

石蜡氧化制取脂肪酸
论文集

中国工业出版社

石蜡氧化制取脂肪酸 論文集

北京石油学院固体燃料加工研究室

中国工业出版社

本論文集共包括九篇文章，书中介紹了石蜡氧化制取脂肪酸的現代方法；敘述了我国国产各种石蜡的實驗室氧化加工条件、提高石蜡氧化反应速度的方法和催化剂在氧化过程中的作用等；另外对分离氧化蜡的新工艺流程和石蜡氧化的工艺設計等問題也作了介紹。

本书对石蜡氧化的研究人員和生产人員有較大参考价值，也可供有关院校师生参考。

石蜡氧化制取脂肪酸 論文集

北京石油学院固体燃料加工研究室

*

石油工业部編輯室編輯（北京北郊六鋪炕石油工业部）

中国工业出版社出版（北京佟麟閣路丙10号）

（北京市书刊出版事业許可証出字第110号）

中国工业出版社第二印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

*

开本850×1168 $\frac{1}{2}$ ·印張4 $\frac{1}{4}$ ·插頁2·字数103,000

1962年3月北京第一版·1962年3月北京第一次印刷

印数0001—1,440·定价(10-7)0.76元

*

統一书号：15165·34(石油-14)

序 言

1958年大跃进以来，随着我国社会主义建设的飞跃发展，石蜡氧化研究工作在党的正确领导下也得到了迅速的开展。

北京石油学院固体燃料加工研究室在石蜡氧化研究方面作了一些工作，绝大部分工作是在1958年大跃进后完成的，是学校内“三结合”以及学校与企业大搞协作的产物，现将工作中的一些成就和心得整理成册，介绍给大家。

书中概述了石蜡氧化制取合成脂肪酸的现代方法，综述了该过程的原理、工艺方法、产品综合利用及产品分析方法等。关于原料方面，列举了我国国产各种石蜡的实验室氧化加工条件方面的工作；关于提高反应速度方面，列举了催化剂加入方式及泡沫氧化方面的工作；在基础原理方面，则列举了催化剂作用方面的工作；在改进分离流程方面及对石蜡氧化厂设计方面，也给予了一定的篇幅。

在我们进行石蜡氧化的研究工作当中，来我国讲学的苏联C.H.波波夫教授、M.Д.沙毕洛副教授、A.H.巴什基洛夫教授和И.Б.拉波保尔特教授给予我们很大的帮助，我们表示衷心的感谢。

北京石油设计院李昌毅同志在“石蜡氧化的工艺设计问题”一文中提供了很多资料及意见，一并在此致谢。

本书在编写中由于时间和水平的限制，不妥之处在所难免，希望读者予以指正。

北京石油学院固体燃料加工研究室

1959.12.

目 录

石蜡氧化制取氧化石蜡及脂肪酸的现代方法.....	1
我国国产三种硬蜡的氧化比较及提高	
石蜡氧化反应速度的研究.....	40
石蜡氧化制取脂肪酸过程中催化剂的作用.....	61
頁岩軟蜡氧化以制取合成脂肪酸的研究.....	74
頁岩軟蜡氧化制取合成脂肪酸的工艺条件研究.....	85
正构烷烃的泡沫氧化.....	95
分离氧化蜡的新工艺流程.....	107
石蜡氧化的工艺設計問題.....	112

石蜡氧化制取氧化石蜡 及脂肪酸的现代方法

引 言

顧伯鐸 吳震霄

石蜡氧化不但可以制造工业上使用的天然油脂的代用品，如可制取肥皂，潤滑脂，浮选剂等，而且还可以制得各种其他有经济意义的产品，如增塑剂、杀菌剂、香精、洗滌剂等。

可以毫不誇大地說，石蜡氧化加工是石油工业与化学工业間的重要桥梁之一。

在我国，石蜡氧化工业尙处在幼年阶段，虽然如此，它已經显示出了对国民經济发展的作用。

在苏联或其他国家石蜡氧化工业已經有了較成熟的經驗，在技术上有了解很多重大的进展。为了促进这門新兴的工业在我国迅速地发展，就有必要对石蜡氧化制取氧化石蜡及脂肪酸的现代方法作一些簡明的介紹。

