



微反应器内棕榈酸甲酯磺酸盐的合成及优化

蓝晓倩^{1,2}, 殷亚然^{1,2}, 雷小英³, 焦玉峰², 张先明^{1,2}

(1. 浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018; 2. 现代纺织技术创新中心(鉴湖实验室), 浙江绍兴 312030;

3. 赞宇科技集团股份有限公司, 杭州 311305)

摘要: 传统间歇式反应器在以氯磺酸为磺化剂合成生物柴油基棕榈酸甲酯磺酸盐(Methyl Palmitate Sulfonate, MES-C16)表面活性剂时, 热质传递效率低下, 导致制备效率低且产品质量差, 阻碍其工业化应用。为了获得高质量磺酸盐, 开发了一种混合-磺化微反应器系统, 通过对氯磺酸与棕榈酸甲酯(Methyl Palmitate, MP)磺化机理分析、溶剂筛选及工艺优化, 在微反应器中实现低温磺化; 采用红外光谱和核磁共振表征产品结构, 通过直接两相滴定法和电位滴定法测定产物活性物和二钠盐含量。结果表明: 该研究在 50 °C 低温条件下成功实现了 MP 高效磺化, 最终产物活性物含量提升至 76.0%, 二钠盐含量降至 9.8%, 显著优于间歇式反应器; 纯化后产品达工业优级品标准并展现出优异的溶解性、乳化性和泡沫性。基于微反应器的高效热质传递效率特性, 该研究为生物柴油基磺酸盐的高效制备提供新策略。

关键词: 微反应器; 表面活性剂; 生物柴油; 磺化反应; 传质

中图分类号: TQ649.5

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2026)03-0163-12

引文格式: 蓝晓倩, 殷亚然, 雷小英, 等. 微反应器内棕榈酸甲酯磺酸盐的合成及优化[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2026, 55(2): 163-174.

Reference Format: LAN Xiaoqian, YIN Yaran, LEI Xiaoying, et al. Synthesis and optimization of palm methyl ester sulfonate in microreactor[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2026, 55(2): 163-174.

Synthesis and optimization of palm methyl ester sulfonate in microreactor

LAN Xiaoqian^{1,2}, YIN Yaran^{1,2}, LEI Xiaoying³, JIAO Yufeng², ZHANG Xianming^{1,2}

(1. School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018,

China; 2. Innovation Center of Advanced Textile Technology (Jianhu Laboratory), Shaoxing

312030, China; 3. Zanyu Technology Group Co., Ltd., Hangzhou 311305, China)

Abstract: Conventional batch reactors suffer from inefficient heat and mass transfer when synthesizing biodiesel-derived methyl palmitate sulfonate (MES-C16) surfactant with chlorosulfonic acid. This limitation causes low production efficiency and poor product quality, hindering industrial implementation. To obtain high-quality sulfonates, we developed a hybrid mixing-sulfonation microreactor system. We analyzed the sulfonation mechanism of chlorosulfonic acid and methyl palmitate (MP), screened solvents, and optimized the process; this enabled successful low-temperature sulfonation in the microreactor. We characterized product structure using Fourier transform infrared (FT-IR) and ¹H nuclear magnetic resonance (¹H NMR) spectroscopy and measured active matter content and disodium salt content via direct two-phase titration and potentiometric titration, respectively. The results demonstrate that highly

收稿日期: 2025-03-18 网络出版日期: 2025-06-03

基金项目: 浙江省自然科学基金白马湖实验室联合基金项目(LBMHY25E060002); 浙江省“尖兵”“领雁”研发攻关计划项目(2023C01095); 浙江理工大学科研业务费专项项目(24212108-Y)

作者简介: 蓝晓倩(1999—), 女, 杭州人, 硕士研究生, 主要从事阴离子表面活性剂方面的研究。

通信作者: 殷亚然, E-mail: yryin@zstu.edu.cn

efficient sulfonation of MP was successfully achieved at 50 °C under low-temperature conditions in this study. The final product reached 76.0% active matter content and reduced disodium-salt content to 9.8%. These results markedly outperformed those from a batch reactor. After purification, the product met the industrial premium-grade standard and displayed superior solubility, emulsifying properties, and foaming ability. By leveraging the inherent high efficiency of heat and mass transfer in microreactors, this study provides a novel strategy for efficiently preparing biodiesel-based sulfonates.

Key words: microreactor; surfactants; biodiesel; sulfonation reaction; mass transfer

0 引言

表面活性剂,如直链烷基苯磺酸盐(Linear alkylbenzene sulfonate, LAS)、 α -烯烃磺酸盐(Alpha-olefin sulfonate, AOS)等,在工业、农业及日化等领域发挥着重要的乳化和洗涤作用^[1-4]。大多数表面活性剂的主要原料来源于石油化学品。随着石油资源的日益枯竭,寻找可再生替代资源,如生物柴油,已成为当前的研究热点。生物柴油,即脂肪酸甲酯(Fatty acid methyl ester, FAME),作为可再生原料,经磺化、老化、漂白和中和后可制得脂肪酸甲酯磺酸盐(Methyl ester sulfonates, MES),其中棕榈酸甲酯磺酸盐(Methyl palmitate sulfonate, MES-C16)因低刺激性和高生物降解性而备受关注^[5-7]。目前研究者们通常采用间歇式反应器合成MES,然而,传统间歇式反应器受限于热质传递效率,磺化反应放热量大(140~220 kJ/mol),易导致产物活性物(α -MES)含量低、副产物二钠盐(Disalt)含量高,严重影响产品性能^[8-10]。

微反应器是一种特征尺寸在毫米级甚至微米级的反应器,其大比表面积、快速热质传递效率和本质安全的特性使得反应过程高效、安全可控^[11-14],特别适用于强放热的磺化反应。同时,微反应器通过精准流体控制和高效热量移除,可有效提升磺化反应活性并抑制副反应,因而能提高产物 α -MES含量。Xie等^[15]利用降膜微反应器将液体SO₃磺化产物MES-C16的活性物含量提高至86.3%、二钠盐含量低至1.2%,同时发现棕榈酸甲酯磺化老化产物因微反应器高热质传递效率而提前至磺化阶段。胡恒等^[16]为解决降膜反应器合成脂肪酸甲酯磺酸盐存在内部分布不均、产率下降的问题,利用T型微反应器进行气体SO₃和硬脂酸甲酯的磺化反应,优化条件后获得的最佳活性物含量达88.1%,相比工业合成提高5%。Xu等^[17]考虑磺化产物高黏度(368 mPa·s)问题,利用微反应器形成SO₃-月桂酸甲酯的气液环状流

磺化体系,并通过设计微通道结构(T型和十字型)加强液相局部扰动,显著提高了反应效率,使得活性物产率高达89.7%,远高于间歇式反应器的64.1%。以上研究表明,微反应器可以显著提高SO₃磺化反应活性并抑制副反应。

除SO₃外,氯磺酸(ClSO₃H)作为另一种高效磺化剂已被广泛应用于精细化学品合成领域。由于其具有高反应放热特性,通常可以采用低温和滴加进料策略控制反应过程,显著制约磺化效率^[18-19]。近年来,已有研究通过优化摩尔比、分段控温等策略试图提高氯磺酸的磺化效率^[20-21],但受限于传统反应器的高持液量、温度控制精度不足及混合效率受限等缺陷,导致反应过程中局部热点与副反应频发,使得现有间歇反应器内甲酯磺化活性物含量仍较低^[22-24]。Jin等^[8]在玻璃间歇反应器中利用氯磺酸磺化废弃食用油酯化后的甲酯,经过60 °C磺化1.5 h、老化2 h,合成MES的产物活性物含量为66.6%;陈虹霞等^[10]采用滴加氯磺酸方式磺化漆蜡脂肪酸甲酯,60 °C磺化40 min、70 °C老化45 min,合成产物活性物含量最高达40.1%,二钠盐含量为18.5%。尽管微反应器的高效热质传递效率为构筑高活性生物基磺酸盐表面活性剂提供了新途径,但是氯磺酸磺化剂与SO₃在磺化活性、反应路径和体系相态上存在差异^[8,25],现有基于SO₃气态磺化的微反应器工艺参数无法适配于氯磺酸磺化的液-液体系,因而亟需针对氯磺酸-脂肪酸甲酯磺化体系在微反应器中的反应特性展开系统研究。

