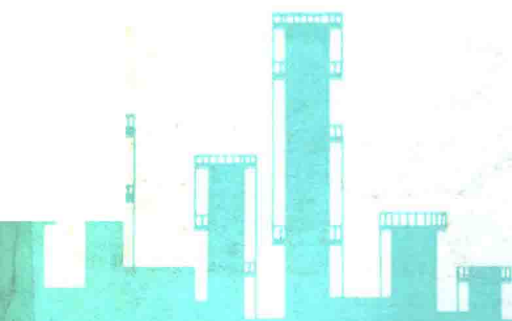


烷基苯生产和应用

陈向前 等编著



中国石化出版社

烷基苯生产和应用

陈向前 等编著

中国石化出版社

(京) 新登字048号

内 容 简 介

本书分两篇介绍国内外直链烷基苯的生产工艺及其发展过程,并对各种工艺技术路线的特点,原料、产品的质量标准 and 检验方法,及其联产品的应用作了详细的叙述。

第一篇是正构烷烃脱氢工艺,其中包括原料加氢精制化学原理和加氢催化剂及工艺,分子筛脱蜡工艺和经济技术指标,烷烃脱氢催化剂和脱氢工艺及设备,HF烷基化工艺,烷基苯精制及质量指标等。第二篇主要介绍氯化工艺和蜡裂解工艺(以实际生产厂为例进行分析),并简单介绍了四聚丙烯和乙烯齐聚等工艺。

本书介绍的各种工艺方法以一定理论为基础,从实际生产出发,选择典型生产实例对经济技术指标进行了分析,并与国外相同工艺进行了比较,实用性强。本书可供从事合成洗涤剂生产、科研、设计的工程技术人员、院校有关专业师生参考。

烷基苯生产和应用

陈向前 等编著

中国石化出版社出版

(北京朝阳区太阳宫路甲1号 邮政编码:100029)

海丰印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米 32开本 9印张 201千字 印1—2500

1994年5月北京第1版 1994年5月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-437-0/TQ·283 定价:7.70元

前 言

烷基苯是生产阴离子表面活性剂的主要原料，烷基苯磺酸钠是典型的阴离子表面活性剂，是合成洗涤剂的活性组分。此外，烷基苯又是生产润滑油的清淨分散添加剂（烷基苯磺酸钙）的原料，也是合成液压油及采矿浮选剂、热载体等的原料。

目前，工业化的烷基苯生产工艺有正构烷烃脱氢、氯化、石蜡裂解、四聚丙烯叠合、正构烷烃氯化-脱氯化氢和乙烯齐聚等工艺。自70年代后期，烷基苯生产方法主要是采用UOP公司的PACOL烷烃脱氢-HF烷基化工艺。1984年世界烷基苯产量为140万吨，其中UOP烷烃脱氢-HF烷基化工艺生产的烷基苯为65万吨，占总产量的46%，仅次于脱氢法占第二位的是氯化工艺。60年代初期，由于以四聚丙烯生产支链烷基苯造成下游河流污染，所以欧美国家开始将蜡裂解工艺转向生产烷基苯。近年来，由于乙烯齐聚工艺工业化，所以在国外蜡裂解工艺因其产品质量和经济效益问题，已相继停产。目前，我国生产的烷基苯，仍有一部分是采用蜡裂解工艺生产的。

据预测，世界烷基苯需要量将从1986年的180万吨增加到2000年的260万吨。随着国民经济的发展，我国的烷基苯生产能力也将迅速增长。为了满足我国石油化工和合成洗涤剂及表面活性剂的发展需要，特编此书奉献给从事本专业的科技人员。

本书绪论由黄曰信编写，第一篇第一、二、四、六章由陈向前编写，第三章由吴佩臣编写，第五章由吴裕生编写；第二篇由刘家珪编写。全书由华章熙、黄曰信审核并作了重要补充。

限于编者水平，不当之处恳请批评指正。

绪 论

烷基苯 (通式为 —R) 通常由卤代烷和苯缩合而成, 亦可以直接由烯烃和苯经烷基化反应合成。式中R为烷基, 依据烷基链结构和长度的不同, 可以有不同种类的烷基苯。但是, 工业上所称的直链烷基苯 (LAB) 在习惯上是指适用于作为洗涤剂原料的烷基苯, 即R为C₁₀~C₁₄范围内的烷基, 并具有直链结构。正十二烷基苯可以作为一个特定的例子, 实际上最广泛应用于这一目的是C₁₀~C₁₃直链烷基苯的混合物。

