

二仲丁基二硫醚合成反应动力学研究

胡国勤, 吴培培, 谢帮海, 张素娟

(郑州大学 化工与能源学院,河南 郑州 450001)

摘 要: 研究了氯代仲丁烷和二硫化钠溶液在相转移催化剂的作用下合成二仲丁基二硫醚的反应动力学,建立了动力学模型. 该反应属于一级反应,其表观动力学方程: $r_A = -dc_A/dt = 47\ 098.67\exp(-5\ 153.99/T)c_A$ ,表观活化能为 42.85 kJ/mol,介于一般化学反应活化能 40~200 kJ/mol 之间,属于化学反应控制过程,并对提出的动力学模型进行了实验验证,证实了该模型具有可靠性.

关键词: 二仲丁基二硫醚;氯代仲丁烷;二硫化钠;动力学

中图分类号: TQ013.2 文献标志码: A doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2014.01.017

0 引言

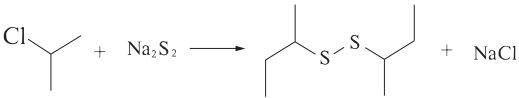
二仲丁基二硫醚是一种重要的精细化工中间体,在农药、生物学、材料、石油化工、染料和食品科学方面有着广泛的用途<sup>[1]</sup>. 近几年,随着下游产品的拓展,二仲丁基二硫醚的市场需求量正在逐年增加,引起了国内外的广泛关注. 目前,该产品国外生产企业分布在美国、日本等少数几个国家,而国内企业仅有三门峡奥科化工有限公司、南京康满林化工实业有限公司、江苏三益化工有限公司,产量小,我国二仲丁基二硫醚的使用主要依赖进口<sup>[2]</sup>. 文献报道的二仲丁基二硫醚的合成路线大多采用仲丁硫醇<sup>[3-5]</sup>为原料,产率高,但硫醇特别是低碳原子数的硫醇恶臭,对设备腐蚀性强,污染环境,很多国家严格限制其生产和使用,市场供应紧缺,价格高,不便于工业化生产.

鉴于此,本课题组开展了二仲丁基二硫醚的新合成工艺研究,开发了一条以氯代仲丁烷为原料,通过与新配置的二硫化钠溶液亲核取代反应,温和条件下相转移催化合成了二仲丁基二硫醚工艺路线. 在研究溶剂对反应的影响时,实验结果表明溶剂的极性越大,产物收率越高,从而得出了极性溶剂对该反应有利的规律. 由此初步推断该反应可能为单分子亲核取代反应,反应速度只与氯代仲丁烷的浓度有关.

笔者重点对二仲丁基二硫醚动力学进行了研

究,进一步了解二仲丁基二硫醚的合成过程,验证该反应的机理,为该工艺的工业化生产提供基本工程数据,同时为其它仲卤代烃的亲核取代反应提供基本的理论依据.

氯代仲丁烷和二硫化钠水溶液在催化剂的作用下发生亲核取代反应,反应方程式如下.



为方便起见,以 A 代表氯代仲丁烷,B 代表二硫化钠,C 代表二仲丁基二硫醚,D 代表氯化钠,反应式可以简化表示为



生成二仲丁基二硫醚的动力学方程为

$r_A = -dc_A/dt = kc_A^a c_B^b.$

如果在反应中保持或者看作  $c_B$  不发生变化(在反应中,控制 B 物质大大过量,A 缓慢滴加,相对于 B 来说,滴加的 A 物质量很少,可看作  $c_B$  不发生变化),则上式可以简化为

$r_A = -dc_A/dt = kc_A^a.$

为了验证机理及计算动力学数据,实验测定看不同条件下组分 A 含量随时间的变化关系.

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

氯代仲丁烷(99%,三门峡奥科化工有限公

收稿日期:2013-09-01;修订日期:2013-11-13  
基金项目:河南省科技攻关重点资助项目(112102210236)  
作者简介:胡国勤(1967-),男,河南新郑人,郑州大学教授,博士,主要从事精细化工方面的研究,E-mail:huguoqin@zzu.edu.cn.

