

吴震霄 顾伯鐸

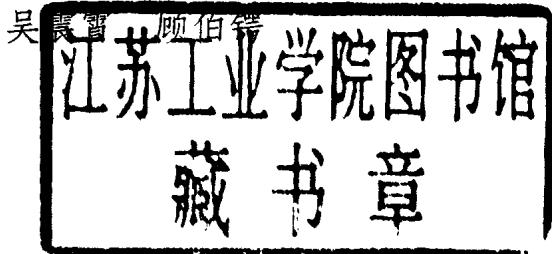
液蜡氧化制取仲醇 及其聚氧乙基醚

兼论直馏煤油馏
分的化工利用

石油大学出版社

液蜡氧化制取仲醇及其 聚氧乙基醚

——兼论直馏煤油馏分的化工利用



石油大学出版社

液蜡氧化制取仲醇及其聚氧乙基醚
—兼论直馏煤油馏分的化工利用

吴震霄 顾伯铔

*
石油大学出版社出版
山东省 东营市
山东省新华书店发行
石油大学印刷厂印刷

*
开本 850×1168 1/32 6.625印张 2插图 172千字
1990年5月第1版 1990年5月第1次印刷
印数 1—2000册

ISBN 7-5636-0080-9/TE·15

定价：1.62元

目 录

一、导言	1
二、工艺原理流程	6
三、产品的应用	9
四、产品的毒性及生物降解	13
(一) 产品的毒性	13
(二) 生物降解性能	14
五、原料及其中芳烃的脱除	16
(一) 原料馏分与产品分布	16
(二) 芳香烃对氧化过程的影响	18
(三) 预氧化脱芳烃的物料平衡	22
六、氧化工艺过程	24
(一) 氧化温度	24
(二) 空气中氧分压与催化剂硼酸用量	25
(三) 空气的单位耗量与空塔线速度	27
(四) 催化剂硼酸的作用机制及其最佳晶态	30
(五) 助催化剂的作用	37
(六) 氧化时间	38
(七) 连续氧化的稳定性	40
(八) 每批装料 7 公斤的不锈钢反应器的运转结果	43
(九) 回收硼酸的催化氧化性能	48
七、酯化工艺过程	52
八、回收蜡加氢工艺过程	54
九、仲醇氧乙基化工艺过程	59
(一) 环氧乙烷与仲醇进行加成反应时温度的影响	64

(二) 物料中水含量的影响·····	65
(三) 环氧乙烷与仲醇投料分子比的影响·····	66
(四) 催化剂用量的影响·····	67
(五) 催化剂品种对产品分布的影响·····	68
(六) 实验室放大装置(装料1公斤)的运转·····	69
十、三废处理方案·····	73
(一) 废水·····	73
(二) 废气·····	75
十一、成品及半成品的分析方法汇总·····	77
(一) 过氧化价测定法·····	77
(二) 酸价测定法·····	78
(三) 酯价测定法·····	79
(四) 皂价测定法·····	79
(五) 羟价测定法·····	80
(六) 羧价测定法·····	81
(七) 溴价测定法·····	82
(八) 紫外吸收光谱在石蜡氧化产品分析上的应用 ——羟价和伯醇、仲醇的测定·····	83
(九) 液体石蜡中芳香烃含量测定法(比色法)·····	101
(十) 表面活性剂——环氧乙烷加合物——测定氧 乙烯基团的碘量法·····	101
(十一) 表面活性剂(非离子)——聚乙二醇和非离 子活性物(加合物)的测定——Weibull 法·····	102
附录-1 液体石蜡中芳香烃含量测定法(比色法) ·····	103
附录-2 表面活性剂——环氧乙烷加合物——测定 氧乙烯基团的碘量法·····	109
附录-3 表面活性剂(非离子)——聚乙二醇和非离 子活性物(加合物)的测定——Weibull 法·····	116