原 料

由于合成脂肪酸是直鏈正构烷烴在氧分子的作用下断鏈后生成的，所以当我們采用間断氧化的方法生产脂肪酸时，一般原料的碳数要求較生成脂肪酸的碳数多一倍〔1〕。如果我們需要合成以 C_{10} — C_{20} 碳为主的脂肪酸，則我們应当选择 C_{15} — C_{40} （而更佳的范围为 C_{20} — C_{35} ）的正构飽和石蜡烴。

H.K.瑪可夫斯克耶〔5〕等的工作表明，如果原料蜡的碳鏈数偏低时，則产物中的低分子酸的产量將增加，同时氧化过程及分

离过程中之損失將增加；而原料的碳鏈數偏高時，則所得產物中高分子脂肪酸的含量增高。

在原料中如果有其他的碳氫化合物，如環烷烴、芳香烴、異構烷烴或烯烴時，則將使氧化過程發生困難，或使產品品質變壞〔2〕。

原料中烷烴異構物增加時，則所得脂肪酸的異構物含量亦增加〔5〕。如果芳香烴含量增大到20%時〔8〕，則氧化幾乎不能進行。環烷烴的存在使羧基酸的含量增加〔9〕。

原料中如含有硫化化合物〔3〕或氧化化合物（主要是酚類〔4〕），則將使氧化過程無法進行，因為它們都是氧化過程的負催化劑。

原料石蠟的來源可以不同——有天然石蠟、頁岩焦油石蠟、褐煤或煙煤焦油石蠟、合成蠟等等，但作為氧化的原料應符合下列一般的要求：

1. 原料蠟在常壓下的沸點範圍最佳為320—450℃左右，而超過450℃及320℃以下的餾份應小於5%。

2. 原料蠟在60℃時的比重應低於0.780—0.80，熔點（茹可夫法）應在45—50℃左右；

3. 原料蠟的碘價應在5以下。

4. 原料蠟中不應含有酚類及硫化化合物。

5. 原料蠟中的正構烷烴一般應80%以上。

6. 原料蠟的顏色以白色為佳，但如略帶黃色亦可。

這些項目可以幫助我們選擇原料，但最後確定某種石蠟是否可以作氧化原料時，尚必須通過實驗。

不符合於上述要求的原料需要經過精制。最常用的精制方法是（1）酸鹼白土精制^①，（2）溶劑精制〔7〕，（3）加氫精制^①，（4）氧化精制^①及（5）吸附精制〔6〕。有時原料分子量過高或含有地蠟時，則可將它們用破壞加工的方法〔10〕

〔11〕制成石蠟氧化的原料。破壞加工在388—400℃時進行。

^① 見本書第74頁。

低分子的正构烷烃——如 C_{12} — C_{22} 的馏份，将随着航空工业对燃料要求的提高，而作为副产品生产出来。目前工业上生产的液体石蜡（ C_{12} — C_{22} 碳鏈）大多是应用尿素脫蜡〔12〕的方法进行生产的，这样生产出来的正构烷烃是氧化工业很理想的原料，它們可以作为以連續氧化的方法生产脂肪酸〔13〕〔14〕〔14a〕〔14b〕〔15〕或高級脂肪醇的〔16〕原料。

以液体石蜡为原料，应用連續氧化的方法来生产以 C_{10} — C_{20} 为主的脂肪酸时，尚可以获得一定数量的第一醇。这个过程在苏联已經半工业化了。

国产的各种石蜡，根据我們的研究工作〔17〕，認為絕大部分均可作为氧化石蜡的原料，如錦州产合成硬蜡及軟蜡、玉門产石蜡、撫順产硬蜡及軟蜡、川中原油中的石蜡、頁岩及烟煤成堆干餾时所取得的石蜡①以及尿素脫出的液体蜡等，經過一定的物理或化学方法处理后，分別采用間断或連續氧化的方法均可制得氧化产品。

氧 化 过 程

（一）石蜡氧化过程的一般敘述②：

石蜡氧化是以某种催化剂在温度为 105 — 160°C 下，以空气来氧化一定沸点范围的正构烷烃馏份来制取化工产品的过程。在間断氧化法制取脂肪酸时，所使用的催化剂一般为 KMnO_4 ，（有时还加入少量其他助催化剂），氧化温度为 105 — 160°C ，空气的比消耗量为 0.04 — 0.1 米³/公斤原料·小时（即 40 — 100 米³/吨·小时），氧化过程一般进行到氧化产物的酸价等于 70 — 80 毫克 KOH /克样品，皂价等于 120 — 130 毫克 KOH /克样品时即行停止。此时产品中含有 30% 左右的脂肪酸，除此而外，还含有一定量的高級醇、醛、

