

焦油軟蜡和粗蜡 小型氧化裝置操作方法

石油工業部北京設計院第四室著

石油工業出版社

焦油軟蜡和粗蜡 小型氧化裝置操作方法

新橋工廠編寫 吳少謙等編寫

石油工业出版社

內 容 提 要

自全民办油以來各地成堆干鑼厂都要生产一定数量的石蜡，这些产品如不进行合理的加工，用处是很小的。相反，如能將这些石蜡进行氧化，則可得到目前在工农业生产中都急需的潤滑脂的原料，同時使工厂大大增加产值。

北京石油設計院为了帮助各地小油厂都能自己將本厂所产的石蜡进行氧化，設計了一套小型氧化装置，並作了数次的生产試驗，效果很好。而所用的设备材料一般是很简单当地就有的。本書就是他們根据这种小厂的生产操作写的，文字清楚易懂，操作介紹得也很明确，各地可照着去作。

本書供各地成堆干鑼厂技术工人閱讀。

統一書号：15037·733

焦油軟蜡和粗蜡

小型氧化裝置操作方法

石油工业部北京設計院第四室著

*

石油工业出版社出版（地址：北京六鋪炕石油工業部內）

北京市書刊出版業營業許可証出字第083號

石油工业出版社印刷厂印刷 新华書店发行

*

787×1092 $\frac{1}{2}$ 开本 * 印张 $\frac{1}{2}$ * 7千字 * 印1—3,000册

1959年5月北京第1版第1次印刷

定價（10）0.07元

目 录

一、引言	1
二、頁岩軟蜡的氧化	3
1. 原料及其性質	3
2. 原料的精制	4
3. 精制軟蜡的氧化	4
三、頁岩成堆干餾小厂所产粗蜡的氧化	7
1. 原料及氧化方案	7
2. 精制蜡的氧化	7
3. 粗蜡的直接氧化	9
4. 实验过程	10

一、引言

石油工业在党的人造油与天然油并举，大、中、小并举，土洋结合，全民办石油的方针指导下，正以千军万马之势，迅速发展，煤和頁岩的中、小型干餾厂，已在全国范围内日益推广发展、各地都有焦油的生产。頁岩焦油中一般含有多量的蜡，如何解决这种“頁岩蜡”的综合利用，使有利于国民经济的加速发展和帮助小土群运动的展开，将是很有意义的工作。

高融点的石蜡经过氧化制得脂肪酸的办法，国内已有研究成果。但对于低融点的頁岩軟蜡，以至于小型工厂中用土法生产所得的粗蜡，能否氧化而得脂肪酸等有用产品，则过去常被認為不可能。北京石油学院固体燃料教研室及炼制系师生，本着敢想敢干精神，经过一系列的实验。結果証明，頁岩軟蜡在经过酸、碱、白土等处理以后，不但可以氧化，而且反应速度正常，效率很好。氧化产物中适于制造肥皂等洗涤剂的 $C_{10}-C_{20}$ 脂肪酸达45—48%（为了便于参考和比較，現將以上研究部分一并写在本文內）。最近，我院在北京石油学院大力协助下，更进一步利用石油工业部成堆干餾試驗厂所产頁岩粗蜡，不經精制而直接进行氧化，实验結果証明：氧化反应速度仍然正常（8—9小时后酸价計可达60KOH毫克/克氧化蜡以上），而如提高反应温度，进行深度氧化时，則大部分的粗蜡均可轉化（酸价达到175，皂价为340）。利用这种深度氧化的产物制造鈣皂並混入成堆干餾厂所产的粗重柴

油（亦未經精制），可以制得合用的潤滑脂；如果混入品質較好的潤滑油，則可以制得優質的潤滑脂。

過去石蜡氧化設備都是采耐腐蝕的合金鋼以及純度很高的鋁。但考慮到我國的具體情況，為了能使石蜡氧化過程在小土羣中能夠實現並得到推廣，必須解決氧化設備上存在的問題，以使用“土”設備來代替“洋”設備。因此，我院與北京市公私合營北京煉油廠進行了全用“土設備”的工業性“土裝置”的設計、建設與試生產的工作。

在北京煉油廠的同志及老師付的幫助及指導下，用瓷缸做反應器和用土爐灶加熱的辦法，建成一套石蜡氧化的“土”裝置。這套裝置的試生產的情況良好，可生產出合格的氧化蜡。

我院又在這個試驗的基礎上設計了以生產合成潤滑脂的原料——氧化蜡為目的土法石蜡氧化裝置（已完成了施工圖）。

我們認為：根據以上實驗研究的初步結果和工業上土裝置的試生產工作已初步可以為各種粗蜡、軟蜡的綜合利用打開道路，為遍地開花的中小型工廠增加了產品，在一定程度上滿足了人民生活和國民經濟發展的需要。

