



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110483473 A

(43)申请公布日 2019.11.22

(21)申请号 201910845331.8

(22)申请日 2019.09.08

(71)申请人 淮安瀚康新材料有限公司

地址 223100 江苏省淮安市洪泽区复兴北路16号

(72)发明人 姚双开 林涛 孙西船 孔令文
朱会文 管政

(74)专利代理机构 广州市红荔专利代理有限公司 44214

代理人 李彦孚

(51)Int.Cl.

C07D 327/04(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种无溶剂制备1,3-丙烷磺酸内酯的方法

(57)摘要

本发明公开了一种无溶剂制备1,3-丙烷磺酸内酯的方法以丙烯醇和亚硫酸铵为反应原料,去离子水为介质,先将硫酸铵与去离子水进行搅拌,温度在20-50℃,将丙烯醛、引发剂和去离子水配成混合溶液滴加至烧杯进行催化反应并生成3-羟基丙磺酸铵的水溶液,再加入氢氧化钙进行碱化反应,碱化完成后加入浓硫酸进行酸化处理进而得到3-羟基丙磺酸及固体硫酸钙,过滤得到3-羟基丙磺酸的水溶液,经浓缩减压精馏得到目标产物,在釜残中加入一定量的氢氧化钙和水,水解得到3-羟基丙磺酸钙的水溶液,加入浓硫酸进行酸化处理过滤,得到3-羟基丙磺酸的水溶液,经浓缩减压精馏得到目标产物;本发明工艺简单、原料简单、不需要溶剂、无废弃物产生、收率能达到95%。

1. 一种无溶剂制备1,3-丙烷磺酸内酯的方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1、以丙烯醇和亚硫酸铵作为反应原料,去离子水为介质,在三口烧瓶内加入硫酸铵与去离子水进行搅拌,保持温度在20-50℃之间,再将丙烯醛、引发剂和去离子水以一定的比例配成混合溶液滴加至三口烧瓶内进行催化反应并且生成3-羟基丙磺酸铵;

S2、将上述得到的含有3-羟基丙磺酸铵的水溶液中加入一定量的氢氧化钙进行碱化反应,碱化完成后加入一定量的浓硫酸进行酸化处理进而得到3-羟基丙磺酸及固体硫酸钙,最后过滤得到3-羟基丙磺酸的水溶液;

S3、将3-羟基丙磺酸的水溶液经浓缩减压精馏得到目标产物1,3-丙烷磺酸内酯;

S4、将步骤S3中精馏结束的釜残加入一定量的氢氧化钙和水,水解得到3-羟基丙磺酸钙的水溶液,然后加入浓硫酸进行酸化处理过滤,从而得到3-羟基丙磺酸的水溶液,经浓缩减压精馏得到1,3-丙烷磺酸内酯。

2. 根据权利要求1中所述的一种无溶剂制备1,3-丙烷磺酸内酯的方法,其特征在于,所述步骤S1中的引发剂为叔丁基过氧化氢,丙烯醇与亚硫酸铵的摩尔比为1:(1~2),亚硫酸铵溶液的质量百分比为50%-70%,丙烯醛、引发剂和去离子水的混合溶液中丙烯醛、引发剂和去离子水的摩尔比为1:(0.01~0.1):(2~3)。

3. 根据权利要求1中所述的一种无溶剂制备1,3-丙烷磺酸内酯的方法,其特征在于,所述步骤S2中的氢氧化钙的摩尔量为亚硫酸铵的摩尔量,加入硫酸的摩尔量为氢氧化钙的摩尔量。

4. 根据权利要求1中所述的一种无溶剂制备1,3-丙烷磺酸内酯的方法,其特征在于,所述步骤S4中的氢氧化钙重量为釜残重量的0.1~3倍,氢氧化钙与水的重量比为1:1.5,浓硫酸的摩尔量和加入的氢氧化钙的摩尔量相同。

5. 根据权利要求1中所述的一种无溶剂制备1,3-丙烷磺酸内酯的方法,其特征在于,所述步骤S1中的催化反应时间2-5小时。

6. 根据权利要求1中所述的一种无溶剂制备1,3-丙烷磺酸内酯的方法,其特征在于,所述步骤S2和所述步骤S4中的酸化处理过程中的温度均为60~70℃,酸化处理时间均为1~2小时。

7. 根据权利要求1中所述的一种无溶剂制备1,3-丙烷磺酸内酯的方法,其特征在于,所述步骤S3和所述步骤S4中的浓缩减压精馏在收集馏分的温度均为110~140℃,真空度均为20~70Pa。