①成堆干餾焦油中的蜡以工业酒精处理后可以制得氧化蜡。

②如上所述石蜡氧化可分为間断的、連續的二种方法，这里所論述的只限于間断操作法。

酮类及内酯类羧基酸、二元酸等，还有60%左右的未反应的原料蜡。把30%左右的脂肪酸及少量脂肪醇以化学的方法分离出去之后，剩下的60—70%称为回收蜡（有时脂肪族高级醇亦包括在回收蜡中）；回收蜡以2与1之比与新鲜蜡混合后作为第二次氧化的原料，这样的原料称为混合蜡。

脂肪酸的总产率对原料而言，随原料蜡及氧化过程的差异约为75%左右。脂肪酸为含有 C_5 — C_{20} 不同碳链的混合物称之为粗酸，除此而外，在氧化产物中还有 C_1 — C_4 水溶性脂肪酸，它们的分布情况亦随原料蜡与氧化过程之差异而不同；特别需要指出的是当原料为混合蜡时所得的脂肪酸主要馏份（ C_{10} — C_{20} ）将达粗酸的70%，而使用新鲜蜡时，则为50%左右。

氧化过程的操作顺序如下〔18〕〔19〕：把混合蜡加热到100℃以上（一般为120—160℃），然后向其中加入已预热到70℃左右的催化剂水溶液；如催化剂仅用 $KMnO_4$ 一种，则其用量为混合蜡的0.25—0.30%（重量），如使用 $KMnO_4$ 和 Na_2CO_3 的混合催化剂，则前者为0.12—0.13%，后者为0.13—0.17%。催化剂水溶液的浓度为8—15%（实验室用1%）。在加入催化剂时温度应保持一定，同时催化剂应儘可能慢慢地加入（如采用喷雾器加入时则不必很慢地加入），以使催化剂在石蜡中得到均匀的分布。加入上述催化剂之前应先加入约2%的氧化蜡，同时在加催化剂时应通入空气或激烈搅拌，以前者为佳②。

催化剂加完之后应当将温度升高，一般为140—160℃〔19〕〔21〕〔22〕，使氧化的链锁反应得到一个良好的开端。这种升温的操作称为热激发。热激发一般需0.5—2小时。

热激发之后便降温到指定温度，进行正常的氧化，一直到酸价等于70—80毫克KOH/克样品停止。

氧化过程在此条件下（指液相氧化而言）经25—35小时而结束。

②見本書第40頁。

从氧化器中取出的氧化产物首先須要分掉催化剂残渣，如果氧化过程进行得很正常时就不会得出催化剂残渣。

氧化进行时，从反应器中出来的废空气带有反应水、水溶性的低分子酸和其他挥发性的氧化产物，它們經過水冷凝之后可以加以回收。

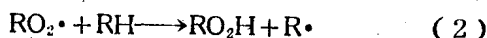
(二) 石蜡烃类液相低温氧化的机理：

石蜡氧化是一个极其复杂的过程，为现代化学动力学上重要课题之一。为了能够深入地掌握这个复杂的过程，使各种复杂的化学反应能更完善地在工业上实现，因此十几年来各国学者（最近，尤其是苏联学者）都曾致力于烃类氧化机理的研究工作。然而由于过程的复杂性，到目前为止使我们还没有真正的弄清楚过程的每一步骤是怎样发生的，就是在一些众所周知的结论中，也往往包含着两种极端相反的意见。

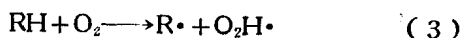
到目前为止，基于巴赫及恩格列尔[23]的过氧化物学说以及H.H.謝苗洛夫[24][25]的鏈鎖反应原理，使我们得出对氧化机理某些有益的结论。

