

磺化反应器研究进展

姜秀平, 刘有智, 李 裕, 袁志国, 宋相丹

(中北大学超重力化工工程技术研究中心, 山西 太原 030051)

摘要:磺化反应器是磺化反应的核心之一,磺化反应器的结构特点、传热、传质性能等直接影响到磺化产品的质量和选择性。本文介绍了磺化反应器的发展历程及现状,对各种磺化反应器的性能及特点分别进行了阐述,讨论了现有磺化反应器的优点以及局限性,并指出今后磺化反应器的改进及开发研究方向。

关键词:磺化反应器;移热方式;进展

中图分类号:TQ423.11

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2009)09-0033-04

Advances in research of sulfonation reactor

JIANG Xiu-ping, LIU You-zhi, LI Yu, YUAN Zhi-guo, SONG Xiang-dan

(Research Center of Shanxi Province for High Gravity Chemical Engineering and Technology,
North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Sulfonation reactor is one of crucial equipment for sulfonation, the quality and selectivity of products are mostly affected by the structural characteristic, heat transfer and mass transfer characteristics of the sulfonation reactor. The progress and status about sulfonation reactor are introduced in this paper, the capability and characteristic of all kinds of sulfonation reactors are described in detail. The advantages and shortcomings of the present sulfonation reactor are discussed, and the direction of betterment and development of sulfonation reactors are also pointed out.

Key words: sulfonation reactor; heat change; progress

磺化反应是合成多种有机化学品的重要反应类型,在精细化工合成方面占有极其重要的地位。磺化产品种类繁多,且与人民生活 and 国民经济发展密切相关,在医药、农药、染料、塑料、涂料、洗涤剂、石油及选矿等行业广泛应用^[1-2]。磺化反应的核心设备是磺化反应器。现有的各种磺化反应器由于其结构特点使其在应用中存在不同的局限性,致使磺化产品不同程度上存在产率低、产品纯度低、产品选择性低、产物难分离、污染环境、腐蚀设备等缺点,所以许多研究人员都在致力于磺化反应器的开发研究,力求开发出高产率、高纯度、低成本和低污染的新型磺化反应器。

1 磺化反应器的类型

磺化反应器的研究经历了间歇釜式反应器、罐组式反应器、泵式反应器、膜式反应器和喷射式反应器的历程。近年来,降膜式反应器和喷射环流反应器成为国内外磺化反应器研究的主流,根据已

有磺化反应器的结构特点以及磺化产品的特殊要求对磺化反应器进行改进成为科技工作者研究的热点,并且在此基础上探索开发高效节能环保的新型磺化反应器成为科技工作者追求的目标。我国磺化工艺及装备的发展也经历了从国外成套引进、消化吸收创新、自主研发国产化以及出口的过程,磺化工艺和设备得到了较大进步。

1.1 间歇釜式磺化反应器

间歇釜式磺化反应器是使用最早的一类磺化反应器,可用发烟硫酸等进行磺化反应。有机物料先加入反应釜中,然后将一定量的磺化剂(如发烟硫酸等)加入釜内,并剧烈搅拌混合,釜体的夹套和内置盘管通冷却水除热,必要时部分物料还可以通过循环泵输出釜体外经由换热器进一步除去多余的热量。该类反应器结构简单,设备投资少,但反应效率低,产品质量较差,曾用于大规模生产十二烷基苯磺酸钠(LAS),现已基本被淘汰。

收稿日期:2009-05-08

作者简介:姜秀平(1971-),女,博士生,jiangxiupingzhbuty@163.com;刘有智(1958-),男,博士,教授,博士生导师,从事化学工程与工艺领域的研究。

1.2 罐组式反应器

罐组式 SO_3 磺化工艺是由意大利 Ballestra 公司首先研制成功的,主要用于液相反应。该工艺由多个磺化反应罐以阶梯形式串联排列而成,各罐之间有一定的位差,每个反应罐都配有强烈的搅拌器。反应器的大小和反应罐的数目根据生产能力确定,串联的反应罐数目越多则物料返混越少,物料在每个反应罐中停留的时间短则副反应较少,但是所串联的反应罐数目太多会给操作带来不便,所以一般取 3~5 个反应罐^[3]。罐组式反应器效率比较低,体积大,物料停留时间长,原料返混现象严重,易使副反应产物增多,产品质量差,不适于热敏性物质的磺化。现大部分已被膜式磺化装置所代替。