我国直链烷基苯的生产虽只有20来年的历史, 但却已引起了石油化工以及洗涤剂行业的极大重视, 并且已经成为合成洗涤剂工业的支柱。

40年代以前, 世界各国的洗涤用品几乎都采用以天然油脂为基础的肥皂类产品。二次大战以来, 由于开发了廉价的烷基苯生产工艺, 采用了三聚磷酸钠作为助洗剂以及洗衣机的广泛使用, 情况有了很大的变化。合成洗涤剂工业获得了迅速发展, 正在逐步取代传统的肥皂工业^[1]。1940年美国合成洗涤剂只占总洗涤用品产量的1%, 1950年就上升至33%, 1965年迅速增长至81%, 1985年则已占总洗涤用品的89.9%。

我国合成洗涤剂工业发展较迟, 1957年合成洗涤剂产量几乎为零, 1976年猛增至20万吨, 1985年的产量首次超过了肥

皂达100万吨，1986年则达到了115万吨。近年来我国合成洗涤剂在洗涤用品中所占的比例见表0-1^[2]。1990年民用表面活性剂产量为22.8万吨，工业表面活性剂产量为9万吨^[3]。

表 0-1 我国合成洗涤剂产量

	1987年	1988年	1989年	1990年 (前6个月)
合成洗涤剂, 万吨	116.2	131.8	146.5	75.8
肥皂(包括香皂), 万吨	100	125	108	52.8
洗涤用品总产量, 万吨	216.2	256.8	254.5	128.2
合成洗涤剂所占比例, %	53.75	51.32	57.56	59.13

直链烷基苯磺酸盐 (LAS) 由于具有表面张力低、对油和脂类有较强的乳化能力、对织物有较好的渗透作用、能使固体微粒分散以及有好的泡沫性能、好的洗涤性能、好的生物降解性能，所以一直是合成洗涤剂的主要成分。尽管近10年来非离子型表面活性剂获得了较快的发展，但是即使在工业发达的国家，烷基苯仍作为生产洗涤剂的主要表面活性剂原料，至今还保持着统治地位，如表0-2。

表 0-2 生产洗衣粉的表面活性剂原料

	烷基苯磺酸钠 (LAS), 万吨	脂肪醇醚 (AE), 万吨	脂肪醇硫酸盐 (AS), 万吨	醇醚硫酸盐 (AES), 万吨
美 国	11.2	5.7	2.4	1.0
中 国	12.7	4.2		

在表面活性剂生产中，阴离子表面活性剂占主要地位，而直链烷基苯磺酸盐是阴离子表面活性剂的主要品种，如表0-3、0-4所示^[3,4]。

表 0-3 美国、日本表面活性剂生产情况

国名	年	产量 万吨	阴离子 %	非离子 %	阳离子 %	两性 %	备 注
美国	1988	332	62	27	10	10	其中LAS占60.5%
日本	1988	99	56.1	34.9	7.1	1.9	
日本	1990	112.73	56	35.5	8.5		

表 0-4 美国表面活性剂用于消费的情况

品 种	1988年		2000年		年增长率, %
	万 吨	%	万 吨	%	
阴离子	95.26	74.2	108.9	72.07	1.2
非离子	24.95	19.43	29.48	19.51	1.5
阴离子及其它	8.17	6.36	12.7	8.4	3.8
总 计	128.38		151.08		

因此，直链烷基苯的生产仍然是稳定的增长，特别是在发展中国家，近年来有着更高的发展速度。世界直链烷基苯的生产产量在1984年为140万吨，1989年为180万吨，其中美国产量为36.3万吨、日本为20.6万吨、西欧为40万吨。目前，美、日、西欧的烷基苯来源充足，市场需求日趋饱和。东欧、拉美、亚非地区，特别是中国、印度由于对洗衣粉需求剧增，需要大量的直链烷基苯^[5]，预计2000年世界直链烷基苯生产能力将达260万吨。

1989年我国烷基苯生产能力为9万吨，具体情况如表0-5所示。

直链烷基苯的生产可以采用不同的工艺路线。早期曾经

表 0-5 我国烷基苯生产装置

生 产 厂 家	建成日期, 年	规模, 万吨/年	技 术
南京烷基苯厂	1980	7.2	UOP
北京燕山石化公司	1972	1.5	蜡裂解
上海合成洗涤剂厂		1.0	氯化法
天津合成洗涤剂厂		1.0	氯化法
抚顺洗涤剂化学厂	1992	7.2	UOP

