

# 乙烯焦油的综合再利用研究

刘建新 (中海石油中捷石化有限公司, 河北 黄骅 061100)

**摘要:** 乙烯裂解焦油是乙烯裂解原料在蒸汽裂解过程中原料及产品高温缩合的产物。目前, 最常见的乙烯焦油再利用方法是将其作为一种燃料燃烧产能, 这样做不仅经济附加值较低且会对环境造成污染。因此, 如何将乙烯焦油转化为经济附加值较高的化工产品已成为广泛研究的课题。本文详细介绍了乙烯焦油的产生、成分、物化性质, 详尽地阐述了国内各单位对乙烯焦油的工业再利用途径和生产应用情况。

**关键词:** 乙烯裂解焦油; 萘; 针状焦; 碳纤维; 溶剂油; 炭黑; 石油树脂; 燃料油

乙烯焦油是生产乙烯过程中产生的副产品, 是初始裂解原料在反应过程中高温缩聚的产物。根据裂解条件的差异, 乙烯焦油占乙烯产量的10%~15%左右。乙烯焦油由各种烷烃、C<sub>8</sub>~C<sub>15</sub>的芳烃、芳烯烃以及N、S、O的杂环化合物组成, 具有高碳氢比的特性且其中不含有灰分和其他金属化合物。乙烯焦油由C<sub>9</sub>馏分至C<sub>90</sub>馏分组成, 其馏程跨度接近600℃, 包含数百种物质。随着我国烯烃工业的快速发展, 乙烯产量也呈逐年增加趋势。近年来, 四川石化、独山子石化、武汉石化等百万吨级乙烯装置先后建成并投产。截至2021年, 我国乙烯年产量已达到3700万t; 预计在2025年, 乙烯年产量将达到5880万t, 成为仅次于美国的第二大乙烯生产国。生产乙烯的过程中大部分采用的是蒸汽裂解工艺, 会产生大量的副产焦油, 如何有效利用好这些副产物资源, 增加企业效益成为亟待解决的问题。目前乙烯焦油的利用率不高, 主要作为燃料使用。但是, 乙烯焦油燃烧的热值较低, 而且在燃烧过程中容易产生黑烟, 会对环境造成污染。所以, 确定乙烯焦油的组成成分并合理的研究及开发其新用途是十分重要的。

## 1 乙烯焦油的组成及性质

表1 乙烯焦油组成成分和基本性质

项目	数据
C%	91.5%
H%	7.08%
S%	0.39%
O%	0.52%
N%	0.08%
W <sub>胶质</sub> /%	12.34
W <sub>沥青质</sub> /%	13.66
W <sub>芳香分</sub> /%	59.63
W <sub>饱和分</sub> /%	14.37

W <sub>残炭</sub> /%	5.22
W <sub>灰分</sub> /%	0.0001
密度 (20℃)	1.03
运动粘度 (40℃)	39.85
凝点 /℃	16
闪点 /℃	95

表2 乙烯焦油各馏分收率

项目	馏分段 /℃				
	< 205	205~225	225~245	245~300	> 300
收率 %	2.11	28.36	17.54	19.93	32.06
W <sub>萘</sub> /%	2~5	60~80	3~6	-	-
W <sub>甲基萘</sub> /%	-	2~3	60~80	10~15	-

根据表1可知乙烯焦油碳氢比很高, 主要由C、H元素组成且含有N、S、O, 不含金属且灰分极低。根据表2可知乙烯焦油各馏段的收率, 其中205~225℃和>300℃的馏分段收率最高。乙烯焦油205~225℃的馏分段中含大量的萘和甲基萘, 也可用于提取芳烃溶剂油、催化汽油等。在>300℃的馏分段中碳氢比最高, 是用于提取改性沥青、针状焦、碳纤维、炭黑等材料的原料。综上所述, 在副产物乙烯焦油中提取上述物质, 可以提高综合利用率, 可以大幅增加企业的经济效益。

