

文章编号:1671-6833(2006)03-0110-03

甲基磺酸亚锡合成反应动力学研究

周彩荣, 石晓华, 王海峰, 李秋红, 蒋登高

(郑州大学化工学院, 河南 郑州 450002)

摘要: 对甲基磺酸和金属锡粒合成甲基磺酸亚锡新工艺的反应表现动力学进行了研究, 考察了不同温度下甲基磺酸浓度随时间的变化率, 结合阿累尼乌斯公式采用最小二乘法处理实验数据, 得到了不同温度下的该反应的表现反应动力学速度常数和表现活化能. 结果表明, 甲基磺酸与金属锡生成甲基磺酸亚锡的化学反应是液-固相表面反应, 属于零级反应. 在 393.15 ~ 423.15 K 范围内, 该反应的表现活化能为 27.02 kJ·mol⁻¹.

关键词: 甲基磺酸亚锡; 动力学; 甲基磺酸; 电镀

中图分类号: TQ 013.2 **文献标识码:** A

0 引言

随着电镀和电子工业的迅速发展, 人们对电镀液的要求越来越高. 传统工业上多采用氟硼酸盐电镀液系列和锡铅合金电镀工艺. 这种含氟铅的电镀工艺对设备的腐蚀性强, 严重危害了操作人员的身体健康, 严重污染环境, 废液处理也非常困难. 目前, 发达国家已经采用了甲基磺酸盐系列产品来改变这一状况. 我国也迫切要求采用环保型的新工艺、新产品来代替传统的生产工艺及产品. 甲基磺酸亚锡一般配制成甲基磺酸亚锡溶液, 主要用于电镀和电子等工业中, 进而代替氟硼酸盐电镀液^[1]. 有关甲基磺酸亚锡的合成工艺, 国内外的报道较少, 以甲基磺酸和单质锡为主要原料合成甲基磺酸亚锡的文献报道更少.

我们对以甲基磺酸和单质锡为主要原料, 采用置换法直接制备甲基磺酸亚锡的新工艺进行了较为系统的研究^[2]. 在文献^[2]的基础上, 对该反应的表现动力学进行了研究, 考察了不同温度下甲基磺酸浓度的变化与时间之间的关系, 得出了反应级数, 进而求出了不同温度下的表现反应动力学速度常数, 并由阿累尼乌斯公式计算出反应的指前因子和表现活化能.

1 实验部分

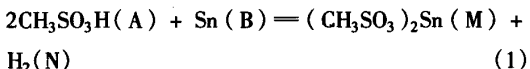
1.1 实验原料及规格

90% 甲基磺酸; 99.9% 的金属锡(颗粒状); 乙

醇; 其它试剂均为分析纯. 甲基磺酸亚锡自制. 其方法为取一定量的甲基磺酸和金属锡粒加入 100 ml 三口标准磨口的圆底烧瓶中, 装上回流管和温度计以及排气装置, 开始搅拌和升温. 反应结束后, 冷却结晶, 过滤, 滤饼用无水乙醇洗涤, 即可得到甲基磺酸亚锡白色固体^[2].

1.2 反应原理

由甲基磺酸和单质锡直接制备甲基磺酸亚锡的反应, 其动力学研究尚未见详细报道. 所以, 对该合成反应进行动力学研究是很有必要的. 金属 Sn 与甲基磺酸(MSA)的反应方程式如下:



由于甲基磺酸和金属锡的反应属于液-固相表面反应, 产品甲基磺酸亚锡 $(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{Sn}$ 的生成速率涉及到扩散、吸附、表面反应、脱附等诸多步骤, 是一种多相反应. 但由于在反应过程中氢气不断逸出, 所以该合成反应可视为不可逆反应. 对总反应方程式(1)的反应速率可用式(2)表示

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_M}{dt} = kC_A^\alpha C_B^\beta \quad (2)$$

作者根据甲基磺酸的消耗速率进行反应的动力学研究, 甲基磺酸亚锡合成的动力学方程式可表示为^[3]

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^\alpha C_B^\beta \quad (3)$$

收稿日期: 2006-04-30; 修订日期: 2006-05-22

基金项目: 郑州大学引进人才基金资助项目

作者简介: 周彩荣(1958-), 女, 江苏沭阳人, 郑州大学教授, 博士, 主要从事精细有机合成和基础工程数据的研究.

