

doi: 10.3969/j.issn.2095-0411.2023.01.006

## 甲苯磺化反应放热及其产物热安全性研究

黄 勇, 张玉雯, 王项链, 梁雨晴

(常州大学 安全科学与工程学院, 江苏 常州 213164)

**摘要:** 为获得甲苯磺化工艺过程及其产物的热危险性信息, 利用反应量热仪 (RCle) 对甲苯磺化反应的放热过程进行研究, 通过差式扫描量热仪 (DSC) 研究反应产物的热稳定性。研究表明, 甲苯磺化反应是放热反应, 反应体系的绝热温升为  $9.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 目标反应失控能达到的体系最高温度 (MTSR) 为  $113\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 结合工艺危险评估等级可判断甲苯磺化工艺危险等级为 3~4 级, 可导致冲料甚至二次分解反应, 存在爆炸危险。甲苯磺化产物的起始分解温度为  $218.66\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 热稳定性较好。

**关键词:** 甲苯; 磺化反应; 放热; 热稳定性

中图分类号: X 937

文献标志码: A

文章编号: 2095-0411(2023)01-0043-05

## Study on exothermic reaction of toluene sulfonation and thermal safety of sulfonated products

HUANG Yong, ZHANG Yuwen, WANG Xianglian, LIANG Yuqing

(School of Safety Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** In order to obtain the thermal hazard information of toluene sulfonation process and its reaction products, the exothermic process of toluene sulfonation reaction was studied by using reaction calorimeter (RCle), and the thermal stability of the reaction products was studied with the help of differential scanning calorimeter (DSC). Study showed that the toluene sulfonation reaction was exothermic reaction, and the adiabatic temperature rise of reaction system was  $9.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The target response control system can achieve the maximum temperature of the synthesis reaction (MTSR) up to  $113\text{ }^{\circ}\text{C}$ , combined with process risk assessment level can determine toluene sulfonation process risk level for 3—4, may lead to flow or even secondary decomposition reaction and explosion danger. The initial decomposition temperature of toluene sulfonated products was  $218.66\text{ }^{\circ}\text{C}$ , and the thermal stability was good.

**Key words:** methylbenzene; sulfonation reaction; heat release; thermostability

**收稿日期:** 2022-08-09。

**基金项目:** 安全生产重特大事故防治关键技术科技资助项目 (jiangsu-0014-2017AQ); 2021 年大学生课外创新创业基金资助项目 (ZMF21020115)。

**作者简介:** 黄勇 (1978—), 男, 江苏南京人, 博士, 高级工程师。E-mail: huangyong001@cczu.edu.cn

**引用本文:** 黄勇, 张玉雯, 王项链, 等. 甲苯磺化反应放热及其产物热安全性研究 [J]. 常州大学学报 (自然科学版), 2023, 35(1): 43-47.

甲苯磺化反应在现代化工工业生产中具有重要的经济价值,其反应过程是合成许多日用产品的重要步骤,反应产物对甲苯磺酸在工业生产、生活、医疗等行业应用广泛<sup>[1]</sup>。甲苯磺化反应作为放热反应,若工艺条件选择不当,就会出现异常剧烈的放热<sup>[2]</sup>,并且由于产物的黏度比较高,反应过程中很容易发生热生成大于热移出,如果同时发生冷却失效,就会导致反应失控,发生燃烧爆炸事故<sup>[3-5]</sup>。所以,如果能以适当的方式对磺化反应过程的热参数进行测试和研究,并采取相应的安全对策,许多事故就可以避免。

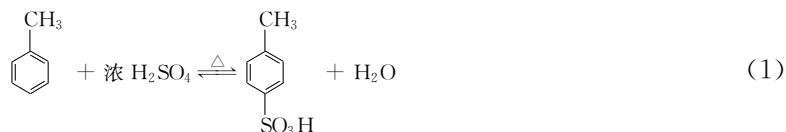
HUGO 等<sup>[6]</sup>比较研究了间歇反应和半间歇反应过程中,绝热状态下反应失控所能达到的最高温度,并总结出失控反应模型及临界安全操作条件。LANDAU 等<sup>[7-8]</sup>研究了间歇模式和半间歇模式条件下所需反应的热流模式和参数评估,推导了适用于间歇反应和半间歇反应的放热速率、绝热温升等安全参数的计算公式,为过程安全性和生产工艺优化提供了参考。人们的注意力主要集中在磺化反应工艺的优化以及事后的防护问题上,但忽视了磺化是一个强放热过程,有可能在某种失效情况下发生产物分解反应,从而导致危险事故的发生。

