



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101210007 B

(45) 授权公告日 2011.06.15

(21) 申请号 200610156201.6

(22) 申请日 2006.12.31

(73) 专利权人 比亚迪股份有限公司

地址 518119 广东省深圳市龙岗区葵涌镇延安路比亚迪工业园

(72) 发明人 周刚

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司 11283

代理人 王凤桐 顾映芬

(51) Int. Cl.

C07D 327/10 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1343200 A, 2002.04.03,

US 2833785 A, 1958.05.06,

Zbigniew Florjanczyk, Dorota Raducha.

Copolymerization of ethylene oxide and sulfur dioxide initiated by Lewis bases.

Makromol. Chem. 1993, 194(9), 2605-2613.

审查员 李满宇

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种亚硫酸乙烯酯的制备方法

(57) 摘要

一种亚硫酸乙烯酯的制备方法,该方法包括在催化剂存在下,将环氧乙烷与二氧化硫接触反应,其中,所述催化剂为铝的卤化物。本发明提供的亚硫酸乙烯酯的制备方法通过在催化剂铝的卤化物催化的条件下进行反应,大幅度提高了反应产物亚硫酸乙烯酯的收率。

1. 一种亚硫酸乙烯酯的制备方法,该方法包括在催化剂存在下,将环氧乙烷与二氧化硫接触反应,其特征在于,所述催化剂为铝的卤化物,所述环氧乙烷与二氧化硫接触反应的温度为 50-300℃,接触反应的时间为至少 0.5 小时,所述二氧化硫的压力为 1-10 兆帕。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述铝的卤化物的用量至少为环氧乙烷的 0.05 重量%。

3. 根据权利要求 2 所述的方法,其中,所述铝的卤化物的用量为环氧乙烷的 0.1-1 重量%。

4. 根据权利要求 1-3 中任意一项所述的方法,其中,所述铝的卤化物为三氟化铝、三氯化铝、三溴化铝或三碘化铝中的一种或几种。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述环氧乙烷与二氧化硫接触反应的温度为 100-250℃,接触反应的时间为 1-10 小时,所述二氧化硫的压力为 2-8 兆帕。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述铝的卤化物以铝的卤化物的分散液的形式存在,所述铝的卤化物的分散液含有铝的卤化物和分散剂,所述分散剂为亚硫酸乙烯酯、碳原子数为 1-4 的醇类、四氢呋喃、石油醚和甲苯中的一种或几种,所述分散剂的用量为铝的卤化物的用量的 100-1500 倍。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述环氧乙烷与二氧化硫的接触反应前,先用惰性气体置换出反应容器中的空气。

8. 根据权利要求 7 所述的方法,其中,所述惰性气体为氮气、氦气、氖气、氩气、氪气和氙气中的一种或几种。

一种亚硫酸乙烯酯的制备方法

技术领域

[0001] 本发明是关于一种亚硫酸乙烯酯的制备方法。

背景技术

[0002] 亚硫酸乙烯酯是一种重要的有机化工产品,被用作合成其他化工产品的中间体等。亚硫酸乙烯酯也是一种优良的锂离子二次电池电解液溶剂或电解液添加剂,其能在电池负极与电解液相之间形成优良的 SEI 膜,因此能极大地改善电池的各种性能。随着锂离子电池行业的蓬勃发展,对电池性能的要求越来越高,亚硫酸乙烯酯作为一种优良的溶剂或添加剂,对其的需求也相应增大。

[0003] 目前,用于制备亚硫酸乙烯酯的方法有很多种,例如,可以通过乙二醇与氯化亚砷的反应来制备,但是该方法中氯化亚砷毒性很大,另外该反应副产物较多,后处理提纯困难。尤其是当亚硫酸乙烯酯用作锂离子电池电解液溶剂或电解液添加剂时,其对杂质的要求很高,而通过该反应制备得到的亚硫酸乙烯酯中含有较多的副产物氯乙醇,而氯乙醇会极大地影响电解液中电解质的储存稳定性,从而会影响锂离子二次电池的稳定性。而且降低亚硫酸乙烯酯中氯乙醇的含量将是一个复杂费时的过程。

