

燃料化学加工论文集



北京石油学院固体燃料加工研究室 編著

中 国 工 业 出 版 社 出 版

燃料化学加工论文集

北京石油学院固体燃料加工研究室 編著

——庆祝北京石油学院校庆十周年——

中国工业出版社

燃料化学加工论文集

北京石油学院固体燃料加工研究室 編著

*

石油工业部石油科学技术情报研究所图书編輯室編輯 (北京北郊六鋪炕)

中国工业出版社出版 (北京佟麟閣路丙 10 号)

北京市书刊出版业营业許可証出字第 110 号

中国工业出版社第三印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 · 各地新华书店經售

*

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{16}$ · 印张 $7\frac{1}{2}$ · 字数 156,000

1965 年 4 月北京第一版 · 1965 年 4 月北京第一次印刷

印数 0001—1,600 · 定价 (科六) 1.00 元

*

統一书号: 15165 · 3755 (石油-314)

本书包括石蜡氧化和固体燃料化学加工方面的研究报告十一篇。其中石蜡氧化方面的有七篇，主要内容为石蜡氧化合成脂肪酸对原料的要求、提高反应速度及产品质量等；固体燃料加工方面的有四篇，主要内容有木屑流态化干馏制取汽油抗氧化添加剂、流态化低温干馏焦油中性油全馏分冲洗色谱组成等。

本书可供有关石蜡氧化和固体燃料化学加工方面科研和生产人员参考，也可供大专学校有关专业师生参考。

序 言

北京石油学院固体燃料加工研究室为了庆祝校庆十周年(1953.10—1963.10)，将近年来的研究工作，选择其中較成熟并具有一定实际或理論意义的工作組成十一篇論文，汇集为“燃料化学加工論文集”，主要内容为石蜡氧化及固体燃料加工两个方面。

所选定的論文中計石蜡氧化方面有七篇。关于氧化原料方面，通过理論分析及實驗室工作討論了石蜡氧化合成脂肪酸对原料的要求問題；关于提高反应速度及产品质量方面，研究了影响泡沫氧化的激发条件；关于改进氧化产物的分析方法方面，进行了紫外光譜对醇的定量分析的研究，分析誤差在 $\pm 5\%$ 以內；在制取高級脂肪醇方面，利用了含芳烴石蜡及石蜡氧化合成脂肪酸中的第一不皂化物作原料，进行了氧化工艺条件的研究；此外并結合研究工作，根据国外高級醇生产的发展，探討了高級醇生产的几个技术方案。

在固体燃料加工方面，有四篇論文，包括：利用木屑废料，采用液化干餾的技术制取木焦油作为汽油防胶剂的原料的研究；撫順烟煤流态化干餾低溫焦油中中性油全餾份的冲洗色譜組成研究；利用新型催化剂 6020 对粗苯进行中压加氢精制以制取合成用純苯的研究；及高溫焦油蒽油餾份中各族組份制取聚氯乙烯增塑剂的研究。

上述工作的完成，力求貫徹理論联系实际、科学研究为社会主义建設服务的方針，同时也是由于結合高等学校的具体情况，把科学研究与教学任务两者相結合的結果。十一篇論文中絕大部分科学試驗工作，有各屆毕业班做毕业論文的学生参加。通过教师的指导及实验員的帮助，他們受到了科学研究的初步鍛炼，从而提高了教学质量并培养了一定的工作能力，同时对研究室科研任务的完成也起了很大的作用。这也表明了高等学校里在条件許可时設置科学研究室的作用。

上述工作的完成还得到了校內外各有关单位的大力合作和帮助，特此致謝。

本論文集所列論文的科学試驗工作，有的属于阶段性結果，有的受条件及時間限制在完整性的要求上尚有欠缺，为了滿足从事类似研究工作同志們的要求，以資交流經驗，并供參考，特乘我院十周年 校庆之际出版此书。由于時間及水平的限制，不当之处在所难免，請讀者予以指正。

北京石油学院固体燃料加工研究室

1963 年 10 月

目 录

序言

石蜡氧化制取合成脂肪酸中关于原料的若干问题.....	(1)
原料蜡碳数与产品脂肪酸馏份间的几率分布关系.....	(12)
泡沫氧化引发条件的研究.....	(18)
紫外吸收光谱在石蜡氧化产品分析上的初步应用.....	(33)
含芳香烃石蜡的氧化以制取高级脂肪醇的研究.....	(45)
第一不皂化物氧化制取高级醇的研究.....	(60)
以石油为原料制取高级醇的工艺方案研究 (第一报)	(70)
木屑流态化热解及其焦油制取抗氧化添加剂的研究.....	(76)
吸附色谱法分析抚顺低温煤焦油之研究.....	(91)
低压焦炉气下粗苯在 6020 催化剂上的加氢精制	(96)
蒽油族组成分析及其组份增塑性能的初步研究.....	(107)

