



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106977373 A

(43)申请公布日 2017.07.25

(21)申请号 201710400138.4

(22)申请日 2017.05.31

(71)申请人 许昌学院

地址 461000 河南省许昌市八一路88号许  
昌学院

(72)发明人 张静 王晋蕊 韩本高

(74)专利代理机构 郑州意创知识产权代理事务  
所(特殊普通合伙) 41138

代理人 韩晓莉

(51)Int.Cl.

C07C 29/80(2006.01)

C07C 31/125(2006.01)

C07C 319/08(2006.01)

C07C 321/04(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种从十八硫醇的生产中回收母液的方法

(57)摘要

本发明涉及一种从十八硫醇的生产中回收母液的方法,以硬脂醇和硫化氢为原料,在管式反应器中进行多相催化反应,得到十八硫醇,然后进行三级分子蒸馏,对母液进行回收,原料硫化氢和硬脂醇得到回收利用,总收率达到90%以上。本发明反应转换率高,反应时间短,产物易分离,操作安全性高,原料被充分回收利用,环境污染小,得到产品收率高,质量好,成本低,可连续化生产,利于工业化生产。

1. 本发明涉及一种从十八硫醇的生产中回收母液的方法,以硬脂醇和硫化氢为原料,在管式反应器中进行多相催化反应,得到十八硫醇,然后进行三级分子蒸馏,对母液进行回收,原料硫化氢和硬脂醇得到回收利用,总收率达到90%以上。

2. 根据权利要求1所述的一种从十八硫醇的生产中回收母液的方法,其特征在于管式反应器为单管,管长1200cm,管径15cm,管内有填充颗粒状催化剂的列管式填充管。

3. 根据权利要求1所述的一种从十八硫醇的生产中回收母液的方法,其特征在于反应催化剂为杂多酸载体催化剂,如磷钨酸钾负载二氧化硅催化剂、磷钨酸钾负载三氧化二铝催化剂、磷钼酸钾负载树脂催化剂、硅钼酸钾负载三氧化二铝催化剂。

4. 根据权利要求1所述的一种从十八硫醇的生产中回收母液的方法,其特征在于多相催化反应温度200~260℃,压力0.2~1.0MPa。

5. 根据权利要求1所述的一种从十八硫醇的生产中回收母液的方法,其特征在于三级分子蒸馏蒸发温度逐渐增大,真空度逐渐减小。

6. 根据权利要求1所述的一种从十八硫醇的生产中回收母液的方法,其特征在于一级蒸发器、二级蒸发器真空系统中的硫化氢被收集重新利用;一级蒸发器中的轻组分主要回收硬脂醇重新利用。

7. 根据权利要求1所述的一种从十八硫醇的生产中回收母液的方法,其特征在于二级蒸发器和三级蒸发器中轻组分合并,为产品十八硫醇。

8. 根据权利要求1所述的一种从十八硫醇的生产中回收母液的方法,其特征在于分子蒸馏所用真空为干式真空泵机组(罗茨真空泵加螺杆真空泵)。

## 一种从十八硫醇的生产中回收母液的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于精细化学品的合成制备领域,具体涉及一种从十八硫醇的生产中回收母液的方法。

### 背景技术

[0002] 十八硫醇是一种重要的精细化学品,用途十分广泛,是有机硫化物合成的重要原料;十八硫醇与环氧化合物或氮杂环类化合物加成制备 $\alpha$ -羟基硫化物,与酰氯、酸酐等酰化合成长直链硫代酯,也可以与醇或卤代烃发生取代反应制备硫醚。此外十八硫醇亦能够在金属表面形成自组装膜,这种自组装膜具有易制备、稳定性好和能预先进行表面设计等特点,对金属有很好的保护作用,可以作为金属表面强化剂及金属缓蚀剂,在微电子、电化学、电分析化学等领域备受关注,市场前景广阔。国内多依赖进口,价格昂贵。

[0003] 目前,国内外对其应用方面的研究很多,但对其合成方面的研究甚少,低碳硫醇的合成方法有硫脲法和硫化氢钠法,但收率不高,副产物多,很难实现工业化,而且正十八硫醇为长碳直链伯硫醇,其合成工艺远比低碳链硫醇复杂。

[0004] 十八硫醇的合成路线主要有通过硬脂醇合成和通过1-溴十八烷合成。硬脂醇的硫化氢催化取代法可实现工业化。

[0005] 本发明采用硬脂醇与硫化氢在杂多酸载体催化剂下进行管式连续反应,对得到的反应液减压蒸馏得到十八硫醇。

[0006] 母液指生产过程中含目标产品的混合液。这种物料不能作为产品直接使用,母液一般成分复杂,分离和提纯难度较大。

[0007] 十八硫醇反应液中含有硬脂醇、杂质等,一次蒸馏的收率仅有50%,一次蒸馏后得到大量母液,如何收集母液和回收母液中有效成分,是生产中提高收率和原料利用率需要解决的问题。本发明采用三级分子蒸馏的方法从十八硫醇的生产中回收母液。

### 发明内容

[0008] 本发明的目的在于提供一种从十八硫醇的生产中回收母液的方法。

[0009] 基于上述目的,本发明采取了如下技术方案:

一种从十八硫醇的生产中回收母液的方法,以硬脂醇和硫化氢为原料,在管式反应器中进行多相催化反应,得到十八硫醇,然后进行三级分子蒸馏,对母液进行回收,原料硫化氢和硬脂醇得到回收利用,总收率达到90%以上。

[0010] 所述的一种从十八硫醇的生产中回收母液的方法,管式反应器为单管,管长,管径,管内有填充颗粒状催化剂的列管式填充管。

[0011] 所述的一种从十八硫醇的生产中回收母液的方法,反应催化剂为杂多酸载体催化剂,如磷钨酸钾负载二氧化硅催化剂、磷钨酸钾负载三氧化二铝、磷钼酸钾负载树脂催化剂、硅钼酸钾负载三氧化二铝催化剂。

