



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110724077 A

(43)申请公布日 2020.01.24

(21)申请号 201911131777.0

(22)申请日 2019.11.19

(71)申请人 山东益丰生化环保股份有限公司
地址 256599 山东省滨州市博兴县经济开发区山东益丰生化环保股份有限公司

(72)发明人 梁万根 张超 周芳晶 崔卫华
孙志利 费潇瑶 许倩倩

(74)专利代理机构 济南舜源专利事务所有限公
司 37205
代理人 赵斌 苗峻

(51)Int.Cl.
C07C 319/20(2006.01)
C07C 321/14(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种1,2,3-三巯基乙基硫代丙烷的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种1,2,3-三巯基乙基硫代丙烷的制备方法,先将三氯丙烷与巯基乙醇进行反应得到中间三醇类化合物,然后三醇类化合物与废气H₂S进行催化反应,最终得到1,2,3-三巯基乙基硫代丙烷。本发明所述制备方法大大提高了合成过程中的原子利用率,属于废气再利用,降低了原料成本,经济环保,特别适合现有环保的大形势。

1. 一种1,2,3-三巯基乙基硫代丙烷的制备方法,其特征在于:先将三氯丙烷与巯基乙醇进行反应得到中间体三醇类化合物A,中间体三醇类化合物A与废气 H_2S 进行反应,最终得到1,2,3-三巯基乙基硫代丙烷。具体步骤包括:

(1) 向四口烧瓶中依次加入三氯丙烷、巯基乙醇,通氮气降温,水浴加热到 $85-90^{\circ}C$,缓慢滴加质量分数为50%的KOH溶液,滴加过程中可见紫红色出现,KOH接近滴完时,溶液逐渐变为无色,再将剩余KOH快速加入,然后加入浓HCl酸化至中性;

(2) 将上述混合液吸滤,除去KCl,于分液漏斗中静置分层,得到中间体三醇类化合物A,并于 $70^{\circ}C$ 下蒸馏脱除小分子;

(3) 将得到的中间体三醇类化合物A放入到高压反应釜中,加入催化剂,然后通入 H_2S 进行反应,反应完成后过滤掉催化剂,滤液经酸洗,然后再经乙醇洗涤后脱出小分子,得到无色或稍带黄色的液体,即为1,2,3-三巯基乙基硫代丙烷;

所述催化剂为分子筛类催化剂;

步骤(1)所述巯基乙醇与三氯丙烷的摩尔比为2.98-3.3,KOH与三氯丙烷的摩尔比为1.0-1.05。

2. 根据权利要求1所述的1,2,3-三巯基乙基硫代丙烷的制备方法,其特征在于:所述催化剂为 $\gamma-Al_2O_3$ 、硅胶。

3. 根据权利要求2所述的1,2,3-三巯基乙基硫代丙烷的制备方法,其特征在于:所述催化剂为负载Ni-Mo、Ni-W、Co-Mn、Co-W、KOH、 K_2WO_4 、 $CsWO_4$ 的 $\gamma-Al_2O_3$ 。

4. 根据权利要求2所述的1,2,3-三巯基乙基硫代丙烷的制备方法,其特征在于:所述催化剂为负载 K_2WO_4 、 $CsWO_4$ 的 $\gamma-Al_2O_3$ 。

5. 根据权利要求4所述的1,2,3-三巯基乙基硫代丙烷的制备方法,其特征在于:所述 $\gamma-Al_2O_3$ 上负载 K_2WO_4 、 $CsWO_4$ 的负载量为1%wt-12%wt。

6. 根据权利要求4所述的1,2,3-三巯基乙基硫代丙烷的制备方法,其特征在于:所述 $\gamma-Al_2O_3$ 上负载 K_2WO_4 、 $CsWO_4$ 的负载量为2%wt-5%wt。

7. 根据权利要求1所述的1,2,3-三巯基乙基硫代丙烷的制备方法,其特征在于:步骤(3)所述 H_2S 的加入量为三醇化合物A摩尔当量的3-5倍, H_2S 以气体的形式通入,流速为0.5L-1.2L/h。

