

M. A. 达琳娜 著



高级烯烃 生产和应用



轻工业出版社

高级烯烃生产和应用

[苏]M. A. 达琳娜 主编

杨怡生 沈露莎 译

烃加工出版社

высшие олефины
производство и применение

М.А. Далина
Ленинград «Химия»
1984

•

高级烯烃生产和应用
[苏] М.А. 达琳娜 主编
杨怡生 沈露莎 译

•

烃加工出版社出版
北京市通县建新印刷厂排版
北京市通县建新印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行

•

787×1092毫米 32开本 11 3/4 印张 1插页 254千字 印1—1,620

1986年9月北京第1版 1986年10月北京第1次印刷

书号: 15391·51 定价: 2.00元

内 容 提 要

本书介绍了生产高级烯烃的原料及其生产工艺,并阐明了反应机理、反应动力学、催化剂等问题。全面地系统地讲述了高级烯烃在各领域中的应用。详尽地叙述了高级烯烃在表面活性剂方面的应用,介绍了各种表面活性剂的生产方法,评价了各种表面活性剂的优缺点,从而分析了其发展前景。书中又展示了高级烯烃应用的新方向,如合成聚合塑料,生产多种有机合成中间体等。

本书可供石油化工、石油炼制、精细化工、轻工等专业的工程技术人员、研究、设计工作者参考,也可供等院校师生参考。

译 者 的 话

高级烯烃和由其制成的产品生产并不是一个新的有机合成工业领域。但是,这个领域当前正处在活跃的发展时期。近10~15年来,各国研究成了许多新的高效合成方法,并改进了过去的一些制备工艺。因此,为石油化工工业等许多部门的进一步发展和完善提供了可喜的前提条件,并对研制新品种聚合材料、合成润滑油和表面活性剂等起了促进作用。

本书广泛地阐述了高级烯烃的生产和应用方面的有关问题。现在,许多产品,特别是高级烷基苯,高级脂肪醇和合成脂肪酸,都是用高级烯烃来进行大规模生产的。书中介绍了一些生产工艺和生产原理,读者可从中了解各种工艺路线和它们的优缺点,以便在生产中实践,在科学研究中开创新的方向。为此,我们特译此书,奉献给我国的有关科技工作者,作为工作上的参考。

本书由杨怡生和沈露莎两人合译互校,其中第一至第四章由杨怡生翻译,绪论和第五至第十章由沈露莎翻译。由于我们水平所限,有不足之处,欢迎读者提出批评意见。

绪 论

“高级烯烃”这个名词在本书中是表示分子中含 5 个以上碳原子和 1 个碳-碳双键的脂肪族烃。根据碳链结构的不同，高级烯烃分为直链的（正构）和支链的（异构）两种，根据双键位置的不同，则可分为 α -烯烃和双键位于“内部”的烯烃。后一种烯烃下面简称为内烯烃。

原则上，可以用化学上已知的任何一种不饱和化合物合成方法制取高级烯烃。但是，实际上，现在只有三种方法（见图 1）具有最重要的意义：（1）低分子烯烃催化齐聚：由乙烯制取直链 α -烯烃；由丙烯和丁烯制取支链烯烃或内烯烃（取决于催化剂类型）；（2）正构烷烃热裂解：这时主要得到直链 α -烯烃；这一方法的主要缺点是严重污染所得烯烃，因其中混有烷烃、双烯和芳烃（以致失去其意义）；（3）正构烷烃脱氢：结果生成具有相当于原料烷烃骨架的内烯烃。

低分子烯烃的共二聚反应，高级烯烃异构化和歧化反应具有次要的意义。

有机合成工业中早就使用了高级烯烃。但是，其需要范围近年来大大扩大，最大的消费领域是用它来生产各种表面活性剂。这些表面活性剂当前用作生产合成洗涤剂、润滑油添加剂、强化采油的化学试剂、浮选剂、腐蚀抑制剂等的原料（表1）。

