

技术进展

三次采油用表面活性剂原料的生产和技术进展

陈 劼^{1,2}, 杨 勇², 单存龙², 王海峰², 张国印², 伍晓林², 姜兆华¹

(1. 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院博士后流动站, 黑龙江 哈尔滨 150001;

2. 大庆油田有限责任公司勘探开发研究院, 黑龙江 大庆 163712)

摘要: 现有的烷基苯生产中, 符合生产三次采油用表面活性剂的烷基苯原料产量有限, 难以满足三元复合驱大规模工业化推广的要求。综述了目前国内外烷基苯和高碳烯烃的生产和研究发展概况, 介绍了国外工业上生产高碳烯烃所用的 Gulf 法、Ethyl 法、SHOP 法和 Linde 法等, 指出这些工艺虽然比较成熟, 可以用于生产符合三次采油用烷基苯的原料 C_{14~18} 烯烃产品, 但是生产的烯烃都存在一定的碳数分布规律, 因此需要自主研发新型的生产方法或工艺。

关键词: 三次采油; 表面活性剂; 烷基苯; 高碳烯烃

中图分类号: TQ423

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)05-0017-05

Manufacture and technical advances in surfactant raw material for EOR

CHEN Jie^{1,2}, YANG Yong², SHAN Cun-long², WANG Hai-feng², ZHANG Guo-yin²,
WU Xiao-lin², JIANG Zhao-hua¹

(1. Postdoctoral Station of School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

2. Daqing Oilfield Company Ltd. Exploration and Development of Research Institute, Daqing 163712, China)

Abstract: The outputs of alkylbenzene for EOR material in the present production are too small to satisfy the requirement of large-scale ASP industrial application. The general situation of national and international manufacture and research progress in alkylbenzene and higher-carbon olefin are reviewed. The processes abroad for higher-carbon olefin include Gulf, Ethyl, SHOP, and Linde ones, which can produce C_{14~18} olefin. However, these existent processes are more or less confined to the carbon number distribution principle. Thus, the R&D of novel production method and process out of their own efforts is absolutely needed to prepare the C_{14~18} olefin.

Key words: EOR; surfactant; alkylbenzene; higher-carbon olefin

大庆油田碱-表面活性剂-聚合物(ASP)三元复合驱已进入工业化推广阶段, 成为大庆油田“十一五”期间油田的主导技术, 已分别在大庆油田的一厂、二厂、三厂和四厂进行了工业化矿场试验, 均取得了良好的增油降水效果。至 2010 年, 三次采油用烷基苯磺酸盐表面活性剂的用量将达到 10 万 t/a。然而, 目前抚顺洗涤剂化工厂每年只能提供原料重烷基苯 1.6 万 t, 仅能生产表面活性剂 3.2 万 t/a, 仍然存在很大的缺口。因此, 烷基苯原料的来源问题已成为该类表面活性剂规模化工业生产的瓶颈问题。如果从国外进口原料烯烃生产烷基苯, 虽然性能较好, 但价格昂贵, 势必将影响工业化推广的经济效益。因此, 考察三元复合驱原料的生产和技术开发情况, 并在此基础上自主研发, 具有重大的理论和

实践意义。三元复合驱烷基苯磺酸盐表面活性剂所需原料为 C_{14~18} 烯烃, 既可用 α -烯烃, 也可以用内烯烃, 其中由直链 α -烯烃(LAO)制得的表面活性剂直链度高, 生物降解性好^[1]。C_{14~18} 烯烃与苯烷基化生成烷基苯, 烷基苯进一步和 SO₃ 进行磺化反应生成烷基苯磺酸, 再经 NaOH 中和、复配得到烷基苯磺酸盐表面活性剂。

1 烷基苯的生产情况

烷基苯的生产可以采用石蜡裂解得到的烯烃来生产, 也可采用烯烃齐聚得到的产品进行生产, 或者采用高碳烷烃脱氢后与苯烷基化来生产。2005 年世界生产直链烷基苯与三次采油用烷基苯的产量见表 1^[2-5]。

