

混合烷烃 γ 辐射磺氯酰化

制备烷基石油磺酸钠 I

混合烷烃 γ 辐射磺氯酰化反应特性研究

穆拉提 刘钧臣 刘松青 王凤菊 赵 军

(中国科学院新疆物理研究所, 乌鲁木齐)

摘要 以混合烷烃为原料, 采用 γ 辐射磺氯酰化法生产出了烷基石油磺酸钠, $G_{\text{(烷基磺酸盐)}}$ 值与剂量的关系为 $G = kP^{-0.5}$, 采用电子顺磁共振、核磁共振和气相色谱/质谱/计算机联合系统等技术手段, 研究了混合烷烃 γ 辐射磺氯酰化反应的特性, 采用廉价的混合烷烃为原料合成烷基石油磺酸盐。

关键词 γ 辐射, 磺氯酰化, G 值, 电子顺磁共振, 核磁共振, 色谱/质谱/计算机联合系统

前 言

随着石油的勘探、开采及加工的不断发 展, 对石油磺酸盐的需求量越来越大。目前, 国内外广泛采用以 SO_3 作磺化剂使馏分油中的芳烃磺化的方法来制备石油磺酸盐。该法虽能获取性能良好的芳基石油磺酸盐, 但其收率受馏分油内芳烃含量的制约, 剩余大量难以磺化的主要由饱和链烷烃和环烷烃组成的酸性油。我国所产原油大多是石蜡基和环烷基, 芳烃含量低。为扩大石油磺酸盐原料来源, 以酸性油为原料合成烷基石油磺酸盐是一项重要的研究课题。这种酸性油不仅是多种结构类型的混合烷烃, 而且平均分子量高、粘度大、颜色深。因此, 磺氧化反应或紫外光引发磺氯酰化反应都难以进行。 γ 射线穿透能力强, 磺氯酰化反应产率高。因此, 综合二者特点的 γ 辐射磺氯酰化反应是合成烷基石油磺酸盐的可行性途径。以纯正构烷烃为原料 γ 辐射磺氯酰化法合成烷基磺酸盐的研究, 已有很多文献和投产报道^[1], 但以馏分油磺化后的酸性油为原料直接合成烷基磺酸盐的研究尚未见报道。为了探索以多种结构类型的混合烷烃为原料, 以 γ 辐射磺氯酰化法直接合成烷基石油磺酸盐的可行性, 本工作采用色谱/质谱、核磁共振、快速原子轰击质谱、超低温下电子顺磁共振及 G 值测定等手段对混合烷烃 γ 辐射磺氯酰化的反应特性进行了研究。

实 验 部 分

1. 原料油

某炼油厂减二线润滑油馏分, 经 SO_3 磺化, 碱中和皂化, 乙醇水溶液萃取三次分离生成的磺酸盐。将分出的油相加热浓缩, 再经无水氯化钙干燥后得到的酸性油为原料。

2. γ 辐射磺氯酰化合成磺酸盐的方法

反应是在玻璃反应器内进行的, 反应器内放入原料油, 通入 SO_2 和 Cl_2 混合气体, 用玻璃砂片分散气体。反应器内装蛇形管管内通入热水, 以便控制温度(其反应装置见图 1), 置 ^{60}Co γ

