体反应器组进料流,所述液体反应器组进料流包含溶解在直链 α 烯烃中的至少部分硫化氢,并且
- [0130] 将液体反应器组进料流进料至反应器组;
- [0131] 其中,反应器组构造成:
- [0132] 接受反应器流出物流的循环的第一部分以及液体反应器组进料流,以及
- [0133] 形成包含产物硫醇、未反应硫化氢、未反应直链 α 烯烃和其他组分的反应器流出物流。
- [0134] 在该设备的一个实施方式中,产物纯化单元包括至少一个含有结构化填料的蒸馏柱。
- [0135] 本发明的一个实施方式是一种由硫化氢或式 R^1-SH 硫醇和式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃生产高纯度产物硫化物的方法,所述方法包括:
- [0136] 将硫化氢或硫醇和 α 烯烃进料至反应器体系,其中,所述反应器体系构造成:
- [0137] 形成包含产物硫化物、未反应硫化氢或未反应 α 烯烃、未反应直链硫醇和其他组分的反应器流出物流;
- [0138] 使得第一部分反应器流出物流循环至反应器体系;
- [0139] 将第二部分反应器流出物流进料至硫化物分离体系,其中,硫化物分离体系构造成:
- [0140] 产生包含至少部分的未反应硫化氢、未反应 α 烯烃、未反应直链硫醇和其他组分的至少一种循环流以及包含高纯度产物硫化物的产物流。

- [0141] 在各种实施方式中,硫醇是直链硫醇和/或 α 烯烃是直链 α 烯烃。
- [0142] 在硫化物方法的一个实施方式中,硫化物分离体系包括与反应器体系连通的第一分离单元和与第一分离单元连通的产物硫化物纯化体系,并且其中:
- [0143] 第一分离单元构造成:
- [0144] 接收来自反应器体系的反应器流出物流;
- [0145] 产生第一部分的至少一种循环流以及包含产物硫化物的粗硫物流,所述第一部分的至少一种循环流包含至少部分的未反应硫化氢、未反应硫醇和其他组分;以及
- [0146] 将包含产物硫化物的粗硫物流进料至产物硫化物纯化体系,其中,产物硫化物纯化体系构造成:
- [0147] 产生第二部分的至少一种循环流以及包含纯化产物硫化物的硫化物产物流,所述第二部分的至少一种循环流包含至少部分的未反应 α 烯烃。
- [0148] 在硫化物方法的一个实施方式中,所述方法包括与反应器体系和硫化物分离体系连通的闪蒸器,并且闪蒸器构造成:
- [0149] 接收第二部分反应器流出物;
- [0150] 产生包含至少部分的未反应硫化氢或未反应硫醇或未反应 α 烯烃的轻循环流和包含产物硫化物、未反应 α 烯烃或未反应硫醇和其他组分的粗硫醇流;以及
- [0151] 将粗硫物流进料至硫化物分离体系。
- [0152] 在硫化物方法的一个实施方式中,将硫化氢进料至反应器体系,并且高纯度硫化物具有式 $S(C_xH_{(2x+1)})_2$ 。
- [0153] 在硫化物方法的一个实施方式中,将直链硫醇进料至反应器体系,并且高纯度硫化物是式 $S(C_xH_{(2x+1)})_2$ 、 $S(R^1)_2$ 和 $S(C_xH_{(2x+1)})(R^1)$ 中的一种或多种。
- [0154] 在硫化物方法的一个实施方式中, R^1 -SH硫醇的 R^1 是甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基、2-甲基戊基、其他支化己基、正辛基、仲辛基、2-乙基己基、正壬基、支化壬基、正癸基、支化癸基、正十一烷基、支化十一烷基、正十二烷基、支化十二烷基、正十三烷基、支化十三烷基、正十四烷基、支化十四烷基、正十五烷基、支化十五烷基、正十六烷基、支化十六烷基、正十七烷基、支化十七烷基、正十八烷基或支化十八烷基。在硫化物方法的一个实施方式中,硫醇的 R^1 可以包括羧基官能团、羧酸酯/根官能团、酰胺官能团或环氧化物官能团。
- [0155] 在硫化物方法的一个实施方式中,式 $C_xH_{(2x)}$ 的 α 烯烃中的 x 值为2-18。烯烃是 α -烯烃,但不一定是直链的,例如,是2-乙基-1-己烯、2-丁基-1-辛烯、2-乙基-1-癸烯或称为亚乙烯基烯烃的一类。在硫化物方法的一个实施方式中, α 烯烃可以包括羧基官能团、羧酸酯/根官能团、酰胺官能团或环氧化物官能团。在硫化物方法的一个实施方式中,羧基官能团、羧酸酯/根官能团、酰胺官能团或环氧化物官能团优选没有与 α -烯烃的双键共轭。
- [0156] 本发明的一个实施方式是一种由硫化氢或式 R^1 -SH硫醇和式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃生产高纯度产物硫化物的设备,所述设备包括:
- [0157] 反应器体系,其中,反应器体系构造成:
- [0158] 接收硫化氢或直链硫醇和 α 烯烃,
- [0159] 形成包含产物硫化物、未反应硫化氢或未反应 α 烯烃、未反应硫醇和其他组分的反应器流出物流;