表 1 2005 年世界生产直链烷基苯与
三次采油用烷基苯的产量^[6]

地区	产量/万 t·a ⁻¹	三次采油用烷基苯产量/万 t·a ⁻¹
北美	51.0	2.55
拉丁美洲地区	34.0	1.70
西欧	61.2	3.06
非洲/中东	34.0	1.70
亚洲太平洋区	156.4	7.82
其他地区	3.4	0.17
总计	340.0	17.00

高碳烷烃脱氢法主要有 3 条路线:①烷烃氯化生成氯化烷烃,在三氯化铝催化剂存在下和苯进行烷基化反应;②烷烃氯化生成氯代烷烃,再脱氯化氢生成相应的内烯烃,然后再和苯进行烷基化反应;③烷烃在铂催化剂催化下直接脱氢生成烯烃,再在 HF 催化剂存在下和苯进行反应生成烷基苯。目前绝大多数装置是采用美国 UOP 公司专利,所以也称为 UOP 路线。

由于氯化法物耗高,脱氯化氢法转化率低,工艺流程过于复杂,所以自 20 世纪 80 年代以后的生产装置多采用 UOP 公司的 Pacol 法。2004 年,国外利用 UOP Pacol 法制备内烯烃,可以年产直链烷基苯约 200 万 t/a,而我国只能生产约 40 万 t/a。但是这些烷基苯的碳数主要分布在 C_{10~14},基本用于加工日化产品,三元复合驱所需的烷基苯都是这些生产工艺的副产品,产量少,难以满足三次采油用表面活性剂大规模供应的要求。因此,开发碳数分布在 C_{14~18}的高碳烯烃的新型工艺将势在必行。

2 高碳烯烃的生产和研发现状

2.1 国内的生产和研发现状

我国虽从 20 世纪 70 年代开始就以蜡裂解法生产高碳烯烃,然而到目前为止,以乙烯、丙烯和丁烯齐聚为基础的高碳烯烃的生产基本上空白的。我国高碳烯烃的生产方法主要以石蜡裂解法为主,产品产率较低,其中 C_{10~14}烯烃只占 4%~8%,且产品中包含二烯烃、芳香烃和环烷烃等杂质,质量较差。1970 年,抚顺石油一厂建成国内首套含油蜡裂解制直链烷基苯装置,其加工能力为 2.2 万 t/a。目前主要生产家有抚顺石油化工一厂及石化二厂、燕山石化公司、兰州炼油化工总厂、太原日用化学厂等,其中以燕山石化公司规模最大,加工能力为

9.0 万 t/a。这些装置生产的烯烃主要用来制造聚 α-烯烃合成润滑油、烷基苯、润滑油降凝剂和烷基水杨酸钙等润滑油清净的添加剂(见表 2)。我国蜡资源丰富,有比较成熟的蜡裂解法生产技术,有条件的地区还应进行石蜡裂解的新技术开发和产品应用工作。抚顺石化一厂 2005 年 5 月蜡裂解 α-烯烃生产装置正式投产,其中 C_{14~18}纯度达 88%以上^[5],有望用作三次采油用烷基苯的原料。

表 2 我国 α-烯烃生产能力^[5]

	加工能力/ 万 t·a ⁻¹	产品 品种	加工 收率/%	主要用途
蜡裂解工艺				
燕山石化公司化工三厂	9.0	轻烯烃	16.6	合成润滑油
		重烯烃	0.8	烷基苯
抚顺石化一厂	7.0	目的烯烃	22.8	重烷基苯
		烯烃	44.3	合成润滑油
抚顺石化二厂	0.5	轻烯烃	11.0	聚 α-烯烃
		重烯烃	4.0	降凝剂
兰州炼化总厂	0.8			建成后停产
		汽油烯烃	16.4	合成油
兰州炼化总厂	2.0	煤油烯烃	12.5	烷基水杨酸钙
		柴油烯烃	26.9	聚 α-烯烃/ 降凝剂
沈阳化工总厂	不详	不详	不详	合成润滑油
乙烯齐聚工艺				
吉化公司高碳醇厂	3.7	增塑剂醇	99.3	增塑剂 (纯度)
	3.4	洗涤剂醇	99.0	洗涤剂 (纯度)
合计	> 26.4			

