

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B01J 10/02 (2006.01)  
C07C 303/06 (2006.01)  
C10G 17/08 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610028680.3

[43] 公开日 2008年1月9日

[11] 公开号 CN 101099927A

[22] 申请日 2006.7.6

[21] 申请号 200610028680.3

[71] 申请人 上海和黄白猫有限公司

地址 200231 上海市龙吴路 1800 号

[72] 发明人 周耀谦 肖林生 朱德康

[74] 专利代理机构 上海浦一知识产权代理有限公司  
代理人 李晓雯

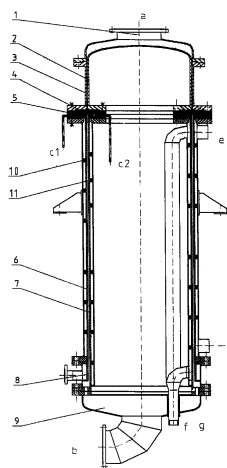
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 2 页

[54] 发明名称

双膜式三氧化硫磺化反应器

[57] 摘要

本发明涉及一种磺化反应装置，尤其是一种双膜式三氧化硫磺化反应器。本发明公开了一种双膜式三氧化硫磺化反应器，其主要技术特征是：反应器由顶盖 1、三氧化硫分布器内圈体 2、三氧化硫分布器外圈体 3、内膜有机物分布器 4、外膜有机物分布器 5、反应器外膜 6、反应器内膜 7、反应物循环分布器 8、出料体 9、外膜导流圈 10 和内膜导流圈 11 构成。反应器外膜 6 和反应器内膜 7 均为圆柱筒体，且这两部件垂直、同心安装；反应器头部有一定位结构；在反应器外膜 6 和反应器内膜 7 均设有水冷却夹套。本发明具有反应物分布均匀、反应时温度上升不剧烈、磺化反应温和且反应彻底的优点，避免了“过磺化”和磺化不彻底现象，提高了原料利用率和磺化产品的质量。



1. 一种双膜式三氧化硫磺化反应器，由顶盖 1、三氧化硫分布器内圈体 2、三氧化硫分布器外圈体 3、内膜有机物分布器 4、外膜有机物分布器 5、反应器外膜 6、反应器内膜 7、反应物循环分布器 8、出料体 9、外膜导流圈 10 和内膜导流圈 11 构成；三氧化硫分布器外圈体 3 套在三氧化硫分布器内圈体 2 的外层，两者开口均向下；反应器外膜 6 套在反应器内膜 7 的外层，两者的开口均向上；顶盖 1 在三氧化硫分布器外圈体 3 的顶部；外膜有机物分布器 5 同心地安装在三氧化硫分布器外圈体 3 的下端，内膜有机物分布器 4 同心地安装在三氧化硫分布器内圈体 2 的下端；反应器外膜 6 同心地安装在三氧化硫分布器外圈体 3 的下端，反应器内膜 7 同心地安装在三氧化硫分布器内圈体 2 的下端；反应物循环分布器 8 同心地安装在反应器外膜 6 和反应器内膜 7 的底部法兰上，出料体 9 同心地与反应物循环分布器 8 的底部法兰连接；其特征在于：

(1). 反应器内膜 7 和反应器外膜 6 均为圆柱筒体，且这两部件垂直、同轴安装；反应器内膜 7 和反应器外膜 6 之间形成圆环形通道，三氧化硫气体从圆环形通道的顶部进入，与圆柱形壁面顶部均匀流出的有机物反应；

(2) 外膜有机物分布器 5 和内膜有机物分布器 4 都采用两级串连的结构，其中第一级为初级分布，第二级为精密分布；

外膜有机物分布器 5 由定位环 12、外膜下环 13、O 形密封圈 14、螺钉 15 和外膜均布环 16 构成；外膜下环 13 和外膜均布环 16 都套在反应器外膜 6 的外表面，外膜下环 13 在下，外膜均布环 16 在上，外膜下环 13 和外膜均布环 16 之间用螺钉 15 连接，且两者之间垫上 O 形密封圈 14；定位环 12 套在外膜下环 13 和外膜均布环 16 所构成的部件外表面；定位环 12、外膜下环 13 和外膜均布环 16 这三者均和反应器外膜 6 同心安装；