- [0160] 使得第一部分的反应器流出物流循环至反应器体系；
- [0161] 硫化物分离单元,其中,硫化物分离单元与反应器体系连通,并且构造成:
- [0162] 接收来自反应器体系的第二部分的反应器流出物流;
- [0163] 产生包含至少部分的未反应硫化氢、未反应 α 烯烃、未反应硫醇和其他组分的至少一种循环流以及包含高纯度产物硫化物的产物流。设备可以构造成由硫化氢或直链硫醇与直链 α 烯烃一起产生高纯度直链硫化物。
- [0164] 在硫化物设备的一个实施方式中,硫化物分离体系包括与反应器体系连通的第一分离单元和与第一分离单元连通的产物硫化物纯化体系,并且,
- [0165] 其中第一分离单元构造成:
- [0166] 接收来自反应器体系的反应器流出物流;
- [0167] 产生第一部分的至少一种循环流以及包含产物硫化物的粗硫物流,所述第一部分的至少一种循环流包含至少部分的未反应硫化氢、未反应硫醇或未反应 α 烯烃和其他组分;以及
- [0168] 将包含产物硫化物的粗硫物流进料至产物硫化物纯化体系;
- [0169] 其中,产物硫化物纯化体系构造成:
- [0170] 产生第二部分的至少一种循环流以及包含纯化产物硫化物的硫化物产物流,所述第二部分的至少一种循环流包含至少部分的未反应 α 烯烃或未反应硫醇。
- [0171] 在硫化物设备的一个实施方式中,所述设备包括与反应器体系和硫化物分离体系连通的闪蒸器,并且闪蒸器构造成:
- [0172] 接收第二部分反应器流出物;
- [0173] 产生包含至少部分的未反应硫化氢或未反应硫醇或未反应 α 烯烃的轻循环流和包含产物硫化物、未反应 α 烯烃或未反应硫醇和其他组分的粗硫醇流;以及
- [0174] 将粗硫物流进料至硫化物分离体系。
- [0175] 在各种实施方式中,分离出高纯度直链产物硫醇,其纯度(重量%)为至少98.2%,例如至少98.4%,例如至少98.6%,例如至少98.8%,例如至少99.0%,例如至少99.2%,例如至少99.4%,例如至少99.6%,例如至少99.8%,例如98.2%至99.8%,例如98.2%至99.6%,例如98.2%至99.4%,例如98.2%至99.2%,例如98.4%至99.6%,例如98.4%至99.2%,例如98.6%至99.6%,例如98.8%至99.6%,例如99.0%至99.6%。例如,以重量%计的硫醇纯度可以大于90%,优选大于95%,最优选大于98%。纯度可以大于91%,大于92%,大于93%,大于94%,大于95%,大于96%,大于96%,或大于98%。
- [0176] 在各种实施方式中,高纯度直链产物硫醇(也称为“硫代醇”)是正辛硫醇、正壬硫醇、正癸硫醇、正十一烷基硫醇、正十二烷基硫醇、正十三烷基硫醇、正十四烷基硫醇、正十五烷基硫醇、正十六烷基硫醇、正十七烷基硫醇或正十八烷基硫醇。
- [0177] 在各种实施方式中,直链 α -烯烃是1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一烯、1-十二烯、1-十三烯、1-十四烯、1-十五烯、1-十六烯、1-十七烯或1-十八烯。
- [0178] 在各种实施方式中,十四烷基硫醇杂质的量低于1000ppm,例如低于800ppm,例如低于600ppm,例如低于400ppm,例如低于200ppm,例如低于100ppm,例如低于80ppm,例如低于50ppm,例如低于1000ppm但高于50ppm,例如低于500ppm但高于50ppm,例如低于200ppm但高于50ppm。

[0179] 在各种实施方式中,硫化物杂质的量低于1000ppm,例如低于800ppm,例如低于600ppm,例如低于400ppm,例如低于200ppm,例如低于100ppm,例如低于80ppm,例如低于50ppm,例如低于1000ppm但高于50ppm,例如低于500ppm但高于50ppm,例如低于200ppm但高于50ppm。

[0180] 在各种实施方式中,硫化物杂质是正辛基硫化物、正壬基硫化物、正癸基硫化物、正十一烷基硫化物、正十二烷基硫化物、正十三烷基硫化物、正十四烷基硫化物、正十五烷基硫化物、正十六烷基硫化物、正十七烷基硫化物或正十八烷基硫化物。在一些实施方式中,硫化物杂质可以是由作为该方法中反应副产物产生的仲硫醇所制备的多种硫化物中的任何一种,例如由进料 α -烯烃中的亚乙烯基烯烃产生的2-烷基硫醇。

[0181] 在各种实施方式中,存在于第一部分的反应器流出物流中的直链产物硫醇量为20至70重量%,例如20至60重量%,例如20至55重量%,例如20至45重量%,例如20至40重量%。

[0182] 在各种实施方式中,基于直链 α 烯烃或 α 烯烃的重量,促进剂化合物的存在量为小于5%,例如小于3%,例如小于1%。在具体实施方式中,如本文所述,本发明的方法中不存在促进剂化合物。

[0183] 在各种实施方式中,电磁辐射是紫外辐射,其中,辐射源没有特别限制,并且可以包括常规源,例如,产生紫外辐射的汞弧光灯和发光二极管。此外,所述源可以设置在反应器内或反应器外,其中,当该源设置在反应外时,反应器整体或部分透明的,并且可以由Pyrex、Vycor、石英或其他合适的材料形成。

[0184] 在各种实施方式中,电磁辐射波长为10至600nm,例如50至600nm,例如50至400nm,例如100至400nm,例如10至300nm,例如50至300nm,例如100至300nm。

[0185] 在各种实施方式中, H_2S 与直链 α 烯烃起始材料的摩尔比为20:1至3:1,例如10:1,例如7:1,例如5:1,例如4:1,例如3:1。

[0186] 在各种实施方式中,反应器体系在-10°C至120°C的温度范围和10至1000psig的压力范围下运行。在各种实施方式中,温度范围为-10至100°C,例如-10至80°C,例如-5至60°C,例如0至100°C,例如0至80°C,例如0至60°C,例如10至100°C,例如10至80°C,例如10至60°C,例如20至100°C,例如20至80°C,例如20至60°C,例如30至100°C,例如30至80°C,例如30至60°C。在各种实施方式中,压力范围为10至800psig,例如10至600psig,例如10至400psig,例如50至800psig,例如50至600psig,例如50至400psig,例如100至800psig,例如100至600psig,例如100至400psig,例如200至1,000psig,例如200至800psig,例如200至600psig,例如200至500psig,例如300至800psig,例如300至600psig,例如400至800psig,例如500至800psig。

[0187] 在各种实施方式中,粗硫醇分离单元在50°C至260°C的温度范围和-14.7至0psig的压力范围下运行。

[0188] 在各种实施方式中,硫醇纯化单元在0°C至500°C的温度范围和-14.7至100psig的压力范围下运行。在各种实施方式中,温度范围为0至400°C,例如0至300°C,例如0至200°C,例如50至400°C,例如50至300°C,例如50至200°C,例如75至400°C,例如75至300°C,例如75至200°C,例如100至400°C,例如100至300°C。在各种实施方式中,压力范围为-14.7至15psig,例如-14.7至10psig,例如-14.7至0psig,例如-14.7至-10psig,例如-14.7至

15psig,例如-14.7至10psig,例如-14.7至0psig,例如-14.7至10psig,例如-10至15psig,例如-10至10psig,例如-10至0psig,例如0至15psig,例如0至10psig。

