

T 型微反应器中气液磺化制备十二烷基苯磺酸的研究

冯海波,袁玫,张玮*,张坤,郑洁茹,孔祥旭,徐娜
(太原理工大学化学化工学院,山西太原 030024)

摘要:在 T 型微反应器中进行气态 SO_3 磺化十二烷基苯(DDB)的研究。考察了反应温度、 SO_3/DDB 摩尔比、 SO_3 体积分数、 SO_3 /干燥空气混合气流量等磺化参数对十二烷基苯磺酸(DBSA)收率的影响。经过对实验条件进行优化,在反应温度为 60°C 、 SO_3 体积分数为 4%、 SO_3/DDB 摩尔比为 1.2、 SO_3 /干燥空气混合气流量为 $400\text{ mL}/\text{min}$ 的条件下, DBSA 收率可达 94.57%。结果表明, T 型微反应器是一种能够适用于 DDB 气液磺化过程的新型磺化反应器,为气液磺化实现柔性生产提供了新的思路。

关键词:微反应器;磺化反应;三氧化硫;十二烷基苯磺酸

中图分类号:TQ031.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)11-0117-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.11.022

Preparation of dodecylbenzene sulfonic acid via gas-liquid sulfonation in a T-shaped microreactor

FENG Hai-bo, YUAN Mei, ZHANG Wei*, ZHANG Kun, ZHENG Jie-ru, KONG Xiang-xu, XU Na
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The sulfonation of dodecylbenzene (DDB) with SO_3 gas is studied in a T-type microreactor. The effects of sulfonation parameters such as reaction temperature, the molar ratio of SO_3/DDB , the volume fraction of SO_3 and the flow rate of SO_3 /dry air mixture on the yield of dodecylbenzene sulfonic acid (DBSA) are investigated. The yield of DBSA can reach 94.57% under the optimal reaction conditions that reaction temperature is 60°C , the volume fraction of SO_3 is 4%, the molar ratio of SO_3/DDB is 1.2 and the flow rate of SO_3 /dry air mixture is $400\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Experimental results show that T-type microreactor can be applied to the gas-liquid sulfonation process of DDB, which provides a new idea for gas-liquid sulfonation.

Key words: microreactor; sulfonation; sulfur trioxide; dodecylbenzene sulfonic acid

十二烷基苯磺酸盐是一种重要的阴离子表面活性剂,广泛应用于日用洗涤剂、化工生产和石油开采过程^[1-2]。目前工业上主要通过降膜反应器内气相 SO_3 磺化十二烷基苯(DDB)制备。降膜式反应器是当前阴离子表面活性剂工业化生产的主流反应器,具有很多优点,但也存在一些问题,如:生产操作弹性有限、难以对产能做出灵活调整、设备体积庞大、比表面积小、热质传递能力有限,以及进行受热敏感的有机物磺化时易引发过磺化、炭化、结焦等副反应^[3-5]。因此,开发一种新型磺化反应器是非常有必要的。

近 20 年来,微反应器以其可实现柔性生产、可根据市场情况灵活调整产能、比表面积大、传热传质

能力比传统反应器大 1~2 个数量级、特征尺寸小、反应温度易于控制、“数量放大”等诸多优点引起了研究人员的广泛关注^[6-10]。陈光文^[11]、Geng 等^[12]进行了 T 型微反应器内液态 SO_3 磺化十二烷基苯(DDB)的研究;徐建鸿等^[13]开发了一种微孔分散反应器内液相 SO_3 磺化 DDB 的循环生产工艺;Li 等^[14]开发了 T 型微反应器内液态 SO_3 磺化十六烷基苯的连续生产工艺;陈彦全^[15]、陈光文等^[16]利用液相 SO_3 磺化技术在 T 型微反应器内合成了甲苯磺酸和石油磺酸盐,并与胜利油田合作完成 $1\ 000\text{ t}/\text{a}$ 石油磺酸盐微反应合成的工业示范。然而,液态 SO_3 磺化过程十分剧烈,需加入大量的有毒、易爆物质 1,2-二氯乙烷作为溶剂,不仅增加了后续分离的

收稿日期:2021-11-23;修回日期:2022-09-01

基金项目:国家自然科学基金项目(22178241);国家自然科学基金项目(21908152);化学工程联合国家重点实验室开放课题(SKI-ChE-21A01);山西省重点研发计划项目(201903D121027)

