

甲硫醇氧化法制取二甲基二硫工艺

刘 成 (新疆广汇陆友硫化工有限公司, 新疆 哈密 839303)

摘 要: 国外二甲基二硫生产主要是甲硫醇法, 由两步反应完成, 首先硫化氢和甲醇合成甲硫醇, 然后由甲硫醇采用富氧空气氧化生成二甲基二硫。此法工艺先进, 但生产较难控制, 甲硫醇在常温常压下为气态, 反应体系需严格控制氧气加入量, 避免甲硫醇与氧气形成爆炸性混合物 (甲硫醇爆炸极限为 [% (V/V)]:3.9-21.8)。新疆广汇陆友硫化工有限公司采用甲硫醇氧化法生产二甲基二硫, 装置年生产能力 1 万 t。该工艺首先是甲醇和硫化氢合成甲硫醇, 然后是甲硫醇与硫磺氧化反应生成二甲基二硫。该工艺技术先进, 反应条件温和、生产成本低。甲醇和硫化氢合成甲硫醇过程中副产甲硫醚, 甲硫醚既可作为产品, 又可生产二甲基亚砷, 同时也可返回甲硫醇合成体系与硫化氢合成甲硫醇。国内二甲基二硫制取多采用釜式反应器, 该工艺采取连续塔式反应器。利用甲硫醇氧化法制取二甲基二硫, 可以利用煤化工、石油化工中副产硫化氢, 国内外硫化氢处理主要采用克劳斯法制取硫磺和硫酸, 但当前国内、国际市场硫磺、硫酸等基础化工产品供过于求、价格持续低迷。

关键词: 甲硫醇氧化; 二甲基二硫

1 国内二甲基二硫的主要市场和用途

二甲基二硫 (DMDS) 是农药和染料中间体, 是倍硫磷、灭梭威 (灭虫威)、丰索磷、甲基磺酸、甲基磺酰氯的原料, 在石油工业中用作触媒钝化剂, 如乙烯裂介炉结焦抑制剂、加氢脱硫和予硫化过程的活化剂; 橡胶液态硫化剂, 固化剂 DADMT 原料和有机溶剂。

在石油炼制工业中, 石脑油、汽油、煤油、柴油、常压重油的加氢脱硫、加氢裂化等过程都需使用催化剂, 此类催化剂中的金属活性组分为氧化态。然而大量的实验研究和工业实践证明, 为了使催化剂具有较高的活性、选择性和稳定性, 需要将金属活性组分从氧化态转变为硫化态, 而二甲基二硫具有含硫量高、容易分解、毒性较低等特点, 所以常用二甲基二硫作为此类催化剂的硫化剂。二甲基二硫等有机硫化物能有效抑制非均相结焦反应, 是一种很好的乙烯裂解结焦抑制剂。

在现代农业生产中, 伴随着高价值经济作物的连年栽培, 土传病害带来的经济损失问题愈发突出, 为了防治此类病害, 熏蒸剂便得以广泛的应用, 但鉴于熏蒸剂的广谱性, 在杀死有害生物的同时, 不可避免地对非靶标生物产生一定的影响, 所以选择合适的熏蒸剂显得尤为重要。二甲基二硫作为一种溴甲烷替代品, 已逐步应用于生产中, 其作用机理为: 二甲基二硫醚作用于线粒体的呼吸作用, 抑制细胞色素氧化酶的活性。所以二甲基二硫主要抑制真菌微生物的生长。目前, 二甲基二硫在农药、染料、石油、化工、橡胶等领域应用得到不断推广, 二甲基二硫的产量和需求量稳定增长。

2 甲硫醇氧化制取二甲基二硫热稳定性分析

二甲基二硫具有热不稳定性, 分解放热量大, 测试条件下起始分解温度为 286.4℃, 分解过程放热量为 1360J/g。一旦发生分解, 将会瞬间释放出大量的热和气体, 导致严重的爆炸事故。

