

乙烯焦油应用研究进展及经济性分析

白海涛 蔡 雷 余 萍 闫 萍 (山东晨阳新型碳材料股份有限公司, 山东 济宁 272000)

摘 要: 乙烯焦油是裂解法制备乙烯工业中的副产品, 随着乙烯工业的蓬勃发展, 其产量呈爆炸式上升。目前大部分乙烯焦油作为燃料油、炭黑原料, 用于低附加值产品生产。通过分析乙烯焦油加工技术, 提出优化方案, 并对该技术进行初步经济性分析。结果表明: 乙烯焦油一体化利用技术作为多元化产品生产技术具有较高经济性, 具有良好的应用前景。

关键词: 乙烯焦油、树脂、中间相沥青、碳纤维; 经济性分析

1 前言

乙烯焦油是工业制取乙烯过程中原料及中间产物高温裂解、缩聚的产物。一般而言, 乙烯焦油产量大约为乙烯产量的 15%。近几年, 我国乙烯产量不断增加, 但是仍无法满足市场需求。据相关数据统计, 至 2018 年, 我国乙烯年产量已达到 2500 万 t, 但市场需求超过 5000 万 t, 自给率只有 50% 左右, 预计未来几年乙烯当量缺口仍维持 1600 万 t 以上^[1]。随着乙烯工业的蓬勃发展, 乙烯焦油产量也会爆发式增长, 2020 年乙烯焦油的产量已超过 400 万 t, 乙烯焦油资源的高效利用成为亟待解决的问题。

2 乙烯焦油的性质

从元素组成上看, 乙烯焦油主要由 C 和 H 两种元素组成, C 的含量在 91~94%, 含 H 大约在 3~4%, 还含有少量 O、N、S 元素。从组分组成上看, 乙烯焦油含有烷烃、烯烃、芳烃和稠环聚合物等, 具有分子量分布宽、官能团丰富和组分结构复杂等特点。

乙烯焦油中低于 360℃ 的馏分属于轻组分, 含有大量高附加值的化工原料, 如 210~250℃ 馏分中含有萘、甲基萘及其同系物; 而高于 360℃ 的馏分为重组分, 主要为乙烯焦油沥青, 约占乙烯焦油的 45~50%。

3 提取萘及其同系物

乙烯焦油中 200~240℃ 的馏分为萘油馏分, 主要以萘、甲基萘为主。萘、甲基萘是生产邻苯二甲酸酐、减水剂、增塑剂、染料分散剂和甲基萘磺酸等的原料。同时, 萘、甲基萘还可以合成萘沥青, 具有分子量分布窄、性质均一等优点, 该沥青能够制备性能优越的中间相沥青。乙烯焦油含萘量比高温煤焦油高, 约为 15%, 由于其应用广泛且杂质含量相对焦化萘少, 因此价格相对较高, 具有较高的分离提取价值。

4 制备树脂

石油树脂主要来源于石油加工过程, 主要由 C、

H 组成。在室温条件下成玻璃态存在并且具有热塑性等特点。树脂耐酸碱、抗老化、易于加工, 广泛用于油漆、涂料等行业。

乙烯焦油中馏程 < 200℃ 的组分主要为 C₉ 馏分, 含量丰富的芳香烃, 且烯烃含量少, 是制备树脂材料的理想原料。杨媛以乙烯焦油为原料, 考察混合催化剂 BF₃ 和 AlCl₃、反应时间、温度对制备石油树脂的影响。实验结果表明, 反应温度对树脂软化点影响较大, 当反应温度大于 60℃ 时生成的凝胶类物质降低了树脂软化点, 影响树脂品质。当复合催化剂 AlCl₃ 和 BF₃ 添加量分别为 1%、2%, 反应温度 60℃、6h 条件时, 所制备的树脂满足橡胶工业使用, 提高其应用价值。刘序宝^[2]以交联合成的方法对乙烯焦油进行聚合, 以苯磺酸为催化剂, 分别考察苯甲醛、三聚甲醛等交联剂对合成树脂性能的影响, 实验结果表明, 合成树脂软化点 110~120℃, β 树脂含量 10~20%, 具有良好的耐候性。同时, 其对乙烯焦油蒸馏, 脱除 300℃ 之前轻组分, 采用乙烯焦油重质油与双醛淀粉、木质素磺酸合成树脂, 在 160℃, 反应 5h 条件下, 得到软化点 122℃, β 树脂 23% 的石油树脂, 为石油树脂的合成提供了新的路径。