作者简介:冯海波(1995-),男,硕士研究生,研究方向为微反应器设计及优化,1846154371@qq.com;张玮(1973-),女,博士,教授,研究方向为化工过程建模及优化、微反应器设计及优化,通讯联系人,zhangwei01@tyut.edu.cn。

工作量,还存在着很大的安全隐患。此外,液态 SO_3 存储条件苛刻,在 32°C 以下有很强的凝固成 α 晶体形态的趋势,而 α 晶体在重新转变为液相的过程中存在着很高的爆炸风险^[17]。相较而言,气态 SO_3 要安全得多,且在工业磺化中有着大规模的应用^[5],而目前利用 T 型微反应器进行气液磺化鲜有报道。

因此,笔者以气态 SO_3 为磺化剂,经干燥空气稀释后,在 T 型微反应器中对 DDB 进行磺化。研究了反应温度、 SO_3 与 DDB 的摩尔比、 SO_3 体积分数、 SO_3 /干燥空气混合气流量等因素对 DBSA 收率的影响,探究了十二烷基苯气液磺化在 T 型微反应器中的可行性及应用前景。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

十二烷基苯,山东优索化工科技有限公司生产;甲醇(HPLC),Fisher Chemical 生产;NaOH(AR),天津市凯通化学试剂有限公司生产;无水乙醇(AR)、异丙醇(AR)、石油醚(AR),国药集团化学试剂有限公司生产。

高效液相色谱仪,日本岛津公司生产; SO_3 发生装置,中国日用化学工业研究院生产;超声清洗机,深圳市超洁科技实业有限公司生产;恒温水浴锅,北京星达科技发展有限公司生产;平流泵,北京星达科技发展有限公司生产; SO_3 /空气混合气,中国日用化学工业研究院生产的三氧化硫发生装置现场制备。

微反应器为自制的 T 型微通道反应器,由三通(内径 1 mm, 316L 不锈钢)、毛细管(内径 1 mm、0.8 mm)构成,其中原料进口侧的管道是内径为 0.8 mm 的聚四氟乙烯管,三通出口后连接的盘管是长为 60 cm、内径为 1 mm 的 316L 不锈钢管。

1.2 实验流程与分析方法

气态 SO_3 磺化十二烷基苯的工艺流程如图 1 所示。 SO_3 /干燥空气混合气与 DDB 从不同微通道进入到 T 型微混合器,在此发生接触并反应,在后面的盘管中进一步接触并反应。以气态 SO_3 为连续相,液态 DDB 为分散相。反应结束后,尾气通过缓冲瓶,经烷基苯废液吸收除去未反应的 SO_3 气体,产品被收集进行后续处理与检测。

为充分收集磺酸产品,反应结束后,微反应器管道用乙醇冲洗以收集残留磺酸,再用干燥氮气排空

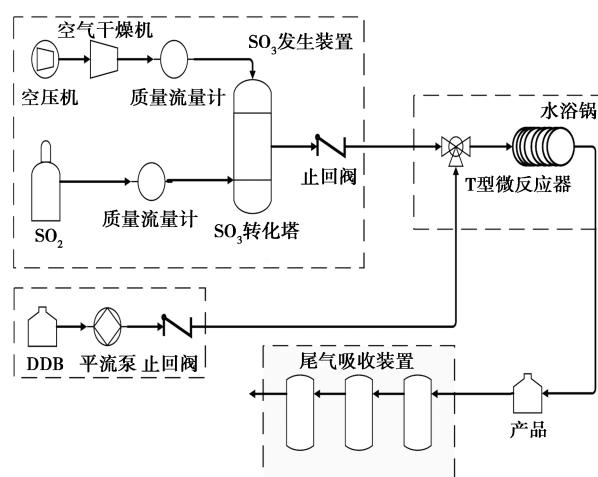


图 1 工艺流程

管道,避免残留的乙醇对下一组实验产生影响。需要注意的是, SO_3 会与乙醇发生酯化反应,因此在通入乙醇前需用氮气吹扫微反应器管道,除去管内残留的 SO_3 气体,避免与乙醇发生接触。

用 NaOH 溶液将收集的磺酸产品中和至 pH 为 8~9,利用异丙醇-水溶液/石油醚从中和后的醇水溶液中萃取十二烷基苯磺酸钠(SDBS)。取一定质量萃取得到的 SDBS 醇水溶液,置于烘箱中,待异丙醇、水蒸发后得到 SDBS。经甲醇(HPLC)充分溶解后,利用 HPLC 进行定量分析,HPLC 分析条件如表 1 所示。以此来获得 SDBS 的总质量,进而计算出十二烷基苯磺酸产品的收率:

$$Y = \frac{(M_{\text{DDB}} \times C \times V \times 10^{-6})}{(Q \times M_{\text{SDBS}} \times t \times \rho \times K)} \quad (1)$$

