

## 微反应器中甲苯液相 SO<sub>3</sub> 磺化工艺研究

陈彦全<sup>1,2</sup>, 韩梅<sup>1</sup>, 焦凤军<sup>1</sup>, 赵玉潮<sup>1</sup>, 陈光文<sup>1</sup>

(1.中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023; 2.中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 以具有快速强放热特性的甲苯液相 SO<sub>3</sub> 磺化为目标反应, 利用微反应器热、质传递能力强的优点, 以提高反应性能和过程可控性。针对微反应器内的甲苯液相 SO<sub>3</sub> 磺化工艺进行了研究, 考察了反应温度、SO<sub>3</sub> 质量分数、SO<sub>3</sub> 与甲苯物质的量之比、空速 (LHSV)、产物放置时间、溶剂极性和母液循环次数对产物选择性的影响。结果表明, 在温度为 28 °C、LHSV 为 13 000 h<sup>-1</sup>、1,2-二氯乙烷为溶剂的条件下, 通过母液多次循环, 磺酸异构体产物中对甲苯磺酸的选择性高达 96.54%, 间甲苯磺酸选择性则降低至 0.33%。

**关键词:** 微反应器 磺化 甲苯 液相三氧化硫

**中图分类号:** TQ028.4

**文献标识码:** A

对甲苯磺酸是合成对甲苯酚等有机化合物的重要中间体。目前, 工业上主要采用浓硫酸直接磺化甲苯生产, 由于浓硫酸活性较低、反应温和, 且反应过程中浓硫酸可作为产物的溶剂, 使物料流动性增强, 这些均有利于反应选择性的提高, 故可获得较高纯度的对甲苯磺酸; 为提高甲苯转化率, 需提高反应温度和浓硫酸用量, 产生大量废酸, 增加设备腐蚀强度, 致使磺化剂的利用率降低。SO<sub>3</sub> 直接磺化是近些年来兴起的一种先进磺化工艺, 具有无废酸排放、可实现化学计量反应、产物后处理简单等特点。由于纯 SO<sub>3</sub> 活性较高、反应剧烈、放热量大、易加剧副反应, 为提高反应可控性和选择性, 通常采用稀释 SO<sub>3</sub> 体系作为磺化剂 (如 SO<sub>3</sub>-N<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>-有机溶剂等)<sup>[1-3]</sup>。以 SO<sub>3</sub>-N<sub>2</sub> 为气相磺化剂, 通过对甲苯 SO<sub>3</sub> 直接磺化过程的研究发现, 在加入定位剂及副产物抑制剂条件下, 对甲苯磺酸选择性可达 88%, 间甲苯磺酸含量可降至 0.97%<sup>[4]</sup>, 其结果与浓硫酸磺化法相当。气相 SO<sub>3</sub> 磺化法通常需要大量干燥氮气, 反应热难以及时移出, 易出现热点, 使目的产物选择性降低, 且在反应器头部常发生结焦现象; 当甲苯转化率高于 50% 时, 对甲苯磺酸在甲苯中的溶解度达到饱和, 溶液粘度骤增, 不利于料液的输送。当以 SO<sub>3</sub>-有机溶剂为液相磺化剂时, 溶剂有利于反应热的及时、有效移出, 且溶剂具有强化反应物混合效果和吸收反应热的优势。

为进一步提高磺化剂的利用率及对甲苯磺酸选择性, 在微反应器中开展了液相 SO<sub>3</sub> 的甲苯磺化过程工艺研究。微反应器通道特征尺度小, 其传热、传质效率远大于传统反应器, 适于强放热化学反应过程 (如磺化、硝化等)<sup>[5-10]</sup>。本工作以 1,2-二氯乙烷为溶剂, 在微反应器内主要研究了甲苯液相 SO<sub>3</sub> 磺化工艺条件对产物中磺酸异构体选择性及对甲苯磺酸收率的影响。由于对甲苯磺酸在 1,2-二氯乙烷中的溶解度较低, 产物易于析出, 过滤后的母液可循环利用, 而且母液中的砒可作为抑制剂以提高反应选择性, 且磺酸具有自催化作用<sup>[11]</sup>, 利用这些特性可获得具有较高选择性的微反应器磺化工艺。

