

过氧化氢氧化 β -巯基乙醇合成 羟乙基磺酸的连续流工艺

陆雨^{1,2}, 严生虎^{1,2*}, 张跃², 刘建武^{1,2}, 沈介发^{1,2}, 辜顺林^{1,2}, 马晓明^{1,2}, 陈代祥^{1,2}

(1. 常州大学制药与生命科学学院, 江苏 常州 213164;

2. 石油和化工行业连续流技术工程实验室, 江苏 常州 213164)

摘要: 以 β -巯基乙醇为底物, 过氧化氢为氧化剂, 研究了在微通道反应器液相氧化合成羟乙基磺酸的连续流工艺。实验考察了物料配比、过氧化氢浓度、反应温度、停留时间对氧化反应的影响。在具有特殊微结构的毫米通道微反应器中, 物料摩尔比 $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\beta\text{-巯基乙醇}) = 3.6:1$, H_2O_2 质量分数为 40%, 反应温度 40°C, 停留时间 120 s, β -巯基乙醇转化率达 96.5%, 羟乙基磺酸收率达 88.1%。此工艺充分利用微通道连续流反应器优良的传质传热特点, 大大缩短了反应时间, 提高了反应速率, 实现对氧化反应过程的有效控制, 增加了安全系数。

关键词: β -巯基乙醇; 羟乙基磺酸; 氧化; 连续流

中图分类号: TQ227.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)07-0217-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.07.046

Continuous flow process for synthesizing isethionic acid from oxidation of β -mercaptoethanol by hydrogen peroxide

LU Yu^{1,2}, YAN Sheng-hu^{1,2*}, ZHANG Yue², LIU Jian-wu^{1,2}, SHEN Jie-fa^{1,2},
GU Shun-lin^{1,2}, MA Xiao-ming^{1,2}, CHEN Dai-xiang^{1,2}

(1. School of Pharmaceutical Engineering & Life Science, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

2. Continuous Flow Engineering Laboratory of National Petroleum and Chemical Industry, Changzhou 213164, China)

Abstract: Using β -mercaptoethanol as substrate and hydrogen peroxide as oxidant, a continuous flow process for the synthesis of isethionic acid by liquid phase oxidation is studied in a microchannel reactor. The effects of material ratio, hydrogen peroxide concentration, reaction temperature and residence time on the oxidation reaction are investigated through experiments. In the microchannel reactor with special microstructure, the conversion rate of β -mercaptoethanol reaches 96.5% and the yield of isethionic acid reaches 88.1% when $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\beta\text{-mercaptoethanol})$ is 3.6:1, H_2O_2 concentration is 40%, reaction temperature remains at 40°C, and residence time is 120 s. This process utilizes the excellent mass transfer and heat transfer characteristics of the microchannel continuous flow reactor fully, shortens the reaction time greatly, improves the reaction rate, achieves effective control of the oxidation reaction process, and increases the safety factor.

Key words: β -mercaptoethanol; isethionic acid; oxidation; continuous flow

羟乙基磺酸(ITA) 由于同时具有强反应性的巯基和磺酸基, 化学性质活泼, 是一种重要的有机中间体, 广泛应用于医药化工、化妆品、日化产品及电镀等领域^[1-2]。

目前文献中报道的羟乙基磺酸的合成方法有乙二磺酸水解法、2-氯乙醇法、环氧乙烷加成法和过氧化氢氧化法, 其中最主要的是环氧乙烷法和过氧化氢氧化法。乙二磺酸法是乙二磺酸/乙烯磺酸酐经水解反应合成羟基乙烷磺酸, 该法会生成等摩尔的硫酸, 需要除杂, 不利于工业化的生产^[3]。2-氯乙醇法是 2-氯乙醇、亚硫酸钠、铜粉加入到乙醇水溶液经回流、洗涤、蒸发得羟乙基磺酸钠, 再经酸解

