

石腊氧化过程的强化——泡沫氧化法*

顧 伯 鐸 吳 震 霄**

(北京石油学院固体燃料加工研究室)

提 要

强化石腊氧化过程的关键在于创造对传质、传热以及氧化链锁反应(主要是链的引发)有利的条件。

提出了强化过程的有效措施:首先是改善氧化链锁反应的引发条件(包括加入催化剂的条件及热激发的条件),使氧化过程得到很大加强;此外在整个氧化过程中均采用了化工上的新技术——泡沫法,创造了进行此种多相、链锁反应同时又是放热反应的有利条件,使泡沫法在氧化工业中发挥了其独特的效应。继之提出了在较高温度下的泡沫循环氧化法,进一步提高了氧化反应器的体积强度,同时氧化反应速度以及产品产率和品质也得到进一步的改善。

确定了液体石腊可以用泡沫循环连续氧化的方法进行处理,在获得脂肪酸的同时尚可获得脂肪醇类。

引 言

石腊氧化以制取含氧化合物(特别是合成脂肪酸)的过程对我国国民经济具有重大的意义;1954年以来我国各地有关研究及企业单位陆续进行了一定的研究工作,获得了一定的结果。特别是1958年大跃进的形势推动下,我院研究国产页岩软腊氧化制取合成脂肪酸成功后,实验室的成果迅速的应用到工业生产;同年10月及11月左右分别在上海中华油脂厂及沈阳油脂化学厂建立了我国石腊氧化制取合成脂肪酸的工厂。

目前我国石腊氧化产品已在下列三个重要的方面获得了应用,部分地代替了天然油脂。

一、肥皂 氧化石腊分离后的产品,即合成脂肪酸制成的肥皂(红灯肥皂),已在沈阳油脂化学厂大量生产。

二、浮选剂 由氧化石腊制得的浮选剂已由冶金部选矿研究院与我院协作在实验室试用成功,并由冶金部选矿研究院在工业设备上运转成功,目前正在推广应用。根据选矿研究院的报告用氧化石腊生产所得的浮选剂在成本方面为目前使用的、用大豆油脂脂肪酸制成的硫酸化皂的三分之一,并且效果良好;这不但解决了冶金工业上油脂的供应问题,而且还部分的改进了生产(提高了精矿收率)。

三、润滑油 营口、沈阳、天津、玉门等地已大规模的使用氧化石腊生产部分润滑油,目前正在改善氧化石腊的分离流程,以求提高润滑油的质量。

其他如沈阳油脂化学厂还进行了 $C_1 \sim C_4$ 水溶性的回收,上海中华油脂厂还制得了香料、皮鞋油、金属抛光膏等工业上应用的产品。进一步的进行综合利用尚可制得更多有

* 1960年1月28日收到。

** 参加工作的尚有杨国辉等。

价值的产品。由此可見石腊氧化工业的重要意义。

但是,目前在氧化工业中还存在着不少問題,其中之一便是过程的強化問題;一般在間断液相氧化的情况下,氧化全部进程大約需要 20—30 小时左右,因此必須着手研究过程的強化問題,以求能多快好省地建設石腊氧化工业。

实 驗 部 分

提高氧化反应温度可以加快反应的进程,如将反应温度提高 40℃ 时反应時間減少 1/2^[1],但产品质量都有了显著的下降(羧基酸增加 3—4 倍)。

В. К. Цысковский^[2] 的工作,証明改变空气的流速可以改变反应速度。

H. Pardun^[3] 等得出了反应温度与空气流速之間的关系式,并认为按照关系式所規定的条件来操作时,則可获得最大的氧化速度,其关系式如下:

$$\lg D_{L_1} = 0.03t - 4.30 \text{ 升/克-小时}$$

我們认为,提高氧化温度或者加大氧化时空气的流速只是提高氧化反应速度的因素之一。H. Pardun 所提出的公式亦只能适用于液相氧化,而当采用化工上的新技术——泡沫法时即不能适用。

石腊氧化的过程是一个多相的鏈鎖反应,并且是一个放热反应。因之欲強化过程就首先必須創造对传质、传热以及鏈鎖反应(主要是鏈的引发)有利的条件。

一般的氧化操作往往可以分为三个阶段:

1. 加热石腊介质,加入催化剂;
2. 进行热激发;
3. 进行正常氧化。

有些作者^[4,5]在进行強化过程的研究时,往往忽略了第一及第二两个阶段;显然,鏈鎖反应中最困难的一步——鏈引发的忽视,会降低过程的強化作用。

由此可見,必須在保証产品质量的基础上全面地对氧化过程进行強化,必須同时考虑到鏈鎖反应的引发問題和多相間的传质传热問題。

一、鏈鎖引发过程的強化

鏈鎖的引发是鏈反应中最困难的一步^[6],并且还应当认为,当其他条件不变时,它是整

表 1
(氧化原料:合成硬腊)

項 目 名 称	酸 价	酯 价	皂价/酸价	%对氧化腊	%对粗酸
氧化腊	72.8	53.2	1.73	100	
粗酸	196	33.0	1.17	31.1	
C ₆ —C ₉ 脂肪酸	341	34.0	1.10		8.68
C ₁₀ —C ₂₀ 脂肪酸	215	29.3	1.14		50.2
≥ C ₂₁ 脂肪酸	136	39.5	1.29		21.6
蒸馏残渣					12.0
蒸馏损失					7.5

个反应中具有决定性的一步,引发阶段的情况决定了整个反应动力学的历程^[7,8]。

吳震霄的工作^[9]指出鏈鎖引发的好坏与在加入催化剂时的:(1)原料腊温度;(2)是否已加入了助催化剂;(3)反应介质是否与空气接触等因素有直接的关系。实验表明在充分考虑了上述因素之后的低温($110 \pm 2^\circ\text{C}$)間断液相氧化全部进程被压缩为12—14小时,所得产品的分析结果见表1。

二、泡沫氧化鏈引发的强化

在上述工作的基础上我們进一步进行了鏈引发反应的强化,我們采取了四个措施:

1. 增加空气流量;
2. 提高热激发温度;
3. 縮短热激发的时间;
4. 改善加入催化剂的方式。

我們使用的原料腊是国产的合成腊,熔点 49.9°C 。每次取原料腊 80 克,催化剂为: 0.13% (重量百分数对原料腊) 的 KMnO_4 (A. R.) 0.13% (重量百分数对原料腊) 的 Na_2CO_3 (A. R.) 各配成 1% 的水溶液混合后一起加入, 在加入上述催化剂之前先加入 2% (重量百分数对原料) 的氧化腊。

在上述条件不变的情况下进行了下列四組 (N ~ 1、N ~ 2、N ~ 3、N ~ 4) 实验:

(1) N ~ 1 加入催化剂及热激发时的温度均为 160°C , 各 1 小时, 此时空气流量为 0.0033 升/克·分钟, 催化剂 (KMnO_4 及 Na_2CO_3 的水溶液) 以滴定管滴入, 一小时加完; 正常氧化时温度降至 $120^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$, 空气流量以維持反应介质呈泡沫状态为度 (約为 0.01 升/克·分钟)*。

(2) N ~ 2 加入催化剂及热激发时的温度均为 160°C , 各 1 小时, 但此时空气流量以維持反应介质呈泡沫状态为度 (約为 0.015 升/克·分钟)*。加入催

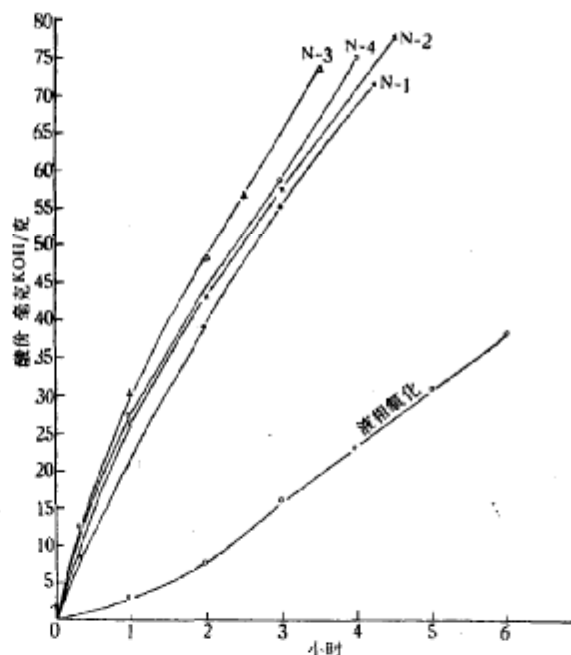


图 1

- N~1——滴加催化剂及热激发温度为 160°C , 各 1 小时, 介质呈液相, 正常氧化温度为 120°C , 介质呈泡沫相。
- N~2——滴加催化剂及热激发时, 介质亦呈泡沫相, 其他条件同 N~1。
- N~3——催化剂溶液以喷雾方式加入, 加催化剂及热激发共 1 小时, 余同 N~2。
- N~4——以加入催化剂后介质自黑褐色变为黄色之变色点为自 160°C 降至 120°C 之降温点, 其他条件同 N~3。

