

文章编号: 1001—7631 (2015) 03—0201—07

微反应器中十二烷基苯液相 SO_3 磺化过程

主 凯^{1,2}, 赵玉潮¹, 张博宇¹, 陈光文¹

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: 石油磺酸盐和重烷基苯磺酸盐是三次采油用重要阴离子表面活性剂, 其主要成分是烷基苯磺酸盐。本研究以十二烷基苯 (DDB) 液相 SO_3 磺化为模型反应, 研究微反应器内的烷基苯磺酸合成反应过程特性, 考察了液体流量、反应温度、磺化剂中 SO_3 含量、反应通道长度、 SO_3 与十二烷基苯物质的量比、微反应器结构、搅拌时间等参数的影响。结果表明, 十二烷基苯磺化过程受传质控制, 微反应器对反应初始阶段的强化作用明显, 在 SO_3 与十二烷基苯物质的量比为 1.1 时, 采用微反应器与釜式反应器串联模式合成十二烷基苯磺酸, 收率高达 93.7%, 为微反应器生产重烷基苯磺酸的路线提供了重要基础。

关键词: 微反应器 磺化 十二烷基苯 液相三氧化硫

中图分类号: TQ028.4

文献标识码: A

石油开采过程可分为三个阶段: 一次采油是利用地层天然压力的开采过程; 二次采油是利用注水或注气维持地层压力的开采过程; 三次采油是利用物理、化学以及其它技术方法的开采过程^[1]。我国三次采油提高采收率的方法主要为化学驱方法, 表面活性剂成本是限制三次采油发展的主要因素。目前国内外使用量最大的表面活性剂是烷基苯磺酸盐和石油磺酸盐, 安全、绿色、高效的磺化技术已引起了研究者的广泛兴趣^[2]。常用的磺化试剂有硫酸、磺酰氯、发烟硫酸和酸酐等^[3,4], 但硫酸或发烟硫酸会在反应过程中生成水, 使有效磺化剂浓度降低, 为此通常需要大量高于化学计量比的磺化试剂, 从而产生大量废酸。而以磺酰氯作为磺化试剂时, 由于反应过程中氯化氢的生成, 增加了酸处理难度^[5]。与其它磺化试剂相比, 酸酐 SO_3 与底物发生直接加成反应, 几乎无废酸生成, 具有原子经济性, 且 SO_3 活性较高, 反应过程可在略高于化学计量比下进行, 已在化学工业中得到广泛应用^[6,7]。

以 SO_3 为磺化剂的反应器主要有薄膜反应器、降膜反应器和喷射环流反应器等。由于传统反应器的热质传递能力差, 易产生混合不均、局部过热等现象, 导致副产物的生成, 甚至产生热失稳等危险。采用波纹壁、增加挡板等措施可强化热质传递性能, 但对温度的控制依然难以达到要求, 且工程放大也比较困难。 SO_3 磺化是一个瞬时强放热反应, 烷基苯磺化的反应焓约为 170 kJ/mol ^[7]。为使反应在温和条件下进行, SO_3 要预先与大量惰性气体或溶剂混合来降低反应活性, 通常用干燥空气、氮气、二氯乙烷、 SO_2 及二恶烷等。考虑到整体过程效率, 目前该类过程的反应时间、能耗、物耗及分离效率等均需进一步强化。

近十几年里, 微反应技术作为一门新兴化工过程强化技术, 受到普遍关注^[8,9]。微化工设备是通过微加工和精密加工技术制造, 其通道特征尺寸在数百微米范围内, 包括微混合器、微反应器、微换

收稿日期: 2015-02-06; **修订日期:** 2015-04-14。

作者简介: 主 凯 (1989—), 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 (21376234)。

