

# 石蜡裂解烯烃羰基合成高碳醇试验研究

陈新德<sup>1,2</sup>, 颜涌捷<sup>1</sup>

(1. 华东理工大学资源环境工程系, 上海 200237; 2. 抚顺石油化工公司石化一厂, 辽宁 抚顺 113008)

**摘要:**以石蜡裂解烯烃为原料, 羰基钴膦配合体为催化剂, 通过高压釜式装置和 5 t/a 羰基合成模式装置合成了高碳醇。与长链烷烃脱氢烯烃为原料制高碳醇的工艺比较, 该工艺的烯烃转化率、烷烃收率、醇收率和物料平衡方面优于或相当于长链烷烃脱氢烯烃生产工艺, 该工艺可以降低生产成本, 提供了一条重要的新的高碳醇合成原料来源。

**关键词:**石蜡裂解; 羰基合成;  $\alpha$ -烯烃; 高碳醇; 脱氢

中图分类号: TQ223.127; O623.11

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)03-0048-04

## Study on hydroformylation synthesis of higher alcohol with olefins from paraffin cracking

CHEN Xin-de<sup>1,2</sup>, YAN Yong-Jie<sup>1</sup>

(1. Department of Resources and Environment, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. No.1 Petrochemical Factory in Fushun, Fushun 113008, China)

**Abstract:** High alcohol was synthesized with the raw material of alpha olefin from wax cracking in the high pressure kettle unit and 5 t/a mode unit of hydroformylation, and the reaction catalyst was produced by Co salt (LB-901) and ligand of organic P (RM-17). The olefin transformation, yield of paraffin and alcohol, and mass balance of the new process with olefin from wax cracking was better than or equal to those of the process with the olefin from long chain alkyl dehydrogenation. The production cost could be greatly decreased, and a new and important raw material source for high alcohol could be easily provided.

**Key words:** paraffin cracking; hydroformylation synthesis; alpha olefin; higher alcohol; dehydrogenation

高碳醇是化学工业和日用表面活性剂的重要原料, 以高碳醇为原料可制得多种精细化工产品<sup>[1-4]</sup>。目前高碳醇的生产方法有 3 种<sup>[5-11]</sup>, 即脂肪酸或脂肪酸酯高压加氢、齐格勒法和羰基合成法, 其中烯烃羰基合成法是生产高碳醇的主要路线, 其所用主要原料为  $C_{11-14}$  烯烃。抚顺石化公司洗化厂引进了 1 套 5 万 t/a 的高碳醇生产装置, 生产技术为 UOP 技术: 以常、减压蒸馏的常压一线油(煤油馏分)为原料, 经过分子筛脱蜡装置得到正构  $C_{11-14}$  烷烃, 再经过脱氢装置得到烯烃纯度为 11% ~ 13% 的烷烯混合物, 然后经烷烃、烯烃分离装置进行分离, 未反应的烷烃进行循环脱氢。脱氢转化率低是该生产技术中的薄弱环节。中国尤其是抚顺有丰富的石蜡资源, 采用石蜡裂解制  $\alpha$ -烯烃, 其正构  $\alpha$ -烯烃质量分数在 80% 以上, 总烯质量分数在 90% 以上<sup>[12]</sup>, 从原料规格上已能满足生产高碳醇的需要。若采用蜡裂解烯烃羰基合成高碳醇, 可以免除烷烃脱氢工艺和烷烃、烯烃分离工艺, 生产工艺流程比较短, 生产成本相对较低, 可以进一步提高企业的经济效益, 此外也为我国采用烯烃羰基合成高碳醇提供了一条重要的生产路线; 同时, 还可大幅度提高我国引进的第 1

套羰基合成制高碳醇装置的生产水平。

为实现蜡裂解烯烃在合成醇工艺中的应用, 笔者利用中国科学院兰州化学物理研究所 5 t/a 羰基合成模式装置, 进行了蜡裂解烯烃羰基合成模式试验。考察了该工艺蜡裂解烯烃生产高碳醇的性能试验, 各项性能指标与长链烷烃脱氢工艺生产的烯烃相比较, 结果表明蜡裂解烯烃羰基合成工艺完全可以达到长链烷烃脱氢工艺生产的烯烃的羰基合成水平。

