

环丁烯砜的精制及其 UV-Vis 和 FTIR 光谱分析

贾太轩^{1,2}, 刘自力^{1,2*}, 冯世宏³

1. 广西大学化学化工学院, 广西南宁 530004
2. 广州大学化学化工学院, 广东广州 510006
3. 辽宁工业大学材料与化学工程学院, 辽宁锦州 121004

摘要 利用吸附法, 考察了活性炭、离子交换树脂精制环丁烯砜的方案, 利用 UV-Vis, FTIR, XRD 对其进行分析检测, 重点对环丁烯砜、环丁砜的 FTIR 谱图进行了解析。活性炭、离子交换树脂串联去除工业级环丁烯砜杂质的效果最佳。利用精制的环丁烯砜催化加氢, 合成出了高纯度的环丁砜, 转化率大于 99.8%, 为工业装置技术改造提供了实验依据。

关键词 环丁烯砜; 活性炭; 离子交换树脂; 精制

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)02-0393-03

引言

环丁烯砜是一种重要的有机中间体, 主要应用于有机合成, 最重要的特征反应为环丁砜的合成。环丁砜的工业化生产通常以骨架镍为催化剂, 环丁烯砜加氢制备。由环丁砜具有高溶解性和高选择性, 适用于石化行业的芳烃抽提及天然气脱硫净化中, 成为广泛应用的优良溶剂。由于环丁砜是高纯度、高沸点的多效极性溶剂, 在化工行业、医药、农药、染料、香料、特种工程塑料及多种化工产品生产中得到广泛应用。国内环丁砜同国外同类产品相比, 存在很大差距, 具体表现在: (1) 长时间储存, 容易氧化, 颜色加深; (2) 高温下, 有粘稠的高聚物产生, 容易堵塞管路, 影响设备长周期运转; (3) 产品使用过程中质量劣化严重, 溶解性和选择性急剧下降, 且无法再生, 只能更换环丁砜, 造成使用成本增加。追究内在原因, 主要是反应过程中产生的丁二烯和二氧化硫发生反应。因为合成环丁烯砜过程中, 添加的防止丁二烯聚合的阻聚剂对苯二酚很容易氧化为对苯二醌, 严重影响了环丁砜的质量和性能。因此, 探究切实可行的方法精制环丁烯砜, 除去杂质, 合成高品质的环丁砜, 具有很大的社会效益和经济效益。本研究首先精制工业级环丁烯砜, 然后利用自制的羟基钴柱撑 Co-MoS₂ 复合材料催化剂, 以环丁烯砜催化加氢为探针反应, 制备出了高纯度的环丁砜, 转化率大于 99.8%。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

北京普析 MASAL XD-3 型 X 射线衍射仪, 德国 Bruker tensor 207 红外光谱仪, 北京普析 TU-1901 型双光束紫外-可见分光光度计, SYC-15 超级恒温水浴, DZF-6051 型真空干燥箱, GCF-0.25 永磁旋转搅拌高压反应釜, SP6800A 气相色谱仪。

活性炭, 碱性阴离子交换树脂 210×7(717), 正丁基锂、二硫化钼、氢氧化钠均分析纯, 工业级环丁烯砜由锦州六陆化工分公司提供。

1.2 原材料的精制

把工业级环丁烯砜溶解于蒸馏水中, 配制成饱和溶液。称取一定质量的活性炭, 加到 30 °C、pH 7 条件的环丁烯砜饱和溶液中, 搅拌 10 min 后, 过滤。取少部分滤液, 进行 UV-Vis 光谱检测。取部分滤液在 30 °C 真空干燥箱中干燥 (真空度 -0.09 MPa), 得到淡黄色晶体。晶体研磨后, 进行 FTIR 和 XRD 检测。

剩余滤液, 30 °C 恒温条件, 分别在酸性、碱性、中性条件下, 再用碱性阴离子交换树脂处理 10 min, 过滤。取少部分滤液, 进行 UV-Vis 光谱检测。取部分滤液在真空干燥, 得到白色棒状晶体, 分别对其进行 FTIR 和 XRD 检测。

