

工艺·设备

交联剂TBHP合成工艺优化研究

王博玉,李庆朝,黄存影,李元杰,胡圣英,任才泽

(山东阳谷华泰化工股份有限公司,山东 阳谷 252300)

摘要:对叔丁基过氧化氢(TBHP)合成工艺进行优化。在传统TBHP合成工艺中,催化剂硫酸用量较大,且反应废液中硫酸含量高,“三废”处理难度大。以对甲苯磺酸替代硫酸作为催化剂,通过试验确定合成TBHP的优化工艺条件:对甲苯磺酸/叔丁醇/过氧化氢物质的量比为0.2/1/1.4,反应温度为30~35℃,反应时间为3 h。在此优化工艺条件下合成的TBHP收率高及品质优,反应废液量少,简化了“三废”处理工艺。

关键词:叔丁基过氧化氢;合成工艺;催化剂;硫酸;对甲苯磺酸;“三废”处理

中图分类号:TQ330.34

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2023)05-0382-04

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2023.05.0382



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

叔丁基过氧化氢(TBHP)是合成大部分有机过氧化物交联剂的必要中间体,也可以用作聚合物制备中的聚合引发剂和过氧基团引入剂等^[1]。国内TBHP产量小,产品性能不稳定,无法满足客户要求,而且传统合成工艺废水量大,后续处理繁琐^[2]。本工作对TBHP传统合成工艺进行分析并加以优化,以期在降低“三废”处理难度的同时保证TBHP高品质。

1 TBHP传统工艺合成试验

1.1 主要原材料

叔丁醇,分析纯,质量分数大于99.5%,山东三顺化工有限公司产品;过氧化氢溶液,工业级,质量分数为27.5%,鲁西化工集团股份有限公司产品;硫酸,分析纯,质量分数为95%~98%,德州金和化工有限公司产品。

1.2 反应机理

在TBHP传统合成工艺中,先将催化剂硫酸滴加到叔丁醇中进行酯化反应以生成硫酸氢叔丁酯,再将硫酸氢叔丁酯用过氧化氢溶液氧化生成

TBHP^[3]。

1.3 工艺步骤

(1)在500 mL烧瓶中加入叔丁醇,在搅拌状态下慢慢加入配制好的稀硫酸,将反应温度控制在25℃,稀硫酸加完后继续反应1.5 h^[4],得到硫酸氢叔丁酯。

(2)在1 000 mL烧瓶中加入一定量的过氧化氢,在搅拌状态下慢慢加入硫酸氢叔丁酯,反应温度控制在25~30℃^[5]。硫酸氢叔丁酯加完后继续搅拌反应1.5 h,反应完毕后分离出上层有机相^[6],即可得到TBHP。

1.4 催化剂参数的确定

1.4.1 硫酸用量

硫酸是反应的催化剂。根据反应机理,先将质量分数为80%的硫酸滴加到叔丁醇中反应生成硫酸氢叔丁酯,然后再用过氧化氢氧化硫酸氢叔丁酯生成TBHP,所以硫酸用量不能小于理论用量,否则反应合成的硫酸氢叔丁酯会减少,从而导致TBHP的收率降低^[7-9]。

硫酸用量对TBHP收率的影响见图1。

作者简介:王博玉(1996—),男,山东聊城人,山东阳谷华泰化工股份有限公司工程师,学士,主要从事橡胶助剂的研发工作。

E-mail:1821565143@qq.com

引用本文:王博玉,李庆朝,黄存影,等.交联剂TBHP合成工艺优化研究[J].橡胶工业,2023,70(5):382-385.

Citation: WANG Boyu, LI Qingchao, HUANG Cunying, et al. Optimization of synthesis process of crosslinking agent TBHP[J]. China Rubber Industry, 2023, 70(5): 382-385.

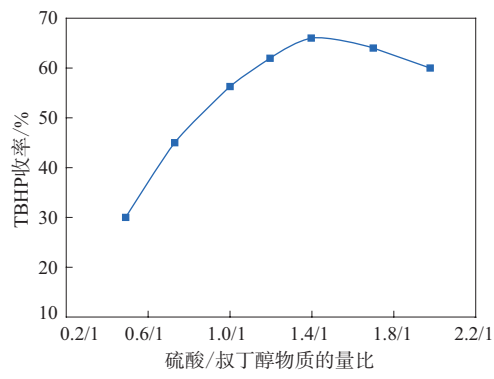


图1 硫酸用量对TBHP收率的影响
Fig.1 Effect of sulfuric acid dosages on TBHP yields

从图1可以看出,随着硫酸用量增大,TBHP收率先逐渐提高,当硫酸/叔丁醇物质的量比为1.4/1时TBHP收率达到最高,之后继续增大硫酸用量,TBHP收率逐渐降低。因此,最佳硫酸/叔丁醇物质的量比为1.4/1。

