

乙烯焦油制备道路沥青新工艺

徐建国, 张冠群, 李 聪, 张 龙*

(长春工业大学 吉林省石化资源与生物质综合利用工程实验室, 吉林 长春 130012)

摘要:以乙烯焦油为原料, 盐酸三乙胺三氯化铝离子液体为催化剂, 利用空气催化氧化制备道路沥青。利用单因素实验分析了所得沥青产品的针入度、延度、软化点随催化剂加入量、反应时间和温度变化的规律。确定了最佳工艺条件为: 催化剂用量为焦油质量的1.5%, 反应温度为170℃, 反应时间为1.5 h, 反应过程的空气流量为300 m³/(h·t), 产物沥青的收率为92%以上。红外和核磁共振氢谱表明乙烯焦油发生了催化氧化聚合反应。经检测所获得沥青产品的质量完全满足 GB/T 15180—2010 要求。

关键词: 乙烯焦油; 沥青; 催化氧化; 离子液体催化剂

中图分类号: TQ032

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)06-0070-04

A novel process of preparing asphalt for road construction from ethylene tar

XU Jian-guo, ZHANG Guan-qun, LI Cong, ZHANG Long*

(Jilin Provincial Engineering Laboratory for the Complex Utilization of Petroresources and Biomass, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

Abstract: A novel process based on air catalytic oxidation method with ethylene tar as raw material and Et₃NHCl-AlCl₃ as the catalyst is used to produce asphalt for pavement. Single factor experiment design is employed to evaluate the effect of catalyst input, reaction temperature and reaction time on penetration, softening point, ductility of the asphalt product. The optimal preparation condition is determined as follows: 1.5% of the mass of ethylene tar as catalyst, 170 °C of the reaction temperature, 1.5 hours of the reaction time and 300 m³/h·t of the air flowrate. The yield of asphalt is more than 92%. The asphalt products are identified by the FT-IR and NMR analysis. The results indicate that the ethylene tar has been oxidized and polymerized during the process. The properties of the product are in agreement with the standard of GB/T 15180—2010.

Key words: ethylene tar; asphalt; catalytic oxidation; ionic liquid catalyst

乙烯焦油是乙烯生产过程中原料高温缩合产生的副产物, 其主要成分是单环、多环芳烃和重芳烃馏分油。乙烯焦油产量大约是乙烯产量10%~15%, 2011年全国蒸汽热裂解制乙烯产量已达到15 000 kt, 因此乙烯焦油年产量超过1 500 kt, 已成为一种大宗的石油化工副产物。对其深加工利用已成为国内外乙烯工业发展的重要课题之一, 李艳芳等^[1]以二甘醇作溶剂萃取乙烯焦油窄馏分中的萘, 经过2次萃取后得到萘晶体, 纯度为95%, 比原料中萘的纯度提高了42.3%; Wu等^[2]以乙烯焦油250℃以上重质馏分为原料, 以对苯甲磺酸作催化剂, 制备了耐热性良好的沥青树脂; 乙烯焦油也可用作生产针状焦的优质原料, 日本学者 Mochida等^[3]以乙烯焦油沥青(沸点200~400℃)成分为原料, 在460℃、784 kPa进行10 h的碳化反应, 获得了低热膨胀系数(CTE)的针状焦; Cheng等^[4]利用乙烯焦油沥青与聚苯乙烯共碳化制备了针状焦, 其CTE值从3.2×10⁻⁶/℃降低到0.3×10⁻⁶/℃, 并且获得了

结构形态较好的针状焦; Mochida等^[5-6]在250℃氮气氛围中加入10%的AlCl₃对乙烯焦油沥青进行改性, 并进一步制备了高可熔性的中间相沥青, 是生产碳纤维的优质原料。由于乙烯焦油产量巨大, 目前我国大部分的乙烯焦油主要用作锅炉或裂解炉燃料, 造成了宝贵资源的浪费; 而由乙烯焦油制备道路沥青的工艺尚未见报道。笔者将乙烯焦油的全部组分作为反应物, 提出一种新型制备道路沥青的工艺, 从而提高乙烯焦油的利用效率^[7-8]。

1 主要原料及制备方法

1.1 原料和仪器

乙烯焦油, 中石油吉林石化乙烯厂生产, 性质如表1所示; 三氯化铝三乙胺离子液体催化剂, 自制; 无水三氯化铝, 500 g, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产; Et₃NHCl, 500 g, 分析纯, Aladdin生产; 环己烷, 500 mL, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产。催化氧化反应釜, 山东烟台牟平曙光仪器

收稿日期: 2014-12-07

作者简介: 徐建国(1989-), 男, 硕士生, 研究方向为乙烯焦油的高质化利用, xujianguoaaa@126.com; 张龙(1963-), 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为催化精细有机合成和绿色化学过程开发, 通讯联系人, zhanglongzhl@163.com。

