



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108147986 A

(43)申请公布日 2018.06.12

(21)申请号 201711382033.7

(22)申请日 2017.12.20

(71)申请人 蔚林新材料科技股份有限公司

地址 457000 河南省濮阳市化工产业集聚区

(72)发明人 张振飞 倪京华 徐治松 郭同新
马胜峰 王志强 宋风朝 王飞
李宏喜

(74)专利代理机构 北京超凡志成知识产权代理
事务所(普通合伙) 11371

代理人 李进

(51)Int.Cl.

C07C 333/32(2006.01)

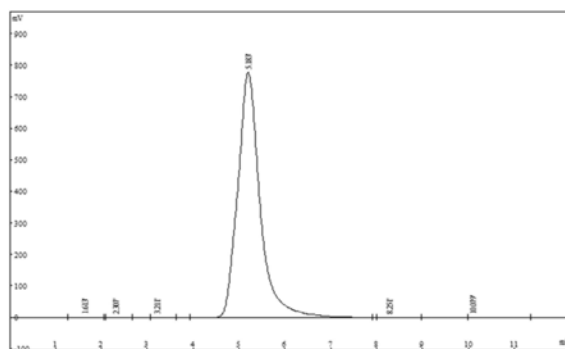
权利要求书1页 说明书8页 附图6页

(54)发明名称

二硫化四乙基秋兰姆的制备方法

(57)摘要

本发明涉及橡胶助剂领域,具体而言,提供了一种二硫化四乙基秋兰姆的制备方法,反应原料二乙胺、二硫化碳和双氧水在双金属催化剂的作用下进行反应,得到所述二硫化四乙基秋兰姆。上述方法利用双金属催化剂可以促进反应高效、持续的进行,提高原料的转化率,使缩合反应和氧化反应更易进行,从而提升产品的收率。该方法工艺操作简单方便,可以大幅度的提高产品的收率,降低生产成本,制备的过程中没有“三废”排放,母液实现重复利用,对环境没有污染,同时制备的产品质量稳定,纯度高,成分均匀,该方法可以大规模的应用于生产实践中。



| 序号 | 保留时间 | 名称 | 浓度 | 峰面积 |
|----|--------|----|----------|----------|
| 1 | 1.613 | | 0.1373 | 35948 |
| 2 | 2.307 | | 0.01533 | 4014 |
| 3 | 3.211 | | 0.003036 | 1031 |
| 4 | 5.183 | | 99.79 | 26134058 |
| 5 | 8.251 | | 0.03822 | 10009 |
| 6 | 10.079 | | 0.0144 | 3772 |
| 总计 | | | 100 | 26188832 |

1. 一种二硫化四乙基秋兰姆的制备方法,其特征在于,反应原料二乙胺、二硫化碳和双氧水在双金属催化剂的作用下进行反应,得到所述二硫化四乙基秋兰姆。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述双金属催化剂包括Pd-Co-Al₂O₃、Pd-Mn-Al₂O₃或Pd-Ni-Al₂O₃中的任一种或至少两种的组合。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述双金属催化剂质量为二乙胺质量的0.2%-0.5%。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述二乙胺、二硫化碳和双氧水的质量比为1:(1.04-1.25):(0.84-1.20);

所述双氧水的质量分数为25%-29%。

5. 根据权利要求1-4任一项所述的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤a):采用滴加的方法将二硫化碳加入到含有双金属催化剂和二乙胺的溶液中使二硫化碳和二乙胺发生反应,得到第一溶液;

步骤b):在所得第一溶液中滴加双氧水进行反应,反应结束后得到所述二硫化四乙基秋兰姆。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述步骤a)中,反应温度为15-25℃,二硫化碳滴加时间为1.0-1.5h,滴加结束后继续反应0.5-1.0h;

优选地,含有双金属催化剂和二乙胺的溶液中,溶剂和二乙胺之间的质量比为(5.0-7.0):1。

7. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述步骤b)中,先将双氧水与有机溶剂混合得到第二溶液,再将第二溶液滴加到第一溶液中进行反应;

优选地,所述有机溶剂为低碳醇,包括甲醇、乙醇、异丙醇或正丁醇;

优选地,反应温度为25-30℃,滴加时间为2.0-3.0h,滴加结束后继续反应0.5-1.0h。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述有机溶剂和双氧水的质量比为(2.0-3.0):1。

9. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述步骤b)中,滴加双氧水反应结束后,依次经过滤、水洗和干燥,得到所述二硫化四乙基秋兰姆。

10. 根据权利要求9所述的制备方法,其特征在于,过滤后所得母液重复利用或回收处理;

优选地,过滤后所得50-70%的母液重复利用;

优选地,过滤后所得30-50%的母液回收处理得到有机溶剂;

优选地,采用常压蒸馏回收的方法进行回收处理;

优选地,回收所得有机溶剂用于和双氧水复配制备第二溶液。

二硫化四乙基秋兰姆的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及橡胶助剂领域,具体而言,涉及二硫化四乙基秋兰姆的制备方法。

背景技术

[0002] 我国橡胶产业步入快行道,合成橡胶工业已形成相对完备的产业体系,合成橡胶产业将进入更快的发展时期,进而橡胶硫化促进剂用量也急剧增大。

[0003] 硫化促进剂,可简称促进剂,在橡胶硫化时用来加快硫化速度,缩短硫化时间,降低硫化温度,减少硫化剂用量,同时还可以改善硫化胶的物理机械性能。二硫化四乙基秋兰姆(TETD)是用作天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、丁基橡胶、顺丁橡胶及胶乳的超促进剂和硫化剂。

[0004] 二硫化四乙基秋兰姆有效硫含量是其质量的11%,是噻唑类促进剂优良的第二促进剂,对酸类、胍类促进剂也催化作用,在胶料中易分散、无污染、不变色,还可作用杀菌剂、杀虫剂、医药中间体等,通常用于制造电缆、胶布、胶鞋、内胎和艳色制品等。