1.4.2 硫酸质量分数

在其他工艺条件不变的情况下,考察反应体系硫酸质量分数对TBHP收率的影响,结果见表1(硫酸/叔丁醇物质的量比为1.4/1)。

表1 硫酸质量分数对TBHP收率的影响					
Tab.1 Effect of mass fractions of sulfuric acid on TBHP yields %					
硫酸质量 分数	反应物组分质量分数				TBHP收率
	TBHP	二叔丁基 过氧化物	未反应的 叔丁醇	高沸物	
50	50.0	15.0	35.0	0	36.4
60	59.0	15.8	23.4	1.8	49.7
70	70.0	16.9	9.5	3.6	58.3
80	68.0	21.0	6.2	5.7	52.5
90	61.0	24.0	5.8	10.0	44.8

由表1可知:当硫酸质量分数为60%时,反应物中含有大量未反应的叔丁醇(占比为23.4%),导致TBHP含量和收率较低;当硫酸质量分数为80%时,TBHP含量和收率也较低,而且仍有少许的叔丁醇未反应;当硫酸质量分数为90%时,TBHP的含量和收率比硫酸质量分数为80%时明显降低,并且副产物较多;当硫酸质量分数为70%时,TBHP含量和收率最高,未反应的叔丁醇和副产物相对较少^[10-11]。因此,硫酸质量分数以70%为宜。

1.5 “三废”特点

在上述传统工艺条件下合成TBHP会产生酸性反应废液,其主要成分为占比约55%的水和40%的硫酸,还包含少许的过氧化物和叔丁醇等。生

产1 t TBHP约产生4 t反应废液。反应废液中高含量的硫酸需要先用碱中和,然后将盐蒸出,再将剩余废水排入污水处理系统。

传统工艺“三废”处理难度较大,因此以对甲苯磺酸替代硫酸作为催化剂,对TBHP合成工艺进行优化。

2 TBHP优化工艺合成试验

2.1 主要原材料

对甲苯磺酸,分析纯,质量分数为95%~98%,上海阿拉丁生化科技有限公司产品;叔丁醇和过氧化氢与传统工艺合成试验相同。

2.2 工艺步骤

在1 000 mL三口烧瓶中,分别加入一定量的叔丁醇和过氧化氢,最后加入少量对甲苯磺酸,将反应温度控制在一定范围,搅拌反应一段时间,反应液于25 ℃左右静置3 h后,分离出上层有机相^[12],即得到TBHP。

2.3 工艺条件的确定

2.3.1 对甲苯磺酸用量

本反应实质是对甲苯磺酸提供酸性条件,叔丁醇与过氧化氢反应生成TBHP^[13-14],因此对甲苯磺酸用量远小于叔丁醇和过氧化氢溶液的用量。考察对甲苯磺酸用量对TBHP收率的影响,结果见图2(过氧化氢/叔丁醇物质的量比为1/1.4,反应温度为35 ℃,反应时间为3 h)。

由图2可见,随着对甲苯磺酸用量增大,TBHP收率先逐渐提高,当对甲苯磺酸/叔丁醇物质的量比为0.2/1时TBHP收率达到最高,之后继续增大对甲苯磺酸用量,TBHP收率慢慢下降。因此,最

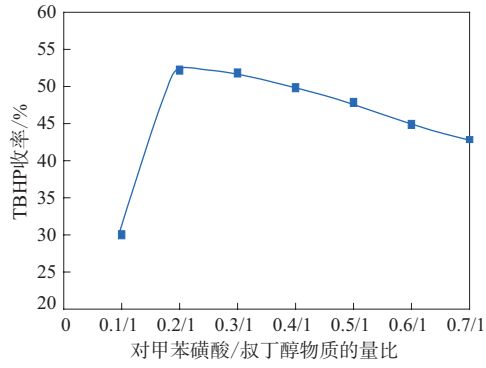


图2 对甲苯磺酸用量对TBHP收率的影响
Fig.2 Effect of p-toluenesulfonic acid dosages on TBHP yields

佳对甲苯磺酸/叔丁醇物质的量比为0.2/1。

2.3.2 过氧化氢用量

过氧化氢参与氧化反应的全过程,其用量应严格控制,不能小于叔丁醇用量,否则反应不完全,副产物二叔丁基过氧化物增多,从而导致TBHP收率降低^[15]。过氧化氢用量对TBHP收率的影响见图3(对甲苯磺酸/叔丁醇物质的量比为0.2/1,反应温度为35℃,反应时间为3h)。