以下將綜合報道頁岩軟蜡，及粗蜡的氧化試驗情況及結果，關於製造潤滑脂的部分將另有介紹。

二、頁岩軟蜡的氧化

1. 原料及其性質

原料为撫順頁岩軟蜡（石油一厂石蜡車間的生产的一蜡下及低温中榨蜡）其性質如下：

	熔点, °C	碘价	含油量	顏色
一蜡下	42.7	13.1	—	黑色
低中蜡	38.8	14.5	41.3%	黑色

过程是先將低中蜡进行发汗精制，切取下列餾分：

餾 份	发汗溫度	体积%	重 量	比重60°C	融点°C	油佔%	价 色 澤
低 1	36—37		10.6	0.848	28.6	—	15.8 黑
低 2	37—41.2	9.4	9.5	0.842	31.1	—	15.8 黑
低 3	41.2—50	8.8	8.6	0.812	37.6	—	16.4 黑
低 4	50—54	9.7	9.4	0.992	43.2	—	15.4 黑
低 5	54—58	12.2	12.2	0.982	47.9	3.82	13.4 深 棕
低 6	58—59	4.0	3.7	0.779	51.1	1.36	9.7 棕 黄

开始試驗时認為1,2,3餾分熔点很低可能不适合于氧化，故首先仅采用4,5,6餾分，与“一蜡下”混合，其配合如下：

低 4 9.7%

低 5 12.8%

低 6 4%

50%

一蜡下的汗蜡50%

2. 原 料 的 精 制

本实验所用精制条件，采用石油学院固体燃料研究室所得之结果：

1. 酸洗：硫酸用量10%；浓度62.5%；温度80℃；搅拌1小时，保持在80℃温度下沉降，分出酸渣。

2. 水洗：水用量1.4倍（对蜡）；温度80℃—90℃；搅拌30分钟（1—2次）；沉降分出水（水洗除去酸渣）。

3. 碱洗：碱用量（固体NaOH）0.2公斤/吨蜡；浓度0.5%；温度80℃。

4. 水洗：条件同前。软蜡经酸碱精制后除去所含的胶质及其他杂质，洗后蜡色由原来的暗褐色变成深黄色。

5. 白土处理：酸碱精制后，最后再经白土处理，对蜡进行脱色及进一步精制，使蜡色变为淡黄色。

白土用量10%；温度：110°—120℃；时间45分钟；保温沉降过滤（用水泵抽滤）。

3. 精 制 软 蜡 的 氧 化

精制后的蜡在氧化反应器中通入空气进行氧化过程中，保持温度108°—110℃；空气量为200升/小时公斤蜡。催化剂采用 KMnO_4 及 NaCO_3 （助催化剂）。由实验结果证明：用高锰酸钾作催化剂时，对生产脂肪酸方向是有利的。加入碳酸钠的目的是延缓副反应，而便于控制反应方向使反应的产物多为脂肪酸，而抑止羧基酸，及其他含氧酸的生成。羧基酸不是我们的目的产物。在氧化蜡中，羧基酸的存在，在制造润滑脂过程中恶化了脂的品质。

如果是用脂肪酸制造肥皂，脂肪酸中羧基酸的存在，也会降低肥皂的洗涤效果。

高锰酸钾用量为0.13%，即与碳酸钠用量相同。在催化剂加入之前先加入2%的氧化蜡，使蜡成胶体溶液系统，以便使随后加入之催化剂能以小颗粒状态分散于整个油层中。催化剂之分散情况，严重的影响着反应速度。实验证明：催化剂颗粒愈小，氧化反应速度愈快。

氧化的“热激发”过程：原料脂在加进催化剂之后，随即将温度升高，在较高温度下保持一段时间。在此条件下氧化的链锁反应迅速建立，加快氧化反应速度。此即热激发过程。

本实验中，首先在温度150℃时激发1小时，如将激发温度升高到160℃，则反应速度显著加快，而对产品脂肪酸的品质没有其他影响。

氧化装置：所用的实验氧化装置是一个直径20公分，高150公分的铝筒，顶部装有玻璃圆顶，以便观察反应情况。空气由塔底用压缩机送入，用布（府绸）或玻璃粉压制的孔板做分散器，空气通过分散器吹入，分散均匀。反应产生气体由塔顶逸出，低分子馏出物经塔顶冷凝器冷凝收集（为水及低分子酸类）。反应器外边缠有电热丝加热，外面缠有石棉布保温。

反应器内蜡只装到容积的 $\frac{1}{3}$ 。 $\frac{2}{3}$ 的空间作为氧化时所生泡沫层的空间。电热丝只缠到 $\frac{1}{2}$ 高度。塔上部可用水冷以破除泡沫。