[0005] 二硫化四乙基秋兰姆的合成技术,目前大部分都采取二步法:先缩合,再氧化。先以二乙胺、氢氧化钠和二硫化碳在30-40℃条件下缩合,生成二乙基二硫代胺基甲酸钠;然后过滤碳渣,母液经氯气或亚硝酸和空气进行氧化,生成二硫化四乙基秋兰姆,经冷却,过滤,干燥,粉碎制备得到成品,收率仅86%。这种生产工艺比较成熟,但存在着三废严重,产品消耗定额较高,体力劳动强度大,操作环境差等缺点;另外,氧气氧化合成工艺也是目前研究的热点,该工艺在耐压容器中加入一定的二乙胺、催化剂乙酸锰或EDTA金属络合物,再加入甲醇和二硫化碳组成的混合溶液,在强力搅拌下通入氧气达到设定压力,约1~3h反应完全,收率为92~95%。这种工艺在生产中由于反应是在带压状态下进行,反应釜内的反应物为气态物质,极易发生爆炸,因而在生产过程中存在极大的安全隐患,同时生产过程能耗高。

[0006] 所以,研究开发一种工艺简单、低毒易回收或可以全部套用溶剂和工艺、产品收率高、熔点高的二硫化四乙基秋兰姆制备方法是有重大意义的。

[0007] 有鉴于此,特提出本发明。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于提供一种二硫化四乙基秋兰姆的制备方法,以缓解现有技术中生产二硫化四乙基秋兰姆时工艺繁琐,能耗大,三废高,环境污染严重和收率低的技术问题。

[0009] 为了实现本发明的上述目的,特采用以下技术方案:

[0010] 本发明提供了一种二硫化四乙基秋兰姆的制备方法,反应原料二乙胺、二硫化碳和双氧水在双金属催化剂的作用下进行反应,得到所述二硫化四乙基秋兰姆。

[0011] 进一步地,所述双金属催化剂包括Pd-Co-Al₂O₃、Pd-Mn-Al₂O₃或Pd-Ni-Al₂O₃中的一种或至少两种的组合。

- [0012] 进一步地,所述双金属催化剂质量为二乙胺质量的0.2%-0.5%。
- [0013] 进一步地,所述二乙胺、二硫化碳和双氧水的质量比为1:(1.04-1.25):(0.84-1.20);
- [0014] 所述双氧水的质量分数为25%-29%。
- [0015] 进一步地,所述制备方法包括以下步骤:
- [0016] 步骤a):采用滴加的方法将二硫化碳加入到含有双金属催化剂和二乙胺的溶液中使二硫化碳和二乙胺发生反应,得到第一溶液;
- [0017] 步骤b):在所得第一溶液中滴加双氧水进行反应,反应结束后得到所述二硫化四乙基秋兰姆。
- [0018] 进一步地,所述步骤a)中,反应温度为15-25℃,二硫化碳滴加时间为1.0-1.5h,滴加结束后继续反应0.5-1.0h;
- [0019] 优选地,含有双金属催化剂和二乙胺的溶液中,溶剂和二乙胺之间的质量比为(5.0-7.0):1。
- [0020] 进一步地,所述步骤b)中,先将双氧水与有机溶剂混合得到第二溶液,再将第二溶液滴加到第一溶液中进行反应;
- [0021] 优选地,所述有机溶剂为低碳醇,包括甲醇、乙醇、异丙醇或正丁醇;
- [0022] 优选地,反应温度为25-30℃,滴加时间为2.0-3.0h,滴加结束后继续反应0.5-1.0h。
- [0023] 进一步地,所述有机溶剂和双氧水的质量比为(2.0-3.0):1。
- [0024] 进一步地,所述步骤b)中,滴加双氧水反应结束后,依次经过滤、水洗和干燥,得到所述二硫化四乙基秋兰姆。
- [0025] 进一步地,过滤后所得母液重复利用或回收处理;
- [0026] 优选地,过滤后所得50-70%的母液重复利用;
- [0027] 优选地,过滤后所得30-50%的母液回收处理得到有机溶剂;
- [0028] 优选地,采用常压蒸馏回收的方法进行回收处理;
- [0029] 优选地,回收所得有机溶剂用于和双氧水复配制备第二溶液。
- [0030] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:
- [0031] 本发明提供了一种二硫化四乙基秋兰姆的制备方法,反应原料二乙胺、二硫化碳和双氧水在双金属催化剂的作用下进行反应,得到所述二硫化四乙基秋兰姆。上述方法利用双金属催化剂可以促进反应高效、持续地进行,提高原料的转化率,使缩合反应和氧化反应更易进行,从而提升产品的收率。该方法工艺操作简单方便,可以大幅度的提高产品的收率,降低生产成本,制备的过程中没有“三废”排放,母液实现重复利用,对环境没有污染,同时制备的产品质量稳定,纯度高,成分均匀,该方法可以大规模的应用于生产实践中。

附图说明

- [0032] 图1为实施例6中二硫化四乙基秋兰姆的高效液相色谱图;
- [0033] 图2为实施例7中二硫化四乙基秋兰姆的高效液相色谱图;
- [0034] 图3为实施例8中二硫化四乙基秋兰姆的高效液相色谱图;
- [0035] 图4为实施例9中二硫化四乙基秋兰姆的高效液相色谱图;

[0036] 图5为实施例10中二硫化四乙基秋兰姆的高效液相色谱图；

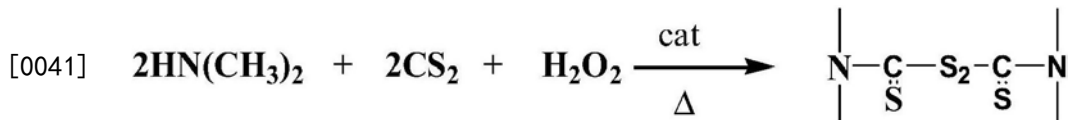
[0037] 图6为实施例6中二硫化四乙基秋兰姆的核磁图谱结果图。

具体实施方式

[0038] 下面将结合实施例对本发明的实施方案进行详细描述,但是本领域技术人员将会理解,下列实施例仅用于说明本发明,而不应视为限制本发明的范围。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。

[0039] 本发明提供了一种二硫化四乙基秋兰姆的制备方法,反应原料二乙胺、二硫化碳和双氧水在双金属催化剂的作用下进行反应,得到所述二硫化四乙基秋兰姆。

[0040] 本发明制备二硫化四乙基秋兰姆(TETD)的化学反应式:



[0042] 二乙胺为无色液体,具有强碱性、腐蚀性,易挥发,易燃等特性;沸点55℃,相对密度(水=1)0.71,与水或乙醇能任意混合;外观与性状:无色液体,有氨臭。