## 1 试验部分

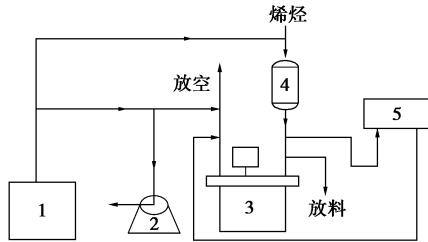
### 1.1 原料及仪器

$C_{13-14}$  蜡裂解烯烃, 抚顺石油化工公司石化一厂;  $C_{13-14}$  长链烷烃脱氢烯烃, 抚顺洗化厂; KOH(质量分数 91%), 锦西化工总厂; 膦配合物(RM-17), 英国 Shell 公司; 钴盐催化剂(LB-901)、合成气、1.8 L 高压釜评价装置、5 t/a 羰基合成模式装置, 中国科学院兰州化学物理研究所; HP-5890 高温毛细管气相色谱仪, 美国惠普(HP)公司。

### 1.2 试验装置

首先将催化剂和溶剂加入高压釜, 在合成气

氛下 2 h 后加入烯烃,在高温、高压下搅拌反应 6 h,放出反应液,用气相色谱分析。釜式试验装置示意图见图 1。

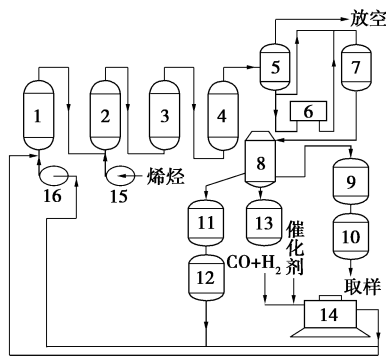


1—合成器发生装置;2—真空泵;3—高压釜;4—中间罐;  
5—原位红外仪

图 1 高压釜评价装置流程图

### 1.3 5 t/a 高碳醇模式试验

烯烃经预热器用泵打入 3 个串联反应器与催化剂、合成气混合反应生成醇。反应液经气液分离器



1—再生器;2,3,4—反应器;5—分离器;6—原位红外仪;7—高位槽;  
8—薄膜蒸发器;9—冷凝器;10—真空罐;11,12—催化剂储罐;  
13—产品罐;14—高压釜;15—烯烃泵;16—泵

图 2 5 t/a 羰基合成模式评价装置工艺

后,进入薄膜蒸发器,分离循环催化剂与粗醇。循环催化剂用泵打入再生器进入循环反应系统。5 t/a 羰基合成模式评价装置工艺见图 2。

以蜡裂解烯烃为原料,用国产钴盐催化剂 LB-901 与 RM-17 配位体作为催化剂,在与工业装置相同或相近的工艺条件下进行试验,并与长链烷烃脱氢烯烃性能进行对比。

## 2 结果与讨论

### 2.1 烯烃原料色谱分析数据

烯烃原料色谱分析数据见表 1。

表 1 烯烃原料色谱分析数据 质量分数/%

组分名称	蜡裂解烯烃	长链烷烃脱氢烯烃
C <sub>12</sub> 烷烃	0.000	0.350
C <sub>12</sub> 烯烃	0.193	0.252
C <sub>13</sub> 烷烃	5.486	3.560
C <sub>13</sub> 烯烃	44.991	55.917
C <sub>13</sub> 正构 α-烯烃	41.626	37.219
C <sub>14</sub> 烷烃	2.476	1.813
C <sub>14</sub> 烯烃	42.597	31.656
C <sub>14</sub> 正构 α-烯烃	40.534	12.380
C <sub>15</sub> 烷烃	2.7472	0.066
C <sub>15</sub> 烯烃	0.640	0.000
C <sub>16</sub> 烷烃	0.011	0.000
未知组分	0.860	6.900
C <sub>12-15</sub> 烷烃	10.450	5.790
C <sub>13-14</sub> 烯烃	87.220	87.570
C <sub>12-15</sub> 烯烃	88.420	87.830

(上接第 47 页)