热器等。与传统反应器相比,微反应器通道特征尺寸较小,热质传递能力比传统反应器大1~2个数量级^[10],反应温度易于控制、温度和浓度分布比较均匀、停留时间分布窄、操作安全,适于瞬时强放热反应、易爆炸反应和有毒中间体反应等。本研究以十二烷基苯为底物,在微反应器中选用液相 SO_3 磺化工艺,研究磺化反应在微反应器中的反应特性,考察液体流量、反应温度、磺化剂中 SO_3 含量、反应通道长度、 SO_3 与十二烷基苯的物质的量比、反应器类型和搅拌时间等的影响,以探究烷基苯磺化的过程特性,从而实现烷基苯磺化的绿色化过程。

1 实验部分

1.1 实验流程与方法

反应原料配制:首先对溶剂二氯乙烷进行完全脱水,然后从发烟硫酸中蒸馏出液体 SO_3 到无水二氯乙烷溶剂中,调配出所需浓度的 SO_3 -二氯乙烷溶液。十二烷基苯(DDB)与无水二氯乙烷配制成所需的十二烷基苯溶液。

实验流程如图1所示, SO_3 -二氯乙烷溶液与十二烷基苯溶液分别从两个注射器通过注射泵经过预热盘管,经过三通通入反应通道中进行反应,反应液在出口处使用蒸馏水进行淬灭中止反应。考察微通道反应器结构对反应性能的影响时,需将单通道反应器,即三通与毛细管替换为如图2所示的多通道微反应器。三通内孔径1 mm,毛细管内径0.6 mm;多通道微反应器结构中的物料被分成八股,通过内径0.5 mm 通孔进行混合、反应,通道截面尺寸为0.6 mm×0.3 mm,有效反应体积为0.31 mL。

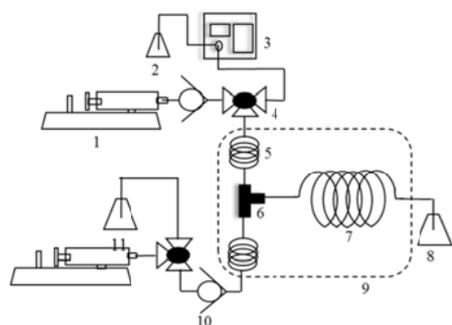


图1 实验流程

Fig.1 The schematic overview of the experimental setup
1-syringe pump; 2-washing bottle; 3-piston pump; 4-ball valve;
5-tubular preheater; 6-T-connection; 7-reactor; 8-receiving flask;
9-thermostatic waterbath; 10-check valve; 11- SO_3 bottle



图2 多通道微反应器结构

Fig.2 Structure of multichannel microreactor

1.2 分析方法及计算方法

图3所示为原料成分分布气相色谱图。由图可知,原料主要为C10到C13的烷基苯混合物,平均分子量为242.54,而DDB分子量为246.43,故可将该混合物作为DDB纯净物处理,即:烷基苯磺化底物为DDB。

在二氯甲烷和水相的两相介质中^[11,12],以阴离子染料百里酚蓝(A)和阳离子染料亚甲基蓝(B)配制成酸性混合指示剂,用阳离子活性剂十六烷基

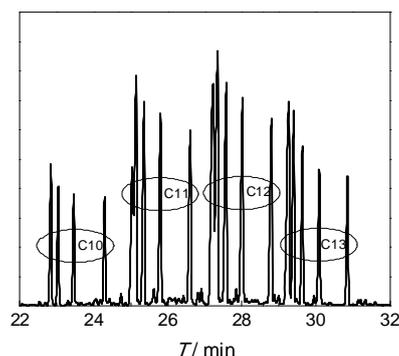


图3 原料十二烷基苯成分分布

Fig.3 Component distribution of reactant DDB

三甲基溴化铵 (CTAB) (N) 滴定生成的阴离子活性物十二烷基苯磺酸 (M)。滴定前, 阴离子活性物和亚甲基蓝生成离子对 (B-M), 此盐溶解于二氯甲烷中, 使二氯甲烷呈淡蓝色; 滴定时水溶液中阳离子活性剂与阴离子活性物反应生成离子对 (N-M), 取代 B-M 的亚甲基蓝, 使亚甲基蓝转移至水层, 此时稍过量 CTAB 与百里酚蓝生成离子对 (A-N), 溶于二氯甲烷层中, 呈现黄绿色。