得产品。此法反应时间较长, 采用 Cu 粉催化, 会造成金属残留, 产品中金属含量偏高^[4]。环氧乙烷加成法是目前工业上生产羟乙基磺酸的主流工艺, 采用釜式间歇操作, 环氧乙烷气相加成合成羟乙基磺酸钠。该方法危险程度较高, 产物中含盐率高, 且废水量大, 可生化性差^[5-6]。过氧化氢是一类绿色高效的液相氧化剂, 氧化过程清洁环保, 传统釜式工艺中由于 H_2O_2 采用滴加方式, 氧化进程难以有效控制, 易发生过度氧化的危险^[7-8]。2004 年日本采用过氧化氢氧化法实现了羟乙基磺酸的工业化生产^[9], 但目前对于羟乙基磺酸的连续化生产并未见相关文献报道。

收稿日期: 2019-09-24; 修回日期: 2020-04-29

作者简介: 陆雨(1994-) 女, 硕士生; 严生虎(1972-) 男, 硕士, 教授级高工, 研究方向为连续流化工过程技术开发, 通讯联系人, ysh@cczu.edu.cn。

近年来,微反应器技术引起了化学工作者的广泛关注。微通道反应器具有高比表面积、强传质传热系数以及特殊微结构的特点,不仅促进物料高效混合,并且可以精确控制温度^[10-11]。本文将连续流微通道反应和过氧化氢液相氧化有机结合起来,以β-巯基乙醇为底物,过氧化氢为氧化剂,通过精确控制反应,有效控制氧化剂的浓度分布,极大地提高了β-巯基乙醇的转化率和羟乙基磺酸的收率,解决了传统反应中存在的操作烦琐、氧化反应过程易“飞温”、氧化程度难以控制、产品区域选择性低等缺点,实现了β-巯基乙醇经过氧化氢氧化制备羟乙基磺酸的连续流氧化工艺。

1 实验部分

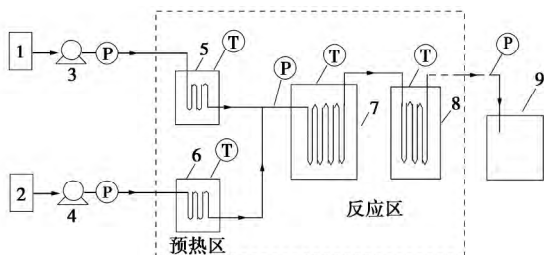
1.1 实验试剂和仪器

β-巯基乙醇(98%),GC级,上海麦克林生物化学有限公司;H₂O₂(50%),工业级;NaOH、BaCl₂、邻苯二甲酸氢钾(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;乙腈(99.9%),HPLC级,萨恩化学技术(上海)有限公司;去离子水,实验室自制。

P501-M08 型便携式超级计量泵,富士科技工业公司;TBP5002SF 计量泵,上海同田生物技术股份有限公司;FA2104 型电子天平,常州科源电子仪器有限公司;B-260 恒温水浴锅,上海亚荣生化仪器厂;UV230 II 型紫外-可见检测器,大连依利特分析仪器有限公司;凯特离心机(TG16G),盐城市凯特实验仪器有限公司。微通道反应器系统由特殊微结构模块组件及相关连接件组成,通过微通道模块、连接配件、物料输送装置的组合,通道模块传热比表面积约为 1 330 m²/m³,传热系数约为 1 100 kW/(m²·K)。

1.2 操作工艺

如图 1 所示,根据反应工艺需要调整微通道反应装置为预热区、反应区。通过调节泵的流量和微通道的通道长度控制反应停留时间,设定预热温度



1 2—原料罐; 3 4—原料计量泵; 5 6—预热区; 7—反应区;
8—产物淬灭区; 9—产物收集区

图 1 连续流反应装置流程图

及反应温度。将产物β-巯基乙醇通过计量泵 3 输入装置的预热区 5,过氧化氢通过泵 4 输入装置的预热区 6 在 2 股物料分别充分预热后,进入反应区中进行氧化反应。产物从出口连续出料,经淬灭后进入产品收集罐,氯仿萃取有机相,保留水相。经减压蒸馏除水,得到羟乙基磺酸溶液,取样进行 HPLC 及酸碱滴定分析。