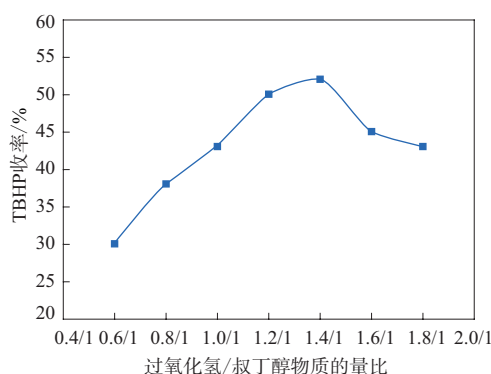


图3 过氧化氢用量对TBHP收率的影响

Fig. 3 Effect of hydrogen peroxide dosages on TBHP yields

由图3可知,随着过氧化氢用量增大,TBHP收率先逐渐提高,当过氧化氢/叔丁醇物质的量比为1.4/1时TBHP收率达到最高,之后继续增大过氧化氢用量,TBHP收率逐渐下降。因此,最佳过氧化氢/叔丁醇物质的量比为1.4/1。

2.3.3 反应温度

在TBHP合成中,特别是对于过氧化氢氧化过程中,反应温度是关键影响因素。超过一定反应温度后,反应温度越高,副反应越多,也容易引发产物TBHP的分解^[16]。反应温度对TBHP收率的影响见图4(对甲苯磺酸/叔丁醇物质的量比为

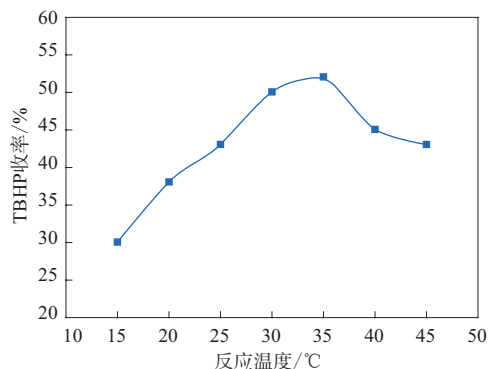


图4 反应温度对TBHP收率的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperatures on TBHP yields

0.2/1,过氧化氢/叔丁醇物质的量比为1.4/1,反应时间为3h)。

由图4可知:当反应温度低时,TBHP收率也较低;随着反应温度升高,TBHP收率先逐渐提高,当反应温度达到35℃时收率达到最高,之后反应温度继续升高,TBHP收率逐渐降低。因此,最佳反应温度为35℃。

2.3.4 反应时间

反应时间对TBHP含量和收率的影响见表2(对甲苯磺酸/叔丁醇物质的量比为0.2/1,过氧化氢/叔丁醇物质的量比为1.4/1,反应温度为35℃)。

表2 反应时间对TBHP含量和收率的影响

Tab.2 Effect of reaction time on TBHP contents and yields

序号	反应时间/h	TBHP质量分数/%	TBHP收率/%
1	1.0	37	32
2	1.5	42	40
3	2.0	50	50
4	2.5	58	53
5	3.0	65	55
6	3.5	63	55
7	4.0	60	52
8	4.5	56	50
9	5.0	51	49
10	5.5	50	46

从表2可以看出,随着反应时间的延长,TBHP含量和收率快速提高,但是反应时间过长会导致副反应增多,引起TBHP含量和收率降低。因此,最佳反应时间为3h。

2.3.5 “三废”特点

优化工艺采用少量对甲苯磺酸作催化剂,反应废液量小。反应废液的主要成分是水,其余是少量对甲苯磺酸、叔丁醇和过氧化物等,“三废”处理简单。

3 结论

以对甲苯磺酸替代硫酸作为催化剂,确定了合成TBHP的最佳优化工艺条件:对甲苯磺酸/叔丁醇/过氧化氢物质的量比为0.2/1/1.4,反应温度为30~35℃,反应时间为3h。在此优化工艺条件下合成的TBHP收率大于及品质优于传统工艺合成的TBHP,且反应废液量小,简化了“三废”处理工艺。

另外,用该优化工艺制备的TBHP外观为无色透明,品质好,将其用于交联剂双叔丁基过氧化二异丙苯的合成,效果比市售TBHP更优。

参考文献:

- [1] 樊真. 交联剂叔丁基过氧化氢的合成研究[J]. 安徽化工, 2007, 33(6): 47-49.
FAN Z. Synthesis of cross-linking agent tert-butyl hydrogen peroxide[J]. Anhui Chemical Industry, 2007, 33(6): 47-49.
- [2] 陆靖, 丁建新. 叔丁基过氧化氢的合成[J]. 江苏农药, 1998(2): 13, 20.
LU J, DING J X. Synthesis of tert-butyl hydrogenperoxide[J]. Jiangsu Pesticides, 1998(2): 13, 20.
- [3] 岳霞丽, 姚晶晶, 廖李, 等. 叔丁基过氧化氢和过氧化二叔丁基合成研究[J]. 应用化工, 2008, 37(7): 808-810, 814.
YUE X L, YAO J J, LIAO L, et al. Study on the preparation of tert-butyl hydroperoxide and di-t-butyl peroxide[J]. Applied Chemical Industry, 2008, 37(7): 808-810, 814.
- [4] 冯倩. 异丁烷催化氧化制备叔丁基过氧化氢[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2012.
FENG Q. Synthesis of tert-butyl hydrogen peroxide by isobutane with catalytic oxidation[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2012.
- [5] 马会强, 沈冲, 杨盟飞, 等. 叔丁基过氧化氢合成研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2020, 18(1): 30-33.
MA H Q, SHEN C, YANG M F, et al. Research progress in synthesis of tert-butyl hydrogen peroxide[J]. Chemical Propellant & Polymer Materials, 2020, 18(1): 30-33.
- [6] 周贤太, 曾超, 纪红兵. 金属卟啉仿生催化异丁烷选择性氧化制备叔丁基过氧化氢的研究[C]. 中国工程院化工、冶金与材料工程第十一届学术会议论文集. 北京: 中国工程院, 2016: 205-210.
- [7] 栗昀. 异丁烷无催化氧化制备叔丁基过氧化氢[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2011.
SU Y. Preparation of tert-butyl hydrogen peroxide by isobutane without catalytic oxidation[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2011.
- [8] 林民, 朱斌, 刘郁东, 等. 叔丁醇环境友好制备叔丁基过氧化氢[C]. 中国无机盐工业协会过氧化物分会2008年年会论文集. 洛阳: 中国无机盐工业协会过氧化物分会, 2008: 88-95.
- [9] 苑金岐. 叔丁基过氧化物市场调研报告[J]. 化工科技市场, 2004, 27(5): 43-45.
YUAN J Q. Market report of tert-butyl peroxide[J]. Journal of Chemical Engineering and Technology, 2004, 27(5): 43-45.
- [10] 刘郁东, 朱斌, 林民. 钛硅分子筛催化氧化叔丁醇的研究[J]. 化工进展, 2004, 23(8): 892-895.
LIU Y D, ZHU B, LIN M. Study for the oxidation of t-butanol catalyzed by HTS[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2004, 23(8): 892-895.
- [11] 茅海强. 一种叔丁基过氧化氢的制备方法[P]. 中国: CN 105523982A, 2016-04-27.
- [12] 吴剑, 冯倩, 袁霞, 等. 一种异丁烷氧化制备叔丁基过氧化氢和叔丁醇的方法[P]. 中国: CN 102391167A, 2012-03-28.
- [13] 陈惜明. 一种叔丁基过氧化氢及二叔丁基过氧化物的制备方法[P]. 中国: CN 101298429, 2008-11-05.
- [14] 兰喜平, 顾金凤. 一种连续化生产叔丁基过氧化氢的方法[P]. 中国: CN 112028805, 2020-12-04.
- [15] 林民, 史春风, 朱斌, 等. 一种叔丁基过氧化氢的制备方法[P]. 中国: CN 1013204792A, 2013-07-17.
- [16] 马敏, 门永彪, 杨灿, 等. 一种叔丁基过氧化氢的制备方法[P]. 中国: CN 112939834A, 2021-06-11.

收稿日期: 2022-11-08

Optimization of Synthesis Process of Crosslinking Agent TBHP

WANG Boyu, LI Qingchao, HUANG Cunying, LI Yuanjie, HU Shengying, REN Caize

(Shandong Yanggu Huatai Chemical Co., Ltd, Yanggu 252300, China)

Abstract: The synthesis process of tert-butyl hydroperoxide (TBHP) was optimized. In the traditional TBHP synthesis process, the amount of catalyst sulfuric acid was large, resulting in high content of sulfuric acid in the reaction waste, so the treatment of “three wastes” was difficult. In the new synthesis process, p-toluenesulfonic acid was used as the catalyst, and the optimum process conditions were determined as follows: the molar ratio of p-toluenesulfonic acid/tert-butyl alcohol/hydrogen peroxide was 0.2/1/1.4, the reaction temperature was 30~35 °C, and the reaction time was 3 h. Under the optimized process conditions, the TBHP yield was high and quality was excellent, and the amount of reaction waste liquid was small, which simplified the treatment process of the “three wastes”.

Key words: TBHP; synthesis process; catalyst; sulfuric acid; p-toluenesulfonic acid; “three wastes” treatment