针对氯磺酸制备MES-C16存在活性物含量低及二钠盐含量高的问题,本文利用管式微通道构建混合-磺化微反应器系统,探究溶剂对反应的影响,筛选出最佳溶剂,并系统优化混合、磺化及老化工工艺,以制备高活性、低二钠盐的MES-C16产品,并对纯化MES-C16进行Krafft点、乳化力、泡沫性能等一系列性能测试,为后续表面活性剂研究和应用提供参考依据。

1 实验部分

1.1 主要材料、试剂与仪器

棕榈酸甲酯(Methyl palmitate, MP, 质量分数 98%)购自上海倍特化工有限公司;氯磺酸(质量分数 99%)、氯仿(质量分数 98%)、过氧化氢溶液(质量分数 30%)、浓硫酸(质量分数 98%)和盐酸(质量分数 30%),均购自国药集团化学试剂有限公司;氢氧化钠(AR)、1,2-二氯乙烷(DCE, AR)、正庚烷(GC)、正辛烷(GC)、甲醇(AR)、无水乙醇(质量分数 99.5%)和海胺 1622(0.04 mol/L),均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;四氯化碳(CTC, AR)购自上海易恩化学技术有限公司。

MP10001 型电子天平(上海恒平科学仪器有限公司)、DF-101 S 型集热式恒温油浴锅(析牛科技有限公司)、SZF-6050 型真空干燥箱(上海精宏实验设备有限公司)、Harvard Pump 33 DDS 型注射泵(哈

佛生物有限公司)、MP521 型电导率仪(上海三信仪表厂)、Nicolet is50 型傅里叶红外光谱仪(赛默飞世尔科技(中国)有限公司)和 Avance 400 型核磁共振波谱仪(德国布鲁克公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 间歇式反应器中 MES-C16 合成

间歇式磺化反应装置如图 1(路线 1)所示。称取 15.0 g MP 和 21.0 g 氯仿,加入 100 mL 三颈烧瓶中,在 40 °C 下磁力搅拌 10 min;称取 8.6 g 氯磺酸,用恒压滴液漏斗缓慢滴入三颈烧瓶中,滴加完毕后缓慢升温至磺化温度,反应持续 52 min;磺化混合物冰浴淬灭后在 80 °C 下冷凝回流老化 45 min;待老化溶液温度降至常温后,将 2.4 g 双氧水和 2.4 g 甲醇加入老化产物中,在 55 °C 下回流漂白 60 min(两者用量均为磺化混合物质量的 10%),在冰浴条件下用质量分数 15% 的氢氧化钠溶液中和漂白液至 pH 值 7~9;最后放置真空烘箱干燥 24 h 后获得粉末状产品。

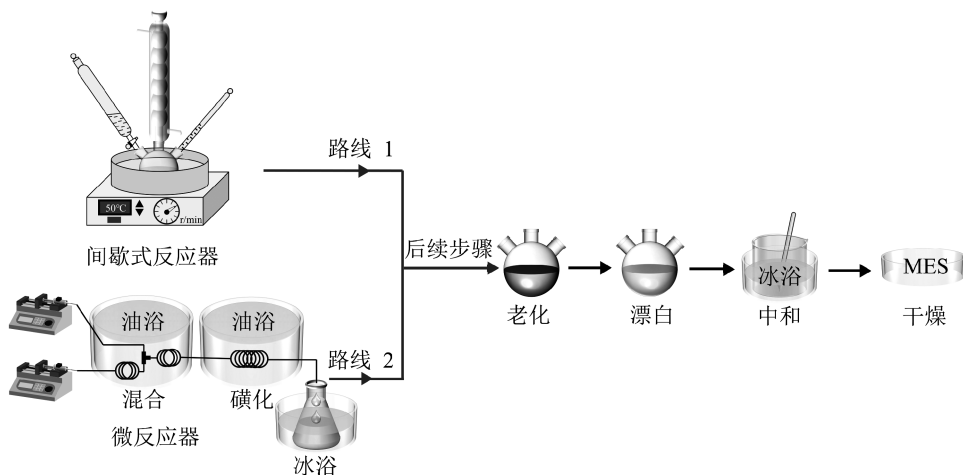


图 1 棕榈酸甲酯磺酸盐制备流程示意图

1.2.2 微反应器中 MES-C16 合成

利用管式微通道搭建的混合-磺化微反应器系统如图 1(路线 2)所示。按照 MP 与溶剂的体积比为 1.25:1 混合后,以流量 326~978 $\mu\text{L}/\text{min}$ 通过注射泵输送至管路(PFA 管,内径 0.8 mm,长度 200 cm)内预热;氯磺酸通过另一注射泵以流量 50~150 $\mu\text{L}/\text{min}$ 经过管路(PFA 管,内径 0.8 mm,长度 40 cm)送入 T 型微混合器(PTFE 材质,内径 1.6 mm),与 MP 溶液在 40 °C 下预混合后进入磺化段管路(PFA 管,内径 2.0、1.0 mm 和 0.8 mm,长度 850~2000 cm)进行反应;磺化产物由冰浴锥形瓶收集,随后移至烧瓶中在不同老化条件下处理,并依次进行漂白、中和及烘干,得到粉末状产品。

1.2.3 DFT(密度泛函理论)计算

采用 M06-2X 泛函与 def2-TZVPD 基组进行 DFT 计算结构优化,并引入 Grimme 的 D3(BJ)色散校正^[26]以精确描述分子间相互作用。基于同一泛函,采用更大基组 def2-TZVPPD 进行单点能计算,同时保留 D3(BJ)校正以确保计算参数的一致性。

采用 SMD 隐式溶剂模型^[27],以氯仿为溶剂(介电常数 $\epsilon=4.711$)进行溶剂化效应处理,优化与单点计算均包含溶剂环境。采用 Counterpoise 方法^[28]校正基组叠加误差(BSSE),同时通过频率分析引入振动、转动及平动校正项(298.15 K, 1 atm)^[29]以完善热力学量计算。

1.2.4 分子结构表征

采用傅里叶红外光谱仪或核磁共振仪测定 MP、MP 与溶剂和 MES-C16 分子中的化学键和官能团,以确定溶剂化效应和磺酸盐成功合成。FT-IR 测量范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$,分辨率 1 cm^{-1} ; ^1H NMR 以氘代氯仿(CDCl_3)为溶剂。

1.2.5 活性物和二钠盐含量测定

按照《表面活性剂 洗涤剂 阴离子活性物含量的测定 直接两相滴定法》(GB/T 5173—2018)测定产品活性物含量,阴离子活性物含量采用式(1)计算:

$$X_1/\% = \frac{c_{\text{CBI}} \times V_1 \times M_{\alpha\text{-MES}} \times V_{\text{CBI}}}{1000 \times V_2 \times m_0} \times 100 \quad (1)$$

其中: X_1 为阴离子活性物质量百分比,%; c_{CBI} 为氯化苜苏鎇标准滴定液摩尔浓度, mol/L; $M_{\alpha\text{-MES}}$ 为阴离子活性物相对分子质量, g/mol; V_1 为样品溶液定容体积, mL; V_2 为滴定移取式样溶液体积, mL; V_{CBI} 为滴定时所消耗氯化苜苏鎇标准滴定液体积, mL; m_0 为试样质量, g。

按照《脂肪酸甲酯磺酸钠》(QB/T 4081—2010)测定二钠盐含量。二钠盐含量采用式(2)计算:

$$X_{\text{Disalt}}/\% = \frac{c_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} \times M_{\text{Disalt}}}{m_1 \times 1000} \times 100 \quad (2)$$

其中: X_{Disalt} 为二钠盐质量百分比,%; c_{NaOH} 为氢氧化钠标准溶液的摩尔浓度, mol/L; V_{NaOH} 为两终点所消耗氢氧化钠标准溶液体积之差, mL; M_{Disalt} 为二钠盐相对分子质量, g/mol; m_1 为样品质量, g。

1.2.6 MES-C16 性能测试

称取 10.0 g MES-C16 溶解于 50 mL 无水乙醇,用质量分数为 15% 的氢氧化钠溶液调至 pH 值为 7,制成 MES-C16 粗品乙醇悬浮液,用无水乙醇定容至 100 mL;悬浮液升温至 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 并保持 5 min;然后趁热抽滤,收集滤液后放入冰箱冷藏结晶 12 h,抽滤并收集析出晶体,反复结晶 4 次;真空干燥样品至恒重获得纯化 MES-C16,以用于后续应用性能测定。

