

煤间接液化费托合成稳定重质油高值化利用路径研究

苏安 马永虎 王丽英

国家能源集团宁夏煤业有限责任公司煤制油分公司 宁夏 银川 750000

摘要:煤间接液化费托合成稳定重质油具有正构烃、 α -烯烃含量高, 硫含量低、几乎不含芳烃的特点, 国内产能充足但高值化利用率不足。本文分析其供需现状, 提出烷基苯、洗涤剂醇、聚 α -烯烃(PAO)等多条高值化利用路径, 指出当前国内高碳 α -烯烃生产存在技术短板、依赖进口的问题, 阐明该重质油高值化利用可填补国内相关产品空白、提升煤化工产业附加值, 具有重要的产业价值与应用前景。

关键词:煤间接液化; 稳定重质油; 混合烯烃; 正构烃; 产品开发; 费托合成

1 引言

费托合成生成的稳定重质油具有正构烃、烯烃(主要为 α -烯烃)含量高, 硫含量低、几乎不含芳烃的特点, 可用于生产低芳溶剂油、烷基苯类表面活性剂、白油类基础油及洗涤剂醇等。其中C8~C10混合烯烃可制备聚 α -烯烃(PAO), PAO是应用最广、性能最全且价格适中的合成型润滑油基础油, 而润滑油中基础油占比超八成。C11~C13混合烯烃可生产洗涤剂醇(表面活性剂重要原料, 用于洗涤剂等产品)及轻烷基苯(民用洗涤剂主要原料)。

2 开发稳定重质油下游产品市场分析

2.1 供应现状

目前国内采用间接液化路线的煤制油企业有4家, 稳定重质油产能共计约250万吨/年, 其中C8~C13混合烯烃约70万吨/年, 除少量重质油直接对外销售外, 目前各企业生产的费托重质油主要是经加氢后生产柴油、石脑油、稳定轻烃、白油和液体石蜡等化学品。

2.2 需求现状

由于目前国内重质油生产企业均配有加氢装置, 在此主要讨论生产烷基苯、PAO和高碳醇等不需要加氢处理的稳定重质油需求。轻烷基苯生产方向, 内蒙古有规模为12.2万吨/年精细化学品系列产品项目, 主要利用重质混合烯烃中C10~C13混合烯烃生产高性能的轻烷基苯类表面活性剂, 加工能力为8万吨/年。高级脂肪醇方向, 国内主要使用天然原料(如椰子油和棕榈油)来生产高碳醇^[1]。国外南非Sasol化工公司拥有一套以C11~C14烯烃为原料、产能为12万吨/年的高级脂肪醇生产装置, 同时Sasol公司在全球进行高碳醇全产业链布局, 通过并购, 拥有了齐格勒工艺、高压钴法、低压钨法及天然醇生产技术, 全球产能在42.8万吨。目前国内已建设的费托重质油分离装置有12.2万吨/年精细化学品系列产品项

目和30万吨/年烯烃分离项目, 费托合成稳定重质油的正构烯烃含量高、不含硫、不含芳烃等物质特性, 目前国内市场需求的主要方向是将重质油进行分离, 分离后的高碳 α -烯烃产品作为主原料或者配料进一步加工生产其他化工产品^[2]。

3 产品开发路径

稳定重质油的组成分析结果, 重质油中可分离出C8~C13混合烯烃, 含量约占42~45%, 其中 α -烯烃约占混合烯烃的60~65%。高碳 α -烯烃作为一种重要的有机原料, 由于产品附加价值较高, 且具备减少危害、易于运输和存储等优点, 应用范围广泛, 因此高碳 α -烯烃的技术开发价值较高。费托合成装置稳定重质油的组成分析结果, 重质油中可分离出C8~C13混合烯烃, 含量约占42.03%, 其中 α -烯烃约占混合烯烃的64.77%^[3]。高碳 α -烯烃作为一种重要的有机原料, 由于产品附加价值较高, 且具备减少危害、易于运输和存储等优点, 应用范围广泛, 因此高碳 α -烯烃的技术开发价值较高。

3.1 煤基合成油生产烷基苯

传统石油基工艺路线是煤油通过加氢精制、分子筛脱蜡获取高纯度液蜡, 在经脱氢后提取C10~C13的 α -烯烃才能进入烷基化装置, 其工艺流程较长, 单次转化率较低(脱氢效率仅10%左右)。而煤基烷基苯工艺路线是费托重质油经脱酸、除杂、分离后的C10~C13的烷烯烃可直接进入烷基化装置。煤基工艺路线的年均总成本仅为石油基工艺的70%, 最后产品烷基苯的线性率达97%, 优于国标94%的标准^[4]; 溴指数小于2, 优于国标优等品20的标准; 磺化得率高, 获得下游客户认可; 副产品轻质液体石蜡可直接外售。煤基合成烷基化工序少, 流程短, 能耗低, 并且流程无高压、高压, 安全性高, 同时产品质量高于优等品标准, 附加值高, 且无燃油税。