采用石蜡裂解得到的 α -烯烃来生产烷基苯,但由于目的产物收率低、原料成本高,在工业化国家已被淘汰。近年来由于乙烯工业的发展,亦有人建议采用乙烯齐聚得到的 α -烯烃来生产烷基苯,在工业中有过应用的实例,但是由于价格昂贵未能得到发展。因此,当前直链烷基苯的生产主要有三条路线。

(1) 正构烷烃氯化,生成的氯代烷烃在三氯化铝催化剂存在下和苯进行烷基化反应。

(2) 正构烷烃氯化,生成的氯代烷再脱氯化氢形成相应的内烯烃,然后再和苯烷基化。

(3) 正构烷烃在铂系催化剂上直接脱氢生成相应的内烯烃,再经HF烷基化生成直链烷基苯。这条路线除了Monsanto公司有一套早期的装置一直在运行外,绝大多数装置是按UOP公司的专利技术建立起来的,所以也常常称为UOP路线。完整的UOP路线通常包括两个主要部分。

(1) 从煤油馏分中分离正构烷烃。

(2) 正构烷烃脱氢和随后的烷基化过程。

这两个过程可以联合在一起,亦可以单独建立。图0-1是UOP直链烷基苯联合装置的原则流程。

自从1948年第一套HF烷基化装置投运以来,这条路线

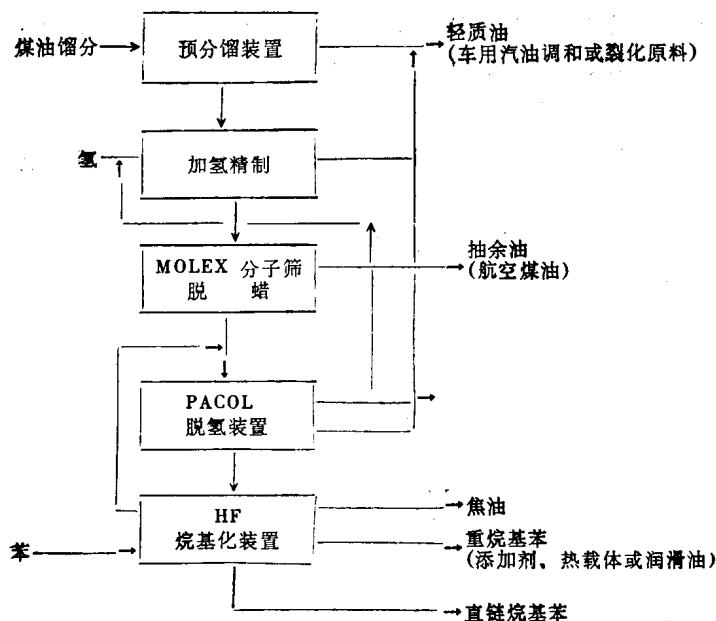


图 0-1 UOP直链烷基苯联合装置原则流程

历经若干次重大突破和技术改进^[6]。

1964年 第一套MOLEX脱蜡装置投产，开始开发PACOL脱氢过程。

1968年 MOLEX分子筛脱蜡优化工艺完成，第一套UOP法直链烷基苯装置投产。

1972年 DEH-5脱氢催化剂开发成功。

1980年 开发了高吸附容量的分子筛ADS-14，第三代MOLEX分子筛脱蜡装置投产，降低了正构烷烃中的芳烃含量。

1982年 高转化率PACOL工艺开发成功。

1983年 DEH-7型催化剂问世。

1986年 成功地开发了DEFINE双烯选择性加氢,并和PACOL脱氢过程结合在一起。

1989年 新的脱氢反应器设计。

1990年 选择性更好的脱氢催化剂DEH-9和新的Detal固定床烷基化工艺开发成功。

近年来的进展使UOP法生产的直链烷基苯的质量一直保持着领先地位。当生产烷基苯磺酸产品时,能够适应各种SO₃连续磺化的苛刻条件,所得到的烷基苯磺酸其生物降解性好、活性成分高、色泽浅、能配制高品质的洗涤用品。

脱氢、HF烷基化法的另一特点是装置的各过程都有高的效率,并能长期稳定的操作。显然,与同类型的其它过程相比,在技术经济上是很有吸引力的。

MOLEX脱蜡过程可以在回收率>97%的条件下,获得纯度为99%以上的正构烷烃。整个装置可以连续运转2年以上,在良好条件下分子筛的寿命可达10年以上。PACOL脱氢过程可以在很高的空速下得到平衡转化率,目的产物的选择性高达90%以上。HF烷基化过程则可以使正构单烯烃几乎完全转化为烷基化物,同时保持着极高的选择性。最新发表的资料表明,一套新设计的脱氢法直链烷基苯联合装置,生产每吨烷基苯的主要原料和公用工程消耗如下⁽⁷⁾。