十二烷基苯磺酸的收率可根据下式计算:

$$Y = \frac{4CVM}{\rho Qt} \quad (5)$$

式中 Y 为十二烷基苯磺酸收率, %; C 为 CTAB 滴定液浓度, mol/L; V 为滴定消耗 CTAB 体积, mL; M 为十二烷基苯磺酸相对分子量; ρ 为 DDB 密度, g/mL; Q 为 DDB 进料流量, mL/min; t 为样品取样时间, min。

1.3 反应路径与机理

液相 SO₃ 磺化十二烷基苯, 主反应如图 4 所示:

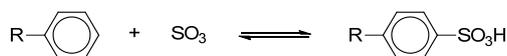


图 4 烷基苯磺化反应 (R=C₁₂H₂₃)

Fig.4 The desired reaction of the SO₃ sulfonation of DDB, R=C₁₂H₂₃

Cerfontain 等^[13]提出了如图 5 所示的烷基苯磺化反应机理, 底物 (1) 十二烷基苯首先与一分子 SO₃ 生成 σ 络合物 (2), 再与一分子 SO₃ 形成 Pyro- σ 络合物 (3), Pyro- σ 络合物发生自身质子交换形成焦磺酸中间体 (4), 由焦磺酸中间体 (4) 作为磺化试剂与底物 (1) 反应生成目的产物十二烷基苯磺酸 (5)。最后一步被认为属于慢反应, 对于烷基苯属一级反应, 对于 SO₃ 属二级反应。焦磺酸中间体 (4) 有可能与底物 (1) 反应生成副产物烷基苯砷 (6), 为主要副产物。

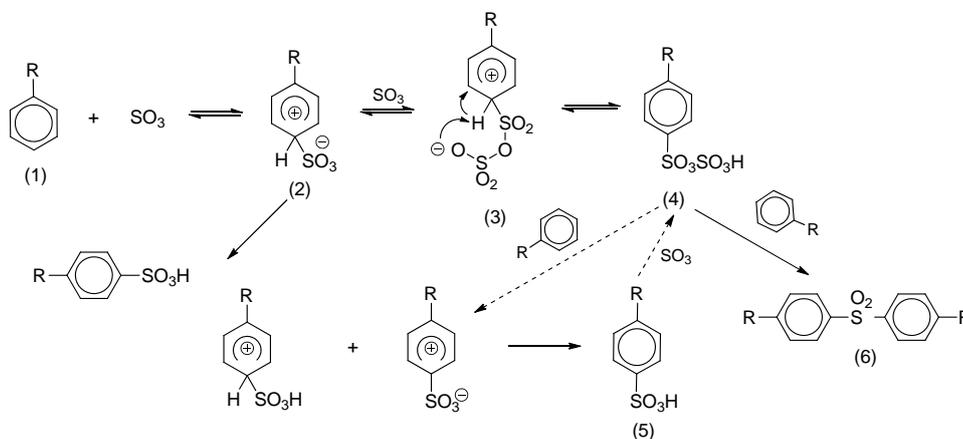


图 5 烷基苯磺化生成烷基苯磺酸的反应历程 (R=C₁₂H₂₃)

Fig.5 The reaction route of sulfonation of alkylbenzene with formation of alkylbenzenesulfonic acid

2 结果与讨论

2.1 流量对收率的影响

在反应温度为 30 °C、磺化剂中 SO_3 质量分数为 7.5%、 SO_3 与 DDB 的物质的量比 (SO_3/DDB 比) 为 0.9~1.2、反应通道长为 120 cm、两股原料体积流量相等的条件下, 考察了两股原料总流量对十二烷基苯磺酸收率的影响, 如图 6 所示。由图可知, 实验流量范围内, 随流量增加产物收率逐渐增大。在 SO_3/DDB 比为 1.0 的条件下, 收率由 47.3% 增加到 66.3%, 十二烷基苯磺酸收率提高了 19%。这主要是由于流体流量增加, 两股原料在精密三通 T 型交汇处的碰撞加剧, 促进了两股原料在三通 T 型交汇处的混合, 收率显著提高, 即: 实验流量考察范围内, 磺化过程受传质控制, 十二烷基苯磺化反应是一个快速反应过程。