1.3 泵式磺化反应器

泵式磺化反应器^[4],又称主浴式磺化反应器,常用于以发烟硫酸作磺化剂的磺化反应。反应流程主要由反应泵(硅铸铁泵、玻璃泵或不锈钢泵)、冷凝器(不锈钢或石墨冷凝器)、老化器和循环管路组成。有机物料和发烟硫酸从高位槽分别流经流量计,按一定比例和循环物料一起进入磺化反应泵内,在泵内使 2 种物料充分混合,基本上完成反应,反应物大部分经冷却器循环回流,部分物料经盘管老化后进一步完成磺化反应,最后成为产品。泵式磺化反应容易产生大量废酸,产物中硫酸含量高,不适于配制液体洗涤剂。但其传质性能较好,反应物料转化率较高,物料在反应器内的停留时间较短,副反应较少,反应器体积小,设备投资低,操作简便,容易控制。此类反应器至今仍在使用,但由于其处理量小,工业上用的并不多。

1.4 膜式磺化反应器

膜式磺化反应器是典型的气相 SO_3 反应器,为目前国内外应用最为广泛的磺化反应器,主要用于 LAS、脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠(AES)、 α -烯基磺酸钠(AOS)、 α -磺基脂肪酸甲酯钠盐(MES)等表面活性剂的工业化生产,膜式反应器根据设计原理及结构可分为降膜式反应器、升膜式反应器、双膜式反应器以及多管膜式反应器。

目前,国外以 SO_3 磺化为主的几种具有代表性的膜式磺化反应器主要有意大利 Ballestra、Mazzoni 公司和美国 Chemithon 公司的多管膜式磺化装置,其中尤以意大利 Ballestra 公司多管膜式磺化装置占主导。国际上,双膜式磺化反应器开发较早、影响较大的是美国 Chemithon 公司的双膜式磺化反应器^[5],意大利 Mazzoni 公司的带保护风的多管膜式磺化装置

也很具有代表性。我国的磺化装置小部分为引进意大利 Ballestra 公司的多管膜式装置及美国 Chemithon 公司的双膜式磺化装置,然后进行消化吸收,大部分为国产装置。

1.4.1 降膜式磺化反应器^[5]

降膜式磺化是将被磺化的物料用分布器均匀分布于直管壁四周,物料呈膜状自上而下流动,喷入的 SO_3 气体混合物与物料在液膜上相遇发生反应,自上而下 SO_3 浓度越来越低,物料黏度越来越大,磺化率逐步提高,到反应管下端出口,反应基本完成。 SO_3 -空气的混合气体通过磺化器的速度在 10~40 m/s,液体物料停留时间仅几秒钟,几乎不存在物料返混现象,过磺化及其他副反应都比罐组式反应器更少。膜式反应器磺化反应总速度取决于 SO_3 向液膜表面的扩散速度,因此气流速度、气液分配均匀程度、扩散距离、传热速率都对反应有重要影响。美国 Chemithon 公司的磺化反应器是降膜式 SO_3 反应器,它由 2 个带冷却水夹套的圆柱筒型组成,它们之间形成很窄的环隙, SO_3 气体和有机物的混合物由此通过,一层有机物料的薄膜沿两筒体的表面与 SO_3 气体一起并流而下,气体和液体薄膜之间的反应在此进行。反应的温度受进口有机物料和气体的温度、夹套冷却水温度和反应器底部的循环反应的产品急冷控制。

除传统的膜式反应器之外,随着膜式磺化反应器的进一步改进和创新,出现了反应面为波浪状的膜式磺化反应器(CWFFR),此类反应器的反应面不再为光洁的镜面,而是设计成波浪形光滑面。Ahmed 等^[6]以气体 SO_3 为磺化剂磺化烷基苯,对该类反应器与传统的降膜式磺化反应器进行了对比,结果表明此类降膜式磺化反应器所得产品的质量高于普通降膜式磺化反应器。