[0189] 在各种实施方式中,烯烃分离单元在0°C至500°C的温度范围和-50至15psig的压力范围下运行。在各种实施方式中,温度范围为0至400°C,例如0至300°C,例如0至200°C,例如50至400°C,例如50至300°C,例如50至200°C,例如75至400°C,例如75至300°C,例如75至200°C,例如100至400°C,例如100至300°C。在各种实施方式中,压力范围为-14.7至15psig,例如-14.7至10psig,例如-14.7至0psig,例如-14.7至-10psig,例如-14.7至15psig,例如-14.7至10psig,例如-14.7至0psig,例如-14.7至-10psig,例如-10至15psig,例如-10至10psig,例如-10至0psig,例如-10至10psig,例如0至15psig,例如0至10psig。

[0190] 在各种实施方式中,二级分离单元在0°C至500°C的温度范围和-14.7至15psig的压力范围下运行。在各种实施方式中,温度范围为0至400°C,例如0至300°C,例如0至200°C,例如50至400°C,例如50至300°C,例如50至200°C,例如75至400°C,例如75至300°C,例如75至200°C,例如100至400°C,例如100至300°C。在各种实施方式中,压力范围为-14.7至15psig,例如-14.7至10psig,例如-14.7至0psig,例如-14.7至-10psig,例如-14.7至15psig,例如-14.7至10psig,例如-14.7至0psig,例如-14.7至-10psig,例如-10至15psig,例如-10至10psig,例如-10至0psig,例如-10至-10psig,例如0至15psig,例如0至10psig。

[0191] 在各种实施方式中,硫化物裂解汽提单元在0°C至500°C的温度范围和-50至15psig的压力范围下运行。在各种实施方式中,温度范围为50至400°C,例如50至300°C,例如50至200°C,例如100至400°C,例如100至300°C,例如150至400°C,例如150至300°C,例如200至500°C,例如200至400°C,例如300至500°C。在各种实施方式中,压力范围为-14.7至15psig,例如-14.7至10psig,例如-14.7至0psig,例如-14.7至-10psig,例如-14.7至15psig,例如-14.7至10psig,例如-14.7至0psig,例如-14.7至-10psig,例如-10至15psig,例如-10至10psig,例如-10至0psig,例如-10至-10psig,例如0至15psig,例如0至10psig。

[0192] 在各种实施方式中,硫醇分离单元、硫醇纯化单元、烯烃分离单元和二级分离单元中的一个或多个包含至少一个含有结构化填料的蒸馏柱。合适的填料材料包括但不限于:金属填料(如格栅填料(grid packing)、片式填料(plate packing)、网状填料())、陶瓷填料和塑料填料)。示例性蒸馏柱包括但不限于连续、间歇和HiGee(旋转填充床)柱。

[0193] 在各种实施方式中,进料至反应器体系的硫化氢和直链 α -烯烃反应物的流体流含有一种或多种有机溶剂,例如但不限于:烃溶剂、芳香族溶剂、酮溶剂、醇溶剂、醚溶剂或它们的组合。饱和烃和那些不吸收上述指定波长范围内的紫外光或不会干扰反应的溶剂是合适的。

[0194] 本发明的示例性方面可以总结为如下:

[0195] 方面1:一种由硫化氢和烯烃生产高纯度产物硫醇的方法,所述方法包括:

[0196] 将硫化氢和烯烃进料至反应器体系,其中,所述反应器体系构造成:

[0197] 形成包含产物硫醇、未反应硫化氢、未反应烯烃和其他组分的反应器流出物流;

[0198] 使得第一部分反应器流出物流循环至反应器体系;

[0199] 将第二部分反应器流出物流进料至闪蒸器,其中,闪蒸器构造成:

[0200] 产生包含至少部分的未反应硫化氢的硫化氢循环流和包含产物硫醇、未反应烯烃和其他组分的粗硫醇流;

- [0201] 将硫化氢循环流进料至反应器体系；
- [0202] 将粗硫醇流进料至粗硫醇分离体系，其中，粗硫醇分离体系构造成：
- [0203] 使至少部分的未反应烯烃从粗硫醇流分离，从而：
- [0204] 产生包含未反应烯烃的烯烃循环流、包含第一部分其他组分的第一副产物流和包含产物硫醇和第二部分其他组分的粗硫醇产物流；
- [0205] 将烯烃循环流进料至反应器体系；
- [0206] 将粗硫醇产物流进料至产物硫醇纯化单元，其中，产物硫醇纯化单元构造成：
- [0207] 产生包含纯化产物硫醇的硫醇产物流和包含第二部分其他组分的第二副产物流，所述硫醇产物流包含至少90重量%的产物硫醇。
- [0208] 方面2：如权利要求1所述的方法，其中，烯烃包含C4-C18直链 α 烯烃类直链烃。
- [0209] 方面3：如权利要求1或权利要求2所述的方法，其中，烯烃包括C12直链 α 烯烃类直链烃，产物硫醇包含正十二烷基硫醇、小于1000重量ppm的十四烷基硫醇和小于1000ppm的硫化物。
- [0210] 方面4：如权利要求1至3中任一项所述的方法，其中，循环至反应器体系的第一部分反应器流出物流的量在反应器体系中维持20重量%至60重量%的产物硫醇。
- [0211] 方面5：如权利要求1至4中任一项所述的方法，
- [0212] 其中，粗硫醇分离体系包括烯烃分离单元和二级分离单元，并且
- [0213] 粗硫醇流进料至烯烃分离单元，
- [0214] 烯烃分离单元构造成：
- [0215] 产生烯烃循环流和第二流；并且
- [0216] 将第二流进料至二级分离单元，并且
- [0217] 二级分离单元构造成：
- [0218] 对第二流进行分离以产生第一副产物流和粗硫醇产物流。
- [0219] 方面6：如权利要求1至5中任一项所述的方法，其中，包含第二部分其他组分的第二副产物流包含硫化物，并且，第二副产物流进料至硫化物裂解汽提单元，所述硫化物裂解汽提单元构造成：
- [0220] 将硫化物转化为烯烃和硫醇；
- [0221] 产生包含硫化物的第三副产物流；以及
- [0222] 将烯烃和硫醇进料至粗硫醇分离体系。
- [0223] 方面7：如权利要求1至6中任一项所述的方法，其中，粗硫醇分离体系包括烯烃分离单元和粗硫醇分离单元，并且
- [0224] 将粗硫醇流进料至粗硫醇分离单元，其中，粗硫醇分离单元构造成：
- [0225] 产生粗硫醇产物流和烯烃流；并且
- [0226] 将烯烃流进料至烯烃分离单元；并且，
- [0227] 烯烃分离单元构造成：
- [0228] 对烯烃流(含有第一副产物?)进行分离以产生第一副产物流和烯烃循环流。
- [0229] 方面8：如权利要求1至7中任一项所述的方法，其中，反应器体系包括与反应器组连通的吸收单元，所述吸收单元构造成：
- [0230] 接受硫化氢和烯烃以及反应器流出物流的循环的第一部分，