近年来中国石化燕山石化有限公司研究院、中国石油大庆石化公司研究院、大连理工大学等多家单位对较为先进的均相配位乙烯、丙烯和丁烯齐聚催化剂进行了研究开发^[2-4],已经能够较高选择性地制备高纯度的 1-丁烯、1-己烯、1-辛烯,达到了国外同类工艺水平。国内首套以乙烯为原料生产高碳醇的 10 万 t/a 装置于 1997 年在吉林化工公司投入运行。从提高该装置的经济效益出发,该公司利用现有装置部分生产主要用作共聚单体的 LAO。然而,国内能够较高产率生产 C_{14~18}烯烃的催化工艺的研究还基本处于空白阶段,亟待自主研发。

2.2 国外的生产和研发现状

目前,国际上通用的高碳烯烃合成工艺主要有蜡裂解工艺、高温 Ziegler 齐聚一步法(Gulf 法)、低温 Ziegler 乙烯齐聚二步法(Ethyl 法)、SHOP 工艺^[7-8], 烷烃催化脱氢和烷烃氯化脱氯化氢工艺等。

蜡裂解方法一般以精蜡为原料,经预热至 260℃,与 400℃的过热蒸汽混合进入温度为 540~565℃的裂解炉,接触时间 5~15 s。液体产物在蒸馏系统中分出 C_{6~7}、C_{7~9}、C_{9~10}、C_{11~14}、C_{15~18}、C_{18~20} 6 个馏分,液体烯烃的收率为 55%~65%。由于蜡裂解法产品质量差,相邻碳数分子沸点接近,分离提纯困难,原料杂质多产品质量很差,不能作聚乙烯共聚单体,基本用于制造高碳醇,此外用精蜡作原料经济上缺乏优越性,所以国外已经停产。

1966 年,美国海湾石油(Gulf Oil)公司使用齐格勒技术,率先实现了工业化。后来雪佛龙(Chevron)公司和乙基(Ethyl)公司对该技术进行了改进,形成目前的 Alfene 工艺。1983 年雪佛龙公司采用一步法乙烯齐聚技术^[9],在 23 MPa 和 180℃下将乙烯通入三乙基铝催化反应器,进行链增长反应(齐聚反应)和消除反应,生成直链 α -烯烃的混合物。用 NaOH-H₂O 溶液终止反应后,分离出不同碳数的 α -烯烃。该法将链增长和消除反应在一个反应器中完成,故称为一步法。但由于三乙基铝不能循环使用,生产成本高而且“三废”较多,故已基本被淘汰。

针对上述 Gulf 法存在的问题,乙基公司采用两步法工艺,即将乙烯在 60~100℃、10~20 MPa 下进行链增长反应生成高碳烷基铝,然后在 245~300℃、0.7~2.0 MPa 下,用过量的低碳烯烃,如乙烯、1-丁烯对高碳烷基铝的烷基进行置换,得到 α -烯烃和低碳烷基铝。低碳烷基铝可循环使用,不仅降低了成本,而且大大地减少了“三废”排放。Alfene 法产物烯烃的碳数按正态分布,最高点位置也可稍加调节,在失控时也会有聚合物生成。Alfene 法的优点是产品质量好,不足之处是反应条件苛刻,设备投资大。

20 世纪 70 年代,Keim 等^[10]发现镍的 P、O 双齿配体配合物在 1,4-丁二醇中催化乙烯齐聚合生成 α -烯烃的方法,称之为 SHOP 法。由于催化剂溶解在溶剂中,而产物不溶,两者分为两相,反应后用简单的相分离就可以分开,解决了配位催化中催化剂与产物分离的难题,成为配位催化发展史上一个重要的里程碑。SHOP 法的反应条件比 Alfene 法温和,可以将原料完全转变成有用的产品,成为绿色化学的典型范例。SHOP 法由乙烯齐聚、产物烯烃异构化及