[0043] 二硫化碳为无色或淡黄色透明液体,纯品有乙醚味,易挥发;熔点:-111.9℃,密度1.26g/cm³,相对蒸气密度(空气=1)2.64,沸点46.2℃;不溶于水,溶于乙醇、乙醚等大多数有机溶剂,可溶解硫单质。二硫化碳用于制造人造丝、杀虫剂、促进剂等,也用作溶剂。

[0044] 过氧化氢(化学式:H₂O₂),纯过氧化氢是淡蓝色的黏稠液体,可任意比例与水混溶,是一种强氧化剂,水溶液俗称双氧水,为无色透明液体。

[0045] 上述方法利用双金属催化剂可以促进反应高效、持续的进行,提高原料的转化率,使缩合反应和氧化反应更易进行,从而提升产品的收率。该方法工艺操作简单方便,可以大幅度的提高产品的收率,降低生产成本,制备的过程中没有“三废”排放,母液实现重复利用,对环境没有污染,同时制备的产品质量稳定,纯度高,成分均匀,该方法可以大规模的应用于生产实践中。

[0046] 在本发明的一个实施方式中,双金属催化剂包括Pd-Co-Al₂O₃、Pd-Mn-Al₂O₃或Pd-Ni-Al₂O₃中的任一种或至少两种的组合。反应液的粘稠度很高,原料的混合和接触会出现不充分的情况,双金属催化剂的添加,可以极大的提高反应效率,加快反应速率,使反应更加充分。通过优选双金属催化剂可以进一步提高反应速率和产品的收率。

[0047] 在本发明的一个实施方式中,双金属催化剂质量为二乙胺质量的0.2%-0.5%。适量的催化剂可以保证反应的顺利、高效进行,催化剂过少降低反应效率,催化剂过多会影响二硫化四乙基秋兰姆的纯度。双金属催化剂用量典型但非限制性的为二乙胺质量的0.2%、0.3%、0.4%或0.5%。

[0048] 在本发明的一个实施方式中,二乙胺、二硫化碳和双氧水的质量比为1:(1.04-1.25):(0.84-1.20);所述双氧水的质量分数为25%-29%。双氧水中过氧化氢质量分数典型但非限制性的为25%、26%、27.5%或29%;二乙胺、二硫化碳和双氧水的质量比典型但非限制性的为1:1.04:0.84、1:1.04:0.94、1:1.04:1.04、1:1.04:1.20、1:1.10:0.84、1:1.10:0.94、1:1.10:1.04、1:1.10:1.20、1:1.18:0.84、1:1.18:0.94、1:1.18:1.04、1:1.18:1.20、1:1.25:0.84、1:1.25:0.94、1:1.25:1.04或1:1.25:1.20;。

[0049] 在本发明的一个实施方式中,制备方法包括以下步骤:

[0050] 步骤a):采用滴加的方法将二硫化碳加入到含有双金属催化剂和二乙胺的溶液中使二硫化碳和二乙胺发生反应,得到第一溶液;

[0051] 步骤b):在所得第一溶液中滴加双氧水进行反应,反应结束后得到所述二硫化四乙基秋兰姆。

[0052] 二硫化碳和双氧水的滴加分开操作,可以促使反应进行的更加充分,操作过程中更好地控温,进一步地提高反应效率,提高产品转化率。

[0053] 在本发明的一个实施方式中,步骤a)中,反应温度为15-25℃,二硫化碳滴加时间为1.0-1.5h,滴加结束后继续反应0.5-1.0h;

[0054] 反应温度典型但非限制性的为15℃、18℃、20℃、22℃或25℃;滴加时间典型但非限制性的为1.0h、1.1h、1.2h、1.3h、1.4h或1.5h;滴加结束后继续反应时间典型但非限制性的为0.5h、0.6h、0.7h、0.8h、0.9h或1.0h。

[0055] 优选地,含有双金属催化剂和二乙胺的溶液中,溶剂和二乙胺之间的质量比为(5.0-7.0):1。

[0056] 含有双金属催化剂和二乙胺的溶液中溶剂包括但不限于低碳醇,包括甲醇、乙醇、异丙醇或正丁醇。溶剂与二乙胺的质量比典型但非限制性的为5.0:1、5.5:1、6.0:1、6.5:1或7.0:1。

[0057] 在本发明的一个实施方式中,步骤b)中,先将双氧水与有机溶剂混合得到第二溶液,再将第二溶液滴加到第一溶液中进行反应;

[0058] 优选地,所述有机溶剂为低碳醇,包括甲醇、乙醇、异丙醇或正丁醇;

[0059] 双氧水遇热和光易分解,将双氧水与有机溶剂预先混合可以提高双氧水的稳定性,滴加到第一溶液中时可以更好地与第一溶液混合,加快反应的进行,减少双氧水的损耗。有机溶剂包括但不限于低碳醇,包括甲醇、乙醇、异丙醇或正丁醇。

[0060] 优选地,反应温度为25-30℃,滴加时间为2.0-3.0h,滴加结束后继续反应0.5-1.0h。

[0061] 反应温度典型但非限制性的为25℃、26℃、27℃、28℃、29℃或30℃;滴加时间典型但非限制性的为2.0h、2.1h、2.2h、2.3h、2.4h、2.5h、2.6h、2.7h、2.8h、2.9h或3.0h;滴加结束后继续反应时间典型但非限制性的为0.5h、0.6h、0.7h、0.8h、0.9h或1.0h。

[0062] 在本发明的一个实施方式中,有机溶剂和双氧水的质量比为(2.0-3.0):1。有机溶剂和双氧水的质量比典型但非限制性的为2.0:1、2.3:1、2.6:1、2.8:1或3.0:1。

[0063] 在本发明的一个实施方式中,步骤b)中,滴加双氧水反应结束后,依次经过滤、水洗和干燥,得到所述二硫化四乙基秋兰姆。

[0064] 反应结束后,过滤除去反应液,得到的二硫化四乙基秋兰姆进行水洗除去反应液,再对水洗过的二硫化四乙基秋兰姆进行干燥处理,烘干或晾干得到成品的二硫化四乙基秋兰姆。

[0065] 在本发明的一个实施方式中,过滤后所得母液重复利用或回收处理;过滤后母液可以直接用于下一次的溶剂,制备含有双金属催化剂和二乙胺的溶液进行二硫化四乙基秋兰姆的生产;过滤后母液也可以除去水分用于混合双氧水,母液可以重复利用。

[0066] 优选地,过滤后所得50-70%的母液重复利用;