**收稿日期:** 2013-03-05; **修订日期:** 2013-04-20。

**作者简介:** 陈彦全(1986—), 男, 硕士研究生; 陈光文(1967—), 男, 研究员, 通讯联系人。E-mail: gwchen@dicp.ac.cn。

**基金项目:** 国家科技支撑计划 (2012BAA08B02); 国家自然科学基金 (21106141)。

## 1 实验部分

### 1.1 微反应器及流程

实验所用微反应器如图1所示,原料由入口1和入口3泵入微反应器,在T型交叉点处混合进入反应通道,由出口流出进入收集储罐。在反应通道中2处及产物出口4处各设有1个测温点,反应通道上方设有一块冷却板。反应通道呈Z型结构、其夹角为 $90^\circ$ ,通道尺寸为 $0.4\text{ mm}\times 0.9\text{ mm}\times 78\text{ mm}$ 。有效反应体积( $V_R$ )为 $28.08\ \mu\text{L}$ ,换热通道由进口5和出口6组成,内部结构呈直通通道,通道尺寸为 $2\text{ mm}\times 1\text{ mm}\times 78\text{ mm}$ ,与反应通道构成逆流换热模式。实验流程如图2所示,储罐中的甲苯-1,2-二氯乙烷溶液与 $\text{SO}_3$ -1,2-二氯乙烷溶液经两台平流泵输入微反应器,产物与原甲酸三乙酯进行酯交换反应后由气相色谱进行分析。

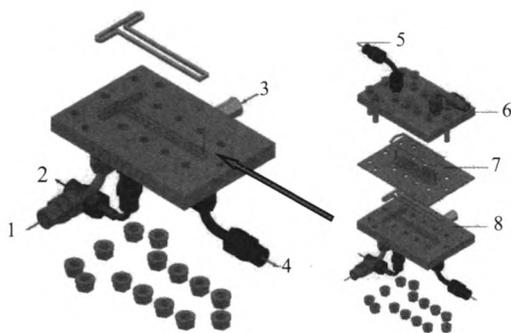


图1 微反应器

Fig.1 Microchannel reactor

1-the inlet of toluene; 2-temperature measuring point; 3-the inlet of  $\text{SO}_3$ ; 4-the outlet of product; 5-the outlet of cooling water; 6-the inlet of cooling water; 7-heat exchanger channel plate; 8-reaction channel plate

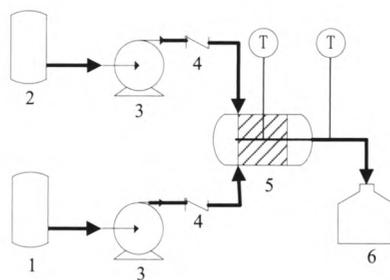


图2 实验流程

Fig.2 Schematic diagram of experimental setup

1-toluene tank; 2-sulfonating agent tank; 3-advection pump; 4-check valve; 5-microreactor; 6-product tank

### 1.2 分析方法及计算公式

酯化产物由气相色谱进行分析。气相色谱条件:氮气为载气,检测器为火焰离子化检测器,色谱柱为SE-54毛细管型,尺寸为 $0.32\text{ mm}\times 0.6\ \mu\text{m}\times 40\text{ m}$ 。采用内标法确定各组分的含量,正辛烷标定产物中剩余的甲苯量,十八烷标定生成的邻、间、对甲苯磺酸的量。产物磺酸异构体中对甲苯磺酸的选择性计算公式如下

$$S_p = \frac{A_p}{A_p + A_o + A_m} \times 100\% \quad (1)$$

式中  $S_p$  为对甲苯磺酸的相对选择性,  $A_p$ 、 $A_o$ 、 $A_m$  为对、邻、间甲苯磺酸酯峰面积。对甲苯磺酸收率(按转化成对甲苯磺酸的甲苯计算)计算公式如下

$$Y_p = \frac{m_T}{m_{T_0}} = \frac{A_{\text{ester}}/A_{\text{octadecane}} \times 92m_{\text{octadecane}}}{0.6005 \times 172m_{T_0}} \quad (2)$$