交互置换 3 个反应组成,路线长、能耗大,只有在大规模生产、能量得到充分利用时才能很好地发挥经济效益。

SHOP 法催化乙烯齐聚的产物按 Flory-Schultz 分布,即碳链越长含量越少,这就不可避免地产生一些市场需求量较少的烯烃;SHOP 法产物的直链度虽很高,但内烯烃含量也不少,它们的用途也很有限。为此,分离出齐聚产物中有市场需求的 C_{12~18}后,可以将 C_{4~10}和 C₂₀⁺的烯烃都异构化为双键处在不同位置的内烯烃,然后进行交互置换反应,从而提高目的产物的收率。

20 世纪 90 年代初,日本出光兴产(Idemitsu)公司用 ZrCl₄、Zr(OOCR)₄、Zr(OPh)₄、Zr(CH₃C₆H₅)₄ 等作主催化剂,Et₂AlCl 为助催化剂,催化乙烯齐聚的技术实现了工业化。该反应的条件温和,催化活性高,直链 α -烯烃的选择性好,“三废”排放少,是新一代 α -烯烃合成技术^[11]。表 3 总结了上述 4 种工艺的比较。

表 3 4 种 LAO 生产方法的比较^[11]

项目	Gulf	Ethyl	Shell	出光兴产
催化剂	三乙基铝	三乙基铝	Ni 系	Zr 系
反应温度/℃	200	130	90	120
反应压力/MPa	20.0	20.0	10.0	7.0
反应器	管式	搅拌槽	搅拌槽	搅拌槽
催化剂回收	无	有	有	无
装置	简单	复杂	复杂	简单
活性/(g·h) ⁻¹	260	3	90	1800
C _{6~10} 收率/%	70	87	61	72

在 Zr/Al 体系的基础上,Linde 公司开发出一系列用于乙烯齐聚过程的新催化体系^[12]。Linde 工艺分反应段及分离段 2 部分:前者为 LAO 的生成,后者为 LAO 分离成不同碳数的组分,并将未反应乙烯返回反应段。催化剂包括可溶性锆和铝有机金属化合物的双组分均相催化体系,反应在 60~80℃、2.0~3.0 MPa 下进行。产品分布可根据市场需求调整,其方法是改变铝和锆的比例。使用过的催化剂通过吸附方法将其从产品中分离出来,此金属可循环使用,所以避免了金属污染及存储问题。此外,目的产物 LAO 可具有高选择性和高产品纯度。表 4 列出 Linde 工艺与其他 3 种工艺的 LAO 分布比较。现 Linde 公司已在俄罗斯建成规模为 200 t/a 的中试装置,并已运行多年,同时在 Linde 公司的总部研究中心进行有关测试和研发。

表 4 4 种工艺的 LAO 分布比较^[11-12]

LAO 分布	Ethyl		Gulf		Shell		Linde	
	典型	重	轻	典型	重	中	轻	
C ₄	13	13.9	22.9	12	6.1	24.0	40.2	
C ₆	16	14.6	20.6	13	6.2	27.1	28.1	
C ₈	19	13.7	16.5	12	14.2	13.2	14.0	
C ₁₀	18	12.0	12.3	12	15.3	11.2	8.4	
C ₁₂	15	10.0	8.9	10	13.6	8.3	5.0	
C ₁₄	9	8.2	6.2	8	12.0	5.8	2.3	
C ₁₆	6	6.5	4.3	7	10.0	4.8	1.4	
C ₁₈	3	5.2	2.9	6	8.2	2.9	0.5	
C ₂₀	1	14.9	5.3	20	14.6	2.7	0.1	

注:重、中、轻分别表示生产高碳数、中等碳数、低碳数齐聚物的反应条件。

由于上述方法生产的全馏分烯烃存在一定的碳数分布,将产生较低碳数(C₄₋₁₂)和高碳数烯烃(C₂₀⁺),因此要考虑全馏分产品的有效利用,确定固定的应用市场,才可能发挥成熟的乙烯齐聚工艺的经济效益。