式中:Y 为十二烷基苯磺酸收率,%; ρ 为 DDB 密度, g/mL ; M_{DDB} 为十二烷基苯的相对分子质量;C 为 HPLC 测得的甲醇溶液中 SDBS 的质量浓度, mg/L ; t 为样品取样时间, min ; K 为取样的 SDBS 异丙醇-水溶液占全部 SDBS 异丙醇-水溶液的质量分数,%; Q 为 DDB 进料流量, mL/min ; V 为溶解 SDBS 的甲醇体积, mL ; M_{SDBS} 为十二烷基苯磺酸钠的相对分子质量。

表 1 HPLC 分析条件

色谱条件	参数
色谱柱	C18 柱(250×4.6 mm×5 μm)
流动相	甲醇
检测波长/nm	223
流速/($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	1.5
柱温/ $^\circ\text{C}$	40
进样量/ μL	25

流量为 400 mL/min、 SO_3 体积分数为 10% 的条件下, DBSA 收率随反应温度的变化规律如图 4 所示。这里恒温水浴锅的温度被视为反应温度。由图 4 中可以看出, DBSA 收率随温度的升高呈先上升后下降的趋势。这是由于十二烷基苯磺化副反应的活化能高于主反应^[20], 升高温度可以在一定程度上提高目标产物收率, 但同时也加速了副反应的发生。因此, 当温度较高时, 会加速副产物的生成而降低主产物的收率^[12]。实验结果表明, 当反应温度在 30~60℃ 范围内时, 升高温度对主反应速率的提高作用更为明显, DBSA 收率呈增加趋势。

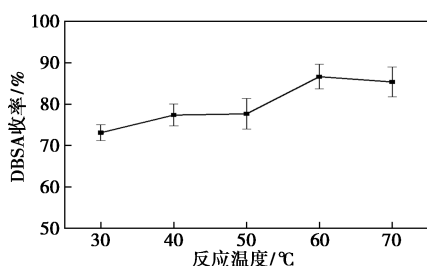


图 4 反应温度对 DBSA 收率的影响

2.4 SO_3 体积分数对产品收率的影响

SO_3 是一种活性很强的磺化剂, 直接与 DDB 反应即使在极端冷却和完美混合的条件下也不可避免地会产生大量的砵、酸酐等副产物。因此, 气态 SO_3 作磺化剂时, 通常伴随有干燥空气或氮气的稀释^[5], 而稀释后 SO_3 体积分数的多少对于整个磺化反应过程有着重要影响。反应温度为 60℃、 SO_3 与 DDB 摩尔比为 1.2、 SO_3 /干燥空气混合气流量为 400 mL/min 时, SO_3 体积分数对目标产物 DBSA 收率的影响如图 5 所示。 SO_3 体积分数越大, 气相内部传质推动力和本征反应速率相应增加, 产物收率相应升高。由图 5 可知, 产物收率随着 SO_3 体积分数的增加而降低。这是因为在 SO_3 与 DDB 摩尔比、气体流量保持不变的情况下, SO_3 体积分数增加, DDB 流量也相应增加, 液滴尺寸增大, 液膜增厚, 液相内部传质阻力增加, 液相表面更新速度变慢。

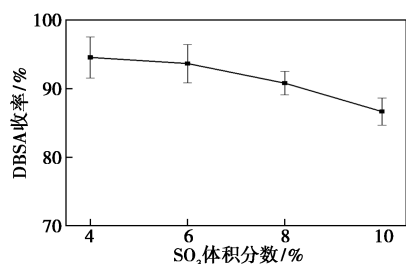


图 5 SO_3 体积分数对 DBSA 收率的影响

液相内部未反应的 DDB 不能及时传递至液相表面与 SO_3 发生接触并反应, 故产品收率降低。

2.5 老化时间对产品收率的影响

磺化反应通常被描述为快速反应过程, 但在工业生产过程中, 磺化反应后一般会有 30~50 min 的老化步骤。通常对老化过程的解释是副产物酸酐和硫酸一起作为缓慢的磺化剂来磺化未反应的 DDB^[20]。对于实际工业应用, 由于老化步骤是一个缓慢的反应过程, 因此通常是在搅拌釜反应器内完成。为研究微反应器内气态 SO_3 磺化 DDB 的老化特性, 将反应液收集到圆底烧瓶中, 置于 50℃ 恒温水浴锅内, 利用磁力搅拌进行老化。反应温度为 60℃、 SO_3 与 DDB 摩尔比 1.2、 SO_3 体积分数为 10%、 SO_3 /干燥空气混合气流量为 400 mL/min 时, DBSA 收率随老化时间的变化情况如图 6 所示。由图 6 可知, 随着老化时间的增加, DBSA 收率逐渐增加, 经过 60 min 的老化后, DBSA 收率增加了 2.25%, 说明老化过程对于 T 型微反应器中气液磺化制备十二烷基苯磺酸收率的提高具有一定作用。