临界胶束浓度测定:配制浓度范围 $2 \sim 18 \text{ mmol/L}$ 的 MES-C16 待测溶液,并分别置于 20 、 25 $^\circ\text{C}$ 和 30 $^\circ\text{C}$ 恒温水浴。采用电导率仪测定上述温度下的溶液电导率随浓度的变化规律,确定电导率曲线出现转折点时所对应的浓度,即为临界胶束浓度(CMC)^[30];每个温度条件下测定均重复 3 次取其平均值。

Krafft 点测定:采用浊度法测定 Krafft 点,即

配制质量分数 1.0% 的 MES-C16 溶液,加热搅拌至澄清后,记录自然降温至溶液从澄清变为浑浊时的温度,即为 Krafft 点,重复 5 次取平均值。

乳化力测定:配制 1 g/L 的 MES-C16 溶液,用移液管移取 40 mL 溶液加入 100 mL 具塞量筒中,再加入 40 mL 液体石蜡、石油醚或甲苯液体有机物。塞紧塞子后上下震荡 5 次,静置 1 min,重复操作 5 次,在最后一次静置结束时立刻用秒表计时,记录水相析出分层 10 mL 所需时间,实验重复 3 次取平均值。

HLB 值测定:配制 1 g/L 的 MES-C16 溶液,观察其透明状态。表面活性剂的溶解状态、HLB 值及典型用途^[31]见表 1,由此推断 MES-C16 的 HLB 值大致范围及典型用途,利用式(3)求出 MES-C16 的理论 HLB 值^[32]:

$$H = A - Bn \quad (3)$$

其中: H 为 HLB 值; n 为离子型表面活性剂亲油基链长,本文中 MES-C16 的 n 为 15; A 、 B 为离子型表面活性剂的系数,本文中 MES-C16 的 A 为 18.0, B 为 0.475。

表 1 表面活性剂的溶解状态、HLB 值及典型用途

溶解状态	HLB 值	典型用途
不分散	1~4	消泡剂
分散不好	3~6	油包水型乳化剂
激烈振荡后乳色分散体	7~8	润湿、渗透
稳定的乳白色分散体	8~10	水包油型乳化洗涤
半透明至透明分散体	10~13	水包油型乳化洗涤
透明溶液	>13	增溶

泡沫性测定:移液管移取 20 mL 1 g/L 的 MES-C16 溶液于 100 mL 具塞量筒中,塞紧塞子后上下振荡 10 次,分别记录不同时间点的泡沫高度和分出水相高度。根据测定结果,判断 MES-C16 在洗涤剂、消防、石油采收、工业清洗和化妆品等领域的适用性。

2 结果与讨论

2.1 α -MES 和二钠盐合成机理

目前,有关氯磺酸磺化 FAME 的磺化机理少有报道^[33],但与大多提出的 SO_3 磺化路径类似^[15-16],即 FAME 活化-中间体 II-中间体 III-MESA, FAME 与氯磺酸的反应机理示意图如图 2 所示。

为进一步验证氯磺酸与甲酯的磺化反应机制,利用 DFT 计算对氯磺酸与甲酯的作用态结构进行了模拟,氯磺酸与甲酯作用态结构和氯磺酸初始态

结构示意图如图 3 所示。由图 3(a)可知:在反应起始阶段,氯磺酸分子 H—O 键因与 MP 羰基氧形成氢键而显著延伸,该相互作用导致 MP 的 α -H 电子云密度降低而活化。氯磺酸分子内 S—Cl 键呈现 2.04 Å 较长键长(见图 3(b)),表明其具有较低键能和结构不稳定性。当第二分子氯磺酸接近时,其 Cl 原子优先攻击活化后的 α -H,通过协同作用促使中间体 II 的生成并伴随 HCl 脱除(见图 2),脱 Cl 后的氯磺酸中带正电的 S 会攻击脱 H 后富含电子的 α -C,生成中间体 III;中间体 III 经过老化重排形成目标产物 MESA,该过程为可逆反应,速率较慢,属于速控步骤^[25]。MESA 混合物进行中和后生成脂肪酸甲酯磺酸盐,若中间体 III 未能重排成功,则中和后会形成副产物二钠盐,从而影响 MES 产品的品质与应用效能。

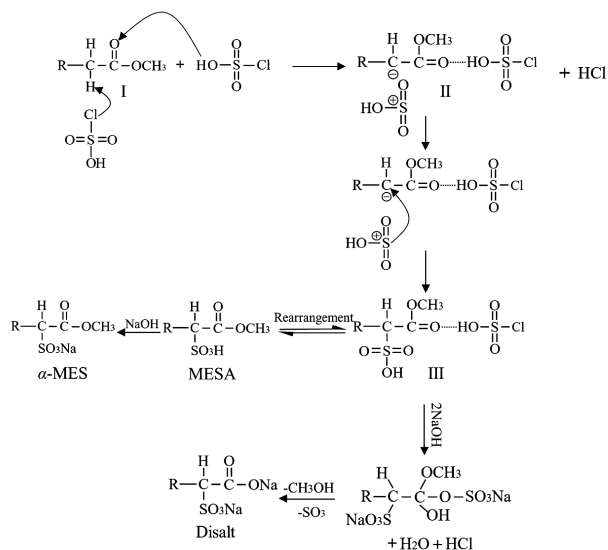


图 2 FAME 与氯磺酸的反应机理示意图

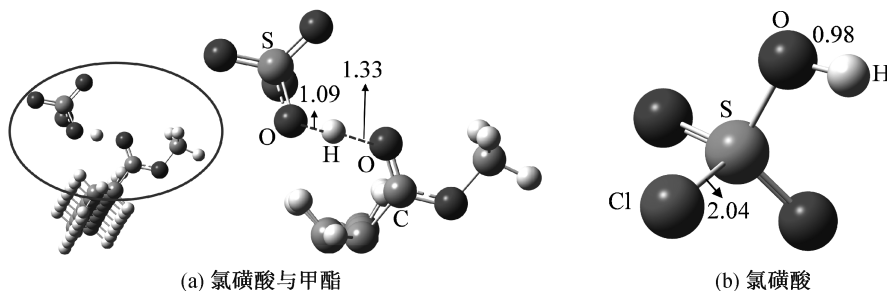


图 3 氯磺酸与甲酯作用态结构和氯磺酸初始态结构示意图

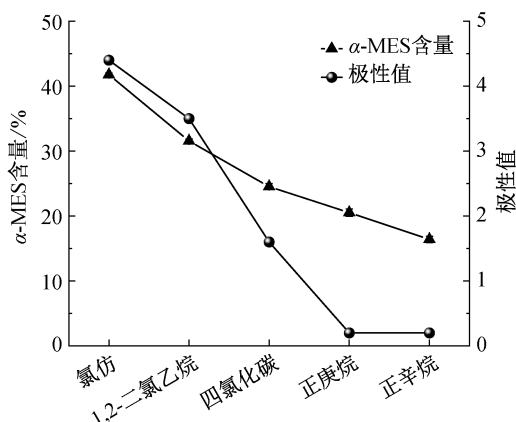
注:距离单位是 Å。

2.2 溶剂筛选

MP 分子中由于羰基氧富电子的特性,使其易受溶剂环境的影响,对不同极性溶剂(氯仿、1,2-二氯乙烷(DCE)、四氯化碳(CTC)、正庚烷、正辛烷)的溶解性和反应性能进行了筛选。图 4 为溶剂极性对

α -MES 含量影响的折线图,从图中可以看出:溶剂极性越大,产物 α -MES 含量越高;其中氯仿效果最佳,而正辛烷效果最差。

MP 和 MP 与溶剂溶液的红外光谱图如图 5 所示,从图中可以看出:氯仿溶剂中 MP 的 C=O 伸缩振动峰在氯仿溶剂中发生红移。根据 DFT 计算结果,氯仿与 MP 作用态结构示意图如图 6 所示,从图

图 4 溶剂极性对 α -MES 含量影响的折线图

注:甲酯相流量 652 μ L/min,氯磺酸相流量 100 μ L/min,氯磺酸与甲酯的摩尔比 1.35,磺化温度 50 $^{\circ}$ C,磺化时间 52 min,老化时间 45 min,老化温度 80 $^{\circ}$ C。

