

混合烷烃 γ 辐射磺氯酰化 制备烷基石油磺酸钠

II. 偶氮二异丁腈对烷烃 γ 辐射磺氯酰化 反应的敏化作用研究

李 崔 刘钧臣 刘松青 王凤菊
穆拉提 韩金萍

(中国科学院新疆物理研究所, 乌鲁木齐)

摘要 为了对以多种结构类型的混合烷烃为原料的 γ 辐射磺氯酰化法合成烷基石油磺酸钠的反应提高产率, 所以对偶氮二异丁腈(AIBN)敏化效应进行了研究, 并对其敏化机理进行了探讨。以AIBN作敏化剂进行磺氯酰化反应, 可使烷基磺酰氯具有较大的产率。

关键词 偶氮二异丁腈, 敏化效应, γ 辐射磺氯酰化

前 言

为了充分利用磺化法提取芳基石油磺酸盐后剩余的混合烷烃合成烷基石油磺酸盐, 以满足各行业对石油磺酸盐日益增大的需求量, 因此开展了混合烷烃 γ 辐射磺氯酰化合成烷基石油磺酸盐的研究。由于这种混合烷烃是直链、支链、单环、甾烷及萜类等多种结构类型的烷烃混合物, 烷基磺酰氯产率很低。为了提高其转化率, 需要采用敏化措施。对以馏分油为原料的紫外光引发磺氯酰化反应, 曾进行过敏化研究^[1]; 对直链烷烃 γ 辐射磺氯酰化反应, 也进行过有机过氧化物敏化效应的研究^[2], 但这些研究均未取得较好效果。本文用偶氮二异丁腈作敏化剂进行了 γ 辐射磺氯酰化敏化效应的研究, 使烷基磺酰氯具有较高的转化率。

实 验 部 分

1. 原料油

某炼油厂减二线润滑油, 经 SO_3 磺化分离芳基石油磺酸盐后剩余的酸性油, 此酸性油是多种结构类型的烷烃混合物。该厂所炼制原油系两个不同油田原油混合物, 且两者混合比例经常改变, 所以油样的组成也经常变化。在研究工作中采用了两批油样。说明了对采用的两批原料油进行的实验数据。

2. 敏化剂

偶氮二异丁腈(AIBN), C. P. 级, 上海化工试剂总厂生产; 硝酸, A. R. 级, 其含量为36%, 北京化工厂生产; 吡啶, A. R. 级, 西安化学试剂厂生产。

3. 敏化剂使用方法

将称量过的AIBN加入原料油内微热溶解, 然后装入反应器, 摇匀, 置于 γ 辐射场内进行辐

射磺氯酰化反应。当用吡啶和硝酸作敏化剂时, 先将油样加入反应器内, 再将计算量的吡啶和硝酸加入反应器内, 摇匀, 进行 γ 辐射磺氯酰化反应。

4. 实验条件

除个别注明外, 均采用以下条件进行实验。剂量率 $2 \times 10^3 \text{ Gy/h}$, 反应时间 2 h, 反应器内装 710 ml 油样, SO_2/Cl_2 通入量为 540/610 ml/min。

5. 烷基石油磺酸钠分析方法

γ 辐射磺氯酰化反应结束后, 用氢氧化钠中和反应体系, 取样, 用两相滴定法^[3]测定烷基石油磺酸钠含量, 并以此百分含量作为烷基石油磺酸钠转化率。

结果与讨论

1. 辐射磺氯酰化敏化措施的选择

已经证实混合烷烃 γ 辐射磺氯酰化反应是自由基链式反应^[4]。



与此同时还有副反应存在^[5]



从上述反应机理可以看出, 有三种途径敏化磺氯酰化反应。1. 从反应(1, 2)式可以看出, 在反应体系内加入电子清除剂, 清除反应体系内的慢电子, 迫使烷烃正离子 RH^+ 与烷烃分子 RH 发生离子分子反应产生烷烃自由基 $\text{R} \cdot$, 从而敏化磺氯酰化反应。由于硝酸光解产物^[6]都具有较强的电负性(OH 2.17 eV, NO_2 1.63 eV, NO_3 3.88 eV)^[7], 因此可望敏化 γ 辐射磺氯酰化反应。

2. 向反应体系内加入吡啶, 使副反应(9, 10)式产生的 SO_2Cl_2 分解^[8],

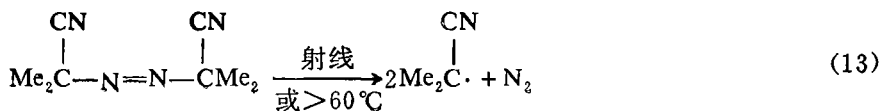


Tab 1. Sensitization effect of various sensitizer

Sensitizer	Increased conversion (%)
Nitric acid	21.09
Pyridine	41.90
AIBN	106.06

维持反应体系内 $\text{Cl} \cdot$ 的高浓度, 从而敏化磺氯酰化反应。3. AIBN 的键解离能为 $129.6 \times 10^3 \text{ J/mol}$, 比 Cl_2 的键解离能 $242 \times 10^3 \text{ J/mol}$ 和烷烃的键解离能大于 $334.4 \times 10^3 \text{ J/mol}$ 低得多。因此, 在反应体系内加入 AIBN, AIBN

