

文章编号:1671-6833(2012)01-0059-05

对称 C_4 二硫醚—丙酮—水三元体系在 308.15 K 下的 液液平衡研究

章亚东, 黄俊芳

(郑州大学 化工与能源学院, 郑州 河南 4500001)

摘 要: 对称 C_4 二硫醚—丙酮—水三元体系是在合成对称 C_4 二硫醚的工艺中碰到的一个比较新的体系。在常压 308.15 K 下, 用浊点法, 平衡釜法分别测定对称 C_4 二硫醚—丙酮—水三元体系的溶解度数据和结线数据(对称 C_4 二硫醚包括正丁基二硫醚、仲丁基二硫醚和叔丁基二硫醚), 得到了三元液液平衡体系的共轭相组成并由此绘得相平衡曲线。用内标法准确地测定了对称 C_4 二硫醚及丙酮的含量, 在单相区域对实验进行了验证实验均方误差 1.56%。对称 C_4 二硫醚—丙酮—水三元体系的研究结果表明有利于回收对称 C_4 二硫醚。研究有利于对称 C_4 二硫醚清洁合成工艺的设计和控制。

关键词: 丙酮; 水; 对称 C_4 二硫醚; 液液平衡

中图分类号: TQ013.1; O642.4 **文献标志码:** A **doi:**10.3969/j.issn.1671-6833.2012.01.015

0 引言

有机二硫化物是许多复杂有机硫化物合成的结构单元^[1], 可广泛用于各种不同官能团的化学转变^[2], 它是合成亚磺酰化合物、磺酰以及磺酸硫酯化合物的重要中间体。通过氧化硫醇合成对称 C_4 二硫醚的方法有氧气氧化偶联法^[3-5]、溴素氧化法^[6]、硫醇与硫反应^[7]、铜盐氧化法^[8-9]、铬酸铈盐氧化法^[10]等, 上述方法不仅原子经济型差, 且对环境污染严重。作者在探索使用双氧水直接氧化 C_4 硫醇合成对称 C_4 二硫醚的清洁合成工艺中遇到一个新的体系: 对称 C_4 二硫醚—丙酮—水三元体系。该三元体系液液平衡相图数据在一些重要手册汇编^[11]以及有关文献中尚未见报道, 为填补该方面数据空白, 笔者采用了气相色谱双内标法测定了对称 C_4 二硫醚—丙酮—水三元体系在 308.15 K 下的液液平衡数据并绘制了平衡曲线。为研究对称 C_4 硫醇—对称 C_4 二硫醚—丙酮—水四元反应体系液液平衡奠定基础。

1 实验部分

1.1 实验仪器及试剂

GC-9800TFP 型气相色谱仪, 上海科创色谱仪器有限公司。CS501 型超级恒温水浴, 上海锦屏仪

器仪表有限公司通州分公司产品。EMS-9A 型加热磁力搅拌器, 天津欧诺仪器仪表有限公司产品。玻璃注射器 10 μ L, 微量进样器 1 μ L, 50 mL 碘量瓶, 新鲜的去离子水。丙酮, 丁酮: 市售的 A. R. 级试剂, 试料经色谱分析无杂质峰。正丁基二硫醚, 仲丁基二硫醚, 叔丁基二硫醚均为三门峡奥科化工有限公司提供, 纯度均达 98% 或以上。

1.2 气相检测条件

采用 GC-9800 型气相色谱检测, 毛细管柱 SE-54, Φ 1 μ m(I. D.) \times 30 m; FID 检测器, 氢火焰离子化检测器; 检测室温度 260 $^{\circ}$ C, 汽化室温度 260 $^{\circ}$ C, 载气为氮气, 柱前压 0.045 MPa; 采取程序升温: 初始温度 70 $^{\circ}$ C, 维持 6 min, 然后以 20 $^{\circ}$ C/min 的速率升到 240 $^{\circ}$ C, 维持 3 min。每次进样量 0.2 μ L。