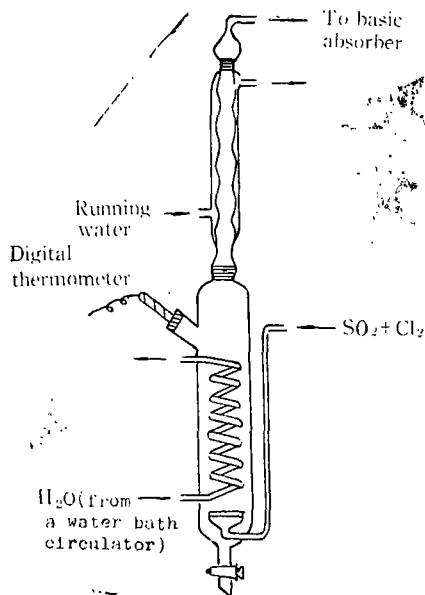


Fig 1. Reaction vessel

辐射场内, 进行 γ 辐射磺酰化反应。反应结束后, 以 NaOH 水溶液中和皂化, 再取样测定其中烷基磺酸钠含量。

3. 烷基磺酸钠分析方法

采用两相滴定法^[2]分析烷基磺酸钠含量, 并以此百分含量作为 γ 辐射磺酰化反应的转化率。

4. 仪器

气相色谱/质谱/计算机联合谱仪 Finigan MAT 4510 GC/MC/DCS, 精制原料油干燥后进样。经气相色谱分离出 113 种成分, 并用归一化法计算出每种成分的相对百分含量, 由质谱图鉴定出 34 种成分。

快速原子轰击质谱仪 (FABMS), 由 VG 707 E 质谱计和 VG 11, 250 数据系统组成。

电子顺磁共振谱仪 Varian E-112, HP-9835 数据系统。对原料油、 SO_2 和 Cl_2 混合气体饱和的原料油观察了 77 K 的玻璃态谱图, 并对诸样品在 γ 辐照后从 77 K

开始, 进行了程序升温观察 ESR 谱的变化。

核磁共振谱仪 (NMR), Varian-FT-80 A, 以氘代氯仿为溶剂, 四甲基硅烷为内标进行核磁共振氢谱 (^1H -NMR) 分析。

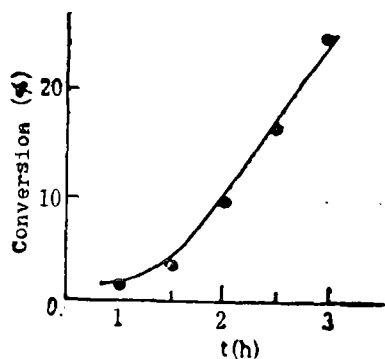


Fig 2. Relation between conversion and absorbed dose
Absorbed dose rate: 2×10^3 Gy/h
 SO_2/Cl_2 480/400 ml/min
Temp. 70°C

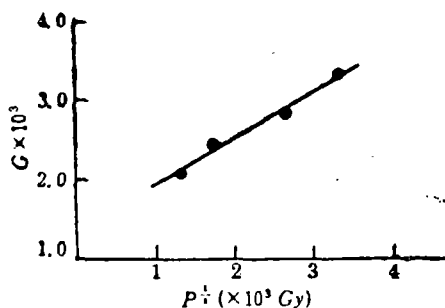


Fig 3. Relation between $G_{(\text{RSO}_2\text{Cl})}$ Value and absorbed dose rate
Absorbed dose: 2×10^3 Gy
 SO_2/Cl_2 480/400 ml/min
Temp. 70°C