到目前为止,降膜式气体 SO_3 磺化反应器的使用仍然最为普遍。国内 140 余套 SO_3 磺化装置不论是引进的还是国产的,均采用降膜式磺化反应器^[7]。

1.4.2 双膜式磺化反应器

双膜式磺化反应器的形式很多,如美国 Allied 化学公司开发的双膜磺化反应器是由 2 个同心的不锈钢圆管组成,内外都有冷却水冷却,反应器的有效高度为 6 m,可分为头部、反应区和尾部分离器 3 部分。在反应器头部,被磺化的液体物料经环形分布器的通道和缝隙均匀分配,并沿内、外反应管壁顺流而下形成均匀的内膜和外膜, SO_3 -空气混合气通过气室的环隙进入反应区;反应区是指 2 个同心圆管

之间的环形区,在反应区,SO₃与液膜接触并反应,上半段反应集中,转化率可达90%,液膜温度常超过100℃,温度达峰值后随液膜下降而下降,反应热由内、外夹套冷却水带走,至出口处液膜温度仅40℃。反应器对内外管同心度和椭圆度要求甚高,反应面光洁度要求接近镜面。最后,在内装螺旋型导向板分离器的尾部分离器内,将尾气和磺化产品分离,由不同出口排出^[3]。

1.4.3 具有保护风的双膜磺化反应器

由于SO₃磺化是强放热快速反应,在反应器的起始部分即反应器头部,反应剧烈集中,容易发生磺化而发生结焦现象,为了使反应器起始阶段的反应稍加缓和,日本狮子油脂公司(Lion Oil Company)开发出具有保护风的双膜磺化反应器,又称TO反应器,并于20世纪70年代开始工业化。其主要特点是采用保护风(二次风)技术,在液膜和SO₃气体之间引入干燥空气,SO₃分子要经过保护风逐渐扩散到液膜表面才发生反应,从而将磺化速率减慢,消除了温度高峰,整个反应段温度分布平稳,接近等温过程。TO反应器中气流速度增加将液膜拉薄,液体物料停留时间缩短,反应器膜隙较窄,SO₃易反应完全,但膜隙小阻力大^[3]。

在移热方面,由于TO反应器高度低(仅2 m),冷却面积相对较小,所以需配备大循环激冷装置,在反应器底部用大量的冷磺酸进行直接冷却,并吸收尾气使磺化转化率进一步提高,由此液膜上磺化转化率可控制低于97%,避免过磺化等副反应,产品质量超过其他膜式磺化器,所以很受洗涤行业的欢迎。

1.4.4 多管膜式磺化反应器

多管膜式磺化反应器是由意大利Mazzoni公司和Ballestra公司各自开发成功的,其基本原理与双膜式反应器相同,只是反应器由多根管组成。但是与早先开发的罐组式、双膜式等磺化反应器相比,多管膜式反应器无论是磺化/硫酸化的有机物种类,还是反应器本身放大设计,以及整个生产装置的可操作性、稳定性和产品质量控制方面,都有其无法比拟的优越之处^[8]。

目前我国引进或国产化的磺化装置中,多管膜式磺化反应器占大多数,且多为Ballestra、Chemithon公司和Mazzoni公司多管膜式磺化反应器,其中尤以Ballestra公司多管膜式磺化反应器占主导。多管膜式磺化反应器的生产能力也逐渐提高,反应器的管束也逐步增加。

膜式磺化反应器的优点是传质较好,停留时间

短,操作强度大。但是操作弹性小,不适合经常开车,并且结构复杂,设备加工制造精度及安装精度要求较高,投资费用大^[9]。另外,膜式磺化反应器换热面积有限,所以主要用于烷基苯等放热量不太大的有机物的磺化,不适合某些特殊物质尤其是热敏性物质的磺化。