厂生产;SYD-2801C 针入度试验器,上海昌吉地质仪器有限公司生产;SYD-2806H 全自动沥青软化点试验器,上海昌吉地质仪器有限公司生产;SYD-4508C 沥青延度试验器,上海昌吉地质仪器有限公司生产;SYD-0618A 沥青化学四组分分析器,上海昌吉地质仪器有限公司生产;傅里叶红外光谱仪(FT-IR),Nicolet Magna 560 型;核磁共振仪,Varian Gemini-400 型;液相色谱/串联质谱/飞行时间联用仪,Agilent 1200HPLC/6520 QTOFMS。

表1 原料乙烯焦油性质

软化点/ ℃	针入度/ 10 ⁻¹ mm	延度/ cm	w(C)/ %	w(H)/ %	w(N)/ %
—	>300	—	92.27	6.87	0.06

1.2 沥青制备过程

1.2.1 催化剂 Et₃NHCl-AlCl₃ 的制备

向 150 mL 圆底三口烧瓶中通氮气 5 min,置换出烧瓶中的空气,再将 30 mL 溶剂环己烷加入到烧瓶中,搅拌并加入计量的 Et₃NHCl,然后分 3 批加入 AlCl₃。每批 AlCl₃ 加入完毕后加热到 80℃ 回流并搅拌,直到 AlCl₃ 全部反应,之后再加入下一批 AlCl₃,直到最后一批 AlCl₃ 全部反应为止。冷却分层,上层为溶剂环己烷,下层为棕色离子液体产物。分出上层的溶剂环己烷,制得 Et₃NHCl-AlCl₃ 离子液体待用。所制备离子液体中 AlCl₃ 的摩尔分数为 0.65。

1.2.2 乙烯焦油催化氧化制备沥青的过程

将乙烯焦油与催化剂按比例加入反应釜内,按一定的升温速率升温到 130~250℃,以 300 m³/h·t 的流量向反应釜内通入空气,并在此温度下恒温反应 1.0~4.0 h。氧化过程结束后,待体系自然降温到室温后打开反应釜,得到乙烯焦油道路沥青产品。

1.2.3 实验用分析方法

按照《公路工程沥青及沥青混合料试验规程(JTG E20—2011)》^[9] 标准规定的方法测试软化点、延度、针入度及其他沥青性能指标,延度的测试温度为 15℃,针入度测试条件为 25℃,100 g,5 s。

红外测试:按 $m(\text{样品}):m(\text{KBr})=1:100$ 研磨混合均匀并制成测试用样片。

核磁共振氢谱所用溶剂为氘代氯仿。

沥青的四组分依据 NB/SH/T 0509—2010《石油沥青四组分测定法》进行测定。

以十氢化萘作为溶剂,将反应过程吹出物溶解制成溶液后进行液质分析。

2 实验结果与讨论

2.1 反应条件对改性沥青性能影响

2.1.1 反应温度对改性沥青性能指标的影响

在反应时间为 1 h,空气流量为 300 m³/h·t 的情况下,按催化剂占乙烯焦油质量比为 1% 进行温度的单因素实验,结果如表 2 所示。

表2 反应温度对改性沥青的性能指标影响

温度/℃	针入度/10 ⁻¹ mm	延度/cm	软化点/℃
130	121.7	68.3	45.2
170	76.5	75.1	46.9
210	36.3	78.2	50.3
250	25.3	77.5	54.1

由表 2 可以看出,随着反应温度的增加,沥青的针入度减小,延度和软化点表现出了一定的上升趋势,但是不明显,因此温度对沥青针入度的影响更大一些,这主要是因为高温的情况下,油分的挥发比较多,导致沥青产品变得坚硬,因此沥青的针入度降低^[10]。而目前高等级道路沥青主要是以 70 号沥青为主,其针入度区间在 60~80,因此选择 170℃ 作为催化氧化的反应温度。

2.1.2 反应时间对改性沥青性能指标的影响

在反应温度为 170℃,空气流量为 300 m³/h·t 条件下,按催化剂占乙烯焦油质量比为 1% 进行时间的单因素实验,结果如表 3 所示。

表3 反应时间对改性沥青的性能指标影响

时间/h	针入度/10 ⁻¹ mm	延度/cm	软化点/℃
1	76.5	75.1	46.9
2	43.2	40.1	50.3
3	29.7	30.4	63.7
4	24.3	15.7	75.6

由表 3 可以看出,随着反应时间的增加,改性沥青的针入度及延度大幅减小,这种结果有两方面原因:首先随着时间的增加,乙烯焦油中更多的轻质油分被空气带出,结果使得改性沥青变硬;其次,在反应温度一致,催化剂加入量相同的情况下,增加反应时间,聚合反应程度的加深会生成更多的高分子聚合物,产物柔韧性增强,延度性能得到提升。为了针入度及软化点能够达到标准,选取 1~2 h 作为反应时间。