如果用布作的分散器，则必须在反应器外部另外的容器中加入催化剂，然后再装入反应器中，因为布的空气分散器不耐

高錳酸鉀的作用。

現將反应过程敘述如下：

1. 加催化劑：將蜡在三口瓶中熱至 130°C ，在充分攪拌下加入高錳酸鉀及碳酸鈉的混合溶液。催化劑，應先預熱到 $70^{\circ}-80^{\circ}\text{C}$ ，加入速度1—2滴/秒。加完催化劑，在 130°C 下保持1小時（熔蜡中已加入有2%的氧化蜡在內）。

2. 將加完催化劑之蜡（此時發深棕色微帶紅紫）倒入氧化器中，同時吹入壓縮空氣，在 150°C 進行熱激發過程進行1小時。

本實驗中激發時風量為正常氧化時的1.5—2倍，激發後取样一次，測定酸價。以後，每4小時取样，測定酸價一次，27小時後酸價可達70，氧化速度已減慢。停止氧化。

將氧化蜡在 100°C 下倒出，用水洗去催化劑殘渣及水溶性酸。在頁岩軟蜡氧化過程中，隨酸價增加蜡色變淡，由棕色變成深黃、黃色。而最後成淡黃色。泡沫層逐漸升高。泡沫層與液層比最高可達6:1。在採用水冷破沫或加熱破沫辦法後，泡沫層一般仍佔整個液層的 $1/2$ 。

3. 有回收蜡存在下的氧化：曾從氧化產物中分出未氧化的蜡（暫稱“回收蜡”）混入新鮮原料蜡。再進行下一個周期的氧化，這時以回收蜡 $2/3$ ，新鮮蜡 $1/3$ 混合，用與前相同的條件進行熱激發及氧化。發現，在開始氧化的幾小時內，酸價迅速增加，但增長率迅速降低，氧化變慢，酸價達50時，反應出現停滯現象。初步推測是由于不皂化物，特別是第二不皂化物的加入在氧化過程中產生了抗氧化物質，阻滯氧化反應進行。

4. 物料平衡：以原料蜡為100%；

氧化蜡 97%;

塔頂返出冷凝物中 3%;

11%。

三、頁岩成堆干餾小厂所产粗蜡的氧化

1. 原料及氧化方案

用石油工业部成堆干餾实验厂所产含蜡重柴油，經空气冷却后用木制简单压滤机压榨所得蜡油，这种蜡油是在50℃温度下发汗10小时所得粗石蜡，其中仍含油20%左右。我們曾对这种蜡，在特定条件下进行下列两种方案的氧化試探性研究。第一方案是先將原料粗蜡經過碱和工业硫酸洗滌精制，然后在一般頁岩蜡氧化的条件下进行氧化至酸价达80左右即停止。第二方案則是直接將未洗的粗蜡进行氧化。氧化条件又选择了两种，一种仍为一般条件，第二种則希望获得高的轉化率。采取深度氧化的办法，使酸价儘量提高（实际达到175）深度轉化的氧化蜡，希望能用作制造潤滑脂的原料。

2. 精制蜡的氧化

原料蜡的精制办法与頁岩軟蜡相同，但省去白土处理。

反应条件：与頁岩軟蜡的氧化条件相同：

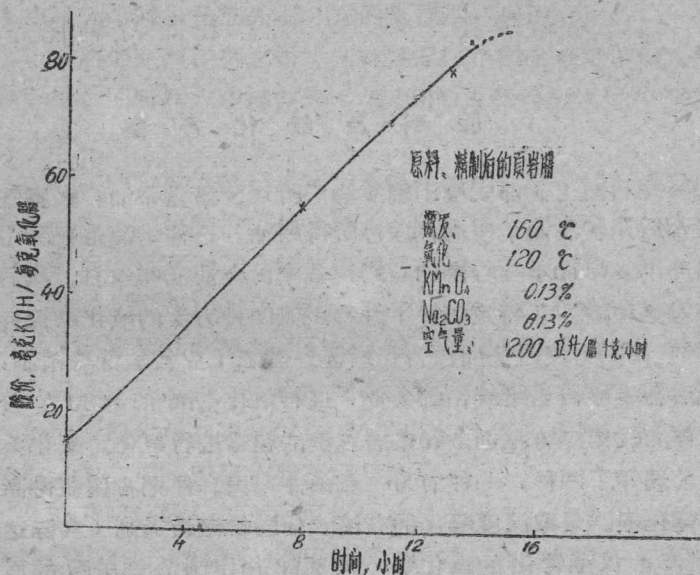
催化劑加入的溫度 130℃，催化劑用量高錳酸鉀碳酸鈉0.13%

(对原料)