8. 根据权利要求1所述的1,2,3-三巯基乙基硫代丙烷的制备方法,其特征在于:步骤(3)所述 H_2S 的加入量为三醇化合物A摩尔当量的3.2-3.7倍。

9. 根据权利要求1所述的1,2,3-三巯基乙基硫代丙烷的制备方法,其特征在于:步骤(3)所述反应条件:反应温度为 $200-500^{\circ}C$,反应压力为0.2-1.5MPa,反应时间4-9h。

10. 根据权利要求1所述的1,2,3-三巯基乙基硫代丙烷的制备方法,其特征在于:步骤(3)所述反应条件:反应温度为 $200-300^{\circ}C$,反应压力为0.5-0.9MPa,反应时间6-8h。

一种1,2,3-三巯基乙基硫代丙烷的制备方法

发明领域

[0001] 本发明属于化学工艺学领域,具体涉及一种1,2,3-三巯基乙基硫代丙烷的制备方法。

背景技术

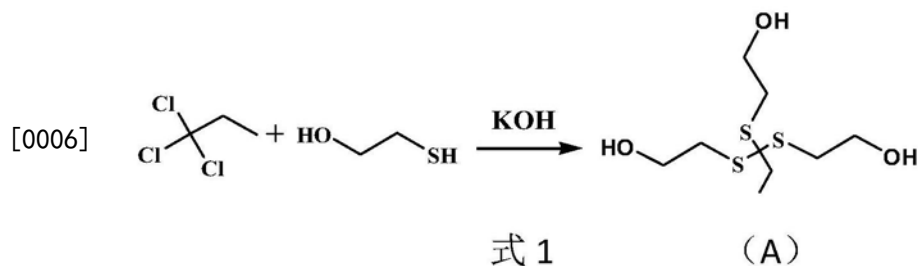
[0002] 含硫烯类树脂因其具有较高的折射率和低色散性能受到广泛关注。多硫醇与异氰酸酯聚合生成的树脂-聚硫代氨基甲酸酯具有较优的性能。现有文献《聚合物光学树脂的分子设计与新型光学塑料》中公开了一种合成1,2,3-三巯基乙基硫代丙烷的方法,先将三氯丙烷与巯基乙醇进行反应得到中间体三醇类化合物,然后中间体三醇类化合物与硫脒和盐酸进行巯基化反应,反应完成后加入氨水碱解,调酸,经乙醇洗涤后脱出小分子,得到1,2,3-三巯基乙基硫代丙烷。该方法工艺流程较多,巯基化需要经过硫脒和盐酸步骤,还需要加入大量的氨水碱解,碱解废液也需要加入大量酸中和,操作复杂,原子经济性不高,因为需要用到大量的无机酸碱,造成大量的酸性废水。

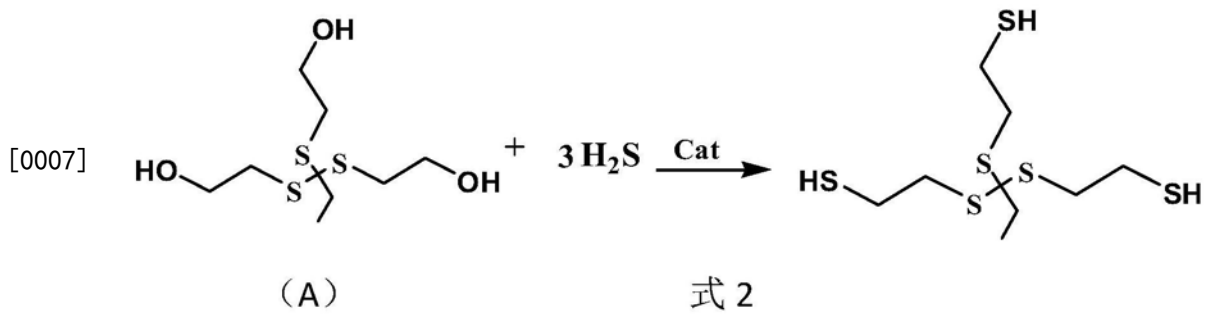
发明内容

[0003] 针对现有技术存在的不足,本发明提供了一种1,2,3-三巯基乙基硫代丙烷的制备方法,先将三氯丙烷与巯基乙醇进行反应得到中间体三醇类化合物,然后中间体三醇类化合物与废气 H_2S 进行反应,最终得到1,2,3-三巯基乙基硫代丙烷。本发明所述制备方法大大提高了合成过程中的原子利用率,属于废气再利用,降低了原料成本,经济环保,特别适合现有环保的大形势。