1.3 环丁烯砜的催化加氢

参照文献[1, 2]的方法制备二硫化钼单分子层, 将原料 2H-MoS₂ 与正丁基锂反应制得 Li_xMoS₂ 前驱体。前驱体和

收稿日期: 2007-09-28, 修订日期: 2007-12-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(20776031)及广西大学重点科技项目(2004ZD01)资助

作者简介: 贾太轩, 1967年生, 广西大学化学化工学院在读博士研究生 e-mail: jiataixuan@163.com * 通讯联系人

水反应,得到二硫化钼单分子层悬浮液。一定浓度的硝酸钴和氢氧化钠反应,合成羟基盐聚合阳离子柱撑液。把二硫化钼单分子层悬浮液滴加到柱撑液中,得到黑色沉淀物,过滤、真空干燥,即得到柱撑二硫化钼 Co-MoS_2 新型催化剂。采用大连自控设备厂的 GCF-0.25 永磁旋转搅拌高压反应釜进行环丁烯砜催化加氢反应,山东鲁南仪器厂生产的 SP6800A 气相色谱仪分析产物,浙江大学智达信息工程有限公司 N2000 色谱工作站在线检测。

2 结果与讨论

2.1 环丁烯砜的精制

工业级环丁烯砜为有刺激性气味的淡黄色固体,主要杂质对苯二酚、对苯二醌。对苯二酚作为合成环丁烯砜反应中防止丁二烯聚合的阻聚剂,添加到反应体系中,它很容易被氧化成棕黄色对苯二醌,导致环丁烯砜的颜色变深,直接影响最终产品环丁砜的质量、性质、色泽、稳定性,严重影响了环丁砜的使用寿命,限制了环丁砜作为高品质溶剂的应用空间。对苯二酚的沸点和环丁烯砜非常接近,量很少,很难分离,人们一直寻找高效的分离方法。吸附工艺逐渐应用于大型工业生产,成为较完整的单元操作,也是除掉微量杂质的最有效、便捷的方法。活性炭对不饱和有机物分子具有较好的吸附作用,离子交换树脂对阻聚剂有很好的去除能力^[3]。所以,本文选择活性炭、离子交换树脂作为环丁烯砜脱除杂质的吸附剂。活性炭吸附本身是放热反应,温度太高,不利于吸附反应,试验结果表明,30 °C 处理效果较好。离子交换树脂在碱性条件下,吸附效果较好,原因是酸性条件不利于阻聚剂分子的电离,碱性有助于阻聚剂分子阴离子的存在,树脂与阻聚剂之间的阴离子交换反应容易进行。选择活性炭吸附、离子交换树脂交换串联去除杂质,效果非常好。必须先用活性炭,后用离子交换树脂,才可以得到满意的精制效果,活性炭先吸附一些不稳定有机化合物等,初步除去杂质,同时保护了离子交换树脂,延长其使用周期。

2.2 环丁烯砜的 UV-Vis 光谱分析

用蒸馏水做参比,对 UV-Vis 进行基线校正,分别对工业级环丁烯砜水溶液,活性炭吸附以及活性炭和离子交换树脂串联吸附的滤液进行检测。结果表明,工业级环丁烯砜水溶液出现 4 个明显的吸收峰,分别为 206, 210, 270, 310 nm,其中环丁烯砜的最大紫外吸收波长为 206 nm^[4];对苯二酚的紫外吸收波长分别为 210, 270 nm^[5, 6];对苯二醌紫外吸收波长分别为 310 nm^[7, 8],检测结果和文献基本一致。活性炭的滤液中存在环丁烯砜、少量对苯二酚,对苯二醌没有检测到。活性炭、离子交换树脂串联吸附的滤液中存在环丁烯砜、极微量的对苯二酚。因此,活性炭和离子交换树脂串联吸附是提纯工业级环丁烯砜的最佳组合。

工业级环丁烯砜、活性炭及其和离子交换树脂串联吸附后的结晶体衍射进行 XRD 检测,图谱显示:它们都具有环丁烯砜的特征衍射峰,只是形成的晶体受不同晶面控制,活性炭和离子交换树脂串联吸附后得到高纯的环丁烯砜,和紫外-可见光吸收光度法检测结果一致。