石蜡氧化制取合成脂肪酸中 关于原料的若干問題

吳震霄 顧伯鐸 李大标 高民生 溫文森 等*
文茹英 趙景芳 何振滋 梁養芝

一、前 言

石蜡氧化工业与其他許多經濟部門都有着密切的联系，可以下列数字簡略地說明：

(1) 与农业和輕工业的关系：

从农业中生产 5,000 吨天然植物油脂，需种植 89 万亩大豆或 45 万亩菜籽，需劳动力 9—16 万，（或者相当于 45 匹馬力的拖拉机 120—200 台，制造这些拖拉机需鋼材 1200—2000 吨，投資 240—400 万元）。从石蜡氧化制取合成皂用脂肪酸 5000 吨，則只需占地 13,000 平方公尺（約合 33 亩），职工 200 人左右，鋼材約 650 吨，投資 500 万元左右。

如果我国肥皂工业所需油脂全部用合成脂肪酸代替，則每年可以节省十几亿斤动植物油^[1]，从而使农业战綫上騰出大量的耕地和劳动力。

从菜籽油取得醇，然后合成防止水分蒸发的表面覆盖剂，可以减少水分蒸发量 80% 左右^[2]，如用于水稻田則尚可使水稻增产。如果用合成脂肪酸进一步制取高級醇，就可以代替菜籽油来制造这种表面覆盖剂。它的重要意义是很明显的。

(2) 与冶金工业的关系：

氧化石蜡皂可直接代替大豆油脂肪酸来制取赤鉄矿浮选剂。

(3) 与化学工业的关系：

化学工业中生产增塑剂时，需要大量的脂肪醇(C_4-C_8)，这些醇如果从粮食来制取，則生产一吨增塑剂便需要消耗 10 吨左右的粮食。石蜡氧化所得的 C_5-C_9 脂肪酸餾份（該餾份为生产皂用脂肪酸时的副产品）通过加氢或金属鈉还原，可以制得生产增塑剂所需的醇，这样又可以节省大量的粮食。

(4) 与石油工业的关系：

石油工业生产潤滑脂和生产改善潤滑油性能的各种添加剂都需要天然油脂为原料，这也可以用石蜡氧化的产品来代替。合成脂肪酸制潤滑脂在苏联已列为国家暫定規格。

在这里不可能一一列述石蜡氧化工业在国民經济中所起的全部作用，但从以上所述，已經可以看出这门新兴工业所涉及的范围是很广泛的。

然而，在我們面前也还有不少困难要去克服，不少問題要去解决，原料問題就是其中

* 参加部分工作者有楊國輝、徐敬华、李宜、濮存恬及 1961 年毕业班学生林兰君、楊国义等。

的一个。

二、国内原料蜡的来源问题

我国拥有含蜡量很高的天然原油和人造石油，并且含硫很低，故从远景来看，石蜡氧化所需要的原料是很丰富的，说明了石蜡氧化工业在我国发展的广阔前景。

由于合成脂肪酸是正构烷烃在氧分子的作用下断键后生成，很多年来国外一般都公认：为了要保证得到制取肥皂用的 C_{10} — C_{20} 脂肪酸的较高产率，原料蜡中主要应含 C_{20} — C_{40} 的高分子正构烷烃，常压下沸点范围为 320 — 450°C 。同时，为了使氧化过程顺利进行，保证产品质量及产率，原料蜡中的含油量一般应在2%以下。

然而，根据我国当前的具体情况，要生产足够量的符合上述馏份范围及含油量的石蜡是不太可能的。这就迫切需要我们去寻找和扩大原料蜡的来源。其主要方法是扩大或选用新的原料蜡馏份，其次是采用含油率较高的原料蜡。

为了探明原料馏份组成对脂肪酸产率的影响，进行了国产石蜡不同馏份的氧化研究。同时为了进一步探索标准馏份（即 320 — 450°C 的石蜡馏份）以外的其他馏份（特别是较重的馏份）氧化制取产率较高皂用酸的可能性，还进行了不同氧化深度的试验。

为了进一步扩大原料，对提高原料蜡中含油率的可能性亦进行了研究。国外对石蜡的含油率一般控制在2%以下，但当含油率适当提高时，石蜡的产量可以有很大幅度的上升，例如：对变压器油蜡（ 300 — 400°C ）进行发汗操作的结果，含油率7%左右的蜡的收率（对原料）为15%左右，而含油率增加到10%时则收率可以达到25%。因之提高原料的含油率可以达到扩大原料的目的。

三、四种不同馏份国产石蜡的研究

氧化试验是在实验室中进行的，为了强化氧化过程，创造对传质、传热以及氧化自由基链反应的有利条件，并提高氧化反应器的体积强度，采用了间断式泡沫循环氧化^[3]，其设备如图1所示。