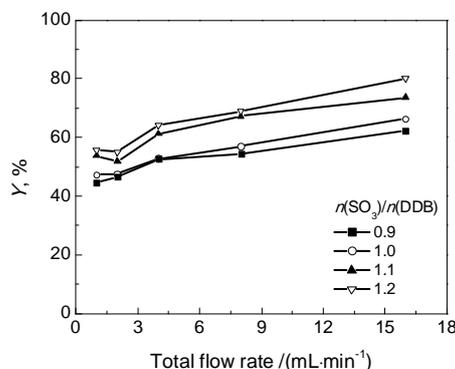


图 6 原料总流量对产物收率的影响
Fig.6 Effect of total flow rate on yield of desired product

2.2 温度对收率的影响

在总流量为 2 mL/min (两股原料流量相等)、磺化剂中 SO_3 含量 7.5%、 SO_3/DDB 比为 1.0、反应通道长为 120 cm 的条件下, 考察了反应温度对十二烷基苯磺酸收率的影响, 如图 7 所示。可知, 当反应温度由 10 °C 增加到 50 °C 时, 反应收率仅从 49.0% 升高到 53.8%, 增加幅度较小。依据范特霍夫规则, 反应温度每增加 10 °C, 反应速率增加 2~4 倍, 由于过程受传质控制, 故增加反应温度对收率影响不明显。由图 7 还可注意到, 70 °C 时收率达到 61.2%, 增加幅度显著, 这主要是温度过高, SO_3 低沸点易挥发的物质, 在预热管受热气化生成了一股一股的小气泡, 气泡引起的扰动促进了两相物料的混合, 强化了传质过程, 导致收率有明显增加。

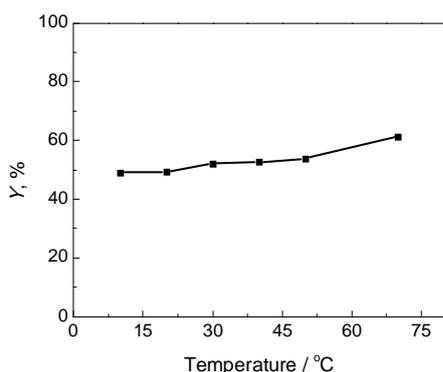


图 7 温度对产物收率的影响
Fig.7 Effect of temperature on yield of desired product

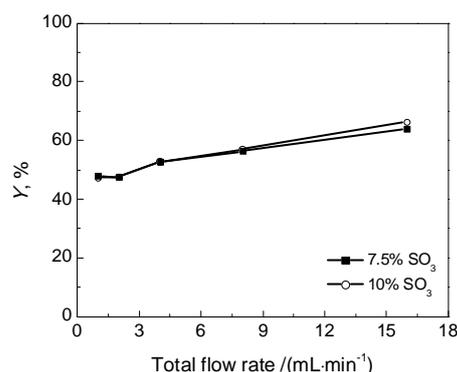


图 8 浓度对产物收率的影响
Fig.8 Effect of concentration on yield of desired product

2.3 浓度对收率的影响

在反应温度为 30 °C、 SO_3/DDB 比为 1.0、反应通道长为 120 cm 的条件下, 考察了原料浓度对十二烷基苯磺酸收率的影响, 结果如图 8 所示。从反应机理可知, 十二烷基苯磺化的化学反应速率对十二烷基苯是动力学一级反应, 对 SO_3 是动力学二级反应, 但由图 8 可知产物收率基本不变, 反应物浓