式中  $Y_p$  为对甲苯磺酸收率;  $m_{T_0}$ 、 $m_T$  分别为反应前后甲苯质量, g;  $A_{\text{ester}}$ 、 $A_{\text{octadecane}}$  分别为对甲苯磺酸酯和十八烷的峰面积;  $m_{\text{octadecane}}$  为内标物十八烷的质量, g; 92 为甲苯摩尔质量, g/mol; 0.6005 为对甲苯磺酸酯的校正因子; 172 为对甲苯磺酸摩尔质量, g/mol。

$\text{SO}_3$  有效利用率 ( $E$ ) 定义: 生成的对甲苯磺酸中  $\text{SO}_3$  与反应前总  $\text{SO}_3$  量之比, 计算公式如下

$$E = \frac{m_{\text{SO}_3}}{m_{0,\text{SO}_3}} = \frac{A_{\text{ester}}/A_{\text{octadecane}} \times 80m_{\text{octadecane}}}{0.6005 \times 172m_{0,\text{SO}_3}} \quad (3)$$

式中  $m_{\text{SO}_3}$ 、 $m_{0,\text{SO}_3}$  分别为生成产物对甲苯磺酸所需 SO<sub>3</sub> 的质量和反应前总 SO<sub>3</sub> 量, g; 80 为 SO<sub>3</sub> 摩尔质量, g/mol。

反应通道中及出口处的溶液温度由热电偶测得, 误差为  $\pm 0.5$  °C, 液时空速 (LHSV) 计算中忽略了物料因浓度变化引起的流速变化, 计算公式如下

$$LHSV = V_R / V \quad (4)$$

式中  $V_R$  为微反应器有效反应体积, 即混合入口至出口间微通道的体积, mL;  $V$  为物流流速, mL/h。

### 1.3 反应机理

甲苯 SO<sub>3</sub> 磺化较普遍公认的反应机理<sup>[12]</sup>如图 3 所示, 即一分子的甲苯分别与两分子的 SO<sub>3</sub> 络合, 经重排后形成焦磺酸, 焦磺酸与另一分子的甲苯反应生成两分子的对甲苯磺酸, 对甲苯磺酸再参与到反应中实现自催化过程。

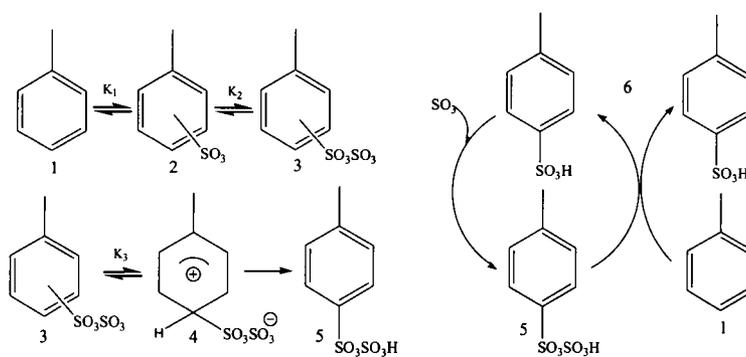


图 3 甲苯 SO<sub>3</sub> 磺化机理

Fig.3 The mechanism of sulfonation of toluene with sulfur trioxide

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应温度的影响

在 LHSV 为 13 000 h<sup>-1</sup>、SO<sub>3</sub> 与甲苯物质的量比为 1:1、反应物质量分数为 6%条件下, 考察了 18~58.5 °C 下温度对产物选择性的影响, 如表 1 所示。