氧化反应器主体：直径为50毫米，高为600毫米，主体旁侧有一带液封的支管，直径6毫米，用以循环反应介质。

每次实验装料量为300克原料蜡。

氧化操作条件^[3]为：热激发 160°C ，持续20分钟，然后降至 120°C ，氧化到预定酸价，在氧化过程中采用的空气量为4立升/分钟（300克）左右，以维持全部反应介质呈泡沫态为度，所用的催化剂为0.13%（重量）的 KMnO_4 及 Na_2CO_3 ，2%的氧化蜡。

对国产石蜡 300 — 360°C ， 300 — 490°C ， 358 — 530°C ，等三种不同馏份进行了氧化实验，同时，为了和国外一般公认的标准氧化原料—— 320 — 450°C 的馏份进行氧化性能的比较，又自 300 — 490°C 原料蜡中切割出 320 — 450°C 馏份进行实验。

实验结果列于表1中，结果指出：除了标准馏份以外，氧化较低馏份的石蜡时，同样

得到了較好的 C_{10} — C_{20} 皂用酸的产率。

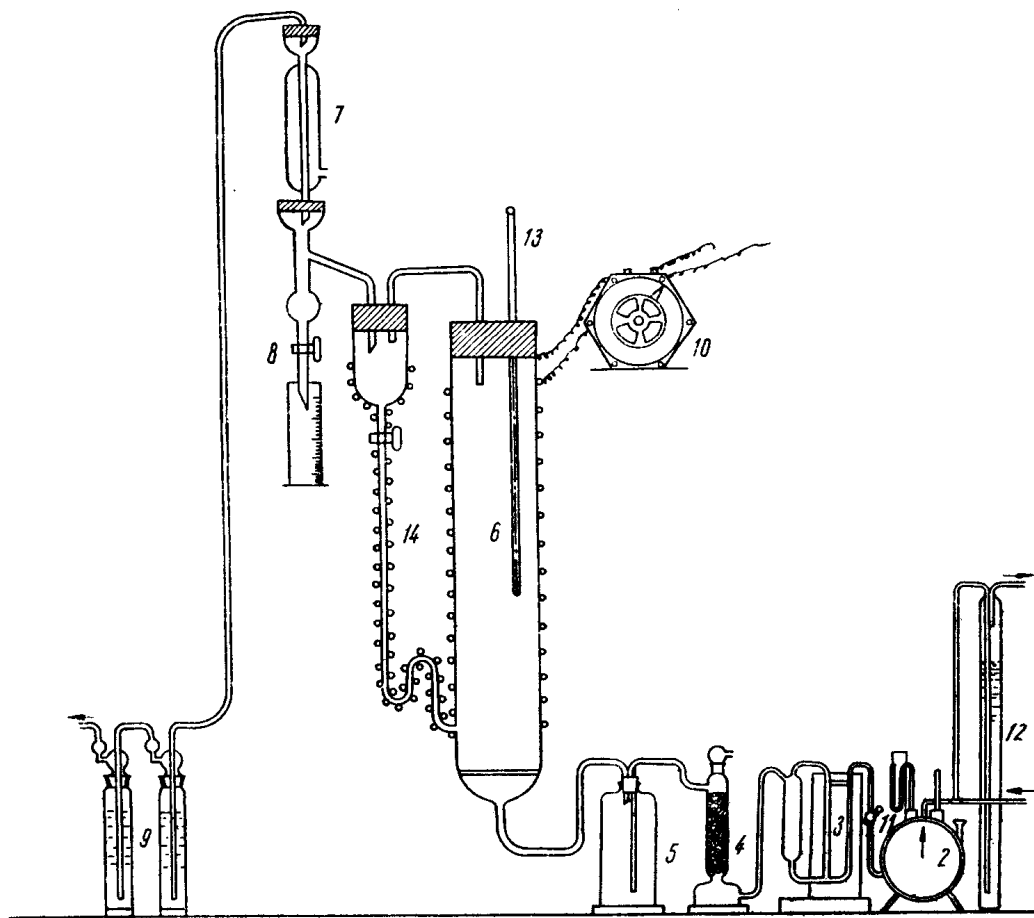


图 1 石蜡泡沫循环氧化实验室装置

1—空气入口；2—气体流量计（气表）；3—气体流速计（压差计）；4—干燥塔；
5—稳定瓶；6—氧化反应器；7—冷凝器；8—分离器；9—碱液洗气瓶；10—自耦
变压器（控制温度用）；11—节门（控制空气流量用）；12—安全水封；13—温度
计；14—循环旁路

四、关于氧化制取皂用脂肪酸 对原料蜡馏程的要求

得到了上述实验结果之后，进一步应当提出下列问题：

欲取得較高的 C_{10} — C_{20} 皂用脂肪酸产率，究竟以何种馏份的原料蜡为佳，除了标准馏份—— 320 — 450°C 的石蜡以外，为何馏份較低的石蜡，同样得到較好的氧化结果？

进一步解决这个问题，必须对有关的国内外工作（包括我们的工作）加以考察，比较，才能获得一个比較全面的认识。

如前所述，国外一般公认最好选用 320 — 450°C (C_{20} — C_{40}) 馏份的石蜡为原料，这种看法是有根据的：有实际的数据，也有一定的理论根据。理论根据是：氧化过程中，不管其机理如何（即石蜡烃分子在氧化时其碳键断裂的位置是在分子中间，或在分子末端，还