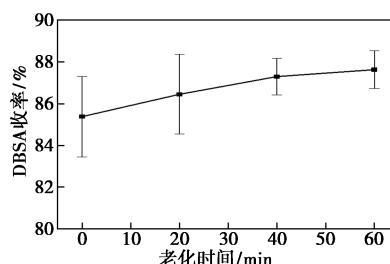


图 6 老化时间对 DBSA 收率的影响

3 结论

针对工业磺化生产操作弹性有限、难以对产能做出灵活调整、热质传递能力差、设备体积庞大等问题, 提出利用 T 型微反应器进行气液磺化的新方法。以气态 SO_3 磺化十二烷基苯合成十二烷基苯磺酸为例对各磺化参数进行了考察, 得到的较优条件为: 反应温度为 60℃、 SO_3 体积分数为 4%、 SO_3 /DDB 摩尔比为 1.2、 SO_3 /干燥空气混合气流量为 400 mL/min, 此时目标产物 DBSA 收率高达 94.57%。结果表明, T 型微反应器是一种能够适用于十二烷基苯气液磺化过程的新型磺化反应器。该研究为气液磺化柔性生产提供了新的思路, 接下来可考虑通过优化微反应器结构和尺寸, 增强其在气液磺化中的应用。

参考文献

- [1] Hou Chunjuan, Jiang Qingzhe, Song Zhaozheng, *et al.* Combined heating and chemical treatment for oil recovery from aging crude oil [J]. *Waste Management & Research*, 2016, 34(7): 686–690.
- [2] Cui Z, Wu L, Sun M, *et al.* Synthesis of dodecyl lauroyl benzene sulfonate and its application in enhanced oil recovery [J]. *Tenside Surfactants Detergents*, 2013, 48(5): 408–414.
- [3] 张广良, 杨效益, 郭朝华. 磺化反应器进展 [J]. *日用化学工业*, 2011, 41(3): 211–215.
- [4] 牛金平, 袁少明, 韩向丽, 等. 气-液喷射式磺化反应器的应用研究 [J]. *应用化工*, 2004, 33(1): 16–20.
- [5] Roberts D W. Optimisation of the linear alkyl benzene sulfonation process for surfactant manufacture [J]. *Organic Process Research & Development*, 2003, 7(2): 172–184.
- [6] 罗岑, 李颖, 吴冰, 等. 微反应技术在提升精细化工安全中的应用 [J]. *现代化工*, 2019, 39(4): 63–66.
- [7] 王晓东, 刘健, 宋智谦, 等. 微通道反应器中合成 2,4-二甲基-6-硝基苯酚的连续流工艺的研究 [J]. *现代化工*, 2021, 41(11): 188–191.
- [8] 李忠于, 黄伟, 管庆宝, 等. 微反应器中合成二甲基二烯丙基氯化铵的研究 [J]. *现代化工*, 2021, 41(7): 205–207, 213.
- [9] 刘康, 黄瑶, 李斌栋. 微反应器中溶剂-非溶剂法制备纳米 TATB [J]. *现代化工*, 2020, 40(10): 202–206.
- [10] 王燕, 马航, 何俊杰, 等. 微反应器合成磷酸三丁酯工艺研究 [J]. *现代化工*, 2019, 39(7): 185–188.
- [11] 主凯, 赵玉潮, 陈光文, 等. 微反应器中十二烷基苯液相 SO_3 磺化过程 [J]. *化学反应工程与工艺*, 2015, 31(3): 201–207.
- [12] Geng Y, Huang J, Xu J H, *et al.* Efficient synthesis of dodecylbenzene sulfonic acid in microreaction systems [J]. *Chemical Engineering and Processing*, 2020, 149: 107858.
- [13] 徐建鸿, 耿宇昊, 黄晋培. 一种循环微反应器中合成十二烷基苯磺酸的方法; 中国, CN201910215449.2 [P]. 2019–06–21.
- [14] Li P, Xu Y, Liu S, *et al.* Continuous sulfonation of hexadecylbenzene in a microreactor [J]. *Green Processing and Synthesis*, 2021, 10(1): 219–229.
- [15] 陈彦全, 韩梅, 焦凤军, 等. 微反应器中甲苯液相 SO_3 磺化工艺研究 [J]. *化学反应工程与工艺*, 2013, 29(3): 253–259.
- [16] 陈光文, 袁权, 焦凤军, 等. 一种微反应器中合成石油磺酸盐的方法; 中国, CN201010206998.2 [P]. 2011–12–28.
- [17] Gilbert E E, Veldhuis B, Carlson E J, *et al.* Sulfonation and sulfation with sulfur trioxide [J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1953, 45(9): 2065–2072.
- [18] Slc M, Deraet X, Van A G, *et al.* Aromatic sulfonation with sulfur trioxide: mechanism and kinetic model [J]. *Chemical Science*, 2016, 8(1): 680–688.
- [19] Hans, Cerfontain. Sulfur trioxide sulfonation of aromatic hydrocarbons [J]. *Recueil Des Travaux Chimiques Des Pays Bas*, 1985, 104(6): 153–165.
- [20] David, W, Roberts. Sulfonation technology for anionic surfactant manufacture [J]. *Organic Process Research & Development*, 1998, 2(3): 194–202. ■
-
- (上接第 116 页)