表 1 温度对异构体选择性的影响  
Table 1 Effect of temperature on selectivity of isomers

Temperature/°C	Selectivity of toluene sulfonic acid esters, %			Yield of para-, %
	ortho-	meta-	para-	
18	10.33	0.64	89.03	68.37
28.5	10.06	0.80	89.14	69.63
38	9.76	0.91	89.33	72.68
48	9.36	0.94	89.70	74.78
58.5	9.36	1.07	89.57	80.95

可见, 随反应温度升高, 间甲苯磺酸选择性逐渐增加, 当由 28 °C 增至 58.5 °C 时, 间甲苯磺酸选择性相对增加了 66.8%, 而对甲苯磺酸的选择性相对增加了 0.6%, 邻甲苯磺酸的选择性则下降了 9.4%, 说明间甲苯磺酸生成过程中活化能较生成邻甲苯磺酸过程中的活化能高。温度对高活化能的反应更敏感, 因此, 高温增大了间甲苯磺酸的选择性, 而对对甲苯磺酸的选择性影响不大。在停留时间一定 (约为 0.28 s) 条件下, 随温度升高, 反应速率增大, 对甲苯磺酸收率相应升高。

## 2.2 SO<sub>3</sub>质量浓度的影响

在  $LHSV$  为  $13\ 000\ h^{-1}$ 、SO<sub>3</sub> 与甲苯物质的量比为 1.0、温度为 28 °C 条件下考察了 SO<sub>3</sub> 质量分数对产物选择性的影响 (甲苯浓度与 SO<sub>3</sub> 浓度相同), 如表 2 所示。随原料浓度的增大, 邻位和间位的选择性呈增加趋势, 对位选择性则降低。由于 SO<sub>3</sub> 与溶剂易发生络合, 低浓度下, SO<sub>3</sub> 与 1,2-二氯乙烷的络合作用较强, SO<sub>3</sub> 活性相对较低, 反应过程中空间位阻效应相对增大。实验结果与理论相符, 随着浓度增大, SO<sub>3</sub> 活性增大, 空间效应减小, 邻位选择性上升, 对位选择性略有下降, 而对甲苯磺酸的收率基本不受浓度变化影响, 故为提高对甲苯磺酸选择性应采用低浓度原料。由于溶液粘度随反应物浓度增加而增大, 粘度高不利于物料间混合, 因此甲苯转化率随反应物浓度的增加而呈先增加后减小的趋势。

表 2 质量浓度对异构体选择性的影响

Table 2 Effect of mass concentration on selectivity of isomers

Mass concentration, %	Selectivity of toluene sulfonic acid esters, %			Yield of para-, %
	ortho-	meta-	para-	
4	8.60	0.80	90.60	68.76
6	10.06	0.80	89.14	69.63
8	10.48	0.91	88.61	71.23
10	10.48	0.93	88.59	68.37

## 2.3 物质的量之比、空速、放置时间的影响

在  $LHSV$  为  $13\ 000\ h^{-1}$ 、温度为 28 °C、反应物 (甲苯、SO<sub>3</sub>) 质量分数为 10% 的条件下, 考察物质的量之比对产物中磺酸异构体选择性的影响, 结果如表 3 所示。从反应过程机理可知, 产物中磺酸选择性主要由温度、反应物浓度等参数的影响, 若物质的量比的增减对原料中浓度影响不大时 (0.77~1.11), 则对产物中磺酸异构体的影响可忽略不计。物质的量比小于 1 时, 随着 SO<sub>3</sub> 和甲苯物质的量比增加, 对甲苯磺酸收率增加。

表 3 物质的量之比、 $LHSV$  及产物放置时间对异构体选择性的影响

Table 3 Effect of space molar ratio, velocity and storage time on selectivity of isomers