实验采用反应量热仪研究了半间歇条件下甲苯磺化过程的放热特性,对反应热失控的危险性进行了初步分析,确定了工艺危险等级。利用差式扫描量热仪研究反应产物的热稳定性,找出起始分解温度,讨论冷却失效导致的温升是否会引起二次分解。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原理

本实验采用甲苯与浓硫酸反应,生成甲苯磺酸和水。由于是可逆反应,为了保证反应的正向进行,实验中使用了过量的甲苯,投入的甲苯与浓硫酸的物质的量比为 9.5 : 1。反应结构式为



### 1.2 实验仪器

全自动反应量热仪(Automatic Reaction Calorimeter, RCle),由瑞士 METTLER TOLEDO 公司生产,配有 2.0 L 常压反应釜和自动加料装置,可在实际工艺条件的基础上模拟化学工艺的具体过程,并能准确地监控和测量化学反应的变化情况<sup>[9]</sup>。

差式扫描量热仪(Differential Scanning Calorimeter, DSC),由瑞士 METTLER TOLEDO 公司生产,型号为 DSC 3,纯度大于 99.999%的高纯度氮气为保护气,流量为 50 mL/min<sup>[10]</sup>,采用 25  $\mu\text{L}$  的高压镀金坩埚,可测量样品在指定气氛下,升降温或恒温过程中吸收或放出的热量。

### 1.3 实验试剂

本实验试剂采用了国药集团化学试剂有限公司生产的甲苯和浓硫酸,其中甲苯的纯度大于等于 99.5%,浓硫酸的质量分数为 95%~98%。

### 1.4 实验步骤

利用 RCle 研究甲苯磺化反应的放热情况。875 g 的甲苯作为底物,程序设定反应釜温度为 110  $^{\circ}\text{C}$ ,搅拌速率为 120 r/min,待温度稳定后连续滴加 100 g 的浓硫酸,滴加时间为 50 min,再保

温反应 30 min,直至反应结束。然后借助 DSC 对磺化反应产物进行热分解测试,设置升温速率为 5 ℃/min,升温为 30~400 ℃,可得到热流与温度的关系曲线。

结合 RCle 测试计算目标反应失控能达到的体系最高温度 (Maximum temperature of the synthesis reaction, MTSR,  $T_M$ ),绝热温升 (Adiabatic temperature rise,  $\Delta T_{ad}$ ) 等安全参数,根据相关理论,对磺化过程反应热失控的危险性进行了初步分析,确定其危险程度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应放热情况

本次研究制定了用浓硫酸和甲苯进行磺化反应的实验方案,最终测量出的放热速率曲线如图 1 所示。从图 1 可以看出,甲苯与浓硫酸的反应是一个放热反应,反应放热速率总体呈上升趋势。反应进行到 47 min 时开始放出热量,放热速率逐渐增大,直至 82 min 时反应放热速率达到峰值,随后基本停止,放热速率开始下降甚至达到负值。这是因为甲苯磺化反应过程为可逆反应,在反应中后期生成较多产物,其中包含大量的水,而水分无法正常排出,导致反应正向进行受阻,无法继续放热,并且之前生成的热量也被刚加入的冷硫酸溶液吸收,所以测得的放热速率开始下降。

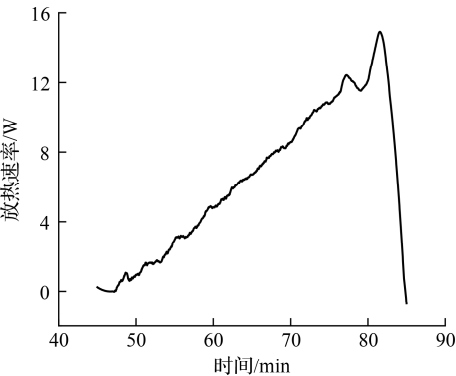


图 1 甲苯磺化反应放热速率曲线  
Fig.1 Curve of exothermic rate of toluene sulfonation

### 2.2 热危险性分析

反应失控通常是因为反应放出的热量没有能够及时转移出去,而其中最为严重的情况就是冷却失效。如果在反应的某个阶段发生了冷却失效,而体系又处于绝热状态,那么即使立刻停止加料,体系中未反应完的物质也会继续进行反应并且放出热量,使得体系温度继续升高。当温度足够高时就会引发二次分解反应,导致体系温度进一步升高,造成严重后果<sup>[11]</sup>。

实验测得的放热量、反应前体系的比热容 ( $C_{p1}$ )、反应后体系的比热容 ( $C_{p2}$ )、反应前体系的传热数 ( $U_1$ )、反应后体系的传热系数 ( $U_2$ ) 等参数见表 1。反应前后的比热容的数值发生了变化,这是因为随着反应的进行生成了产物甲苯磺酸,但由于滴加的硫酸量比较小,且反应存在一定的可逆现象,所以反应结束时,比热容的变化不太大。

