硫化氢资源合成多种有机硫产品的实践研究

张　容（广东众和高新科技有限公司，广东　茂名　525000）

摘　要：硫化氢是硫家族中的关键元素。经过对合成氨的利用、天然气净化、为原油加氢、煤炭化工等生产中生成的数量庞大的硫化氢尾气，是多种精细的有机化工产品的最佳原料，这些产品均在全球具有广阔的市场前景。本文阐述了综合利用硫化氢的状况，主要包括利用硫化氢制备甲硫醇、2- 巯基乙醇等有机物的方法及深加工产品的用途。

关键词：硫化氢；甲硫醇；有机硫合成

硫化氢可以在炼焦、合成化纤、精炼石油、净化天然气、制革、冶炼金属、造纸、制气、制药等生产过程中普遍存在。硫化氢对于环境保护来说是有害的气体，但从资源利用的角度说硫化氢又是一种硫资源，是多种化工产品的原料。数十种高附加值的有机硫化物都是以硫化氢为原料生产的，而且能够深加工成一百多种精细化工品，其中精细硫化物包括合成甲硫醇、硫脲、2– 巯基乙醇、环丁砜、二甲基硫醚、蛋氨酸、巯基乙醇、巯基乙酸等，应用前景广阔。

1 硫化氢利用进展

硫化氢在机械工业中可以用作柴油机缸套的离子硫化以及硬质合金叶片的处理；在大规模的集成电路制造以及彩色显像管荧光粉的制作都是以高纯度的硫化氢为主要原料的。随着我国快速发展的精细化工，硫化氢的应用范围会更加广泛，包括加工和生产农用化学品、有机合成中间体、医药产品、聚合物添加剂、饲料添加剂、日用化妆品等。最近这些年，石化行业开始重视和开发硫化氢的下游产品。在未来的发展方向中可以利用硫化资源合成诸多有机硫产品的，如甲硫醇、3– 巯基丙酸等有机硫产品。

2 甲硫醇的制备方法

2.1 硫化氢——甲醇法

硫化氢——甲醇法合成蛋氨酸的效率很高。该工艺呈现低成本、低原料价格、可以形成产业化等特点。主要用于合成蛋氨酸。该方法可以降低原料成本和生产成本、而且适合规模化生产的明显优点。硫化氢——甲醇法可以一次生产甲硫醇 1 万 t 以上。像这样一次生产 1 万 t 甲硫醇的装置，在美国、日本、德国、和法国等许多国家都屡见不鲜。该方式也成熟地应用在我国的兴武集团公司。本文总结和概括了硫化氢——甲醇工艺的反应模式。步骤一是加压预热处理硫化氢和甲醇两种原材料，实施加压预热后在反应器中注入原料，将气相催化反应的温度控制在 300–500℃，将压力控制在 0.19–1.4MPa），实施冷却，然后对开始冷却甲硫醇和甲硫醚混合物、分离、精馏制备，进行甲硫醇的提纯。对于制作过程中生成的副产品甲硫醇，既能够作为可以销售的产品直接回收，也可以二次加工成甲硫醇，收率得以显著提高。可以对产生的副产品甲硫醚以产品的形式进行回收并进行销售，也可第二次制造转化为甲硫醇，提高收率。该合成法的工艺流程如图 1 所示，简化后的反应方程式如下：

$H_2S+CH_3OH \rightarrow CH_3SH+H_2O$（主反应显现，其反应被机理为双分子亲核所取代）

$CH_3SH+CH_3OH \rightarrow CH_3SCH_3+H_2O$（副反应显现，为了降低副反应产生，以增强主反应率，考虑采用适合的调控反应温度、催化剂、以及压强）

$CH_3SCH_3+H_2S \rightarrow 2CH_3SH$（副反应）

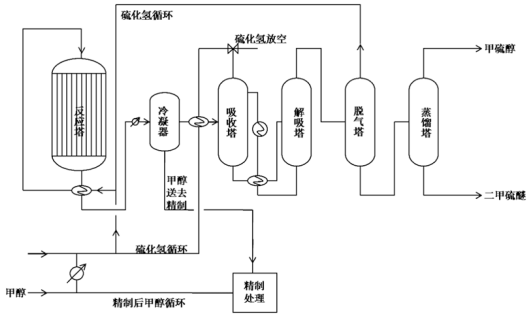

图 1　硫化氢——甲醇合成法工艺流程

2.2 甲硫醇合成工艺条件的优化

2.2.1 优化塔内气硫醇比

对甲醇的转化率、硫化氢转化率、二甲醚选择性、甲硫醚选择性、甲硫醇选择性等深入研究其灵敏度，从而有效改变入塔气中甲醇的原有进料量，以对甲醇进料量的灵敏度进行准确分析，灵敏度的结果（见附图 1）。