[0231] 形成液体反应器组进料流,所述液体反应器组进料流包含溶解在烯烃中的至少部分硫化氢和反应器流出物流的循环的第一部分,并且

[0232] 将液体反应器组进料流进料至反应器组;

[0233] 其中,反应器组构造成:

[0234] 接受反应器流出物流的循环的第一部分以及液体反应器组进料流,以及

[0235] 形成包含产物硫醇、未反应硫化氢、未反应烯烃和其他组分的反应器流出物流。

[0236] 方面9:如权利要求1至8中任一项所述的方法,其中,反应器流出物流包含20重量%至70重量%的产物硫醇。

[0237] 方面10:如权利要求1至9中任一项所述的方法,其中,第一部分反应器流出物流占总反应器流出物流的至少70重量%。

[0238] 方面11:如权利要求1至10中任一项所述的方法,其中,反应器体系中直链 α 烯烃向产物硫醇的转化率为50重量%或更低,反应器中硫化物的量为小于10重量%

[0239] 方面12:如权利要求1至11中任一项所述的方法,其中,反应器体系进一步构造成:使用波长为100纳米至600纳米的电磁辐射,由硫化氢和烯烃形成产物硫醇,并且反应器流出物流包含少于5重量%的促进剂化合物和/或少于5重量%的引发剂化合物,所述促进剂化合物选自烷基硼烷、亚磷酸酯/盐、偶氮二异丁腈、二苯甲酮及其衍生物、二苯甲硫酮、咕吨化合物及它们的混合物。

[0240] 方面13:如权利要求1至12中任一项所述的方法,其中,纯化产物硫醇包含少于10重量ppm的磷。

[0241] 方面14:如权利要求1至13中任一项所述的方法,其中,产物硫醇纯化单元包括至少一个含有结构化填料的蒸馏柱。

[0242] 方面15:一种由硫化氢和烯烃生产高纯度产物硫醇的设备,所述设备包括:

[0243] 反应器体系,其构造成接收硫化氢和烯烃并产生包含产物硫醇、未反应硫化氢、未反应烯烃和其他组分的反应器流出物流,其中,反应器体系还构造成使第一部分反应器流出物流循环回反应器体系;

[0244] 与反应器体系连通的闪蒸器,其中,闪蒸器构造成接收第二部分反应器流出物流并产生:

[0245] 包含至少部分的未反应硫化氢的硫化氢循环流和包含产物硫醇、未反应烯烃和其他组分的粗硫醇流,并且闪蒸器构造成将硫化氢循环流进料至反应器体系;

[0246] 与闪蒸器和反应器体系连通的粗硫醇分离体系,其中,粗硫醇分离体系构造成接收粗硫醇流,所述粗硫醇分离体系构造成:

[0247] 使至少部分的未反应烯烃从粗硫醇流分离以产生包含未反应烯烃的烯烃循环流、包含第一部分其他组分的第一副产物流和包含产物硫醇和第二部分其他组分的粗硫醇产物流;

[0248] 将烯烃循环流进料至反应器体系;

[0249] 与粗硫醇分离体系连通的产物硫醇纯化单元,其中,产物硫醇纯化单元构造成:

[0250] 接收粗硫醇产物流;

[0251] 产生包含纯化产物硫醇的硫醇产物流和包含第二部分其他组分的第二副产物流,所述硫醇产物流包含至少98.5重量%的产物硫醇。

[0252] 方面16:如权利要求15所述的设备,其中,粗硫醇分离体系包括与二级分离单元连通的烯烃分离单元,并且:

[0253] 烯烃分离单元与闪蒸器连通,并且构造成:

[0254] 接收粗硫醇流;

[0255] 产生烯烃循环流和第二流;

[0256] 将第二流进料至二级分离单元;并且

[0257] 二级分离单元与产物硫醇纯化单元连通,并且构造成:

[0258] 接收第二流;和

[0259] 对第二流进行分离以产生第一副产物流和粗硫醇产物流。

[0260] 方面17:如权利要求15或方面16所述的设备,所述设备还包括与硫醇产物纯化单元和粗硫醇分离单元连通的硫化物裂解汽提单元,所述硫化物裂解汽提单元构造成:

[0261] 接收包含第二部分其他组分的第二副产物流,其包含硫化物;

[0262] 将硫化物转化为烯烃和硫醇;

[0263] 产生包含硫化物的第三副产物流;以及

[0264] 将烯烃和硫醇进料至粗硫醇分离体系。

[0265] 方面18:如权利要求15至170中任一项所述的设备,其中,粗硫醇分离体系包括与粗硫醇分离单元连通的烯烃分离单元,并且粗硫醇分离单元与闪蒸器和产物硫醇纯化单元连通,并且:

[0266] 粗硫醇分离单元构造成:

[0267] 接收粗硫醇流;

[0268] 产生粗硫醇产物流和烯烃流;并且

[0269] 将烯烃流进料至烯烃分离单元;并且,

[0270] 烯烃分离单元构造成:

[0271] 分离烯烃流;

[0272] 产生第一副产物流和烯烃循环流。

[0273] 方面19:如权利要求15至18中任一项所述的设备,其中,反应器体系包括与反应器组连通的吸收单元,所述吸收单元构造成:

[0274] 接受硫化氢和烯烃以及反应器流出物流的循环的第一部分,

[0275] 形成液体反应器组进料流,所述液体反应器组进料流包含溶解在烯烃中的至少部分硫化氢和反应器流出物流的循环的第一部分,并且

[0276] 将液体反应器组进料流进料至反应器组;

[0277] 其中,反应器组构造成:

[0278] 接受反应器流出物流的循环的第一部分以及液体反应器组进料流,以及

[0279] 形成包含产物硫醇、未反应硫化氢、未反应烯烃和其他组分的反应器流出物流。

[0280] 方面20:如权利要求15至19中任一项所述的设备,其中,产物硫醇纯化单元包括至少一个含有结构化填料的蒸馏柱。

[0281] 方面21:一种由硫化氢或 R^1SH 和式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃生产高纯度产物硫化物的方法,所述方法包括:

[0282] 将硫化氢或 R^1SH 和式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃进料至反应器体系,其中,所述反应器体系构造

成:

[0283] 形成包含产物硫化物、未反应硫化氢或未反应的式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃、未反应 R^1SH 和其他组分的反应器流出物流;

[0284] 使得第一部分反应器流出物流循环至反应器体系;

[0285] 将第二部分反应器流出物流进料至硫化物分离体系,其中,硫化物分离体系构造成:

[0286] 产生包含至少部分的未反应硫化氢、未反应的式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃、未反应 R^1SH 和其他组分的至少一种循环流以及包含高纯度产物硫化物的产物流。

[0287] 方面22:如方面21所述的方法,其中,硫化物分离体系包括与反应器体系连通的第一分离单元和与第一分离单元连通的产物硫化物纯化体系,并且:

[0288] 第一分离单元构造成:

[0289] 接收来自反应器体系的反应器流出物流;

[0290] 产生第一部分的至少一种循环流以及包含产物硫化物的粗硫化物流,所述第一部分的至少一种循环流包含至少部分的未反应硫化氢或未反应 R^1SH 或未反应的式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃和其他组分;以及

[0291] 将包含产物硫化物的粗硫化物流进料至产物硫化物纯化体系,其中,产物硫化物纯化体系构造成:

[0292] 产生第二部分的至少一种循环流以及包含纯化产物硫化物的硫化物产物流,所述第二部分的至少一种循环流包含至少部分的其他未反应的式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃或未反应 R^1SH 。

[0293] 方面23:如权利要求21或方面22所述的方法,所述方法包括与反应器体系和硫化物分离体系连通的闪蒸器,并且闪蒸器构造成:

[0294] 接收第二部分反应器流出物;

[0295] 产生轻循环流和粗硫化物流,所述轻循环流包含至少部分的未反应硫化氢或未反应 R^1SH 或未反应的式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃,所述粗硫化物流包含产物硫化物、其他未反应 R^1SH 或未反应的式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃以及其他组分;以及

[0296] 将粗硫化物流进料至硫化物分离体系。

[0297] 方面24:如权利要求21至23中任一项所述的方法,其中,将硫化氢进料至反应器体系,并且高纯度硫化物包括 $S(C_xH_{(2x+1)})_2$ 。

[0298] 方面25:如权利要求21至24中任一项所述的方法,其中,将 R^1SH 进料至反应器体系,并且高纯度硫化物包括 $S(C_xH_{(2x+1)})(R^1)$ 。

[0299] 方面26:如权利要求21至25中任一项所述的方法,其中, R^1-SH 硫醇的 R^1 是甲基、乙基、丙基、正丁基、正戊基、正己基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十五烷基、正十六烷基、正十七烷基或正十八烷基。

[0300] 方面27:如权利要求21至26中任一项所述的方法,其中,对于式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃, x 是2至18的整数。

[0301] 方面28:一种用于由硫化氢或 R^1SH 和式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃生产高纯度产物硫化物的设备,所述设备包括:

[0302] 反应器体系,其中,反应器体系构造成:

[0303] 接收硫化氢或 R^1SH 和式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃,从而

[0304] 形成包含产物硫化物、未反应硫化氢或未反应的式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃、未反应 R^1SH 和其他组分的反应器流出物流；

[0305] 使得第一部分的反应器流出物流循环至反应器体系；

[0306] 硫化物分离单元,其中,硫化物分离单元与反应器体系连通,并且构造成:

[0307] 接收来自反应器体系的第二部分的反应器流出物流；

[0308] 产生包含至少部分的未反应硫化氢、未反应的式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃、未反应 R^1SH 和其他组分的至少一种循环流以及包含高纯度产物硫化物的产物流。

[0309] 方面29:如权利要求28所述的设备,其中,硫化物分离体系包括与反应器体系连通的第一分离单元和与第一分离单元连通的产物硫化物纯化体系,并且:

[0310] 第一分离单元构造成:

[0311] 接收来自反应器体系的反应器流出物流；

[0312] 产生第一部分的至少一种循环流以及粗硫物流,所述第一部分的至少一种循环流包含至少部分的未反应硫化氢、未反应 R^1SH 或未反应的式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃和其他组分,所述粗硫物流包含产物硫化物和其他的未反应 R^1SH 或未反应的式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃;以及

[0313] 将包含产物硫化物的粗硫物流进料至产物硫化物纯化体系;

[0314] 其中,产物硫化物纯化体系构造成:

[0315] 产生第二部分的至少一种循环流以及包含纯化产物硫化物的硫化物产物流,所述第二部分的至少一种循环流包含至少部分的其他未反应 R^1SH 或未反应的式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃。

[0316] 方面30:如权利要求28或方面29所述的设备,所述设备包括与反应器体系和硫化物分离体系连通的闪蒸器,并且闪蒸器构造成:

[0317] 接收第二部分反应器流出物;

[0318] 产生轻循环流和粗硫物流,所述轻循环流包含至少部分的未反应硫化氢或未反应 R^1SH 或未反应的式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃,所述粗硫物流包含产物硫化物、其他未反应 R^1SH 或未反应的式 $C_xH_{(2x)}$ 烯烃以及其他组分;以及

[0319] 将粗硫物流进料至硫化物分离体系。

[0320] 在本说明书中,已经以能够写出清楚和简明的说明的方式对实施方式进行了描述,但是旨在于并且应当理解,可以各种方式对实施方式进行组合或分离而不背离本发明。例如,应当理解,本文描述的所有优选特征适用于本文描述的本发明的所有方面。

[0321] 在一些实施方式中,本文中的发明可以解释为没有包括任何对可固化组合物、材料、由其制备的产品或制品以及使用本文所述的该可固化组合物的制备方法的基本特性和新颖特性没有实质性影响的元素或方法步骤。另外,在一些实施方式中,本发明可以被解释为没有包括本文中未指定的任意元素或方法步骤。

[0322] 尽管本文参考具体实施方式对本发明进行了说明和描述,但是本发明并非旨在对所示细节进行限制。然而,在不背离本发明的情况下,可以在权利要求的范围和等同范围内对细节进行各种修改。