1.5 喷射磺化反应器

喷射反应器是一大类反应器的总称,其主体部分一般由1个反应釜和1个射流喷嘴组成,根据需要还可加入其他附件,如换热器、循环泵等。根据射流喷嘴在反应器内的不同位置上,可分为上喷式、下喷式及水平式喷射反应器;根据反应工艺过程的不同,可分为一次喷射反应式以及利用循环泵将物料多次循环的所谓喷射环路反应器(有时简称为环路、环流或回路反应器)。反应器喷嘴的类型也有很多种,如文丘里喷嘴、环状喷嘴、槽状喷嘴、单孔喷嘴、多孔喷嘴、单级喷嘴及多级喷嘴等^[10]。此外,喷嘴的进气方式也分多种,若气相由其他相卷吸引入,即构成引射式喷嘴;而如果气相是由泵打入,则为喷射式喷嘴。

喷射反应器可用于多种反应类型,如加氢反应、烷氧基化、胺化、氯化/次氯化、氧化、磺化/硫酸化、生物发酵等。目前把喷射反应器用于磺化反应的有美国Chemithon公司的冲击喷射式磺化反应器、天津大学研究的用于磺化甲苯的喷射环路反应器以及中国日用化学研究所开发的新型喷射环流反应器。

Chemithon公司研制的冲击喷射式反应器是通过文丘里喷嘴将高速进料的有机物雾化,形成巨大的表面积,并与引入的SO₃/空气混合物在喷嘴喉管部进行瞬间剧烈的磺化反应,反应物被低温循环物料急冷降温,避免体系温度过高影响产品色泽。据专利^[11]报道,此装置可用于十二烷基苯、醇醚及 α -烯烃等多种原料的磺化/硫酸化。

国内对喷射反应器研究较多并应用于磺化反应的机构为天津大学^[12-16]。天津大学石油化工技术开发中心的研究人员采用降膜反应器和喷射反应器对气相三氧化硫磺化甲苯的反应做了对比实验,研究表明,用降膜反应器生产的甲苯磺酸质量较差,而喷射反应器采用强制外循环换热器,有效地解决了除热降温的问题,因而产品质量较好。

中国日用化学研究院^[17-18]开发出一种新型的喷射磺化反应器,并用该反应器分别对脂肪酸甲酯、烷基苯、重烷基苯、脂肪醇、脂肪醇聚氧乙烯醚和 α -烯烃等原料进行了SO₃气相磺化反应,研究了反应

器主要结构参数对产品质量的影响,并与膜式反应器做了对比。结果表明,喷射式磺化反应器适用于脂肪酸甲酯、烷基苯、重烷基苯的磺化,目前不适用于 α -烯烃、脂肪醇和脂肪醇聚氧乙烯醚的磺化/硫酸化反应,需要改善传质效率。

2 磺化反应器中的移热方式

由于磺化反应是放热反应,反应过程中会产生大量热量,尤其是以 SO_3 为磺化剂时,反应更为剧烈,放热量更大,特别是对于诸如甲苯等热敏性物质的磺化,瞬间放出大量的热量,对反应产生不利影响,所以所有磺化反应器的设计都要考虑移热问题。现有的磺化反应器采用的移热方式主要有以下几种:①内置盘管冷却,外加夹套冷却,如罐组式反应器;②内、外夹套冷却,如 Allied 双膜式磺化反应器;③夹套冷却水冷却加循环急冷装置,如美国 Chemithon 公司的双降膜式磺化反应器;④配备大循环急冷装置,在反应器底部用大量的冷磺酸进行直接冷却,如具有保护风的双膜磺化反应器;⑤低温循环物料急冷降温,如喷射环流反应器。具体采用何种换热方式要根据磺化工艺的要求来确定。但是,随着磺化技术及磺化工艺的发展,以上几种传统的移热方式逐渐显示出其局限性,移热效率不能完全满足目前磺化工艺发展的需要,从而影响磺化产品的质量和选择性。所以针对不同的磺化反应器开发研究效率高的移热方式,以满足不同磺化产物的工艺要求,也是目前磺化反应器需要解决的问题。

3 结语

综上所述,现有磺化反应器仍然存在一定的局限性。归纳起来主要有以下几点:

(1)膜式反应器虽然在国内外发展时间最长,工艺也最为成熟,并且早已工业化,但是随着精细化工的发展,尤其是一些磺化产品在医药、农药等领域的应用开发,对磺化产物的品种和质量提出了更高的要求,膜式反应器的一些缺陷也逐渐显露出来,如降膜式反应器流体流动是依靠重力作用流动,在单程转化率较高的情况下,反应物液相黏度急剧增大,层流底层变厚,对流传热系数急剧降低,极易形成局部过热导致过磺化和焦化的发生,造成副产物增加,从而不能满足产品的使用要求;

(2)喷射环流反应器的开发研究目前在国内外处于逐渐升温的状态,但是由于发展时间较短,对其

研究还不透彻,仍有许多需要改进的地方,如冷却面积小,主要是依靠溶剂外部移热,单程转化率不宜过高;为提高原料利用率,需要反应物多次循环,造成反应物和新鲜原料气反复接触,返混程度大,极易形成连串反应的副产物,所以其工业化应用受到限制。

总之,由于磺化反应是放热量大、伴有平行反应和连串反应同时发生的快反应,所以优良的磺化反应器应具备良好的传热和传质性能,能够快速移热、停留时间短、返混程度小、并能够促使反应物快速流动。所以,根据不同磺化工艺的特点,对现有的磺化反应器进行改进或开发新型的磺化反应器仍然是科技工作者努力的方向。

参考文献

- [1] 蒋嵩,张淑芬,杨锦宗.磺化反应新进展(一)[J].精细与专用化学品,2003(11):16-19.
- [2] 蒋嵩,张淑芬,杨锦宗.磺化反应新进展(二)[J].精细与专用化学品,2003(12):18-20.
- [3] 高希青.三氧化硫磺化技术[J].日用化学工业,1985(4):40-44.
- [4] 孙明和,冷晓力.我国三氧化硫磺化及硫酸化产品的现状及发展方向[J].日用化学品科学,1999(4):2-5.
- [5] 周晴中.磺化反应和技术[J].精细化工,1995,12(3):59-63.
- [6] Ahmed Zaid T, Benmaza K, Chitour C E. Sulfonation of linear alkyl benzene (LAB) in a corrugated wall falling film reactor[J]. Chemical Engineering Journal, 2000, 76: 99-102.
- [7] 郭朝华,耿小雯,杨效益.三氧化硫磺化装置的核心设备:磺化反应器[J].日用化学品科学,2008,31(11):49-52.
- [8] 刘宏.大型多管膜式磺化反应器的传质和提量[J].江苏化工,2005,33(3):46-50.
- [9] 李宗石,徐明新.表面活性剂合成与工艺[M].北京:轻工业出版社,1990:120-122.
- [10] Havelka P, Linek V, Sinkule J, et al. Effect of the ejector configuration on the gas suction rate and gas holdup in ejector loop reactors[J]. Chem Eng Sci, 1997, 52: 1701-1713.
- [11] The Chemithon Corporation. Sulfonating method, US: 4185030 [P]. 1980-01-22.
- [12] 汪宝和,吴金川,张德利,等.喷射环流反应器中甲苯气相三氧化硫磺化[J].化工学报,1997,48(3):378-381.
- [13] 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.
- [14] 张德立,汪宝和,吴金川,等.气相三氧化硫磺化甲苯适宜反应器形式的选择[J].日用化学工业,1997(2):50-52.
- [15] 石建明,李富荣,马海洪,等.气相 SO_3 甲苯磺化工艺及喷射环流反应器[J].化工机械,2001,28(1):22-25.
- [16] 熊俊鹰,田红兵,周爱月.上喷式环流反应器中影响整体气含率的因素探讨[J].化学工业与工程,2000,17(5):254-310.
- [17] 牛金平,袁少明,韩向丽,等.气液喷射式磺化反应器的应用研究[J].应用化工,2004,33(1):16-23.
- [18] 袁少明,周庚生,张高勇.喷射反应器及其应用[J].日用化学工业,2003,33(1):40-43,54. ■