内膜有机物分布器 4 由内膜均布环 17、内膜下环 18、O 形密封圈 19、定位环 20 和螺钉 21 构成；内膜下环 18 和内膜均布环 17 都套在反应器内膜 7 的外表面，内膜下环 18 在下，内膜均布环 17 在上，内膜下环 18 和内膜均布环 17 之间用螺钉 21 连接，且两者之间垫上 O 形密封圈 19；定位环 20 套在内膜下环 18 上方、内膜均布环 17 内侧和反应器内膜 7 外侧所构成的环形空间内；定位环 20、

内膜下环 18 和内膜均布环 17 三者均和反应器内膜 7 同心安装;

(3). 反应器头部有一定位结构, 在三氧化硫分布器内圈体 2 顶盖下沿和三氧化硫分布器外圈体 3 之间。

2. 如权利要求 1 所述的双膜式三氧化硫磺化反应器, 其特征在于: 磺化器内膜和磺化器外膜之间环形截面的宽度为 7.4~7.8 毫米, 反应器的高度 1800 毫米。

3. 如权利要求 1 所述的双膜式三氧化硫磺化反应器, 其特征在于: 在反应器内膜 7 和反应器外膜 6 中的冷却水夹套内均有螺旋形的导流圈; 在反应器外膜 6 的冷却水夹套内为螺旋形的外膜导流圈 10, 反应器内膜 7 的冷却水夹套内为螺旋形的内膜导流圈 11; 冷却水在通过夹套时沿导流圈呈螺旋形方式流动; 外膜冷却水从外膜冷却水进口(d)流入外膜导流圈 10, 经外膜冷却水出口(e)排出; 内膜冷却水从内膜冷却水进口(f)流入内膜导流圈 11, 经内膜冷却水出口(g)排出。

## 双膜式三氧化硫磺化反应器

### 技术领域

本发明涉及一种磺化反应装置，尤其是一种双膜式三氧化硫磺化反应器。

### 背景技术

表面活性剂是日化行业尤其是洗涤剂行业最重要的原料，三氧化硫磺化装置是目前唯一能大规模生产多种优质表面活性剂的精细化工装置，而其中的磺化反应器是磺化装置中涉及产品质量、原料消耗和能耗的最为关键的设备。

三氧化硫磺化是指三氧化硫与干燥空气的混合气体与有机物进行磺化（或硫酸化）的化学反应。这类反应速度非常快（极速反应），反应过程放出大量热，使反应物温度骤升。在磺化反应器内进行此类反应时，三氧化硫和有机物比例必须很好地控制，三氧化硫过量会造成过磺化现象，磺化产品色泽深、硫酸含量增加；三氧化硫不足使得磺化产品中未磺化物含量过多，降低了原料利用率，还影响产品质量，这些都是必须避免的。因此进入反应器的三氧化硫和有机物的宏观和微观摩尔比例控制要求都非常严格。

中国专利“液流喷射磺化反应器”（授权公告号：CN2780770Y，授权公告日：2006年5月17日）公开了一种以三氧化硫为处理剂对芳烃基础油中的芳烃和其它杂质磺化精制工艺中使用的液流喷射磺化反应器，该反应器在全封闭状态下利用液流喷射与三氧化硫气体接触完成磺化反应。此法虽然能降低三氧化硫消耗量，但由于反应物分布控制措施和温度控制措施都比较简单，因此磺化反应时反应条件很难保持稳定，磺化产物的质量波动很大。

### 发明目的

本发明的目的在于提供一种新型的使反应器内膜和外膜在磺化反应中产生的大量热量能更多地带出、冷却更均匀、反应器内气体和反应物始终沿各流动截面均匀分布、提高微观摩尔比的准确性、从而提高产品质量的双膜式三氧化硫磺化磺化反应器。