3.2 洗涤剂醇

按照最终用途和碳链长短,高碳醇分为增塑剂醇(C6~C11醇)和洗涤剂醇(C12~C20醇)。增塑剂醇,主要用于生产增塑剂,其下游最大的产品是邻苯二甲酸酯,用于软性PVC的生产。增塑剂醇一般由烯烃作为原料生产,主要分为两大类,分别是羰基合成法和齐格勒型乙烯链增长法,另外有少量的增塑剂醇来自天然原料和其他工艺。中国用量最大的增塑剂醇是2-乙基己醇,占比71%^[5]。除此之外,异壬醇、异丁醇、2-丙基庚醇等用量也比较大。洗涤剂醇为每个分子含有十二个或更多碳原子(主要是C12-C14用量最大),且主要用于洗涤剂用途的醇类。洗涤剂醇可以通过合成原料生产,也可以通过天然原料生产(油脂化学品、棕榈油和棕榈仁油)。全球来讲,约80%的洗涤剂醇产能是基于天然原料生产(油脂化学品),其他为合成原料生产。洗涤剂醇和其下游衍生物作为原料广泛用于表面活性剂领域,主要作为洗衣、清洗餐具、家用清洗及工业清洗、纺织助剂等。从下游衍生物来看,脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO)、脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠(AES)、脂肪醇硫酸盐(AS)及脂肪叔胺是洗涤剂醇最大的四个下游产品。AEO主要用作洗衣粉和洗衣液的非离子型表面活性剂,AES和AS主要用作个人护理和工业洗涤剂的阴离子表面活性剂,脂肪叔胺主要用于杀菌剂和消毒剂。

3.3 聚 α -烯烃(PAO)

润滑油作为消耗量较高的石油化工终端产品,主要是由润滑油基础油和添加剂调和而成,其中基础油占比达到八成以上。聚 α -烯烃(PAO)是目前使用领域最广、性能最全且价格适中的合成型基础油。据统计,目前全球合成润滑油需求量占成品润滑油的6%~7%,PAO全球产能约为100万吨,但实际开工率在70%左右。全球基础油市场的PAO供应量约67万吨/年,其中低黏度PAO约48万吨/年,高黏度PAO约19万吨/年。全球PAO的生产技术主要被国外企业占据,其产能占全球总产能的61%左右。在国内也已实现PAO的产业化生产,但受上游原材料限制和生产技术成熟度等因素影响,国内PAO产品稳定性较差,市场占比较低。PAO基础油所需原料主要是线性 α -烯烃(LAO),我国LAO产能较少,市场需求主要依赖进口,受制于原材料供应限度,我国PAO基础油发展缓慢。从生产工艺方面来看,PAO生产方法主要有石蜡裂解法、乙烯齐聚法和煤制油法,但石蜡裂解法生产成本较高,且产品质量差,该技术已被淘汰;乙烯齐聚法是目前在全球中应用最多的PAO制取方法,该项技术的核心是LAO原料,但由于全球LAO供应不足,较为影响PAO的产量,我国采用该方法的生产企业有沈阳宏城、山西潞安等企业。煤基重质油中的烯烃

主要为正构 α -烯烃,其他烯烃(如异构 α -烯烃,内烯烃及其它非烯烃)含量很低,以此为原料加工聚合得到的PAO收率高,具有优秀的粘温性质,产品优质,适用于高要求场合,可用于替代进口PAO。

3.4 α -烯烃磺酸盐(AOS)

α -烯烃磺酸盐(简称AOS)是以 α -烯烃为原料,经SO₃磺化、中和、水解得到的一类阴离子表面活性剂。该类表面活性剂具有良好的润湿性、发泡性、去污力,易生物降解,在民用及工业清洗、三次采油、高分子材料等方面均有广泛的用途。目前国内市场上AOS碳链长度一般为C14~C16或C14~C18,主要有两种产品形式:35%含量左右的液体和90%含量以上的粉状。据中国洗协表面活性剂专业委员会不完全统计,2017-2018年 α -烯烃磺酸盐消费量逐年减少,至2019年基本维持在4.7万吨/年左右,且产销基本平衡。AOS是由C14~C16直链 α -烯烃直接磺化,再经碱中和、水解得到的具有表面活性的阴离子表面活性剂混合物。磺化反应就是将磺酸基(-SO₃H)引入有机化合物分子中的反应。目前磺化工艺中比较常用的磺化剂是发烟硫酸和三氧化硫。国内AOS原料 α -烯烃通常是以乙烯为原料进行齐聚制得(SHOP法、Ziegler法、改进Ziegler法),原料为石化产品,依赖进口,成本较高。AOS基本都采用多管膜式三氧化硫磺化工艺,该工艺不仅可用于 α -烯烃磺酸盐,也可以用于烷基苯磺酸、脂肪醇硫酸盐、脂肪醇醚硫酸盐的生产。若采用费托油品为原料制备 α -烯烃磺酸盐,不仅丰富了AOS生产原料的多样化,而且降低了AOS的进口依赖程度,相比于传统AOS产品只含有偶数碳,费托油品制备的AOS碳数分布连续,产品更加多样化。