[0323] 实施例

[0324] 实施例1:

[0325] 将1-十二烯和液体 H_2S 的1:10摩尔混合物泵送通过反应器管,直到建立稳定的流动。然后打开UV灯并对混合物进行再循环,直到NDM的转化率达到20-60%。然后将一部分混

合物进料至汽化器,该汽化器将大部分(如果不是所有) H_2S 从顶空取出,并送回反应器回路。然后将液体推送至烯烃塔,在该塔中,将未反应烯烃从顶空取出并再循环回反应器。将烯烃塔底部物推送至二级塔,在二级塔中,仲硫醇和任何残余烃从顶空取出,粗产物流从二级塔底部取出并推送至产物塔。此处,将产物NDM从顶空取出,并将含有残余NDM的硫化物副产物从产物塔底部取出并推送至残余物汽提器,该汽提器汽提出所存在的大部分(如果不是全部)NDM,并使硫化物部分裂解为烯烃和NDM,并使其循环回烯烃塔。产物NDM的纯度通过气相色谱法进行分析,硫化物含量通过硫醇硫滴定法进行分析,调整产物塔的条件以获得合格的NDM产物纯度。

[0326] 下表1显示了本发明方法如何制备高纯度硫醇。对于正十二烷基硫醇,不期望的十四烷基硫醇和硫化物杂质的含量显著低于0.1%。

产物	正辛基硫醇	正十二烷基硫醇
柱填料类型	结构化填料	结构化填料
纯度, 重量%	99.48	98.82
十四烷基硫醇, 重量%	不适用	0.049
硫化物, 重量%	0.118	0.090
仲SH, 重量%	0.349	0.880
烯烃, 重量%	0.010	0.102

[0327] 实施例2:

[0329] 在将360psig和37°C的硫化氢和360psig和环境温度的烯烃引入40°C和450psig的光化学反应器之前,将其引入吸收器再循环槽中,在反应器中,通过UV光催化发生硫化氢对末端烯烃的催化加成。大部分(65-90%)的反应器流出物通过反应器循环管线循环回到吸收器再循环槽。剩余的反应器流出物被送至在150°C和370psig下运行的闪蒸器。然后,将基本不含 H_2S 的剩余液体引入烯烃蒸馏塔(OT),所述烯烃蒸馏塔在100mm Hga的压力、204-230°C的底部温度和0.2-0.5的回流比下运行。烯烃塔将未反应烯烃与硫醇和硫化物产物分离。从该塔顶部取出的烯烃通过新鲜烯烃供应管线送回吸收再循环槽。来自烯烃塔底部的流出物被引入第二硫醇蒸馏塔,所述第二硫醇蒸馏塔在50mmHg压力、221-232°C底部温度、15-60回流比下运行。二级塔取出作为UV催化反应副产物产生的仲硫醇。该塔的塔底流出物被引入产物蒸馏塔(PT),所述产物蒸馏塔装备有作为内部构件的结构化填料,并且在25mmHg压力、182-232°C底部温度、0.2-1回流比下运行。最终产物正十二烷基硫醇作为顶空产物取出。

[0330] 在该实施例中,将硫化氢和作为烯烃的1-十二烯进料到如图1所示的反应器体系中,并且正十二烷基硫醇(也称为正十二基硫代醇(NDM))是产物硫醇。各种物料流通过气相色谱法进行分析。通过装备有火焰离子化检测器(FID)的气相色谱(GC)来监测物料流的组成,发现其具有如表2所示的组成:

[0331]

物料流	NDM, 重量%	烯烃, 重量%	C14硫醇, 重量%	仲硫醇, 重量%	硫化物, 重量%
反应器流出物	35.5	59.3	0.005	2.8	2.1
烯烃塔底部物	85.6	0.9	0.3	7.6	5.5
烯烃塔顶空物	0.5	99.3	0.0	0.2	0.0
二级塔顶空物	0.6	22.7	0.0	76.6	0.1
纯化产物	98.6	0.16	0.07	1.1	0.02