## 4 结语

通过分析废酯液中各组分在水中的溶解度特性和共沸特点,设计了分两步完成废酯液中分离生产醋酸乙酯的流程。确定初始的分离方案,利用计算机模拟分离过程,依据总费用最小来优化操作条件和塔设备参数,确定分离条件和设备。模拟计算结果表明:采用 2 个塔分离流程可有效分离生产合格品醋酸乙酯,年收益达 500.1 万元。

对于混合物的分离,可以根据混合物溶解特性的差别,首先采用溶剂进行分离,从而简化后续分离过程的难度,文中的水洗分离过程减少了后续塔分离中酸性物质的腐蚀作用,同时也降低了分离的总

负荷量。分离一个可形成多个共沸物的体系时,研究整个分离体系所有可能形成的共沸物的组成、沸点,有助于分离方案的确定。同时,利用计算机模拟分离流程,可以对多种工况进行计算,便于优化对比,节省了研究的时间和精力。

### 参考文献

- [1] 李江石,王洪刚. 醋酸及其衍生产品的生产消费概况[J]. 辽宁化工, 1998, 27(3): 132 - 134.
- [2] 何洋. 醋酸乙酯反应塔负荷研究[D]. 成都: 四川大学, 2004.
- [3] 邱学青,蔡进团,徐清才,等. 醋酸乙酯提纯新方法研究[J]. 化学工程, 1997, 25(1): 41 - 45.
- [4] 管国锋,万辉. 过程模拟软件 ASPENPLUS 在醋酸-水体系共沸精馏过程中的应用[J]. 石油化工, 2003, 32(增刊): 871 - 873.
- [5] Tedder D W, Rudd D F. Parametric studies in industrial distillation[J]. AIChEJ, 1978, 24(2): 303 - 323. ■

由表 1 可知,蜡裂解 C<sub>13~14</sub> 烯烃和长链烷烃脱氢 C<sub>13~14</sub> 烯烃含量基本一致,质量分数分别为 87.220%、87.570%,其中蜡裂解 C<sub>13~14</sub> 烯烃中的正构  $\alpha$ -烯烃含量要比长链烷烃脱氢 C<sub>13~14</sub> 中的正构  $\alpha$ -烯烃含量高一些。

## 2.2 釜式试验

使用 1.8 L 的高压釜,采用间歇操作的方式,对蜡裂解烯烃进行了羰基合成试验,其工艺条件见表 2,试验结果见表 3。

表 2 釜式羰基合成工艺条件

Co 质量 分数/%	$n_P:n_{Co}$	$n_K:n_{Co}$	$n_{H_2}:n_{Co}$	反应 温度/℃	反应压力/ MPa	反应 时间/h
0.2	0.9	0.9	2.0	185±3	6.5~7.5	6.0

表 3 蜡裂解  $\alpha$ -烯烃与长链烷烃脱氢烯烃羰基合成釜式试验对照结果

	蜡裂解烯烃	长链烷烃脱氢烯烃
烯烃摩尔转化率/%		
C <sub>13</sub>	96.55	97.40
C <sub>14</sub>	97.24	97.32
平均值	96.89	97.37
烷烃摩尔收率/%		
C <sub>13</sub>	10.84	10.90
C <sub>14</sub>	9.44	10.56
平均值	10.16	10.77
醇摩尔收率/%		
C <sub>14</sub>	83.83	81.92
C <sub>15</sub>	86.62	83.94
平均值	85.19	82.65
物料平衡		
C <sub>14</sub>	94.97	92.92
C <sub>15</sub>	95.92	94.49
平均值	95.43	93.49

注:烯烃转化率 =  $n(\text{参加反应的烯烃})/n(\text{烯烃}) \times 100\%$ ; 醇收率 =  $n(\text{生成的醇})/n(\text{烯烃}) \times 100\%$ ; 烷烃收率 =  $n(\text{生成烷烃})/n(\text{烯烃}) \times 100\%$ ; 醇直链率 =  $(\text{生成正构 } C_{14-15}\text{醇量}/\text{生成 } C_{14-15}\text{总醇量}) \times 100\%$ , 以下表相同。