因为金属锡为固体颗粒,所以在反应过程中保持或可以看作金属锡的浓度不发生变化,则上式简化为

$$-\frac{dC_A}{dt}=kC_A^\alpha$$

(4)

式中: C_A , k , t , α 分别表示为甲基磺酸的摩尔浓度、表观反应速率常数、反应时间、表观反应级数.

1.3 分析方法的确定^[4]

根据化学反应方程式(1)知 2 mol 的甲基磺酸与 1 mol 的金属锡反应生成 1 mol 的甲基磺酸亚锡,若反应过程中没有物料损失,可根据甲基磺酸亚锡的生成速率来推算甲基磺酸的消失速率.甲基磺酸亚锡的分析方法可采用碘标准溶液法,这种分析方法的滴定终点比较明显,因而造成的分析误差也比较小.因此,本实验采用通过甲基磺酸亚锡的生成速率来确定甲基磺酸的消失速率,以确定甲基磺酸亚锡合成反应的表观动力学方程.

2 反应级数和等温表观动力学方程式的确定

2.1 实验步骤

在文献[2]得到的较佳的合成工艺条件下,金属锡与甲基磺酸的摩尔比为 1:4,反应时间 14 h,快速搅拌.在一定的反应温度下分析反应过程中甲基磺酸的消失浓度与反应时间之间的关系.当达到反应温度时开始记录时间和取样分析,每隔 20 min 取样 1 mL,分析甲基磺酸的消失浓度.

2.2 反应时间与甲基磺酸消失浓度之间的关系

对于甲基磺酸亚锡的合成反应过程中,在相同的实验条件下,改变反应温度考察反应时间对甲基磺酸亚锡合成反应的影响.表 1 分别为 120, 130, 135, 140, 145, 150 ℃ 的实验数据.6 种温度下,取样体积 1 mL、滴定所用碘溶液浓度为 0.100 1 mol·L⁻¹,其结果见表 1.

表 1 实验数据
Tab.1 Experimental data

序号	取样时间 /min	120℃			130℃			135℃		
		消耗碘溶液 的体积/mL	甲基磺酸 亚锡的浓度 /(mol·L ⁻¹)	甲基磺酸 耗浓度 /(mol·L ⁻¹)	消耗碘溶液 的体积/mL	甲基磺酸 亚锡的浓度 /(mol·L ⁻¹)	甲基磺酸 耗浓度 /(mol·L ⁻¹)	消耗碘溶液 的体积/mL	甲基磺酸 亚锡的浓度 /(mol·L ⁻¹)	甲基磺酸 耗浓度 /(mol·L ⁻¹)
1	0	0.62	0.062 05	0.124 1	1.32	0.132 1	0.264 2	1.40	0.140 1	0.280 2
2	20	1.68	0.168 1	0.336 3	3.18	0.318 3	0.636 5	3.60	0.360 7	0.721 5
3	40	3.38	0.338 3	0.676 6	5.48	0.548 4	1.096 8	5.78	0.578 1	1.156 2
4	60	4.68	0.468 4	0.936 8	7.40	0.740 6	1.481 2	7.98	0.799 4	1.598 9
5	80	6.64	0.664 5	1.329 1	9.38	0.938 7	1.877 5	10.48	1.049 4	2.098 7
6	100	8.26	0.826 7	1.653 3	11.20	1.121 0	2.241 8	12.42	1.243 8	2.487 6
7	120	9.50	0.950 8	1.901 5	13.08	1.309 0	2.618 1	14.26	1.427 3	2.854 6
8	140	10.70	0.107 1	2.141 7	14.98	1.499 0	2.998 4	16.18	1.620 0	3.240 0

序号	取样时间 /min	140℃			145℃			150℃		
		消耗碘溶液 的体积/mL	甲基磺酸 亚锡的浓度 /(mol·L ⁻¹)	甲基磺酸 耗浓度 /(mol·L ⁻¹)	消耗碘溶液 的体积/mL	甲基磺酸 亚锡的浓度 /(mol·L ⁻¹)	甲基磺酸 耗浓度 /(mol·L ⁻¹)	消耗碘溶液 的体积/mL	甲基磺酸 亚锡的浓度 /(mol·L ⁻¹)	甲基磺酸 耗浓度 /(mol·L ⁻¹)
1	0	1.66	0.166 2	0.332 3	2.50	0.249 9	0.499 8	2.90	0.290 2	0.580 5
2	20	3.84	0.384 3	0.768 6	5.96	0.597 3	1.194 7	6.10	0.610 7	1.221 5
3	40	6.18	0.618 5	1.237 0	8.32	0.833 7	1.667 5	9.80	0.980 7	1.961 5
4	60	8.38	0.838 6	1.677 3	11.22	1.123 0	2.245 9	12.14	1.215 0	2.430 0
5	80	10.50	1.051 9	2.103 7	14.02	1.403 2	2.806 3	14.64	1.465 2	2.930 4
6	100	12.72	1.273 6	2.547 1	16.04	1.605 3	3.210 6	16.80	1.681 4	3.362 7
7	120	15.48	1.550 3	3.100 5	18.08	1.809 4	3.618 9	19.98	2.001 2	4.002 3
8	140	17.87	1.788 5	3.577 0	20.50	2.053 9	4.107 8	22.18	2.221 6	4.443 3