## 2 乙烯焦油的综合利用路线

在20世纪40年代, 国外企业就已经开始对乙烯焦油的再利用进行研究, 并进行了初步的工业化应用。例如, 美国的德士古公司开发了以乙烯焦油为原料制备萘和甲基萘的工艺技术。荷兰Shell公司将乙烯焦油作为原料在工业装置上生产了针状焦。我国对于乙烯焦油的研究开发处于滞后状态, 对其开发研究始于20世纪末期。近年来, 环境保护的问题愈发受到重视, 为了降低乙烯焦油对环境造成的污染并提高副产品的资源化再利用, 我国加大了对乙烯焦油的再利用研究力度。目前, 我国对

乙烯焦油的资源化再利用研究主要包括以下几个方面:

### 2.1 萘及甲基萘

乙烯焦油 205~225℃的馏分段中可提取出大量的萘及其衍生物,其中萘和甲基萘是重要的有机合成原料,有着很高的经济价值。国内提取石油萘的方法主要利用的是精馏法和结晶法。天津大学精馏技术国家工程中心的张东明等通过精馏结晶两步法提取了高纯度的萘和甲基萘。首先通过精密精馏的方法从乙烯裂解轻质燃料油中提取出纯度较低的工业萘和甲基萘。之后,再利用分步结晶器结晶的方法将 92% 纯度的工业萘提纯得到 99% 纯度的精萘。

刘毓敏等通过萃取-精馏的方法提高了萘与甲基萘的回收率和纯度,研究发现选取乙腈作为萃取剂,在温度为 70℃、时间为 4h、萃取剂和焦油的质量比为 4:1 时,萃取后得到的萘与甲基萘的收率最高。代晓玉等将乙烯焦油中 208~228℃的馏分段与 85% 的磷酸混合,在 90℃下萃取 1h,可得到质量分数为 88.5%、收率为 89.6% 的萘产物。将产物通过水蒸气蒸馏后可以得到更高纯度的萘。潘筱菁等利用蒸馏-溶剂结晶两步法在乙烯焦油中提取工业萘,具体步骤为先用蒸馏法在焦油中提取质量分数为 65~75% 的粗萘,再以乙醇作为溶剂,结晶得到纯度为 95% 的萘。徐荣江等利用多次结晶的方法对乙烯焦油中的石油萘进行精制,优化了设备和试验工艺参数,其结果表明随着结晶次数的逐渐增多,萘的纯度越高。三次结晶后可得到 95%~99% 的萘。

### 2.2 针状焦

针状焦是炭素材料中大力发展的一个优质品种,其结构具有明显流动纹理,孔大而少且略呈椭圆形,颗粒有较大的长宽比。针状焦是制造高功率和超高功率电极的优质材料,用针状焦制成的石墨电极具有耐热冲击性能强、机械强度高、氧化性能好、电极消耗低及允许的电流密度大等优点。乙烯焦油中富含大量的芳烃且硫氮含量较低,有利于提高焦炭的密度以制备针状焦。程相林等以乙烯焦油和苯乙烯为原料,采取共碳化的方法制备针状焦。结果表明,反应体系黏度的增长可以促进中间相沥青的定向排列生长和产物的针形排列。肖志军等探究了以乙烯焦油为原料制备针状焦的最佳预处理条件和适宜的工艺条件参数,并得到了膨胀系数较低的针状焦。Isao Mochida 等探究了制备针状焦过

程中适宜的碳化条件。结果表明温度为 460℃,压力为 784kPa 时,可以制得低膨胀系数和高流动性的针状焦产品。同时也分析了乙烯焦油中的大分子量结构为两环和三环芳烃,讨论了这些成分对于制备针状焦产品的影响。

### 2.3 碳纤维

碳纤维是一种特种纤维,具有耐高温、抗摩擦、低密度、高拉伸强度、高导电导热的特点。碳纤维的主要用途是作为增强材料与树脂、金属、陶瓷及炭等复合,制造先进复合材料。前人的研究已经表明,乙烯焦油可以作为制备碳纤维的原料,其主要流程为:先制备一种中间相沥青,在经过调制、纺丝、氧化、不熔化处理和石墨化等后续处理过程,最终得到沥青碳纤维。沈曾民等通过上述方法分别制备了各相同性沥青基碳纤维和中间相沥青基碳纤维,研究了不熔化处理过程中的动力参数,结果表明产物具有优良的力学性能。朱玉峰等以乙烯焦油为原料,经过常减压闪蒸、气提等工序,探究了生产工艺参数对沥青的影响,制备了软化点在 250℃以上的优等可纺沥青,该沥青可以满足制备碳纤维的要求。