- [0067] 优选地,过滤后所得30-50%的母液回收处理得到有机溶剂;
- [0068] 优选地,采用常压蒸馏回收的方法进行回收处理;
- [0069] 优选地,回收所得有机溶剂用于和双氧水复配制备第二溶液。
- [0070] 为了有助于进一步理解本发明,现结合优选实施例对本发明的技术方案进行详细说明。

[0071] 实施例1

[0072] 本实施例是一种二硫化四乙基秋兰姆的制备方法,包括以下步骤:

[0073] 在常压条件下,将270g正丁醇和0.09g Pd-Mn-Al₂O₃加入1000ml四口瓶中进行搅拌混合,然后加入60g二乙胺,控制温度12℃,开始滴加60g二硫化碳,滴加过程中温度控制为12℃,滴加时间为40min;滴加结束后,控制温度为12℃反应20min;升温至22℃,开始滴加48g双氧水,控制滴加速度使反应温度为22℃,滴加时间为1.5h;然后保温反应20min;保温结束后,开始过滤、水洗、烘干和包装即得。

[0074] 实施例2

[0075] 本实施例是一种二硫化四乙基秋兰姆的制备方法,包括以下步骤:

[0076] 在常压条件下,将480g正丁醇和0.36g Pd-Mn-Al₂O₃加入1000ml四口瓶中进行搅拌混合,然后加入60g二乙胺,控制温度28℃,开始滴加78g二硫化碳,滴加过程中温度控制为28℃,滴加时间为40min;滴加结束后,控制温度为28℃反应20min;升温至35℃,开始滴加75g双氧水,控制滴加速度使反应温度为35℃,滴加时间为1.5h;然后保温反应20min;保温结束后,开始过滤、水洗、烘干和包装即得。

[0077] 实施例3

[0078] 本实施例是一种二硫化四乙基秋兰姆的制备方法,包括以下步骤:

[0079] 在常压条件下,将300g正丁醇和0.12g Pd-Mn-Al₂O₃加入1000ml四口瓶中进行搅拌混合,然后加入60g二乙胺,控制温度15℃,开始滴加62.4g二硫化碳,滴加过程中温度控制为15℃,滴加时间为1.0h;滴加结束后,控制温度为15℃反应0.5h;升温至25℃,开始滴加50.4g双氧水,控制滴加速度使反应温度为25℃,滴加时间为2.0h;然后保温反应0.5h;保温结束后,开始过滤、水洗、烘干和包装即得。

[0080] 实施例4

[0081] 本实施例是一种二硫化四乙基秋兰姆的制备方法,包括以下步骤:

[0082] 在常压条件下,将300g正丁醇和0.12g Pd-Mn-Al₂O₃加入1000ml四口瓶中进行搅拌混合,然后加入60g二乙胺,控制温度15℃,开始滴加62.4g二硫化碳,滴加过程中温度控制为15℃,滴加时间为1.0h;滴加结束后,控制温度为15℃反应0.5h;升温至25℃,开始滴加50.4g双氧水和100.8g正丁醇的混合溶液,控制滴加速度使反应温度为25℃,滴加时间为2.0h;然后保温反应0.5h;保温结束后,开始过滤、水洗、烘干和包装即得。

[0083] 实施例5

[0084] 本实施例是一种二硫化四乙基秋兰姆的制备方法,包括以下步骤:

[0085] 在常压条件下,将300g甲醇和0.21gPd-Ni-Al₂O₃加入1000ml四口瓶中进行搅拌混合,然后加入42.86g二乙胺,控制温度25℃,开始滴加53.58g二硫化碳,滴加过程中温度控制为25℃,滴加时间为1.5h;滴加结束后,控制温度为25℃反应1.0h;升温至30℃,开始滴加51.43g双氧水和154.30g甲醇的混合溶液,控制滴加速度使反应温度为30℃、滴加时间为

3.0h;然后保温反应1.0h;保温结束后,开始过滤、水洗、烘干、包装即得。

[0086] 实施例6

[0087] 本实施例是一种二硫化四乙基秋兰姆的制备方法,包括以下步骤:

[0088] 在常压条件下,将300g乙醇和0.12gPd-Mn-Al₂O₃加入1000ml四口瓶中进行搅拌混合,然后加入60g二乙胺,控制温度18℃,开始滴加62.46g二硫化碳,滴加过程中温度控制为18℃,滴加时间为1.0h;滴加结束后,控制温度为18℃反应1.0h;升温至26℃,开始滴加50.73g双氧水和101.46g乙醇的混合溶液,控制滴加速度使反应温度为26℃、滴加时间为2.5h;然后保温反应0.5h;保温结束后,开始过滤、水洗、烘干、包装即得。本产品二硫化四乙基秋兰姆的高效液相色谱图如图1所示,二硫化四乙基秋兰姆的核磁图谱结果如图6所示。

[0089] 实施例7

[0090] 本实施例是一种二硫化四乙基秋兰姆的制备方法,包括以下步骤:

[0091] 在常压条件下,将300g乙醇和0.12gPd-Mn-Al₂O₃加入1000ml四口瓶中进行搅拌混合,然后加入50g二乙胺,控制温度18℃,开始滴加62.46g二硫化碳,滴加过程中温度控制为18℃,滴加时间为1.0h;滴加结束后,控制温度为18℃反应1.0h;升温至26℃,开始滴加50.73g双氧水和101.46g乙醇的混合溶液,控制滴加速度使反应温度为26℃、滴加时间为2.5h;然后保温反应0.5h;保温结束后,开始过滤、水洗、烘干、包装即得。本产品二硫化四乙基秋兰姆的高效液相色谱图如图2所示。

[0092] 实施例8

[0093] 本实施例是一种二硫化四乙基秋兰姆的制备方法,包括以下步骤:

[0094] 在常压条件下,将250g异丙醇和0.1gPd-Co-Al₂O₃加入1000ml四口瓶中进行搅拌混合,然后加入35.71g二乙胺,控制温度20℃,开始滴加37.17g二硫化碳,滴加过程中温度控制为20℃,滴加时间为1.3h;滴加结束后,控制温度为20℃反应0.5h;升温至28℃,开始滴加36.23g双氧水和108.69g异丙醇的混合溶液,控制滴加速度使反应温度为28℃、滴加时间为3.0h;然后保温反应0.5h;保温结束后,开始过滤、水洗、烘干、包装即得。本产品二硫化四乙基秋兰姆的高效液相色谱图如图3所示。

[0095] 实施例9

[0096] 本实施例是一种二硫化四乙基秋兰姆的制备方法,包括以下步骤:

[0097] 在常压条件下,将250g异丙醇和0.1gPd-Co-Al₂O₃加入1000ml四口瓶中进行搅拌混合,然后加入35.71g二乙胺,控制温度20℃,开始滴加37.17g二硫化碳,滴加过程中温度控制为20℃,滴加时间为1.3h;滴加结束后,控制温度为20℃反应0.5h;升温至28℃,开始滴加42.27g双氧水和126.81g异丙醇的混合溶液,控制滴加速度使反应温度为30℃、滴加时间为3.0h;然后保温反应0.5h;保温结束后,开始过滤、水洗、烘干、包装即得。本产品二硫化四乙基秋兰姆的高效液相色谱图如图4所示。

[0098] 实施例10

[0099] 本实施例是一种二硫化四乙基秋兰姆的制备方法,包括以下步骤:

[0100] 在常压条件下,将260g甲醇和0.17gPd-Ni-Al₂O₃加入1000ml四口瓶中进行搅拌混合,然后加入43.33g二乙胺,控制温度22℃,开始滴加45.11g二硫化碳,滴加过程中温度控制为22℃,滴加时间为1.0h;滴加结束后,控制温度为22℃反应1.0h;升温至28℃,开始滴加43.96g双氧水和109.90g甲醇的混合溶液,控制滴加速度使反应温度为28℃、滴加时间为

2.5h;然后保温反应0.7h;保温结束后,开始过滤、水洗、烘干、包装即得。本产品二硫化四乙基秋兰姆的高效液相色谱图如图5所示。

[0101] 对比例1

[0102] 一种二硫化四乙基秋兰姆的制取工艺,制备步骤:在反应器中投入115g的异丙醇(150ml),在室温下将40.5g的二乙胺投入反应器,开动搅拌器搅拌5min;把39g二硫化碳用液压压入高位槽,开始搅拌,把二硫化碳先缓缓滴入反应器中,此时升温较快,控制滴入速度,开冷却水,但最后的液封水不能放入;用泵把40g双氧水打到高位槽,稍二硫化碳后再缓缓滴入双氧水,一定要把二硫化碳滴完后,双氧水才滴完;双氧水滴完后,搅拌30min,静置10min,把物料放到抽滤桶过滤,TETD淡黄色粒状物用少量水洗,真空抽干,放在烘房50℃烘干,烘干50h后,即制得二硫化四乙基秋兰姆,测水分、熔点和灰分。

[0103] 对比例2

[0104] 本对比例是一种二硫化四乙基秋兰姆的制备方法,该对比例与实施例8相比不同之处在于,该对比例中的催化剂使用的是Co-Al₂O₃,其余原料和制备工艺参数均与实施例8相同。

[0105] 对比例3

[0106] 本对比例是一种二硫化四乙基秋兰姆的制备方法,该对比例与实施例9相比不同之处在于,该对比例中的催化剂使用的是Pd-Al₂O₃,其余原料和制备工艺参数均与实施例9相同。

[0107] 对比例4

[0108] 本对比例是一种二硫化四乙基秋兰姆的制备方法,该对比例与实施例10相比不同之处在于,该对比例中的催化剂使用的是Mn-Al₂O₃,其余原料和制备工艺参数均与实施例10相同。