十二、年产580吨仲醇三氧乙基醚（相当350吨/年仲醇）	
半工业装置的基础设计汇总	124
（一）设计范围	124
（二）原料及产品规格	124
（三）消耗定额	126
（四）液蜡氧化制取仲醇及其聚氧乙基醚全流程物料平衡	130
（五）年产580吨仲醇三氧乙基醚（相当350吨/年仲醇）半工业装置各工序的设备规格及投资分表	130
（六）年产580吨仲醇三氧乙基醚（相当350吨/年仲醇）半工业装置的总投资估算	143
十三、年产8.3万吨 C_{11} — C_{13} 仲醇三氧乙基醚项目（相当5万吨 C_{11} — C_{13} 仲醇）经济可行性研究	144
（一）原料及产品产量	144
（二）基建投资构成	145
（三）生产成本估算	146
（四）资金筹措	147
（五）产值利润税金估算	148
（六）主要技术经济指标汇总表	149
（七）几点结论	149
十四、直馏煤油馏分的化工利用方案	151
（一）分子筛脱蜡工艺	153
（二）环烷酸、异构酸的生产	161
（三）脂肪醇一步脱氢胺化法制取脂肪胺工艺	168
十五、以仲醇为基本原料制取表面活性剂的新进展	172
（一）以仲醇为原料合成优质表面活性剂	172
（二）以仲醇为原料制得的表面活性剂的应用	176

一、导 言

正构烷烃催化氧化及氧乙基化制取的高级仲醇聚氧乙基醚是表面活性剂工业中非离子型表面活性剂类型的一个重要产品。

非离子型表面活性剂在水溶液中与阴离子型或阳离子型表面活性剂不同，它不发生离解，因而具有不怕硬水、并且在各种不同 pH 值的溶液中均保持其原有表面活性的特点，故以第三代表表面活性剂而闻名于世。由于我国（城市及农村）水质普遍较硬，因之，无论在民用或是在工业上用作清洗剂达到相同效果时，采用非离子型表面活性剂比之采用阴离子型表面活性剂可以节省用量，是比较适合我国国情的一类表面活性剂。

清洗剂用的高级醇的生产在国外工业上采用有羰基合成法、加氢法、烷基铝法、直接氧化法四种主要工艺路线。

从其所采用的原料而言，则可分为：（1）乙烯、（2）液蜡、（3）固体石蜡三种。我们认为讨论一条工艺路线对国内的适用性，首先应当结合原料的情况，因之，本文将首先扼要地从原料出发来讨论这四种工艺路线在我国实施的可行性。

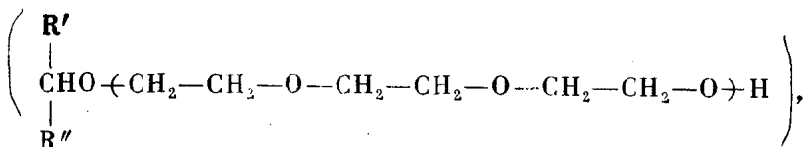
（一）以乙烯为原料

60 年代，Ziegler 开发了烷基铝新工艺之后，很快在工业上实现了 Ziegler 催化剂的乙烯齐聚工艺过程，并进一步发展为 Alfol 醇，这种 Alfol 醇被公认为质量最好的合成醇。它以乙烯为原料，齐聚后制成不同偶数碳原子的烷基铝，然后再用空气氧化制成烷基氧铝，水解后即得到伯醇。但是，此工艺的投资及成本亦是各种合成醇之首，因之限制了它的发展。80年代初，Shell chemical 开发了 SHOP 法制造 α -烯烃的技术，由于它改善了 Zie-

gler 齐聚所得 α -烯烃的分布, 可以获得大量的洗涤剂醇所需要的 α -烯烃, 因之获得发展。但是它有几个工序 (异构化及歧化) 的单程转化率较低, 需要物料在装置中大量地循环操作, 动力消耗量较高, 因之, 对生产规模至少要求在15万吨以上才能实现技术经济的可行性。西方工业发达国家由于资本和乙烯过剩, 因之利用它来生产 α -烯烃就成为现实; 而我国情况则有很大不同, 我国目前 (至少在八五期间) 乙烯并不富裕, 且价格较高 (有些中小企业还用粮食发酵得到的乙醇脱水制造乙烯), 再加上可行性规模过大, 使投资也过大 (20万吨高碳醇的总投资估计在 20 亿—30 亿左右), 因之, SHOP 法生产烯烃, 并由此生产高碳醇的工艺在国内是难以在短期内实现的。