- [18] Tkachenko O S, Souza L V, Deon M, *et al.* AgNP-decorated SBA-15 for MWCNT paste modified electrode: A sensor for simultaneous voltammetric determination of paracetamol and sulfamethoxazole [J]. *Electroanalysis*, 2021, 33(1): 29–37.
- [19] Shahsavari M, Tajik S, Sheikhshoae I, *et al.* Fabrication of nanostructure electrochemical sensor based on the carbon paste electrode (CPE) modified with ionic liquid and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-67}$ for electrocatalytic sulfamethoxazole detection [J]. *Topics in Catalysis*, 2022, 65(5): 577–586.
- [20] Balasubramanian P, Settu R, Chen S M, *et al.* Voltammetric sensing of sulfamethoxazole using a glassy carbon electrode modified with a graphitic carbon nitride and zinc oxide nanocomposite [J]. *Microchimica Acta*, 2018, 185(8): 396.
- [21] Yari A, Shams A. Silver-filled MWCNT nanocomposite as a sensing element for voltammetric determination of sulfamethoxazole [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2018, 1039: 51–58.
- [22] Sipa K, Brycht M, Leniart A, *et al.* β -Cyclodextrins incorporated multi-walled carbon nanotubes modified electrode for the voltammetric determination of the pesticide dichlorophen [J]. *Talanta*, 2018, 176: 625–634.
- [23] Wu W, Jia M, Zhang Z, *et al.* Sensitive, selective and simultaneous electrochemical detection of multiple heavy metals in environment and food using a lowcost Fe_3O_4 nanoparticles/fluorinated multi-walled carbon nanotubes sensor [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 175: 243–250.
- [24] Wang B, Gao R, Zhang D, *et al.* Ceria-promoted Co@NC catalyst for biofuel upgrade: synergy between ceria and cobalt species [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(13): 8541–8553.
- [25] Zhang T, Jin H, Fang Y, *et al.* Detection of trace Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cu^{2+} ions via porous activated carbon supported palladium nanoparticles modified electrodes using SWASV [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 225: 433–442.
- [26] Hartati Y W, Topkaya S N, Gaffar S, *et al.* Synthesis and characterization of nanoceria for electrochemical sensing applications [J]. *RSC Advances*, 2021, 11(27): 16216–16235.
- [27] Hu X, Chen J, Qu W, *et al.* Sulfur-resistant ceria-based low-temperature SCR catalysts with the non-bulk electronic states of ceria [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(8): 5435–5441.
- [28] Wang Q, Yeung K L, Bñares M A. Operando Raman-online FT-IR investigation of ceria, vanadia/ceria and gold/ceria catalysts for toluene elimination [J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 364: 80–88.
- [29] 张江艺. 氮化硼基电化学传感在农药残留中的检测研究 [D]. 西安: 西北大学, 2019.
- [30] Wan H, Zou Q, Yan R, *et al.* Electrochemistry and voltammetric determination of tannic acid on a single-wall carbon nanotube-coated glassy carbon electrode [J]. *Microchimica Acta*, 2007, 159(1): 109–115. ■