氧化热激发温度 160°C, 催化剂浓度高锰酸钾碳酸钠10% (水溶液)

氧化反应温度 120°C, 氧化蜡 (前周期产物) 2% (对原料)

空气量 200立升/公斤蜡小时



氧化温度为120°C, 反应正常进行。馏出物馏出速度变慢, 随氧化加深, 泡沫层逐渐升高。泡沫层: 液层=1:1, 如过高, 会发生冲塔现象, 故应在反应器顶部, 用水冷却, 破沫。

正常反应时每3—4小时取一次样, 测定酸价。如氧化速度快, 则可1—2小时取样一次。氧化到酸价稍大于80KOH毫克/氧化蜡克即停止反应。

本實驗中洗后氧化蜡酸价为83KOH毫克/氧化蜡克。氧化所需時間为9小时。所得氧化蜡較純淨、色淡黃，品質較好。曾用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 进行皂化制潤滑脂，容易皂化。但因其中仍含大量的未氧化的蜡，所制潤滑脂滴点太低（矿油用的是干餾所产粗重柴油，也含有大量的蜡）。如用品質較好的潤滑油，則可生产品質較好的潤滑脂。所得之氧化蜡，其中含 $\frac{1}{3}$ 的脂肪酸。其余則为中性含氧化合物及未氧化的蜡。

3. 粗蜡的直接氧化

1. 粗蜡直接氧化：在同一个反应器中將未經精制的粗蜡直接进行氧化。操作过程与前相同。氧化条件作如下变动：热激发温度仍为 160°C ，氧化温度提高到 $130-140^\circ\text{C}$ ，其他不变。在此条件下进行氧化，酸价达90KOH毫克/氧化蜡克，時間为16小时。

2. 深度氧化实验：为了获得更高的轉化率，减少氧化产物中蜡的百分比（估計用含蜡較少的氧化蜡，制潤滑脂，解决因含蜡所带来的缺点是有效的）。为此，將粗蜡进行了深度氧化。由于氧化速度随反应加深及抗氧化物質的出現而变慢，直接繼續氧化，將使時間太长。为此，在本實驗中，采取二次激发的办法，即在第一次氧化酸价达到90KOH毫克/氧化蜡克，以后，反应即停止。將氧化蜡取出洗去催化剂残渣等杂质。再倒回反应器重新按原条件加入0.06%的高錳酸鉀及碳酸鈉。再經热激发一小时，反应迅速进行。8小时后，酸价就达175KOH毫克/氧化蜡克，皂价340KOH毫克/氧化蜡克。按氧化产物皂价/酸价=1.9，說明其中酯含量不多，氧化蜡品質是較好的。

4. 实 驗 过 程

本实验所用装置为高1.2米,直径4厘米的玻璃柱反应器,用外部纏繞的电热絲加热。反应器頂部10厘米长不加热,以备反应泡沫太高时,用水冷却反应器上部的办法来冷却破沫。空气由器底部用压缩机通过玻璃粉孔板进入液层而进行氧化。反应器頂接水冷凝器来冷凝低分子餾出物,不冷凝的气体則由頂部放空。反应器下部液层装有水銀溫度計以測量液层氧化溫度。于此並設有取样口一个。

实验开始將熔蜡倒入上述反应器,同时吹入空气,加入2%氧化蜡升温到130℃,按規定数量加入催化剂:高錳酸鉀碳酸鈉。升温,在160℃进行热激发,保持一小时,然后,降至120℃进行正常氧化。以上过程均与頁岩軟蜡的氧化相同。氧化反应进行到酸价为80即停止。將氧化蜡水洗,去掉催化剂残渣及低分子水溶性酸。

經過酸碱洗滌精制的原料蜡是深黄且微帶黑色的。加入催化剂后液层变黑紅,热激发后,氧化顏色逐漸变浅,由黑紅→棕色→棕黄→深黄,最后所得之氧化蜡是淡黄色。

在实验中观察到,随催化剂加入其中水分在130℃温度下大量蒸发出来。在液层上有很高的一层泡沫。故催化剂加入不宜过快,否則水蒸发不好,催化剂在液层中分散不佳(顆粒太粗)。催化剂加完进行热激发,反应激烈进行,鏈反应迅速建立。因而反应产生的水及低分子餾出物大量餾出。实验时可以按餾出物餾出的速度及数量来衡量反应激发是否进行良好。

粗蜡直接氧化的物料平衡:

以原料蜡为	100%	馏出物	{	油层.....2%
加入氧化蜡	2%			水层.....10%
高锰酸钾	0.13%			氧化蜡.....101%
碳酸钠	0.13%			
空气量	200立升/公斤·小时, 蜡			