可能首先分解为 2 个氰丙基自由基 $\text{Me}_2\text{C} \cdot$ 。



$\begin{array}{c} \text{CN} \\ | \\ \text{Me}_2\text{C}\cdot \end{array}$ 可进一步与 Cl_2 反应, 使 Cl_2 分解为 $\text{Cl}\cdot$



Tab 2. The conversion of sodium sulfonate by various initiation methods

γ -Radiation initiation	Initiation by 0.1% AIBN	Initiation by γ -ray and 0.1% AIBN
12.05%	8.00%	24.83%

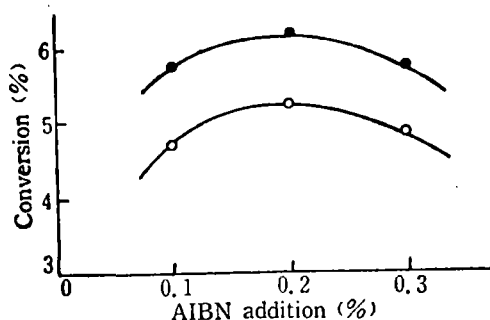


Fig 1. Effect of temperature on AIBN sensitization reaction (○) 60°C (●) 70°C

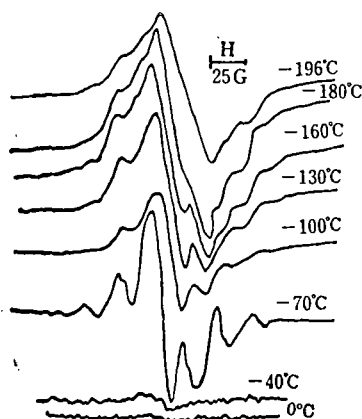


Fig. 2 ESR spectra of γ -radiated MPN. Absorbed dose $1 \times 10^5 \text{ Gy}$

这样, 经反应(13, 14)式产生 $\text{Cl}\cdot$, 在较低能量下就能引发磺氯酰化反应, 并增加了反应体系内 $\text{Cl}\cdot$ 的浓度, 从而敏化磺氯酰化反应。

用第一批原料油, 反应温度为 50°C , 敏化剂加入量均为 0.1% (重量) 情况下分别进行了 γ 辐射磺氯酰化反应。其敏化效果见表 1。

从表 1 看出, 以吡啶和 AIBN 作敏化剂都是以增加 $\text{Cl}\cdot$ 的量为出发点的, 且敏化效果均优于硝酸的电子清除作用。可见, $\text{Cl}\cdot$ 在 γ 辐射磺氯酰化反应中占据着主要地位, 经由 AIBN 增加 $\text{Cl}\cdot$ 的浓度是敏化磺氯酰化反应的可行性途径。

2. AIBN 敏化辐射磺氯酰化反应的证实

在有机化学反应中经常采用 AIBN 作为自由基源引发反应。为了进一步观察 AIBN 对烷烃 γ 辐射磺氯酰化反应是否具有敏化作用, 在反应温度 50°C , AIBN 用量为 0.1% (重量) 的情况下对第一批原料油进行了单一 γ 辐射引发、单一 AIBN 引发、AIBN 与 γ 辐射联合引发磺氯酰化反应的试验。其结果见表 2。

从表 2 看出, AIBN 与 γ 辐射联合引发辐射磺氯酰化反应, 烷基石油磺酸钠的转化率不仅高于 AIBN 或 γ 辐射任何一种单一引发效果, 而且也高于 AIBN 与 γ 辐射两种单一引发结果的简单加和。这说明了 AIBN 不仅具有引发作用, 而且对磺氯酰化反应有敏化作用。

3. 反应温度对 AIBN 敏化作用的影响

文献[5]介绍, AIBN 的分解温度大于 60°C 。因此, 用第二批原料油进行了反应温度对 AIBN 敏化辐射磺氯酰化反应影响的试验。其结果见图 1。

由图 1 看出, 在不同 AIBN 加入量的情况下, 反应温度 70°C 时的转化率均大于 60°C 时的转化率。这也证明了 AIBN 的敏化效果与它的分解作用有关。

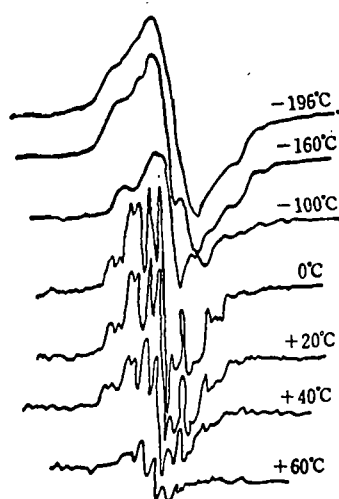


Fig 3. ESR spectra of γ -radiated sample of MPN and AIBN
Absorbed dose $1 \times 10^5 \text{ Gy}$