不同馏份国产石蜡

試驗編號	H—11 (300—490°C)				H—1 (300—360°C)			
	酸价 毫克 KOH/克	皂价 毫克 KOH/克	皂价/酸价	%	酸价 毫克 KOH/克	皂价 毫克 KOH/克	皂价/酸价	%
氧化蜡	78.9	240.7	3.14	—	73.8	251.8	3.3	—
第一不皂物	—	—	—	53.2 (对氧化蜡)	—	—	—	57.3 (对氧化蜡)
第二不皂物	—	—	—	15.1 (对氧化蜡)	—	—	—	9.94 (对氧化蜡)
粗酸	175	329	1.88	29.7 (对氧化蜡)	234	276	1.18	26.1 (对氧化蜡)
分离损失	—	—	—	2.0 (对氧化蜡)	—	—	—	6.66 (对氧化蜡)
C ₅ —C ₉ 脂肪酸	390	590	1.51	9.6 (对粗酸)	368	428	1.16	8.58 (对粗酸)
C ₁₀ —C ₂₀ 脂肪酸	221	324	1.46	47.0 (对粗酸)	215	289	1.34	64.1 (对粗酸)
≥C ₂₁ 脂肪酸	24.5	53.1	2.1	15.0 (对粗酸)	52.5	83.9	1.74	3.34 (对粗酸)
蒸馏残渣	—	—	—	15.3 (对粗酸)	—	—	—	8.58 (对粗酸)
蒸馏损失②	—	—	—	12.1 (对粗酸)	—	—	—	15.09 (对粗酸)

① 由于分子量较高当氧化深度为酸价 70 左右时, C₁₀—C₂₀ 脂肪酸馏份较低, 故采用了氧化深度为酸价 109 的

② 蒸馏损失较大, 主要是由于冷凝不足所引起的低碳酸部分的损失。

是在碳键中的任何一个次甲基处都可能断裂的各种情况), 氧化结果, 产品脂肪酸分子的平均碳原子数常为原料蜡分子的平均碳原子数的一半左右, 所以一般认为要使组成为 C₁₀—C₂₀ 的脂肪酸产品多, 原料应该是组成为 C₂₀—C₄₀ 的石蜡, 原料蜡的馏份过高或过低都是不适宜的。

我们将自己的实验数据和国内外的一些资料加以归纳以后, 也得到了这样的关系, 见表 2 及图 2。

表 2 及图 2 的数据说明不论是何种石蜡, 即不论是天然的, 合成的, 油母頁岩的, 煤焦油的, 国内的或国外的都具有这样的规律, 即产品分子平均碳数为原料分子的平均碳数的 0.5—0.6 倍左右。因之, 有些研究者如 В. К. Цысковский^[7]便认为: 采用间断式液相氧化过程制取合成脂肪酸时, 欲得到较高产率的 C₁₀—C₂₀ 皂用脂肪酸, 则所用原料蜡分子的平均碳数一定不能小于 28。

实际的数字也说明这种看法是有一定的根据, 见表 3。

表 3 内编号 5, 6, 9, 13 的数据中 C₁₀—C₂₀ 脂肪酸产率都是较高的, 而取得这些脂肪酸的原料蜡馏份正是在 320—450°C 附近。同时表 3 内编号 3, 4, 7, 11 的数据中 C₁₀—C₂₀ 脂肪酸产率是较低的, 察看它们的氧化原料蜡可知: 不是馏份嫌高 (>450°C), 就是馏份

的氧化产品分析

表 1

H-13 (430—500°C)				H-15 (320—450°C)			
酸价 毫克 KOH/克	皂价 毫克 KOH/克	皂价/酸价	%	酸价 毫克 KOH/克	皂价 毫克 KOH/克	皂价/酸价	%
109①	235	2.15	—	74.0	140.6	1.90	—
—	—	—	38.3 (对氧化蜡)	—	—	—	46.75 (对氧化蜡)
—	—	—	18.5 (对氧化蜡)	—	—	—	14.25 (对氧化蜡)
212	345	1.62	34.5 (对氧化蜡)	174.3	207.4	1.19	34.8 (对氧化蜡)
—	—	—	8.7 (对氧化蜡)	—	—	—	4.2 (对氧化蜡)
399	548	1.37	3.47 (对粗酸)	285	325	1.14	5.7 (对粗酸)
260	376.5	1.45	38.4 (对粗酸)	161	185.2	1.15	51.2 (对粗酸)
171	259.5	1.51	23.0 (对粗酸)	32	39.1	1.22	17.3 (对粗酸)
—	—	—	30.8 (对粗酸)	—	—	—	13.5 (对粗酸)
—	—	—	7.8 (对粗酸)	—	—	—	12.3 (对粗酸)