5 制备炭黑和溶剂油

生产炭黑的原料主要是炭黑油, 一般来说, 炭黑油主要有乙烯焦油、煤焦油、澄清油、蒽油、重质油和软沥青等按不同比例混合而成。经研究发现, 乙烯焦油可作为生产炭黑的优良原料。其在 1200~1800℃ 的高温环境下进行裂解、脱氢等反应, 生成炭黑。随着国产材料和设备制造技术的不断进步, 生产炭黑用的空气预热器、高温离心风机、炉膛耐火材料、炭黑自动包装机等逐步国产化, 其质量不亚于国外同类产品。上海博卡公司以乙烯焦油为原料成功生产出一种高品质炭黑产品, 年产量可达 1.5 万 t。添加该产品的

电缆包裹塑料，具有较高的强度、耐磨性和优良的抗紫外线能力。随着国内诸如博拉、黑猫等大型炭黑企业不断的建厂投产，对乙烯焦油的需求量必将持续增加。

乙烯焦油中沸点小于 210℃ 的馏分含有小分子量的烷烃、烯烃和芳香烃。由于该馏分烯烃含量大，性质不稳定，极易氧化反应，使油品性质变差，可通过加氢技术使该馏分制备成芳烃溶剂油，用于涂料、油墨、油漆、农药、树脂、橡胶溶剂等^[3]。

2010 年，天津石化以乙烯焦油为原料进行制取芳

香烃溶剂油的中试实验，首先通过精馏的方法切取沸点小于 205℃ 的馏分，在催化剂的作用下进行加氢精制，目的是脱除烯烃及硫元素，最终获得了性能优异的溶剂油。由于不含氯、重金属等，且具有良好的溶解力和稳定的理化性质，可替代二甲苯用作油漆、涂料等溶剂，不仅提高了其经济价值，还具有一定的环保意义。

6 制备碳纤维

碳纤维是一种由高分子化合物纺丝、碳化、石墨化后形成的丝状碳材料，其丝径可达 20 μm 以下，具

表 1 公用工程消耗对比表

项目	消耗量	能源折算 /kg 标准油	单位消耗	能耗占比 /%	备注
除盐水	50t/h	0.10/t	0.4	1.18	
电	1000kW · h/h	0.26/kW · h	13.87	41.04	
蒸汽	500kg/h	72/t	2.05	-	开停工用
天然气	300kg/h	1.22/kg	19.52	57.78	

表 2 原料及产品价格费用

原料	价格 / 元 / t	年费用 / 万元	产品	价格 / 元 / t	年费用 / 万元
乙烯焦油	5000	-75000	C ₉	6000	9000
-	-	-	石油苯	5500	8250
-	-	-	甲基苯油	5800	17400
-	-	-	重质油	5600	21000
-	-	-	乙烯焦油沥青	5500	28800
合计		-75000	-	-	85550

表 3 公用工程消耗费用

项目	单价	年费用 / 万元
除盐水	8 元 / t	320
电	0.85 元 / kW · h	680
蒸汽	180 元 / t	-
天然气	3.6 元 / m ³	1210
合计	-	2210

有高模量、高强度和高导热、导电等特点,根据其性质一般分为民用级和航天级碳纤维。按照前驱体不同,常用碳纤维主要分为聚丙烯腈碳纤维、沥青基碳纤维等^[4]。常用于纺丝的沥青有煤沥青、石油沥青、乙烯焦油沥青和蒽沥青等。在纺丝前,为了得到高品质碳纤维,需要对沥青进行热处理,改善沥青软化点、分子结构等。沥青热处理一般常用空气氧化法、热聚合法等。