结果与讨论

1. 吸收剂量对反应转化率的影响

从吸收剂量对反应转化率的影响 (见图 2) 发现, 该酸性油具有相当长的诱导期。

2. 剂量率对烷基磺酰氯 G 值的影响

用烷基磺酸钠生成量计算 $G_{\text{烷基磺酸钠}}$ 。将剂量率的平方根倒数对 G 值作图 (见图 3), 得到剂量

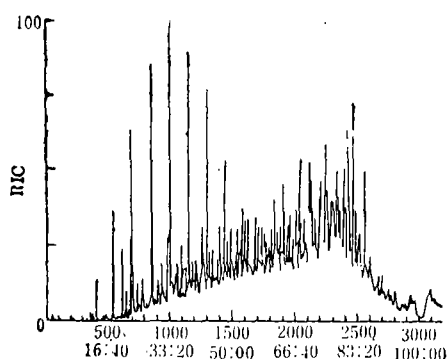


Fig 4. Gas chromatography spectra of the MPN

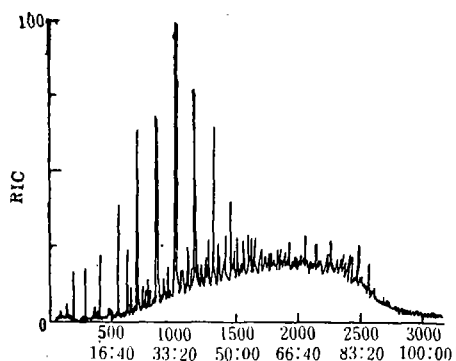


Fig 5. Gas chromatography spectra of the non-sulfochlorinated MPN

率与 G 值的关系为 $G = kP^{-0.5}$ 。由 G 值达到 10^3 , 和 G 值对剂量率的指数 -0.5 的关系, 则可推断反应按自由基链式机理进行, 并以双分子(原子)自由基反应终止。该结果与正戊烷的磺氯化过程基本一致^[3]。

3. 采用 GC/MS/DCS 研究不同烃类的反应能力

采用 GC/MS/DCS 对原料油及经磺氯化反应后的未磺化油进行了分析, 其色谱总离子流图见图 4 和图 5。

已检出各类成分及其百分含量见表 1。从表 1 数据可以看出, 支链烷烃和直链烷烃的反应程度最高, 并且支链烷烃的反应程度高于直链烷烃。单环饱和烃、甾烷和萜烷次之, 且三者的反应程度相近。这是因为环状结构比较稳定, 打开环结构上的 C—C 键比开链上的 C—C 键断裂更难。此外, 单环饱和烃、甾烷和萜烷的母体环对其侧链的辐解起着保护作用, 烷基侧链越长, 激发能沿链向母体环传递越多, 使能量通过环来消散。因此, 辐射内保护效应显著。

4. 由 $^1\text{H-NMR}$ 测定样品支化度观察原料油的反应性

为表征混合体系中 CH_3^- 的分布, 定义石

Tab 1. The content of MPN and non-sulfochlorinated MPN

Sample	n-alkane (%)	Branch-alkane (%)	Monocyclic alkane (%)	Cholesterol (%)
MPN	23.93	16.43	9.16	10.14
Non-sulfochlorinated MPN	7.15	3.08	4.50	5.15

Tab 2. $^1\text{H-NMR}$ analytical results

Sample	A_{CH_3}	$A_{\text{CH}_2+\text{CH}}$	BI
MPN	1.57	3.94	0.266
Non-sulfochlorinated MPN	1.19	1.42	0.559
Alkyl sodium sulfonate	3.66	9.54	0.256

油烃的支化度 BI 为:

$$\text{BI} = \frac{1}{3} \frac{A_{\text{CH}_3}}{A_{\text{CH}_2+\text{CH}}}$$

其中 A_{CH_3} 为甲基质子峰面积; $A_{\text{CH}_2+\text{CH}}$ 为次甲基、叉甲基质子峰面积。

对原料油、未磺化油及烷基磺酸钠进行了 $^1\text{H-NMR}$ 分析, 其结果见表 2。

未磺化油的支化度比原料油的大得多,说明支链上的C—C键的断裂优先,CH₃⁻数目增加。烷基磺酸钠的支化度与原料油的几乎相等,说明二者碳键结构相近。

5. 快速原子轰击质谱分析烷基磺酸钠的碳原子分布

为了获得烷基磺酸钠纯品,将原料油 γ 辐射磺氯酰化反应体系用NaOH中和,生成烷基磺酸钠,在反应混合物:石油醚:乙醇:水为1:1:1:1(体积比)的条件下,用乙醇水溶液萃取,烷基磺酸钠

进入乙醇水溶液相,再用石油醚反萃取数次,然后脱醇、脱水、脱盐,获得烷基磺酸钠纯品。在用石油醚萃取过程中,油溶性的大分子磺酸钠进入石油醚相。因而获得的是水溶性强的分子量较低的烷基磺酸钠。对此烷基磺酸钠进行了快速原子轰击质谱分析,分析结果见图6。