任何表面活性剂，不论其类型（离子型及非离子型）和应用领域如何，其特点都是分子具有不对称结构，同时具有一个或几个亲水基和疏水基，即具有双亲结构。

不论观察哪一类表面活性剂，其分子的疏水部分多半是

表 1 全世界表面活性剂的产量和结构[1]

类 型	1970年		1975年		1980年		1990年	
	千 吨	%	千 吨	%	千 吨	%	千 吨	%
阴 离 子 型	1914	61.8	2284	56.1	2640	52.8	3350	49.1
阳 离 子 型	280	9.0	440	10.8	600	12.0	325	13.6
两 性 型	6	0.2	8	0.2	10	0.2	13	0.2
非 离 子 型	900	29.0	1338	32.9	1790	35.0	2538	37.2
共 计	3100	100.0	4070	100.0	5000	100.0	6826	100.0

伯、仲、叔烷基，或单、多烷基芳基，或烷基环烷。正因为如此，高级烯烃才是合成表面活性剂的一种最合适原料。

表面活性剂的工业生产开始于第二次世界大战前不久，近年来正蓬勃发展（表1）。用丙烯四聚物制得的十二烷基苯磺酸钠作为第一个表面活性剂的积极开端，五十年代就已广泛工业生产。美国、苏联、英国、意大利、加拿大和一些其它国家已建立了合成丙烯四聚物和用其生产合成洗涤剂的装置。

但是，大量应用这种洗涤剂后发现，它们的生物化学降解性差，由于积聚在水库中而破坏了水库内的氧交换。

50~60年代所做的研究表明，分子的疏水部分具有直链

结构的表面活性剂，能完全被生物化学降解。

表面活性剂分子中有芳核时，其生物化学氧化产物含有机物质，分子中没有芳核时，其氧化产物仅含无机物质——二氧化碳、水、无机酸盐。

根据生物降解能力的不同，表面活性剂可相对地分为三代：第一代——生物降解低于80%（例如，异十二烷基苯磺酸盐，各种类型的羟乙基烷基酚）；第二代——能完全生物降解，但未降解成无机化合物（例如，直链烷基苯磺酸盐）；第三代——完全生物降解为无机物质（例如，磺化酯盐，烷基磺酸，羟乙基化高级脂肪醇等）。

60年代开始转向生产第二代、第三代表表面活性剂，要求使用直链烃类原料，采用先前研制成的“氯化煤油”（Керил-хлорид）合成工艺，初步解决了这一问题，它以正构烷烃为原料，经过氯化烷烃合成直链烷基苯磺酸盐。

苏联在这一时期研制和采用了正构烷烃氧化生产合成脂肪酸和高级脂肪醇的生产过程，从而腾出大量食用原料。

但是，表面活性剂工业的整个发展过程，迫切要求研制简便而有效的制取高级直链烯烃，特别是为制取第三代表表面活性剂所需的直链烯烃的合成方法。

60年代中期，工业上实现了固体石蜡热裂解制取高级 α -烯烃的方法，但此法不能保证得到高质量产物，因为在热裂解过程中同时还生成大量杂质，特别是双烯烃和芳烃。

建立高级正构烷烃催化脱氢过程，以制取直链内烯烃，是向前迈出的有决定性意义的一步。

Pacol-detergent 过程可以不用氯制取直链烷基苯磺酸盐，从而提高了生产的技术经济特性和生态安全性。但是，正构烷烃脱氢是有选择性地只在原料转化率不高的条件

下进行，而为了合成高级脂肪醇和一系列其它产品，必须从烷烃-烯烃混合物中分离出烯烃，这就要求相当大的基建投资和较高的能耗。

由于金属有机化合物化学取得了成就，所以有效地解决了合成高级直链烯烃的问题。50~60年代，研究了烯烃在有烷基铝存在时的转化机理，60年代中期，第一批以乙烯为原料合成高级 α -烯烃的工业装置投入生产。这样，就为在工业上实现更加有效的制取合成洗涤剂原料过程创造了条件，如烯烃醛化制取脂肪伯醇，加氢羧化制取合成脂肪酸，烯烃磺酸盐等过程。