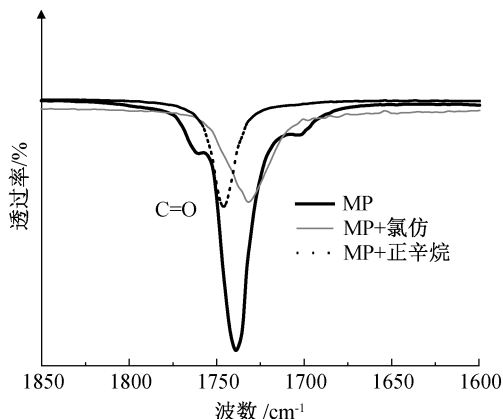


图 5 MP 和 MP 与溶剂溶液的红外光谱图

注:溶剂与甲酯的体积比 0.8。

中可以看出:氯仿分子中的 H 质子与 MP 中 C=O 的氧原子形成氢键。该氢键作用增强了甲酯羰基氧的电子云密度,导致振动频率向低波数移动,使得甲酯 α -H 活化,进而促进了氯磺酸分子中的 Cl 对甲酯 α -H 的进攻^[34],从而提高了磺化效率。

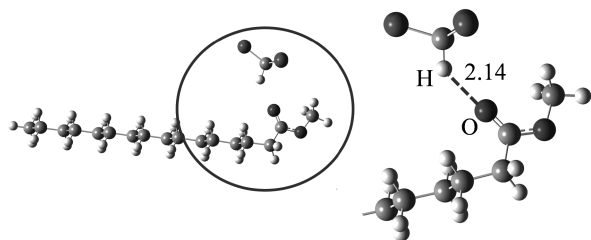


图6 氯仿与 MP 作用态结构示意图

图7和图8分别是 MP 和 MES-C16 的红外光谱图和核磁氢谱图,从图中可以看出:氯仿作为溶剂时磺化产物中成功接枝磺酸基团。红外光谱图新增的特征吸收峰($1129 \sim 1056 \text{ cm}^{-1}$ 对应 S=O 和 S-O 的伸缩振动峰, 621 cm^{-1} 对应 C-S 伸缩振动峰)以及核磁氢谱图中 $3.801 \times 10^{-6} \sim 3.998 \times 10^{-6}$ 处的一CH-S 中 H 质子峰(即 $C_{15'}$),且 $C_{16'}$ 与 $C_{15'}$ 的 H 质子峰面积比为 3:1,均表明磺酸基团已成功引入。

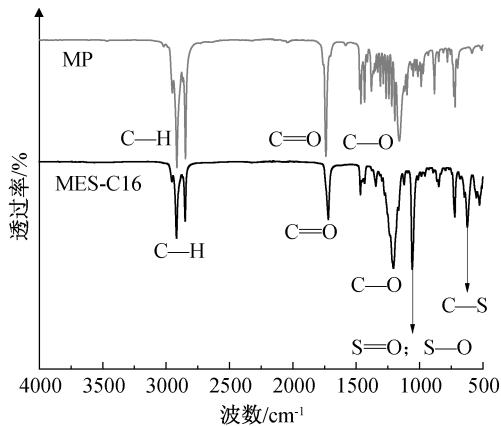


图7 MP 和 MES-C16 红外光谱图

注:甲酯相流量 $652 \mu\text{L}/\text{min}$,氯磺酸相流量 $100 \mu\text{L}/\text{min}$,氯磺酸与甲酯摩尔比 1.35,磺化温度 $50 \text{ }^\circ\text{C}$,磺化时间 52 min,老化时间 45 min,老化温度 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

2.3 混合性能的影响

氯磺酸与脂肪酸甲酯的预混是间歇式反应器中磺化反应的关键步骤^[35],其混合效果直接影响产物活性物含量。混合不充分会引发局部浓度过高区域的副反应,导致活性物含量降低;而停留时间过长则会使氯磺酸在 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 环境中过度分解^[35]。混合效果主要受分子扩散距离、流速和混合时间等因素的影响。图9是管径、混合时间和总流量对 α -MES 含量影响的柱状图,由图可知:当管径从 2.0 mm 缩小至

0.8 mm 时(见图9(a)),通道横截面积缩小,两相流体径向扩散距离缩短,同时恒定总流量下流速和剪切速率增大,两者协同提升混合均匀性及活性物含量;管长增加虽延长混合时间,提高活性物含量,但超过 20 min 时因氯磺酸热分解加剧,导致活性物含量下降(见图9(b));增大总流量(见图9(c)),活性物含量呈现先升后降的趋势,这是因为流速提升(剪切增强)会提升混合效率,但停留时间缩短至临界值后混合不均风险增大。通过以上参数分析可知,优化参数组合为:管径 0.8 mm 、总流量 $752 \mu\text{L}/\text{min}$ (流速 1.5 m/s),停留时间 10 min,并在此基础上进行后续实验条件的优化。

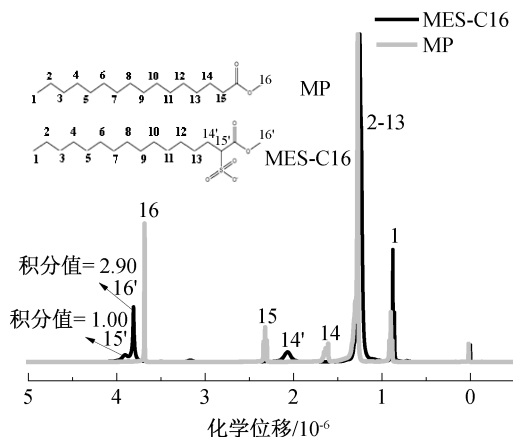


图8 MP 和 MES-C16 核磁氢谱图

注:甲酯相流量 $652 \mu\text{L}/\text{min}$,氯磺酸相流量 $100 \mu\text{L}/\text{min}$,氯磺酸与甲酯摩尔比 1.35,磺化温度 $50 \text{ }^\circ\text{C}$,磺化时间 52 min,老化时间 45 min,老化温度 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

2.4 氯磺酸与甲酯摩尔比

脂肪酸甲酯上 α -H 活性较低^[36],为确保磺化反应快速进行,需使用过量氯磺酸,因而在 1.05~1.65 范围选择氯磺酸与 MP 的摩尔比,氯磺酸与 MP 摩尔比对 α -MES 和二钠盐含量影响的折线图如图10所示。由图10可知: α -MES 含量随摩尔比的增大先增加后减小,二钠盐含量则呈相反趋势,最佳摩尔比为 1.35。这是因为增大摩尔比可提高混合液中磺化剂的浓度梯度和传质推动力^[37],从而加快磺化反应速率,使 α -MES 含量增加;当摩尔比增至 1.65 时,过量氯磺酸可抑制中间体 III 重排^[38],导致 α -MES 含量下降,同时副产物二钠盐含量从 7.5% 增加到 19.3%,磺化剂与单体的最佳摩尔比相对较高。徐一鸣等^[39]在微通道反应器内确定的 SO_3 与直链烷基苯最佳摩尔比接近于理论值 1, Xie 等^[15]在降膜微反应器确定的 SO_3 与 MP 磺化的最佳摩尔比为 1.2。这可能是

由于脂肪酸甲酯酯基上的 α -H 活性低于石油基单体直链烷基苯的对位 C-H, 且氯磺酸反应活性略

低于 SO_3 , 因而需要更多磺化剂剂量以提高磺化效率。

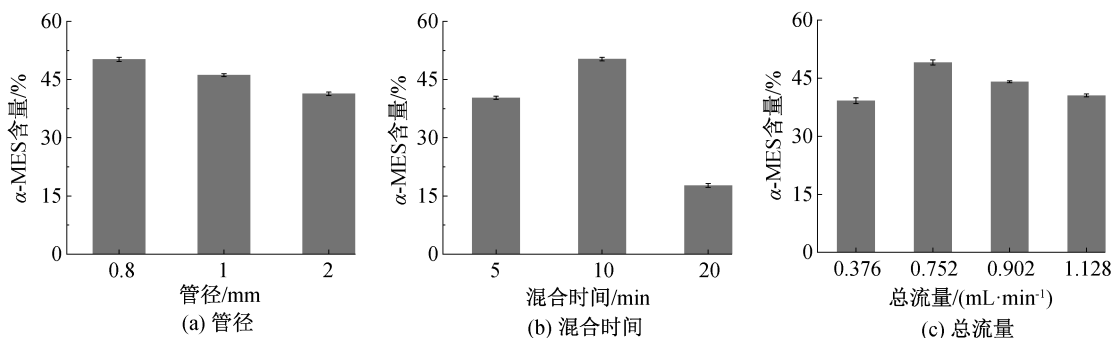


图 9 管径、混合时间和总流量对 α -MES 含量影响的柱状图

注: 氯磺酸与甲酯摩尔比 1.35, 磺化温度 $50\text{ }^\circ\text{C}$, 磺化时间 52 min, 老化温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$, 老化时间 45 min, 其中 (a) 混合时间 10 min, 总流量 $752\text{ }\mu\text{L}/\text{min}$, (b) 混合管径 0.8 mm, 总流量 $752\text{ }\mu\text{L}/\text{min}$, (c) 混合管径 0.8 mm, 管长固定。