由附图 1 可见，伴随不断增加的甲醇进料量，其转化率也在明显下降，硫化氢却在稳步上升转化率，甲硫醇逐渐降低选择性，显著升高硫醚的选择性能，先升后降的是二甲醚的选择性。对以上几个因素进行考虑，获得甲醇与硫化氢的最佳进料摩尔比为 2.2–2.7。

2.2.2 合成反应的温度优化

对甲醇的转化率、二甲醚选择性、硫化氢转化率、甲硫醚选择性、甲硫醇选择性等进行灵敏度的分析，从而变化合成塔的温度并对其灵敏度进行分析，伴随反应温度的逐步增加，随着不断增加的反应温度，甲醇的转化率、甲硫醇的选择性也会相应地逐步增加，正在减少的是副产物二甲醚、甲硫醚的选择性，但温度达到 380℃后逐渐平稳。因为要考虑到设备的成本和高温下有可能产生的积碳现象，设定 380℃为最适合温度。

2.2.3 合成反应的压力优化

对甲醇的转化率、二甲醚选择性、硫化氢转化率、甲硫醇选择性、甲硫醚选择性、实施灵敏度研究，改变合成塔的压力，伴随不断增加的反应压力，硫化氢和甲醇的转化率稳步增加，但会在 6ba 后逐渐开始表现平缓。正在降低选择性的是甲醇和二甲醚，而正在增加的是硫醚的选择性。对以上几种因素综合考量，考虑到合成塔与高压反应的匹配，6ba 反应压力适宜。

蛋氨酸的主要原料就是甲醇，甲醇也能够做成甲磺酸、附臭剂、甲磺酰氯、灭多威、西草净等等。副产品甲硫醚可以生产出二甲基亚砜。当前，因为甲硫醇缺失，对蛋氨酸的生产和畜牧业发展造成制约，可见甲硫醇发展前景良好。

3 3- 巯基丙酸（3-MPA）的制备方法

3.1 硫化氢 + 丙烯酸合成法

本文以氧化镁为催化剂，溶剂采用 1,4- 二氧六环，3- 巯基丙酸由丙烯酸和硫化氢合成。在反应釜内置入一定量的丙烯酸、溶剂及催化剂，然后进行密封，进行几分钟的搅拌，让催化剂、丙烯酸和溶剂充分混合；然后将高纯硫化氢气瓶和止回阀、截止阀缓慢打开，当反应釜达到自身需要的压力时，便可以关闭三个阀门，即止回阀、截止阀、高纯硫化氢气瓶减压阀；在升温的过程中进行数小时搅拌，反应完成后下降到常温，打开卸压止回阀合成结束。反应原理如下：

$H_2S+CH_2=CHCOO \rightarrow HSCH_2CH_2COOH$

3.2 硫化氢合成 3- 巯基丙酸的工艺优化

3.2.1 温度影响

V（1,4- 二氧六环）:V（丙烯酸）=5:0.2、n（氧化镁）:n（丙烯酸）=0.2:1、H_2S 反应压力 0.3MPa 以及反应时间 5h 的条件下，3- 巯基丙酸在合成过程中受到反应温度的反应的影响，在 60–70℃的反应温度时，丙烯酸转化率、3- 巯基丙酸收率和选择性没有显著的变化；当 70–80℃反应温度时，伴随不断升高的反应温度，3- 巯基丙酸选择性、丙烯酸转化率以及收率在稳步升高；到达 80℃的反应温度时，丙烯酸可达 92.7% 的转化率，3- 巯基丙酸选择性为 33.4%，3- 巯基丙酸收率为 31.3%；升温持续，在转化率方面丙烯酸没有明显变化，而表现正在下降的是 3- 巯基丙酸选择性及收率。因为升高的温度可以促进反应物分子间加快运动、相互碰撞提升反应速率，但温度的持续升高，缩合成 3 反应产物 3- 巯基丙酸中发生，同时会增大 3- 硫代二丙酸的副反应几率，会显著降低 3- 巯基丙酸的收率和选择性，由此 80℃是最适合的反应温度。