由图6可知,该磺酸钠碳原子分布为C₁₅—C₂₉,其对应分子量为314—510。图6与图4所示原料油色谱图前半段组成分布基本相似。原料油组成的质谱数据证明,原料油前半段是由分子

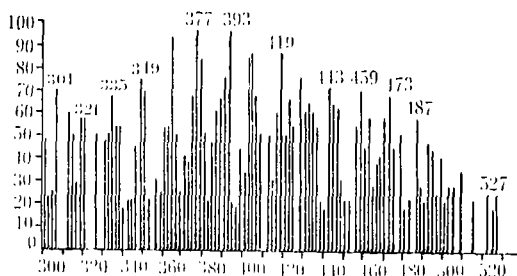


Fig 6. Observed FABMS spectra of the sodium sulfonate

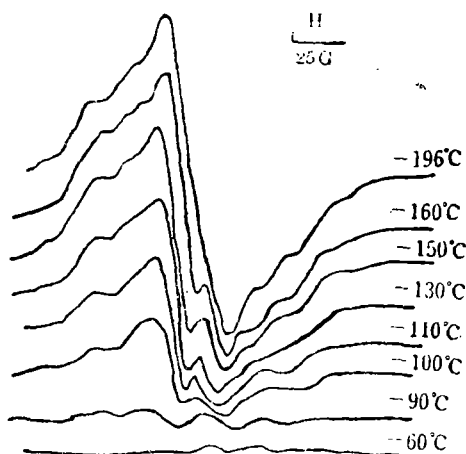


Fig 7. Observed ESR spectra of a non-gas saturated MPN irradiation at 77 K and the alternation of its spectra change upon warming to -60°C
Absorbed dose 5×10^3 Gy

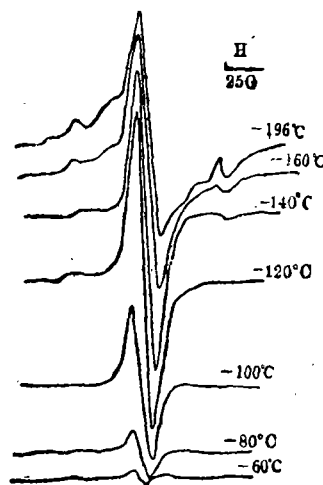


Fig 8. Observed ESR spectra of a mix-gases saturated MPN irradiation at 77 K and the alternation of its spectra change upon warming to -60°C
Absorbed dose 5×10^3 Gy

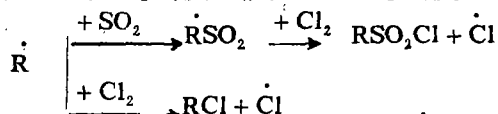
量212的C₁₅烷到分子量398的C₂₉烷所组成。从烷基磺酸钠的碳原子分布与原料油碳原子分布以及烷基磺酸钠的支化度与原料油的支化度都基本一致,说明混合烷烃 γ 辐射磺氯酰化反应主要由于烷烃C—H键的断裂而生成烷基磺酸钠。

6. 利用ESR测定自由基的生成作用

原料油作为多组分混合体系,其ESR谱呈无结构包络峰(见图7),随着温度的升高,冷冻玻璃体逐渐“解冻”,陷落自由基的二级反应活跃,谱图逐渐衰减。温度至-60°C已无自由基信号。表明在低温玻璃体下具有极强的囚笼效应。

对 Cl_2 和 SO_2 混合气体饱和的原料油, 由图 8 可见, 随着温度的升高, 无结构包络峰逐渐消失, 谱图变得具有出现单峰的趋势。在 -120°C 时完全转化为对称性极好的单峰 ($g=2.0048$, $\Delta H=16.25\text{ T}$)。温度持续升高, 谱峰又开始衰减, 至 -60°C 时完全消失。由此可推断, 溶解于原料油中的混合气体参与了反应。