		Selectivity of toluene sulfonic acid esters, %			Yield of para-, %
		ortho-	meta-	para-	
Molar ratio (SO <sub>3</sub> /Toluene)	1.11	9.97	0.87	89.16	65.48
	0.99	10.41	0.86	88.73	58.05
	0.77	9.24	0.88	89.88	46.35
$LHSV/h^{-1}$	8 804	10.30	0.89	88.81	60.44
	13 151	10.49	0.93	88.59	68.37
	20 270	10.36	0.97	88.68	68.36
The preservation time/h	0	10.41	0.86	88.73	58.05
	10	9.62	0.80	89.58	61.88
	30	10.15	0.84	89.21	63.63

在 SO<sub>3</sub> 和甲苯物质的量比为 1.0、温度 28 °C、反应物质量分数 10% 的条件下, 提高  $LHSV$ , 可以强化过程的混合效果, 但并不影响 SO<sub>3</sub> 的活性, 因此对产物中磺酸异构体选择性不产生影响。

在  $LHSV$  为  $13\ 000\ h^{-1}$ 、SO<sub>3</sub> 与甲苯物质的量比为 1.0、温度为 28 °C、反应物质量分数为 10% 的条件下, 将产物放置一段时间。原料在微反应器中的停留时间约为 0.28 s, 较传统反应器小 1~3 个数

量级, 结果表明原料基本反应完全, 但对甲苯磺酸的收率略有增加, 主要是由反应所生成的磺酸酐(长时间放置)分解而成。

## 2.4 极性与非极性溶剂的影响

在  $LHSV$  为  $13\ 000\ h^{-1}$ 、SO<sub>3</sub> 和甲苯物质的量比为 1.0、温度为 28 °C 条件下, 考察了非极性溶剂对产物中邻、间、对甲苯磺酸之间选择性的影响。目的产物对甲苯磺酸在非极性溶剂中的溶解度比极性溶剂中的溶解度小, 表 4 为非极性条件下反应物质量分数为 6% 和极性溶剂条件下反应物质量分数为 10% 的实验结果, 从表中可见, 非极性溶剂中邻甲苯磺酸的选择性比极性溶剂中相对增加了 50%。Koleva 等<sup>[13]</sup>通过理论模拟计算得出磺化反应在不同溶剂中反应机理不同, 极性溶剂和非极性溶剂与 SO<sub>3</sub> 会产生不同的络合作用, SO<sub>3</sub> 与非极性溶剂 1,1,2,2-四氯乙烷的络合作用弱于 SO<sub>3</sub> 与极性溶剂 1,2-二氯乙烷之间的络合作用, 所以在非极性溶剂中, 溶剂效应较弱, SO<sub>3</sub> 活性相对较高, 取代基的空间效应相对减弱, 故邻位选择性大大增加。

表 4 极性溶剂与非极性溶剂对异构体选择性的影响  
Table 4 Effect of polarity of the solvent on selectivity of isomers

Solvents	Selectivity of toluene sulfonic acid esters, %		
	ortho-	meta-	para-
Polar solvent (1,2-dichloroethane)	10.06	0.80	89.14
	10.48	0.93	88.59
Non-polar solvent (1,1,2,2,-tetrachloroethane)	15.16	0.91	83.93
	15.42	0.91	83.67

## 2.5 原料中加入对甲苯磺酸

如图 3 所示, 对甲苯磺酸具有的自催化作用可加速反应。为验证该机理, 实验设计在甲苯原料中加入了质量分数为 0.2% 的对甲苯磺酸(室温下饱和), 在  $LHSV$  为  $13\ 000\ h^{-1}$ 、SO<sub>3</sub> 与甲苯物质的量比为 1.0、反应物质量分数为 6%、温度为 28 °C 条件下考察磺酸是否有自催化作用, 结果如表 5 所示。