1.3 反应机理

过氧化氢氧化β-巯基乙醇生成羟乙基磺酸的反应机理如图 2 所示。

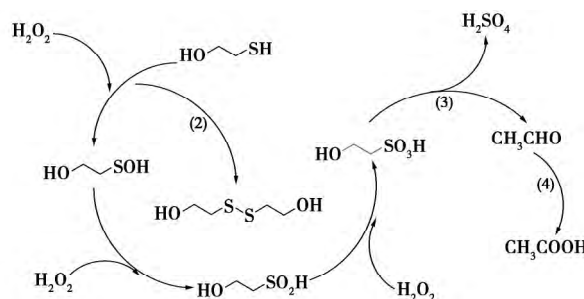


图 2 过氧化氢氧化β-巯基乙醇的反应机理

反应初期 H₂O₂ 的 O 原子进攻β-巯基乙醇的 S 原子,形成先驱配合物后经过过渡态后形成中间体,再脱去 1 分子 H₂O,至此,完成了β-巯基乙醇被 H₂O₂ 初步氧化成羟乙基次磺酸的过程。按照此反应路径,羟乙基次磺酸再依次被 H₂O₂ 氧化成羟乙基亚磺酸、羟乙基磺酸^[12-13]。在实验过程当反应比较剧烈时,深度氧化不可避免地发生,大量放热会发生键的断裂,从而生成硫酸和乙醛,乙醛可能会被进一步氧化为醋酸。当 H₂O₂ 浓度较低时,在温和的氧化剂作用下,硫醇可被氧化成二硫化物^[14-15]。

1.4 分析方法

β-巯基乙醇采用高效液相色谱法进行定量分析,条件为:4.6 mm×250 mm C18 柱;检测波长 245 nm;流动相:乙腈:水=3:7;柱温 25℃;流速 0.5 mL/min;进样量 10 μL。

羟乙基磺酸采用酸碱滴定法,用酚酞作指示剂,先用 NaOH 标准溶液滴定羟乙基磺酸溶液,测其总酸度;再向溶液在加入 BaCl₂ 将反应中生成的 SO₄²⁻ 形成沉淀,从而测出 H₂SO₄ 的酸度,最后得到生成的羟乙基磺酸的量。具体计算过程如下:

$$n_{\text{总}} = c_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} \quad (1)$$

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = n_{\text{BaSO}_4} = m_{\text{BaSO}_4} / M_{\text{BaSO}_4} \quad (2)$$

$$n_{\text{ITA}} = n_{\text{总}} - 2n_{\text{H}_2\text{SO}_4} \quad (3)$$

式中 $n_{\text{总}}$ 为 NaOH 的摩尔数, mol; c_{NaOH} 为 NaOH 的浓度, mol/L; V_{NaOH} 为 NaOH 的体积, mL; $n_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 和

n_{BaSO_4} 分别为 H_2SO_4 和 BaSO_4 的摩尔数, mol; m_{BaSO_4} 为 BaSO_4 的质量, g; M_{BaSO_4} 为 BaSO_4 的摩尔质量; n_{ITA} 为羟乙基磺酸的摩尔数, mol。

2 结果与讨论

2.1 物料摩尔比对反应的影响

在反应温度为 30°C , H_2O_2 质量分数为 35%, 反应停留时间 150 s, 考察不同物料摩尔比对反应的影响, 结果如图 3 所示。

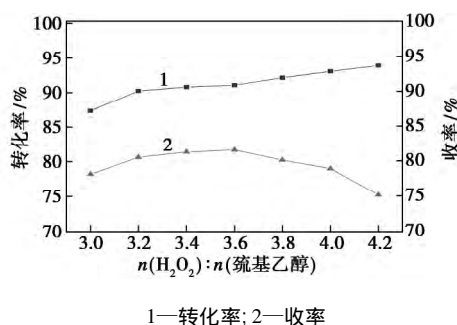


图 3 物料摩尔比对反应的影响

连续流工艺通过计量泵来精确控制进料摩尔比, 原料进入混合模块后迅速充分混合, 大大提高了反应速率, 传质传热效果显著解决了传统釜式工艺中由于过氧化氢浓度分布不均带来的氧化深度难以控制的难题。