## 本发明内容

目前的磺化反应器存在着反应物分布不均匀、反应温度上升剧烈等不足，易导致“过磺化”现象或未磺化物含量过多，降低了原料利用率，且影响产品质量。本发明提供的技术方案是：设计一种双膜式三氧化硫磺化反应器，该反应器由顶盖 1、三氧化硫分布器内圈体 2、三氧化硫分布器外圈体 3、内膜有机物分布器 4、外膜有机物分布器 5、反应器外膜 6、反应器内膜 7、反应物循环分布器 8、出料体 9、外膜导流圈 10 和内膜导流圈 11 构成，三氧化硫分布器外圈体 3 套在三氧化硫分布器内圈体 2 的外层，分布器外圈体 3 和分布器内圈体 2 开口均向下；反应器外膜 6 套在反应器内膜 7 的外层，外膜 6 和内膜 7 的开口均向上。顶盖 1 在三氧化硫分布器外圈体 3 的顶部。外膜有机物分布器 5 同心地安装在三氧化硫分布器外圈体 3 的下端，内膜有机物分布器 4 同心地安装在三氧化硫分布器内圈体 2 的下端；反应器外膜 6 同心地安装在三氧化硫分布器外圈体 3 的下端，反应器内膜 7 同心地安装在三氧化硫分布器内圈体 2 的下端。反应物循环分布器 8 同心地安装在反应器外膜 6 和反应器内膜 7 的底部法兰上，出料体 9 同心地与反应物循环分布器 8 的底部法兰连接。反应器头部有一同心定位结构。反应器内膜 7 和反应器外膜 6 之间的环形截面宽度为 7.4~7.8 毫米，反应器高度约 1800 毫米。在反应器内膜 7 和反应器外膜 6 中的冷却水夹套内均有螺旋形的导流圈。在反应器外膜 6 的冷却水夹套内为螺旋形的外膜导流圈 10，反应器内膜 7 的冷却水夹套内为螺旋形的内膜导流圈 11。

在反应器内部，有反应器内膜 7 和反应器外膜 6 两个主要部件。反应器内膜 7 的外壁和反应器外膜 6 的内壁均为圆柱形，其是有机物自上而下流经的反应壁面，该两部件垂直、同轴安装。三氧化硫气体从内膜 7 和外膜 6 形成的园环形通道的顶部进入，与圆柱形壁面顶部均匀流出的有机物进行磺化（或硫酸化）反应。

有机物在内膜 7 顶部和外膜 7 顶部必须保证有高度均匀性，本发明的内膜有机物分布器 4 和外膜有机物分布器 5 都采用了串连两级分布结构，其中第一级分布为初级分布，第二级分布为精密分布。

外膜有机物分布器 5 由定位环 12、外膜下环 13、O 形密封圈 14、螺钉 15 和外膜均布环 16 构成。外膜下环 13 和外膜均布环 16 都套在反应器外膜 6 的外表面，外膜下环 13 在下，外膜均布环 16 在上，外膜下环 13 和外膜均布环 16 之

间用螺钉 15 连接，且两者之间垫有 O 形密封圈 14。定位环 12 套在外膜下环 13 和外膜均布环 16 所构成的部件外表面。定位环 12、外膜下环 13 和外膜均布环 16 这三者均和反应器外膜 6 同心安装。有机物从外膜下环 13 外圈均布的有机物进料口进入外膜有机物分布器 5，流入由外膜下环 13 和外膜均布环 16 形成的圆环形腔体内。从此处开始，经过等角度密集布局的辐射形均布槽，完成第一级沿圆周的均匀分布。有机物继续向内环方向流动，流经由外膜下环 13 和外膜均布环 16 形成的圆环形平波分布间隙，完成第二级沿圆周的均匀分布。最后有机物沿外膜有机物分布器 5 内环的顶部非常均匀地流下，再流入反应器外膜 6 顶部反应区域。

内膜有机物分布器 4 由内膜均布环 17、内膜下环 18、O 形密封圈 19、定位环 20 和螺钉 21 构成。内膜下环 18 和内膜均布环 17 都套在反应器内膜 7 的外表面，内膜下环 18 在下，内膜均布环 17 在上，内膜下环 18 和内膜均布环 17 之间用螺钉 21 连接，且两者之间垫上 O 形密封圈 19。定位环 20 套在内膜下环 18 上方、内膜均布环 17 内侧和反应器内膜 7 外侧所构成的环形空间内。定位环 20、内膜下环 18 和内膜均布环 17 三者均和反应器内膜 7 同心安装。有机物从内膜下环 18 外圈均布的有机物进料口进入内膜有机物分布器 4，流入由内膜下环 18 和内膜均布环 17 形成的圆环形腔体内。从此处开始，经过等角度密集布局的辐射形均布槽，完成第一级沿圆周的均匀分布。有机物继续向内环方向流动，流经由内膜下环 18 和内膜均布环 17 形成的圆环形平波分布间隙，完成第二级沿圆周的均匀分布。最后有机物沿内膜有机物分布器 4 内环的顶部非常均匀地流下，再流入反应器内膜 7 顶部反应区域。