* 維持反应介质呈泡沫状态的空气流量随反应深度及温度面有所改变, 一般在深度小时、温度高时流量可維持在较高的数值上, 而深度大, 温度低时则流量只能維持在較低的数值上。

表 2

N~1	酸 价	酯 价	皂价/酸价	%对氧化腊	%对粗酸
氧化腊	71.1	69.1	1.97	100	
不皂化物 1				49.6	
不皂化物 2				14.4	
粗酸	160.5	40	1.25	30.36	
损失				4.64	
C ₈ ~C ₉ 脂肪酸	305	38.7	1.13		11.3
C ₁₀ ~C ₂₀ 脂肪酸	183	53.9	1.29		39.4
≥ C ₂₁ 脂肪酸	66.8	39.2	1.59		24.4
蒸馏残渣					19.6
蒸馏损失					5.3
N~2					
氧化腊	77.8	65.9	1.84	100	
不皂化物 1				49.5	
不皂化物 2				12.6	
粗酸	197.3	39.7	1.20	30.4	
损失				7.5	
C ₈ ~C ₉ 脂肪酸	316.2	39.9	1.18		15.6
C ₁₀ ~C ₂₀ 脂肪酸	223.2	37.6	1.20		44
≥ C ₂₁ 脂肪酸	105	45.3	1.43		15.1
蒸馏残渣					12.8
蒸馏损失					12.5
N~3					
氧化腊	73.9	59.3	18.2	100	
不皂化物 1				50	
不皂化物 2				9.9	
粗酸	18.28	36.8	1.20	31.0	
损失				9.1	
C ₈ ~C ₉ 脂肪酸	309	49.8	1.16		12.5
C ₁₀ ~C ₂₀ 脂肪酸	195.2	45.7	1.23		49.0
≥ C ₂₁ 脂肪酸	99.7	58.5	1.59		23.6
蒸馏残渣					10.0
蒸馏损失					4.9
N~4					
氧化腊	74.9	47.6	1.61	100	
不皂化物 1					
不皂化物 2					
粗酸	198	37.5	1.19	29.9	
损失					
C ₈ ~C ₉ 脂肪酸	314.1	36.5	1.12		13.8
C ₁₀ ~C ₂₀ 脂肪酸	208	33	1.16		50.2
≥ C ₂₁ 脂肪酸	122	48.3	1.39		27.0
蒸馏残渣	—	—	—		5.7
蒸馏损失	—	—	—		3.8

化剂及正常氧化条件同 N ~ 1.

(3) N ~ 3 催化剂在石腊介质为 160℃ 时以喷雾器在 2~3 分钟内加完,继续维持 160℃ 到 1 小时(包括催化剂加入的时间),此时空气流量以维持反应介质呈泡沫状态为度.然后即降温至 120℃ 开始正常氧化,此时的条件同 N ~ 1.

(4) N ~ 4 全部操作条件同 N ~ 3,但在催化剂加完后,160℃ 只维持 20 分钟即开始降温.

上述四组实验的反应动力学曲线如上图 1 所示(其中画出了液相氧化的动力学曲线,以资比较).

将上述四组实验的氧化产物进行分离及鉴定后所得之结果如表 2 所示.

由图 1 及表 2 可知:

(1) 当提高加入催化剂及热激发的温度时,反应速度可以显著地加快,但产品质量降低,如 N ~ 1 所示.

(2) 当在加入催化剂及热激发时增大空气流量至介质呈泡沫状态时,产品质量有所改善,如 N ~ 2 所示.

(3) 当缩短高温(160℃)维持时间至 1 小时并以喷雾器加入催化剂时,反应速度再度增加,产品质量亦有进一步的改善,如 N ~ 3 所示.

(4) 当其他条件同 N ~ 3、而高温(160℃)维持时间缩短到 20* 分钟对反应速度较 N ~ 3 略为减慢,但产品质量已与低温(110℃)液相氧化(约需时间 12~20 小时)的结果相似.

