

文章编号:1671-6833(2009)02-0023-04

硫脲法合成1,2-乙二硫醇的后处理工艺研究

章亚东, 邢军伟

(郑州大学 化工学院, 河南 郑州 450001)

摘要: 通过硫脲和S-烃基异硫脲盐在溶剂95%乙醇中溶解度的测定, 确定了它们在最终反应液中的含量, 减少了溶剂用量, 省去了蒸馏回收乙醇的后处理操作步骤, 使溶剂的循环利用率可达90%以上。根据 Na_2SO_4 和NaBr在水中溶解度的差异, 通过旋转蒸发从反应液水相中分离出了 Na_2SO_4 和NaBr, Na_2SO_4 的回收率可达95%以上。通过气质联用确定了油相的组成, 采用减压蒸馏得到了纯度99%以上的产品, 最终收率可达70%以上。釜液经过锌粉还原, 得到了副产物二巯基二乙基硫醚。

关键词: 1,2-乙二硫醇; 硫脲; 后处理; 回收

中图分类号: TQ 460.6+4

文献标识码: A

0 引言

1,2-乙二硫醇是有机合成及药物合成中重要的有机中间体, 广泛用于各种有机化合物和药物的合成, 可作为羰基保护试剂^[1]、生化研究、金属络合剂、食用香精^[2]等。1,2-乙二硫醇的合成方法主要有NaSH 烃化法^[3]、硫脲烃化水解法^[4]、二硫化物还原法^[5]、黄原酸酯水解法^[6]、三硫代碳酸酯单钠盐水解法^[7]等等。在这些方法中, 硫脲烃化水解法具有高收率, 低成本, 易操作等优点。

中国专利报道了一种改进的1,2-乙二硫醇的合成制备工艺^[8]。该工艺产率虽然比传统工艺有明显提高, 但仍有大量无机酸碱消耗, 废液量大, 未能解决反应后废液中含有大量无机盐的回收及油相有机副产物的组成确定及分离问题。目前国内外鲜见关于硫脲法合成1,2-乙二硫醇的后处理工艺相关的文献报道。采用硫脲烃化法合成1,2-乙二硫醇, 合成工艺结束后的处理操作是十分必要的。反应后的油水两相均含有一定量的副产物, 直接排放不仅污染环境, 而且造成副产物的浪费。合成反应液的油相中含有一定量的硫醚副产物, 通过简单的分离还原, 可以得到二巯基二乙基硫醚, 其可作为副产品销售。合成反应液的水相中含有大量的无机盐 Na_2SO_4 和NaBr, 通过

结晶分离, 可以作为副产品回收。本文研究的后处理工艺回收了副产物, 降低了成本, 保护了环境, 为硫脲烃化法合成1,2-乙二硫醇的实际生产提供了可行的操作。

1 实验仪器及原料

1.1 主要仪器

GC9800TFP 气相色谱仪(上海科创); TRACE-DSQ 气-质联用仪(美国热电公司); RD-II 熔点测定仪(天津市光学仪器厂); AB204-N 分析天平(梅特勒-托利多); 精确到0.1℃的精密温度计。

1.2 主要原料、试剂

质量分数为99%的1,2-二溴乙烷, 三门峡奥科化工有限公司提供; 体积分数为95%的乙醇(分析纯); 硫脲(工业级), 三门峡奥科化工有限公司提供; 浓硫酸(分析纯); 硫脲(分析纯)。

1.3 分析方法

气相色谱法分析水汽蒸馏后反应液油相的组成及含量; 气相色谱内标法(苯做内标物)定量分析目的产物的含量及收率; 气-质联用法确定反应液油相物质的组成。

1.4 工艺流程图

硫脲法合成1,2-乙二硫醇的工艺流程如图1所示。本工艺存在三个方面的后处理过程: S-

收稿日期: 2008-12-01; 修订日期: 2009-01-20

基金项目: 河南省科技攻关计划资助项目(0523050300)

作者简介: 章亚东(1965-), 男, 河南正阳人, 郑州大学教授, 博士, 博士生导师, 主要从事精细化工新产品新技术方面的研究, E-mail: zhangyadong@zzu.edu.cn.