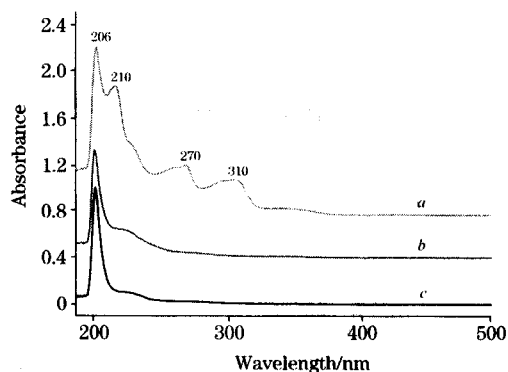


Fig. 1 UV-Vis spectra of sulfolene

a: Industrial grade sulfolene; b: Sulfolene purified by activated carbon; c: Sulfolene purified by activated carbon connected exchange resin

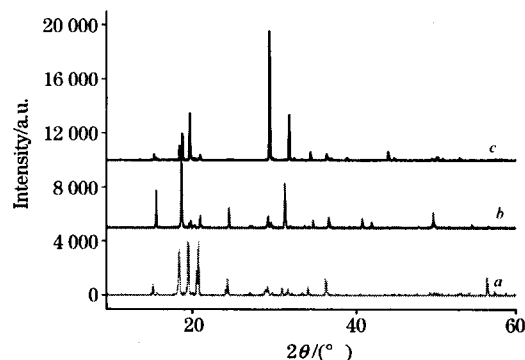


Fig. 2 XRD patterns of sulfolene

a: Industrial grade sulfolene; b: Sulfolene purified by activated carbon; c: Sulfolene purified by activated carbon connected exchange resin

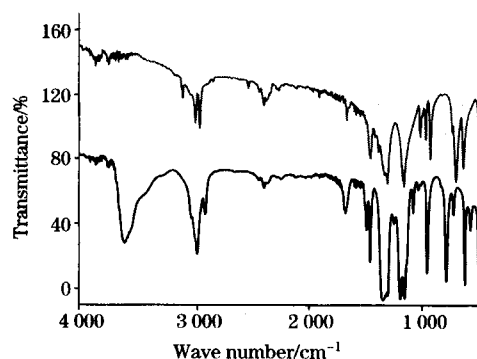


Fig. 3 Typical FTIR spectra of sulfolene and sulfolane in the range of 400~4 000 cm^{-1} , respectively

a: Sulfolene; b: Sulfolane

2.3 环丁烯砜的 FTIR 光谱分析

红外谱图可以明显观测到环丁烯砜的特征吸收峰^[9] 1 633, 1 424, 1 124, 595 cm^{-1} 。1 633 cm^{-1} 是 $\text{C}=\text{C}$ 双键伸缩振动引起的吸收峰,由于环丁烯砜的不对称性, $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动引起的峰很弱; 1 424 和 1 124 cm^{-1} 分别是 $\text{S}=\text{O}$

双键的 ν_{as} 和 ν_s 伸缩振动引起的吸收峰; 595 cm^{-1} 是 C—S 单键伸缩振动引起的吸收峰。1 264 cm^{-1} 是 C—C 单键伸缩振动引起的吸收峰; 其他峰分别为 C—H 键的伸缩振动、面内弯曲、面外弯曲振动引起的。

2.4 环丁烯砜加氢产物的 FTIR 光谱分析

环丁砜的特征吸收峰^[10]有 1 453, 1 413, 1 144, 1 104, 575 cm^{-1} 。1 453, 1 413, 1 144, 1 104 cm^{-1} 分别是 S=O 双键的 ν_{as} 和 ν_s 伸缩振动引起的吸收峰(ν_{as} 和 ν_s 分别分裂为双峰); 575 cm^{-1} 是 C—S 单键伸缩振动引起的吸收峰; 3 609 cm^{-1} 是结合水伸缩振动引起的强吸收峰, 环丁烯砜此位置没有吸收峰; 1 633 cm^{-1} 是 C—C 单键伸缩振动引起的吸收峰, 相对环丁烯砜此位置的峰明显增强, 是环丁砜的饱和度增加, 对称性增加的结果; 1 304 cm^{-1} 是 C—C 骨架伸缩振动引起的吸收峰, 相对环丁烯砜此位置的峰也明显增强; C—S 单键吸收峰存在明显蓝移现象; 其他峰分别为 C—H 键的伸缩