通过这样两级分布结构，大大提高了有机物分布器的均布性能。经“有机物分布效果测试台”的严格测定，对于沿圆周各点的最大流量和最小流量与平均流量的误差，以前采用的多孔式单级分布器的误差只能控制在 $\pm 18\%$ 范围内，而本发明能控制在 $\pm 1.6\%$ 范围之内，分布效果非常好。

内膜和外膜两大部件（包括各自顶部的密封罩）装配后形成的贯穿反应器上下的圆环形通道。本发明在反应器头部增设定位结构，不但能确保内、外膜在安装完毕后自下而上完全同心，而且不影响三氧化硫气体的正常流动和均匀分布，能确保反应器各部件准确安装，内膜和外膜之间的同心度不需调试就可达到最佳

状况。

磺化反应是极速反应，控制反应速度必须控制三氧化硫向有机物膜的扩散速度。本发明通过理论计算和长期实践的数据分析，确定了内外膜之间环形截面的最佳宽度为 7.4~7.8 毫米，此数据决定了三氧化硫的扩散距离，并根据这一宽度数据，计算反应物流经的距离，也即反应器有效高度，为 1800 毫米。更换新反应器后，在产量和三氧化硫气浓相同的前提下，气体进口压力降到 40~45Kpa，反应器的气相阻力降低了 25Kpa 左右，从而降低了电力消耗。

磺化反应时大量放热，反应物温度升高会使产品颜色变深，还会产生不必要的副反应。为有效抑制温升，在内膜、外膜反应部件中安排了水冷却夹套，采取强化传热的措施，控制反应物的温升。本发明在内膜和外膜的水冷却夹套中，采用了螺旋形水流导向结构，并设计了一套有效的加工方法，以确保水流沿导向结构呈螺旋形高速流动而不会短路。在反应器外膜 6 的冷却水夹套中设计了螺旋形的外膜导流圈 10，在反应器内膜 7 的冷却水夹套中设计了螺旋形的内膜导流圈 11，使冷却水在通过夹套时沿导流圈呈螺旋形方式流动。外膜冷却水从外膜冷却水进口 d 流入外膜导流圈 10，经外膜冷却水出口 e 排出；类似的，内膜冷却水从内膜冷却水进口 f 流入内膜导流圈 11，经内膜冷却水出口 g 排出。这样，在冷却水流量相同的前提下，大大提高了冷却水的流速，提高传热效果。更重要的是水流分布均匀，沿反应圆环形截面区域各点的冷却效果也均匀，这对确保反应器内微观摩尔比均衡起到十分重要的作用。新设计的结构使内膜和外膜在磺化反应中产生的大量热量能更多地带出，更重要的是冷却更均匀，沿反应面各圆周的反应物温度和膜的厚度也均匀，保证反应器内气体和反应物始终沿各流动截面均匀分布，提高微观摩尔比的准确性，从而提高产品质量。

### **附图说明**

图 1 是双膜式磺化反应器结构图。

图 2 是定位机构局部放大的纵向剖视图。

图 3 是定位机构局部放大的横向剖视图。

图 4 是外膜有机物分布器结构图。

图 5 是内膜有机物分布器结构图。

## 具体实施方式

双膜式三氧化硫磺化反应器由顶盖 1、SO<sub>3</sub> 分布器内圈体 2、SO<sub>3</sub> 分布器外圈体 3、内膜有机物分布器 4、外膜有机物分布器 5、反应器外膜 6、反应器内膜 7、反应物循环分布器 8 和出料体 9 构成。外膜有机物分布器 5 和内膜有机物分布器 4 分别同心地安装在 SO<sub>3</sub> 分布器外圈体 3 和 SO<sub>3</sub> 分布器内圈体 2 的下端，反应器外膜 6 和反应器内膜 7 分别同心地安装在 SO<sub>3</sub> 分布器内圈体 2 和 SO<sub>3</sub> 分布器外圈体 3 的下端，反应物循环分布器 8 同心地安装在“反应器外膜 6 和反应器内膜 7 的底部法兰上，出料体 9 同心地与反应物循环分布器 8 的底部法兰连接。