烃基异硫脲盐合成液的后处理;水汽蒸馏后的水相后处理;粗产品的油相后处理。

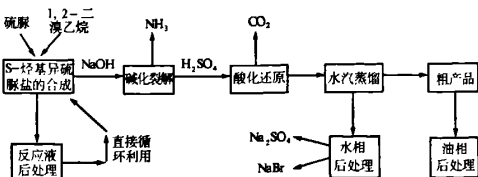


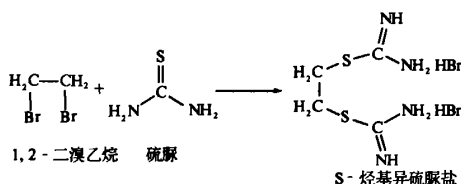
图1 硫脲法合成1,2-乙二硫醇的工艺流程图

Fig.1 Process flow chart of synthesis of 1,2-ethanedithiol with thiourea

2 合成反应及后处理过程

2.1 S-烃基异硫脲盐合成液的后处理

反应方程式如下:



取适量硫脲溶入95%乙醇中,加入装有蛇形冷凝管、温度计和电磁搅拌的三口烧瓶中;用电加热套加热至回流温度;加入所需的1,2-二溴乙烷,反应结束后,用真空泵抽滤得到中间产物,放入电热干燥箱烘干,称重,并测定其熔点。

2.2 硫脲及S-烃基异硫脲盐在95%乙醇中溶解度的测定

为了确定母液中剩余硫脲和S-烃基异硫脲盐的含量,进行了硫脲和S-烃基异硫脲盐在95%乙醇中溶解度的测定。

采用动态法(又叫合成法)^[9]测定硫脲和S-烃基异硫脲盐在95%乙醇中溶解度。采用精确到0.1℃的精密温度计测温,采用精确到0.1mg的分析天平称重。测定结果如图2所示。S-烃基异硫脲盐为自制品,熔点测定为225~226℃,与文献[4]报道相符。

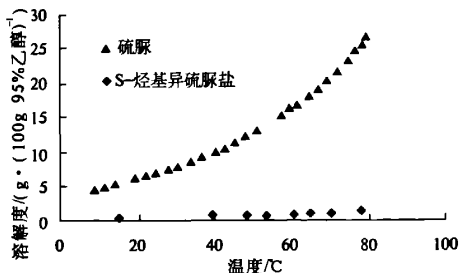


图2 硫脲和S-烃基异硫脲盐在95%乙醇中的溶解度曲线
Fig.2 Solubility curve of thiourea and S-ethylene diisothiuronium bromide in 95% ethanol

硫脲在95%乙醇中的溶解度曲线拟合方程为: $Y = 3.9424 \cdot \exp 0.0239X$, 相关系数 $R^2 = 0.9993$ 。

S-烃基异硫脲盐在95%乙醇中的溶解度曲线拟合方程为: $Y = 0.0001X^2 + 0.0021X + 0.5101$, 相关系数 $R^2 = 0.9994$ 。其中:Y为溶解度, g/(100g 95%乙醇);X为温度,℃。

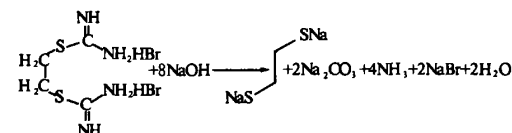
由硫脲和S-烃基异硫脲盐在95%乙醇中的溶解度曲线可知,在优化的反应条件下,未反应完的硫脲完全可以溶解在母液中而不被析出,母液中残存的S-烃基异硫脲盐含量极低,没有必要蒸馏回收溶剂后得到溶解在母液中的S-烃基异硫脲盐。

采用优化的反应条件,与文献[10]相比,减少了溶剂用量,省去了蒸馏回收乙醇的操作步骤,节省了能量,简化了操作,产物的收率可达94%以上。母液一次回收率可达90%以上,回收溶剂中含有少量未反应完的1,2-二溴乙烷、硫脲和产物S-烃基异硫脲盐,通过回收实验发现这些物质均不会对下一次反应造成影响。

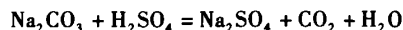
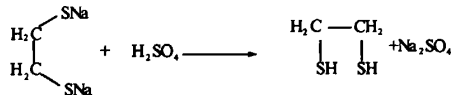
2.3 水汽蒸馏后的水相后处理

S-烃基异硫脲盐经过碱化裂解,酸化还原后可得到目的产物1,2-乙二硫醇。采用水汽蒸馏的分离方法,分离出油相粗产品。反应方程式如下:

(1) 碱化裂解



(2) 酸化还原



碱化裂解过程中有 NH_3 产生,采用水或酸性水溶液进行吸收即可。酸化还原过程中有 CO_2 气体产生,采用碱性水溶液进行吸收,或采用碱化裂解过程中吸收氨气后得到的氨水直接吸收 CO_2 气体,得到碳酸铵水溶液。

水汽蒸馏后的反应液中含有大量的无机盐,主要含有 Na_2SO_4 ,其次为 NaBr ,可能还含有少量的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。水汽蒸馏后的反应液 $\text{pH} = 3 \sim 5$,呈酸性,含有少量的有机物。

理论上得到0.1 mol的1,2-乙二硫醇需要

0.1 mol 的 S-烷基异硫脲盐,会生成 0.2 mol 的 NaBr,约合 20.6 g,根据 Na 原子守恒及反应的物料摩尔比可知,会产生 0.525 mol 的 Na_2SO_4 ,约合 74.55 g.由图 3 的 Na_2SO_4 和 NaBr 的溶解度曲线^[11]可知,通过两者溶解度的差异,可以分离出 Na_2SO_4 、NaBr.

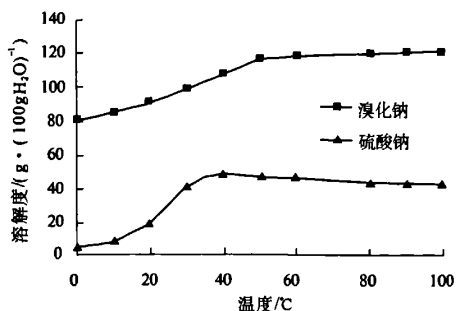


图3 Na_2SO_4 、NaBr 在水中的溶解度曲线

Fig.3 Solubility curve of Na_2SO_4 , NaBr in water

在水汽蒸馏后的反应液中加入适量的 NaOH 水溶液,调节 pH 为中性.用旋转蒸发仪在 50 ~ 60 °C 旋转蒸发此反应液,由溶解度数据分析可知,20.6 g NaBr 不被析出,需剩余大约 26 mL 的水,此时停止蒸发,冷却到 0 °C 左右,抽滤分离出 Na_2SO_4 结晶,用乙醇淋洗 3 遍,除去上面附着的有机物,干燥回收,回收率可达 95% 以上.

剩余的滤液可直接蒸干,得到纯度 90% 左右的 NaBr 固体,或加入浓硫酸酸化,可制备 HBr 水溶液.

3 粗产品分析及后处理过程

3.1 粗产品分析

水汽蒸馏出的馏出液分离出水相和油相,分别进行后处理.分离出的水相用乙醚萃取,经过减压回收乙醚,可得到 3% ~ 4% 的 1,2-乙二硫醇收率.分离出的油相进行气质联用分析,分析结果如表 1 所示.

表 1 中,1 是目的产物 1,2-乙二硫醇;2,3,4 是少量的副产物,5,6 是主要的副产物.分离出的油相采用无水硫酸钠干燥除水后,通过简单的减压蒸馏,初馏分即可得到纯度 99% 以上的 1,2-乙二硫醇,目的产物的最终收率可达 70% 以上.

3.2 釜液的后处理工艺

减压蒸馏后的釜液经过 $\text{Zn} + \text{HCl}$ 还原,可得到副产物 5 即二巯基二乙基硫醚.

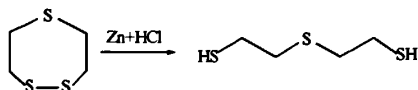
反应方程式如下:

表 1 气-质谱联用分析结果

Tab.1 The result of GC-MS

序号	保留时间/min	结构
1	4.464	<chem>SHCCCS</chem>
2	8.284	<chem>SHCCCOCCS</chem>
3	9.418	<chem>C1CCSCC1</chem>
4	10.594	<chem>O=C1CCSC1</chem>
5	13.268	<chem>SHCCCSCCS</chem>
6	14.116	<chem>C1CCSCCSCC1</chem>

注:色谱条件为 130 °C 保温 6 min,20 °C/min,升温至 220 °C,保温 5 min,降温至 130 °C.



(1) 锌粉活化.在配好的 10% 左右的稀盐酸中按比例加入要活化的分析纯锌粉,搅拌 20 ~ 30 min,除去锌粉表面的氧化膜,使之活化.然后抽滤、水洗使之成为中性.再用无水乙醇淋洗三遍,除去其中的水分,放入真空干燥箱内干燥后保存备用.