4. AIBN 分解产物 $\text{Me}_2\text{C}\cdot$ 自由基存在的证实

为了证实 AIBN 可能是经过 $\text{Me}_2\text{C}\cdot$ 自由基敏化磺氯酰化反应的机理, 采用电子自旋共振仪(Varian F-112, HP-9835 数据系统)对第二批原料油、第二批原料油与 AIBN 的混合物在 77 K 低温下 γ 辐照 $1 \times 10^5 \text{ Gy}$, 然后程序升温, 观察 ESR 谱的变化。其 ESR 谱图分别见图 2、3。

在 77 K 时, 烷烃辐解产生的烷基自由基 R·被冷冻, 很不活泼, 而烷烃是多组分混合物, 因此, 在图 2 上表现为无结构包络峰。随着温度升高, 冷冻玻璃态变软, 烷基自由基 R·

变得活跃起来, 在谱图上呈现多重峰。温度继续升高到 0 °C 时, 谱图上已无自由基信号, 烷基自

由基 R·就完全湮灭了。但是, 对原料油与 AIBN 的混合物来说, AIBN 分解产生的 $\text{Me}_2\text{C}\cdot$ 自由基使谱图呈现复杂的多重峰。温度升高到 0 °C 时, 多重峰仍然存在。当温度从 0 °C 继续升高到 20 °C、40 °C、60 °C 时, 多重峰峰形不变。虽然信号出现衰减, 但温度升高到 60 °C 时, 谱图上仍有

信号存在, 说明 $\text{Me}_2\text{C}\cdot$ 还未完全湮灭。因此, 证实了 AIBN 分解中间体 $\text{Me}_2\text{C}\cdot$ 自由基的存在。

结 束 语

对于典型的石蜡基原油来说, 其减二线润滑油馏分脱芳烃后的混合烷烃进行 γ 辐射磺氯酰化反应, 烷基磺酸钠转化率曾达到 37%。对于环烷烃含量高的原料油来说, 其转化率很低。采用 AIBN 敏化磺氯酰化反应后, 其转化率可达 25%, 具有了投产的可能性。

对混合烷烃 γ 辐射磺氯酰化反应制备的烷基石油磺酸钠, 进行了油溶性磺酸钠与水溶性磺酸钠的相对百分含量、单磺酸钠与二磺酸钠含量、平均分子量和碳分布的测定, 以及转化为磺酸钙的试验。以本工作合成的烷基石油磺酸钠作表面活性剂配成微乳液进行三相体系相行为研究表明, 该三相体系抗盐性好, 增溶参数大。因而此烷基石油磺酸钠在高矿化度水的石油油藏表面活性剂驱油中具有潜在的应用前景。

参 考 文 献

- [1] 沃·波·阿尔布蜀夫著, 孙令街、恽魁宏译, 有机化合物的反应及其研究方法, 科学出版社, 北京, 1954, 第 268 页。
- [2] R. V. Dzhagatspanyan et al., High Energy Chemistry, 3, 236 (1984)。
- [3] 李之平, 巩效牧, 李庆莹, 分析化学, 12(12), 1058 (1984)。
- [4] 穆拉提等, 辐射研究与辐射工艺学报, 9(2), 69(1991)。
- [5] R. L. 黄等著, 穆光照等译, 自由基化学, 上海科技出版社, 上海, 1982, 第 160 页。
- [6] M. C. R. Symons et al., J. Chem. Soc., 72(2), 409 (1976),

- [7] 张曼维编, 辐射化学(讲义), 科技大学辐化专业用, 1982, 第115页。
[8] M. S. Kharasch and H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc., 62, 2393(1940).
[9] 李正化著, 有机药物合成原理, 人民卫生出版社, 北京, 1982, 第719页。

(稿件收到日期: 1990年2月26日)

**GAMMA RADIATION SULFOCHLORINATION OF
MIXTURE OF PARAFFINS AND NAPHTHENES
(MPN) II. THE STUDY ON AZOBIS-
ISOBUTYLNITRILE (AIBN)
SENSITIZATION OF RADIATION
SULFOCHLORINATION**

Li Cui, Liu Junchen, Liu Songqing, Wang Fengju.

Murat and Han Jingping

(Xinjiang Institute of Physics, Academia Sinica, Urumqi)

ABSTRACT To increase RSO_2Cl yield of γ -radiation sulfochlorination of MPN, this paper studied the sensitization effect of AIBN on the radiation sulfochlorination of MPN and discussed the sensitization mechanisms. The RSO_2Cl yields were greatly increased for radiation sulfochlorination of MPN by AIBN sensitization.

KEYWORDS γ -radiation, Sulfochlorination, AIBN, Sensitization effect