正构烷烃, t	0.76
苯, t	0.330
电, kW·h	182
蒸汽, t	0.02
冷却水, m ³	7
燃料(净热值, 效率92%), GJ	18.7

由于脱氢法直链烷基苯品质好,经济性良好,所以自问

世以来就得到了飞速的发展，截止1986年为止，世界上已有21套装置在运行，同时还有若干装置正处于设计和建设阶段，如表0-6所示。

表 0-6 各种装置发展情况

	已投产的装置	正在建设中的装置	总 数
MOLEX 脱蜡装置	14	6	20
PACOL 脱氢装置	18	6	24
HF 烷基化装置	21	7	28
DEFINE 选择加氢装置	6	3	9

这些装置生产的直链烷基苯的产量已占世界总产量的50%左右，如表0-7、图0-2所示。

表 0-7 直链烷基苯的产量(万吨/年)

年	世界直链烷基产量	UOP脱氢法的产量	其它方法
1968	52	0	52
1981	110	44.0	66.0
1984	140	65.0	75.0
1989	180		

由表0-7中可见，从1968年到1981年新增加的直链烷基苯产量中76%是由UOP脱氢路线生产的。1976年至1981年期间世界LAB产量新增29万吨，其中25万吨是由UOP路线生产的，即新增产的86%是由UOP路线生产的。毋庸置疑，采用脱氢法生产烷基苯业已成为当今世界的主要倾向，如表0-8、0-9所示。

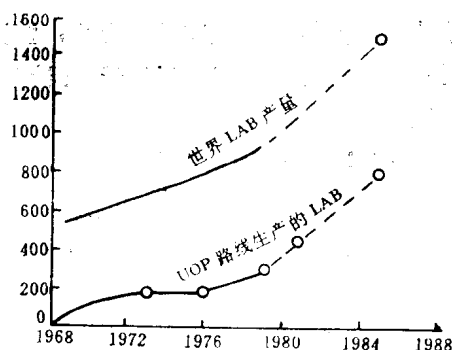


图 0-2 世界直链烷基苯产量

表 0-8 世界主要工业化国家非UOP法烷基苯生产装置

厂或公司名	国别	原料	工艺	生产能力 万吨
1. SHELL CHIMIE SA	法国	烯烃	烷基化	4.5
2. WIBARCO GMBH	德国	正构烷烃	氯代烷/ $AlCl_3$ 法	2.7
3. HUELS AG	德国	正构烷烃	氯代烷/脱氯化氢法	8.0
4. DEUTSCHE TEXACO AG	德国	正构烷烃		2.8
5. MONTEDISON PETRO CHIMICA SPA	意大利	正构烷烃		3.5
6. SIR SPA	意大利	正构烷烃	氯代烷/ $AlCl_3$ 法	10
7. SHELL CHEMICALS UK LTD	英国	烯烃	烷基化	10
8. NIHON ALKYLATE CO	日本	正构烷烃	氯化/脱氯化氢法	3.0
9. NISSAN CONOCO	日本	正构烷烃	氯化/脱氯化氢法	4.0
10. MONSANTO CO	美国	正构烷烃	脱氢/烷基化法	10.9
11. UNION CARBIDE CO	美国	正构烷烃	氯代烷/ $AlCl_3$ 法	7.3
12. VISTA CHEMICAL CO	美国	正构烷烃	氯代烷/ $AlCl_3$ 法	10.2
13. WITCO CHEMICAL CO	美国	正构烷烃	氯代烷/ $AlCl_3$ 法	2.0