[0004] 本发明的技术方案是这样实现的:

[0005] 一种1,2,3-三巯基乙基硫代丙烷的制备方法,先将三氯丙烷与巯基乙醇进行反应得到中间三醇类化合物A,然后三醇类化合物A与废气 H_2S 进行催化反应,最终得到1,2,3-三巯基乙基硫代丙烷。其反应方程式如下:





[0008] 具体步骤包括：

[0009] (1) 向四口烧瓶中依次加入三氯丙烷、巯基乙醇，通氮气降温，水浴加热到85-90℃，缓慢滴加质量分数为50%的KOH溶液，滴加过程中可见紫红色出现，KOH接近滴完时，溶液逐渐变为无色，然后再将剩余KOH快速加入，然后再加入浓HCl酸化至中性；

[0010] (2) 将上述混合液吸滤，除去KCl，于分液漏斗中静置分层，得到中间三醇类化合物A，并于70℃下蒸馏脱除小分子；

[0011] (3) 将得到的三醇类化合物A放入到高压反应釜中，加入催化剂，然后通入H₂S进行反应，反应完成后过滤掉催化剂，滤液经酸洗，然后再经乙醇洗涤后脱出小分子，得到无色或稍带黄色的液体，即为1,2,3-三巯基乙基硫代丙烷。

[0012] 步骤(1)所述巯基乙醇与三氯丙烷的摩尔比为2.98-3.3，KOH与三氯丙烷的摩尔比为1.0-1.05。

[0013] 步骤(3)所述H₂S的加入量为三醇化合物A摩尔当量的3-5倍，优选3.2-3.7倍。其中H₂S以气体的形式通入，流速为0.5L-1.2L/h。步骤(3)所述反应条件：反应温度为200-500℃，反应压力为0.2-1.5MPa，反应时间4-9h；优选地，反应条件：反应温度为200-300℃，反应压力为0.5-0.9MPa，反应时间6-8h。

[0014] 所述催化剂为分子筛类催化剂，所述催化剂优选为γ-Al₂O₃、硅胶；所述催化剂优选为负载Ni-Mo、Ni-W、Co-Mn、Co-W、KOH、K₂WO₄、CsWO₄的γ-Al₂O₃；所述催化剂优选为负载K₂WO₄、CsWO₄的γ-Al₂O₃；所述γ-Al₂O₃上负载K₂WO₄、CsWO₄的负载量为1%wt-12%wt，优选为2%wt-5%wt。这里的负载量指的是质量比。

[0015] 所述催化剂为分子筛类催化剂，是一种高选择性、高活性的催化剂，分子筛内部分布着均匀，规则的微孔结构，不同的孔径大小限制了出入孔道的分子，从而具有较高的选择性。

[0016] 本发明的巯基化过程是将中间体三醇化合物直接与废气H₂S反应，然后经过酸洗，乙醇洗，直接得到产品1,2,3-三巯基乙基硫代丙烷，更节约环保，即：利用废气H₂S作为硫原，代替传统的硫脲、盐酸方案，能有效降低合成成本，提高产率，符合绿色环保的理念；合成路线简单可行，适合工业化大规模生产。

[0017] 实施例1

[0018] (1) 四口烧瓶中依次加入三氯丙烷0.5mol、巯基乙醇1.5mol，通氮气降温，水浴加热到85-90℃，缓慢滴加0.5mol质量分数为50%的KOH溶液，滴加过程中可见紫红色出现，KOH接近滴完时，溶液逐渐变为无色，然后再将剩余KOH快速加入，然后再加入浓HCl酸化至中性；

[0019] (2) 将上述混合液吸滤，除去KCl，于分液漏斗中静置分层，得到中间三醇类化合物

A,并于70℃下蒸馏脱除小分子;