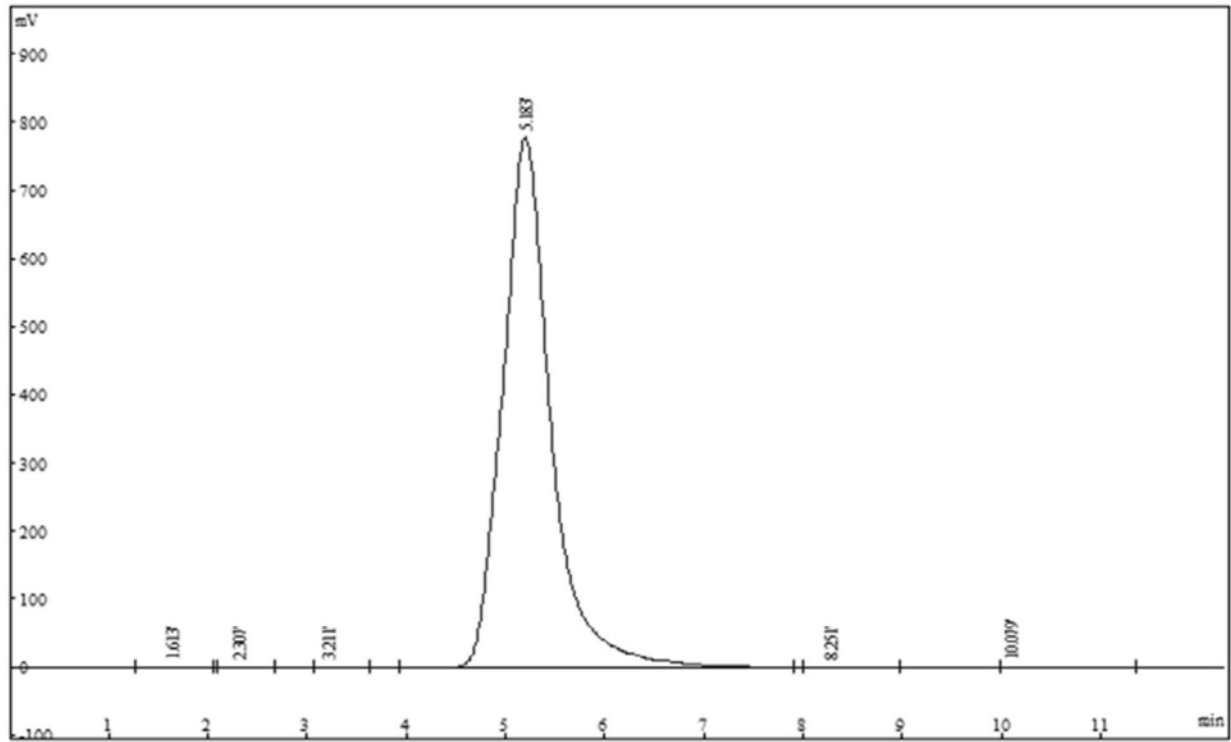
[0109] 试验例

[0110] 按照实施例1-10和对比例1-4所述的制备方法制备二硫化四乙基秋兰姆,计算产品的收率,测试初熔点和二硫化四乙基秋兰姆纯度。

| | 收率 (%) | 初熔点 (°C) | 纯度 (%) |
|--------------|--------|----------|--------|
| 实施例 1 | 95.0 | 69.5 | 99.53 |
| 实施例 2 | 95.1 | 69.7 | 99.56 |
| 实施例 3 | 95.6 | 69.3 | 99.64 |
| 实施例 4 | 96.4 | 69.4 | 99.75 |
| 实施例 5 | 95.5 | 69.9 | 99.62 |
| 实施例 6 | 95.6 | 69.2 | 99.79 |
| [0111] 实施例 7 | 96.2 | 69.8 | 99.95 |
| 实施例 8 | 96.3 | 70.2 | 99.97 |
| 实施例 9 | 96.8 | 69.7 | 99.63 |
| 实施例 10 | 96.8 | 69.6 | 99.83 |
| 对比例 1 | 86 | 68.0 | 97.5 |
| 对比例 2 | 85.6 | 68.5 | 97.4 |
| 对比例 3 | 86.2 | 67.9 | 97.8 |
| [0112] 对比例 4 | 85.7 | 68.3 | 95.2 |

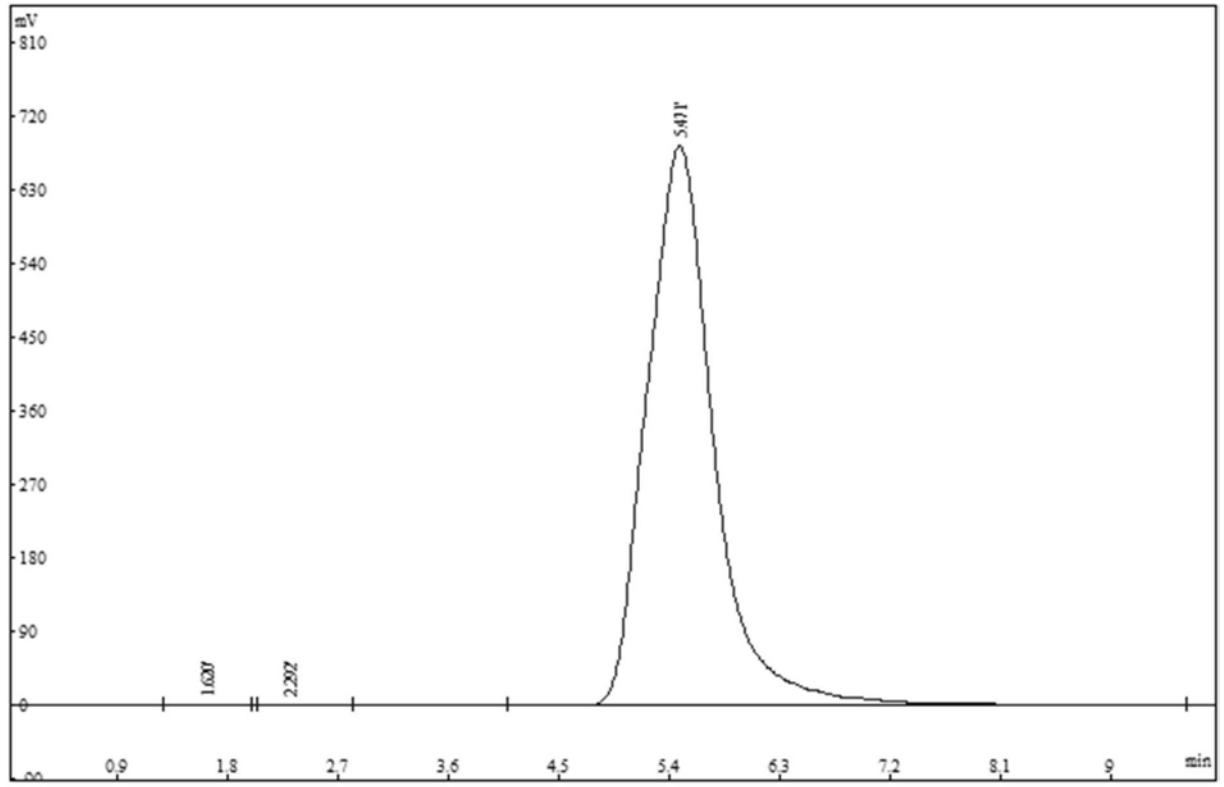
[0113] 由上述实施例1-10可以看出,本发明提供的制备方法,目标产物外观为白色晶体,收率在95.0%以上,初熔点不低于69°C,产品纯度大于99.0%。产品整体性能有了较大的提高,与对比例1-4相比,双金属催化剂的使用极大的提高了反应速率,促进反应进行得更完全。本发明提供的制备方法极大的提高了二硫化四乙基秋兰姆的收率,制备过程简单,生产完成所得滤液可以直接重复利用,极大简化了操作工艺,降低了生产成本。

[0114] 尽管已用具体实施例来说明和描述了本发明,然而应意识到,在不背离本发明的精神和范围的情况下可以作出许多其它的更改和修改。因此,这意味着在所附权利要求中包括属于本发明范围内的所有这些变化和修改。