表 5 原料中加入对甲苯磺酸对异构体选择性的影响  
Table 5 Effect of p-toluene sulfonic acid in the raw material on selectivity

	Selectivity of toluene sulfonic acid esters, %		
	ortho-	meta-	para-
Without p-toluenesulfonic acid	10.33	0.89	88.78
0.2% p-toluenesulfonic acid	9.48	0.70	89.82
	9.67	0.71	89.62

结果表明, 原料中加入对甲苯磺酸的实验结果中邻位和间位含量有所减少, 对位选择性增大。这是由于在产物自催化循环过程中, 对甲苯磺酸可同时催化对位、间位、邻位, 取代基甲基的空间效应影响较小, 见图 4(a)。而一个邻甲苯磺酸在自催化过程中很难催化形成两分子的邻甲苯磺酸, 这时空间效应明显, 见图 4(b), 因此邻甲苯磺酸更倾向于催化对位。由于对甲苯磺酸在溶液中所占比例相对较大, 故原料中加入少量对甲苯磺酸对产物中邻、间、对甲苯磺酸的选择性影响不是很大。

在  $LHSV$  大于或等于  $13\ 000\ h^{-1}$ 、SO<sub>3</sub> 质量分数为 4%、1,2-二氯乙烷为溶剂、反应物甲苯中加入质量分数为 0.2% 的对甲苯磺酸条件下, 间甲苯磺酸异构体的选择性达到最低值 0.70%, 在制备对甲苯酚过程中, 如何分离间、对甲苯酚是过程中最复杂困难的一步, 因此, 原料中低含量的间甲苯磺酸是制得高纯对甲苯酚的关键。

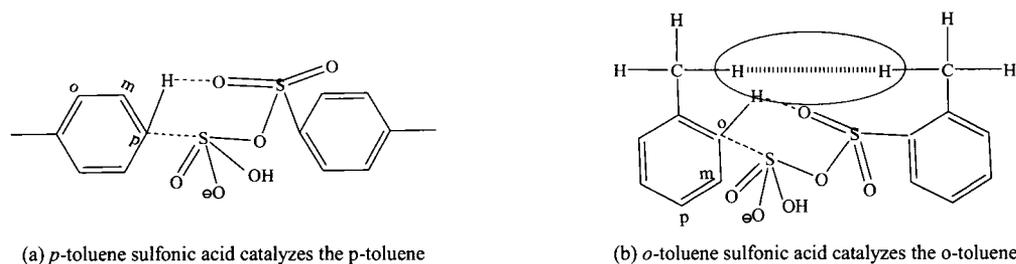


图4 自催化机理

Fig.4 Autocatalytic mechanism

## 2.6 母液循环

母液循环实验是甲苯液相  $\text{SO}_3$  磺化工业应用的初步探索性实验。利用磺酸在溶剂中的低溶解度和磺酸异构体在溶剂中溶解度的不同，析出目的产物对甲苯磺酸。甲苯大大过量，假设  $\text{SO}_3$  反应完全。甲苯初始质量分数为 50%， $\text{SO}_3$  质量分数保持 4%， $LHSV$  为  $13\ 000\ \text{h}^{-1}$ ，温度  $28\ ^\circ\text{C}$ ，在相同体积流量下进行实验，产物进行抽滤，母液(滤液)作为被磺化物进行反应。共进行 3 次循环，分别对析出的固体和循环母液进行分析，如表 6 所示。由于甲苯过量，因此计算  $\text{SO}_3$  的有效利用率作为考察指标。经 3 次循环  $\text{SO}_3$  有效利用率为 90.85%。甲苯磺化过程中会有二甲苯砜、酸酐等副产物生成，汪宝和等<sup>[14]</sup>报道了在原料中加入一定量的砜可抑制反应过程中砜的生成，产物母液的多次循环利用就是利用这一优点，使目的产物可得到更高的收率，同时，母液中溶解的磺酸可更多的自催化形成对甲苯磺酸。利用异构体在溶剂中溶解度的不同可得到含量较高的对甲苯磺酸析出物，其中邻位选择性降低至 5%以下，间位在 0.5%以下，而对位选择性可高达 96.54%，接近医药级 97%。