度增大, 传质推动力和本征反应速率增加, 在这两方面因素的共同作用下, 该过程依然受传质控制, 故原料浓度增加并不能导致产物收率的明显增加。

2.4 停留时间对收率的影响

在反应温度为 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 、磺化剂中 SO_3 含量为 14%、 SO_3/DDB 比为 1.15 的条件下, 考察了停留时间对十二烷基苯磺酸收率的影响, 如图 9 所示。可知, 总流量相同时, 长度为 45 cm 和 120 cm 的毛细管内十二烷基苯磺酸收率大致相等, 说明实验考察范围内, 停留时间对产物收率影响不大。由于入口处物料传质以对流为主, 进入主通道后的物料传质以扩散为主, 在低粘度液体中的扩散传质系数 D 为 $10^{-9}\text{ m}^2/\text{s}$, 毛细管内径为 0.6 mm, 根据 Einstein-Smoluchovski 方程 ($l^2=2Dt$)^[14], 可得扩散传质时间约为 180 s, 而反应原料在通道中的停留时间均小于 10.2 s, 该值远小于扩散传质时间, 即: 反应原料的混合时间较短, 与入口处对流传质相比, 扩散传质对混合的影响可忽略不计, 故在实验条件下反应通道长的改变对产物收率的影响不显著, 这与赵玉潮等的研究结果一致^[15]。

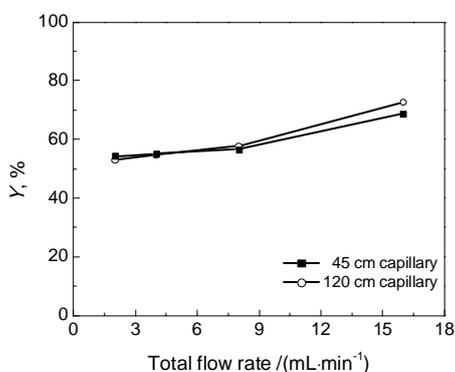


图9 停留时间对产物收率的影响

Fig.9 Effect of residence time on yield of desired product

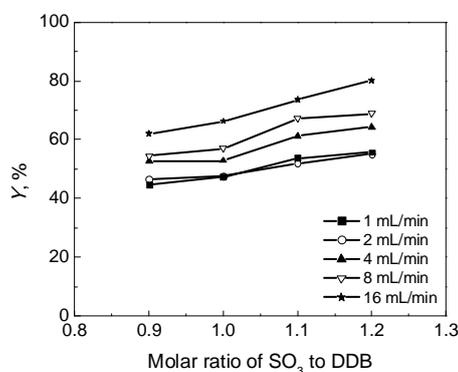


图10 物质的量比对产物收率的影响

Fig.10 Effect of molar ratio on yield of desired product

2.5 物质的量比对收率的影响

在反应温度 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 、磺化剂中 SO_3 含量 7.5 %、反应通道长 120 cm 的条件下, 考察了 SO_3/DDB 比对十二烷基苯磺酸收率的影响, 结果如图 10 所示。在总流量相等的情况下, 随 SO_3/DDB 比的增加, 十二烷基苯磺酸收率增加。尽管烷基苯磺酸收率增加, 但由于物质的量比的增加, 产物中的废酸含量也相应增加, 这会增加后续生产处理的负荷, 故优选的物质的量比为 1.1。

2.6 微反应器结构对收率的影响

在反应温度为 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 、磺化剂中 SO_3 含量为 14%、 SO_3/DDB 比为 1.15、两种原料流量相等的条件下, 考察了微反应器结构对十二烷基苯磺酸收率的影响, 结果如图 11 所示。图 2 中的多通道微反应器首先将流体逐级分割成八股, 通过八个通孔完成原料的初次混合及反应, 进入八个反应直通道, 接着八个反应直通道再逐级汇集成一股流体, 在此过程中反应物料完成多次混合与反应, 故在此多通道微反应器内进行磺化反应时, 低流速 ($4\text{ mL}/\text{min}$) 情况与单通道微反应器高流量 ($16\text{ mL}/\text{min}$) 操作条件下的收率相当。由图 11 还可看到, 流速增加到一定程度后, 反应收率的变化不明显, 即该多通道微反应器并不能完全使物料达到均匀理想混合, 若此时反应受本征动力学的影响较大, 则收率应表现为逐渐降低, 实验结果表明传质依然对反应产生较大影响, 这与赵玉潮等^[15]的研究相符; 另外, 鉴于微反应器结构对混合的影响较为显著, 这可大大降低混合效果对流量的依赖性。