(1) 过氧化化合物的生成：

烃类氧化时首先生成过氧化物[26][27]，它是自由基鏈反应的产物，已经有大量实验得出了下列机理[28]：



第一个自由基是由于下列反应的结果：



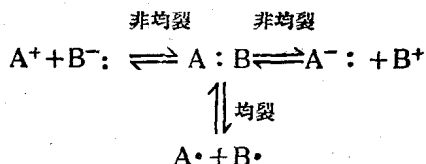
但一旦过氧化物生成的鏈反应开始之后，由于反应(3)进行过慢，因而自由基的生成基本上按照反应(1)及(2)鏈鎖地进行。

这一步骤即所謂鏈的引发，为最初游离基产生的一步，也是鏈鎖反应中最困难的一步。

(2) 过氧化化合物的分解：

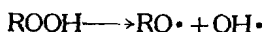
过氧化化合物相对地不很稳定，它能为光、热或其他化合物所分解，並且产生退化分支的鏈反应[24]。

过氧化化合物的分解常在 $\text{—}\ddot{\text{O}}\text{—}\ddot{\text{O}}\text{—}$ 的中間裂开，如 $\text{RO}=\text{A}$ ， $\text{R}'\text{O}=\text{B}$ ，則其分解將随外界条件的不同而按照下列三个方向分解[29]：

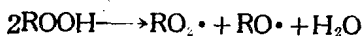


一般在气相中大多是均裂（即其价鍵中配对电子均匀分裂），而在液相中則随分子的构造与极性，溶剂的极性等等条件而发生均裂或非均裂（即其价鍵中配对电子非均匀分裂）反应。

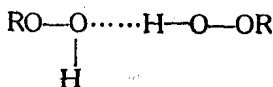
按照均裂反应过氧化物將按下式分解：



其反应速度中的e前指数的方次应为 10^{12} — 10^{15} ，但实测值仅为 10^9 ，大大的小于一級反应，因而它应当服从二級反应。倍脫曼[28]及赫斯[30]認為由于反应物質中过氧化化合物会发生下列双分子反应所致：



所以他們認為这种双分子反应的实質是由于氢鍵的作用，二个过氧化物之間由于氢鍵的作用而生成了下列产物：



然后再进行分解，因之它們是一个二級反应。C.F. 克立斯[31]亦認為过氧化化合物 $\text{R—O—O—R}'$ 的分解是 —O—O— 鍵的断裂，他並进一步証明此鍵断裂的性能与取代基R或R'基团的电子学性質有关，如取代基团具有吸引电子的性質則 —O—O— 鍵被削弱，但如基团排斥电子則 —O—O— 鍵被加强。

Б.А.道劳勃劳斯克[32]並整理了某些过氧化物分解的机理及分解温度的数据:

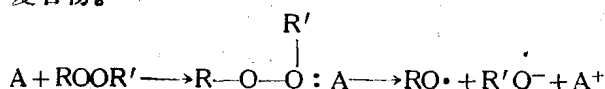
过氧化物种类	分解机理	分解温度, °C
ROOR,	$2 RO\cdot$	100—200
ROOH	$RO\cdot + OH\cdot$	80—150
$\begin{array}{c} O \qquad O \\ \qquad \\ RC-O-O-C-R, \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ // \\ RC-O\cdot + R\cdot + CO_2 \end{array}$	50—100

如有还原性物质存在时, 则反应的温度还可以降低。

在单电子转移[35]反应中, 过氧化物大致按照下述二种情况分解。

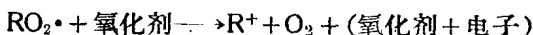
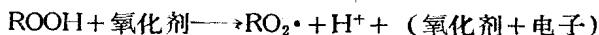
1. 哈勃-伐依斯机理: [33]

分子或离子 A 对过氧化物放出一电子使过氧化物分解, 其中生成一复合物。



2. 过氧化物为强氧化剂所氧化[34]:

应当介绍的是下述机理:



这些知识对我们进一步研究催化剂在氧化初期键引发过程中所起的作用, 会有很大的帮助。

(3) 过氧化物的性质:

К.И. 依凡諾夫[26][36]以各种单体 烃类在低温下經数百小时的氧化, 以 NaOH 处理, 並用真空蒸馏、重结晶等方法从氧化产物中分离並鑑定了过氧化物, 确定了它的结构为 $\cdots C-C-C\cdots$, 这