采用相应的对称 C_4 二硫醚为内标物进行准确检测。当测量叔丁基二硫醚和正丁基二硫醚时内标物为仲丁基二硫醚, 当测量仲丁基二硫醚时内标物为叔丁基二硫醚。采用内标法进行分析, 每点数据重复测定 3 次, 取平均值。在所选色谱条件下, 叔丁基二硫醚, 仲丁基二硫醚, 正丁基二硫醚, 丙酮及丁酮的保留时间分别为 13.691 min, 14.702 min, 15.598 min, 3.289 min, 3.856 min。仲丁基二硫醚相对于叔丁基二硫醚的校正因子为

收稿日期: 2011-09-08; 修订日期: 2011-10-13

基金项目: 河南省科技创新人才计划资助项目(2010HASTIT037)

作者简介: 章亚东(1965-), 男, 河南正阳人, 郑州大学教授, 博士生导师, 主要从事药物制剂、精细有机合成、绿色催化及绿色工艺的研究, E-mail: zhangyadong@zzu.edu.cn.

0.954 8, 6 次的均方误差为 1.3%, 而较正丁基二硫醚的校正因子为 1.088 3, 6 次的均方误差为 1.8%, 而丙酮则是通过丁酮作为内标物来测得的, 其较丙酮的校正因子为 0.924, 6 次均方误差为 0.9%, 文献[13]中丁酮对丙酮校正因子为 0.922.

在每个相点, 重复 3 次所得峰面积相对偏差在 $\pm 1.5\%$ 以内, 重复性较好, 因此所测数据具有一定可信度, 此方法可行.

在单相区域每个截面取两点, 按精确称量加入各组分, 测量值与加入值根均方误差为 1.56%, 测量中标准样品的回收率在 90.9% ~ 101.1% 之间.

1.3 实验方法

对称 C_4 二硫醚—丙酮—水三元体系, 采用浊点法测得一系列的互溶度数据并做出液液分层曲线. 通过测定上述各互溶点的密度, 作出相应的两液相的密度组成工作曲线, 用平衡釜法在此基础上配制各不同组成的两相平衡体系, 分别测得两液相的密度, 从而得到连接线的数据.

1.3.1 浊点法测定不同温度下溶解度曲线

采用浊点法测定包线. 配制已知组成的二元(对称 C_4 二硫醚—水和对称 C_4 二硫醚—丙酮)系, 然后加入第三组分至溶液刚好出现混浊现象, 称量得出该三元系的组成, 实验测得若干个浊点, 连接诸点即得完整的包线. 恒温温度波动 $< \pm 0.1^\circ\text{C}$ 当水含量 $< 5\%$, 或者 $> 80\%$ 的时候则配制对称 C_4 二硫醚—丙酮二元体系用水进行滴定. 取大于 40 个点, 且质量分数取五位小数减少实验误差.

1.3.2 平衡釜法测定三元体系结线

其中三元体系结线数据的测定用电磁搅拌型平衡釜进行测定. 首先进行方法的准确度和装置置信度试验^[12], 试验平衡时间对测量结果的影响. 对恒温振荡 + 恒温静止分别进行了 (0.5 + 1) h, (1 + 1) h, (1.5 + 1) h, (2 + 1) h, (2.5 + 1) h, (3 + 1) h 等试验. 试验表明恒温振荡 2h + 恒温静止 1 h, 可使油相中对称 C_4 二硫醚的测量偏差小于 0.3%; 可使水相中对称 C_4 二硫醚测量偏差小于 1.5%. 水相中对称 C_4 二硫醚浓度非常低, 恒温振荡 2h + 恒温静止 1 h 与恒温振荡 3h + 恒温静止 1 h, 其测量最大偏差仅为 0.04%, 远小于方法差. 因此, 选定实验条件为恒温振荡 2h + 恒温静止 1 h. 用医用注射器取上、下两相试样加入内标物以供分析. 进入下层抽取样品时仅利用最后抽的一小部分注入提前称量好质量的取样瓶中称重, 加入一定质量丁酮稀释并作为丙酮的内标物, 最后加入一定质量的相应的对称 C_4 二硫醚的内标物, 每组抽取 3 次.

2 结果与讨论

2.1 相平衡数据以及相图的绘制

根据以上介绍试验方法测定的对称 C_4 二硫醚—丙酮—水三元体系在 308.15 K 下的液液平衡数据分别列于表 1 和表 2. 平衡相图分别见图 1 ~ 3.