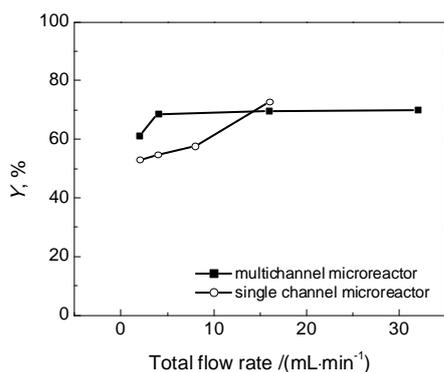


图 11 微反应器结构对产物收率的影响

Fig.11 Effect of type of microreactor on yield of desired product

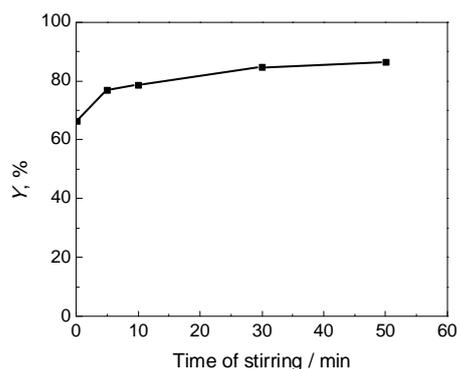


图 12 搅拌时间对产物收率的影响

Fig.12 Effect of time of stir on yield of desired product

2.7 搅拌时间对收率的影响

前面的研究表明该磺化过程受传质控制,但实际操作过程中微反应器并不能使反应物料达到理想混合,且产物十二烷基苯磺酸会导致反应料液粘度增大,进一步增加了混合难度。通过微反应器后端接延长管以增加扩散传质时间,所需管长较长,也将造成系统压降过大,故微通道反应器与釜式反应器串联模式合成十二烷基苯磺酸为微通道反应器的应用提供了一条可行思路。在反应温度为 30 °C、磺化剂中 SO_3 含量为 7.5%、 SO_3/DDB 比为 1.0、两种原料总流量为 16 mL/min 条件下,反应物料首先通过 120 cm 长的毛细管,然后反应液被收集到 50 mL 的锥形瓶中,继续搅拌一定时间后终止,考察搅拌时间对十二烷基苯磺酸收率的影响。由图 12 可知,搅拌时间增加,产物收率增加。如表 1 所示,通过在釜式反应器中继续搅拌 50 min,当 SO_3/DDB 比为 1.0 的情况下,产物收率为 86.3%,当 SO_3/DDB 比为 1.1 时,产物收率可高达 93.7%,减少了废酸生成。

表 1 不同物质的量比结果

Table 1 Experiment result of different molar ratios

Entry	Molar ratio of SO_3 to DDB	Time of stirring / min	Y, %
1	1.0	0	66.3
2	1.0	50	86.3
3	1.1	0	72.1
4	1.1	50	93.7

3 结论

利用微通道反应器,进行了十二烷基苯液相 SO_3 磺化过程的研究。结果表明,在实验考察范围内,该反应过程在微通道反应器内受传质控制,通道尺度的减小对反应初始阶段,即两股流体开始接触时的强化作用明显;当 SO_3 与十二烷基苯物质的量比为 1.1 时,采用微反应器与釜式反应器串联模式生产十二烷基苯磺酸,产物单程收率可达 93.7%,为微反应器生产重烷基苯磺酸提供了技术支撑,且产生的废酸少,是一种绿色环保的新颖工艺。

参考文献:

- [1] 杨振宇, 陈广宇. 国内外复合驱技术研究现状及发展方向 [J]. 大庆石油地质与开发, 2004, 23(5):94-96.
Yang Zhenyu, Chen Guangyu. Current development and application of combination flooding technique [J]. Petroleum Geology & Oil field Development in Daqing, 2004, 23(5):94-96.