近年来，新的高级烯烃利用方向具有了重要意义。合成聚合塑料时，应用高级烯烃可以得到性质极好的产品。乙烯和高级 α -烯烃低压共聚可以得到低密度线性聚乙烯，它具有通常用乙烯高压自由基聚合所得聚乙烯的几乎全部优良性质和特性。低密度线性聚乙烯制备过程的研制成功或许对塑料工业的发展起了莫大的作用，因为从此可以大大缩减生产聚乙烯的基建投资和能耗。

某些支链高级 α -烯烃聚合物具有很高的热安定性。由于这些聚合物在较宽温度范围内同时兼有好的透明度和高的介电特性，所以用它制成的零件可以在热塑性聚合材料过去所没有达到的条件下使用。

高级烯烃还有一个新的、很有前途的应用领域，就是制取合成润滑油。

用高级 α -烯烃制取的合成润滑油具有极好的低温性能。它们比传统的二元酸酯或多元醇酯油便宜得多。因此，这种聚 α -烯烃油不仅可以广泛用于航空工业，而且可以广泛用于在极温条件下行驶的陆地运输车辆。

目前，已经研制出了一些以正构烷烃或乙烯合成 α -烯烃为原料，生产多种基本有机合成中间体的工艺过程。

从最近的前景来看，选择这种或那种工艺过程将取决于对原料质量的具体要求，以及乙烯和正构烷烃的价格变化动态，资源和工艺过程的改进情况。

由于采用 α -烯烃为原料的过程很“年轻”，因此，可以预料，它们将更有生气地发展起来。但是，支链高级烯烃也并未失去其重要性，它们是制取润滑油添加剂，强化采油的化学试剂和按应用规范不要求高度生物降解的许多其它类型表面活性剂的有效原料。

由于研制成了有效的高级烯烃制备方法，近年来，研究其新的、有前途的利用方向的工作显著增强。可以很有信心地认为，通过这些研究，将会制定出一系列具有国民经济意义的工艺过程。

目 录

绪论.....	(1)
第一章 生产高级烯烃的原料基础.....	(1)
第一节 液体石蜡的生产.....	(5)
一、尿素脱蜡.....	(6)
二、分子筛吸附分离.....	(12)
第二节 固体石蜡的生产.....	(19)
第三节 石蜡的精制和分离.....	(24)
第四节 乙烯和丙烯的生产.....	(29)
第五节 异丁烯的生产.....	(40)
第六节 制取低级烯烃的石油加工气.....	(45)
第二章 由正构烷烃生产高级烯烃.....	(48)
第一节 烷烃热裂解.....	(49)
第二节 烷烃脱氢.....	(58)
第三章 由乙烯生产高级 α - 烯 烃.....	(71)
第一节 乙烯在有三乙基铝条件下的齐聚.....	(72)
第二节 乙烯在有变价金属络合催化剂条件下的 齐聚.....	(90)
第三节 高级烯烃的歧化.....	(106)
第四章 低级烯烃在络合催化剂和碱金属催化剂上 的二聚和共二聚生产 高 级 支 链 α - 烯 烃	(115)
第一节 反应机理和动力学.....	(116)
第二节 碱金属催化剂上的二聚和共二聚.....	(120)

第三节	高级烯烃的生产工艺·····	(140)
第五章	低级烯烃在酸性催化剂齐聚生产高级支链 烯烃·····	(153)
第一节	在酸性催化剂上进行齐聚反应的基本规 律·····	(154)
第二节	齐聚用磷酸催化剂·····	(161)
第三节	丙烯三聚物和四聚物以及迭合汽油的生 产工艺·····	(167)
第四节	二异丁烯的制备·····	(176)
第六章	高级烷基苯和烷基酚的生产·····	(180)
第一节	烷基苯的制取·····	(181)
一、	苯和烯烃的烷基化·····	(181)
二、	用氯化烷烃合成烷基苯·····	(195)
第二节	酚的烷基化·····	(199)
第七章	以高级烯烃为原料生产合成润滑油·····	(212)
第一节	奥克托尔 (ОКТОЛ) 的制备·····	(218)
第二节	高级 α -烯烃齐聚物的制备·····	(221)
一、	低聚合度的聚 α -烯烃·····	(228)
二、	中聚合度和高聚合度的聚 α -烯烃·····	(239)
第三节	高级烷基苯润滑油·····	(241)
第八章	高级脂肪醇和合成脂肪酸的生产·····	(247)
第一节	高级脂肪醇·····	(248)
一、	羰基合成法制取醇·····	(251)
二、	以烷烃为原料制取醇·····	(265)
三、	有机铝合成法制取醇·····	(268)
第二节	合成脂肪酸·····	(271)
一、	以高级烯烃为原料制取脂肪酸·····	(271)