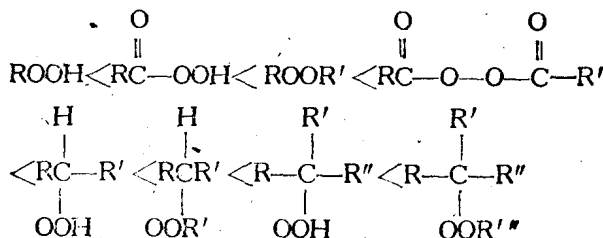


就証明了氧气与烃作用时不是裂开了氧的双键(需117仟卡),而是裂开了单键(需30仟卡);並表明氧气对烃类袭击的位置不在甲基而在次甲基上。A.H. 巴什基洛夫等[37]証明氧气对正构烷烃中的任何一个次甲基的反应能力是相似的。

A.K. 波立索夫[38]在1936年即認定有二类过氧化物:一类是具有活性的,它能將碘化钾中的碘釋出,所以能用普通的方法測得[39];而另一类則甚稳定,它們不能用普通的方法測得,他認

为属于这种过氧化物的分子式为 $\text{RC}(\text{O})\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{R}'$; 它可以水解而变为活性的过氧化物。

T.И. 郁森科等[40]在他們的工作中总结了文献的記載,认为各种过氧化物有下述不同程度的热稳定性:



(4) 过氧化物分解产物进一步的反应:

W.E. 范汉和罗斯特[41]归纳了文献的記載,认为过氧化物分解产物 $\text{RO}\cdot$ 进一步將进行下述四个互相競爭的反应:

1. 夺取烃类的H原子生成醇:



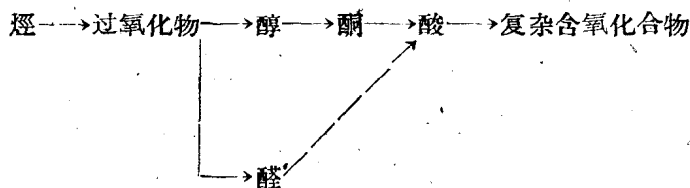
2. 自由基发生断碳键反应, 断裂將发生在对氧原子来說的 β 处。伯烃氧基 ($\text{R}'\text{CH}_2\text{O}\cdot$) 生成甲醛与烷基, 仲烃氧基 ($\text{R}_2\text{CHO}\cdot$) 生成醛类及烷基, 而叔烃氧基 ($\text{R}_3\text{CO}\cdot$) 則生成酮类及烷基。

3. 歧化反应生成醇及酮:



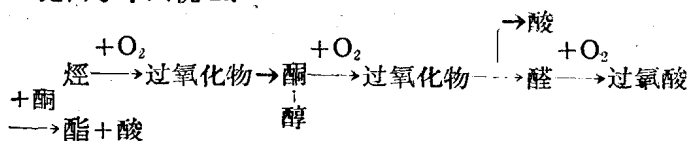
很多学者提出各种可能的机理:

1. C. C. 納苗特金〔43〕在1934年即提出了氧化过程有相繼性的假設。这种假設为巴什基洛夫等〔44〕〔45〕的實驗进一步所闡述。他們認為氧化的相繼性表现为:



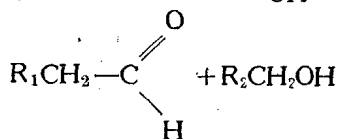
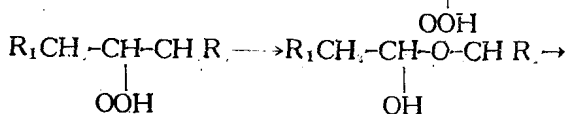
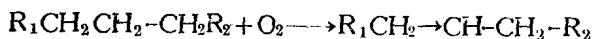
H. C. 凡尔旦孃等的工作〔46〕更进一步的証明了上述机理的可能性。

2. P. 乔治等〔27〕以及W. 樂琴柏克〔48〕承認了氧化的相繼性並提出了下列机理:



这样的机理曾为苏联B. K. 茨斯克夫斯基〔49〕所批判,他認為这是沒有考虑到氧化反应过程中揮发性产物,以致造成了片面性。

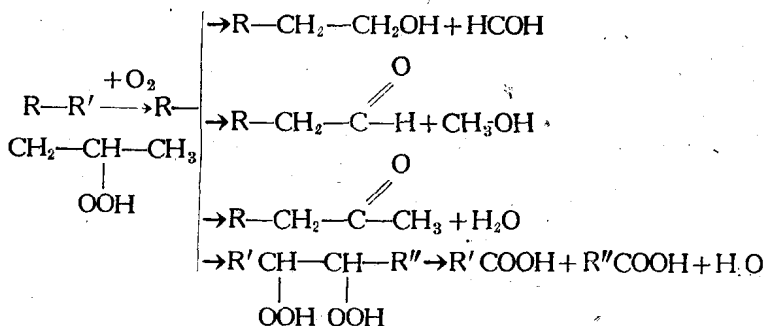
3. A. 李赫〔48〕在1938年提出了下列机理:



$R_1CH_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\underset{|}{C}}}-H$ 进一步反应生成酸。

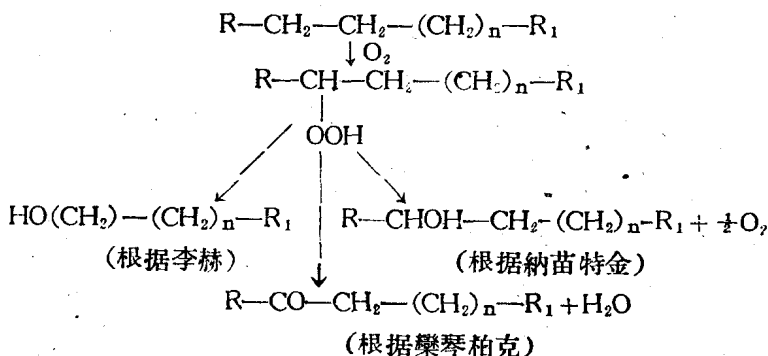
这样的机理曾被契琴柏克武断地加以否定了，而茨斯克夫斯基认为它亦为可能的机理之一。

4. Я. Б. 乞尔脱可夫[50]在1956年提出了一个大胆的假设，企图从一个完全新的角度来研究氧化机理；他提出了下列机理，认为氧化反应基本上是平行反应：



这样的机理尚有待进一步的证实。

5. 茨斯克夫斯基在1957年提出了一个综合性的机理[51]。

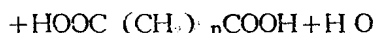
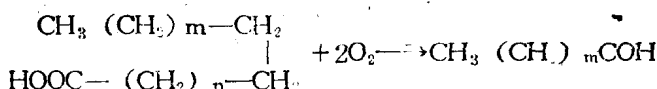
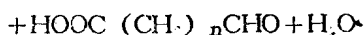
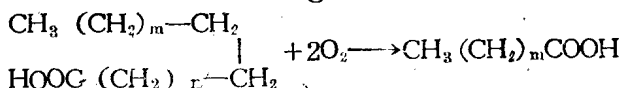
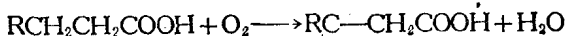
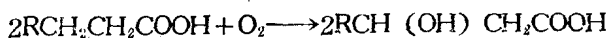


由此可见氧化反应是极其复杂的，但是相信通过动力学及其他有关方面的研究，这个问题一定会逐步地得到解决。从而使人们能够更自觉地控制氧化过程。

(6) 脂肪酸进一步的氧化反应；

在氧化过程中脂肪酸尚能进一步的氧化生成复杂的含氧化合物。

脂肪酸进一步氧化时可生成各种羟基酸(醇酸)、酮酸、醛酸及二元酸。反应方程式如下所示[1]:



羟基酸还会进一步的脱水而分别形成交酯、不饱和酸以及内酯等。

这些反应的机理亦尚需进一步的证实。

(三) 影响氧化过程的主要因素:

氧化过程之所以能按照一定的方向以及按照一定的反应速度进行,是与催化剂、温度、空气的供应、氧化的延续时间(即氧化的深度)等因素有很大的关系。

(1) 催化剂:

使用催化剂是烃类氧化过程中引发链反应的主要方法。

很多工作[52][53][54]已经证明烃类液相氧化的某些催化剂只在反应一开始的时候发生作用,在链反应开始之后它便失去了效用,因此有些作者[55]认为毋宁把它看作是引发剂更为恰当。

茨斯克夫斯基对环烷酸的锰盐、钠盐[52]及铁盐[56]进行了详尽的研究。

K.S.卡拉塔立[61]详尽地研究了环烷酸的金属盐类,他认为