表 1 实验参数  
Table 1 Experimental parameters

参数	放热量/kJ	$C_{p1}/(kJ \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1})$	$C_{p2}/(kJ \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1})$	$U_1/(W \cdot K^{-1} \cdot m^{-2})$	$U_2/(W \cdot K^{-1} \cdot m^{-2})$
数值	17.60	1.68	1.62	158	158

进行甲苯磺化反应的热累积分析主要是通过掌握反应的  $\Delta T_{ad}$ 与  $T_M$  来分析在工艺体系冷却能力失效的情况下,反应达到的温度对体系产生的影响。任意时刻  $t$  得到热累积可导致的绝热温升为

$$\Delta T_{ad} = \frac{\Delta H_m}{m \times C_p} \quad (2)$$

式中:  $\Delta H_m$  为反应热, kJ;  $m$  为物料质量, kg;  $C_p$  为物料的比热容,  $\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

对于半间歇操作, 一种反应物料在反应进行过程中不断加入, 工艺温度和  $t$  时刻体系内热累积可使体系达到的最高温度 ( $T_{cf}$ ) 为

$$T_{cf} = T_{pr} + X_{ac} \cdot \Delta T_{ad} \cdot \frac{m_{rf}}{m_{r(t)}} \quad (3)$$

式中:  $T_{pr}$  为工艺要求温度, K;  $X_{ac}$  为热累积度, %;  $m_{rf}$  为加料结束时反应物混合物质量, kg;  $m_{r(t)}$  为反应物瞬时总质量, kg。在热失控条件下工艺反应最高温度 ( $T_M$ ) 为  $T_{cf}$  的最大值, 即

$$T_M = \left( T_{pr} + X_{ac} \cdot \Delta T_{ad} \cdot \frac{m_{rf}}{m_{r(t)}} \right)_{\max} \quad (4)$$

对应于不同条件下的反应过程, RCle 可以自动计算该条件下的  $\Delta T_{ad}$  及  $T_M$ , 分别为  $9.2^\circ\text{C}$  和  $113^\circ\text{C}$ 。结合所得数据与苏黎世危险性分析法, 对甲苯磺化工艺反应失控严重程度进行评估, 发现反应所测得的  $\Delta T_{ad}$  小于  $50^\circ\text{C}$  且无压力影响, 会造成单批次的物料损失<sup>[12]</sup>。

MTSR 在反应失控中也具有重要作用, 在此温度下物料可能进一步发生二次分解反应, 导致体系温度的进一步升高。反应失控体系所能达到的最高温度越大, 一旦工艺反应失控, 所造成的人员伤亡和损失就越大, 因此对此工艺的安全生产管理要更加严格。

技术原因影响的最高温度 (Maximum temperature for technical reason, MTT) 定义为反应体系溶剂的沸点, 在本实验中甲苯的沸点 (MTT) 为  $110.6^\circ\text{C}$ , 而反应的工艺要求温度  $T_{pr}$  为  $109^\circ\text{C}$ 。结合工艺危险评估等级发现温度由高到低为 MTSR, MTT,  $T_{pr}$ , 可判断甲苯磺化工艺危险等级是 3~4 级, 容易引起反应料液沸腾, 发生冲料危险, 甚至发生体系瞬间压力升高, 存在爆炸危险。对于 4 级危险度而言一旦技术措施失效, 还会引起二次反应的发生, 使整个反应体系变得更加危险。因此, 甲苯磺化工艺需要安装具有足够冷却能力的冷凝器, 并且回流所用的冷却介质需具有独立的供冷系统, 以保证生产过程的安全。

### 2.3 差示扫描量热 (DSC) 实验结果分析

对甲苯磺化产物干燥处理后, 进行了 DSC 测试, 结果如图 2 所示。从图 2 可以看出甲苯磺化产物的 DSC 曲线上有 3 个明显的峰: 第 1 个峰是熔融吸热峰, 甲苯磺酸由固态变为液态; 第 2 个是放热峰, 这是甲苯磺酸分解<sup>[13]</sup>放热引起的; 第 3 个是吸热峰, 经过一定时间的分解, 是由分解产物在温度升高之后一次相变引起的<sup>[14]</sup>。

具体的 DSC 测试数据见表 2。由表 2 可知, 产物的起始分解温度为  $218.66^\circ\text{C}$ , 分解峰温为  $230.93^\circ\text{C}$ , 分解放热量约为  $20.95 \text{ J/g}$ 。由于起始分解温度为  $218.66^\circ\text{C}$ , 说明甲苯磺化产物的稳定性比较好, 在正常环境温度下不会造成严重的安全事故, 但甲苯磺化产物会在较低的温度进行相变, 所以存储和运输过程还是要保证温度的控制以及环境的干燥。