### 2.4 芳烃溶剂油

乙烯焦油在小于 205℃的馏分段中有很复杂的组成成分,其中包含大量的不饱和轻芳烃组分。目前,最常见的是利用两段加氢合成法制成优质芳烃溶剂油。其中,第一段加氢聚合的目的是将二烯烃转化为单烯烃、带烯基的芳烃转化为纯芳烃。第二段加氢聚合的目的是使单烯烃变成饱和烃。杨清华等以乙烯副产的 C<sub>9</sub> 为原料,以 Lewis 酸和 AlCl<sub>3</sub> 为催化剂,探究了反应温度和时间,催化剂的用量对产品收率的影响。研究表明两段加氢法制得的 120<sup>#</sup> 和 200<sup>#</sup> 溶剂油是可以取代甲苯和二甲苯的溶剂。

### 2.5 炭黑

炭黑是一种无定形碳,是一种轻、松且极细的黑色粉末,具有极大的表面积,是含碳物质(煤、天然气、重油、燃料油等)在空气不足的条件下经不完全燃烧或受热分解而得的产物。乙烯焦油中含有大量的萘及其同系化合物,后者是生产炭黑的优质原料。乙烯焦油生产炭黑的工艺流程是将预热的乙烯焦油喷进反应器,在 1200~1800℃下高温裂解,持续通气生成炭黑。生产炭黑所需的设备主要包括:高压离心风机、高温空气预热器、炭黑装袋机、新型耐火材料、滤材等,其中许多设备均已国产化成功,质量达到或接近国外同类产品。

## 2.6 石油树脂

石油树脂 (hydrocarbon resin) 是石油裂解所副产的 C<sub>5</sub> (脂肪族树脂)、C<sub>9</sub> (芳香族树脂) 馏份, 经预处理、聚合、蒸馏等工艺生产的一种热塑性树脂, 是分子量介于 300~3000 的低聚物。近年来, 我国对石油树脂的需求量逐渐上升, 乙烯焦油中主要有短侧链和多环芳烃组成, 是制备石油树脂的优质材料。杨靖华等以乙烯装置副产的 100~200℃ 馏分段的 C<sub>9</sub> 为原料、Lewis 酸为催化剂, 采用两端加氢聚合的方式制备了石油树脂, 其产物满足橡胶工业的使用要求。李士斌等以乙烯裂解焦油作原料, 苯甲醛为交联剂, 在对甲基苯磺酸的催化作用下合成了芳香烃树脂, 并对其组成、结构和耐热性进行了分析。

## 2.7 燃料油

一般乙烯焦油中初馏点 ~210℃ 和 245~360℃ 的馏分经过加氢精制后, 可以用作调和车用或船用燃料油。中石化扬子石化公司将乙烯焦油中的 C<sub>9</sub> 烃引入到柴油加氢装置中加工, 为柴油提供了增产原料并增加了产品的经济附加值。刘剑等选取自制催化剂, 通过固定床加氢反应装置对乙烯裂解焦油进行加氢聚合反应。最终确定的最佳工艺条件为反应温度: 360℃, 反应压力: 8.0MPa, 体积空速: 0.8h<sup>-1</sup>, 氢油体积比: 1500:1。该反应条件下得到的精制油进行减压蒸馏后可获得汽柴油馏分, 用作车用燃料油。中石油辽阳石化公司的王洪星等以乙烯焦油中初馏点 ~210℃ 的馏分作为原料, 采用雅宝 KF-757 为催化剂, 在进行了加氢精制、蒸馏提纯后, 可以满足车用燃料油的指标要求。刘美等将糠醛抽出油、乙烯焦油和减压渣油按一定比例调和配置船用燃料油, 探究了温度、调和比、表面活性剂对调和油黏度和闪点的影响。当表面活性剂添加量达到 3‰ 时, 调和油体系的黏度最低。