(二) 以液蜡为原料

50年代, 炼油工业为生产合格的喷气机用航空煤油时, 采用尿素脱蜡的工艺以降低产品的冰点, 此时副产大量正构烷烃。苏联 Башкиров 院士开发了以硼酸为催化剂的氧化工艺, 在苏联 Шебекино 建厂制取高碳仲醇, 用于洗涤剂工业。随后, 美国 Union Carbide 也开发了类似的工艺, 商品名称为 Tergitol; 70年代, 日本触媒化学工业公司 (简称 J.C.C.) 进一步完善了工艺过程, 特别是在高碳仲醇加上三个环氧乙烷, 使仲醇变为伯醇



大大地开拓了仲醇的使用市场, 因而在70年代中, 从7千吨/年增加到3万吨/年 (1972—1978年间, 每年以27%的速率增长), 并且在近期内将发展到近8万吨/年 (每年以平均12%的速率发展)。J.C.C. 公司为此曾两次获奖。日本是一个工业发达国家, 在醚基合成醇、加氢醇以及 Alfol 醇等各种合成醇都已占领了市场的

情况下，硼酸氧化制醇法仍然得以脱颖而出，而且其产品仍远销美国及西欧，可见该法具有独到之处；简而言之，其独到之处有三：投资小，成本低，产品可以完全取代烷基酚。

我国石油富含正构烷烃，尤其突出的是沈北油田的蜡含量，如以南京金陵石化公司烷基苯厂的 Molex 装置，处理沈北油田 180—260℃ 馏分 30 万吨（相当于加工 300 万吨沈北油田原油所得的馏分量），则可获得 20 万吨的正构烷烃。因之，如以此为原料，通过硼酸氧化的方法来生产非离子型表面活性剂，则无论从原料来源、投资大小以及产品的实用性来看，都是符合我国国情的。

另一方面，硼酸氧化制取仲醇的技术可以基本立足于国内，我国石油大学（原北京石油学院）石蜡氧化科研组早在 1965 年即完成了氧化制醇小试，并在营口润滑油脂厂放大（300 吨/年）。1972 年通过国家鉴定，1978 年获全国科学大会奖。1986 年本科研组在石油天然气总公司的支持下进一步完善了工艺研究，为我国采用硼酸氧化制取高级醇的国产工业化技术开创了条件。

正构烷烃为原料亦可经脱氢，生成相应的单烯烃。脱氢产物经烷烯分离得到的单烯烃，再经与 CO 及 H₂ 的羰化反应，即可生成比原料多一个碳原子的高碳醇，该方法为经过脱氢（收率为 90%）、烷烯分离（收率为 93%）及 SHF（Shell Hydroformilation）羰化反应生成高碳醇（收率为 88%），其总收率对正构烷烃为 73.7%（硼酸氧化法为 80—90%）。我国轻工业部已获准引进一套 5 万吨/年 SHF 高碳醇装置，其固定资产总投资为 6.4 亿人民币（1987 年预算）；由于外汇贷款，需每年偿付本息，因之装置将在运转 11 年后才能获得利润。

硼酸氧化工艺与脱氢羰基合成工艺从经济效益比较如表（一）所示。

表（一） 硼酸氧化工艺与羰基合成工艺的经济效益比较

	烷烃硼酸氧化工艺*	烷烃脱氢及羰基化工艺**
高级醇年产量	5万吨	5万吨
总投资	1.9亿元	6.4亿元
投资利润率	83%	12%
销售利润率	—	19%
20年后总利润	16亿元	8亿元(开工11年后有利润)