二、正构烷烃氧化法制取脂肪酸·····	(277)
第九章 以高级烯烃为原料生产烷基硫酸盐、烷基 和烯基磺酸盐·····	(284)
第一节 烷基硫酸盐的制备·····	(284)
第二节 烷基磺酸盐的制备·····	(287)
一、正构烷烃氯磺化·····	(289)
二、正构烷烃磺化氧化·····	(290)
三、 α -烯烃与亚硫酸氢盐反应·····	(292)
第三节 烯基磺酸盐的制备·····	(295)
第十章 生产聚合塑料的高级 α -烯烃·····	(303)
第一节 现阶段聚乙烯生产的主要发展趋势·····	(307)
第二节 高级正构 α -烯烃均聚物·····	(309)
一、 α -丁烯的均聚·····	(310)
二、 C_5 与 C_5 以上 α -烯烃的均聚·····	(312)
第三节 高级异构 α -烯烃的均聚物·····	(316)
一、甲基丁烯的均聚·····	(316)
二、甲基戊烯的均聚·····	(317)
第四节 乙烯与高级正构 α -烯烃的共聚物·····	(322)
一、中密度共聚物·····	(322)
二、低密度共聚物·····	(325)
第五节 高级异构 α -烯烃的共聚物·····	(332)
参考文献·····	(335)

第一章 生产高级烯烃的原料基础

一般采用液体的和固体的正构烷烃以及低分子烯烃（乙烯、丙烯和丁烯类）作为制取高级烯烃的原料。炼油厂从直馏柴油和润滑油馏分中提取烷烃，而石油原料的高温热解则是目前制取低分子烯烃的主要来源。此外，还利用石油加工气体中的丙烷-丙烯和丁烷-丁烯馏分合成高级烯烃。

在按燃料流程或燃料-润滑油流程加工石油的炼油厂中，从初馏装置上获得的柴油馏分和润滑油馏分，在大多数情况下由于凝固点过高而不能直接使用，其凝固点主要取决于其中的正构烷烃的含量。可以用好几种方法降低上述馏分的凝固点。当正构烷烃含量较低时，采用降凝剂比较有效，其作用机理是阻碍处于胚芽状态的石蜡结晶的生长。第二种方法是将石油馏分内所含的正构烷烃经化学转化为其它的烃类。这类加工过程（异构化、重整）被广泛用于提高汽油的抗爆性能。近年来，出现了有关加氢裂化过程●制取低凝柴油和润滑油的报道。此时，原料油中所含的正构烷烃转变为低分子异构烷烃，经过蒸馏可作为高辛烷值汽油馏分被分离出来[2,3]。

这类加工过程采用双功能催化剂，它含有承载在既具有裂化活性、又具有异构化活性的酸性担体上的加氢组分(Pt, Pd)。反应是在15兆帕以下的氢压和300~450℃温度下进行的。当加工润滑油馏分时，其凝固点可下降30~50℃，同时粘度指数也升高了[4]。

●原文为 дезидрокрекинг，疑为 гидрокрекинг 之误。

第三种方法，是最普遍采用的方法，即对烷烃进行物理抽提。此法同时解决两项任务：一方面使燃料和润滑油具备所要求的使用性能，另一方面又生产正构烷烃，这些烷烃经过精制和分馏后可直接供国民经济各部门之需，或作为石油化工原料和微生物合成的原料。