[0020] (3)将得到的三醇类化合物A放入到高压反应釜中,加入5%wtCsWO₄/γ-Al₂O₃催化剂,然后以1L/h的流速通入H₂S,H₂S加入量为三醇化合物摩尔当量的3.5倍,控制反应温度为250℃,反应压力为0.9MPa;反应时间8h。反应完成后过滤掉催化剂,滤液经酸洗,然后再经乙醇洗涤后脱出小分子,得到无色或稍带黄色的液体,即为产品1,2,3-三巯基乙基硫代丙烷,收率88%,n_d(折射率)=1.6409。

[0021] 实施例2

[0022] (1)四口烧瓶中依次加入三氯丙烷0.5mol、巯基乙醇1.49mol,通氮气降温,水浴加热到85-90℃,缓慢滴加0.525mol质量分数为50%的KOH溶液,滴加过程中可见紫红色出现,KOH接近滴完时,溶液逐渐变为无色,然后再将剩余KOH快速加入,然后再加入浓HCl酸化至中性。

[0023] (2)将上述混合液吸滤,除去KCl,于分液漏斗中静置分层,得到中间三醇类化合物A,并于70℃下蒸馏脱除小分子。

[0024] (3)将得到的三醇类化合物A放入到高压反应釜中,加入5%wt K₂WO₄/γ-Al₂O₃催化剂,然后以0.5L/h的流速通入H₂S,H₂S加入量为三醇化合物摩尔当量的3.7倍,控制反应温度为200℃,反应压力为0.5MPa;反应时间6h。反应完成后过滤掉催化剂,滤液经酸洗,然后再经乙醇洗涤后脱出小分子,得到无色或稍带黄色的液体,即为产品1,2,3-三巯基乙基硫代丙烷,收率87%,n_d=1.6407。

[0025] 实施例3

[0026] (1)四口烧瓶中依次加入三氯丙烷0.5mol、巯基乙醇1.65mol,通氮气降温,水浴加热到85-90℃,缓慢滴加0.505mol质量分数为50%的KOH溶液,滴加过程中可见紫红色出现,KOH接近滴完时,溶液逐渐变为无色,然后再将剩余KOH快速加入,然后再加入浓HCl酸化至中性。

[0027] (2)将上述混合液吸滤,除去KCl,于分液漏斗中静置分层,得到中间三醇类化合物A,并于70℃下蒸馏脱除小分子。

[0028] (3)将得到的三醇类化合物A放入到高压反应釜中,加入3%wtNi-Mo/γ-Al₂O₃催化剂,然后0.6L/h的流速通入H₂S,H₂S加入量为三醇化合物摩尔当量的3.2倍,控制反应温度为300℃,反应压力为0.2MPa;反应时间9h。反应完成后过滤掉催化剂,滤液经酸洗,然后再经乙醇洗涤后脱出小分子,得到无色或稍带黄色的液体,即为产品1,2,3-三巯基乙基硫代丙烷,收率85%,n_d=1.6405。

[0029] 实施例4

[0030] (1)四口烧瓶中依次加入三氯丙烷0.5mol、巯基乙醇1.6mol,通氮气降温,水浴加热到85-90℃,缓慢滴加0.51mol质量分数为50%的KOH溶液,滴加过程中可见紫红色出现,KOH接近滴完时,溶液逐渐变为无色,然后再将剩余KOH快速加入,然后再加入浓HCl酸化至中性。

[0031] (2)将上述混合液吸滤,除去KCl,于分液漏斗中静置分层,得到中间三醇类化合物A,并于70℃下蒸馏脱除小分子。

[0032] (3)将得到的三醇类化合物A放入到高压反应釜中,加入1%wt Co-Mn/γ-Al₂O₃催化剂,然后0.7L/h的流速通入H₂S,H₂S加入量为三醇化合物摩尔当量的3倍,控制反应温度为

400℃,反应压力为1.0MPa;反应时间4h。反应完成后过滤掉催化剂,滤液经酸洗,然后再经乙醇洗涤后脱出小分子,得到无色或稍带黄色的液体,即为产品1,2,3-三巯基乙基硫代丙烷,收率86%, $n_d=1.6406$ 。

[0033] 实施例5

[0034] (1) 四口烧瓶中依次加入三氯丙烷0.5mol、巯基乙醇1.55mol,通氮气降温,水浴加热到85-90℃,缓慢滴加0.515mol质量分数为50%的KOH溶液,滴加过程中可见紫红色出现,KOH接近滴完时,溶液逐渐变为无色,然后再将剩余KOH快速加入,然后再加入浓HCl酸化至中性。