[0004] 此外,也有通过乙二醇与亚硫酸二甲酯的反应来制备,但是该方法存在反应速率慢,反应收率低的问题,即使在催化剂存在的条件下,反应收率仍然很低。例如, CN 1803767A 公开了一种制备亚硫酸乙烯酯的方法,其特征在于,该方法以亚硫酸二甲酯和乙二醇为原料,以甲苯磺酸为催化剂,催化剂的用量为反应物重量的 0.01% -5%;在反应过程中,从 60-70℃ 逐步升温至 160-180℃,同时不断移走反应过程中生成的甲醇;并经进一步的分馏提纯得到高纯度的亚硫酸乙烯酯。该反应催化剂用量较少,而且与传统乙二醇与亚硫酸二甲酯直接进行反应相比,在反应速率上有了很大的提高,但是该方法仍然存在反应收率较低的问题,例如,通过该发明实施例制得的亚硫酸乙烯酯的收率仅为 56% 左右。

[0005] 另外,现有技术中也提到了以环氧乙烷和二氧化硫为原料,在催化剂存在的条件下在高温,高压下进行反应制备亚硫酸乙烯酯。所述催化剂,例如有碱金属卤化物,碱土金属卤化物以及铁、钴、镍的卤化物。但是,这些方法都存在操作条件要求高、生成的副产物较多、收率较低的问题。

发明内容

[0006] 本发明的目的为了克服现有技术的亚硫酸乙烯酯的制备方法中亚硫酸乙烯酯的收率低的缺点,提供一种收率高的亚硫酸乙烯酯的制备方法。

[0007] 本发明提供了一种亚硫酸乙烯酯的制备方法,该方法包括在催化剂存在下,将环氧乙烷与二氧化硫接触反应,其中,所述催化剂为铝的卤化物。

[0008] 本发明提供的亚硫酸乙烯酯的制备方法通过在催化剂铝的卤化物催化的条件下进行反应,大幅度提高了反应产物亚硫酸乙烯酯的收率,例如,本发明的制备方法中亚硫酸乙烯酯的收率均在 90% 以上,而采用现有技术的方法,亚硫酸乙烯酯的收率仅为 65.4%。

另外,本发明的亚硫酸乙烯酯的制备方法中副反应较少,产物杂质含量低,制得的粗产品中亚硫酸乙烯酯的纯度均在 98% 以上,而现有技术制得的粗产品中亚硫酸乙烯酯的纯度为 96.5%。

[0009] 此外,本发明提供的方法催化剂用量少,廉价易得,反应条件要求低,适合大规模工业化生产。

具体实施方式

[0010] 本发明提供的亚硫酸乙烯酯的制备方法包括在催化剂存在下,将环氧乙烷与二氧化硫接触反应。本发明所述催化剂为铝的卤化物。所述铝的卤化物,例如,可以是三氟化铝、三氯化铝、三溴化铝或三碘化铝中的一种或几种,所述铝的卤化物优选为三氯化铝。本发明所述铝的卤化物的用量至少为环氧己烷的 0.05 重量%,铝的卤化物的用量过少,催化效果不好。对所述铝的卤化物的用量的上限没有特殊的限制,但是铝的卤化物的用量过多一方面对接触反应速率不会有进一步提高,另外铝的卤化物的用量过多相应成本也提高,而且降低反应产物的纯度,因此,所述铝的卤化物的用量优选为环氧己烷的 0.05-5 重量%,进一步优选为 0.1-1 重量%。