数据。

原料石蜡分子平均碳数与产品合成脂肪酸分子平均碳数的关系

表 2

原 料 蜡	熔 点 °C	沸 点 范 围	原料蜡分子的 平均碳数	脂肪酸分子的 平均碳数
国产1号天然石蜡(一)	29.0	300—360	19.0	11.5
国产2号天然石蜡〔4〕	48.7	320—413	23.1	12.0
合成石蜡〔4〕	51.1	368—446	26.3	12.7
国产1号天然石蜡(二)	34.0	300—490	26.0	13.2
页岩软蜡〔5〕	46.0	320—460	25.2	13.5
页岩硬蜡〔4〕	55.9	380—470	28.0	13.8
苏联石蜡	49.1	320—485	26.0	14.8
国产1号天然石蜡(三)	48.1	358—530	30.0	15.9
苏联合成蜡〔6〕	—	220—400	19.0	11.5
苏联合成软蜡〔6〕〔7〕	34.0	275—390	19.4	12.5
苏联德罗戈贝奇天然蜡〔6〕〔7〕	52.8	340—470	28.1	14.5
褐煤焦油蜡 ТНН Цайтл〔6〕〔7〕	56.6	370—480	31.5	16.5
苏联新古比雪夫工厂的天然蜡〔6〕〔7〕	60.9	405—495	31.8	17.5

过于偏低 ($\ll 320^{\circ}\text{C}$)。因此, 氧化馏份组成为 $320-450^{\circ}\text{C}$ 的原料蜡, 确实可以获得较高的 $\text{C}_{10}-\text{C}_{20}$ 脂肪酸产率。

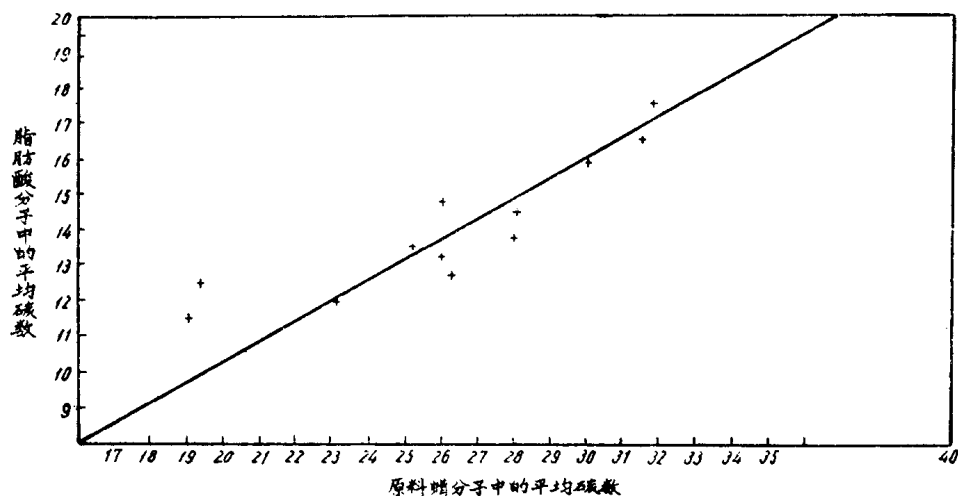


图 2 原料蜡的分子大小和脂肪酸分子大小間之关系

石蜡馏份組成对合成脂肪酸产率的影响

表 3

編 号	原 料 蜡 品 种	熔点 °C	沸点范围 °C	馏 份 宽 度 °C	粗酸产率, %		循 环 系 数 K	C ₁₀ —C ₂₀ 脂肪酸产率, %	
					单 程	对消耗 原料		对粗酸	对消耗原料
1	国产 1 号天然蜡 (一)	29.0	300—360	60	26.1	71.8	2.75	64.1	46.1
2	国产 1 号天然蜡 (二)	34.0	300—490	190	29.7	83.9	2.82	47.0	39.4
3	国产 1 号天然蜡 (三)	48.1	358—530	172	34.4	85.0	2.47	37.0	31.6
4	国产 1 号天然蜡 (四)	—	400—686	333	30.8	88.0	2.86	28.7	25.3
5	合成蜡 (一) [4]	51.1	368—446	78	32.5	87.6	2.69	57.9	50.7
6	苏联石蜡	49.1	320—485	165	32.1	78.5	2.44	55.3	43.4
7	苏联合成油 [6]	—	220—400	180	30.0	37.6	—	49.2	18.5
8	苏联软蜡 [8]	38	300—400	100	30.0	60.2	—	57.1	34.2, 50.1①
9	苏联德罗戈貝奇天然蜡 [6] [7]	52.8	340—470	130	33.8	55.0	—	62.1	34.1 50
10	褐煤焦油蜡 ТН Пайтц [6] [7]	56.6	370—480	110	39.5	60.0	—	45.8	31.1 45.5
11	苏联新古比雪夫工厂的 天然蜡 [6] [7]	60.9	405—495	80	37.4	59.9	—	35.1	19.3 28.4
12	苏联杜瑪茲土馬澤石油 石蜡 [9] (一)	39.7	290—400	110	26.0	74.3	2.86	79.5	59.0
13	苏联杜瑪茲土馬澤石 油石蜡 [9] (二)	49.9	350—430	80	30.0	81.3	2.71	75.0	61.0
14	苏联杜瑪茲土馬澤石油 石蜡 [9] (三)	60.4	370—520	150	33.8	84.5	2.50	54.5	46.1