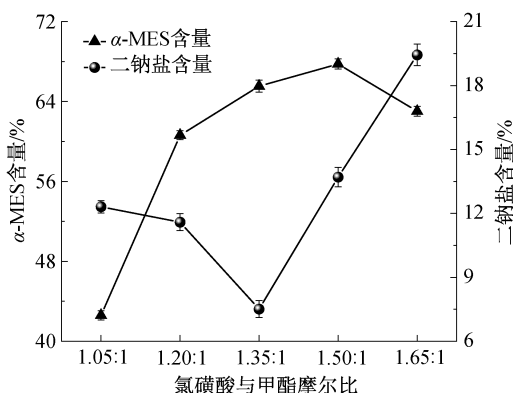


图 10 氯磺酸与甲酯摩尔比对 α -MES 和二钠盐含量影响的折线图

注: 磺化温度 $50\text{ }^\circ\text{C}$, 磺化时间 52 min, 老化温度 $90\text{ }^\circ\text{C}$, 老化时间 45 min。

2.5 磺化温度和时间

磺化反应过程迅速且放热量大 ($140\sim 220\text{ kJ}/\text{mol}$)^[17], 磺化温度和时间对于调控活性物和副产物含量至关重要。图 11 为磺化阶段条件对

α -MES 和二钠盐含量影响的折线图。从图 11(a) 可知: 磺化温度从 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 增加到 $60\text{ }^\circ\text{C}$, 分子扩散系数和反应速率同时增大, 促进了 α -MES 含量的增加 (从 65.3% 增加到 69.7%)^[25]; 在低温区间内, 增加磺化温度对加快重排过程的反应速率较小, 导致 α -MES 的含量只有小幅度增加。当温度升至 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 氯仿大量挥发导致反应基体溶解度下降, 且体系黏度增大, 传质恶化, 局部过磺化现象加剧, 导致 α -MES 含量下降至 66.9% , 二钠盐含量则升至 13.9% 。过长的磺化时间可能引发产物异构化、多磺化等副反应^[40], 降低 α -MES 含量而提高二钠盐含量。与传统间歇式反应器在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 3 h 合成的 α -MES 含量 66.6% 相比^[8], 本文缩短了磺化时间, 降低了适宜磺化温度, 将 α -MES 含量提高了 3.1% 。这是由于微通道的高比表面积显著提升了热质传递效率, 有效控制热量失控, 也表明本文设计的微反应器在强放热磺化体系的显著优势。

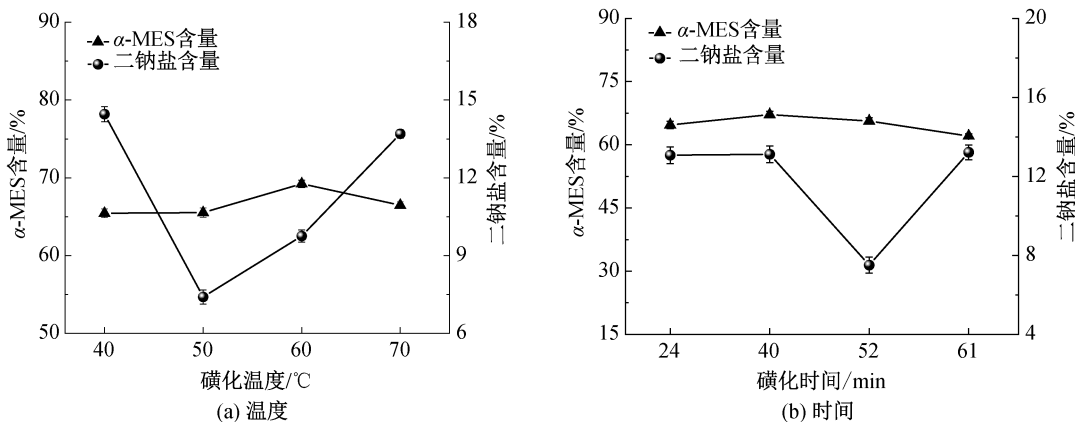


图 11 磺化阶段条件对 α -MES 和二钠盐含量影响的折线图

注: 甲酯相流量 $652\text{ }\mu\text{L}/\text{min}$, 氯磺酸相流量 $100\text{ }\mu\text{L}/\text{min}$, 氯磺酸与甲酯摩尔比 1.35, 老化温度 $90\text{ }^\circ\text{C}$, 老化时间 45 min, (a) 磺化时间 52 min, (b) 磺化温度 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 。

α -MES 浓度随时间变化曲线如图 12 所示。从图 12 可知,产物生成速率随温度的增加而增加,说明增加温度有助于提升反应速率。据文献报道,中间体 III 的老化重排反应活化能(> 20 kJ/mol)显著高于本反应路径的其他步骤,其化学键重组势垒主导整体反应动力学进程,即速控步骤^[15]。

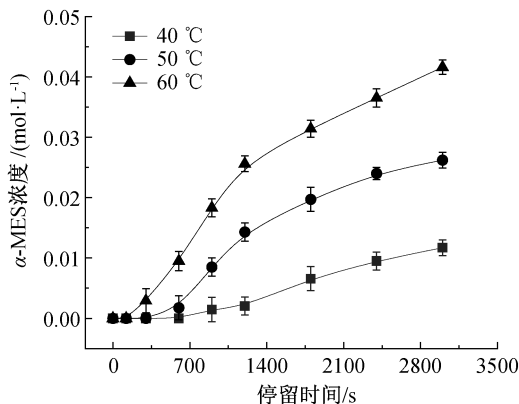


图 12 α -MES 浓度随时间变化曲线图

注:甲酯相流量 652 μ L/min,氯磺酸相流量 100 μ L/min,氯磺酸与甲酯摩尔比 1.35。

2.6 老化温度和时间

老化阶段是整个反应过程的速控步骤^[25],高温条件导致氯仿大量挥发,使得该体系研究不再适用于微通道,因此相关实验移至圆底烧瓶中进行。老

化阶段条件对 α -MES 和二钠盐含量影响如图 13 所示。由图 13(a)可知: α -MES 的含量随着老化温度的升高先上升后下降,100 $^{\circ}$ C 时 α -MES 的含量最高,达到 76%。适当提高老化温度有利于中间体 III 重排形成 MESA-C16,从而增加 α -MES 含量,同时减少二钠盐含量(70~80 $^{\circ}$ C),但若温度过高(100~110 $^{\circ}$ C),可能诱发 MP 热分解而导致 α -MES 和二钠盐含量同时下降^[41];当老化温度从 80 $^{\circ}$ C 升至 100 $^{\circ}$ C 时, α -MES 含量增加,但二钠盐含量也随之上升。这一现象与降膜微反应器中 SO_3 与 MP 磺化反应(70~100 $^{\circ}$ C)的规律一致^[15],可能是因为升温同时加速了重排反应的正逆方向生成。

α -MES 含量随着老化时间的增加而逐渐缓慢增加(见图 13(b)),二钠盐却呈现不同变化趋势,这可能是因为老化初期(15~30 min),重排速率大,使得 α -MES 含量迅速增加,而重排释放的氯磺酸又快速与未反应的甲酯形成中间体 III,导致二钠盐含量上升;随着老化时间进一步延长至 45 min,重排反应速率因中间体 III 的积累而增大,此时 MESA-C16 不断增加,二钠盐含量最低(9.7%), α -MES 达到 76.0%;当老化时间长达 60 min 时,重排反应逆向进行速率远远大于正向反应^[20],产生更多中间体,导致二钠盐含量增加而 α -MES 增加缓慢。因此老化时间 45 min 较为合理。