(2) 锌粉还原.向装有电磁搅拌,冷凝回流和温度计的三口瓶中一次性加入要还原的釜液和适量的锌粉,用恒压滴液漏斗滴加质量分数为 36% ~ 38% 的浓盐酸,在 30 ~ 40 °C 下反应,通过气相色谱分析,当二硫化物 6 完全被还原为 5 时,停止反应,用分液漏斗分出油相.

(3) 减压蒸馏.还原后的油相进行减压蒸馏,蒸出少量的副产物 2,3,4 后,釜液即为副产品二巯基二乙基硫醚.

4 结论

(1) 在优化的反应条件下,S-烷基异硫脲盐的合成反应减少了溶剂用量,省去了蒸馏回收乙醇的操作步骤,节省了能量,简化了操作.溶剂为 95% 的乙醇母液可直接反复循环利用,一次回收率可达 90% 以上.测定了硫脲和 S-烷基异硫脲盐在 95% 乙醇中的溶解度,拟合出了溶解度曲线方程.应用所得到的方程验证了反应后剩余的硫脲溶解在母液中,母液中残存的 S-烷基异硫脲盐含量极低,简化了蒸馏回收溶剂的操作步骤.根

据硫脲在 95% 乙醇中的溶解度数据,只需补加适量的硫脲,补加损失的乙醇即可进行下一次的合成反应,由此减少了硫脲和 S-烷基异硫脲盐在溶剂中的损失,降低了成本。

(2)根据 Na_2SO_4 和 NaBr 的溶解度曲线,通过二者溶解度的差异,采用旋转蒸发从水相中分离出 Na_2SO_4 和 NaBr, Na_2SO_4 的回收率可到 95% 以上。

(3)通过气质联用确定水汽蒸馏后馏出物油相的组成,由减压蒸馏得到纯度 99% 以上的产品,1,2-乙二硫醇最终收率可达 70% 以上。釜液经过 $\text{Zn} + \text{HCl}$ 还原,得到了副产物二巯基二乙基硫醚。

参考文献:

- [1] 胡跃飞,付 华.现代有机合成试剂[M].北京:化学工业出版社,2006:399-401.
- [2] 孙宝国.含硫香料化学[M].北京:科学出版社,2007:61-62.
- [3] BISWELL C B, WOODSTOW N J. Process for Producing Mercaptans, USA:2436137[P]. 1948-10-11.
- [4] SPEZIALE A J. Org Syn Coll: Vol. 4[M]. New York: John Wiley & Sons Inc, 1963:401.
- [5] LALANCETTE J M, LALIBERTE M. The preparation 1,2-dithiols form episulfides[J]. Tetrahedron letter, 1973,14:1401.
- [6] MORI K, NAKAMURA Y. Thiols and sulfides from xanthogenic acid ester[J]. J Org Chem, 1969, 34(12):4170.
- [7] YANNICK V, YVES L. Synthesis of vicinal alkanedithiols, USA:5087759[P]. 1992-11-07.
- [8] 周则卫.一种改进的 1,2-乙二硫醇的生产制备工艺,中国:1896053[P]. 2005-10-12.
- [9] 穆荣哲.生态型水溶性复肥的研究与开发[D].郑州:郑州大学化学工程学院,2006:18-19.
- [10] 周则卫.1,2-乙二硫醇制备工艺的改进[J].化学试剂,2008,30(3):225-226.
- [11] 天津化工研究院.无机盐工业手册(上,下)[M].北京:化学工业出版社,1996.

Study on After - Process of 1,2 - ethanedithiol Synthesized by Thiourea

ZHANG Ya - dong, XING Jun - wei

(School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Amounts of thiourea and S-ethylene diisothiuronium bromide in reaction solution were determined by means of measurement of their solubility in 95% ethanol. Amount of solvent was reduced and distillation recovery of ethanol was saved. Cyclic utilization rate of solvent can reach 90%. Because of the difference of solubility in water, Na_2SO_4 and NaBr were separated from reaction solution respectively via rotary evaporation. The recovery rate of Na_2SO_4 is more than 95%. The composition of oil phase was determined by means of GC-MS. The yield of 1,2-ethanedithiol with 99% purity separated by vacuum distillation was above 70%. 2,2'-Dimercaptodiethyl sulfide could be obtained by zinc powder reduction.

Key words: 1,2-ethanedithiol; thiourea; after-process; recovery