振动、面内弯曲、面外弯曲振动引起的。相对环丁烯砜, 环丁砜的红外谱图发生了明显的变化, 主要与其结构变化密切相关, 环丁砜的极性、饱和性、对称性明显强于环丁烯砜。

国内外文献对环丁烯砜、环丁砜的红外谱图报道很少, 通过对它们的深入研究, 可以开拓其应用、深加工的空间。

3 结 论

(1) 活性炭和离子交换树脂串联吸附精制环丁烯砜, 方案切实可行, UV-Vis 和 XRD 光谱分析从不同侧面进行了较好验证。

(2) 环丁烯砜、环丁砜进行 FTIR 光谱分析, 加深对其结构性质的认识了解, 为开拓应用空间打下坚实基础。

(3) 对精制环丁烯砜进行催化加氢, 得到高品质的环丁砜产品, 为工业装置的技术改造提供了科学依据。

参 考 文 献

- [1] LIN Bi-zhou, PEI Xiao-ke, ZHANG Jin-fei(林碧洲, 裴小科, 张进飞). Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报), 2004, 20: 1023.
- [2] ZHANG Jin-fei, LIN Bi-zhou(张进飞, 林碧洲). Chinese Journal of Catalysis(催化学报), 2006, 27(1): 29.
- [3] MA Hong-mei, ZHU Zhi-liang, ZHANG Rong-hua(马红梅, 朱志良, 张荣华). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(1): 165.
- [4] CHI Jiu-chun(迟久春). Chemical Engineering of Oil and Gas(石油与天然气化工), 1986, 15(1): 48.
- [5] LIU Ying-xin, LI Xin-xue, WEI Xiong-hui(刘迎新, 李新学, 魏雄辉). Chemistry Bulletin(化学通报), 2004, 67(12): 869.
- [6] Ali Babaei, McQuillan A James. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1999, 462: 266.
- [7] Tunde Alapi, Andras Dombi. Journal of Photochemistry and Photobiology A, Chemistry, 2007, 188: 409.
- [8] Hrvoje Kusic, Natalija Koprivanac. Journal of Hazardous Materials B, 2006, 136: 632.
- [9] QIN Chuan-xiao(秦川校). Spectrum Resolution of Organic Compound(有机化合物的波谱解析). Shanghai: East China University of Science and Technology Press(上海: 华东理工大学出版社), 2007.
- [10] NI Zhuo, NI Ying(倪卓, 倪颖). Journal of Natural Science of Helongjiang University(黑龙江大学自然科学学报), 1991, 8(2): 90.

Purification of Sulfolene and Its UV-Vis and FTIR Spectral Analysis

JIA Tai-xuan^{1, 2}, LIU Zi-li^{1, 2*}, FENG Shi-hong³

1. College of Chemistry & Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China

2. College of Chemistry & Chemical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China

3. College of Materials Science & Chemical Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121004, China

Abstract Purification of raw sulfolene was investigated by adsorption method using activated carbon and exchange resin, and the sulfolene was detected by UV-Vis, FTIR and XRD. FTIR spectra of sulfolene and sulfolane were especially analyzed. The results showed that it was the best way to purify industrial grade sulfolene by activated carbon connected exchange resin. The sulfolane with high quality was synthesized by purified sulfolene through catalytic hydrogenation with catalyst. The conversion efficiency was more than 99.8%. It could provide experimental data for the technical reform of industry equipment.

Keywords Sulfolene; Activated carbon; Exchange resin; Purification

* Corresponding author

(Received Sep. 28, 2007; accepted Dec. 29, 2007)