由图 3 可知, 随着过氧化氢的增加, β -巯基乙醇的转化率先呈现一个上升, 随后趋于平缓的趋势。而羟乙基磺酸的收率则是先上升, 当摩尔比达到 3.6:1 时, 羟乙基磺酸的收率达到最大, 当摩尔比继续增大时, 收率开始急剧下降。随着物料摩尔比的增加, 体系中过氧化氢浓度会逐渐增加, 使得 β -巯基乙醇被氧化成羟乙基磺酸速率加快; 然而, 当过氧化氢浓度继续增大时, 由于体系中 β -巯基乙醇的浓度降低, 羟乙基磺酸的浓度不断增加, 导致深度氧化, 副反应增加, 羟乙基磺酸的收率降低。因此, 当过氧化氢与 β -巯基乙醇摩尔比为 3.6:1 时反应最佳, 此时 β -巯基乙醇转化率为 91.1%, 羟乙基磺酸的收率为 81.6%。

2.2 H_2O_2 质量分数对反应的影响

在反应温度为 30°C , $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\beta\text{-巯基乙醇}) = 3.6:1$, 反应停留时间 150 s, 考察不同 H_2O_2 质量分数对反应的影响, 结果如表 1、图 4 所示。

表 1 过氧化氢质量分数对反应的影响

H_2O_2 质量分数/%	25	30	35	40	45	50
转化率/%	87.06	89.15	91.09	93.57	95.28	96.5
收率/%	78.31	80.27	81.57	85.62	83.09	81.92

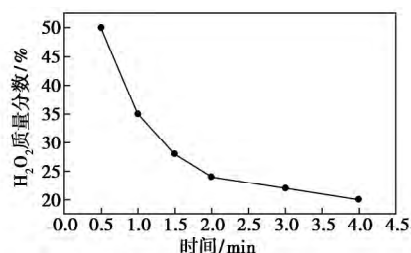


图 4 过氧化氢质量分数随时间的变化

由表 1、图 4 可知, 随着体系中过氧化氢质量分数的升高, β -巯基乙醇的转化率呈现上升的趋势; 羟乙基磺酸的收率先随着过氧化氢质量分数的升高而逐渐增大, 当体系过氧化氢质量分数达到 40% 时, 羟乙基磺酸的收率达到较高水平, 当体系过氧化氢质量分数继续增加时, 羟乙基磺酸的收率急剧下降。这是因为体系中过氧化氢质量分数较低时, 水的大量存在会使体系中物料浓度大大减低, 减缓反应速率; 而过氧化氢质量分数过大, 过氧化氢升温分解迅速产生大量气体, 也会影响反应的进行。所以当体系过氧化氢质量分数为 40% 时反应最佳, β -巯基乙醇转化率为 93.6%, 羟乙基磺酸的收率为 85.6%。

2.3 反应温度对反应的影响

在 H_2O_2 质量分数为 40%, $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\beta\text{-巯基乙醇}) = 3.6:1$, 反应停留时间 150 s, 考察了不同反应温度对反应的影响, 结果如图 5 所示。

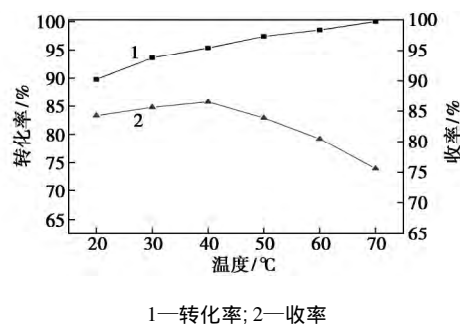


图 5 温度对反应的影响

过氧化氢氧化 β -巯基乙醇是一个放热反应, 放热量约为 457.8 kJ/mol , 反应过程中容易产生飞温现象, 因此严格控制反应温度是实验的关键。在文献 [14] 中, 反应温度控制在 60°C , 反应温度较高, 可能会出现飞温失控等问题。微通道反应器高效的传热效率能够及时转移反应瞬间产生的大量反应热, 完美地解决了传统反应中无法将产生的热量及时带走, 从而使反应系统中温度飙升, 最终导致体系中的 H_2O_2 受热分解, 过氧化氢的量减少, 使得转化率降低的问题。而且微通道反应器内细小的单元体积内持液量有限, 因此可以确保操作的安全性^[16]。