① 列出的第二項数字是按苏联 Шебекино 工厂的实际产率換算的。

但是，問題不仅仅在此，重要的是，只要我們再进一步更全面地察看一下表 3 的数据，就可以发现，编号 1、8、12 的数据中 C₁₀—C₂₀ 脂肪酸产率也都是比較高的，但它们的氧化原料，不是沸点范围为 320—450°C 左右的石蜡馏份，而是較低的馏份，結合表 2 的数据，可知尽管原料分子的平均碳数較低，但同样得到了較高的 C₁₀—C₂₀ 皂用脂肪酸产率，这就不得不指出：“分子平均碳数”所說明的問題有一定的局限性，因为平均分子沸点不管馏程的幅度如何都会有同样的数字，正像酸价不能說明脂肪酸馏份的寬窄和各馏份

之間的分配情况一样。

从表 3 的实际数据可知：除标准馏份（320°—450°C）外，300—360°C，300—400°C 和 290—400°C 等石蜡馏份亦是氧化制取 C_{10} — C_{20} 皂用脂肪酸的好原料。但是，要探明为何原料馏份较低，分子平均碳数较少，而氧化后仍能得到较高的 C_{10} — C_{20} 脂肪酸馏份的问题，必须进一步研究合成脂肪酸的馏份分配，见表 4。

石蜡馏份组成对合成脂肪酸馏份分配之影响

表 4

原 料 蜡 品 种	原料蜡馏份 组 成, °C	C_5 — C_9 脂肪酸	C_{10} — C_{20} 脂肪酸	$\geq C_{21}$ 脂肪酸	残 渣 %	蒸 餾 損 失	C_5 ②— C_9 + 損 失
国产 1 号天然蜡 (一)	300—360	8.59	64.1	3.34	8.88	15.09	23.68
国产 1 号天然蜡 (二)	300—490	9.60	47.0	16.0	15.3	12.1	21.7
国产 1 号天然蜡 (三)	358—530	8.20	37.0	24.8	19.7	10.3	18.5
国产 1 号天然蜡 (四)	400—686	1.92	28.0	28.7	28.0	12.68	14.6
苏联合成软蜡 [6]	275—390	22.6	$\frac{C_{10}-C_{16} \quad C_{17}-C_{20}}{46.5 \quad 16.9}$ 63.4	13.9		0.1	—
苏联德罗戈贝奇天然蜡 [6]	340—470	12.2	$\frac{44.7 \quad 17.4}{62.1}$	25.4		0.3	—
褐煤焦油蜡 ТТН Шайтан [6]	370—480	10.8	$\frac{26.0 \quad 19.8}{45.8}$	43.4		0.0	—
苏联新古比雪夫工厂的 天然蜡 [6]	405—495	7.4	$\frac{19.7 \quad 15.4}{36.1}$	53.0		4.5	—
合成软蜡油 [10]	332—462	2.0①	70.0	22.0		6	—
合成火柴蜡 [10]	350—486	3	63.5	30		3.5	—
合成气提软蜡 [10]	344—510	2	50.5	29.5		18	—

① 该馏份低于一般的数字，在原文献中亦未列出该馏份的酸价，故估计可能部分馏份切入 C_{10} — C_{20} 之中。

② 粗酸蒸馏损失主要是低分子酸未能被冷凝下来引起，因之 C_5 — C_9 + 损失乃近似地表示低分子酸之总产率。

表 4 中列出了三组数据，原料蜡的馏份组成都是由低到高，从这些数据我们可以得出一些有意义的看法，即原料蜡馏份组成在 300—686°C 的范围内，馏份愈轻，所得到的 C_5 — C_9 ， C_{10} — C_{20} 的脂肪酸产率就愈高，反之馏份愈重，则 $\geq C_{21}$ 的脂肪酸和蒸馏残渣就愈多，由此可见馏份较低的石蜡经氧化加工之后之所以能得到较高的 C_{10} — C_{20} 脂肪酸产率，主要是由于 $\geq C_{21}$ 的脂肪酸馏份和蒸馏残渣生成得较少之故。这种馏份较低的原料能得到较高产率的 C_{10} — C_{20} 脂肪酸的现象，显然不能用上面所介绍的前人的理论——即所谓产品分子大小为原料分子大小 0.5—0.6 倍的理论——来解释，我们初步认为用概率论的方法（详见本书第 12 页）来加以处理，就有可能改善上述的理论。