[0012] 所述的一种从十八硫醇的生产中回收母液的方法,其特征在于多相催化反应温度

200~260℃,压力0.2~1.0MPa。

[0013] 所述的一种从十八硫醇的生产中回收母液的方法,三级分子蒸馏蒸发温度逐渐增大,真空度逐渐减小。

[0014] 所述的一种从十八硫醇的生产中回收母液的方法,其特征在于一级蒸发器、二级蒸发器真空系统中的硫化氢被收集重新利用;一级蒸发器中的轻组分主要回收硬脂醇重新利用。

[0015] 所述的一种从十八硫醇的生产中回收母液的方法,其特征在于二级蒸发器和三级蒸发器中轻组分合并,为产品十八硫醇。

[0016] 所述的一种从十八硫醇的生产中回收母液的方法,其特征在于分子蒸馏所用真空为干式真空泵机组(罗茨真空泵加螺杆真空泵)。

[0017] 本发明以硬脂醇和硫化氢为原料合成十八硫醇,采用管式反应器反应,反应后进行三级蒸馏,母液得到充分回收。此发明原材料易得,反应时间短,收率高,催化剂活性高,后处理操作简单,环境污染小,操作安全性高,产品收率高,质量好,成本低,利于工业化连续生产。

### 具体实施方式

[0018] 以下通过具体实施例对本发明的技术方案作进一步详细描述,但本发明的保护范围并不局限于此。

#### [0019] 实施例1

一种从十八硫醇的生产中回收母液的方法

具体步骤如下:

管式反应器中列管填充管内填充磷钨酸钾负载二氧化硅催化剂0.3 kg,硫化氢气体和硬脂醇蒸汽(预热器预热成蒸汽)以4:1通入管式反应器的填充管中进行多相催化反应,流速为 $50\text{h}^{-1}$ 。

[0020] 保持温度在210℃,压力0.5MPa下,反应3小时,由管式反应器出口放出物料(含十八硫醇、硬质醇、杂质)至三级分子蒸馏器。

[0021] 第一级分子蒸馏器的蒸发温度为80℃,系统真空度为400Pa;一级蒸发器出来的母液进入二级分子蒸发器,蒸发温度为110℃,系统真空度为150Pa;二级蒸发器出来的母液进入三级蒸发器,蒸发温度为140℃,系统真空度为60 Pa。一级蒸发器、二级蒸发器真空系统中的硫化氢被收集重新利用;一级蒸发器中的轻组分主要回收硬脂醇重新利用;二级蒸发器和三级蒸发器中轻组分合并,为产品十八硫醇。

[0022] 当消耗 20 kg硬脂醇时,经三级蒸馏对母液回收后,得到十八硫醇19kg,产品纯度97 %,收率90 %,硫化氢回收率93%,硬脂醇回收率97%。

#### [0023] 实施例2

一种从十八硫醇的生产中回收母液的方法

具体步骤如下:

管式反应器中列管填充管内填充磷钨酸钾负载二氧化硅催化剂0.6kg,硫化氢气体和硬脂醇蒸汽(预热器预热成蒸汽)以5:1通入管式反应器的填充管中进行多相催化反应,流速为 $50\text{h}^{-1}$ 。

[0024] 保持温度在230℃,压力0.6 MPa下,反应2小时,由管式反应器出口放出物料(含十八硫醇、硬质醇、杂质)至三级分子蒸馏器。

[0025] 第一级分子蒸馏器的蒸发温度为100℃,系统真空度为350Pa;一级蒸发器出来的母液进入二级分子蒸发器,蒸发温度为120,系统真空度为 160 Pa;二级蒸发器出来的母液进入三级蒸发器,蒸发温度为150,系统真空度为40Pa。一级蒸发器、二级蒸发器真空系统中的硫化氢被收集重新利用;一级蒸发器中的轻组分主要回收硬脂醇重新利用;二级蒸发器和三级蒸发器中轻组分合并,为产品十八硫醇。

[0026] 当消耗40kg硬脂醇时,经三级蒸馏对母液回收后,得到十八硫醇38.5kg,产品纯度98%,收率91 %,硫化氢回收率 95%,硬脂醇回收率97 %。

[0027] 实施例3

一种从十八硫醇的生产中回收母液的方法

具体步骤如下:

管式反应器中列管填充管内填充磷钨酸钾负载二氧化硅催化剂0.5kg,硫化氢气体和硬脂醇蒸汽(预热器预热成蒸汽)以5:1通入管式反应器的填充管中进行多相催化反应,流速为50h<sup>-1</sup>。

[0028] 保持温度在240℃,压力0.7MPa下,反应3小时,由管式反应器出口放出物料(含十八硫醇、硬质醇、杂质)至三级分子蒸馏器。

[0029] 第一级分子蒸馏器的蒸发温度为120℃,系统真空度为400 Pa;一级蒸发器出来的母液进入二级分子蒸发器,蒸发温度为135℃,系统真空度为130Pa;二级蒸发器出来的母液进入三级蒸发器,蒸发温度为160,系统真空度为50 Pa。一级蒸发器、二级蒸发器真空系统中的硫化氢被收集重新利用;一级蒸发器中的轻组分主要回收硬脂醇重新利用;二级蒸发器和三级蒸发器中轻组分合并,为产品十八硫醇。

[0030] 当消耗 20 kg硬脂醇时,经三级蒸馏对母液回收后,得到十八硫醇 20.2kg,产品纯度 98.5%,收率95%,硫化氢回收率 93%,硬脂醇回收率 98%。