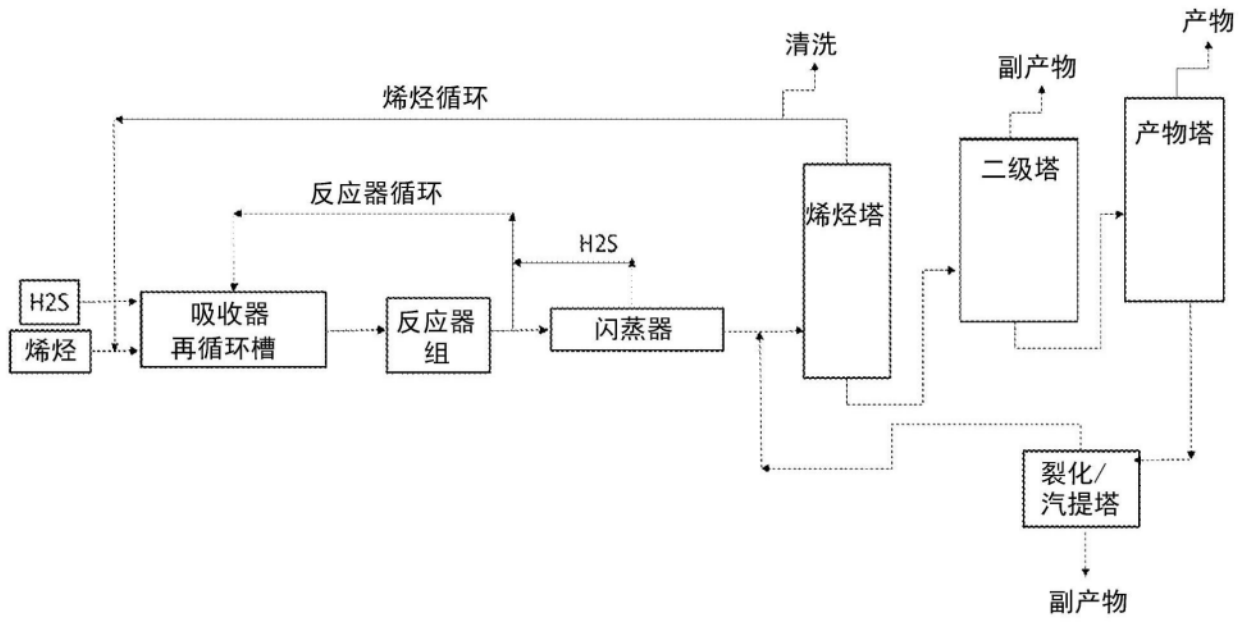


图1

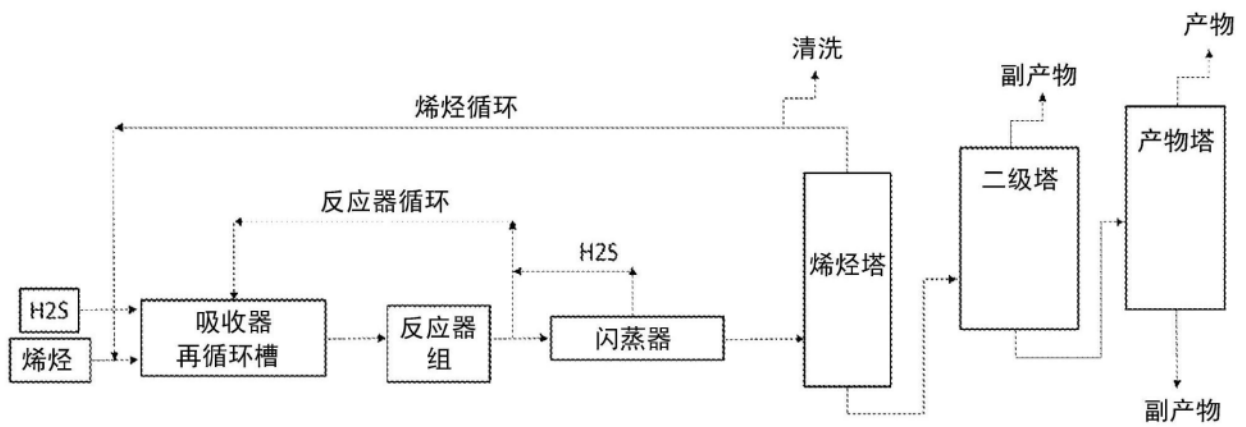


图2

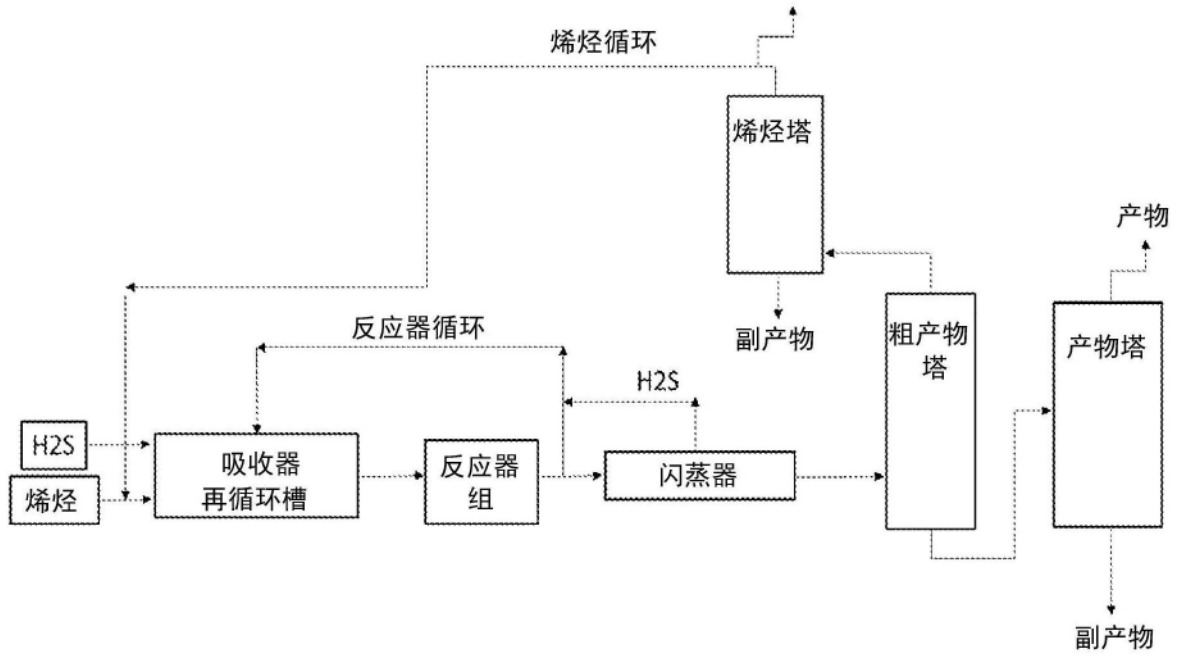


图3