五、氧化深度对粗酸和皂用脂肪酸产率的影响

以上所討論的都是在氧化深度酸价 70 左右的情况；显然，如果对各种不同馏份的原料，改变氧化深度必将引起脂肪酸产率及各馏份分配关系的改变。我们对三种不同馏份进行了深度不同的氧化試驗，并应用了国外的資料，分列于表 7 中。

由表可知：

(1) 原料馏份不同时取得最高粗酸产率的氧化深度也不同，对某一原料馏份而言似有一最适宜的氧化深度。

(2) 随着深度的改变，各馏份脂肪酸分配均有所改变：低馏份石蜡当氧化深度由酸价 35 增至 75 时 C_5-C_9 脂肪酸逐渐增加， $C_{10}-C_{20}$ 脂肪酸亦逐渐增加， $\geq C_{21}$ 脂肪酸則逐步降低。320—450°C 的石蜡当氧化深度由 70 增至 141 时則表现为 C_5-C_9 脂肪酸逐渐增加， $C_{10}-C_{20}$ 脂肪酸逐渐减少， $\geq C_{21}$ 脂肪酸則逐渐增加；而高馏份部分氧化深度从 70 增至 100 左右时 C_5-C_9 脂肪酸逐渐增加， $C_{10}-C_{20}$ 脂肪酸亦有所增加， $\geq C_{21}$ 脂肪酸則逐渐降低。

(3) 300—360°C 馏份的石蜡氧化深度似以酸价达 70—75 为佳，320—450°C 馏份的石蜡以酸价为 75—85 为佳，400—500°C 馏份的石蜡則以 100—110 为佳（当制取以皂用酸为主要产品时）。

这种脂肪酸馏份間的分布，随深度不同而改变的关系，可能由于两个原因所引起：其一是由于石蜡分子量不同时反应速度不同，高分子的反应速度較快，低分子的較慢，因之一般脂肪酸的分子量也就随氧化深度的增加而由大至小；其二是由于脂肪酸在氧化过程中进行了反应，它可能生成一个单元酸（比原脂肪酸分子量小）及一个二官能团产物，因之使脂肪酸的分布有所改变；从国产合成蜡随氧化深度加深时羧基酸产率的上升也可以得到一些解释。这两个原因当氧化深度浅时，以前者为主导因素，而氧化深度較深时，則二者对脂肪酸的馏份分布均具有影响。

六、原料含油率的問題

原料含油率是一个影响精制程序、氧化反应速度、氧化产品分布情况以及产品品质的重要問題。

将国内外包括我們的一些数据进行整理和研究后的結果列于表 8 中。

由表 8 可知：

(1) 含油率上升时氧化反应速度降低，与此同时出现了較多的 $\geq C_{21}$ 以上的脂肪酸和残渣。这可能是由于油分物质在氧化过程中产生了縮合物及由此而发生的負催化作用所致，最終的結果表现为 $C_{10}-C_{20}$ 脂肪酸产率的降低。

(2) 比較試驗编号 (1) 及 (2) 就可以发现，虽然原料含油率相差不太大(6%)，然而所得的結果却迥然不同；显然，馏份相同时应当产生相同的脂肪酸分配比例，但只要

原料馏份组成和氧化深度对脂肪酸产率及其馏份分配的影响

表 7

原 料 蜡	馏份组成 °C	氧化深度 (以酸价 表示)	粗酸产率, %		C ₅ —C ₉ 脂肪酸, %①		C ₁₀ —C ₂₀ 脂肪酸, %		≥C ₂₁ 脂肪酸		蒸馏损失, %	羧基酸, %
			单程	对消耗 原料	对粗酸	对消耗 原料	对粗酸	对消耗 原料	对粗酸	对消耗 原料		
国产 1 号天然蜡	300—360	75.8	26.1	71.8	23.68	16.93	64.1	46.1	12.22	8.77	15.09	—
		47.0	20.32	75.0	13.59	10.2	51.2	38.4	35.2	26.4	1.89	—
		35.0	12.98	78.2	13.55	11.5	45.4	35.4	40.0	31.3	4.57	—
国产合成蜡	320—450	74.0	32.1	89.5	14.5	13.0	52.0	46.5	28.6	25.6	4.9	0.62
		84	31.0	88.5	14.0	12.3	50.5	44.7	35.5	31.5	6.0	5.7
		110	49.5	89.2	14.97	13.4	45.0	40.1	40.05	35.7	6.22	7.4
		129.0	57.5	83.6	15.25	14.2	40.3	33.7	44.05	38.6	5.05	15.2
		141.0	64.0	83.0	23.45	19.5	30.0	24.9	46.55	34.7	4.05	28.0
国产 1 号天然蜡	430—500	84.1	26.5	56.2	6.11	3.44	31.4	17.6	61.8	34.7	1.36	—
		109	34.5	75.9	11.77	8.95	38.4	29.2	53.8	40.8	7.80	—
		152	42.5	67.0	16.18	11.2	32.5	24.7	50.82	38.6	11.73	—
苏联新古比雪夫 高分子蜡〔11〕	405—495	70	27.2	59.9	6.85	4.1	32.2	19.3	48.4	29.0	12.55	—
		85.0	31.1	63.5	8.35	5.0	49.0	31.8	41.0	26.0	1.73	—
		100	32.9	66.0	8.48	5.07	50.2	32.1	41.1	27.1	0.32	—