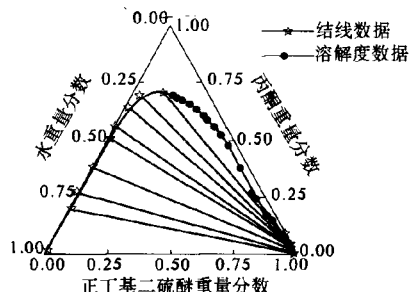


图 1 正丁基二硫醚—丙酮—水三元体系在 308.15 K 下液液平衡相图

Fig. 1 the liquid-liquid equilibrium phase diagram at 308.15 K for acetone + n-butyl disulfide + water ternary system

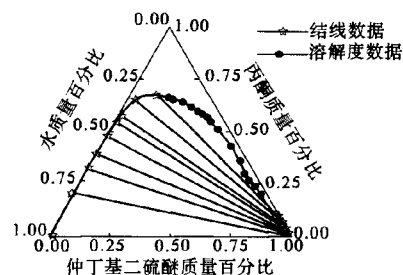


图 2 仲丁基二硫醚—丙酮—水三元体系在 308.15 K 下液液平衡相图

Fig. 2 the liquid-liquid equilibrium phase diagram at 308.15 K for acetone + sec-butyl disulfide + water ternary system

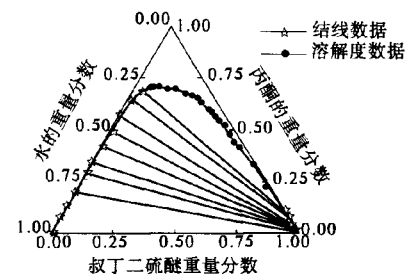


图 3 叔丁基二硫醚—丙酮—水三元体系在 308.15 K 下液液平衡相图

Fig. 3 liquid equilibrium phase diagram at 308.15 K for acetone + tert-butyl Disulfide + water ternary system

表 1 对称 C₄ 二硫醚—丙酮—水三元体系在 308.15 K 下溶解度数据(质量分数)

Tab.1 Experimental Solubility Data for Ternary System Symmetric C₄ Disulfide + Acetone + Water at 308.15 K