从表 2、表 3 可看出,在相同的试验条件下,蜡裂解烯烃与长链烷烃脱氢烯烃的烯烃转化率、烷烃收率、醇收率、物料平衡等单釜羰基合成性能基本相近。

## 2.3 模式试验

在 5 t/a 的高碳醇模式装置上以蜡裂解烯烃和

长链烷烃脱氢烯烃为原料,以钴盐催化剂 LB-901 和有机磷 RM-17 配位体为催化剂分别进行了 500 h 和 288 h 的羰基合成性能试验,考察了蜡裂解烯烃和长链烷烃脱氢烯烃的羰基合成性能,工艺条件见表 4,试验结果见表 5。

表 4 模式试验工艺条件

反应液中 Co 质量 分数/%	$n_P:n_{Co}$	$n_K:n_{Co}$	$n_{H_2}:n_{Co}$	V(烯烃): V(循环 催化剂)	反应 温度/ ℃	反应 压力/ MPa	停留 时间/ h
0.2	0.9	0.9	2.0	1.47	193±3	6.4~ 6.5	6.7

表 5 模式试验结果

	蜡裂解烯烃	长链烷烃脱氢烯烃
烯烃摩尔转化率/%		
C <sub>13</sub>	92.6	92.9
C <sub>14</sub>	91.4	94.9
平均值	92.1	93.6
烷烃摩尔收率/%		
C <sub>13</sub>	10.4	11.2
C <sub>14</sub>	9.5	10.8
平均值	10.0	11.1
醇摩尔收率/%		
C <sub>14</sub>	86.50	79.20
C <sub>15</sub>	82.70	85.50
平均值	84.80	81.47
醇直链率/%		
C <sub>14</sub>	81.55	80.10
C <sub>15</sub>	80.50	75.70
平均值	80.70	76.03
物料平衡/%		
C <sub>13</sub>	98.5	97.5
C <sub>14</sub>	98.7	97.8
烯平均值	98.6	97.6
总物料	98.9	97.9
烯烃单耗(烯/粗醇)	0.99	0.99

由表 5 模式试验结果可以看出:蜡裂解烯烃在烯烃转化率、烷烃收率等方面与长链烷烃脱氢烯烃性能均相当;在醇收率方面蜡裂解烯烃好于长链烷烃脱氢烯烃,摩尔收率分别为 84.80%、81.47%;在醇直链率方面蜡裂解烯烃比长链烷烃脱氢烯烃要高出 4.40%,摩尔收率分别为 80.70%、76.03%;在物料平衡方面,两者相当。

## 2.4 釜式试验评价和模式试验评价结果

釜式试验评价和模式试验评价结果主要数据见表 6。

表6 釜式试验评价和模式试验评价主要数据 %

	蜡裂解烯烃	长链烷烃脱氢烯烃
釜式评价		
烯烃摩尔转化率	96.89	97.37
烷烃摩尔收率	10.16	10.77
醇摩尔收率	85.19	82.65
模式评价		
烯烃摩尔转化率	92.1	93.6
烷烃摩尔收率	10.0	11.1
醇摩尔收率	84.8	81.47
醇直链率	80.7	76.03

从表6可看出,在相同或相近的试验条件下,使用蜡裂解烯烃后,烯烃转化率、主副产物的收率及选择性、高碳醇直链率等各项指标均达到或超过长链烷烃脱氢烯烃的羟基合成生产水平。考虑到试验误差及分析误差等因素的影响,可以认为2种烯烃的性能指标为同一水平,即烯烃摩尔转化率为 $(97.00 \pm 1.00)\%$ ,生成醇的摩尔收率为 $(84.00 \pm 2.00)\%$ ,副产烷烃摩尔收率为 $(11.00 \pm 1.00)\%$ ,醇产品直链率为 $(78.00 \pm 1.00)\%$ 。结果表明了蜡裂解烯烃的稳定性,用蜡裂解烯烃替代长链烷烃脱氢烯烃进行羰基合成制高碳醇在工艺技术上是完全可行的。