由此可见:当应用 N ~ 4 之操作条件时,泡沫氧化可以发挥其独特的效应,使反应速度快,产品质量好**.同时,由于产品中羧基含量较低(约 1% 左右)因之泡沫氧化更提供了深度氧化的可能性.

三、关于泡沫氧化反应器的体积强度问题

把氧化过程中液相的反应介质变成泡沫相,显然,处理相同数量的原料腊,将需要较大的反应体积,为了提高泡沫氧化时反应器的体积强度,我们进行了反应介质再度循环回去的泡沫循环氧化试验,其设备如图 2 所示.

氧化反应器主体的直径为 50 毫米,高为 600 毫米,主体旁边有一带液封的支管,直径 6 毫米,用以循环反应介质.

氧化原料是国产的合成腊,熔点 49.9℃.

* 高温操作与低温操作的衔接点如何确定是一个重要问题.根据我们以往的工作^[7]证明:当锰离子变为低价状态时就失去了它对脂肪族定向催化的活性,而只有当锰离子在发生价数的变化时才具有定向的催化作用;因之我们认为高温操作的范围应当与催化剂基本上转变为低价时所需的(如二价锰离子)时间范围相适应.亦即自高温操作变到低温操作的降温点应当与催化剂在石腊介质中的变色点吻合(锰的二价离子略带粉红色,在氧化介质中几乎是看不出的,因之当氧化介质呈土黄或淡黄色时,即示介质中基本上只有低价锰离子存在).因之,在 N ~ 4 的实验中我们就以此为根据,当石腊介质呈土黄色时即开始降温,时间约为 20 分钟.实验的结果证明了上述的假设有一定的根据.

** 泡沫氧化时产品质量不致因高温而变坏的原因可能是由于它改善了传热条件,同时又能供应足够量的氧气所致.一如文献记载^[10],当氧化发生局部过热(这在液相氧化时是不可避免的),同时氧气又不足的情况下便会生成胶质(石油醚不溶物);这种情况由于在泡沫氧化过程中气液间的接触面大大增加并且不断更新,反应热可以迅速地由空气带出,因而避免了过热,改进了品质.

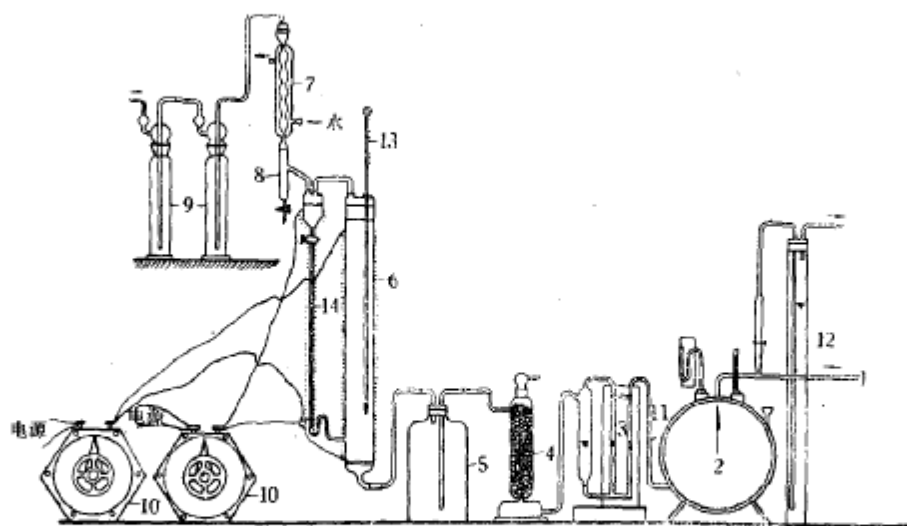


图2 泡沫循环氧化实验室设备流程图

- | | | |
|--------------|-----------------|--------------|
| 1—空气入口 | 6—氧化反应器主体 | 11—节门(控制温度用) |
| 2—气体流量计(气表) | 7—冷凝器 | 12—安全水封 |
| 3—气体流速计(压差表) | 8—分离器 | 13—温度计 |
| 4—干燥塔 | 9—碱液洗气瓶 | 14—氧化反应器支管 |
| 5—稳定瓶 | 10—自耦变压器(控制温度用) | |

催化剂的名称用量,加入方式等皆与研究氧化链引发的强化问题时,实验N~4的条件相同。

在上述条件下进行了下列实验(N~8):