3.5 聚 α -烯烃共聚单体(POE)

聚烯烃弹性体,简称POE,是指 α -烯烃含量大于20%的乙烯和长链 α -烯烃无规共聚物,属于新型热塑性弹性体的细分品类之一。聚烯烃弹性体具有密度小、强度大、弯曲大、抗冲击性能强、加工性良好、使用寿命长、老化性能好等特点,主要应用于汽车、电缆、包装、电子、光伏、建材、家电、密封件等领域。我国聚烯烃弹性体行业起步时间较晚,长期以来,国内市场一直由陶氏化学、埃克森美孚、北欧化工、LG化学、SK集团、三井化学等国外龙头企业占据垄断地位,国内尚未有具备工业化量产POE能力的企业,市场需求仍主要依赖于进口。全球POE最主要的应用方向是热塑性聚烯烃弹性体(TPO),占比51%,随后是用于聚合物改性、生产电线电缆及其他用途,分别占29%、10%和10%。我国POE则主要被应用在汽车、电线电缆和聚合物改性等,其中

汽车领域需求占比高达60%以上，聚合物改性领域占比19%，电线电缆领域占比9%，其它领域占比4%左右。受益于国内光伏、汽车、电子领域的快速发展，我国聚烯烃弹性体市场需求量不断增加，2027年国内POE需求量有望超过百万吨。

4 技术挑战与对策

目前我国 α -烯烃下游市场集中在烷基苯、共聚聚乙烯等领域，核心原因是国内未成功引进或自主研发全馏分 α -烯烃技术，导致其下游应用、产品丰富度及市场成熟度与国外存在差距。国家石化工业“十三五”指南明确要

求加快高碳 α -烯烃共聚单体研发，推进高性能聚烯烃产业化。当前国内主要生产1-丁烯、1-己烯，其他产品高度依赖进口，市场缺口较大，煤基 α -烯烃前景广阔。未来PAO需求增长及聚乙烯产品结构变化将推动 α -烯烃需求上升，C8及以上产品虽有小试项目，但未实现大规模生产，行业仍将存在缺口。

α -烯烃作为一种重要的有机原料和中间体产品，被广泛应用于烷基苯、聚乙烯共聚单体、表面活性剂、润滑油、增塑剂、聚 α -烯烃、助剂和精细化学品。目前C8-C13 α -烯烃产品潜在用户如下：

产品	潜在用户
C8	共聚单体生产企业、PAO生产企业、特种化学品生产企业
C9	PAO生产企业、表面活性剂生产企业、润滑油添加剂生产企业、特种化学品生产企业
C10	增塑剂用醇生产企业
C11	PAO生产企业、润滑油添加剂生产企业
C12	PAO生产企业、表面活性剂生产企业、润滑油添加剂生产企业、特种化学品生产企业
C13	洗涤剂用醇生产企业、非离子型表面活性剂生产企业、油田化学品生产企业

5 结论

我国C8-C13 α -烯烃在产业发展广度和深度方面仍有较大提升空间。一方面我国企业在新规划石化项目时缺乏C8-C13 α -烯烃技术的应用，这导致我国C8-C13 α -烯烃下游产品在种类和性能上面临国外产品的竞争挑战；另一方面我国企业在选择C8-C13 α -烯烃专项技术时需谨慎思考，应结合企业自身上下游产业链需要，在充分调研好下游应用的基础上，做好产品的市场前铺，避免盲目竞争导致的低利润空间。

参考文献

[1]高玉集.费托合成制低碳烯烃用复合氧化物催化剂的性能研究[J].郑州轻工业大学,2022,9(23):173-177.

[2]罗方涛,薛莹莹,梅峰彪.低温费托合成产物高值化加工利用路线及煤制油产业展望[J].石化技术与应用,2021,39(4):293-297.

[3]赫晓龙.石油化工催化裂化工艺技术优化[J].化工管理,2023,19(17):185-188.

[4]陈骞,毛安国,袁起民.加氢催化裂化柴油关键组分催化裂化的反应特性研究[J].石油炼制与化工,2022,53(01):21-28.

[5]朱根权,汪燮卿.重质油制轻烯烃的催化裂化家族工艺开发回顾及展望[J].石油炼制与化工,2023,52(10):106-107.