编号	正丁基 = 硫醚(1) + 丙酮(2) + 水(3)			仲丁基 = 硫醚(1) + 丙酮(2) + 水(3)			叔丁基 = 硫醚(1) + 丙酮(2) + 水(3)		
	W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃
1	0.000 20	0.000 00	0.999 80	0.000 17	0.000 00	0.999 83	0.000 20	0.000 00	0.999 80
2	0.001 35	0.093 20	0.905 45	0.007 03	0.520 98	0.471 99	0.002 18	0.049 52	0.957 30
3	0.002 57	0.153 20	0.844 23	0.008 99	0.536 29	0.454 72	0.002 90	0.148 04	0.849 06
4	0.004 91	0.291 52	0.703 57	0.011 11	0.551 28	0.437 61	0.003 46	0.239 23	0.757 31
5	0.006 09	0.365 49	0.628 42	0.014 30	0.568 59	0.417 11	0.004 30	0.070 48	0.933 22
6	0.007 18	0.492 13	0.500 69	0.016 68	0.590 15	0.393 17	0.004 76	0.242 78	0.423 96
7	0.008 23	0.557 64	0.434 13	0.020 95	0.619 42	0.359 63	0.005 29	0.196 6	0.798 11
8	0.009 53	0.571 76	0.418 72	0.037 13	0.643 33	0.319 53	0.005 86	0.117 12	0.877 02
9	0.012 34	0.590 29	0.397 37	0.050 99	0.662 53	0.286 48	0.006 15	0.329 24	0.664 61
10	0.014 75	0.604 00	0.381 25	0.058 76	0.666 80	0.274 44	0.012 26	0.452 41	0.535 33
11	0.018 51	0.617 74	0.363 76	0.065 28	0.669 00	0.265 72	0.014 22	0.541 82	0.443 96
12	0.022 07	0.622 11	0.355 81	0.079 87	0.674 24	0.245 88	0.016 29	0.579 72	0.403 99
13	0.025 23	0.623 00	0.351 77	0.086 62	0.675 26	0.238 11	0.019 33	0.630 05	0.350 62
14	0.032 28	0.649 78	0.317 93	0.093 97	0.675 64	0.230 39	0.032 85	0.665 58	0.301 57
15	0.046 22	0.685 04	0.268 75	0.115 43	0.674 02	0.210 55	0.057 66	0.685 71	0.256 63
16	0.050 87	0.686 63	0.262 51	0.124 98	0.672 33	0.202 69	0.063 77	0.694 00	0.242 23
17	0.057 78	0.694 19	0.248 02	0.144 08	0.668 65	0.187 27	0.078 64	0.694 00	0.227 36
18	0.064 2	0.697 72	0.238 08	0.163 82	0.662 95	0.173 23	0.082 13	0.699 33	0.218 54
19	0.076 57	0.702 62	0.220 81	0.172 35	0.659 83	0.167 81	0.095 88	0.698 09	0.206 03
20	0.082 49	0.703 76	0.213 75	0.177 84	0.655 57	0.166 59	0.107 26	0.699 33	0.193 41
21	0.091 98	0.705 94	0.202 08	0.181 44	0.653 37	0.165 19	0.143 49	0.690 45	0.166 06
22	0.096 87	0.705 79	0.197 34	0.203 82	0.655 95	0.140 23	0.162 41	0.687 49	0.150 10
23	0.112 73	0.704 49	0.182 78	0.237 66	0.640 77	0.121 56	0.175 6	0.685 71	0.138 68
24	0.156 84	0.694 07	0.149 09	0.317 15	0.601 19	0.081 67	0.189 38	0.677 09	0.129 53
25	0.193 00	0.682 41	0.124 58	0.340 99	0.584 24	0.074 77	0.213 99	0.671 50	0.114 51
26	0.231 09	0.665 57	0.103 34	0.365 85	0.567 47	0.066 69	0.232 77	0.666 77	0.100 46
27	0.252 71	0.656 07	0.091 23	0.374 28	0.563 27	0.062 44	0.256 04	0.658 65	0.085 31
28	0.282 10	0.638 52	0.079 38	0.393 61	0.546 07	0.060 31	0.278 52	0.646 04	0.075 44
29	0.328 07	0.608 67	0.063 26	0.431 96	0.516 83	0.051 21	0.306 75	0.624 50	0.068 75
30	0.357 35	0.585 75	0.056 90	0.544 70	0.422 89	0.032 41	0.352 54	0.588 92	0.058 54
31	0.394 65	0.558 98	0.046 37	0.604 21	0.359 49	0.036 30	0.375 50	0.580 13	0.054 37
32	0.437 35	0.525 04	0.037 61	0.657 03	0.300 95	0.042 02	0.391 52	0.555 44	0.053 04
33	0.490 08	0.478 26	0.030 06	0.695 02	0.276 97	0.036 01	0.415 86	0.536 49	0.047 65
34	0.590 03	0.378 05	0.031 92	0.717 79	0.248 19	0.033 02	0.452 69	0.511 03	0.036 28
35	0.632 97	0.237 23	0.032 80	0.752 09	0.219 89	0.028 02	0.491 36	0.469 58	0.039 06
36	0.681 94	0.270 25	0.037 41	0.783 21	0.189 76	0.027 03	0.534 90	0.428 13	0.036 96
37	0.774 09	0.191 29	0.034 62	0.900 27	0.081 42	0.018 31	0.564 50	0.413 00	0.032 50
38	0.826 67	0.149 76	0.023 57	0.921 19	0.062 09	0.016 72	0.654 24	0.325 56	0.020 20
39	0.874 76	0.112 45	0.012 79	0.922 13	0.061 15	0.016 72	0.756 30	0.224 36	0.019 34
40	0.946 92	0.044 30	0.008 78	0.952 83	0.037 15	0.01002	0.876 24	0.110 52	0.013 24
41	0.978 42	0.020 04	0.001 54	0.976 35	0.018 12	0.005 53	0.956 48	0.042 33	0.001 19
42	0.999 86	0.000 00	0.000 14	0.999 84	0.000 00	0.000 16	0.999 82	0.000 00	0.000 18

注:为质量分数.