- [2] Kucera F, Jancar J. Sulfonation of solid polystyrene using gaseous sulfur trioxide [J]. *Polymer Engineering and Science*, 2009, 49(9):1839-1845.
- [3] Singh G, Kapoor I P S, Jain M. Aromatic sulfonation part 8, sulfonating reagents mechanistic perspective [J]. *Roumanian Chemical Quarterly Reviews*, 2000, 7(3):201-212.
- [4] Hajipour A R, Mirjalili B B F, Zarei A, et al. A novel method for sulfonation of aromatic rings with silica sulfuric acid [J]. *Tetrahedron Letters*, 2004, 45(35):6607-6609.
- [5] Lanteri A. Sulfonation and sulfation technology [J]. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 1978, 55(1):128-133.
- [6] Roberts D W. Sulfonation technology for anionic surfactant manufacture [J]. *Organic Process Research & Development*, 1998, 2(3):194-202.
- [7] Roberts D W. Optimisation of the linear alkyl benzene sulfonation process for surfactant manufacture [J]. *Organic Process Research & Development* 2003, 7(2):172-184.
- [8] 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
- [9] Hessel V, Kralisch D, Kockmann N, et al. Novel process windows for enabling, accelerating, and uplifting flow chemistry [J]. *Chem Sus Chem*, 2013, 6(5):746-789.
- [10] Zhao Y C, Su Y H, Chen G W, et al. Effect of surface properties on the flow characteristics and mass transfer performance in microchannels [J]. *Chemical Engineering Science*, 2010, 65(5):1563-1570.
- [11] 任苏明. 百里酚蓝-亚甲基蓝混合指示剂测定十二烷基苯磺酸钠活性物含量 [J]. *日用化学工业*, 1994, 24(4):30-31.
Ren Suming. A method of determining C₁₂LAS with thymol blue-methylene blue mixed indicator [J]. *China Surfactant Detergent & Cosmetics*, 1994, 24(4):30-31
- [12] GB5173-85. 洗涤剂中阴离子活性物的测定: 直接两相滴定法 [S]. 1985.
- [13] Cerfontain H. Aromatic sulfonation 96 sulfur trioxide sulfonation of aromatic hydrocarbons [J]. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 1985, 104(6):153-165.
- [14] Kockmann N. Transport phenomena in micro process engineering [M]. Springer, 2007:3-9.
- [15] 赵玉潮, 应 盈, 陈光文, 等. T 形微混合器内的混合特性 [J]. *化工学报*, 2006, 57(8):1884-1890.
Zhao Yuchao, Ying Ying, Chen Guangwen, et al. Characterization of micro-mixing in T-shaped micro-mixer [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2006, 57(8):1884-1890.

Process Performance of Dodecylbenzene Sulfonation with Liquid SO₃ in a Microreactor

Zhu Kai^{1,2}, Zhao Yuchao¹, Zhang Boyu¹, Chen Guangwen¹

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

2. University of Chinese academy of sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Petroleum sulfonates and heavy alkyl benzene sulfonates are important anionic surfactants used in tertiary oil recovery and the active components are alkyl benzene sulfonates. In this work, dodecylbenzene (DDB) sulfonation with liquid SO₃ in microreactors was used as a model reaction and its reaction performance was studied in a microreactor. The effects of some important parameters on the yield of dodecylbenzene sulfonic acid are investigated, including liquid flow rate, reaction temperature, mass fraction of SO₃, length of microchannel, molar ratio of SO₃ to dodecylbenzene, reactor types and stirring time. The results showed that the sulfonation of dodecylbenzene is controlled by mass transfer and the initial period of sulfonation can be significantly intensified in the microreactor. With a combination of a microreactor and a tank reactor, the yield of dodecylbenzene sulfonic acid can reach 93.7% under the condition of molar ratio of SO₃ to dodecylbenzene 1.1:1.

Key words: microreactor; sulfonation; dodecylbenzene; liquid sulfur trioxide