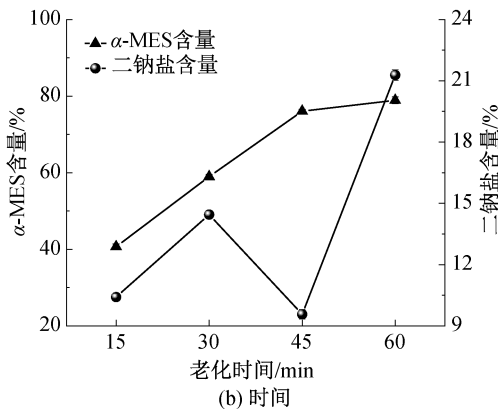
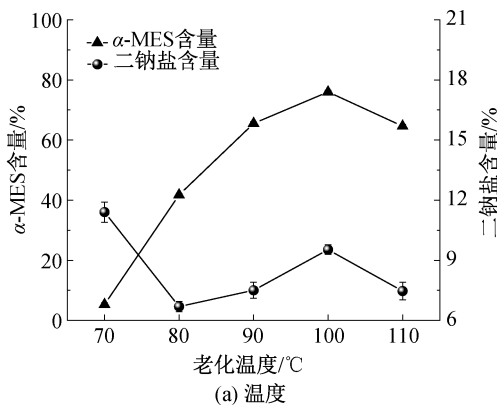


图 13 老化阶段条件对 α -MES 和二钠盐含量影响的折线图

注:甲酯相流量 652 μ L/min,氯磺酸相流量 100 μ L/min,氯磺酸与甲酯摩尔比 1.35,磺化温度 50 $^{\circ}$ C,磺化时间 52 min, (a)老化时间 45 min, (b)老化温度 100 $^{\circ}$ C。

2.7 微反应器强化特性

为说明氯磺酸与 MP 液液热质传递问题是制约反应器磺化性能的关键因素^[42],探究了圆底烧瓶中磺化阶段的搅拌速率和微反应器中磺化管路直径对 α -MES 和二钠盐含量的影响。间歇式反应器中搅拌速率对 α -MES 含量影响的柱状图如图 14 所示。由图 14 可知:在传统圆底烧瓶中,搅拌速率的提升

(300~1000 r/min)使 α -MES 含量从 25.2% 增加到 49.3%,表明机械搅拌通过增强湍流强度缩短了混合时间,提高了活性物质含量,表明混合效率对该反应具有显著调控作用。图 15 是传统反应器与微反应器中 α -MES 和二钠盐含量对比柱状图,从图中可以看出:与传统圆底烧瓶相比,微管反应器在无主动搅拌时仍表现出显著优势: α -MES 含量高达 76%,

二钠盐含量约 9.8%，显著优于传统间歇式玻璃反应器。微管直径缩小导致系统压降(ΔP)显著增加($\Delta P \propto 1/d_{\text{微管}}^4$, 其中 $d_{\text{微管}}$ 为微管直径), 受微量注射泵的推力阈值限制, 本研究将磺化停留时间控制为 10 min 进一步探究磺化管径对 α -MES 和二钠盐含量的影响。图 16 是磺化阶段管径对 α -MES 和二钠盐含量影响的柱状图, 从图中可以看出: 进一步缩小管径可提升 α -MES 含量。该优势源于管径减小对传质传热的强化: a) 传质传热推动力增加。管径减小导致流体流速增加、管路延长, 引发内部压力上升, 根据亨利定律, 则饱和浓度随之增大, 从而提升浓度梯度; 缩小管径, 流体内部与管壁之间的温度梯度增大。b) 比表面积增大。由公式 $S_{\text{反应器}}/V_{\text{反应器}} = 4/d_{\text{微管}}$ (其中 $S_{\text{反应器}}$ 为微反应器表面积, $V_{\text{反应器}}$ 为微反应器体积, $d_{\text{微管}}$ 为微管直径) 计算, 2 mm 和 1 mm 管径比表面积分别为 $2000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 和 $4000 \text{ m}^2/\text{m}^3$, 表明管径减小直接提高比表面积; c) 传质传热系数提升。管径减小, 扩散与传热距离缩短^[43], 同时管径减小引起的流速增加可增强体系内对流混合与传热, 进而提高传质传热系数。因而, 热质传递效率的提高加速了氯磺酸对甲酯 α -H 的进攻, 加快磺化反应进程, 同时抑制副反应^[44-46]。但受限于微量注射泵的推力阈值, 本文未深入探究更小尺寸效应。

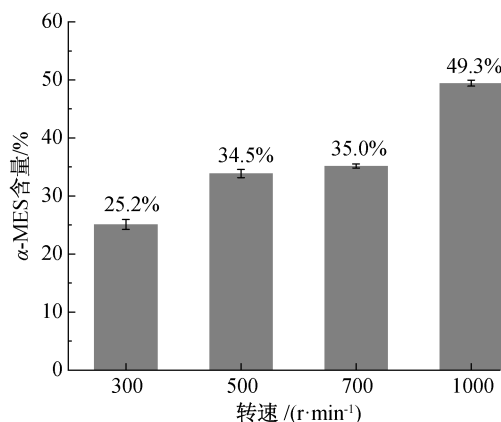


图 14 间歇式反应器中搅拌速率对 α -MES 含量影响的柱状图

注: 氯磺酸与甲酯摩尔比 1.35, 磺化温度 50°C , 磺化时间 52 min, 老化温度 100°C , 老化时间 45 min。

2.8 磺酸盐应用性能

在优化条件下, 氯磺酸与甲酯摩尔比 1.35、总流量为 $752 \mu\text{L}/\text{min}$ 、混合时间 10 min、磺化温度 50°C 、磺化时间 52 min、老化温度 100°C 、老化时间 45 min, 此时 α -MES 含量 76.0%, 二钠盐含量为 9.8%。将此条件下制备的 MES-C16 粗品进行重结晶纯化, 得到高纯度白色粉末状产品, α -MES 含

量 99.3%, 二钠盐含量 0.7%。按照《脂肪酸甲酯磺酸钠》(QB/T 4081—2010) 中的二钠盐等级标准(优级品—二钠盐含量 $<5\%$), 该产品属于优级品。最后对纯化后 MES-C16 产品进行应用性能评估。

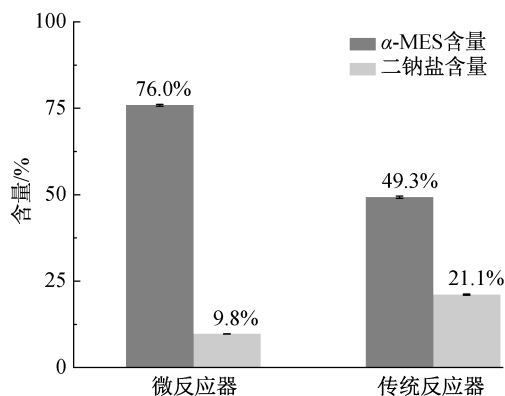


图 15 传统反应器与微反应器中 α -MES 和二钠盐含量对比柱状图

注: 氯磺酸与甲酯摩尔比 1.35, 磺化温度 50°C , 磺化时间 52 min, 老化温度 100°C , 老化时间 45 min, 微反应器管径 2 mm, 甲酯相流量 $652 \mu\text{L}/\text{min}$, 氯磺酸相流量 $100 \mu\text{L}/\text{min}$, 传统反应器转速 1000 r/min。

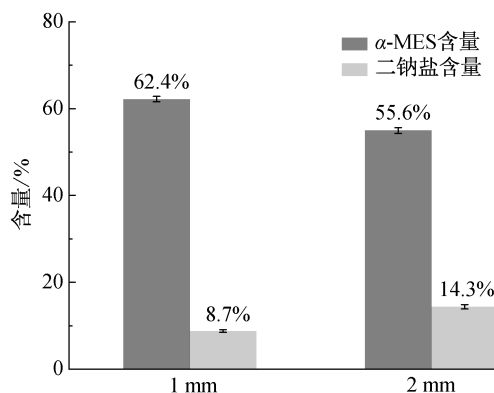


图 16 磺化阶段管径对 α -MES 和二钠盐含量影响的柱状图
注: 磺化时间 10 min, 除磺化时间条件外, 其余条件均基于最优组的条件(氯磺酸与甲酯摩尔比 1.35, 总流量为 $752 \mu\text{L}/\text{min}$ (甲酯相流量 $652 \mu\text{L}/\text{min}$, 氯磺酸相流量 $100 \mu\text{L}/\text{min}$), 混合时间 10 min, 磺化温度 50°C , 老化温度 100°C , 老化时间 45 min)。