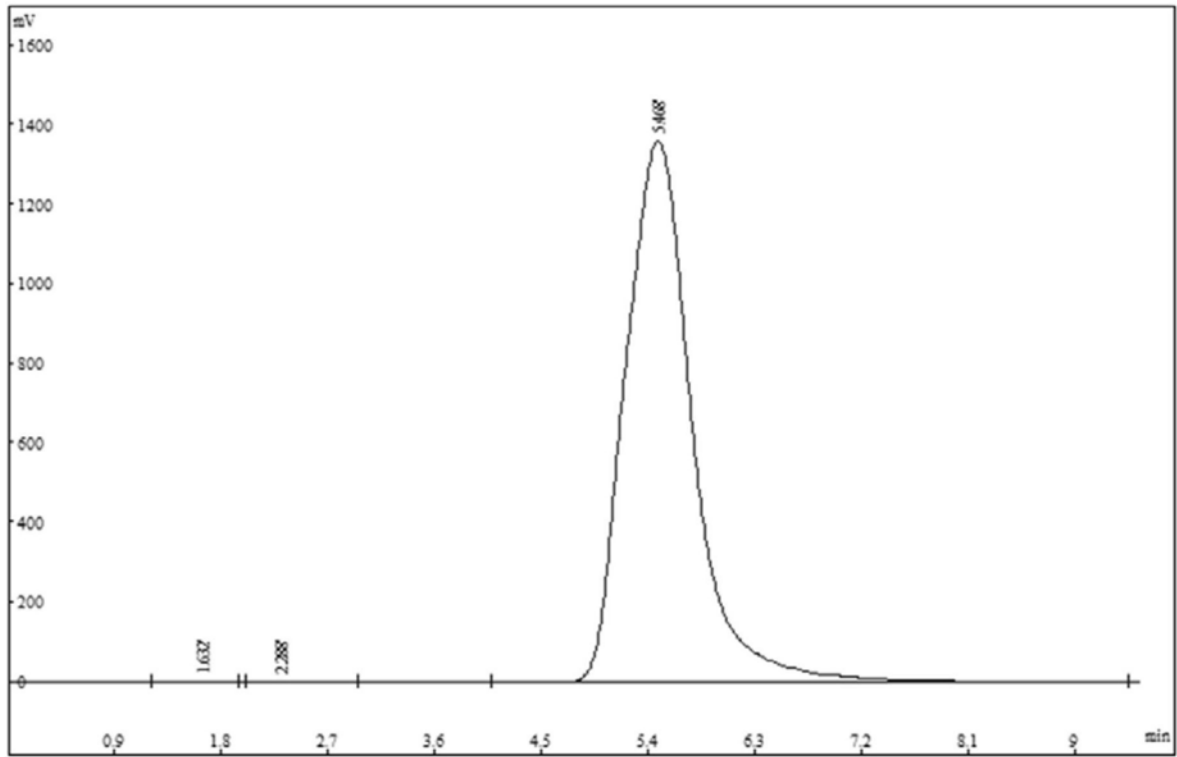
| 序号 | 保留时间 | 名称 | 浓度 | 峰面积 |
|----|--------|----|----------|----------|
| 1 | 1.613 | | 0.1373 | 35948 |
| 2 | 2.307 | | 0.01533 | 4014 |
| 3 | 3.211 | | 0.003936 | 1031 |
| 4 | 5.183 | | 99.79 | 26134058 |
| 5 | 8.251 | | 0.03822 | 10009 |
| 6 | 10.079 | | 0.0144 | 3772 |
| 总计 | | | 100 | 26188832 |

图1



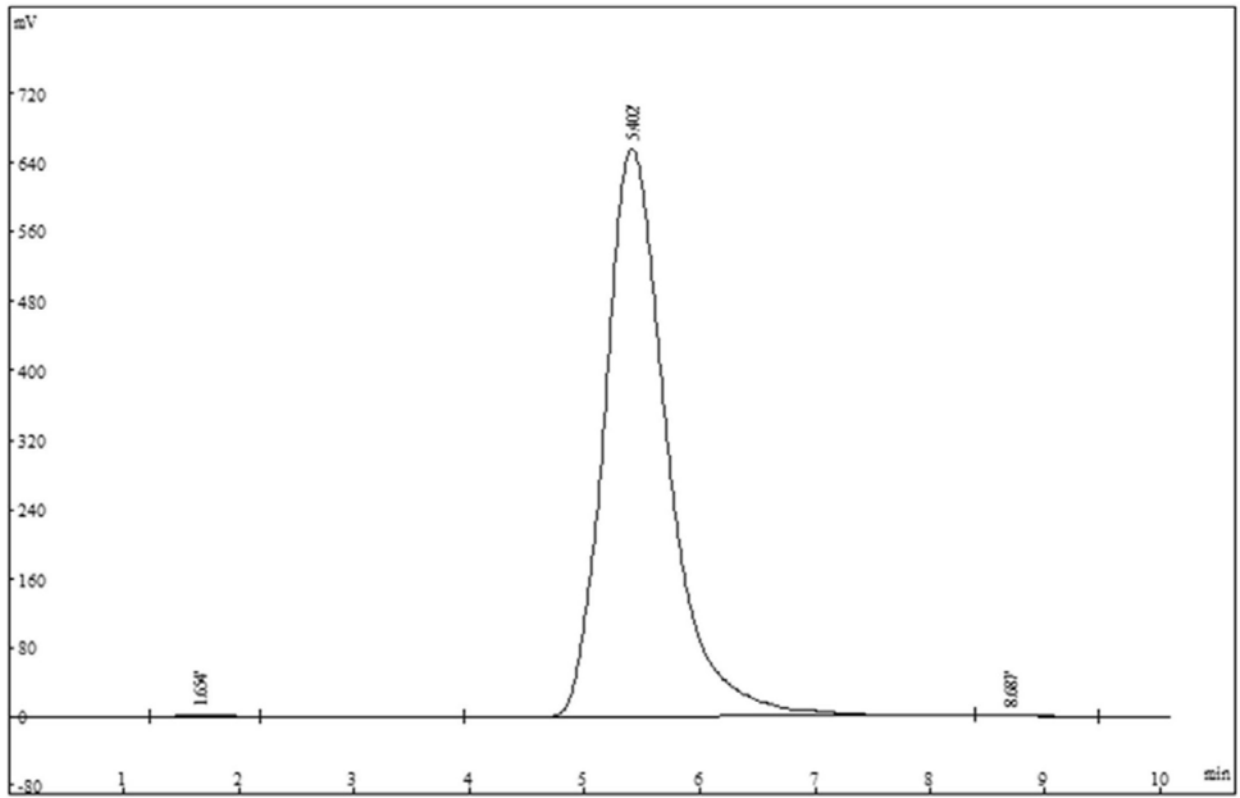
| 序号 | 保留时间 | 名称 | 浓度 | 峰面积 |
|----|-------|----|---------|----------|
| 1 | 1.620 | | 0.03341 | 8612 |
| 2 | 2.292 | | 0.01983 | 5111 |
| 3 | 5.471 | | 99.95 | 25757786 |
| 总计 | | | 100 | 25771509 |