8. 根据权利要求1中所述的一种无溶剂制备1,3-丙烷磺酸内酯的方法,其特征在于,所述步骤S4中的水解温度为80~90℃,水解时间为3~4小时。

9. 根据权利要求2中所述的一种无溶剂制备1,3-丙烷磺酸内酯的方法,其特征在于,所述丙烯醛、引发剂和去离子水的混合溶液中丙烯醛、引发剂和去离子水的摩尔比为1:(0.01~0.1):(2~3)。


10. 根据权利要求4中所述的一种无溶剂制备1,3-丙烷磺酸内酯的方法,其特征在于,所述氢氧化钙的重量为釜残重量的0.5~1倍。

一种无溶剂制备1,3-丙烷磺酸内酯的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池电解液添加剂领域,具体涉及能作为锂离子电池电解液添加剂的无溶剂制备1,3-丙烷磺酸内酯的方法。

背景技术

[0002] 1,3-丙烷磺酸内酯的结构式为: 1,3-丙烷磺酸内酯广泛应用于染料,医药,

表面活性剂、锂电池等领域;关于1,3-丙烷磺酸内酯的制备方法,国内外都有报道,申请号为20081023414.X的中国专利说明书中公开了一种合成1,3-丙烷磺酸内酯的制备方法,其方法以亚硫酸氢盐、亚硫酸盐和丙烯醇为原料,水为介质,冠醚为催化剂,在40~100℃的温度下反应生成成为含羟基丙磺酸盐的反应混合物,然后在含羟基丙磺酸盐的反应混合物中加入盐酸进行酸化,接着再加入无水乙醇进行萃取并过滤,得到含羟基丙磺酸的反应混合物,再将得到的含羟基丙磺酸的反应混合物进行高温精馏得到目标产物1,3-丙烷磺酸内酯。

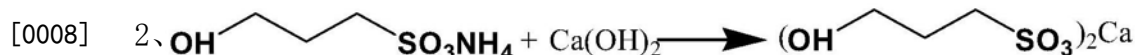
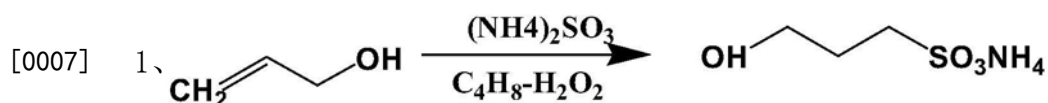
[0003] 采用上述制备方法的缺点是反应需要一定的温度和时间,溶剂易燃易爆,回收乙醇中含酸性,对设备易腐蚀;需要使用无水乙醇,回收的乙醇脱水至无水比较困难,回收过程中存在损耗,在生产上处理困难,成本较高,蒸馏在高温下3-羟基丙磺酸易分子间聚合,影响产品收率。

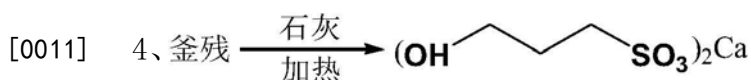
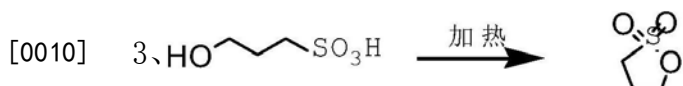
发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种可以不用溶剂,反应温度低、原料简单价廉、工艺简单、产物摩尔收率高、废弃物少、易得到高纯度产物的1,3丙烷磺酸内酯的制备方法。

[0005] 本发明解决技术问题所采用的技术方案是:采用一种无溶剂制备1,3-丙烷磺酸内酯的方法,包括以下步骤,S1、以丙烯醇和亚硫酸铵作为反应原料,去离子水为介质,在三口烧瓶内加入硫酸铵与去离子水进行搅拌,保持温度在20-50℃之间,再将丙烯醛、引发剂和去离子水以一定的比例配成混合溶液滴加至三口烧瓶内进行催化反应并且生成3-羟基丙磺酸铵;S2、将上述得到的含有3-羟基丙磺酸铵的水溶液中加入一定量的氢氧化钙进行碱化反应,碱化完成后加入一定量的浓硫酸进行酸化处理进而得到3-羟基丙磺酸及固体硫酸钙,最后过滤得到3-羟基丙磺酸的水溶液;S3、将3-羟基丙磺酸的水溶液经浓缩减压精馏得到目标产物1,3-丙烷磺酸内酯;S4、将步骤S3中精馏结束的釜残加入一定量的氢氧化钙和水,水解得到3-羟基丙磺酸钙的水溶液,然后加入浓硫酸进行酸化处理过滤,从而得到3-羟基丙磺酸的水溶液,经浓缩减压精馏得到1,3-丙烷磺酸内酯。

[0006] 本发明的反应方程式为:





[0012] 作为上述方案的进一步改进,所述步骤S1中的引发剂为叔丁基过氧化氢,丙烯醇与亚硫酸铵的摩尔比为1:(1~2),亚硫酸铵溶液的质量百分比为50%~70%,丙烯醇、引发剂和去离子水的混合溶液中丙烯醇、引发剂和去离子水的摩尔比为1:(0.01~0.1):(2~3)。