司);九水硫化钠、升华硫和四丁基溴化铵皆为市售的分析纯。

HH 恒温水浴(江苏金坛市中大仪器厂);GC 9800TFP 气相色谱仪(上海科创色谱仪器有限公司);微量注射器(1 μL, 宁波市镇海三爱仪器厂)。

1.2 实验步骤

在带有电动搅拌和温度计的 250 mL 的三口烧瓶中,加入 200 g 质量分数为 30% 的新配置二硫化钠溶液,23.13 g 氯代仲丁烷(0.25 mol),0.8 g 四丁基溴化铵,在指定的温度下反应,每隔 90 min 取样分析,每次用移液管取 1 mL 的样品.反应体系中,原料氯代仲丁烷和产物二仲丁基二硫醚是不溶于水的,而二硫化钠、四丁基溴化铵和氯化钠都是易溶于水的,所取样品经蒸馏水洗涤,有机相用气相色谱进样分析测定氯代仲丁烷的浓度。

1.3 分析方法

用气相色谱分析不同时间的样品,用面积归一法计算每个样品中氯代仲丁烷的质量百分含量,用氯代仲丁烷相对质量百分含量的变化,确定氯代仲丁烷浓度与时间的关系.色谱条件:柱箱温度为 180 ℃,汽化温度为 260 ℃,检测温度为 260 ℃,柱前压为 0.05 MPa,程序升温:初始温度 180 ℃,保持 5 min,以 20 ℃/min 的速率上升到 240 ℃,保温 2 min,降温至 180 ℃。

2 实验结果与讨论

2.1 影响因素的排除

在测定反应的本征动力学前,首先应该排除内外扩散对反应的影响<sup>[6-7]</sup>.该反应为非均相反应,内扩散对反应的影响主要是内扩散阻力,即反应物进入催化剂的内部所遇到的阻力.为了考察催化剂内扩散的影响,取不同量的催化剂用于该实验,实验结果表明当催化剂用量小于 4% 时,氯代仲丁烷的转化率不随催化剂的用量增加而增大,内扩散对反应的影响基本可以排除.通过改变搅拌速度来考察外扩散对反应的影响,经实验发现,搅拌速度大于 180 r/min,外扩散对反应的影响可以排除.每次只取样 1 mL,本反应过程中体积变化不大,因此可以忽略反应液体积的变化对反应的影响。

2.2 反应时间与氯代仲丁烷的关系

本实验测定了 5 种不同温度下氯代仲丁烷浓度与反应时间的关系,实验结果如表 1 所示,由氯

代仲丁烷对反应时间作图,见图 1,可以看出氯代仲丁烷的浓度对反应时间不具有线性相关性,因此该反应不是零级反应,即  $a \neq 0$ 。

假如  $a = 1$ ,即为一级反应,则

$$kt = -\ln(c_A/c_{A,0}) = -\ln(1 - x_A).$$

针对这种假设,用  $\ln(c_A/c_{A,0})$  对时间  $t$  作图,见图 2,可以看出,  $\ln(c_A/c_{A,0})$  对  $t$  具有良好的线性关系,相关拟合系数如表 2 所示.因此该反应级数为一级的假设成立.从而得出了该反应的速率只与氯代仲丁烷的浓度有关,验证了该反应的机理为单分子亲核取代反应。

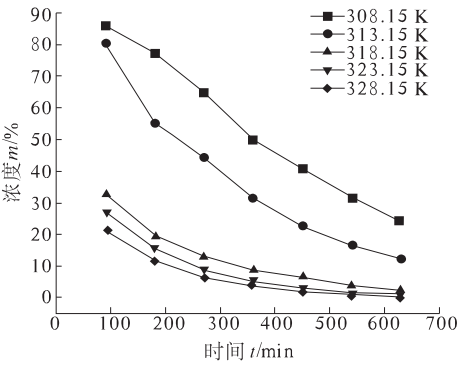


图 1 氯代仲丁烷的浓度与反应时间的关系图  
Fig.1 Relation on 2-chlorobutane concentration and reaction time at different temperature

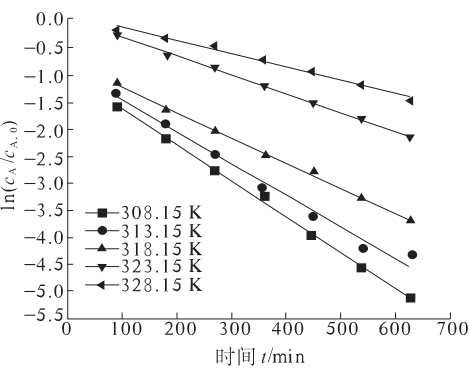


图 2  $\ln(c_A/c_{A,0})$  与  $t$  线性关系图  
Fig.2 Relation between  $\ln(c_A/c_{A,0})$  and  $t$