## 3 结论

乙烯焦油是生产乙烯过程中原料缩合的一种副产品。随着我国乙烯产能的不断增加, 乙烯焦油的产量也随之增加。如何充分利用好这些副产资源, 使之发挥出最大的经济效益, 是目前乙烯加工和乙烯副产资源深加工行业的一个重大课题。

综上所述, 乙烯焦油主要由烷烃、芳烃、芳烯和 N、S、O 的杂环化合物组成。乙烯焦油中提取的轻组分是制备各牌号芳烃溶剂油、车用船用燃料油的优质原料。焦油中的重组分深加工后可以用于生产碳纤维、针状焦、炭黑、石油树脂等产品。

## 参考文献:

- [1] 李艳芳, 牟庆平, 栾波, 等. 乙烯焦油的研究利用进展 [J]. 广州化工, 2011, 39(10):3.
- [2] 刘剑, 陈丽晶, 汲永钢, 等. 乙烯焦油的工业应用进展及新途径 [J]. 精细石油化工进展, 2018, 19(5):4.
- [3] 刘毓敏, 牟永波, 乔海燕, 等. 乙烯焦油综合利用研究进展 [J]. 现代化工, 2020, 40(6):5.
- [4] 杨志武. 乙烯焦油沥青基通用级碳纤维的制备及研究 [D]. 天津: 天津大学, 2012.
- [5] 张东明, 崔玉林. 由乙烯裂解副产品轻质原料油中提取精萘 [J]. 化工进展, 1997(05):46-48.
- [6] 刘毓敏. 萃取-精馏提取乙烯焦油中双环芳烃的研究 [D]. 沈阳: 辽宁石油化工大学, 2020.
- [7] 代晓玉, 乔海燕, 韩冬云, 曹祖宾, 张幸珂. 精馏-磷酸萃取-水蒸气蒸馏法提取乙烯焦油中的萘 [J]. 现代化工, 2018, 38(03):92-95+97.
- [8] 潘筱菁, 周荣琪. 蒸馏-溶剂结晶法从裂解渣油中提取工业萘 [J]. 现代化工, 1998(01):30-32.
- [9] 徐荣江, 杜伯. 分步结晶法制取石油萘 [J]. 科技信息, 2007(01):25:116.
- [10] Kakuta M, Tanaka H, Sato J, et al. A new calcining technology for manufacturing of coke with lower thermal expansion coefficient [J]. Carbon, 1981, 19(5):347-352.
- [11] 李朝恩, 郝晓娟. 综合利用乙烯焦油的技术经济分析 [J]. 石油化工技术经济, 1993(2):39-44.
- [12] 程相林, 查庆芳, 钟景涛, 等. 乙烯焦油和废聚苯乙烯共碳化改性制备针状焦 [J]. 石油学报 (石油加工), 2009, 25(5):5.
- [13] 肖志军, 祖德光. 从乙烯焦油生产针状焦的研究 [J]. 石油学报 (石油加工), 1995, 11(2):9.
- [14] Mochida I, You Q F, Korai Y. A study of the carbonization of ethylene tar pitch and needle coke formation [J]. 1990, 69(6):667-671.
- [15] Shen Z M, Chi W D, Zhang X J, et al. Carbon fibers from petroleum pitch [J]. New Carbon Materials, 2005, 20(1):1-7.
- [16] 朱玉峰. 乙烯裂解焦油生产高软化点可纺沥青技术研究 [J]. 当代化工, 2011, 40(05):476-478.
- [17] 王燕龙, 陈文剑, 张绍军. 乙烯副产 C<sub>9</sub> 芳烃综合利用新工艺及工业化进展 [J]. 石化技术, 2008, 15(2):5.
- [18] 杨靖华, 曹祖宾, 庄丹. C<sub>9</sub> 馏分制备芳烃溶剂油 [J]. 化工进展, 2007(09):1323-1327.