* 按87年计算结果。

** 按轻工业部引进实际情况。

自表（一）中可以看出：硼酸氧化工艺方案的经济效益是十分明显的；如果将硼酸氧化工艺的总投资额增加到6.4亿元，则20年后，这6.4亿元的投资就可以获得57.3亿元的净利润，而如将6.4亿元投入羰基合成工艺，则20年后仅获得8亿元。二者相差为50亿元，这表明货币的时间价值，是一个在考虑大笔投资时忽略不得的重要问题。

由此可见，如以正构烷烃为制取高级醇的原料，则采用硼酸氧化的工艺路线是十分有利于我国国情的方案。

（三）以固体石蜡为原料

以固体石蜡为原料，在国内生产高级醇可行的工艺路线有两条，一条为蜡裂解生产 α -烯烃，然后配以羰基合成工艺，分别生产洗涤剂醇和增塑剂醇，规模为10万吨的国内投资估算为6—8亿人民币。另一条工艺路线是石蜡氧化生产合成脂肪酸，然后酸再经加氢生产高级醇。目前国内合成脂肪酸已建装置而未投产的计有：杭州、济南、广州、郑州、西安等五套，每套的生产规模为1万吨粗脂肪酸。每套装置投资在2—3千万元人民币，如能再配套扩建，则投资在1.0亿左右即可达到粗酸产量10万吨的规模，然后再配套新建5万吨/年加氢厂。按国内5000吨加氢厂投资：制

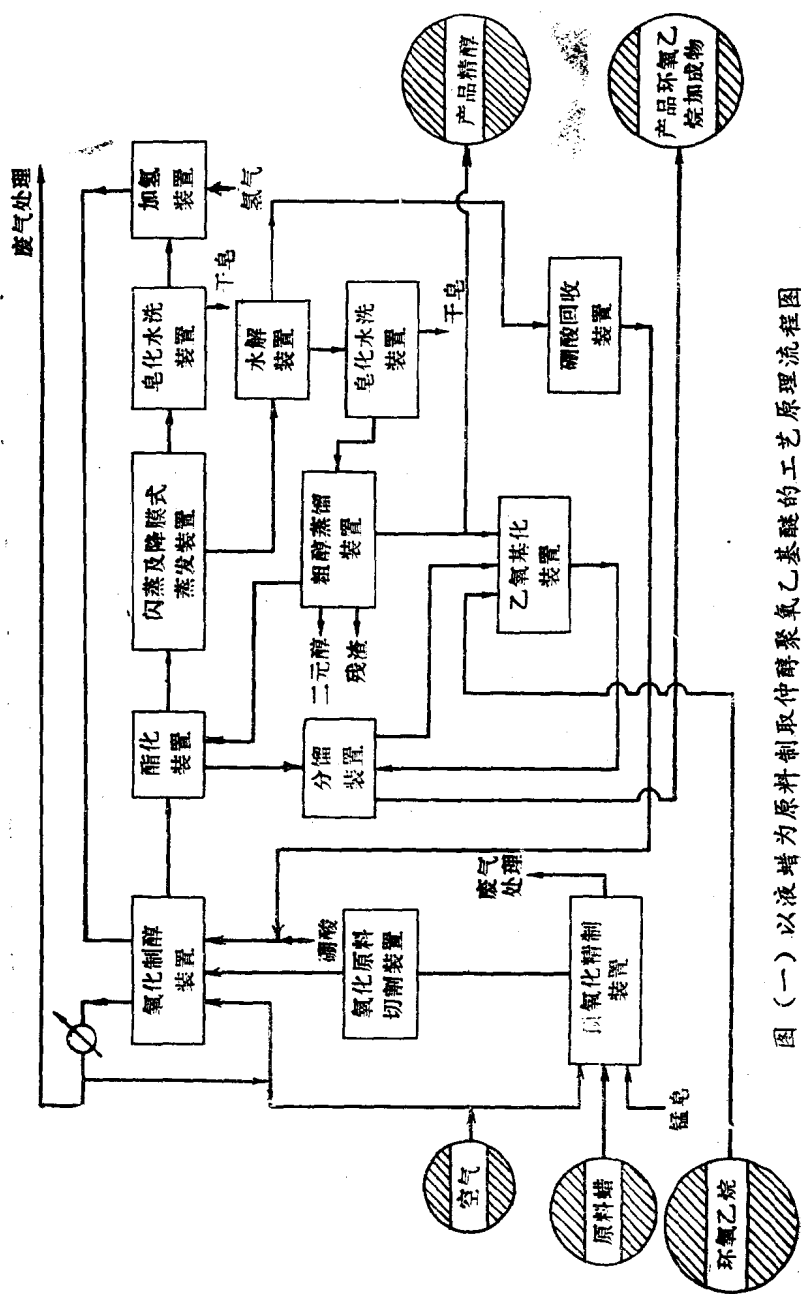
氢车间270万元；酯化及精馏车间350万元；催化剂生产车间100万元；加氢车间480万元，合计1200万元人民币。则5万吨产量的加氢厂投资在1亿人民币左右，加上安装、设计等费用，5万吨加氢厂采用国内技术的总投资数不会超过2亿元人民币。在国外采用石蜡氧化制酸，然后加氢制造高级醇成功的典型是苏联，苏联石蜡氧化制取合成脂肪酸的产量已达到40万吨/年，目前仍以8%的年增长速率向上发展，预计在苏联第十二个五年计划结束时，要在原计划的基础上增加30%的产量，其中经过加氢生产高级醇的生产装置为5万吨/年。苏联伏尔加顿化工厂除拥有两座5万吨/年粗脂肪酸装置外，还有一套5万吨脂肪酸的加氢装置生产高级醇。全厂总产值为1亿卢布（合脂每吨为600卢布），利润为1200万卢布。如按此规模在国内建立新装置，则总投资数估计为：1.5亿元（合脂部分）加2.0亿元（加氢制醇部分）共计约3.5亿元人民币。