[0035] (2) 将上述混合液吸滤,除去KCl,于分液漏斗中静置分层,得到中间三醇类化合物A,并于70℃下蒸馏脱除小分子。

[0036] (3) 将得到的三醇类化合物A放入到高压反应釜中,加入4%wt Ni-W/ γ -Al₂O₃催化剂,然后0.8L/h的流速通入H₂S,H₂S加入量为三醇化合物摩尔当量的5倍,控制反应温度为500℃,反应压力为1.5MPa;反应时间5h。反应完成后过滤掉催化剂,滤液经酸洗,然后再经乙醇洗涤后脱出小分子,得到无色或稍带黄色的液体,即为产品1,2,3-三巯基乙基硫代丙烷,收率85%, $n_d=1.6406$ 。

[0037] 实施例6

[0038] (1) 四口烧瓶中依次加入三氯丙烷0.5mol、巯基乙醇1.5mol,通氮气降温,水浴加热到85-90℃,缓慢滴加0.52mol质量分数为50%的KOH溶液,滴加过程中可见紫红色出现,KOH接近滴完时,溶液逐渐变为无色,然后再将剩余KOH快速加入,然后再加入浓HCl酸化至中性。

[0039] (2) 将上述混合液吸滤,除去KCl,于分液漏斗中静置分层,得到中间三醇类化合物A,并于70℃下蒸馏脱除小分子。

[0040] (3) 将得到的三醇类化合物A放入到高压反应釜中,加入2%wt KOH/ γ -Al₂O₃催化剂,然后1.1L/h的流速通入H₂S,H₂S加入量为三醇化合物摩尔当量的4倍,控制反应温度为300℃,反应压力为1.2MPa;反应时间7h。反应完成后过滤掉催化剂,滤液经酸洗,然后再经乙醇洗涤后脱出小分子,得到无色或稍带黄色的液体,即为产品1,2,3-三巯基乙基硫代丙烷,收率85%, $n_d=1.6405$ 。

[0041] 实施例7

[0042] (1) 四口烧瓶中依次加入三氯丙烷0.5mol、巯基乙醇1.49mol,通氮气降温,水浴加热到85-90℃,缓慢滴加0.5mol质量分数为50%的KOH溶液,滴加过程中可见紫红色出现,KOH接近滴完时,溶液逐渐变为无色,然后再将剩余KOH快速加入,然后再加入浓HCl酸化至中性。

[0043] (2) 将上述混合液吸滤,除去KCl,于分液漏斗中静置分层,得到中间三醇类化合物A,并于70℃下蒸馏脱除小分子。

[0044] (3) 将得到的三醇类化合物A放入到高压反应釜中,加入12%wt硅胶催化剂,然后1.2L/h的流速通入H₂S,H₂S加入量为三醇化合物摩尔当量的4.5倍,控制反应温度为350℃,反应压力为0.4MPa;反应时间8h。反应完成后过滤掉催化剂,滤液经酸洗,然后再经乙醇洗涤后脱出小分子,得到无色或稍带黄色的液体,即为产品1,2,3-三巯基乙基硫代丙烷,收率81%, $n_d=1.6402$ 。

[0045] 对比例

[0046] (1) 四口烧瓶中依次加入三氯丙烷0.5153mol, 巯基乙醇1.55mol, 通氮气降温, 水浴加热到85~90℃, 缓慢滴加0.5256mol质量分数为50%的KOH溶液, 滴加过程中可见紫红色出现, KOH接近滴完时, 溶液逐渐变为无色, 然后再将剩余KOH快速加入, 然后再加入浓HCl酸化至中性;

[0047] (2) 将上述混合液吸滤, 除去KCl, 于分液漏斗中静置分层, 得到中间三醇类化合物A, 并于70℃下蒸馏脱除小分子;

[0048] (3) 将中间产物与硫脲和盐酸在加热回流的条件下反应, 反应完成后加入氨水碱解, 调酸, 经乙醇洗涤后脱出小分子, 得到无色或稍带黄色的液体, 收率70%, $n_d=1.6401$ 。