[0013] 作为上述方案的进一步改进,所述步骤S2中的氢氧化钙的摩尔量为亚硫酸铵的摩尔量,加入硫酸的摩尔量为氢氧化钙的摩尔量。

[0014] 作为上述方案的进一步改进,所述步骤S4中的氢氧化钙重量为釜残重量的0.1~3倍,氢氧化钙与水的重量比为1:1.5,浓硫酸的摩尔量和加入的氢氧化钙的摩尔量相同。

[0015] 作为上述方案的进一步改进,所述步骤S1中的催化反应时间2~5小时。

[0016] 作为上述方案的进一步改进,所述步骤S2和所述步骤S4中的酸化处理过程中的温度均为60~70℃,酸化处理时间均为1~2小时。

[0017] 作为上述方案的进一步改进,所述步骤S3和所述步骤S4中的浓缩减压精馏在收集馏分的温度均为110~140℃,真空度均为20~70Pa。

[0018] 作为上述方案的进一步改进,所述步骤S4中的水解温度为80~90℃,水解时间为3~4小时。

[0019] 作为上述方案的进一步改进,所述丙烯醇、引发剂和去离子水的混合溶液中丙烯醇、引发剂和去离子水的摩尔比为1:(0.01~0.1):(2~3)。

[0020] 作为上述方案的进一步改进,所述氢氧化钙的重量为釜残重量的0.5~1倍。

[0021] 与现有技术相比,本发明所提供的一种无溶剂制备1,3-丙烷磺酸内酯的方法利用亚硫酸铵在水中发生水解反应生成亚硫酸氢铵与丙烯醇反应生产3-羟基丙磺酸铵,通过强碱制弱碱的原理将3-羟基丙磺酸铵转化为3-羟基丙磺酸钙,易溶于水,然后加入等摩尔的浓硫酸,使得钙盐全部生成硫酸钙沉淀,得到高纯度的中间产物3-羟基丙磺酸,最后减压精馏得到目标产物1,3-丙烷磺酸内酯;整个反应体系均在水相中进行;

[0022] 并且以叔丁基过氧化氢为反应引发剂,可以与去离子水,丙烯醇配成稳定的混合溶液,滴加至亚硫酸铵水溶液中,只需一个滴加高位槽,节约设备投入;引发剂叔丁基过氧化氢的使用,大大降低了合成反应温度,缩短了反应时间,提高了丙烯醇的转化率。以亚硫酸铵为反应原料,较亚硫酸氢铵稳定,运输方便,价格低廉,降低生产成本,通过氢氧化钙碱化及硫酸酸化后得到固体硫酸钙及高纯度的3-羟基丙磺酸,此过程不需要溶剂,全部在水相中完成,节省了溶剂萃取,脱溶浓缩,以及溶剂回收处理的步骤,此步骤简单易操作,安全风险低,极易适合大规模工业生产。

具体实施方式

[0023] 实施例1

[0024] 在带机械搅拌、温度计、滴加装置、冷凝管的3000L三口烧瓶中,加入亚硫酸铵580g (5mol) 与去离子水1000g进行搅拌,然后在45℃下,同时滴加丙烯醇290g (5mol),引发剂叔丁基过氧化氢40g和去离子水200g的混合溶液,滴加时间为3小时,保温1小时,取样测得丙烯醇含量小于1%时则反应结束;在反应液中加入375g (5mol) 氢氧化钙固体,在40-50℃温度下搅拌2小时,等到反应无气体产生后,再缓慢滴加浓硫酸500g (5mol),控制温度在60-70℃之间;滴加结束后进行搅拌2小时,冷却后经过滤得到3-羟基丙烷磺酸的水溶液和硫酸钙固体,3-羟基丙烷磺酸的水溶液在30-40pa的压力下减压精馏,收集130℃~140℃馏分,从而得到高纯度的1,3-丙烷磺酸内酯533g,含量为99.9%,釜残量为112g;在釜残中加入固体氢氧化钙46g和去离子水100g,搅拌加热至80℃进行水解反应4小时,冷却后加入浓硫酸60g,控制温度60-70℃,搅拌2小时,冷却后过滤得到3-羟基丙烷磺酸的水溶液,在30-40pa的压力下减压精馏,收集130℃~140℃馏分,得到1,3-丙烷磺酸内酯52g (含量为99.9%),最后总共得到1,3-丙烷磺酸内酯585g,计算摩尔收率为95.79%。