N~8的全部操作条件同N~4,只是氧化温度提高到130℃,原料腊量由80克增到250克,同时反应介质在整个氧化过程中(加催化剂和热激发的过程除外)皆在氧化器主体和支管之间连续循环。其氧化反应动力学曲线如图3中曲线3所示。(图中尚画出了低温液相氧化及泡沫间断氧化的反应动力学曲线,以资比较)

将上述实验的氧化产物进行分离及鉴定后,所得结果如表3所示。

由上述结果可知泡沫循环氧化的效果甚佳,不但改进了速度而且产品的品质也有所改善*。

为了清楚地说明采用不同的氧化方式

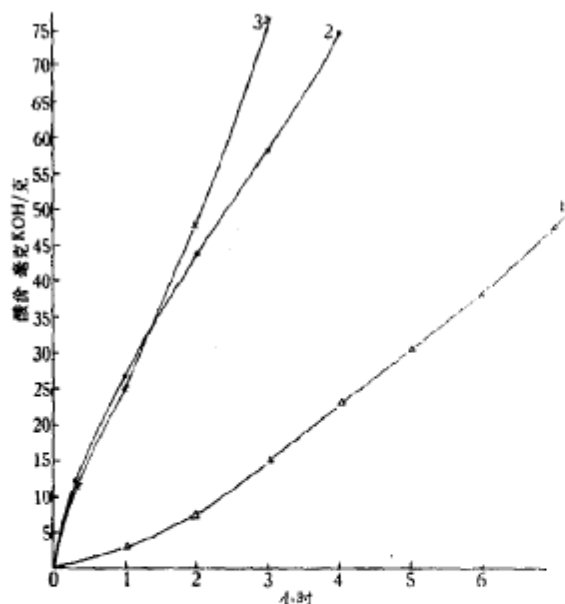


图3

- 1—低温液相氧化。 2—泡沫间断氧化。
3—泡沫循环氧化 130℃(N~8)。

* 在泡沫氧化时会观察到泡沫运动的情况,当形成的泡沫上升到达反应器顶部破裂后,它流入底部然后再形成新泡沫的可能性不大,往往在顶部附近又重复形成新的泡沫。这样的结果使部分反应介质与新鲜空气(含O₂分压最高的空气)接触的机会大大减少了。而采用循环泡沫氧化时则完全避免了上述缺点,使全部反应介质可以与空气之间的介面不断更新。

循环泡沫操作的另一个优点是操作简便,没有泡沫溢出的危险,使反应器的利用率可以更高。

表 3 泡沫循环氧化产物的分离及分析结果

N~8	酸 价	脂 价	皂价/酸价	%对氧化脂	%对粗酸
氧化脂	76.5	59.5	1.78	100	
不皂化物 1				48.2	
不皂化物 2				18.5	
粗酸	186	34.5	1.19	32.1	
分离损失				1.2	
C ₈ ~C ₉ 脂肪酸	291	36.5			13.9
C ₁₀ ~C ₂₀ 脂肪酸	195	29.3	1.15		55.3
≥ C ₂₁ 脂肪酸	119	88.4	1.32		15.3
蒸馏残渣					13.9
蒸馏损失					1.6

表 4 以不同氧化方式进行石腊氧化时反应器体积强度的比较

氧化方式	氧化反应器				装料量 (克)	氧化时间 (小时)	氧化深度 (酸价)	氧化反应器 体积强度 (克/时厘米 ³)	每生产 1 克* 脂肪酸时空气 的消耗量(升)
	直径 (毫米)	高 (毫米)	反应器主体 体积(厘米 ³)	反应器支管 体积(厘米 ³)					
低温液相氧化	60	500	14.1×10 ³	0	300	14	72.8	1.52	8.4
泡沫间断氧化	40	600	5.02×10 ³	0	80	4	74.9	3.98	7
泡沫循环氧化	50	600	11.8×10 ³	38.1	250	3	76.5	6.85	6

时氧化反应器的体积强度,在表 4 中举出三组数据,以资比较。

自上述结果可知,采用在较高温度下的泡沫循环氧化法不但可以加大设备的处理能力,提高反应器的体积强度,并且在保证产品质量甚至提高产品质量的条件下,再度提高氧化反应速度。