烷烃在国民经济中的应用范畴非常广阔，它可用于浸渍木材、纸张和马粪纸，可用于橡胶、电气和无线电技术工业，还可用于医药、化妆品和其它部门（制蜡烛、绝缘带、墨水等等）。

正构烷烃在石油化工中主要用作生产烷基苯、烷基磺酸盐、合成脂肪酸、仲醇、 α -烯烃（用热裂解法制得）和内烯烃（用脱氢法制得）的原料。

正构烷烃在微生物工业中可作为培育某些酵母（主要是 *Candida* 类）的培养基。制得的生物物质经过专门加工后可作为动物饲料添加剂。

不言而喻，根据消费目标的不同，可以对正构烷烃的馏分组成和其它烃类的含量提出不同的要求。生产直链烷基苯磺酸盐及仲醇（按巴什基洛夫法）时，采用 $C_{11} \sim C_{18}$ 正构烷烃。生产烷基磺酸盐时，宜采用 $C_{18} \sim C_{20}$ 正构烷烃，而生产合成脂肪酸时，则采用较重的正构烷烃馏分。

正构烷烃氧化为脂肪酸的过程是一种破坏性过程。甚至在单体烷烃氧化时也获得分子量分布很宽的脂肪酸。在工业烷烃馏分氧化时，脂肪酸的分子量分布非常复杂。

通常，应尽量采用合适原料，以保证得到最高产率、最宝贵、制皂用的 $C_{10} \sim C_{18}$ 脂肪酸和可加工成增塑剂（由伯醇转化）的 $C_7 \sim C_9$ 脂肪酸。但是，由于符合需要的 $C_{18} \sim C_{28}$ 正构烷烃的资源有限，实际上采用较宽和较重的馏分

(从 C_{20} 至 C_{40} 烷烃)。这样的烷烃馏分也可以作为制取热裂解 α -烯烃的原料。

用 $C_{11}\sim C_{14}$ 和 $C_{15}\sim C_{18}$ 正构烷烃馏分以脱氢方法制备内烯烃。脱氢催化剂对于芳烃和硫化物等杂质异常敏感,其允许含量分别限制在百万分之十和百万分之一的水平。异构烷烃的含量允许达到2~3%。

微生物工业对正构烷烃的质量提出最苛刻的要求。苏联于1964年组织蛋白质-维生素浓缩物的首批工业生产时,曾用馏程为240~370 $^{\circ}\text{C}$ 、芳烃含量不大于0.5%的 $C_{16}\sim C_{25}$ 烷烃作原料。用它制成的生物物质中,烃类的残留量偏高。业已证实,此事的发生是由于采用的酵母菌株对 C_{18} 以上的烃类消化不良和烷烃中芳烃含量过高所致。所以,现在建议采用芳烃含量不高于0.01%的 $C_{11}\sim C_{18}$ 正构烷烃馏分来制取蛋白质-维生素浓缩物。这样,就可保证制得优质的饲料酵母[5]。由于必须使用 $C_{11}\sim C_{18}$ 正构烷烃制备蛋白质-维生素浓缩物,因此, $C_{11}\sim C_{18}$ 正构烷烃在石油化学工业中的应用在资源上造成了一定的限制。

乙烯是合成直链烯烃的一种原料。乙烯齐聚作用制成的 α -烯烃,可以代替各种用途的内烯烃。反之,用内烯烃来代替 α -烯烃则远不是经常行得通的。

1980年全世界的乙烯产量接近5000万吨[6]。乙烯主要用于生产低密度和高密度聚乙烯(46%),环氧乙烷(19%),氯乙烯(12%)和苯乙烯(8%)。虽然用于合成 α -烯烃的乙烯仅约为1.5%[8],但 α -烯烃的产量(60~80万吨/年)约等于为生产表面活性剂所需正构烷烃总量(1980年为150万吨[1])的一半。

丙烯和 C_4 烯烃(主要是异丁烯)是制取高级支链烯烃