3.2.2 反应时间

在本文合成条件下考察 3- 巯基丙酸合成过程中反应时间的影响程度，如果逐步延长反应时间，也会相应增强丙烯酸的转化率，如果设定 6h 的反应时间，转化率可以达到 100%，随着反应时间的逐渐延长，丙烯酸的转化率在增强，倘若反应时间为 6h，丙烯酸可达 100% 的转化率，先增后减的是 3- 巯基丙酸的收率和选择性，最大值出现在反应时间 5h 的条件下。显示开始反应的时候，因为还没有达到平衡，丙烯酸转化率、伴随时间的延长，会显著提升 3- 巯基丙酸收率和选择性；如果是 5h 的反应时间，处于相对平衡的反应状态，倘若在继续延长反应时间，产生副反应的机会大增，如果增加副产品种类，3- 巯基丙酸收率和选择性就会显著降低。由此，5h 是最佳的反应时间，此时丙烯酸可高达 98.8% 的转化率，3- 巯基丙酸选择为 35.2%，3- 巯基丙酸已经达到 35.6% 的最大收率。

3.2.3 H_2S 压力

在本文合成条件下，考察对 H_2S 合成 3- 巯基丙酸压力下的反应进行考察，丙烯酸的转化率会随着 H_2S 压力的增加而显著提升，这是源于 H_2S 压力的倍增，随之 H_2S 浓度也会增加，从而有效加快 HS^- 与丙烯酸反应的速率；随着不断增加的 H_2S 压力，相应正在提升的还有 3- 巯基丙酸选择性和收率，当 H_2S 压力增至 0.3MPa 时，3- 巯基丙酸不再伴随 H_2S 压力变化而变化，表明此时溶解的 H_2S 已达到平衡，再增加 H_2S 的量，反倒让尾气的处理任务加重，浪费 H_2S 资源，0.3MPa 设定为最适宜的 H_2S 压力。由此可得出 1 为合成 3- 巯基丙酸的最佳条件，利用 4- 二氧六环作为溶剂，80℃的反应温度，H_2S 压力 0.3MPa，n:n（丙烯酸）=0.2:1，V（1,4- 二氧六环）：V（丙烯酸）=5:0.2，设定 5h 的反应时间。在这样的环境下，丙烯酸可达 97.8% 的转化率，3- 巯基丙酸实现 35.8% 的选择性，3- 巯基丙酸达到 36.6% 的收率。

3- 巯基丙酸为很多药物的中间体和用途广泛的工业原料，在工业防腐、除垢、清洗等方面功能显著。一定的酸性存在于 3- 巯基丙酸内。能够高效溶解硅化合物和碳酸钙，对清洗锅炉效果显著，也能够以洗涤剂的形式在机械金属加工方面应用。同时，在半导体纳米晶体制备方面 3- 巯基丙酸应用价值也很高，更能够广泛应用在自组装膜方面。

4 结论

通过对合成氨或者甲醇的生产利用、为原油加氢、净化天然气、煤化工等工业生产中生成的数量庞大的硫化氢尾气，可以加快减量化、无害化处理工业污染废弃物的进程，完全吻合了综合利用资源和资源再生的产业政策，具备极高的经济效益和环境效益。由此可见，通过深加工硫化氢废气，能够生产出多种精细有机化工产品，都是全球市场发展前景良好的产品，并且一些系列化的产品更容易组建产业链，发展势头喜人。

参考文献：

[1] 达建文 . 硫及硫化氢后续产品开发 [J]. 精细化工原料及中间体 ,2006(12):8-11.

[2] 刘会民 , 王小明 . 焦炉煤气中氨与硫化氢污染物资源化利用技术研究 [J]. 甘肃冶金 ,2021,43(04):83-85.

[3] 蒋晓云 , 王磊 , 易亚男 . 硫化氢工业合成及在污酸净化中的应用 [J]. 有色设备 ,2019(01):50-54.