高等动力学研究结果显示, 二甲基二硫最大反应速率到达时间为 2h 时对应的温度 TD_2 为 216.7℃、 TD_4 为 204.0℃、 TD_8 为 192.4℃、 TD_{24} 为 175.5℃、 TD_{168} 为 149.2℃。

绝热量热测试结果表明, 甲硫醇氧化反应为放热反应, 反应热为 11.98kJ/mol (以硫摩尔数计), 绝热升温 8.1℃。氧化反应后料液起始放热分解温度为 207.7℃, 放热量为 650J/g, 分解过程较为剧烈。但是, 氧化反应后料液起始分解温度远高于工艺温度, 正常工艺条件下, 二次分解反应发生的可能性不高。当甲硫醇加料失控, 压力迅速达到 2bar 时, 未发现剧烈放热信号。

3 甲硫醇氧化制二甲基二硫工艺流程介绍

该反应采用连续塔式反应器, 在专用催化剂条件下, 控制 0.3~0.5MPa, 温度 60~80℃, 反应生成二甲基二硫, 其反应机理如下:

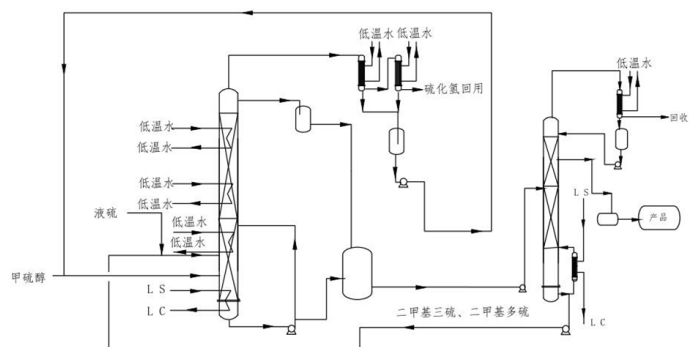
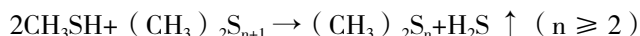
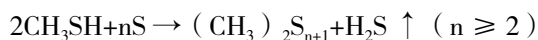
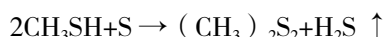


图 1 甲硫醇氧化法制二甲基二硫工艺流程图

该反应优点在于硫磺可生产硫化氢, 硫化氢可作为甲硫醇合成的原料, 整个反应无废水、废气产生。副反

应产生二甲基三硫和二甲基多硫与甲硫醇同时反应生产二甲基二硫。粗品二甲基二硫中含有硫化氢、甲硫醇、二甲基三硫、二甲基多硫，经精馏后提纯得到二甲基二硫产品，二甲基三硫、二甲基多硫返回塔式反应器作为溶解硫磺的溶剂使用。工艺流程如图 1 所示。

流程简述：

来自液硫泵的液硫（140℃，0.8MPa）经计量后与来自二硫精馏系统的重组分二硫、多硫溶液（80℃，0.8MPa）汇合后，从中部进入反应器。来自前系统的精硫醇（15℃，0.7MPa）经计量后进入硫化塔底部，来自反应器气相冷凝的硫醇、二硫回收液（15℃，0.7MPa）从下部回到反应器。甲硫醇与液硫在反应器内进行氧化反应，为提高反应转化率，塔底循环泵维持循环，通过流量控制循环空速。反应产生的粗二硫从反应器封头侧面溢流至缓冲罐，经泵加压后送至粗二硫储罐储存。来自反应器顶部的尾气（60℃，0.39MPa）先进入一级低温水冷凝器冷凝（30℃，0.385MPa），冷凝下来的二硫、三硫进入缓冲罐，气相再次进入二级低温水冷凝器（15℃，0.370MPa），冷凝下来的甲硫醇、二硫同样进入一级缓冲罐，出二级冷凝器的不凝气（15℃，0.37MPa）继续经深冷分离后进入硫醇合成硫化氢缓冲罐，返回硫醇合成系统循环利用。塔顶冷凝缓冲罐回收的甲硫醇、二硫、三硫溶液经泵加压后与精硫醇汇合后进入硫化塔底部继续参与反应。