表 6 产物溶液的多次循环对异构体选择性的影响

Table 6 Effect of circulation of the solution of the product on selectivity of isomers

	Selectivity of toluene sulfonic acid esters, %		
	ortho-	meta-	para-
First circulation mother solution	12.53	0.91	86.56
Second circulation mother solution	13.89	1.02	85.09
Final mother solution	12.64	0.97	86.39
First separated solid	4.58	0.48	94.94
Second separated solid	3.13	0.33	96.54
Third separated solid	3.25	0.36	96.39

## 3 结论

微反应器因具有良好的传热传质特性，适于液相  $\text{SO}_3$  磺化甲苯。本研究对液相  $\text{SO}_3$  磺化甲苯工艺条件进行了初步优化，为得到高选择性的对甲苯磺酸应降低  $\text{SO}_3$  的活性，即选择极性较大的溶剂，使空间效应的影响效果增大。因此甲苯液相  $\text{SO}_3$  磺化优化的工艺条件应为：与  $\text{SO}_3$  络合作用强的溶剂、低的  $\text{SO}_3$  与甲苯物质的量比、低的反应物浓度、原料中添加副反应的抑制剂等。结果表明，在  $LHSV$  为  $13\ 000\ \text{h}^{-1}$ 、反应温度  $28\ ^\circ\text{C}$ 、 $\text{SO}_3$  质量分数 4%、甲苯大大过量，析出产物磺酸中对甲苯磺酸的选择性 96.54%、邻甲苯磺酸 3.13%、间甲苯磺酸 0.33%，经 3 次循环  $\text{SO}_3$  总有效利用率为 90.85%。本研究对深入开展在微反应器中进行甲苯及其它芳香族化合物的液相  $\text{SO}_3$  磺化具有一定借鉴和指导作用。

## 参考文献:

- [1] Wu J C, Wang B H, Zhang D L, et al. Production of *p*-toluenesulfonic acid by sulfonating toluene with gaseous sulfur trioxide [J].

- Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2001, 76(6):619-623.
- [2] Müller A, Cominos V, Hessel V, et al. Fluidic bus system for chemical process engineering in the laboratory and for small-scale production [J]. Chemical Engineering Journal 2005, 107(1-3):205-214.
- [3] 宋光复, 汪宝和, 张德利, 等. 甲苯磺化反应工艺与设备的研究 [J]. 化学反应工程与工艺, 1998, 14(2):216-219.  
Song Guangfu, Wang Baohe, Zhang Deli, et al. Study the technology and equipment for sulphonation of toluene [J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 1998, 14(2):216-219.
- [4] 颜范勇, 汪宝和, 井欣, 等. 三氧化硫磺化甲苯反应的工艺条件研究 [J]. 化学反应工程与工艺, 2005, 21(4):370-374.  
Yan Fanyong, Wang Baohe, Jing Xin, et al. Study on reaction conditions of toluene sulfonation with gaseous sulfur trioxide [J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2005, 21(4):370-374.
- [5] Chen Y Z, Su Y H, Jiao F J, et al. A simple and efficient synthesis protocol for sulfonation of nitrobenzene under solvent-free conditions via a microreactor [J]. RSC Advances, 2012, 2(13):5637-5644.
- [6] Bochkareva T P, Passet B V, Popov K R, et al. Sulfonation of substituted azoles by sulfur-trioxide in dichloroethane solution [J]. Chemistry of Heterocyclic Compounds, 1987, 23(S):1084-1089.
- [7] Wiles C, Watts P. Recent advances in micro reaction technology [J]. Chemical Communications, 2011, 47(23):6512-6535.
- [8] 陈光文, 袁权. 微化工技术 [J]. 化工学报, 2003, 54(4):427-439.  
Chen Guangwen, Yuan Quan. Microchemical technology [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2003, 54(4):427-439.
- [9] 陈光文. 微化工技术研究进展 [J]. 现代化工, 2007, 27(10):8-13.  
Chen Guangwen. Advance and prospect of microchemical engineering and technology [J]. Modern Chemical Industry, 2007, 27(10):8-13.
- [10] Shen J N, Zhao Y C, Chen G W, et al. Investigation of nitration processes of iso-octanol with mixed acid in a microreactor [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2009, 17(3):412-418.
- [11] Roberts D W. Sulfonation technology for anionic surfactant manufacture [J]. Organic Process Research & Development, 1998, 8(6):194-202.
- [12] Roberts D W. Optimisation of the linear alkyl benzene sulfonation process for surfactant manufacture [J]. Organic Process Research & Development, 2003, 7(2):172-184.
- [13] Koleva G, Galabov B, Kong J. Electrophilic aromatic sulfonation with SO<sub>3</sub>: concerted or classic S<sub>E</sub>Ar mechanism? [J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(8):19,094-19,101.
- [14] 汪宝和, 颜范勇, 井欣, 等. 二甲苯砜加入法抑制甲苯磺化副反应 [J]. 石油化工, 2004, 33(4):857-860.  
Wang Baohe, Yan Fanyong, Jing Xin, et al. Sulfone addition to inhibit the side reaction in toluene sulfonation [J]. Petrochemical Technology, 2004, 33(4):857-860.

