

连续流微通道反应器中双氧水氧化合成二甲基亚砆的研究

李浩 蒋麦玲 王晓畅 魏梦园 陈志娟 王廷翰
东营职业学院

DOI:10.32629/jsse.v4i4.21720

[摘要] 以二甲基硫醚(DMS)为原料、30%双氧水为氧化剂,在板式微通道反应器与静态管式反应器串联的连续流装置上研究了氧化合成二甲基亚砆(DMSO)的工艺条件,考察了反应温度、停留时间、氧化剂配比和进料方式对DMS转化率和DMSO选择性的影响,并进行了连续运行稳定性验证。结果表明,微通道反应器优异的传热传质性能可显著强化这一强放热氧化过程:在反应温度60℃、停留时间30 s、 $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{DMS})=1.05$ 、双氧水分三股进料的条件下,DMS转化率达99.5%,DMSO选择性为99.4%,副产二甲基砆含量低于1%;装置连续运行8 h,转化率和选择性均无明显波动,DMSO平均收率为98.9%,粗产品经减压精馏后纯度不低于99.9%。与间歇釜式工艺相比,连续流工艺将反应时间由1~3 h缩短至30 s左右,持液量少、控温精确,为DMSO的安全、高效、绿色生产提供了可行路径。

[关键词] 微通道反应器;二甲基亚砆;双氧水;氧化;连续流

中图分类号: TQ123.6 文献标识码: A

Synthesis of Dimethyl Sulfoxide by Hydrogen Peroxide Oxidation of Dimethyl Sulfide in a Continuous-Flow Microchannel Reactor

Hao Li Mailing Jiang Xiaochang Wang Mengyuan Wei Zhijuan Chen Tinghan Wang
DongYing Vocational College

[Abstract] Dimethyl sulfoxide(DMSO)was synthesized by the oxidation of dimethyl sulfide(DMS)with 30%hydrogen peroxide in a continuous-flow setup consisting of a plate-type microchannel reactor in series with a static tubular reactor.The effects of reaction temperature,residence time,oxidant dosage and feeding mode on the conversion of DMS and the selectivity to DMSO were investigated,and the operational stability of the setup was verified.The results show that the excellent heat and mass transfer performance of the microchannel reactor significantly intensifies this strongly exothermic oxidation.Under the conditions of 60℃,a residence time of 30 s,a molar ratio $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{DMS})$ of 1.05 and a three-stream feeding mode of hydrogen peroxide,the conversion of DMS reached 99.5%with a DMSO selectivity of 99.4%,and the content of the by-product dimethyl sulfone was below 1%.During 8 h of continuous operation,the average DMSO yield was 98.9%,and the purity after vacuum distillation was no less than 99.9%.Compared with the batch process,the reaction time is shortened from 1~3 h to about 30 s,providing a feasible route for the safe,efficient and green production of DMSO.

[Key words] microchannel reactor; dimethyl sulfoxide; hydrogen peroxide; oxidation;continuous flow

1 引言

二甲基亚砆(DMSO)是一种高极性、高沸点、低毒的非质子溶剂,能与水及绝大多数有机物互溶,在医药领域,它用作透皮吸收促进剂和多种制剂的溶剂;在电子行业,它是光刻胶剥离液与精密清洗剂的重要组分;在碳纤维生产中,则是腈纶湿法纺丝的主流溶剂之一。近年来,电子级和医药级DMSO的需求增长明显,高端产品长期依赖进口提纯工艺,对产品纯度和生产稳定性的要求随之提高,这对合成工序的过程控制能力提出了更苛刻的

要求。

工业上DMSO主要由二甲基硫醚(DMS)氧化制得,氧化剂经历了硝酸、二氧化氮到氧气、双氧水的演变:硝酸法设备腐蚀重,含氮废水和氮氧化物排放量大,已逐步退出主流;氧气氧化法依赖催化剂,气液两相共存又存在爆炸极限的约束,操作窗口窄。国内相当产能仍采用间歇釜式氧化工艺,该工艺存在几个难以回避的问题:氧化反应放热剧烈,釜内持液量大,换热主要靠釜壁,中部物料的热量难以及时移出,局部过热既促进过度氧化生成