2.3 反应表观活化能的确定

为了考察反应温度对动力学方程的影响,由  $\ln(c_A/c_{A,0})$  对  $t$  拟合出的动力学参数,计算出不同反应温度下表观的反应速率常数  $k$  值,见表 3,并由  $\ln k$  对  $T^{-1}$  作图,如图 3 所示,可以看出,  $\ln k$  对  $T^{-1}$  良好的线性相关性.根据实验数据,用最小二乘法回归阿伦尼乌斯方程:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A.$$

表 1 不同温度与时间下氯代仲丁烷的浓度

Tab.1 The result about concentration of 2-chlorobutane at different temperature and reaction time %

T/K	t/min						
	90	180	270	360	450	540	630
308.15	85.94	76.95	64.77	49.95	41.00	31.66	24.13
313.15	80.00	55.40	44.00	31.33	22.62	16.54	12.18
318.15	33.18	19.80	13.10	8.77	6.34	3.87	2.51
323.15	27.11	15.40	8.71	4.89	2.84	1.58	1.36
328.15	21.29	11.55	6.49	3.96	1.98	1.09	0.60

表 2 线性拟合方程

Tab.2 Linear regress equation

T/K	拟合方程	R <sup>2</sup>
308.15	y = -0.002 4x + 0.148 4	0.984 4
313.15	y = -0.003 5x + 0.077 5	0.998 4
318.15	y = -0.004 7x - 0.765 7	0.997 0
323.15	y = -0.005 8x - 0.855 5	0.986 0
328.15	y = -0.006 6x - 0.946 0	0.998 7

得到了 ln*k* 与 *T*<sup>-1</sup> 的线性关系为

$$\ln k = -\frac{5\,153.99}{T} + 10.76.$$

代入求出活化能 *E*<sub>a</sub> 和指前因子 *A*:

$$E_a = 5\,153.99 \times 8.314 = 42\,850.27 = 42.85\text{ kJ/mol},$$

$$A = e^{10.76} = 47\,098.67.$$

表 3 表观反应速率常数 *k* 与 *T*<sup>-1</sup> 之间的关系

Tab.3 Relation between the reaction ratio constant *k* and temperature *T*<sup>-1</sup>

<i>k</i> /min <sup>-1</sup>	ln <i>k</i>	<i>T</i> /K	<i>T</i> <sup>-1</sup> /K <sup>-1</sup>
0.002 4	-6.032	308.15	0.003 25
0.003 5	-5.666	313.15	0.003 19
0.004 7	-5.369	318.15	0.003 14
0.005 8	-5.146	323.15	0.003 09
0.006 6	-5.022	328.15	0.003 05

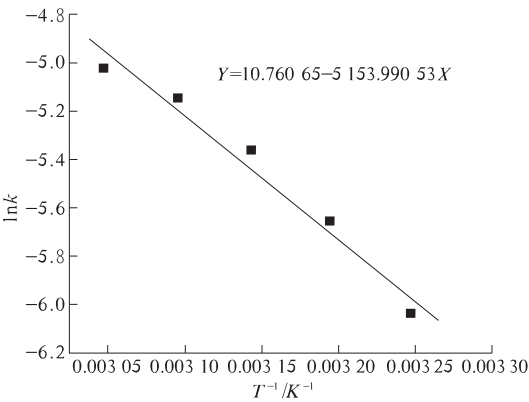


图 3 ln*k* 与 *T*<sup>-1</sup> 的线性关系图

Fig.3 Relation between ln*k* and *T*<sup>-1</sup>

2.4 表观动力学方程的验证

根据以上分析,表观动力学方程可以表示为  $r_A = -dc_A/dt = 47\,098.67\exp(-5\,153.99/T)c_A$ . 积分式为: $kt = -\ln(c_A/c_{A,0})$  或  $c_A = c_{A,0}\exp(-kt)$ .

其中: $k = 47\,098.67\exp(-5\,153.99/T)$ .