由图 5 可知 β -巯基乙醇的转化率随温度的升高逐渐上升 羟乙基磺酸的收率先随着温度的升高逐渐上升 当温度达到 40℃ 时继续升高温度羟乙基磺酸的收率下降很快 这种现象说明反应温度越高, β -巯基乙醇氧化反应越迅速, 但同时副反应严重, 所以低温有利于羟乙基磺酸的合成。因此本实验选用反应温度为 40℃, 此时 β -巯基乙醇转化率为 95.4% 羟乙基磺酸的收率为 86.5%。

2.4 反应停留时间对反应的影响

在反应温度为 40℃, H_2O_2 质量分数为 40%, $n(H_2O_2) : n(\beta\text{-巯基乙醇}) = 3.6 : 1$, 考察了不同停留时间对反应的影响 结果如图 6 所示。

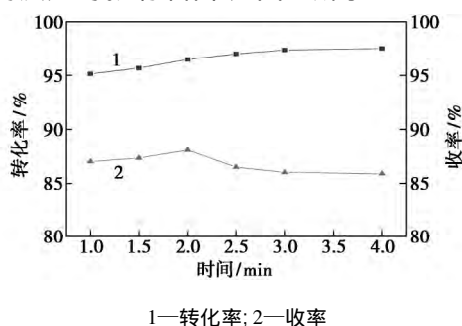


图 6 停留时间对反应的影响

在传统的羟乙基磺酸的合成中, H_2O_2 大多都是逐滴加入并搅拌, 难以将反应物料充分混合, 且在文献 [14] 中, 反应时间约为 10 h, 反应时间较长, 在生产中会增加时间成本。传统搅拌釜式反应器的传热比表面积只有几个或几十个单位^[17] (m^2/m^3), 而微通道反应器的传热比表面积约为 $1\ 330\ m^2/m^3$ 。可知, 微通道内巨大的比表面积大大加强了传质传热效果, 从而加快反应进程, 所以连续流反应大大缩短了停留时间。

由图 7 可知 β -巯基乙醇的转化率逐渐上升后趋于平稳, 这是由于当停留时间逐渐延长时, 参与反应的 β -巯基乙醇的量逐渐增多, 所以转化率增大。然而当时间逐渐增大时, 收率会先上升后下降, 因为在由脉冲变径结构构成的管道中, 分子动能可支持分子间的快速碰撞, 加大分子间的传质效果, 使得反应收率随时间的增加而增加。但是, 随着停留时间继续延长, 物料流速降低, 反应过程中的传质效果会减弱。所以, 本实验的最佳停留时间为 120 s, 此时 β -巯基乙醇的转化率为 96.5%, 羟乙基磺酸的收率为 88.1%。

2.5 最佳工艺条件及验证实验

通过单因素考察获得了最佳工艺条件 $n(H_2O_2) : n(\beta\text{-巯基乙醇}) = 3.6 : 1$, 过氧化氢质量分数为

40%, 停留时间 120 s, 反应温度 40℃ β -巯基乙醇转化率达到 96.5%, 羟乙基磺酸的收率达到 88.1%。对该工艺条件进行验证 验证结果如表 2 所示。

表 2 羟乙基磺酸的验证实验结果

编号	摩尔比	H_2O_2 质量分数/%	停留时间/s	反应温度/℃	转化率/%	收率/%
1	3.6:1	40	120	40	96.8	88.5
2	3.6:1	40	120	40	95.2	87.4
3	3.6:1	40	120	40	95.8	88.3
4	3.6:1	40	120	40	97.3	86.8