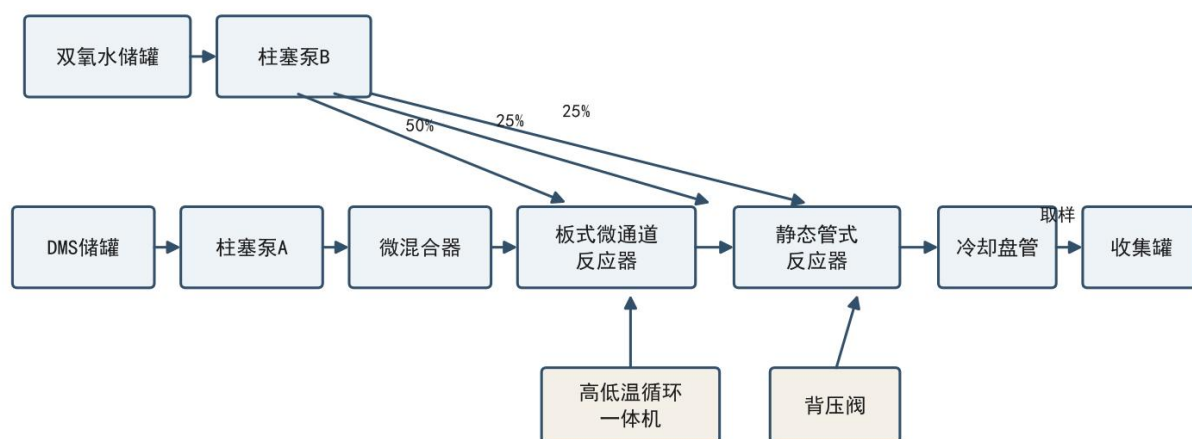


图1 连续流微通道反应装置工艺流程示意图

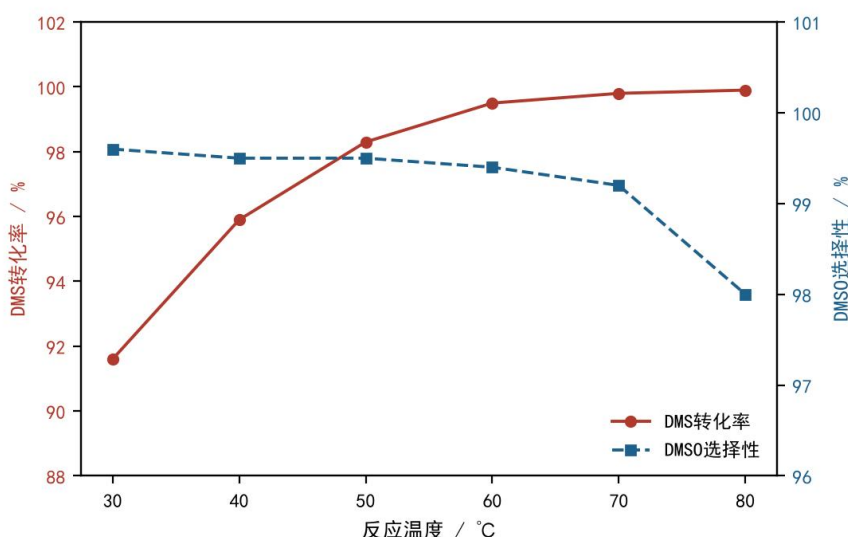


图2 反应温度对DMS转化率和DMSO选择性的影响

二甲基砷,也埋下热失控隐患;滴加和熟化合计需要1~3 h,生产周期长;不同批次之间质量波动明显。以双氧水为氧化剂的路线副产物只有水,原子经济性好,是公认的绿色方向,但双氧水的强氧化性也使其在釜式条件下更难控制。