### 2.5 粗醇数据对比

蜡裂解烯烃和长链烷烃脱氢烯烃经模式羰基合成所得粗醇的物性分析数据见表7。

表7 2种不同烯烃合成的粗醇物性数据对比

分析项目	蜡裂解烯烃	长链烷烃脱氢烯烃
外观	淡黄色固体	白色固体
色泽/APHA	> 20	> 20
烃质量分数/%	9.70	30.73
水分质量分数/%	0.25	0.13
羰基质量分数/%	0.1700	0.0993
酸值/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	0.7	0.7
皂化值/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	5.4	4.9
碘值/ $\text{g} \cdot (100 \text{g})^{-1}$	5.9	16.5
正构率/%	77.8	72.3
密度(20℃)/ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	837.2	836.4
平均相对分子质量	220.7	219.1
羟值/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	226	174.4
溴价/ $\text{g} \cdot (100 \text{g})^{-1}$	3.5	2.9
碳数分布(质量分数)/%		
$\text{C}_{13}$	1.00	1.45
$\text{C}_{14}$	48.20	60.58
$\text{C}_{15}$	50.70	37.97

由表7可以看出:蜡裂解烯烃在正构率和烷烃含量方面均优于长链烷烃脱氢烯烃;在溴价方面,二者基本相当;在酸值和皂化值方面,蜡裂解烯烃与长链烷烃脱氢烯烃合成的醇数据基本相当;在羰基和碘值方面,虽然蜡裂解烯烃与长链烷烃脱氢烯烃相比要差一些,但在后序加氢工序中可以得到解决。结果证明用蜡裂解烯烃替代长链烷烃脱氢烯烃进行羰基合成制高碳醇在产品质量方面是可行的。

### 3 结语

以蜡裂解烯烃为原料,以钴盐 LB-901 和有机膦配位体 RM-17 为催化剂进行了釜式和 5 t/a 的高碳醇模式羰基合成实验。在相同或相近的实验条件下,使用蜡裂解  $\alpha$ -烯烃后,烯烃转化率、主副产物的收率及选择性、高碳醇直链率等各项指标均达到或超过长链烷烃脱氢烯烃的水平。正构率、烷烃含量和溴价等指标比较可知,蜡裂解烯烃均达到或优于长链烷烃脱氢烯烃。蜡裂解  $\alpha$ -烯烃替代长链烷烃脱氢烯烃经羰基合成制高碳醇在工艺技术和产品质量方面都是可行的,在经济上可以降低原料成本,增加了一条重要的高碳醇合成原料途径。

### 参考文献

- [1] 米多,卢暄.洗涤剂醇国内外的市场现状及发展趋势[J].广州化工,2004,32(4):21-23.
- [2] 赵建民.高碳醇市场及其发展状况[J].化工科技市场,2001,24(8):10-12.
- [3] 秦连城.高碳醇工业的进展与展望[J].表面活性剂工业,1992(4):23-29.
- [4] 白钢,冷胜军.世界洗涤剂醇的市场现状及发展趋势[J].日用化学品科学,2001,24(3):10-12.
- [5] 张洪钧.蜡裂解-羰基合成工艺生产高碳醇的问题探讨[J].炼油设计,1990,20(5):19-25.
- [6] 李良美,聂晓,曹绍途,等.脂肪醇的技术发展[J].中国洗涤用品工业,2000(2):9-12.
- [7] 谭波,蒋景阳,金子林,等.羰基合成高碳醇工艺研究进展[J].现代化工,2006,26(1):10-14.
- [8] 刘春,梅建庭.铑催化高碳烯烃氢甲酰化合成高碳醇进展[J].化工进展,2000,19(1):28-31.
- [9] 邸鸿,石俊学.高碳醇生产技术及产品应用[J].吉化科技,1995,3(4):24-31.
- [10] 金斌.碳十一脂肪醇的合成[J].当代化工,2004,33(5):258-259.
- [11] 林树田.利用催化剂的机理研究羰基合成脂肪醇反应[J].石油化工,2003(32):172-173.
- [12] 陈新德,许兰香,尚延华.蜡裂解制  $\alpha$ -烯烃装置技术改造[J].石油炼制与化工,2004,35(11):29-32. ■