2.3 自主研发现状

早期,曾有专利报道了^[9]催化体系 Zr(OPr)₄/Et₃Al₂Cl₃ 和 TiCl₄/EtAlCl₂ 作为乙烯工业齐聚催化剂,锆系的催化条件为 2~3 MPa、353~363 K,以甲苯作为溶剂,反应 1 h 后,α-烯烃为 18% C₄₋₆,30% C₈₋₁₀和 38% C₁₂₋₁₈。钛系的催化条件为 2~3 MPa、353~363 K,以甲苯作溶剂,反应 1 h 后,α-烯烃为 18% C₄₋₆,48% C₈₋₁₀和 35% C₁₂₋₁₈。C₄₋₆组分可以与未反应的乙烯聚合,循环使用,从而增加 C₁₂₋₁₈组分含量,达到 93%~96%,α-烯烃最终含量高达 95%。

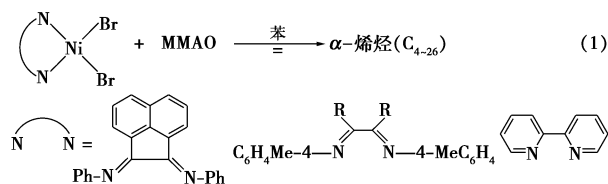
Tomov^[13]研究了双核 Ni Ylide 复合物,它可作为一种高效的乙烯齐聚催化剂,所得的乙烯齐聚物为 C₄₋₂₀,分子质量分布不符合 Schultz-Flory 分布,故其有很高的选择性,可用来生成所需要的 α-烯烃。常用的这种双核催化剂有 [NiPh{Ph₂PCR¹=C(O)R²}L], 其中的 L = phosphine, [NiPh{Ph₂PCH=C(O)Ph(PPh₃)}]。

俄罗斯有机合成研究所(ВНИИОС)也曾推出类似 Linde 法的低温(70~90℃)、低压(3 MPa)下乙烯齐聚制 LAO 的新工艺。催化剂采用锆化合物和倍半氯化乙基铝。活性组分锆和铝的比例可调节齐聚物的分子质量分布。当 n(Al):n(Zr)=17 时,产品分子质量分布较理想。反应在鼓泡型筒式反应器内进行。由于反应在低温、低压下进行,所以设备简单,并可节省一半投资。

近年来, Brookhart 等^[14-15]报道了阳离子 Ni

(II)α,α'-二胺络合物是有效的乙烯齐聚催化剂。Bazan 报道了二硼苯锆络合物催化乙烯齐聚生成 α-烯烃^[16]。Britovsek 等^[17]还报道了高活性的带庞大的三齿吡啶亚胺络合物的铁和钴乙烯聚合催化剂,通过减小吡啶亚胺配体的体积可以用作乙烯齐聚制 α-烯烃的催化剂,并具有很高的活性和选择性,而且产物的分布也很好。专门用于乙烯三聚合成 1-己烯的铬系催化剂也有很大的突破,已有多篇专利和文献报道^[18-21]。

Killian 等^[22]报道了用新的高活性 α-双亚胺阳离子 Ni(II) 催化剂制备线性 α-烯烃(式 1)。该催化剂的配体结构特征是邻位上无取代基的芳基与 α-双亚胺相连或无取代基的 2,2'-联吡啶。其活性比 SHOP 催化剂高 15 倍,而且活性在 3 h 后不降低。制备的 α-烯烃碳数分布范围为 C₄₋₂₆,线性 α-烯烃的选择性高达 94%。另外,不同的催化剂结构及反应条件对 α-烯烃的选择性和链长分布有很大的影响。



上述研究结果表明,使用乙烯作为单体,通过改进和开发新型的配位催化体系,能够较高产率地合成 C₁₄₋₁₈ 烯烃,但是这些技术还存在不足,还有待于进一步发展和研究,才可以工业化推广使用。