三氧化硫气体由顶盖 1 上的 SO<sub>3</sub> 气体进口 a 进入反应器，沿 SO<sub>3</sub> 分布器外圈体 3 和 SO<sub>3</sub> 分布器内圈体 2 组成的圆环形通道均匀流下。参加磺化反应的有机物通过有机物进口 c1 和 c2 分别进入外膜有机物分布器 5 和内膜有机物分布器 4，经分布器两级均布后，有机物分别从外膜有机物分布器 5 的内壁和内膜有机物分布器 4 的外壁均匀地流下。在此处，有机物与沿 SO<sub>3</sub> 分布器内圈体 2、和 SO<sub>3</sub> 分布器外圈体 3 之间的圆环形通道均匀流下的 SO<sub>3</sub> 气体开始进行磺化反应，此段流程很短。之后，从外膜有机物分布器 5 内壁流下的有机物继续沿反应器外膜 6 的内壁流下；同样，从内膜有机物分布器 4 外壁流下的有机物继续沿反应器内膜 7 的外壁流下；而 SO<sub>3</sub> 气体则沿反应器外膜 6 和反应器内膜 7 间形成的圆环形通道继续均匀流下；磺化反应就在这个区域内进行。反应的最终产物由出料体下部的反应物、尾气出口 b 放出。

SO<sub>3</sub> 气体由顶盖 1 进入反应器后，一直沿分别由 SO<sub>3</sub> 分布器内圈体 2、SO<sub>3</sub> 分布器外圈体 3、内膜有机物分布器 4、外膜有机物分布器 5、反应器外膜 6 和反应器内膜 7 部件组成的圆环形通道内流动。如果各组部件不能保证其安装时的高精确同心度，则圆环形通道截面宽度不均匀，致使 SO<sub>3</sub> 气体沿圆环形截面各点流下的流量不均匀，这样就无法保证在反应器中有机物与 SO<sub>3</sub> 气体的微观摩尔比均匀，最终影响产品质量。为确保高精确同心度，在 SO<sub>3</sub> 分布器内圈体 2 的外壁上端设计一段突出圆环，其外径与 SO<sub>3</sub> 分布器外圈体 3 的内径设计成精密配合尺寸，其间隙控制在 0.02~0.05mm 之间。设计了这样的同心度定位结构，在反应器装配时很好地保证了自上而下整个圆环形通道的高精确同心度。为确保 SO<sub>3</sub> 气体均匀流下，在 SO<sub>3</sub> 分布器内圈体 2 外壁上端突出的圆环部分设计成锯



齿形，均布的凹槽可确保 SO<sub>3</sub> 气体畅通、均匀地通过。

反应器外膜 6 和反应器内膜 7 是进行磺化反应的区域。因磺化反应属强放热反应，如果不及时将反应热量尽可能多地带出，反应物温升过高，就会产生许多不必要的副反应，造成产品颜色深，质量严重受影响。为在有限的传热面积内带出更多的热量，本设计采取了强化传热的措施：

在反应器外膜 6 的冷却水夹套中设计了螺旋形的外膜导流圈 10，在反应器内膜 7 的冷却水夹套中设计了螺旋形的内膜导流圈 11，使冷却水在通过夹套时沿导流圈呈螺旋形方式流动。外膜冷却水从外膜冷却水进口 d 流入外膜导流圈 10，经外膜冷却水出口 e 排出；类似的，内膜冷却水从内膜冷却水进口 f 流入内膜导流圈 11，经内膜冷却水出口 g 排出。这样，在冷却水流量相同的前提下，大大提高了冷却水的流速，提高传热效果。更重要的是水流分布均匀，沿反应圆环形截面区域各点的冷却效果也均匀，这对确保反应器内微观摩尔比均衡起到十分重要的作用。

外膜有机物分布器 5 由定位环 12、外膜下环 13、O 形密封圈 14、螺钉 15 和外膜均布环 16 构成。外膜下环 13 和外膜均布环 16 都套在反应器外膜 6 的外表面，外膜下环 13 在下，外膜均布环 16 在上，外膜下环 13 和外膜均布环 16 之间用螺钉 15 连接，且两者之间垫上 O 形密封圈 14。定位环 12 套在外膜下环 13 和外膜均布环 16 所构成的部件外表面。定位环 12、外膜下环 13 和外膜均布环 16 这三者均和反应器外膜 6 同心安装。

有机物从外膜下环 13 外圈均布的有机物进料口进入外膜有机物分布器 5，流入由外膜下环 13 和外膜均布环 16 形成的圆环形腔体内。从此处开始，经过等角度密集布局的辐射形均布槽，完成第一级沿圆周的均匀分布。有机物继续向内环方向流动，流经由外膜下环 13 和外膜均布环 16 形成的圆环形平波分布间隙，完成第二级沿圆周的均匀分布。最后有机物沿外膜有机物分布器 5 内环的顶部非常均匀地流下，再流入反应器外膜 6 顶部反应区域。