① 由于蒸馏时冷凝不佳故此数据是将蒸馏损失计算在内的近似值。

把 (1)、(2) 中原料的族组成以及试验 (11) 的族组成和羧基酸含量进行比较就会发现这种差别的原因, 首先在于试验 (1) 原料蜡中的芳烃含量较高, 而环烷和异构烷的含量则是次要的。

为此我们进一步研究了芳烃含量对氧化产品质量 (用羧基酸的含量来标志) 的影响。采用的原料是国产 300—400°C 变压器油蜡馏份。氧化条件同前, 结果如图 3 所示:

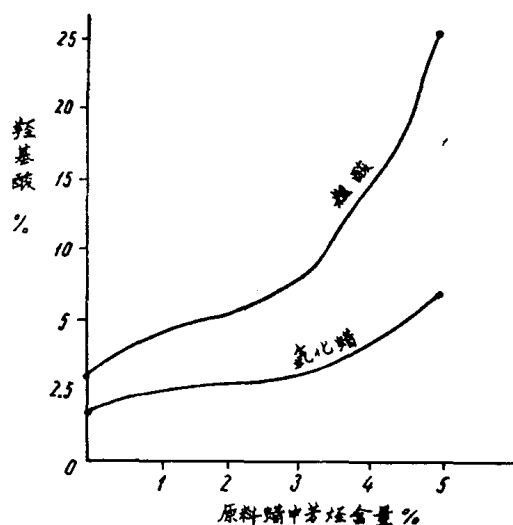


图 3 原料蜡中芳烃含量对产品中羧基酸含量的影响

由此可见原料蜡中芳烃含量愈高, 则产品中羧基酸的含量也愈高, 在 300—400°C 馏

份的石蜡中，可允許的芳烴含量^①約为 2 % 以下。

七、結 論

(1) 实验結果指出：原料石蜡的馏份組成，对氧化产品——合成脂肪酸的产率及其馏份分配有着重大的影响。

(2) 实验結果同时指出：认为原料蜡分子的碳数和氧化后所得脂肪酸分子的碳数是 1:0.5—0.6 关系的看法，有一定的局限性；实验証明：在一定的操作条件下，除标准馏份 (320—450°C) 以外，較低馏份的石蜡 (如 300—400°C 或 300—360°C) 也同样可作为氧化的原料，且得到較高的皂用脂肪酸收率。

(3) 氧化深度可以适当地改变脂肪酸馏份間的分布关系，根据原料馏份的不同可以选择不同的氧化深度以提高皂用酸的收率，如 300—400°C 原料馏份的氧化深度以酸价 70—75 为佳，而 320—450°C 則以 75—85 为佳，400—500°C 馏份則以 100—110 为佳，但过深时会引起产品中羧基含量的提高，从而影响产品的质量。

(4) 原料石蜡的油含量中影响氧化速度及产品分布的主要組成是芳香烴，它的含量直接影响产品的质量。

参 考 文 献

- [1] 人民日报：1961 年 12 月 23 日社論。
- [2] 有机合成化学协会志 vol.19, No. 2, Feb. 1961, p. 131.
- [3] 顾伯鏐、吳震霄，化工学报，1960 年第 1 期。
- [4] 吳震霄，石蜡氧化制取脂肪酸論文集，中国工业出版社 1962 年。
- [5] 顾伯鏐、吳震霄，Х.Т.Т. и Масел. 1960. 8.
- [6] М.К. Манковская, И.В. Барселян, Т.И. Масковина: М.Ж.П. 1956, No.6.
- [7] В.К. Цисковский: Синтез жирных кислот и спиртов окислением жидких парафинов. Госхимиздат 1960, стр. 7.
- [8] Н.К. Манковская等 М.Ж.П. 1955, No. 4.
- [9] И.Б. 拉波波尔特：石油石蜡氧化以制取脂肪酸，苏联石油炼制科学报告集，石油工业出版社，1960 年。
- [10] 石油六厂研究所：燃料学报，四卷一期，1959 年。
- [11] Н.К. Манковская等：Окисление углеводов в жидкой фазе, Изд. АН СССР 1959 стр. 268.
- [12] Н.К. Манковская: Х.Т.Т. и Масел 1959. 5.
- [13] Д.Б. Оречкин: Х.Т.Т. и Масел 1960. 7.

① 氧化原料蜡中可允許的最高芳烴含量的数值，似乎根据馏份的不同而改变，一般而言，石蜡的馏份較輕时可以允許較高的芳烴含量，而馏份較重时則此数值应当适当的降低。