[0025] 实施例2

[0026] 在带机械搅拌、温度计、滴加装置、冷凝管的3000L的三口烧瓶中,加入亚硫酸铵151g (1.3mol) 与去离子水220g进行搅拌,然后在45℃下,同时滴加丙烯醇58g (1mol),引发剂叔丁基过氧化氢8g和去离子水40g的混合溶液,滴加时间为1.5小时,保温2小时,取样测得丙烯醇含量小于1%时则反应结束;在反应液中加入97g (1.3mol) 氢氧化钙固体,在40-50℃温度下搅拌2小时,等到反应无气体产生后,再缓慢滴加浓硫酸130g (1.3mol),控制温度在60-65℃之间;滴加结束后进行搅拌1小时,冷却后经过滤得到3-羟基丙烷磺酸的水溶液和硫酸钙固体,其中3-羟基丙烷磺酸的水溶液在30-40pa的压力下减压精馏,收集130℃~140℃馏分,从而得到高纯度的1,3-丙烷磺酸内酯103.5g,含量为99.9%,釜残量为23g;在釜残中加入固体氢氧化钙15g和去离子水20g,搅拌加热至85℃进行水解反应3小时,冷却后加入浓硫酸20g,控制温度60-65℃,搅拌1小时,冷却后过滤得到3-羟基丙烷磺酸的水溶液,在在30-40pa的压力下减压精馏,收集130℃~140℃馏分,在30-40pa的压力下减压精馏,得到1,3-丙烷磺酸内酯12.8g (含量为99.9%),最后总共得到1,3-丙烷磺酸内酯116.3g,计算摩尔收率为95.21%。

[0027] 实施例3

[0028] 在带机械搅拌、温度计、滴加装置、冷凝管的3000L三口烧瓶中,加入亚硫酸铵174g (1.5mol) 与去离子水250g进行搅拌,然后在45℃下,同时滴加丙烯醇58g (1mol),引发剂叔丁基过氧化氢9g和去离子水50g的混合溶液,滴加时间为1小时,保温2小时,取样测得丙烯醇含量小于1%时则反应结束;在反应液中加入112g (1.5mol) 的氢氧化钙固体,在40-50℃温度下搅拌2小时,等到反应无气体产生后,再缓慢滴加浓硫酸150g (1.5mol),控制温度在50-60℃之间;滴加结束后进行搅拌2小时,冷却后经过滤得到3-羟基丙烷磺酸的水溶液和硫酸钙固体,3-羟基丙烷磺酸的水溶液在30-40pa的压力下减压精馏,收集130℃~140℃馏分,从而得到高纯度的1,3-丙烷磺酸内酯104.1g,含量为99.9%,釜残量为24.2g;在釜残中加入固体氢氧化钙15g和去离子水20g,搅拌加热至85℃进行水解反应3小时,冷却后加入浓硫酸20g,控制温度60-65℃,搅拌2小时,冷却后过滤得到3-羟基丙烷磺酸的水溶液,在30-40pa的压力下减压精馏,收集130℃~140℃馏分,得到1,3-丙烷磺酸内酯12.6g (含量为99.9%),最后总共得到1,3-丙烷磺酸内酯116.7g,计算摩尔收率为95.54%。

[0029] 本发明的有益效果为：本发明所述的一种无溶剂制备1,3-丙烷磺酸内酯的方法以叔丁基过氧化氢为反应引发剂，可以与去离子水，丙烯醇配成稳定的混合溶液，滴加至亚硫酸铵水溶液中，只需一个滴加高位槽，节约设备投入；引发剂叔丁基过氧化氢的使用，大大降低了合成反应温度，缩短了反应时间，提高了丙烯醇的转化率。以亚硫酸铵为反应原料，较亚硫酸氢铵稳定，运输方便，价格低廉，降低生产成本，通过氢氧化钙碱化及硫酸酸化后得到固体硫酸钙及高纯度的3-羟基丙磺酸，此过程不需要溶剂，全部在水相中完成，节省了溶剂萃取，脱溶浓缩，以及溶剂回收处理的步骤，此步骤简单易操作，安全风险低，极易适合大规模工业生产，其工艺简单、无废弃物产生、收率能达到95%以上。

[0030] 对于本领域技术人员而言，显然本发明不限于上述示范性实施例的细节，而且在不背离本发明的精神或基本特征的情况下，能够以其他的具体形式实现本发明。因此，无论从哪一点来看，均应将实施例看作是示范性的，而且是非限制性的，本发明的范围由所附权利要求而不是上述说明限定，因此旨在将落在权利要求的等同要件的含义和范围内的所有变化囊括在本发明内。

[0031] 此外，应当理解，虽然本说明书按照实施方式加以描述，但并非每个实施方式仅包含一个独立的技术方案，说明书的这种叙述方式仅仅是为清楚起见，本领域技术人员应当将说明书作为一个整体，各实施例中的技术方案也可以经适当组合，形成本领域技术人员可以理解的其他实施方式。