用最小二乘法将实验测定的对甲基磺酸的消失浓度与反应时间的数据进行数学模拟.经数学模型 origin 模拟处理所得到的当反应级数为 0 时, C_A 与 t 之间呈良好的线性关系,即 $-C_A = a + bt$,

复相关系数 R 均大于 0.99, 结果见表 2.

表 2 最小二乘法模拟结果

Tab.2 The result of mathematics simulation

温度/℃	a	b	R
120	0.084 44	0.015 04	0.998 24
130	0.281 87	0.019 57	0.999 62
135	0.309 79	0.021 36	0.999 13
140	0.304 23	0.023 05	0.994 5
145	0.645 32	0.025 34	0.997 22
150	0.714 54	0.027 17	0.997 39

2.3 反应表观活化能的确定^[5]

为了考察反应温度对反应动力学方程的影响, 根据不同反应时间(t)对应的甲基磺酸消失浓度($-C_A$), 以及由 t 与 $(-C_A)$ 回归出来的动力学参数, 计算出不同温度下表观的反应速率常数 k 值, 作 $\ln k - 1/T$ 图, 由图 1 可见, $\ln k - 1/T$ 呈良好的线性关系.

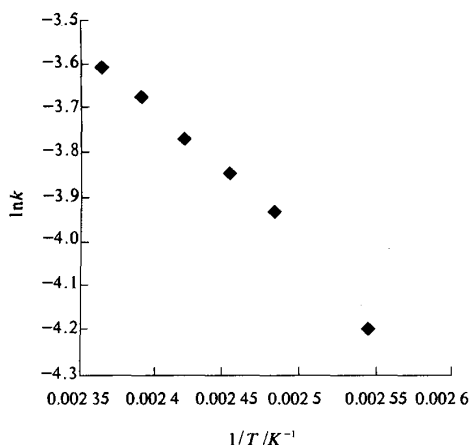


图 1 表观反应速率常数与温度间的关系

Fig.1 The relationship between the apparent reaction rate and temperature

用实验数据拟合阿累尼乌斯方程:

$$\ln K = -Ea/RT + \ln K_0 \quad (5)$$

得到 $\ln k$ 与 $1/T$ 的线性关系为

$$\ln K = 4.096 69 - 3 249.709 91/T$$

复相关系数 $R = 0.994 2$, 残差平方和 $SD = 0.034 48$.

$$Ea/R = 3 249.709 91, \ln K_0 = 4.096 69$$

由此可以计算出阿累尼乌斯方程中的表观活化能和指前因子分别为

$$Ea = 3 249.709 91 \times 8.314 5 = 27.02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K_0 = e^{4.096 69} = 60.14 \text{ min}^{-1}$$

在 393.15 ~ 423.15 K 的温度范围内, 反应的表观活化能 $Ea = 27.02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 指前因子为 $k_0 = 60.14 \text{ min}^{-1}$.

2.4 反应动力学模型的验证

根据以上分析, 以甲基磺酸与金属锡置换反应生成甲基磺酸亚锡的反应, 其表观动力学方程可用式(3-6)表示:

$$r_A = -dC_A/dt = kC_A^0 = K \quad (6)$$

积分式为

$$-[C_A - C_{A0}] = Kt \quad (7)$$

或

$$C_A = -Kt + C_{A0}$$

其中, $K = k_0 \exp[-Ea/RT] = 60.14 \times \exp[-3 249.71/T]$

表 3 403.15K 时甲基磺酸的计算消耗浓度与实验结果的比较

Tab.3 The experimental data compared with the calculated data for $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ at 403.15K