表 2 对称 C₄ 二硫醚—丙酮—水三元体系在 308.15 K 下的结线数据(质量分数)

Tab.2 Experimental Tie-line Data for ternary system symmetric C₄ disulfide + acetone + water at 308.15 K

正丁基 = 硫醚(1) + 丙酮(2) + 水(3)				仲丁基 = 硫醚(1) + 丙酮(2) + 水(3)				叔丁基 = 硫醚(1) + 丙酮(2) + 水(3)			
油相		水相		油相		水相		油相		水相	
W ₁	W ₂	W ₁	W ₂	W ₁	W ₂	W ₁	W ₂	W ₁	W ₂	W ₁	W ₂
0.995 7	0.003 6	0.005 0	0.197 2	0.995 0	0.003 7	0.003 0	0.211 4	0.995 6	0.003 5	0.003 5	0.197 2
0.996 5	0.002 5	0.003 5	0.267 9	0.994 8	0.004 0	0.004 3	0.322 7	0.993 8	0.004 3	0.005 3	0.284 8
0.980 1	0.017 2	0.010 2	0.376 6	0.980 4	0.016 8	0.011 1	0.477 3	0.990 1	0.007 6	0.007 1	0.337 5
0.976 5	0.020 6	0.013 9	0.515 4	0.988 9	0.009 2	0.007 9	0.391 4	0.983 4	0.014 0	0.010 1	0.419 8
0.966 4	0.030 2	0.015 8	0.572 0	0.967 9	0.027 8	0.001 5	0.543 0	0.978 0	0.017 3	0.011 9	0.487 9
0.919 3	0.071 1	0.048 8	0.688 1	0.950 3	0.044 2	0.022 5	0.574 4	0.967 4	0.028 1	0.012 8	0.559 0
0.936 1	0.053 9	0.022 4	0.637 2	0.916 7	0.074 4	0.045 0	0.648 4	0.940 7	0.055 1	0.016 1	0.640 7
0.863 1	0.126 1	0.117 9	0.708 8	0.886 5	0.101 9	0.108 7	0.678 0	0.913 4	0.079 9	0.042 4	0.684 5

注:W_i 为质量分数。

实验中,三元系的包线是采用简便的滴定浊点法测量的,滴定终点 1~2 滴的偏差,滴定误差不超过混合物总量的 0.2%。另外测定结线(两平衡相组成点连线)位置时,发现经精确配制的总组成点与二共存相组成点位于同一直线上,也验证了结果的可靠性。

三个体系在同温度下平衡相图类似,在二元体系中丙酮和水完全互溶,而对称 C₄ 二硫醚与丙酮也可以互溶,但是对称 C₄ 二硫醚在水中的溶解度非常小。

然而在当两相共存时,水相和油相(对称 C₄ 二硫醚为主)差别很大。水相中,丙酮少时,对称 C₄ 二硫醚的溶解度也小,随着丙酮的增多,对称 C₄ 二硫醚的溶解度也开始有所增大;油相中,水和丙酮溶解度非常小,有利于对称 C₄ 二硫醚的回收。

由于使用了氢火焰检测器(FID)所以水不出峰,这样一来每一相中水的含量不是直接测量值,这会造成一定误差,尤其是油相中水的含量是两个大数值相减所得会带来较大误差。内标物对称 C₄ 二硫醚的保留时间离丙酮的保留时间较远也会造成测最误差的一个主要来源。因此对称 C₄ 二硫醚—丙酮—水三元体系研究中采用了双内标法,大大减少了误差,并且从单相区域的回收率表明本实验数据达到一定可信度。

3 结论

(1)常压下、同温度时,分别测定了正丁基二硫醚,仲丁基二硫醚,叔丁基二硫醚与丙酮、水组成的三元体系的液液平衡数据。为双氧水氧化对称 C₄ 硫醇制备对称 C₄ 二硫醚的清洁合成反应物

料后处理、溶剂回收以及产品分离提供了良好依据。

(2)使用气相色谱中的氢火焰检测器(FID)双内标法,大大提高了实验精确度,减少了测量误差,数据可信度大。

参考文献:

[1] 李新芳,王学业,文小红. 有机二硫化物润滑添加剂抗磨极压性能的密度泛函理论研究[J]. 结构化学, 2004,23(9): 1044-1050.