由上可见，要从石油产品中获得5万吨高级醇，对我国国情而言，较经济、较实用和较先进的工艺路线是液蜡氧化制取仲醇及其聚氧乙基醚（使仲醇转化为伯醇）工艺；其次是固体石蜡氧化获得脂肪酸后，再加氢制取脂肪醇的工艺；蜡裂解配合羰基合成名列第三，至于采用乙烯为原料的SHOP-SHF工艺则由于原料和资金的匮乏，可以作为长期目标来考虑。

二、工艺原理流程

从含芳烃的原料液蜡到产品环氧乙烷加成物（高级醇聚氧乙基醚）所采用的工艺原理流程如下图（一）所示。

含芳烃的原料正构烷烃首先进入精制装置，在此装置中脱去所含芳烃后（一般脱至含芳0.1%以下即可）再进入切割装置，经切割成为窄馏分（一般为三个碳馏分，例如 $C_{11}-C_{13}$ ， $C_{14}-C_{16}$ 等等）后送入氧化制醇装置。氧化反应是在液相中进行的，采用氮（ N_2 ）稀释的空气（含氧量控制在5%左右）鼓泡通过，催化剂为固态硼酸，则均匀分散在液相中，与反应产物高级醇形成硼酸酯，氧化反应器连续操作，反应产物——氧化蜡（转化率控制在15%左右）连续地进入酯化装置。使其中未反应完的硼酸与流程后处理所返回的高级醇发生酯化反应而形成硼酸酯。含有未反应原料的氧化蜡经上述酯化装置后，进入闪蒸及降膜式蒸发装置，在此，沸点较高的反应产物——高级醇硼酸酯与沸点相对硼酸酯为低的未反应的原料正构烷烃得到分离。未反应的原料正构烷烃部分（简称回收蜡）中含有少量氧化副产物——脂肪酸及脂肪酮，为了保证整个工艺具有较高的选择性，因之，回收蜡经过皂化水洗装置除去脂肪酸后，再经加氢装置使脂肪酮还原为脂肪醇，并随回收蜡中占主要成分的未反应的正构烷烃循环回氧化反应器，这些脂肪醇在氧化反应器中与硼酸酯化，生成稳定的硼酸酯，最后转入产品。（如果不使脂肪酮加氢转化为高级醇，则当它们返回氧化反应器时，将进一步氧化成脂肪酸而转入副产品）。经过闪蒸及降膜式蒸发装置分离出来的沸点较高的硼酸酯，则经过水解装置使高级醇硼酸酯分解为硼酸及高级醇，硼酸经过处理后回收，再循环回氧化反应器，而高级醇则经皂化、水