序号	T/min	C_A /(mol·L ⁻¹)	$C_{A\text{计}}$ /(mol·L ⁻¹)	$(C_A - C_{A\text{计}})/C_A$
1	0	-0.264 2	-0.264 2	0
2	20	-0.636 5	-0.643 9	-0.011 63
3	40	-1.096 8	-1.023 6	0.066 74
4	60	-1.481 2	-1.403 3	0.052 59
5	80	-1.877 5	-1.783 0	0.050 33
6	100	-2.241 8	-2.162 7	0.035 28
7	120	-2.618 1	-2.542 4	0.028 91
8	140	-2.998 4	-2.922 1	0.025 45

为了考察反应动力学方程式(6)的可信度, 用式(7)计算出温度在 403.15 K, 不同反应时间下所对应的甲基磺酸的消耗浓度 C_A 计, 将此值与实测浓度 C_A 实进行比较, 结果见表 3, 最大相对误差为 0.066 74. 其预测结果还是令人满意的. 由模型回归分析的误差和相关系数可以看出, 用于模型回归的数据相关性较高, 模型的误差较小. 这说明用在本实验条件下获得的实验数据所确定的反应动力学模型是可靠的.

3 结论

(1) 甲基磺酸与金属锡发生置换反应生成甲基磺酸亚锡的化学反应是一种液-固相表面反应, 属于零级反应, 其反应速度只与反应温度有关.

(2) 其化学反应动力学表征方程可表示为

$$r_A = -dC_A/dt = k = 60.140 9 \times \exp[-3 249.709 91/T]$$

(3) 在 393.15 K ~ 423.15 K 的温度范围内, 反应的表观活化能为 $Ea = 27.02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

(下转第 115 页)

dolated from *Isodon japonicus* and *Isodon trichocarpus*[J].
J Chem Soc (C), 1970, (12):1674 ~ 1681.

[7] 程培元,许美娟,林永乐,等.香茶菜抗癌成分的研究
[J].药学报,1982,17(1):33 ~ 37.

Study on the Synthesis and Activity of Lasiokaurin

YAN Xue-bin¹, LI Wen², LIU Hong-min¹

(1. New Drug Research & Development Center, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China; 2. School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: To study bioactivities of lasiokaurin and stucture - activity ralationship of oridonin, desired compound lasiokaurin was successfully obtained in 69.3% overall yield via three steps, selective acetonide protection, acetylation and deprotection, using isolated oridonin as the starting material. The structures of the compounds were characterized by IR, ¹H - NMR, MS and Elemental analysis. The antiprotozoan activity of lasiokaurin and oridonin was determined. Median lethal concentration of lasiokauin is 25 μM, which indicates 1 - hydroxyl has obvious effects on activity.

Key words: lasiokaurin; oridonin; acetylation; synthesis; activity

(上接第 112 页)

参考文献:

- [1] 何柱生. 高纯度甲基磺酸亚锡生产新工艺[J]. 化工进展, 2002, 21(8):589 ~ 591.
[2] 李秋红,周彩荣. 甲基磺酸亚锡合成新工艺[J]. 河南化工, 2005, (1):4 ~ 6.

- [3] 周彩荣,孙利民,蒋登高. 1,2 - 环己二醇合成反应动力学的研究[J]. 郑州大学学报(工学版), 2003, 24(4):42 ~ 45.
[4] 李峰,王泉. 重铬酸钾滴定法测定甲基磺酸亚锡中的 Sn²⁺ 和 Sn⁴⁺ 的含量[J]. 应用化学, 2003, 32(4):51 ~ 53.
[5] 黄恩才,刘国际. 化学反应工程[M]. 北京:化学工业出版社, 1996.

Reaction Kinetics of the Synthesis of Stannous Methanesulfonate

ZHOU Cai - rong, SHI Xiao - hua, WANG Hai - feng, LI Qiu - hong, JIANG Deng - gao

(School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: A new process, in which high-pure tin methanesulfonate is produced by the reaction of Sn with methanesulfonic acid, was studied on the apparent kinetics of this reaction under the optimum condition in this paper. The relationship between the the molarity change of methanesulfonic acid and time was reviewed under different temperature, and the apparent reaction velocity constants under different temperature were calculated. Then apparent activation energy of this reaction was calculated with Arrhenius equation. The results show that the replacement reaction between methanesulfonic acid and stannum to produce stannous methanesulfonate is the liquid - solid phases surface reaction, and this reaction is zero order reaction, the reaction rate is just affected by the reaction temperature, and in the temperature range of 393.15 K ~ 423.15 K, the apparent activation energy of this reaction is 27.02 kJ·mol⁻¹.

Key words: stannous methanesulfonate; kinetics; methanesulfonic acid; electroplating