甲硫醇氧化反应体系为液相反应条件，采用甲硫醇过量，液体硫磺与二甲基三硫、二甲基多硫混合进入连续塔式反应器。当甲硫醇与硫的摩尔比达到 5:1 时，硫磺的转化率为 100%，二甲基二硫与二甲基三硫和二甲基多硫的质量比例 7:3，二甲基三硫和二甲基多硫经精馏后自塔底流出，返回连续塔式反应器作为溶解硫磺的溶剂使用。过量甲硫醇和产物硫化氢经塔顶冷凝器冷凝分离，甲硫醇返回塔式反应器作为原料使用，硫化氢返回前反应体系与甲醇合成甲硫醇。

甲硫醇氧化反应体系放热量很少，液硫和甲硫醇连续进塔在液相内反应，控制反应速率为 2h，控制硫磺投料量 400–500kg/h，甲硫醇与硫的摩尔比按 5:1，连续反应器采用 30–50Nm³/h 的低温水（7–8℃）可平衡反应热。产物经塔顶连续采出后，再经精馏得到产品。

粗二甲基二硫采用三塔精馏，第一个塔采取带压精馏方式除轻，含有硫化氢和微量甲硫醇的尾气可回收进甲硫醇合成反应体系循环使用，第二个塔常压精馏除重，第三个塔常压精馏侧采出产品，控制精馏塔塔釜温度 140–150℃，塔中侧采温度 106–110℃，塔顶冷凝器采用 7–8℃低温水冷凝，控制塔顶回流比为 5:1（以质量比计），塔中侧采得到纯品，产品品质可达到 99.9%，满足国内下游 95% 以上的客户使用要求。

表 1 国内二甲基二硫客户要求标准

项目	一等品指标	合格品指标
外观	无色或浅黄色液体	无色或浅黄色液体
纯度 (m/m)，% ≥	99.8	99.6
甲硫醇 (m/m)，% ≤	0.1	0.2
甲硫醚 (m/m)，% ≤	0.1	0.1
水份 (m/m)，mg/kg ≤	200	600
二甲基三硫化物及其他 (m/m)，% ≤	0.1	0.1
硫含量 % ≥	68	68

4 结语

二甲基二硫分解温度为 286.4℃，甲硫醇氧化法制取二甲基二硫工艺反应温度为 60–80℃，甲硫醇加料失控的情况下，未出现反应失控。反应热为 11.98kJ/mol（以硫摩尔数计），反应热量容易移除，反应转化率高，该反应条件温和，反应过程安全可靠。

甲硫醇氧化法制二甲基二硫工艺反应副产物为硫化氢、二甲基三硫和二甲基多硫，均可作为原料循环使用，反应体系不产生新的杂质成份，无废水、废气产生，使用该工艺既经济、又环保。煤化工、石油化工生产过程中硫化氢尾气采用该工艺处理，既可提高产品附加值，又可解决环保难题。

参考文献：

- [1] 胡永玲, 刘殿军, 徐晓沐. 二甲基二硫的合成 [J]. 化学工程师, 2003, 95(2): 52.
- [2] 李培彬. 甲硫醇的生产、应用与发展 [J]. 精细与专用化学品, 2005, 06(12).
- [3] 张涛. 甲硫醇硫化合成二甲基二硫醚工艺研究和概念设计 [D]. 重庆: 重庆大学, 2013.
- [4] 王春燕. 甲硫醇合成二甲基二硫醚反应动力学研究与反应器设计 [D]. 重庆: 重庆大学, 2014.
- [5] 王炯, 宋亚明. 甲硫醇氧化法制二甲基二硫 (DMDS) 工艺 [J]. 化工管理, 2016.