[0011] 由于反应物二氧化硫与环氧己烷在常温下为气态,因此,所述铝的卤化物在反应体系中分散度不高,但是随着反应的逐步进行,生成大量亚硫酸乙烯酯后,所述铝的卤化物基本分散开,从而使其发挥更充分的作用。但是,由于亚硫酸乙烯酯的生成必然需要一定时间,这势必会导致反应开始阶段反应速率较慢,因此,优选情况下,本发明所述铝的卤化物所述铝的卤化物以铝的卤化物的分散液的形式存在,参与催化反应,所述铝的卤化物的分散液含有铝的卤化物和分散剂,所述分散剂为常温下呈液态的且不与所述环氧乙烷或二氧化硫反应的溶剂,另外,该溶剂为容易与亚硫酸乙烯酯分离的溶剂,例如可以是亚硫酸乙烯酯、碳原子数为 1-4 的醇类、四氢呋喃、石油醚、或甲苯中的一种或几种,为了减少产物中的杂质含量,以及便于后续产物分馏,所述分散剂优选为亚硫酸乙烯酯,所述分散剂的用量为铝的卤化物的用量的 100-1500 倍。

[0012] 根据本发明,所述环氧乙烷与二氧化硫的接触反应的温度可以是 50-300℃,适当升高温度有利于反应向正方向进行,提高反应物转化率,但是温度过高对生产设备的要求也相应提高。因此本发明优选所述二氧化硫与环氧己烷的接触反应的温度为 100-250℃。所述二氧化硫的压力可以是 1 兆帕以上,但是压力过大,对生产设备的要求也相应提高,因此优选所述二氧化硫的压力为 1-10 兆帕,进一步优选为 2-8 兆帕。本发明在二氧化硫保持于上述压力的条件下,所述环氧己烷可以连续进料。

[0013] 本发明所述接触反应的时间根据反应物浓度、反应压力、温等度条件的不同而不同。通常情况下,反应物浓度越高,反应时间也相对越短;反应压力越高或反应温度越高,反应速度也相应加快,达到同样转化率的反应时间越短。本发明所述接触反应的时间可以是 0.5 小时以上。但是接触反应的时间太短,反应转化率太低,时间太长,容易发生各种副反应,因此,所述接触反应的时间优选为 1-10 小时。

[0014] 本发明所述接触反应可以在任意能满足反应所需条件的反应容器中进行,例如,可以在高压釜中进行所述反应。由于反应容器中总会存在空气,其会导致反应中副反应的增加,从而使产物中杂质含量升高,因此,优选情况下,在所述环氧乙烷与二氧化硫的接触

反应前,先用惰性气体置换反应容器中的空气,所述惰性气体可以是氦气、氖气、氩气、氮气、氪气或氙气中的一种或几种。在用反应物二氧化硫调节反应压力的情况下,也可以用二氧化硫来置换反应容器中的空气。另外,为了使反应充分,本发明优选在搅拌下进行接触反应,所述搅拌的方法可以是常规的方法,例如,可以是电磁搅拌等。

[0015] 此外,根据本发明提供的制备方法,还可以包括对接触反应后的产物进行分离提纯。所述分离提纯的方法可以是常规的各种方法。本发明中由于产物亚硫酸乙烯酯的沸点要远高于反应物的沸点,因此通过蒸馏的方法就能很容易地得到高纯度的亚硫酸乙烯酯。

[0016] 本发明采用气-质联用(GC-MS)的方式判定亚硫酸乙烯酯的生成及其纯度。所用气相色谱-质谱联用仪为美国 Hewlett Packard 生产的型号为 HP5890 的气相色谱-质谱联用仪,氦气为载气。

[0017] 下面通过实施例对本发明的方法作进一步说明。

[0018] 实施例 1

[0019] 本实施例用于说明本发明提供的亚硫酸乙烯酯的制备方法。

[0020] 在 400 毫升带电磁搅拌的高压釜(大连科茂实验设备公司,型号:FCZ0.4L)内,加入 108 克亚硫酸乙烯酯,0.1 克无水三氯化铝,100 克环氧乙烷,开启电磁搅拌。然后加热升温反应混合液,当反应温度升到 130℃时,通入二氧化硫至 5 兆帕,并维持此温度、压力反应 1 小时。然后在高压釜内通冷却水,冷却到 50℃,放出釜内产品,称重得粗产品亚硫酸乙烯酯 348.6 克,测得纯度为 98.09%。将所得粗产品进行真空减压蒸馏,收集 172-174℃的馏分,得亚硫酸乙烯酯 342.4 克,纯度为 99.5%,亚硫酸乙烯酯的收率为 95.5%。对产品进行 GC-MS 分析,测得纯度为 99.5%亚硫酸乙烯酯产品,MS 谱图中出现 108 的峰即为亚硫酸乙烯酯的分子离子峰,进一步证明所得产物为亚硫酸乙烯酯。