因此,笔者在上述研发现状的基础上,针对三元复合驱用表面活性剂原料的结构组成特点,自主开发了一种 CC-I 型金属配位催化剂,开展了以乙烯为原料齐集成高碳烯烃的研究,取得了初步进展。利用该催化剂催化乙烯聚合,对不同反应条件下催化剂的性能进行了研究,实验结果表明:此类金属催化剂可以实现乙烯齐聚,得到碳数分布在 C₁₀₋₃₂ 的高碳烯烃(图 1)。

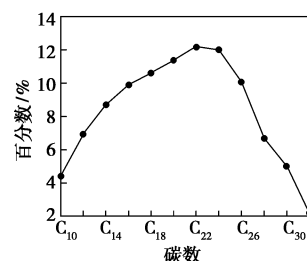


图 1 乙烯齐聚产物 GC-MS 分析结果

并且采用不同的助催化剂,得到的乙烯齐聚物平均分子质量有很大差异(图 2)。采用 Co I 助

催化剂可得到平均分子质量较低的高碳烯烃,可用于制备强碱表面活性剂的烷基苯原料;采用 Co II 助催化剂则可得平均分子质量较大的高碳烯烃,可用于制备弱碱表面活性剂的烷基苯原料。

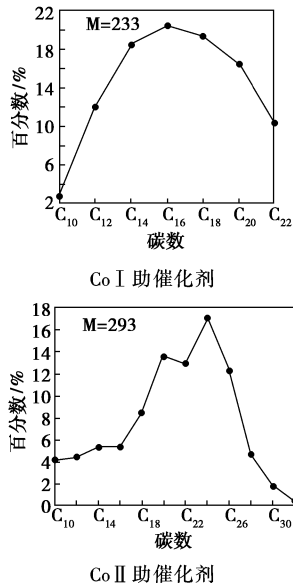


图2 助催化剂对乙烯齐聚产物平均分子质量的影响

研究发现,选用不同极性的溶剂,会影响乙烯齐聚反应产物中的碳数分布(图3)。当使用极性较高的 S I 溶剂时,得到高碳烯烃的碳数分布不均匀,存在突出的主峰分布;当使用极性较低的 S II 作溶剂时,则使得产物组成碳数分布相对较均匀。这样可以有效控制烯烃的分子质量分布,经烷基化后得到

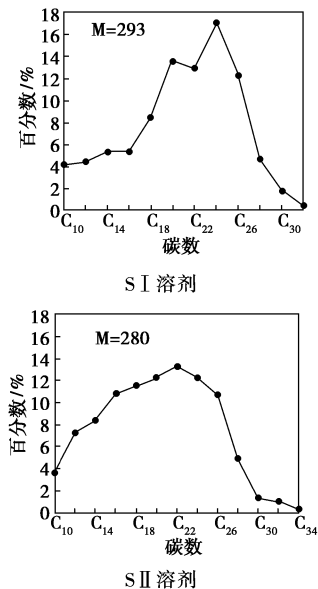


图3 溶剂极性对乙烯齐聚产物分子质量分布的影响

与不同区块原油分子质量匹配的烷基苯原料,可大大改善烷基苯磺酸盐表面活性剂的性能。

目前,该项技术已取得了初步成果,但仍处于小试阶段,有望通过进一步研究,彻底解决大庆油田三元复合驱工业化推广过程中烷基苯原料来源不足的状况。

3 结论及展望

现有国内外烷基苯的生产工艺难以满足三次采油用表面活性剂大规模供应的要求,为解决这一问题,经充分调研认为走自主研发碳数分布在 C₁₄~18 的烯烃,再以之为原料合成烷基苯的工艺路线较为可行。国外生产高碳烯烃所用的方法和工艺比较成熟,但是生产的烯烃都存在一定的碳数分布规律,其中有效组分 C₁₄~18 烯烃所占比例很小,并且实施技术封锁,只有找到提高目标烯烃产率的方法或者研发新型的催化体系,才能在经济效益上满足工业化的要求。因此,着力于烯烃齐聚生产三次采油用烷基苯,需要从以下 3 个主要方面入手开展工作:

(1) 调配现有开发成熟的镍系、钴系、铁系、铬系等催化体系的催化条件,如催化剂的配体结构、反应温度、铝/金属比例、反应时间、单体浓度和压力、聚合压力、助催化剂的种类以及聚合方式的影响,考察能够高产率地合成 C₁₄~18 烯烃的反应条件。

(2) 开发新型的叠合催化体系,将较低碳数的烯烃转化为符合烷基苯磺酸盐表面活性剂原料的目标烯烃,弥补 SHOP 法等成熟工艺中碳数分布过宽的缺陷。从而,设计符合生产三次采油表面活性剂原料的合成工艺。

(3) 自主研发自主知识产权的催化体系和工艺,从根本上解决乙烯齐聚合成高碳烯烃和三次采油用烷基苯国内空白的现状,生产不同分子质量及其分布的高碳烯烃,从而为不同地层条件下使用的三次采油表面活性剂提供原料和调整配方使用。

由于乙烯等烯烃原料供给充足,突破烯烃齐聚生产高碳烯烃的技术瓶颈,不仅可比从国外进口高碳烯烃节省约 1/3 的成本,而且产能能够得以保障,将彻底解决三元复合驱原料来源紧张的状况,为三元复合驱的大面积工业化推广提供有力的支撑。

参考文献

- [1] 姜涛,阎卫东,刘立. α -烯烃的生产和应用进展[J]. 化工进展, 2001, 20(3): 19-22.

以实现;由于所要求的高温、高压条件,超临界水氧化技术从安全角度考虑暂时还难以实现。

吸附技术在液体推进剂中的应用现状主要体现在以下几个方面。

1.1 活性炭处理偏二甲肼废水

通过对几种活性炭对偏二甲肼动态吸附量的研究表明,不同种类的活性炭对偏二甲肼的吸附量是不相同的。活性炭处理偏二甲肼污水的小型设备在1981年就投入了使用,设备的处理能力为 $0.5\text{ m}^3/\text{h}$,吸附剂为唐山TW-400[#]炭,空塔流速 $10\text{ m}^3/\text{h}$,吸附带长度为3 m。活性炭采用热空气再生,吹脱产生的含偏二甲肼的废水采用霍加拉特催化剂催化分解,分解产物有氮氧化物、氨、二氧化碳、二甲基亚硝胺等。经检测,各项指标均低于国家排放标准^[2]。

Hoeke开发了一种以活性炭作为催化剂,同时通入空气的活性炭处理工艺,使活性炭的处理速度加快。西北大学化学系任友贤等人也对类似工艺进行了研究,其处理对象是含有偏二甲肼、亚硝酸根、四甲基四氮烯等污染物的推进剂废水。工艺中包含两级活性炭反应槽,所用废水中偏二甲肼、四甲基四氮烯、 NO_2^- 、 CN^- 、亚硝基二甲胺、硝基甲烷的质量浓度分别为600、50、150、50、20、20 mg/L。二级处理

量为230 L废水,活性炭用 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 的热蒸汽再生。这种处理工艺复杂、操作麻烦,且由于活性炭对亚硝基二甲胺的吸附能力差,而水处理后的废水中亚硝基二甲胺的排放不能达标^[5]。

1.2 活性炭吸附法处理胺类废水^[6]

混胺废水中主要含有二甲苯胺、三乙胺。二甲苯胺为芳香族化合物,分子质量较大,极性较弱、疏水性较强,易被活性炭吸附。三乙胺为脂肪族化合物,分子质量较小,极性较大,有一定的水溶性,活性炭对其吸附能力低于对二甲苯胺的吸附。活性炭处理混胺废水的工艺流程见图1。