图（一）以液端为原料制取仲醇聚氧乙基醚的工艺原理流程图

洗除去其中少量脂肪酸后,进入粗醇蒸馏装置,进行分馏为精醇、二元醇、轻组分和残渣。占粗醇80%以上的精醇馏分进入乙氧基化装置,在酸式催化剂作用下,在醇的羟基上加上平均为三个环氧乙烷,使它生成与伯醇相当的高级醇三氧乙基醚,最后,再经过分馏装置分出未反应的高级醇后,即得到高级醇三氧乙基醚,它们继续进行在碱催化下与环氧乙烷反应,生成各种型号的非离子型表面活性剂成品——高级醇聚氧乙基醚。

本工艺流程的特点是:

(1) 原料脱芳烃采用了预氧化精制工艺,改变了日本触媒化学工业公司所采用的硫酸精制法,免去了大量酸渣处理。如果采用加氢脱芳的工艺,则将使芳烃加氢后生成的环烷烃保留在氧化原料之中,在氧化过程中就可能生成具有特殊臭味的环烷酸,有损产品质量。

(2) 氧化制醇装置中采用了连续氧化的操作,并且采用了新的催化体系,进一步改善了产品色泽和氧化反应的选择性。

(3) 回收蜡采用加氢工艺,使产品选择性进一步提高。

(4) 对硼酸回收采取了特殊的处理,降低了硼酸的消耗量。

(5) 采用酸性催化体系,使产品仲醇在乙氧基化后(平均加上三个环氧乙烷)转变为伯醇。

(6) 粗醇精馏工艺的改善,降低了操作费用。

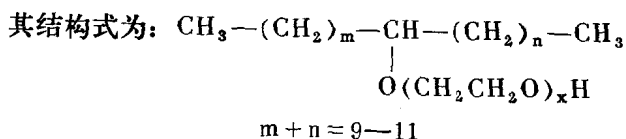
应当指出的是本工艺流程,除需要引进真空蒸馏系统的一些关键机泵(例如屏蔽泵,目前国内尚不能生产)外,全部可以采用国内生产的设备,可以为国家节省大量外汇。

三、产品的应用

由于仲醇的各种表面活性性能及反应能力均略逊于天然醇或羰基合成所得的伯醇,因之,日本触媒化学工业公司在60年代末期开发此工艺时,对产品的应用给予了很大注意。十多年来,国际消费市场的实践以及近几年来在国内消费市场的实践,都无可争辩地说明硼酸氧化工艺所得的仲醇经过三氧乙基化转化为伯醇之后,各个方面的性能都完全可以与伯醇相竞争。在不少表面活性性能及生物降解方面均优于烷基酚,而且在某些性能上更显示出其独特的优越性。随着时间的迁移,目前人们已经确认硼酸氧化法所制得的仲醇是一种质优价廉的理想的表面活性剂原料。

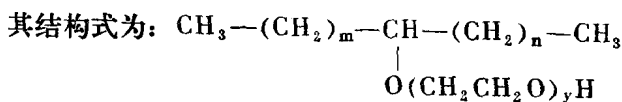
日本触媒化学工业公司在仲醇的基础上,开发出了下列四类非离子型及二类阴离子型表面活性剂,它们在民用和工业用的各个领域得到广泛和成功的应用。