## Study on the Sulfonation of Toluene with SO<sub>3</sub> in Microreactor

Chen Yanquan<sup>1,2</sup>, Han Mei<sup>1</sup>, Jiao Fengjun<sup>1</sup>, Zhao Yuchao<sup>1</sup>, Chen Guangwen<sup>1</sup>

(1. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

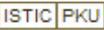
**Abstract:** In this paper, liquid-phase sulfonation of toluene with SO<sub>3</sub> has been studied as a target reaction. For this reaction is fast and highly exothermic, microreactor bearing a high heat and mass transfer velocity has been employed to improve the reaction performance and process controllability. The effects of the process parameters for sulfonation of toluene with SO<sub>3</sub> have been investigated in a microreactor system, such as the reaction temperature, the SO<sub>3</sub> concentration, the molar ratio of SO<sub>3</sub> to toluene, the liquid hourly space velocity (*LHSV*), the preservation time of reaction mixture, the solvent polarity, and the times of mother liquor recycling. The optimized reaction condition has been found as reaction temperature of 28 °C, *LHSV* of 13 000 h<sup>-1</sup> and several times of mother liquor recycling. Under the optimized reaction conditions, the selectivity of para-toluenesulfonic acid and meta-toluenesulfonic acid in three mono-toluenesulfonic acids have been obtained as 96.54% and 0.33%, respectively.

**Key words:** microreactor; sulfonation; toluene; liquid sulfur trioxide

# 微反应器中甲苯液相SO<sub>3</sub>磺化工艺研究

作者: [陈彦全](#), [韩梅](#), [焦凤军](#), [赵玉潮](#), [陈光文](#), [Chen Yanquan](#), [Han Mei](#), [Jiao Fengjun](#), [Zhao Yuchao](#), [Chen Guangwen](#)

作者单位: [陈彦全, Chen Yanquan \(中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连116023; 中国科学院大学, 北京100049\)](#), [韩梅, 焦凤军, 赵玉潮, 陈光文, Han Mei, Jiao Fengjun, Zhao Yuchao, Chen Guangwen \(中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连, 116023\)](#)

刊名: [化学反应工程与工艺](#) 

英文刊名: [Chemical Reaction Engineering and Technology](#)

年, 卷(期): 2013, 29(3)

本文链接: [http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical\\_hxfygcgy201303009.aspx](http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_hxfygcgy201303009.aspx)