从实验结果可以看出 β -巯基乙醇的平均转化率为 96.28%, 羟乙基磺酸的平均收率为 87.75%, 该反应工艺具有稳定性。

2.6 表征

由图 7 产物的负离子质谱图显示最大碎片的质荷比为 124.99, 羟乙基磺酸相对分子质量为 126, 可以断定产物为羟乙基磺酸。

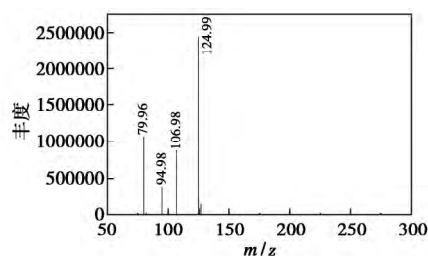


图 7 产物的 MS 图

3 结论

(1) 以 β -巯基乙醇为原料, 过氧化氢为氧化剂, 在脉冲混合结构微通道反应器中研究了过氧化氢氧化 β -巯基乙醇制备羟乙基磺酸的连续反应工艺, 大大缩短了反应时间, 提高了反应速率, 扩大工艺条件选择区间, 实现对氧化反应过程的有效控制, 增加了安全系数。

(2) 通过单因素考察获得了最佳工艺条件, $n(H_2O_2) : n(\beta\text{-巯基乙醇}) = 3.6 : 1$, 过氧化氢质量分数为 40%, 停留时间 120 s, 反应温度 40℃ β -巯基乙醇转化率达到 96.5%, 羟乙基磺酸的收率达到 88.1%。

参考文献

[1] Jeraal M I, Roberts K J, Mcrobbie I *et al.* A Process focused synthesis, crystal-lization and physicochemical characterization of sodium lauroyl isethionate[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6: 2667-2675.

(下转第 225 页)

剂和原料的进料塔板为第3块和第22块,回流比为2.0,而T2中,萃取剂、原料和回流液体的进料塔板分别为第3块、第18块和第19块,回流比则为1.4,然后,可以制备质量分数为99.99%的乙醇,而且甘油的回收率高,相比普通萃取精馏工艺节能率为14.91%。因此,从能耗方面考虑,双效萃取精馏工艺制备无水乙醇更加合适。