连续流微通道反应器凭借微米级通道带来的大比表面积和短扩散距离,传热系数和传质系数比常规反应器高出一到两个数量级,持液量仅为釜式设备的千分之几,特别适合处理强放热、有安全风险的快速反应。近年的公开研究和专利已经显示了这条路线合成DMSO的潜力,但针对工艺参数的系统考察仍显不足,尤其是进料方式对局部温升和选择性的影响缺乏数据支撑。本文在板式微通道反应器串联静态管式反应器的装置上,以30%双氧水氧化DMS为对象,系统考察反应温度、停留时间、物料配比和进料方式的影响,确定较优工艺窗口,并通过连续运行实验验证装置的稳定性,为该工艺的放大设计提供依据。

2 实验部分

实验以工业级DMS和30%双氧水为原料,在连续流微通道装置上开展单因素条件实验,流程与分析检测方法如下。

2.1 主要试剂与仪器

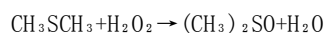
二甲基硫醚,质量分数99%,工业级;双氧水,质量分数30%,分析纯;二甲基亚砷、二甲基砷标准品,色谱纯,用于外标校正;实验用水为去离子水。板式微通道反应器,通道水力直径约1 mm,持液量约8 mL,316L不锈钢材质;静态管式反应器,内径6 mm,持液量约22 mL;不锈钢柱塞计量泵(DMS进料)、聚四氟乙烯柱塞计量泵(双氧水进料);高温循环一体机;背压阀;气相色谱仪,配FID检测器和毛细管色谱柱。

2.2 实验装置与工艺流程

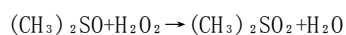
实验装置工艺流程如图1所示。DMS由柱塞泵A以设定流量连续送入微混合器;30%双氧水由泵B输送,按50%、25%、25%的比

例分为三股,分别在板式微通道反应器入口、板式反应器与静态管式反应器连接处、静态管式反应器中部进入系统。反应模块外接高低温循环一体机控温,系统压力由出口背压阀维持在0.5 MPa。反应液经冷却盘管降温后进入收集罐,定时取样分析。停留时间通过调节两股物料总流量实现,按反应模块总持液量与总流量之比计算。两段反应器各有分工:板式微通道反应器承担约七成的转化任务,是强放热段,换热介质走反应通道背面,可对反应液实施近乎等温的控制;静态管式反应器利用内置混合元件维持湍动,使残余DMS在温和条件下转化完全。这种分段设计与双氧水的分股进料相互配合,把氧化热的释放摊平到整个流程上。

主反应为:



主要副反应为DMSO过度氧化生成二甲基砷:



2.3 分析方法

反应液样品用去离子水淬灭稀释后,采用气相色谱分析组成,面积归一化法定量,外标法校正;色谱柱初温60℃,程序升温至200℃,载气为高纯氮气。DMS转化率X和DMSO选择性S按下式计算: $X = (\text{进料DMS物质的量} - \text{出口DMS物质的量}) / \text{进料DMS物质的量} \times 100\%$; $S = \text{生成DMSO物质的量} / \text{已转化DMS物质的量} \times 100\%$ 。每组条件稳定运行不少于15 min后取样,平行测定3次取平均值。

3 结果与讨论

以转化率、选择性和收率为评价指标,依次考察反应温度、停留时间、氧化剂配比和进料方式四个因素,再在最优条件下进行稳定性验证。

3.1 反应温度对转化率与选择性的影响

在停留时间30 s、 $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{DMS}) = 1.05$ 的条件下考察反应温度的影响,结果如图2所示。30℃时DMS转化率仅91.6%,温度升高到60℃,转化率升至99.5%,继续升温至80℃,转化率增至99.9%,提升空间已经很小。选择性随温度呈现先稳后降的趋势:60℃以前维持在99.4%以上,80℃时降至98.0%。从曲线形态看,30~50℃区间转化率对温度最为敏感,过程仍受本征动力学控制;60℃以后进入平台区,混合与传热不再是瓶颈,继续升温的边际收益很小。高温段选择性下降,根源在于DMSO继续氧化为二甲基砷是串联副反应,其表观活化能高于主反应,温度升高对它的加速作用更明显。综合转化率与选择性,反应温度以60~70℃为宜,后续实验取60℃。这一温度明显低于文献报道的釜式工艺,说明微通道内强化传质后,反应不再受混合速率的拖累。