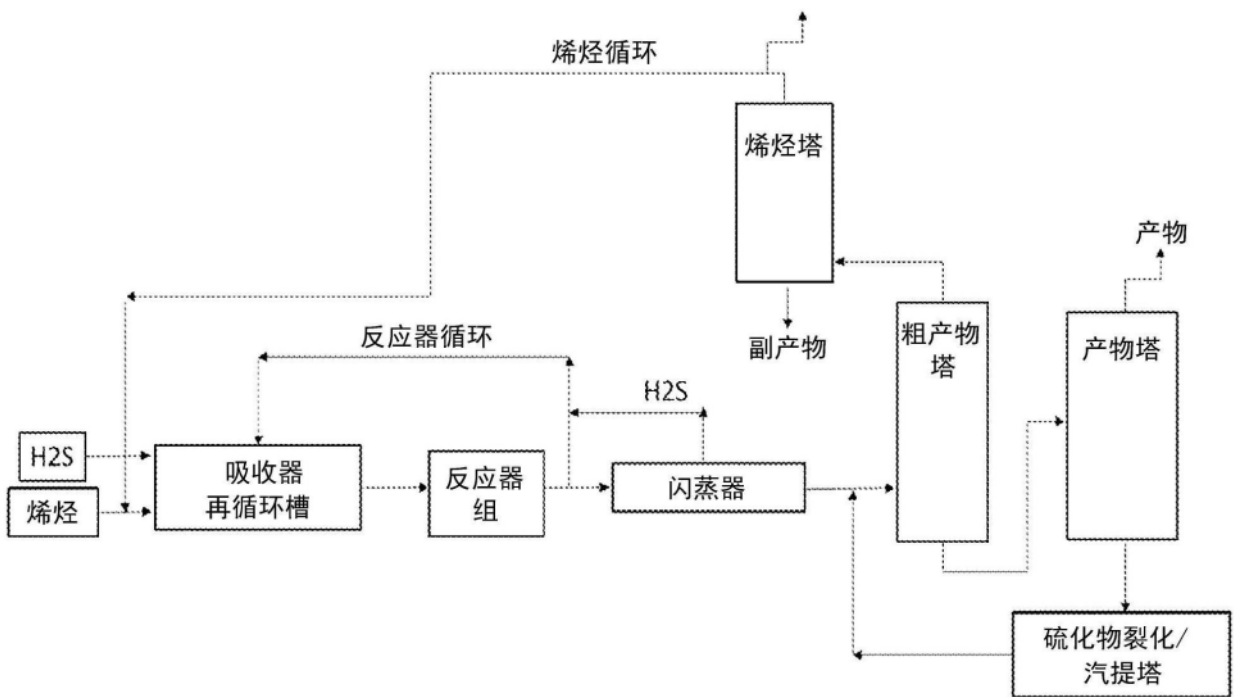


图4

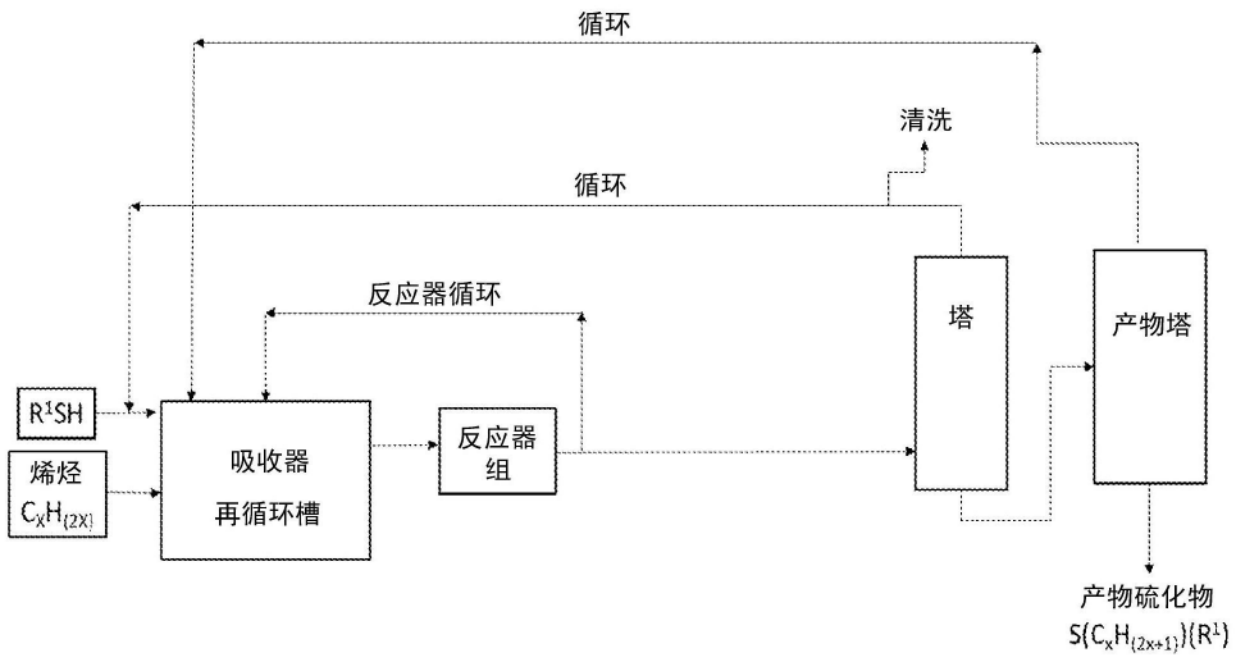


图5

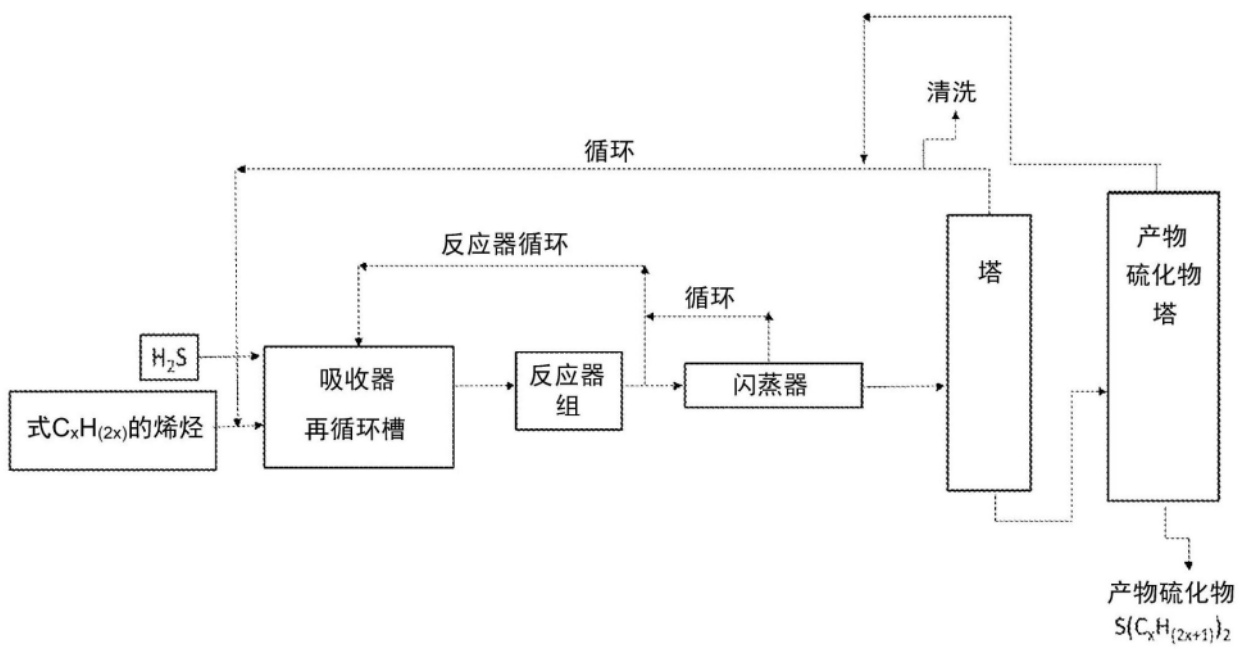


图6