参考文献

- [1] 胡晖, 鄢慧雄, 徐世民, 等. 分批萃取精馏回收无水乙醇的新工艺[J]. 现代化工, 2006, 26(6): 53-57.
- [2] Liu X, Lei Z, Tao Wang T *et al.* Isobaric Vapor-liquid equilibrium for the ethanol+water+2-aminoethanol tetrafluoroborate system at 101.3 kPa[J]. J Chem Eng Data, 2012, 57(12): 3532-3537.
- [3] 席晓敏. 萃取精馏法分离乙醇水体系的实验研究及流程模拟[D]. 北京: 北京化工大学, 2014.
- [4] 马晓建, 吴勇, 牛青川. 无水乙醇制备的研究进展[J]. 现代化工, 2005, 25(1): 26-29.
- [5] Meirelles A, Herfurth H, Weiss S *et al.* Azeotropdistillation von ethanol-wasser mit cyclohexan als schleppmittel[J]. Chemische Technik, 1987, 39(8): 331-334.
- [6] 张鹏鑫. 渗透气化膜分离技术如何在燃料乙醇的生产中发挥作用[J]. 现代化工, 2008, 28(2): 144-146.
- [7] Carmo M J, Gubulin J C. Ethanol-water adsorption on commercial 3A zeolites: Kinetic and thermodynamic data[J]. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 1997, 14(3): 1-10.
- [8] Ravagnani M, Reis M H M, Maciel Filho R, *et al.* Anhydrous ethanol production by extractive distillation: A solvent case study[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2010, 88(1): 67-73.
- [9] 王洪海, 李春利, 方静, 等. 加盐萃取精馏制取无水乙醇过程的模拟[J]. 石油化工, 2008, 37(1): 258-261.
- [10] 刘绪江, 张雷. 醋酸-水萃取精馏萃取剂的选择及过程模拟和优化[J]. 现代化工, 2015, 35(8): 165-168.
- [11] 王桂云, 张述伟, 刘长厚. 双效精馏节能影响因素的研究[J]. 节能技术, 2007, 2(2): 148-151.
- [12] Li L, Tu Y, Sun L *et al.* Enhanced efficient extractive distillation by combining heat-integrated technology and intermediate heating[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(32): 8837-8847.
- [13] Luyben, William L. Control comparison of conventional extractive distillation with a new split-feed configuration[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2016, 107: 29-41.
- [14] 李鑫钢, 李学刚, 李燕, 等. 乙醇-水体系双效精馏过程模拟[J]. 化工进展, 2009, 28(2): 374-377.
- [15] 高建, 王克良, 李琳, 等. 萃取精馏分离乙醇/水过程中萃取剂的选择[J]. 化工技术与开发, 2018, 47(9): 40-41, 62.
- [16] Souza W L R, Silva C S, Meleiro L A C *et al.* Vapor-liquid equilibrium of the (water+ethanol+glycerol) system: Experimental and modelling data at normal pressure[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2013, 67: 106-111.
- [17] 付勇. 醋酸乙酯生产装置中精馏分离系统的模拟和优化[J]. 现代化工, 2015, 35(2): 161-165.
- [18] 沈冬平. 萃取精馏分离水-乙腈二元共沸物[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2017.
- [19] 梁燕. 加盐萃取-精馏耦合分离乙醇-甲苯恒沸物的研究[D]. 烟台: 烟台大学, 2017.
- [20] 王明, 赵兴科, 冯立品, 等. 乙二醇萃取精馏制取无水乙醇的模拟和优化[J]. 赤峰学院学报: 自然科学版, 2018, 34(12): 33-36. ■
- (上接第220页)
- [2] 徐宝财, 聂红艳, 屈志强. 脂肪酰氧乙基磺酸盐类表面活性剂的研究进展[J]. 现代化工, 2008, 28(2): 366-368.
- [3] Pfirrmann R W. Oxathiazine derivatives as antibacterial and anti-cancer agents: US 20150182534[P]. 2015-07-02.
- [4] Bai R, Zhang R, Qi H *et al.* Preparation of sodium sulfonates using by copper as catalyst[J]. International Journal of Biology & Biotechnology, 2014, 26(21): 7226-7228.
- [5] Longley K D. Preparation of isethionic acid: US 4499028[P]. 1985-02-12.
- [6] Saponov N S, Gavrovskaya L K, Krylova I B *et al.* Synthesis and antiarrhythmic activity of *n*-(1-methyl-2-phenylethyl) aminoethane-sulfonic acid isopropylamide hydrochloride[J]. Pharmaceutical Chemistry Journal, 2007, 41(11): 585-587.
- [7] 陈晓晖, 许锡恩, 陈宪, 等. H₂O₂ 在绿色化工生产中的应用进展[J]. 化工进展, 1999, 18(2): 30-32.
- [8] Wei D, Wang R, Jiang H *et al.* Synthesis characterization and thermal analysis of alkaline earth metal isethionates[J]. Research on Chemical Intermediates, 2015, 41(6): 3865-3872.
- [9] 佚名. 日本实现羟乙基磺酸的工业化生产[J]. 现代化工, 2004, 24(10): 69-69.
- [10] 张恭孝, 王者辉. 微反应器技术及其研究进展[J]. 现代化工, 2015, 35(2): 52-56.
- [11] 刘兆利, 张鹏飞. 微反应器在化学化工领域的应用[J]. 现代化工, 2016, 36(1): 10-17.
- [12] 卞贺, 张士国, 夏道宏. CH₃SH 与 H₂O₂ 气相反应机理的理论研究[J]. 化学学报, 2009, 67(18): 2053-2059.
- [13] Kazuhiko S, Mamoru H, Masao A. Oxidation of sulfides to sulfoxides and sulfones with 30% hydrogen peroxide under organic solvent and halogen-free conditions[J]. Tetrahedron, 2001, 57(13): 2469.
- [14] Kitamura H, Kobayashi H, Kushibe K *et al.* Process for the production of pure alkanesulfonic acids: US 0854136A1[P]. 1990-06-15.
- [15] 张俊杰, 蒋婷婷, 麦裕良, 等. Fe₂O₃/AC 催化剂上对甲基苯硫酚的水相催化氧化偶联[J]. 化工进展, 2019, 38(4): 1768-1774.
- [16] 王燕, 马航, 何俊杰, 等. 微反应器合成磷酸三丁酯工艺研究[J]. 现代化工, 2019, 39(7): 185-188.
- [17] 谷杰, 王名贤, 陈文鑫, 等. 微通道连续流反应器用于传统搅拌釜的工艺改造[J]. 现代化工, 2012, 32(3): 71-75. ■