[2] BILLARD T, LANGLOIS B R. A new simple access to trifluoromethyl thioethers or selenoethers from trifluoromethyl trimethylsilane and disulfides or diselenides [J]. Tetrahedron Letters, 1996, 37(38):6865.

[3] LIU Kwang-ting, TONG Yung-chen. Oxidation with supported oxidants. III. A facile conversion of thiols to disulfides [J]. Synthesis, 1978(9):669-703.

[4] ARISAWA M, SUGATA C, YAMAGUCHI M. Oxidation/reduction interconversion of thiols and disulfides using hydrogen and oxygen catalyzed by a rhodium complex[J]. Tetrahedron Letters, 2005, 46(36):6097-6099.

[5] IRANPOOR N, FIROUZABADI H, POURAL A. Dinitrogen tetroxide supported on polyvinylpyrrolidone (PVP-N₂O₄): a new nitrosating and coupling agent for thiols and a selective oxidant for sulfides and disulfides[J]. Tetrahedron Letters, 2002, 58(25):5179-5184.

[6] 李雯,胡国勤,章亚东,等. 单质溴氧化法合成二叔丁基二硫醚[J]. 化学试剂, 2008, 30(9):709-710.

[7] SHAW J E, MCAFEE M G. Oxidation of thiols to disulfides by elemental sulfur without contamination by higher polysulfides[J]. Phosphorus, Sulfur and Silicon

- and the Related Elements, 1998, 143: 125 - 131.
- [8] KIM Y H, SHINHAMA K, SHIGERU O. New synthesis of alkyl polysulfides by treatment of thiols, disulfides and thionitrites with anhydrous copper (II) chloride [J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1979, 52(10): 3117 - 3118.
- [9] CHOI J, YOON N M. Synthesis of disulfides by copper-catalyzed disproportionation of thiols [J]. Journal of Organic Chemistry, 1995, 60(11): 3266 - 3267.
- [10] FIROUZABADADI H, IRANPOOR N, PARHAM H, et al. Oxidation of thiols to their disulfides with bis [trinitratocerium(IV)] chromate [Ce(NO₃)₃]₂CrO₄ and pyridinium chlorochromate [J]. Synthetic Communications, 1984, 14(8): 717 - 723.
- [11] SREENSEN J M, ARLT W. Liquid-liquid equilibrium data collection [M]. Part II, Ternary system; Part III, Ternary Systems and Quaternary Systems, Frankfurt-Dechem, 1980.
- [12] 居红芳, 徐桦, 朱慧, 等. 水—异丙醚—苯酚和水—异丁醇—苯酚体系的液液平衡研究 [J]. 高校化学工程学报, 2009, 23(1): 13 - 17.
- [13] 安彩玲, 王晓军, 孙春霞. 毛细管气相色谱法测定工业用丙稀腈中乙腈、丙酮、丙烯醛的含量 [J]. 分析测试技术与仪器, 2006, 12(2): 112 - 114.

Liquid-liquid Equilibria of Symmetric C₄ Disulfide + Acetone + Water Ternary System

ZHANG Ya-dong, HUANG Jun-fang

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

Abstract: The ternary system symmetrical C₄ disulfide + acetone + water in the process for the synthesis of symmetrical C₄ disulfide is a relatively new system. The data of liquid-liquid equilibrium (tie-lines and solubility) for the ternary system symmetrical C₄ disulfide + acetone + water were determined at atmospheric pressure and at 308.15 K, using cloud point method and balance reactor method. (Symmetry C₄ disulfide including n-butyl disulfide, sec-butyl disulfide and tert-butyl disulfide). The composition of the conjugate phase of the ternary liquid phase equilibrium system was determined and the equilibrium curve was drawn finally. The inner-scaling method was used to determine the concentration of symmetrical C₄ disulfide and acetone in this ternary system. Experiments in single-phase region was verified, and the accuracy of experimental error is 1.56% rms. Study on the phase equilibrium of the ternary system symmetric C₄ disulfide + acetone + water shows it is very favorable for the recovery of symmetrical C₄ disulfide. The study is essential for clean synthesis of symmetrical C₄ disulfides to design and control.

Key words: acetone, water, symmetric C₄ disulfide, liquid-liquid equilibrium