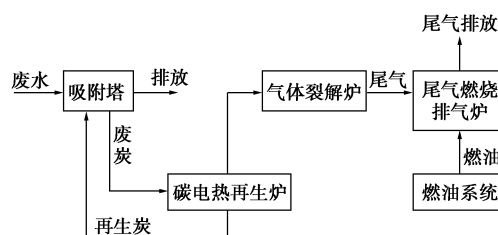


图1 活性炭处理混胺废水工艺流程图

此法处理的混胺废水的质量浓度为 $1\ 000\sim 1\ 500\text{ mg/L}$,活性炭使用太原5[#]、8[#]分柱装填,空塔流速 $10\text{ m}^3/\text{h}$,吸附带长度为 $3.2\sim 4.0\text{ m}$,出水质量浓度:三乙胺为 2 mg/L ,二甲苯胺为 0.5 mg/L 。

(上接第21页)

- [2] 李瑞华,洪定一.燕化公司合成润滑油装置生产水平分析及预测[J].石化技术,1994(3):139-141.
- [3] 唐占忠.乙烯齐聚制取线性 α -烯烃技术进展[J].辽宁化工,1994(2):13-17.
- [4] 丛云娥.烷基苯市场分析[J].日用化学品分析,2007,9(30):1-3.
- [5] 黄洪周.AOS原料 α -烯烃生产技术现状和今后发展建议[C]//2005表面活性剂技术经济文集,大连,2005:1-6.
- [6] 曾世虎.直链烯烃生产能力及合成工艺概况[J].化工技术经济,2003(21):14-17.
- [7] 钱伯章,朱建芳.线性烷基苯的市场分析和进展[J].江苏化工,2005,33(2):56-58.
- [8] 周爽,刘国良.线性 α -烯烃及应用[J].化学工程师,1994(6):34-36.
- [9] Skupinska J. Oligomerization of alpha-olefins to higher oligomers[J]. Chem Rev, 1991, 91(4):613-648.
- [10] Keim W, Kowaldt F H, Goddard R, et al. Novel coordination of (benzoylmethylene) triphenylphosphane in nickel oligomerization[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 1978, 17(6):466-467.
- [11] 潘爱祥.乙烯齐聚法制取线性 α -烯烃技术进展[J].云南化工,2007,34(1):1-5.
- [12] 黄文.生产线性 α 烯烃和聚 α 烯烃的现代技术(一)[J].化工科技动态,1995,11(10):21-24.
- [13] Tomov A, Kurtev K. Binuclear nickel-ylide complexes as effective ethylene oligomerization/polymerization catalysts [J]. J Mol Catal, 1995, 103:95-103.
- [14] Small B, Brookhart M. Iron-based catalysts with exceptionally high activities and selectivities for oligomerization of ethylene to linear α -olefins [J]. J Am Chem Soc, 1998, 120(28):7143-7144.
- [15] Song C L, Tang L M, Li Y G, et al. Preparation of linear α -olefins to high-molecular weight polyethylenes using cationic α -diimine nickel: II. Complexes containing chloro-substituted ligands [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2005, 44:1964-1974.
- [16] Rogers J S, Bazan G C, Sperry C K. Ethoxyboratabenzene zirconium complexes: Catalysts for α -olefin production [J]. J Am Chem Soc, 1997, 119(39):9305-9306.
- [17] Britovsek G J P, Gibson V C, Kimberley B S. Novel olefin polymerization catalysts based on iron and cobalt [J]. Chem Commun, 1998(7):849-850.
- [18] Mitsubishi Chemical Corporation. Process for producing alpha-olefin oligomer: US, 5856612[P]. 1999-01-05.
- [19] Rainer E, Oliver H, Peter W J, et al. The role of metallacycles in the chromium-catalyzed trimerization of ethylene [J]. Organometallics, 1997, 16(8):1511-1513.
- [20] Briggs J R. The selective trimerization of ethylene to hexlene [J]. Chem Soc J Chem Commun, 1989(6):674-677.
- [21] Phillips Petroleum Company. Chromium compounds and uses thereof: US, 5438027[P]. 1995-08-01.
- [22] Killian C M, Johnson L K, Brookhart M. Preparation of linear α -olefins using cationic nickel (II) α -diimine catalysts [J]. Organometallics (Communication), 1997, 16(10):2005-2007. ■