内膜有机物分布器 4 由内膜均布环 17、内膜下环 18、O 形密封圈 19、定位环 20 和螺钉 21 构成。内膜下环 18 和内膜均布环 17 都套在反应器内膜 7 的外表面，内膜下环 18 在下，内膜均布环 17 在上，内膜下环 18 和内膜均布环 17 之间用螺钉 21 连接，且两者之间垫上 O 形密封圈 19。定位环 20 套在内膜下环 18 上

方、内膜均布环 17 内侧和反应器内膜 7 外侧所构成的环形空间内。定位环 20、内膜下环 18 和内膜均布环 17 三者均和反应器内膜 7 同心安装。

有机物从内膜下环 18 外圈均布的有机物进料口进入内膜有机物分布器 4，流入由内膜下环 18 和内膜均布环 17 形成的圆环形腔体内。从此处开始，经过等角度密集布局的辐射形均布槽，完成第一级沿圆周的均匀分布。有机物继续向内环方向流动，流经由内膜下环 18 和内膜均布环 17 形成的圆环形平波分布间隙，完成第二级沿圆周的均匀分布。最后有机物沿内膜有机物分布器 4 内环的顶部非常均匀地流下，再流入反应器内膜 7 顶部反应区域。

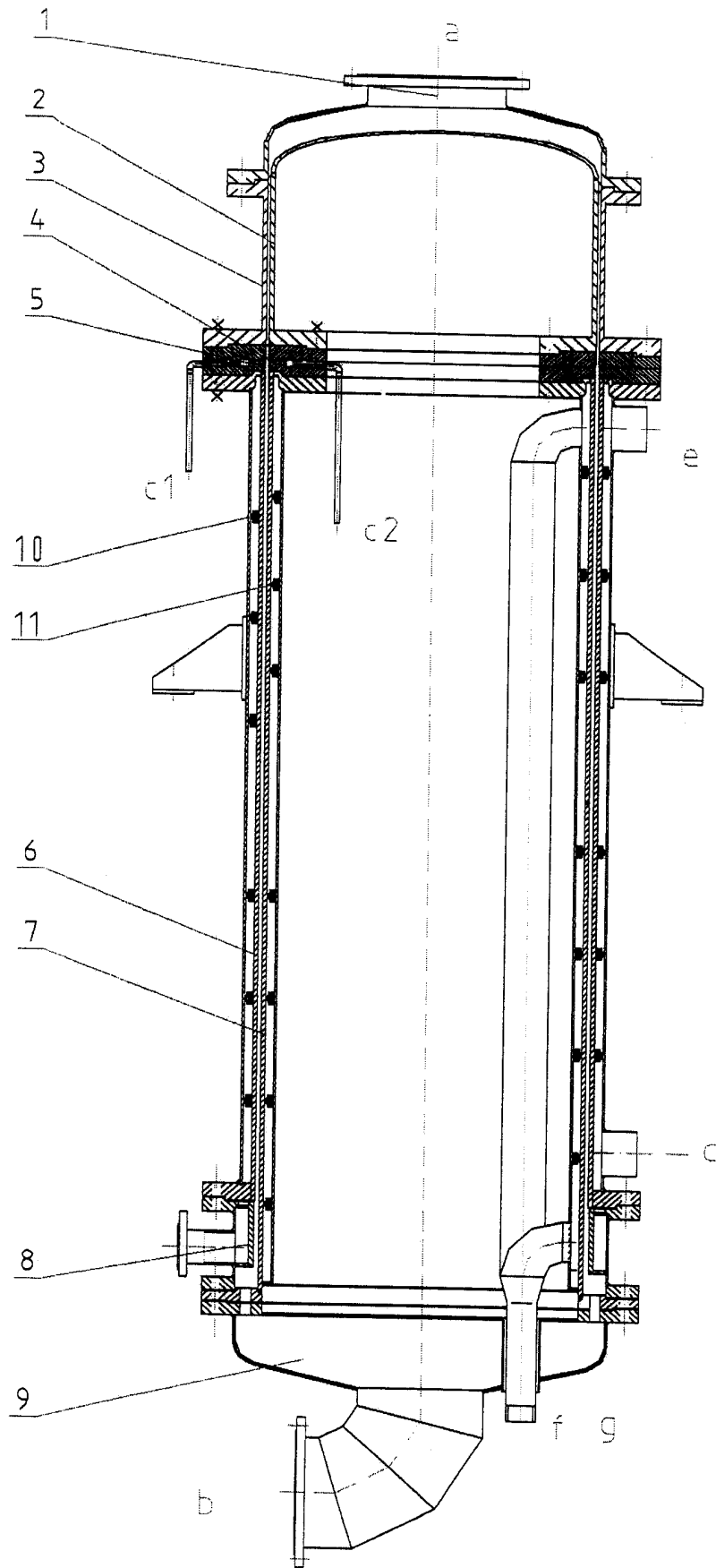


图1

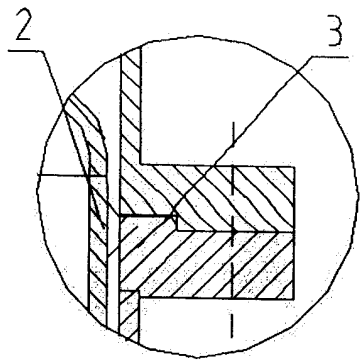


图 2

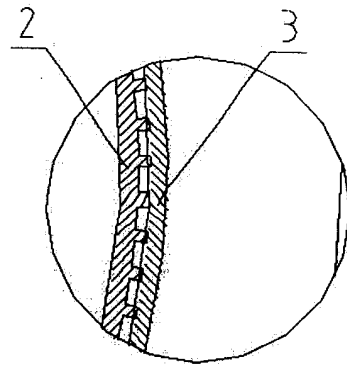


图 3

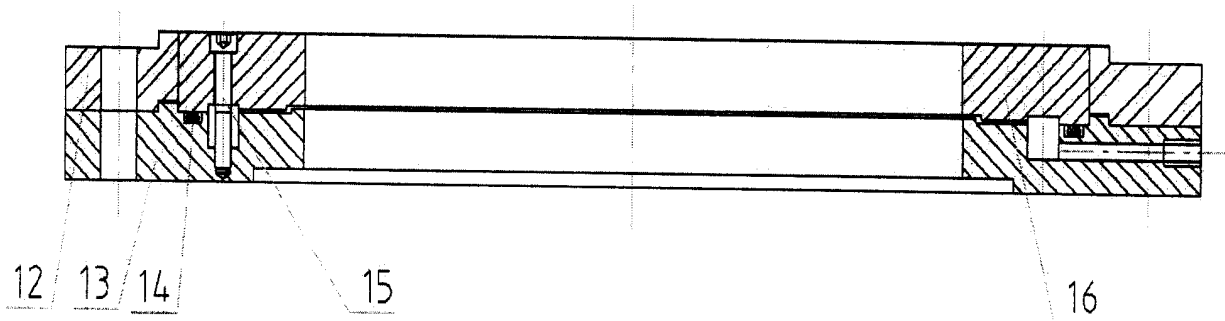


图 4

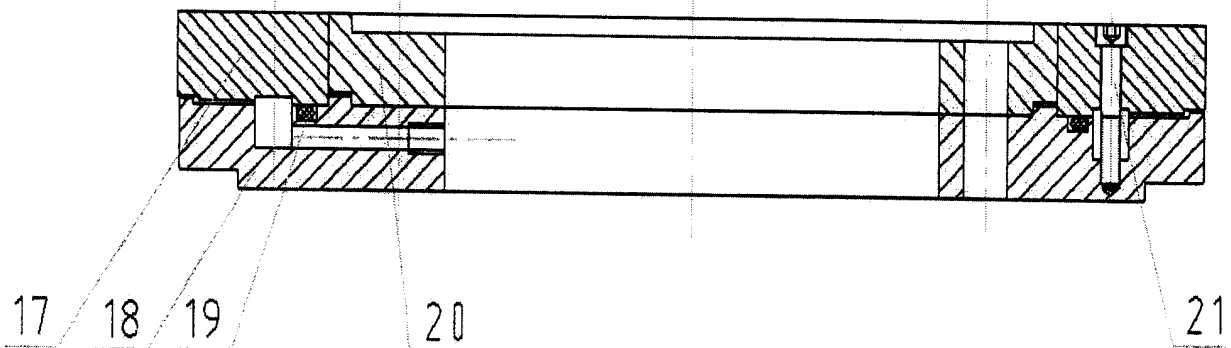


图 5