本书将着重介绍脱氢法生产直链烷基苯的各种过程。应该指出,这些生产过程不只是用来生产直链烷基苯,而且也常常被广泛用来生产其它石油化工产品。因此,作者希望本书的

表 0-9 世界各国UOP PACOL 脱氢装置及设计产量

生 产 厂 或 公 司	国 别	设计产量 万吨	投产日期
1. NIPPON PETROCHEMICAL	日 本	3.5	1968
2. PETRESA	西 班 牙	5.0	1969
3. MITSUBISHI PETRO *1	日 本	3.0	1971
4. LIQUICHIMICA *1	意 大 利	5.0	1971
5. LIQUICHIMICA *2	意 大 利	5.9	1972
6. MITSUBISHI PETRO *2	日 本	2.5	1974
7. LIQUICHIMICA *4	意 大 利	10.3	1974
8. LIQUICHIMICA *5	意 大 利	10.3	1977
9. YPF	阿 根 廷	4.0	1978
10. IPCL	印 度	3.0	1978
11. 南京烷基苯厂	中 国	5.0	1980
12. ESSO CHEMICAL	韩 国	2.0	1980
13. DETEN *1	巴 西	3.5	1981
14. CONOCO CHEMICAL (VISTA)	美 国	6.8	1982
15. DETEN *2	巴 西	3.5	1982
16. PRAVA ISKRA	南斯拉夫	5.0	1983
17. NNPC	尼日利亚	3.0	—
18. NASR PETRO	埃 及	4.0	1984
19. ARAB DETERGENT & CHEMICALS	伊 拉 克	5.0	—

编写对从事其它石油化工产品生产的同行们也有所裨益。

参 考 文 献

- [1] S. C. C. S, 7. 1984. P. 930
- [2] 章永年. 表面活性剂工业, 2. 1991. P. 6
- [3] 黄洪周. 精细化工, 2. 1992. P. 13
- [4] Chemical Week, 1. 30. 1991. P. 38
- [5] HAPPI. 1. 1989. P. 52
- [6] B. V. Vora. 英国剑桥大学化学工业协会论文, 1990. 3
- [7] European Chemical News August, 10/17. 1987

目 录

绪论	1
参考文献	9
第一篇 脱氢法生产烷基苯	1
第一章 煤油加氢精制	1
第一节 工艺原理	1
一、加氢过程的化学原理	1
二、有关加氢热力学分析	3
三、加氢过程的反应热	8
四、加氢脱硫反应动力学	10
第二节 影响加氢反应速度的主要因素	13
一、反应压力	13
二、反应温度	15
三、空速	17
四、氢烃比	18
五、原料质量	18
第三节 加氢催化剂	19
一、加氢催化剂的活性组分	19
二、加氢催化剂的载体	20
三、加氢精制催化剂	22
四、加氢催化剂预硫化	23
第四节 煤油加氢精制工艺方法	26
一、壳牌法馏分油加氢脱硫	26

二、埃克森法加氢精制·····	29
三、尤尼邦法加氢精制·····	31
第五节 加氢反应器·····	36
参考文献·····	37
第二章 分子筛脱蜡·····	39
第一节 分子筛脱蜡工艺方法·····	39
一、ISOSIV法分离正构烷烃·····	39
二、液相吸附法 (MOLEX法) ·····	42
三、操作参数分析·····	50
四、MOLEX 法分子筛脱蜡工艺流程 ·····	55
五、吸附室及回转阀·····	56
六、工艺操作·····	57
七、经济指标·····	61
参考文献·····	64
第三章 长链烷烃脱氢·····	65
第一节 脱氢反应理论·····	65
一、脱氢反应机理·····	65
二、脱氢反应热力学·····	71
三、脱氢反应动力学·····	82
第二节 脱氢工艺和主要设备·····	90
第三节 脱氢反应工艺条件·····	92
一、温度·····	93
二、压力·····	95
三、空间速度和接触时间·····	97
四、氢烃比·····	100
五、原料烷烃和循环烷烃的质量·····	101
六、脱氢工艺技术的新发展·····	106

七、脱氢工艺操作参数的优化·····	111
第四节 脱氢催化剂·····	117
一、脱氢催化剂的特点和性能·····	119
二、脱氢催化剂的组成和功能·····	121
三、脱氢催化剂的失活和再生·····	123
四、几种工业脱氢催化剂的性能·····	127
五、脱氢催化剂的最新发展·····	129
参考文献·····	129
第四章 烷基化装置·····	131
第一节 概述·····	131
第二节 烯烃烷基化工艺原理·····	132
一、反应机理·····	132
二、烷基化反应热力学分析·····	135
三、烷基化反应动力学分析·····	136
第三节 工艺参数分析·····	137
一、温度影响·····	137
二、压力影响·····	139
三、苯烯比影响·····	140
四、氢氟酸与烃的体积比·····	140
五、物料混合影响·····	141
六、氢氟酸再生量的影响·····	142
七、注水·····	144
第四节 工艺流程及工艺操作·····	144
一、烷基化工艺流程·····	144
二、烷基化装置工艺·····	147
第五节 烷基化装置中和部分·····	147
第六节 物料平衡、公用工程消耗、	