[0021] 对比例 1

[0022] 本对比例用于说明现有技术提供的亚硫酸乙烯酯的制备方法。

[0023] 在 400 毫升带电磁搅拌的高压釜内,加入 108 克亚硫酸乙烯酯,0.1 克催化剂碘化钾,100 克环氧乙烷,开启电磁搅拌。然后加热升温反应混合液,当反应温度升到 130℃时,通入二氧化硫至 5 兆帕,并维持此温度、压力反应 1 小时。然后在高压釜内通冷却水,冷却到 50℃,放出釜内产品,称重得粗产品亚硫酸乙烯酯 274.4 克,测得纯度为 96.50%。将所得粗产品进行真空减压蒸馏,收集 172-174℃的馏分,得亚硫酸乙烯酯 268.6 克,测得纯度为 98.8%,亚硫酸乙烯酯的收率为 65.4%。

[0024] 实施例 2

[0025] 本实施例用于说明本发明提供的亚硫酸乙烯酯的制备方法。

[0026] 400 毫升带电磁搅拌的高压釜内,加入 108 克亚硫酸乙烯酯,0.3 克无水三溴化铝,用 N₂ 置换高压釜内的空气后再加入 100 克环氧乙烷,开启电磁搅拌。然后加热升温反应混合液,当反应温度升到 190℃时,通入二氧化硫至 4 兆帕,并维持此温度、压力反应 3 小时。然后在高压釜内通冷却水,冷却到 50℃,放出釜内产品,称重得粗产品亚硫酸乙烯酯 349.3 克,测得纯度为 98.60%。将所得粗产品进行真空减压蒸馏,收集 172-174℃的馏分,得亚硫酸乙烯酯 343.5 克,测得纯度为 99.7%,亚硫酸乙烯酯的收率为 96.0%。

[0027] 实施例 3

[0028] 本实施例用于说明本发明提供的亚硫酸乙烯酯的制备方法。

[0029] 400 毫升带电磁搅拌的高压釜内,加入 108 克亚硫酸乙烯酯,0.5 克无水三碘化铝,用 N₂ 置换高压釜内的空气后再加入 100 克环氧乙烷,开启电磁搅拌。然后加热升温反应混合液,当反应温度升到 120℃时,通入二氧化硫至 2 兆帕,并维持此温度、压力反应 6 小时。然后在高压釜内通冷却水,冷却到 50℃,放出釜内产品,称重得粗产品亚硫酸乙烯酯 345.1 克,测得纯度为 98.20%。将所得粗产品进行真空减压蒸馏,收集 172-174℃的馏分,得亚硫酸乙烯酯 339.2 克,测得纯度为 99.6%,亚硫酸乙烯酯的收率为 94.2%。

[0030] 实施例 4

[0031] 本实施例用于说明本发明提供的亚硫酸乙烯酯的制备方法。

[0032] 400 毫升带电磁搅拌的高压釜内,加入 0.8 克无水三氯化铝,用 N₂ 置换高压釜内的空气后再加入 100 克环氧乙烷,开启电磁搅拌。然后加热升温反应混合液,当反应温度升到 120℃时,通入二氧化硫至 6 兆帕,并维持此温度、压力反应 7 小时。然后在高压釜内通冷却水,冷却到 50℃,放出釜内产品,称重得粗产品亚硫酸乙烯酯 227.5 克,测得纯度为 98.10%。将所得粗产品进行真空减压蒸馏,收集 172-174℃的馏分,得亚硫酸乙烯酯 221.6 克,测得纯度为 99.6%,亚硫酸乙烯酯的收率为 90.2%。