3.2 停留时间的影响

在60℃、 $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{DMS}) = 1.05$ 条件下考察停留时间的影响,结果见表1。停留时间15 s时转化率已达97.5%,说明该氧化反应本征速率很快。微通道内的特征混合时间为毫秒量级,远小于15 s的停留时间,反应物在进入通道后极短时间内即达分子尺度均

匀,反应得以在接近本征动力学的状态下进行;延长至30 s,转化率达到99.5%;继续延长停留时间,转化率基本不变,选择性却因DMSO在氧化性环境中停留过久而缓慢下降,90 s时选择性降至98.1%。停留时间取30 s,既可保证转化完全,又能抑制过度氧化。作为对照,釜式工艺达到同等转化程度需要1~3 h,连续流工艺的时间优势约为两个数量级。

表1 停留时间对氧化反应的影响

停留时间/s	DMS 转化率/%	DMSO 选择性/%
15	97.5	99.5
30	99.5	99.4
45	99.8	99.1
60	99.9	98.8
90	99.9	98.1

3.3 氧化剂配比的影响

在60℃、停留时间30 s条件下考察 $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{DMS})$ 的影响,结果见表2。配比为1.00时,转化率97.6%,双氧水略显不足;提高到1.05,转化率升至99.5%,选择性仍保持99.4%;继续加大双氧水用量,转化率仅微增,选择性却明显下滑,配比1.30时选择性降至96.9%,过量的双氧水直接加剧了DMSO的过度氧化。配比过高还有另一重麻烦:未反应的双氧水在下游受热分解,可能在通道内析出氧气气泡,气液两相流会破坏稳定的传质状态,也给尾气处理增加负担。氧化剂宜控制在微过量水平,取 $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{DMS}) = 1.05$,这一配比下双氧水的有效利用率在95%以上。

表2 $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{DMS})$ 对氧化反应的影响

$n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{DMS})$	DMS 转化率/%	DMSO 选择性/%
1.00	97.6	99.6
1.05	99.5	99.4
1.10	99.7	99.0
1.20	99.8	98.2
1.30	99.9	96.9

3.4 进料方式的影响

该反应放热集中,双氧水一次性加入会造成局部氧化剂浓度过高。在60℃、30 s、配比1.05条件下对比了三种进料方式:双氧水单股进料时,板式反应器入口段实测温度高出设定值约6℃,DMSO选择性降至97.6%;分两股进料后,温升收窄

到3℃左右,选择性回升至98.8%;分三股进料时,各测温点与设定值的偏差不超过1℃,选择性恢复到99.4%。分股进料实质上是把氧化热沿流程分散释放,借助微通道的换热能力逐段移出,这是釜式滴加操作在连续流语境下的对应策略,但控制精度高得多。单股进料时,入口段的高温点恰好落在双氧水浓度最高的区域,温升与局部过浓叠加在一起,成为选择性损失的主要来源;分股之后进料点沿程错开,各段氧化剂浓度趋于均匀,温度曲线随之拉平。对这类强放热串联反应,进料位置实际上可以当作一个独立的过程变量来使用,这是连续流工艺特有的调控维度。

3.5连续运行稳定性考察

在上述较优条件(60℃、停留时间30 s、 $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{DMS})=1.05$ 、三股进料)下进行8 h连续运行实验,每小时取样一次,结果见表3。运行期间DMS转化率稳定在99.4%~99.6%,选择性维持在99.2%以上,未出现衰减趋势,系统压力和各点温度无异常波动,通道未见堵塞迹象。8 h内DMSO平均收率为98.9%,粗产品经减压精馏后纯度不低于99.9%,达到工业优级品要求。整套装置持液量约30 mL,即使出现异常工况,失控物料的绝对量也远小于釜式设备,本质安全水平明显提高。

表3 连续运行8 h的稳定性实验结果

运行时间/h	DMS 转化率/%	DMSO 选择性/%
1	99.5	99.4
2	99.4	99.4
4	99.5	99.3
6	99.6	99.2
8	99.5	99.3