伍孝以乙烯焦油为原料,采用催化聚合工艺首先合成乙烯焦油基中间相沥青,中间相含量高达100%,其次纺丝、稳定化、碳化处理得到导热率达730W/m.K沥青基碳纤维,为乙烯焦油的高附加值应用开辟了新思路。郑争旗首先采用空气氧化法对乙烯焦油改性处理得到改质沥青,其次对其进行热聚合反应得易于纺丝沥青,在连续纺丝上得到丝长超过20000m纤维丝。石奎采用组分切割的方法:分别在200℃、250℃、300℃进行蒸馏得到前驱体,通过研究其氧化特性发现250℃蒸馏得到的沥青经过氧化后C=O官能团的含量明显高于其他沥青,在后续低温氧化处理中该官能团能抑制气体释放,提高碳纤维力学性能,抗拉强度达980MPa,明显优于后两者。

7 一体化利用技术

由于乙烯焦油分子量分布宽,单一加工乙烯焦油不能充分挖掘其经济价值。一体化利用技术是利用蒸馏切割工艺,对其进行簇组分分级,再针对簇组分不同的性质特点综合应用,是解决乙烯焦油低附加值的手段之一。

一体化利用工艺流程:原料乙烯焦油经储罐静置脱水后用泵送入轻重组分分离塔T1,塔底再沸器由导热油进行供热,塔顶脱除沸点小于200℃轻质馏分获得C₉;T1塔底馏分进入轻重组分分离塔T2,塔顶采出石油萘,侧线采出甲基萘油;T2塔底馏分进入反应釜进行聚合,釜顶获得重质油,釜底采出乙烯焦油沥青。通过蒸馏切割的方式,把乙烯焦油分级利用,分别获得C₉、石油萘、甲基萘油、重质油和乙烯焦油沥青,达到综合利用的目的。

8 经济性分析

8.1 设备投资

以上述年加工15万t乙烯焦油装置为例,设备主要包括2台蒸馏塔、2台管式加热炉、1台反应器,若干储罐、换热器、泵等。其中蒸馏塔和反应器占总投资30~32%,管式炉占比17~19%,储罐占比

10~12%,换热设备占比16~18%,离心泵占比5~7%,其他设备占比9~11%。粗估15万t装置总投资约为1亿。为了节约设备投资及运行成本,可以考虑以下几个方面:

①蒸馏塔采用负压操作,可以降低管式炉负荷,节约投资及能源消耗;

②合理利用产品高品质热源,通过节点法匹配最优换热网络,节能减排;

③对大功率离心泵、真空泵安装变频控制器,根据工况随时调节,减低能耗。

8.2 能耗及运行费用

设备运行中主要消耗公用工程为水、电、蒸汽和天然气,其消耗如表1所示。从表中可以看出天然气消耗占比最大,达到59.32%,其次为电和除盐水。

8.3 生产成本

原料、产品价格及公用工程费用如表2和表3所示。从表3可以看出,公用工程中天然气费用最高,占公用总费用的55%左右。天然气的消耗主要用于加热原料,为蒸馏塔提供热源。其次为电消耗,占比约31%,耗电设备主要是各类泵,用于物料输送。设备折旧按10年计算,每年折旧费用1000万,在不考虑人工及财务成本的前提下,经运行成本就可盈利约7240万。

9 结语

虽然我国乙烯焦油产能位居世界前茅,但其大部分用于燃料油、炭黑生产不仅经济效益低下,而且带来严重环境污染问题。随着碳达峰碳中和战略目标的提出,乙烯焦油高附加值利用成为研究热点之一。经初步分析,根据乙烯焦油自身特点,通过蒸馏工艺进行组分切割、分级利用,能有效提高乙烯焦油经济价值,提高乙烯加工行业综合竞争力。同时,一体化分级利用也拓展了乙烯焦油应用范围,有力解决乙烯焦油低价值属性及环保问题。

参考文献:

- [1] 黄格省,师晓玉,张彦等.国内外乙烷裂解制乙烯发展现状及思考[J].现代化工,2018,38(10):1-5.
- [2] 刘序宝.乙烯焦油树脂的制备[D].长春:长春工业大学,2017.
- [3] 陈敬润.利用制苯碳九生产芳烃溶剂油技术研究[D].北京:北京化工大学,2016.
- [4] Park S J. Carbon Fibers[J]. Springer, 2015:6-8.