四、液体石腊的泡沫循环连续氧化

正如 В. К. Цыковский 所指出的,液体石腊在连续氧化时是制取脂肪酸和高级醇的理想原料^[6]。

初步的实验结果表明我们采用了上述的泡沫循环反应器,并在循环系统中接入一根出料管和一根入料管,就可以很容易地进行液体石腊的泡沫循环连续氧化。

所获得的脂肪酸的性质列于表 5 (原料为 200—300℃ 馏份)。

表 5

项 目 名 称	酸 价	酯 价	% (对粗酸)
C ₈ ~C ₉ 脂肪酸	311	67.0	44.0
C ₁₀ ~C ₂₀ 脂肪酸	210	77.0	43.0
残渣及损失			13.0

* 文献指出^[1]在液相氧化时空气中氧气的利用率只有 2—3% (对空气),亦即空气中 16~18% 的氧气没有被利用,当采用泡沫氧化时,由于改善了传质的条件增大了介面,因而增加了氧气的扩散速度,其结果空气中氧气的利用率得以提高。因此与一般认为泡沫氧化将消耗大量空气的看法相反,泡沫氧化实际上反而降低了空气的消耗量,从而降低了工厂的操作成本。

与此同时还获得了高级醇*。

結 論

(1) 以泡沫氧化的方法进行熔点为 49.9°C 的合成腊的氧化时,可使氧化过程在 3—4 小时内(包括加催化剂及热激发的时间)结束,产品质量与低温液相氧化所获得的相似。

(2) 采用在较高温度下的泡沫循环氧化法可以进一步的提高氧化反应器的体积强度(相当于液相氧化的 4.5 倍和不具循环的泡沫氧化的 1.7 倍),同时氧化反应速度以及产品产率和品质也得到进一步的提高,整个氧化过程可以在 3 小时内结束。但上述结果尚非泡沫氧化的极限。

(3) 液体正构烷烃可以用泡沫循环连续氧化法来处理,在获得脂肪酸的同时,尚可获得高级醇类。

致谢: 泡沫氧化在 1958 年 6 月間即着手进行,当时曾得到苏联专家 М. Д. Шапиро 的热情指导,在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Д. А. Черняк等 Проблемы окисления углеводородов, Изд. АН СССР, Москва (1954) стр. 184.
- [2] В. К. Цысковский, Азербай. нефт. хоз., 12, 22 (1948).
- [3] H. Pardun, Petro. Ref. 22, 410 (1943).
- [4] В. В. Несмелов等, Маслобонножировая промышленность, 1958, 3.
- [5] И. Т. Триандафилиди, Х. Т. Т. 1958, 11.
- [6] Н. Н. Сешенов, 論化学动力学和反应能力的几个問題, 中譯本, 科学出版社, 1958 年.
- [7] 顏伯鐸、吳震霄、М. Д. Шапиро, Х. Т. Т. 1959, 10.
- [8] В. К. Цысковский, Химическая Промышленность 1959, 5.
- [9] 吳震霄, 石腊氧化, 石油工业出版社, 1959 年.
- [10] В. С. Алаев, Производство синтетических жирных кислот, Пищепромиздат, М. 1952.

* 当使用特殊的催化剂时(以合成腊为原料)我們曾获得了下述結果(指氧化腊性质);

酸价 2—4 煙价 30—45 羰价 4—8,

INTENSIFICATION OF OXIDATION PROCESS OF PARAFFIN —THE FOAM OXIDATION METHOD

KU PO-EH and WU CHEN-SHIO

(Research Section on Proceeding Solid Fuel, Peking Institute of Petroleum Technology)

ABSTRACT

The success-fulness of intensification oxidation of Paraffin depends on the creations for mass and heat transfer and for chain oxidation reaction (chiefly for the induction of the reaction).

The effective measures for intensifying the process are indicated. To improve the conditions for induction of chain oxidation reaction (including the addition of catalysts and thermal impulsion) greatly intensifies the oxidation process. Besides, foam method, a new technique in chemical industry, is adopted in the whole process.

Conditions for this heterogeneous chain reaction (and at the sametime, exothermic) are recommended, and this makes the foam method to play a particular role in oxidation industry.

Circulating foam oxidation method at higher temperature is subsequently suggested, which promotes the volume intensity of the reactor for oxidation process, and further, increases the reaction rate and improves the oxidation products both in quantity and in quality.

It is confirmed that continuous circulating foam oxidation is effective for obtaining fatty acids, and that alcohols are obtained simultaneously.