图 17 是电导率-浓度关系图, 从图中可以看出: MES-C16 在 20°C 、 25°C 和 30°C 的 CMC 值分别为 10.579、9.398 mmol/L 和 8.504 mmol/L。在 20°C 和 25°C 下, 该值高于十二烷基硫酸钠(SDS)(8.514 mmol/L)。这可能是因为表面活性剂的亲水基团分子结构不同: MES-C16 中的亲水基为 SO_3^- , 而十二烷基硫酸钠的亲水基为 OSO_3^- , 根据文献^[47], SO_3^- 的 CMC 值大于 OSO_3^- 。与同为植物基的月桂酸甲酯磺酸盐(12.26 mmol/L)和芝麻酸甲酯磺酸盐(14.265 mmol/L)相比, 自制 MES-C16 的 CMC 值更低, 表明其表面活性更高, 更符合环保要求。

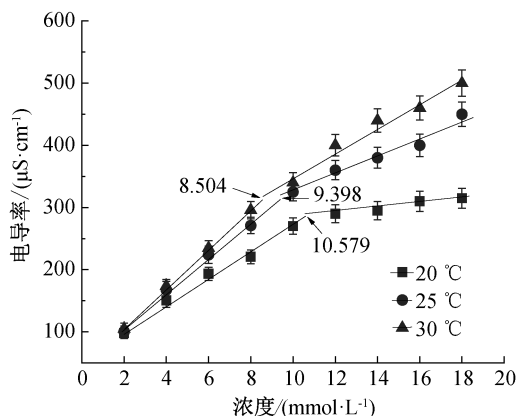


图 17 电导率-浓度关系图

通过浊度法测得 MES-C16 的 Krafft 点为 18 °C。通常, MES-C16 的 Krafft 值随 ME 碳链增长而增大^[48], 并且对二钠盐含量极其敏感^[49], 二钠盐 Krafft 值高于 80 °C, 二钠盐含量的增高会导致 Krafft 点上升, 降低 MES-C16 的溶解性。与文献报道的 Krafft 点(27 °C)^[50] 相比, MES-C16 的 Krafft 点显著偏低, 推测是由于本产品二钠盐含量更低的缘故(仅为 0.7%), 本文中 MES-C16 使用温度范围得以明显拓宽, 在更低温度下, 仍能保持良好的溶解性和表面活性。MES-C16 对甲苯、液体石蜡和石油醚的乳化力依次减弱, 与水分离出 10 mL 的时间分别为 137、74 s 和 46 s。图 18 是 MES-C16 溶液状态图, 从图中可以看出: MES-C16 溶液呈现半透明至透明分散体, 根据表 1 判断, 该 HLB 值在 10~13 之间。采用公式法, 求出 MES-C16 的 HLB 值为 10.9, 在实际估测值范围内(10~13), 这表明 MES-C16 适用于水包油(O/W)型乳化剂及洗涤场合。

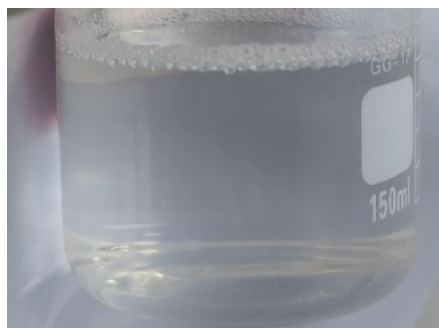


图 18 MES-C16 溶液状态图

图 19 为不同表面活性剂引起泡沫高度和液体高度变化折线图, 由图可知, MES-C16 的起泡性介于 SDS 和十二烷基苯磺酸钠(SDBS)之间。SDS 以其出色的去污能力常用于工业清洗和化妆品行业, 而 SDBS 则因其优异的发泡性和稳定性广泛应用于洗涤剂 and 纺织印染行业。因此, MES-C16 适用于日

常的洗涤去污以及对于泡沫性能要求较低的工业设备清洗场景。

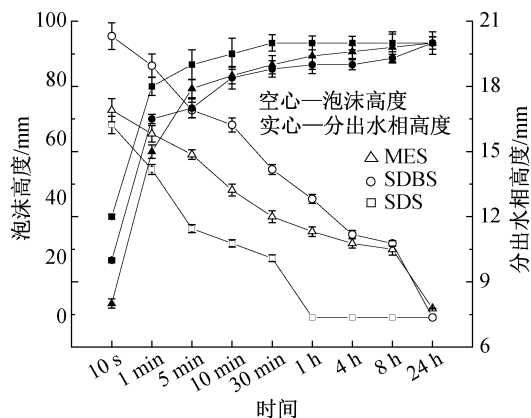


图 19 不同表面活性剂引起泡沫高度和液体高度变化折线图

3 结论

本文针对氯磺酸磺化 MP 制备磺酸盐过程中活性物含量低、二钠盐含量高的问题, 利用微通道技术构建了混合-磺化微反应器系统, 并对制备工艺进行系统优化, 实现 MES-C16 的高质量合成。主要结论如下:

a) 微通道反应器的混合-磺化协同设计显著提升了产物质量。通过磺化机理分析对溶剂、原料配比、混合、磺化和老化等条件进行优化, 成功制备出 α -MES 含量达 76.0%、二钠盐含量低至 9.8% 的 MES-C16, 显著优于传统间歇式反应器; 产物经纯化后 α -MES 含量可达 99.3%, 二钠盐含量低至 0.7%, 属于工业优级品, 且展现出优异的溶解性、乳化性和泡沫性, 尤其适用于洗涤剂及水包油型乳化剂的应用场景。

b) 预混效率与磺化过程中的热质传递效率是影响磺化效率和反应器性能的关键因素。优化预混和热质传递效率可有效抑制副产物生成, 显著提高 MES-C16 活性物含量。在 2 mm 微通道反应器中, 磺化温度优化至 50 °C, 不仅保证高效反应, 还显著降低了能耗。进一步缩小磺化管路直径, 仍可加快磺化进程并有效控制副产物生成, 有望进一步提升 MES-C16 性能。

总之, 微反应器在氯磺酸-甲酯磺化体系中展现出显著优势, 为氯磺酸磺化工艺提供了新途径。未来可结合磺化反应动力学, 进一步优化微反应器系统, 以实现更高效、更高品质的生物柴油基磺酸盐的制备, 为工艺放大和工业化生产提供理论依据和技术支持。

参考文献:

- [1] Nagtode V S, Cardoza C, Yasin H K A, et al. Green surfactants (biosurfactants): A petroleum-free substitute for sustainability-comparison, applications, market, and future prospects[J]. ACS Omega, 2023, 8(13): 11674-11699.
- [2] Wang T F, Chang D J, Huang D, et al. Application of surfactants in papermaking industry and future development trend of green surfactants [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2021, 105(20): 7619-7634.
- [3] Forgiarini A M, Marquez R, Salager J L. Formulation improvements in the applications of surfactant-oil-water systems using the HLD_N approach with extended surfactant structure [J]. Molecules, 2021, 26(12): 3771.
- [4] 秦恩博, 周磊, 王珏, 等. 季铵盐阳离子表面活性剂的合成与性能研究[J]. 日用化学工业(中英文), 2025, 55(1): 49-54.
- [5] Nayak S K, Behera G R, Mishra P C, et al. Biodiesel vs diesel: A race for the future[J]. Energy Sources Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2017, 39(14): 1453-1460.
- [6] Silitonga A S, Mahlia T M I, Ong H C, et al. A comparative study of biodiesel production methods for Reutealis trisperma biodiesel[J]. Energy Sources Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2017, 39(20): 2006-2014.
- [7] Yang Z Y, Shah K, Pilon-McCullough C, et al. Characterization of renewable diesel, petroleum diesel and renewable diesel/biodiesel/petroleum diesel blends [J]. Renewable Energy, 2024, 224: 120151.
- [8] Jin Y M, Tian S L, Guo J L, et al. Synthesis, characterization and exploratory application of anionic surfactant fatty acid methyl ester sulfonate from waste cooking oil[J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2016, 19(3): 467-475.
- [9] Russo V, Milicia A, Di Serio M, et al. Falling film reactor modelling for sulfonation reactions[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 377: 120464.
- [10] 陈虹霞, 王成章, 叶建中, 等. 漆蜡脂肪酸甲酯磺酸盐的制备及其性能研究[J]. 中国油脂, 2014, 39(5): 37-40.
- [11] Liu X, Yang L X, Chen R, et al. Continuous alkylation of 1, 3, 5-trihydroxy-2, 4, 6-trinitrobenzene in microreactor: Process intensification and reaction kinetics[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 495: 153544.
- [12] 张经纬, 周弋惟, 陈卓, 等. 微反应器内的有机合成前沿进展[J]. 化工学报, 2022, 73(8): 3472-3482.
- [13] 李亚婷, 王忠东, 董艳鹏, 等. 微通道中毛细流动及其工程应用的研究进展[J]. 化工学报, 2024, 75(1): 159-170.
- [14] 王宜飞, 王清强, 姬德生, 等. 微通道壁面浸润性对气-液两相流的影响规律研究[J]. 化工学报, 2022, 73(4): 1501-1514+1410.
- [15] Xie T M, Zeng C F, Wang C Q, et al. Preparation of methyl ester sulfonates based on sulfonation in a falling film microreactor from hydrogenated palm oil methyl esters with gaseous SO₃ [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(10): 3714-3722.
- [16] 胡恒, 徐娜, 李梓良, 等. T 型微反应器中合成脂肪酸甲酯磺酸盐动力学及工艺优化[J]. 化工进展, 2024, 43(12): 6634-6644.
- [17] Xu N, Yu J P, Zhang L Q, et al. Study on gas-liquid sulfonation reaction under annular flow pattern in micro-reactor: Mechanism, model and process optimization [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 498: 155611.
- [18] Zhang K Z, Wang K, Wang X T. Catalytic dehydration of sorbitol to isosorbide over sulfonated phenolic resins with surface hydrophobic modification[J]. New Journal of Chemistry, 2024, 48(19): 8860-8867.
- [19] Deris N H, Rashid U, Soltani S, et al. Study the effect of various sulfonation methods on catalytic activity of carbohydrate-derived catalysts for ester production [J]. Catalysts, 2020, 10(6): 638.
- [20] Bode-Olajide F B, Yusuff A S, Adesina O A, et al. Influence of process conditions on the sulfonation of methyl ester synthesized from used cooking oil; Optimization by Taguchi approach[J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2023, 26(5): 633-643.
- [21] Yusuff A S, Bode-Olajide F B. Comparing the performances of different sulfonating agents in sulfonation of methyl esters synthesized from used cooking oil [J]. Tenside Surfactants Detergents, 2023, 60(4): 277-285.
- [22] Lu D P, Zou H, Guan R, et al. Sulfonation of polyethersulfone by chlorosulfonic acid[J]. Polymer Bulletin, 2005, 54(1): 21-28.
- [23] Rawat N, Alam P, Bhonsle A K, et al. Valorization of used cooking oil into bio-based surfactant: Modeling and optimization using response surface methodology[J]. Biomass Conversion and Biorefinery, 2024.
- [24] Roberts D W. Optimisation of the linear alkyl benzene sulfonation process for surfactant manufacture [J]. Organic Process Research & Development, 2003, 7(2): 172-184.
- [25] 张兴珠, 张玲, 云志. 降膜式磺化工艺合成脂肪酸甲酯磺酸盐 [J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2014, 36(1): 33-38.
- [26] Zhao Y, Truhlar D G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals[J]. Theoretical Chemistry Accounts, 2008, 120(1): 215-241.
- [27] Marenich A V, Cramer C J, Truhlar D G. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2009, 113(18): 6378-6396.
- [28] Boys S F, Bernardi F. Molecular physics: An international journal at the interface between chemistry and physics [J]. Molecular Physics, 1970, 19(4): 553-566.
- [29] Grimme S. Supramolecular binding thermodynamics by dispersion-corrected density functional theory[J]. Chemistry,

- 2012, 18(32): 9955-9964.
- [30] Aboali D, Soleimani R. Structure-based modeling of critical micelle concentration (CMC) of anionic surfactants in brine using intelligent methods[J]. *Scientific Reports*, 2023, 13: 13361.
- [31] Hong I K, Kim S I, Lee S B. Effects of HLB value on oil-in-water emulsions: Droplet size, rheological behavior, zeta-potential, and creaming index[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 67: 123-131.
- [32] Gore A J, Bhagwat S S, Mhaskar S, et al. Determination of required HLB value and emulsifiers for the preparation of water in coconut oil emulsions for application in food process industries[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2023, 44(8): 1363-1370.
- [33] Soy R C, Kipkemboi P K, Rop K. Synthesis, characterization, and evaluation of solution properties of sesame fatty methyl ester sulfonate surfactant[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(44): 28643-28655.
- [34] Shi H C. Sulfonation mechanism of benzene with SO_3 in sulfuric acid or oleum or aprotic solvent: Obeying the transition state theory via a trimolecular electrophilic substitution clarified by density functional theory calculation[J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2017, 1112: 111-122.
- [35] Smith F D, Stirton A J. The alpha-sulfonation of alkyl palmitates and stearates [J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1967, 44(7): 405-406.
- [36] Weinland D H, van der Maas K, Wang Y, et al. Overcoming the low reactivity of biobased, secondary diols in polyester synthesis[J]. *Nature Communications*, 2022, 13: 7370.
- [37] Ma X K, Liu B, Dong K, et al. Synthesis of petroleum sulfonate via gas-phase sulfonation in rotating packed bed: Process optimization and interfacial tension-composition relationship[J]. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 2021, 169: 108600.
- [38] Yusuff A S, Porwal J, Bhonsle A K, et al. Valorization of used cooking oil as a source of anionic surfactant fatty acid methyl ester sulfonate: Process optimization and characterization studies[J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2023, 13(10): 8903-8914.
- [39] 徐一鸣, 袁华, 刘素丽, 等. 微通道反应器中工业混合直链烷基苯磺酸盐的连续合成工艺研究[J]. *化工学报*, 2022, 73(3): 1184-1193.
- [40] Wen Z H, Jiao F J, Yang M, et al. Process development and scale-up of the continuous flow nitration of trifluoromethoxybenzene[J]. *Organic Process Research & Development*, 2017, 21(11): 1843-1850.
- [41] Al Ghatta A, Aravenas R C, Wu Y J, et al. New biobased sulfonated anionic surfactants based on the esterification of furoic acid and fatty alcohols: A green solution for the replacement of oil derivative surfactants with superior properties[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(27): 8846-8855.
- [42] Gaikwad A, Patil P. Kinetics and dynamics of conversion of bambusa bamboo into 5-hydroxymethylfurfural in ionic solvent in batch reactor[J]. *BioEnergy Research*, 2024, 17(1): 346-358.
- [43] Yan K, Lu X B, Zhang R, et al. Molecular diffusion in nanoreactors' pore channel system: Measurement techniques, structural regulation, and catalytic effects[J]. *Small*, 2023, 19(50): 2304008.
- [44] Waterkamp D A, Engelbert M, Thöming J. On the effect of enhanced mass transfer on side reactions in capillary microreactors during high-temperature synthesis of an ionic liquid[J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2009, 32(11): 1717-1723.
- [45] Chen Y, Yu J Y, Yang Y Q, et al. A continuous process for cyclic carbonate synthesis from CO_2 catalyzed by the ionic liquid in a microreactor system: Reaction kinetics, mass transfer, and process optimization[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 455: 140670.
- [46] Xu W H, Su Y H, Song Y, et al. Process analysis on preparation of cyclobutanetetracarboxylic dianhydride in a photomicroreactor within gas-liquid Taylor flow[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(7): 2476-2485.
- [47] Feng J J, Yan Z H, Song J M, et al. Study on the structure-activity relationship between the molecular structure of sulfate gemini surfactant and surface activity, thermodynamic properties and foam properties [J]. *Chemical Engineering Science*, 2021, 245: 116857.
- [48] Siwayanan P, Ban Z H, Zhang X C, et al. α -sulfo fatty methyl ester sulfonate: A review on chemistry, processing technologies, performance, and applications in laundry detergents[J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2021, 24(3): 385-399.
- [49] Abd Maurad Z, Abdullah L C, Anuar M S, et al. The flow behavior of powder stearin-based methyl ester sulfonates and the effect of glidant[J]. *Particuology*, 2023, 80: 148-156.
- [50] Abd Maurad Z, Abdullah L C, Anuar M S, et al. Preparation, characterization, morphological and particle properties of crystallized palm-based methyl ester sulphonates (MES) powder[J]. *Molecules*, 2020, 25(11): 2629.

(责任编辑:张会巍)