为了验证表观动力学方程的可靠性,在反应温度为 310.15 K 下,用表观动力学方程求出不同反应时间下的氯代仲丁烷的浓度 *c*<sub>A,cal</sub>,与实验所测的浓度 *c*<sub>A,exp</sub> 相比较,结果见表 4,可以看出,实验值与预测值相符,说明由本实验建立起的表观动力学方程是可靠的.

表 4 温度为 310.15 K 时动力学模型计算的氯代仲丁烷浓度与实验结果的比较

Tab.4 The calculated concentration compared with the experimental concentration for 2-chlorobutane at 310.15 K

序号	<i>t</i> /min	<i>c</i> <sub>A,cal</sub>	<i>c</i> <sub>A,exp</sub>	$\frac{c_{A,exp} - c_{A,cal}}{c_{A,exp}} \times 100\%$
1	90	77.32	81.01	4.55
2	180	59.79	59.45	-0.57
3	270	46.22	46.11	-0.24
4	360	35.74	35.31	-1.22
5	450	27.64	27.08	-2.07
6	540	21.37	21.56	0.88
7	630	16.52	16.37	-0.92

3 结论

(1) 通过测定不同反应温度下,氯代仲丁烷与二硫化钠溶液在四丁基溴化铵催化合成二仲丁基二硫醚的反应中各组分的浓度与反应时间的关系,结果表明反应速度只与氯代仲丁烷的浓度有关,且反应级数为一级,验证了该反应的机理为单分子亲核取代反应.

(2) 通过对实验数据进行的拟合,由阿伦尼乌斯方程推导出了该反应表观动力学方程: $r_A =$

$-dc_A/dt = 47\,098.67\exp(-5\,153.99/T)c_A$ , 并对其进行了验证, 证实了该方程具有可靠性。

(3) 在反应温度为 308.15 ~ 328.15 K 内, 该反应的表观活化能为 42.85 kJ/mol, 介于一般化学反应活化能 40 ~ 200 kJ/mol 之间, 属于化学反应控制过程。

### 参考文献:

- [1] SONACANE S U, CHIDAMBARAM M, ALMOG J, et al. Rapid and efficient synthesis of symmetrical alkyl disulfides under phase transfer conditions [J]. Tetrahedron Letters, 2007, 48(34): 6048 - 6050.
- [2] 刘新奇, 谢帮海, 李雯, 等. 三相相转移催化合成二仲丁基二硫醚 [J]. 精细化工, 2012, 29(8): 813 - 815.
- [3] LEINO R, LONNQXIST J E. A very simple method for the preparation of symmetrical disulfides [J]. Tetrahedron Letters, 2004, 45(46): 8489 - 8491.
- [4] MONTAZEROZOHORI M, JOOHARI S, KARAMI B, et al. Fast and highly efficient solid state oxidation of thiols [J]. Molecules, 2007, 12(3): 694 - 702.
- [5] SUPALE A, GOKAVI G. Oxidation of thiols to disulfides using  $H_2O_2$  catalyzed by recyclable chromic potassium sulphate at room temperature [J]. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 2008, 93(1): 141 - 148.
- [6] 张珍, 李华. 异丙硫醇合成反应动力学研究 [J]. 化学试剂, 2009, 31(4): 292 - 294.
- [7] 章亚东, 潘开林, 梁政勇. 正十八硫醇的合成反应动力学研究 [J]. 郑州大学学报: 工学版, 2012, 33(2): 44 - 47.

## Kinetic Study on Synthesis of Di-sec Butyl Disulfide

HU Guo-qin, WU Pei-pei, XIE Bang-hai, ZHANG Su-juan

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

**Abstract:** Kinetics for synthesizing di-sec butyl disulfide from 2-chlorobutane and sodium disulfide in the presence of phase transfer catalyst was studied in this experiment. And the reaction and the kinetics model of the whole process were established. It was proved to be a first order reaction and the chemical reaction kinetics characterization equation can be expressed as  $r_A = -dc_A/dt = 47\,098.67\exp(-5\,153.99/T)c_A$ . The activation energy was determined to be 42.85 kJ/mol in the Arrhenius equation. And the reaction of synthesizing di-sec butyl disulfide belonged to control production of chemical reaction because the apparent activation energy was in range of 40 ~ 200 kJ/mol. And to our satisfaction, through experimental verification, the kinetic model was proved to be valid.

**Key words:** di-sec butyl disulfide; 2-chlorobutane; sodium disulfide; kinetics