表4 连续流微通道工艺与间歇釜式工艺的对比

指标	间歇釜式工艺	连续流微通道工艺
反应时间	1~3 h	约 30 s
持液量	立方米级	约 30 mL
温度控制方式	夹套换热+滴加	集成换热+分股进料
DMSO 选择性	95%~98%	99.4%
放大方式	增大釜容积	模块数量并联

3.6与间歇釜式工艺的对比及放大讨论

将本工艺的关键指标与文献报道的间歇釜式双氧水氧化工艺进行对比,结果见表4。两者的差距集中在时间尺度、持液量和温控方式上:釜式工艺靠滴加和夹套换热控制放热,反应时间以小时计,釜内温度场和浓度场均不均匀,选择性随批次波动;微通道工艺把时间尺度压缩到秒级,温度偏差控制在1℃以内,代价是单台设备的处理量有限。

微化工设备的工业放大,主流做法是数量放大而非尺寸放大,即通过多通道并联、多单元叠加来提升通量。通道尺寸一旦放大,传热传质的强化优势就被稀释,等于退回到常规反应器的老路上。本实验所用单模块的处理能力为每天数千克级DMSO,按并联一百个标准模块估算,年产能即可达到百吨级,且各模块工况一致,产品质量的批间差异远小于釜式工艺。模块化还带来开工灵活性:市场需求波动时可通过增减在线模块数量调节负荷,对多品种、小批量的精细化工场景尤其有价值。当然,数量放大对进料分配的均匀性要求很高,各并联支路的流量偏差会直接转化为转化率和选择性的偏差,这是工程设计中需要重点校核的环节。

4 结语

在板式微通道反应器串联静态管式反应器的连续流装置上,以30%双氧水氧化二甲基硫醚合成二甲基亚砷,较优工艺条件为:反应温度60℃、停留时间30 s、 $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{DMS})=1.05$ 、双氧水分三股进料。此条件下DMS转化率99.5%,DMSO选择性99.4%,8 h连续运行平均收率98.9%,精馏后产品纯度不低于99.9%。与间歇釜式工艺相比,反应时间由1~3 h缩短至30 s,持液量从立方米级降至毫升级,控温精度和本质安全水平显著提高。双氧水单耗接近理论量,反应液中几乎不含有机副产,后处理负荷小,这条路线的绿色属性不仅体现在原子经济性上,也体现在过程排放的简化上。后续工作将围绕两条线展开:一是反应动力学测定与通道结构优化,为工业放大提供设计依据;二是考察电子级DMSO对微量杂质的控制要求,评估该工艺向高端产品延伸的可行性。

[参考文献]

- [1]新疆兴发化工有限公司,湖北兴发化工集团股份有限公司.一种利用二甲基硫醚合成二甲基亚砷的方法:CN121494757A[P].2026-02-10.
- [2]湖南长炼新材料科技股份有限公司.一种连续生产二甲基亚砷的方法:CN114890924B[P].2023-12-01.
- [3]Chen Z Q,Zhu H B,Ni L,et al.Research on the crystallization clogging during reaction process in the microchannel continuous flow process[J].Journal of Industrial and Engineering Chemistry,2024,136:514-523.
- [4]Zhu H B,Shen Z Y,Ni L,et al.Characterization of liquid-liquid two-phase flow patterns and mass transfer coefficients in human-shaped microchannels[J].Chemical Engineering and Processing:Process Intensification,2024,201:109820.

[5]Baumann M,Moody T S,Smyth M,et al.A perspective on continuous flow chemistry in the pharmaceutical industry[J].Organic Process Research&Development,2020,24(10):1802-1813.

[6]Guidi M,Seeberger P H,Gilmore K.How to approach flow chemistry[J].Chemical Society Reviews,2020,49(24):8910-8932.

[7]骆广生,吕阳成,王凯,等.微化工技术[M].北京:化学工业出版社,2020.

作者简介:

李浩(1985--),男,汉族,山东潍坊人,研究生,讲师,研究方向:化工设备与机械。

蒋麦玲(1983--),女,汉族,山东广饶人,硕士研究生,讲师,化学工程与工艺。