DSC 实验表明, 甲苯磺化产物在较高温度下分解, 具有一定的放热现象, 一旦甲苯磺化的反应过程中发生了冷却失效, 就会导致热积累, 进而可能会发生二次反应, 导致燃烧爆炸事故的发生, 造

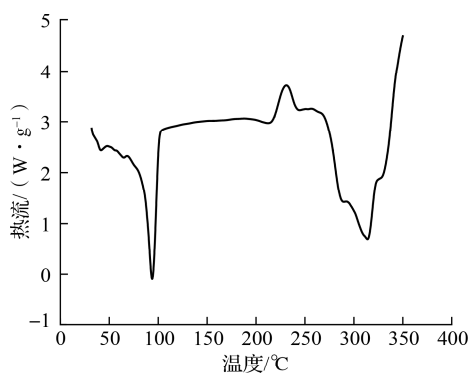


图 2 甲苯磺化反应产物热流曲线

Fig.2 Heat flow curve of sulfonated products of toluene

成人员伤亡、财产损失和环境污染等。

表 2 DSC 测试结果

Table 2 DSC test results

反应阶段	起始温度/℃	峰值温度/℃	热效应/ (J · g <sup>-1</sup> )	吸放热类别
第 1 阶段	89.39	94.91	-144.08	吸热
第 2 阶段	218.66	230.93	20.95	放热
第 3 阶段	288.32	314.79	-307.11	吸热

### 3 结 论

甲苯磺化反应体系的绝热温升为 9.2 ℃, 反应失控后体系温度的最高值 (MTSR) 为 113 ℃, 技术原因影响的最高温度 (MTT) 为 110.6 ℃, 而反应的工艺要求温度为 109 ℃。结合工艺危险评估可判断甲苯磺化工艺危险等级为 3~4 级, 会发生冲料危险, 甚至发生体系瞬间压力升高, 引起爆炸事故。在特定情况下还会引起二次反应的发生, 使整个反应体系变得更加危险。甲苯磺化产物的起始分解温度为 218.66 ℃, 有一定的放热现象, 但分解温度比较高, 物质的热稳定性比较好。

### 参考文献:

- [1] 朱贤锋. 甲苯磺化反应过程的热危险性分析[D]. 南京: 南京理工大学, 2008.
- [2] 于娜娜, 冯国琳, 王睿, 等. 甲苯磺化反应工艺研究进展[J]. 化工中间体, 2012, 9(8): 24-26, 31.
- [3] 陈网桦, 陈利平, 李春光, 等. 苯和甲苯硝化及磺化反应热危险性分级研究[J]. 中国安全科学学报, 2010, 20(5): 67-74.
- [4] 虞文良, 袁琴, 邓传芸. 甲苯磺化反应工艺条件的实验研究[J]. 上海应用技术学院学报(自然科学版), 2002, 2(3): 192-194, 200.
- [5] 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.
- [6] HUGO P, STEINBACH J, STOESSEL F. Calculation of the maximum temperature in stirred tank reactors in case of a breakdown of cooling[J]. Chemical Engineering Science, 1988, 43(8): 2147-2152.
- [7] LANDAU R, BLACKMOND D. Scale up heat transfer based on reaction calorimetry[J]. Chemical Engineering Progress, 1994, 90: 43-48.
- [8] LANDAU R, CUTRO R. Assess risk due to desired chemistry[J]. Chemical Engineering Progress, 1993, 89: 66-71.
- [9] 程春生, 秦福涛, 魏振云. 化工安全生产与反应风险评估[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- [10] 娄和壮, 贾廷贵. TG-DSC 联用研究瓦斯气氛对煤自燃热特性的影响[J]. 中国安全科学学报, 2019, 29(11): 77-82.
- [11] 陈利平, 陈网桦, 李春光, 等. 一硝基甲苯硝化过程的热危险性[J]. 火炸药学报, 2008, 31(3): 36-40.
- [12] 朱云峰, 钱亚男, 徐伟, 等. 硝酸-苯乙烯混合体系的热失控特性与机制[J]. 中国安全科学学报, 2019, 29(11): 32-38.
- [13] 刘鹏, 刘莉, 周政忠, 等. 垃圾渗滤液污泥的有机结构对热解行为的影响[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2021, 33(5): 69-76.
- [14] LI L, GU W, BIN L W, et al. Effects of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate on the thermal hazard of triacetone triperoxide (TATP)[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2021, 149: 518-525.

(责任编辑:谭晓荷)