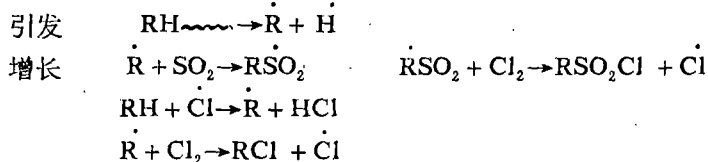
原料油中的烃类首先辐解生成烷烃自由基 $\text{R}\cdot$, 随着温度的升高, 开始与溶解于其中的混合气体发生反应。但是烷烃自由基 $\text{R}\cdot$ 与 SO_2 的反应能力比与 Cl_2 的反应能力大得多。



氯化反应的份数占 3%—5%^[4], 几乎完全生成烷基磺酰基 $\text{RSO}_2\cdot$ 表现在 -120°C 时, 谱图呈现完全的单峰, 且强度最大。

据文献报道^[5,6], 聚丙烯的 77 K 辐照, 并通入 SO_2 后升温的 ESR 谱, 聚烯烃类的辐解研究, 都得到对称性极好的烷基磺酰基自由基 $\text{RSO}_2\cdot$ 单峰, 证明 $\text{RSO}_2\cdot$ 由二级反应过程中生成。

基于如上实验结果: 烷烃分子 C—H 键断裂占主导地位, $G_{\text{磺酰基}}$ 高达 10^3 , $G = kP^{-0.5}$, 并结合 ESR 实验所捕捉到的 $\text{RSO}_2\cdot$ 中间物自由基, 可以推断, 原料油混合烷烃 γ 辐射磺酰氯化反应过程以自由基链式反应机理进行。反应机理如下^[6]:



终止 $\text{RSO}_2\cdot + \cdot\text{Cl} \rightarrow \text{RSO}_2\text{Cl}$ γ 辐射也使 Cl_2 生成 $\cdot\text{Cl}$, $\text{Cl}_2 \xrightarrow{\gamma} 2\cdot\text{Cl}$, 保证了烷基磺酰氯有较大的产额, 从而使烷基磺酸钠有较大的转化率。

参 考 文 献

- [1] J. W. T. Spinks and R. J. Woods, An Introduction to Radiation Chemistry. 2nd, New York P. 464, 1976.
- [2] 李之平, 巩效牧, 李庆莹, 分析化学, 12(12), 1058(1984).
- [3] F. Asinger, Paraffins Chemistry and Technology, Chaps. 5 and 7, Pergamon Press Ltd, Oxford, Great Britain, 1968.
- [4] N. N. Lebedev, Chemistry and Technology of Basic organic and Petrochemical Synthesis, Vol. 2 P. 364, Moscow, 1984.
- [5] P. B., Ayscough, et al, Proc. Chem. Soc., 71, (1961).
- [6] Kuri, Ueda and Shida, J. Chem. Phys., 32, 371 (1960).

(稿件收到日期: 1990年2月26日)

GAMMA RADIATION SULFOCHLORINATION OF MIX-TURE OF PARAFFINS AND NAPHTHENES (MPN) I

The Study On Mechanism of Radiation Sulfochlorination

Murat, Liu Junchen, Liu Songqing, Wang Fengju and Zhao Jun

(Xinjiang Institute of Physics, Academia Sinica, Urumqi)

ABSTRACT Petroleum sodium sulfonates can be produced by γ -radiation sulfochlorination of MPN. $G_{(\text{RSO}_2\text{Cl})}$ Value is proportional to inverse-square-root of radiation dose rate. According to Electron Spin Resonance, Nuclear Magnetic Resonance and GC/MS/DCS analyses, the radiation sulfochlorination mechanisms of MPN are proposed. There is a potential to synthesize sulfonates from relatively inexpensive MPN.

KEYWORDS γ -Radiation, Sulfochlorination, G Value, ESR, NMR, GC/MS/DCS