图2



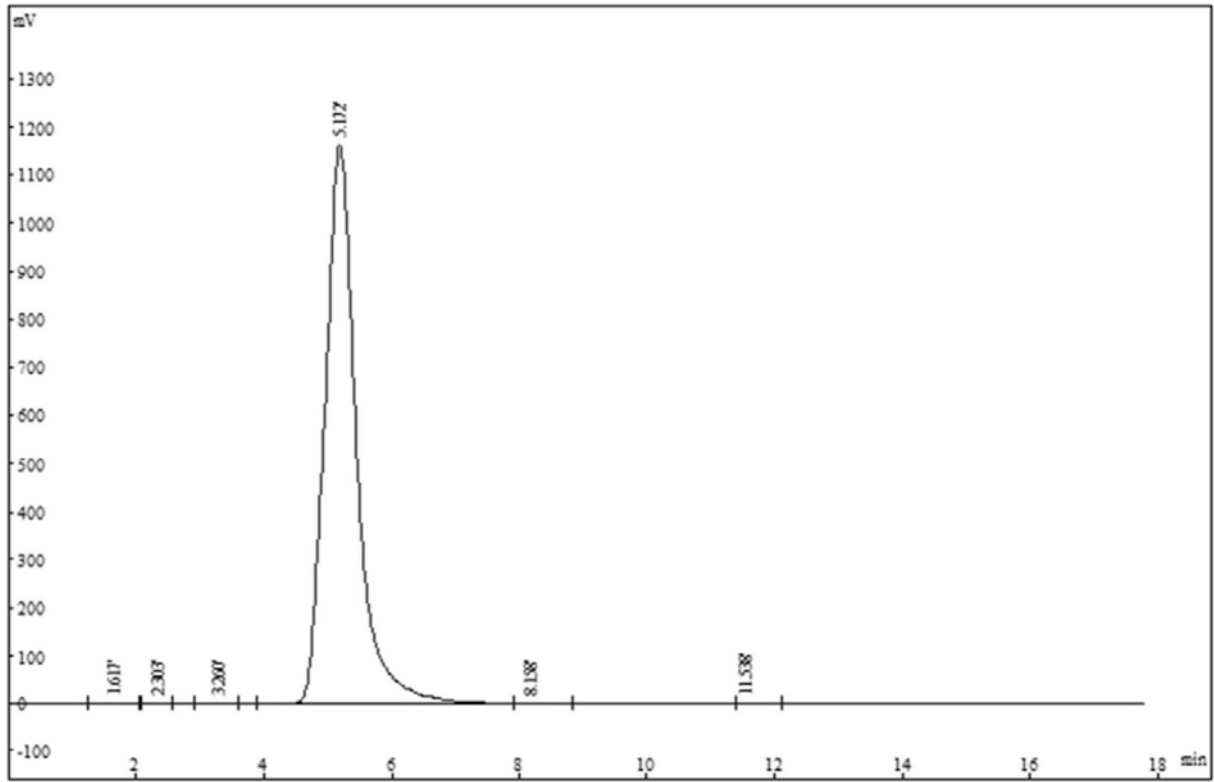
| 序号 | 保留时间 | 名称 | 浓度 | 峰面积 |
|----|-------|----|---------|----------|
| 1 | 1.632 | | 0.01377 | 7303 |
| 2 | 2.288 | | 0.01633 | 8664 |
| 3 | 5.468 | | 99.97 | 53031389 |
| 总计 | | | 100 | 53047356 |

图3



| 序号 | 保留时间 | 名称 | 浓度 | 峰面积 |
|----|-------|----|---------|----------|
| 1 | 1.654 | | 0.3203 | 79754 |
| 2 | 5.402 | | 99.63 | 24802806 |
| 3 | 8.687 | | 0.05327 | 13263 |
| 总计 | | | 100 | 24895823 |

图4



| 序号 | 保留时间 | 名称 | 浓度 | 峰面积 |
|----|--------|----|----------|----------|
| 1 | 1.617 | | 0.1177 | 46778 |
| 2 | 2.303 | | 0.01025 | 4073 |
| 3 | 3.260 | | 0.003999 | 1589 |
| 4 | 5.172 | | 99.83 | 39670675 |
| 5 | 8.158 | | 0.03397 | 13498 |
| 6 | 11.538 | | 0.003265 | 1297 |
| 总计 | | | 100 | 39737910 |

图5

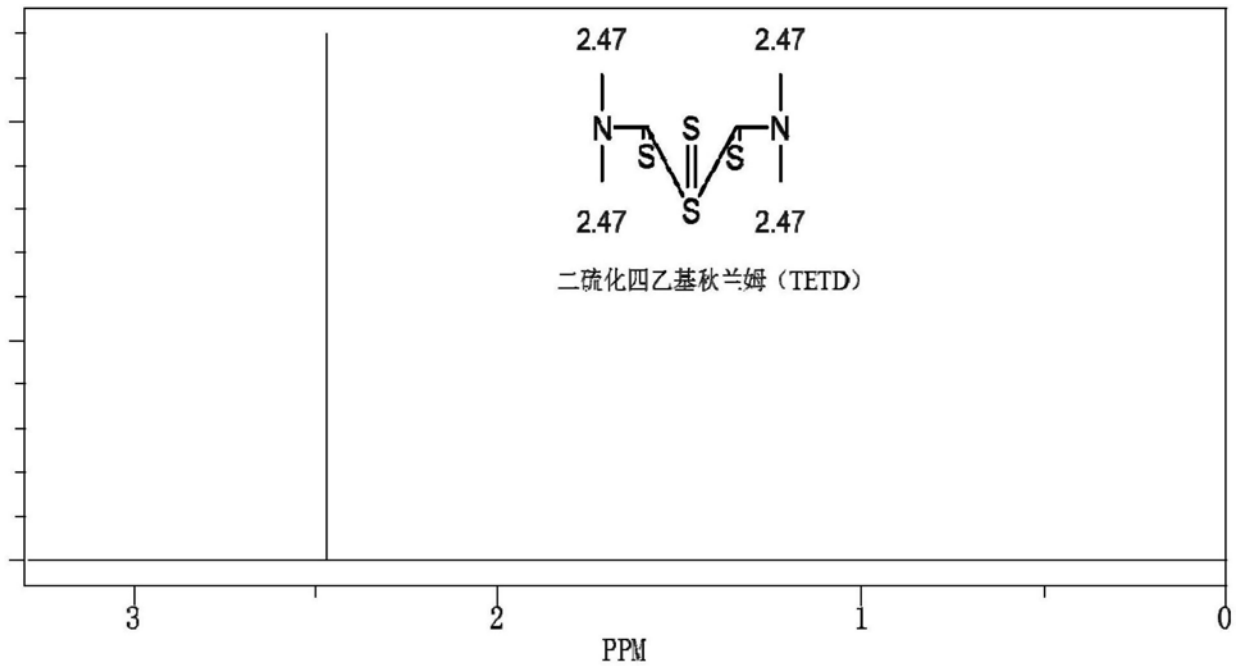


图6