(1) Softanol M



高级醇为12—14碳的仲醇,羟基随机地位于烷烃直链上的任何一个次甲基($-\text{CH}_2-$)上,然后在仲羟基上接上不同分子数的环氧乙烷,如上式中所示的 x 在3—50之间。这一系列产品的HLB值,可分布在8—18之间,是一个通用表面活性剂系列。

(2) Softanol L

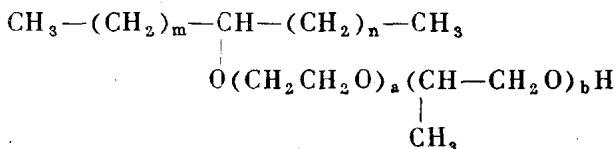


$$m + n = 7 - 9$$

与M系列的不同点在于仲醇碳数为10—12，由于分子量降低，因之其浸透力、破泡性及溶解性均优于M系列。

(3) Softanol EP

其结构式为：



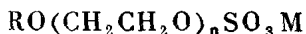
在聚醚的结构中引入环氧丙烷， $a = 5 - 7$ ， $b = 3 - 5$ ，其特点是可制成低泡、浸透性极佳的工业用表面活性剂。

(4) Softanol DE

为直链二元醇聚氧乙基醚表面活性剂（二元醇为生产仲醇时的副产品），用作染料分散剂、消泡剂等。

(5) Softanol S及Softanol SA

其结构式为：



R为 $\text{C}_{12} - \text{C}_{14}$ 的直链烷基；

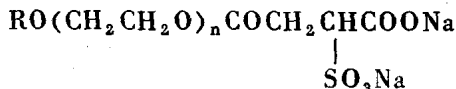
M为 Na^+ 离子时称Softanol S；

M为 NH_4^+ 离子时称Softanol SA。

(6) Softanol MES

为仲醇（碳数为 $\text{C}_{12} - \text{C}_{14}$ ）的琥珀酸半酯的磺酸钠盐。

其结构式为：



此产品的特点是对皮肤和眼睛的刺激性小，适用于家庭用品。

下面表(二)示出各系列产品的规格。

表(二) 各系列Softanol产品的规格

品名	产品规格					
	外观 (25℃)	色泽 (APHA)	pH值*	水分** (%)	浊点*** (℃)	黏价 (mg KOH/g)
Softanol 30	透明液体	<80	—	<0.5	—	168±5
Softanol 50	透明液体	<80	—	<0.5	—	133±5
Softanol 70	透明液体	<80	5—7.5	<0.5	33±5	—
Softanol 90	透明液体	<80	5—7.5	<0.5	56±5	—
Softanol 120	透明液体 30℃	<80	5—7.5	<0.5	83±5	—
Softanol 150	白色糊状	<100	5—7	<0.5	—	65±3
Softanol 200	白色固体	<100	5—7	<0.5	—	52±3
Softanol 300	白色固体	<100	5—7	<0.5	—	37±2.5
Softanol 400	白色固体	<100	5—7	<0.5	—	28.5±2
Softanol 500	白色固体	<100	5—7	<0.5	—	23.5±2
Softanol L30	透明液体	<80	—	<0.5	—	183±5
Softanol L50	透明液体	<80	—	<0.5	—	142±5
Softanol L70	透明液体	<80	5—7	<0.5	48±5	—
Softanol L90	透明液体	<80	5—7	<0.5	71±5	—
Softanol L120	透明液体 (30℃)	<80	5—7	<0.5	93±5	—
Softanol EP5035	淡黄色液体****	<200	6—8	<0.5	20±3	—
Softanol EP7025	淡黄色液体	<200	6—8	<0.5	36±3	—
Softanol EP7045	淡黄色液体	<200	6—8	<0.5	30±3	—
Softanol EP9050	淡黄色液体	<200	6—8	<0.5	37±3	—