2.1.3 催化剂质量分数对改性沥青性能指标的影响

在反应时间为 1.5 h, 空气流量为 $300 \text{ m}^3/\text{h}\cdot\text{t}$ 的情况下, 以温度为 170°C 考察催化剂质量分数对沥青性能指标的影响, 结果如表 4 所示。

表 4 催化剂质量分数对改性沥青性能指标的影响

$w(\text{催化剂})/\%$	针入度/ 10^{-1} mm	延度/cm	软化点/ $^\circ\text{C}$
0.5	76.5	75.1	46.9
1.5	63.2	89.4	50.1
2.5	49.1	100.2	53.2
3.5	40.8	104.5	56.7

选用的催化剂 $\text{Et}_3\text{NHCl}-\text{AlCl}_3$ 属于路易斯酸, 会引发乙烯焦油中的组分发生自由基聚合反应, 随着催化剂质量分数的增加, 聚合反应程度的加深, 生成更多的高分子物质, 高分子链之间发生相对移动需要更多能量, 因此软化点随之升高, 同时, 生成的大分子物质增加了产物的柔韧性, 提升了沥青的低温性能, 改性沥青的延度得到提升, 增加到了 100 cm 以上, 表明催化剂的质量分数对改性沥青延度起着决定性的作用。综合考虑, 选用质量分数为 1.5% 作为催化剂的最佳比例。

2.2 产物的结构分析

2.2.1 红外光谱分析

原料及反应产物的红外光谱如图 1 所示。

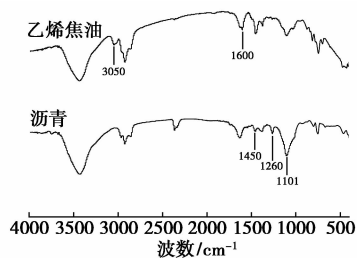


图 1 原料与反应产物的红外光谱图

由图 1 可见, 在 $2880 \sim 2980 \text{ cm}^{-1}$ 处的强吸收是环烷及烷烃的 C—H 伸缩振动吸收峰^[11], 1450 cm^{-1} 以及 1370 cm^{-1} 附近是 CH_3 、 CH_2 变角振动吸收峰。沥青原料与成品的红外对比发现, 聚合后产品中 3050 cm^{-1} 处吸收峰发生明显的弱化及偏移, 产品中的 1600 cm^{-1} 及 1450 cm^{-1} 的吸收峰与沥青原料相比明显弱化; 此外, 聚合后的产品在 1260 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰; 根据红外吸收峰的变化, 认为沥青原料中芳香结构在氧化聚合过程中被破坏形成链状结构。聚合产品在 1101 cm^{-1} 处的 C—O 键的特征吸收峰明显增强, 说明在催化氧

化作用下, 氧原子加入到碳碳骨架中, 形成更多的 C—O 键。

2.2.2 核磁共振分析

原料乙烯焦油与成品的峰位置基本相同, 在化学位移 $1 \sim 3$ 和 $7 \sim 9$ 处都出现吸收峰, 在 $1 \sim 3$ 处的化学位移可归结为脂肪链结构的氢振动, 而 $7 \sim 9$ 处的化学位移则可归结为芳香结构的氢振动, 说明原料乙烯焦油及沥青产品中都含有芳香结构和脂肪链氢振动, 反应前后乙烯焦油与沥青主要组成成分及结构接近, 生成的沥青产品核磁共振谱图峰位置基本未变, 但是峰型变宽, 这说明反应前后乙烯焦油发生了聚合反应, 使得不同结构的氢特征位移发生了偏移, 因此峰型会有一定程度的变宽。经过催化氧化后, 原料乙烯焦油发生了聚合反应, 生成了高分子量物质。高分子链之间的相对运动变得困难, 改性沥青由黏弹性态向黏流态转变需要更高的温度, 因此软化点升高。同时高分子链的生成, 使沥青的柔韧性变好, 增加了乙烯焦油的延度, 使得低温性能提高。

2.3 反应吹出物的成分分析

利用液质联用仪分析了空气吹扫过程中吹出物的主要成分, 结果如表 5 所示。

表 5 反应过程中吹出物质组成

保留时间/min	6.42	8.006	9.188	9.303	9.387
物质	萘	α -甲基萘	乙烯基-萘	十四烷	乙基萘
保留时间/min	9.548	10.865	12.468	14.335	
物质	二甲基萘	三甲基萘	链烃	菲	

乙烯焦油是复杂的混合物, 在 6.42 min 处是萘, 8.006 、 8.248 min 处是甲基萘, 9.895 min 处是甲基联苯, $10.865 \sim 14.421 \text{ min}$ 处主要是三甲基萘, 而 9.303 min 处是十四烷, 在 12.468 min 附近主要是链烃, 说明通空气的过程中气体吹出物的主要成分是萘及萘的同系物和一些低分子质量的芳香化合物, 还有一些链烃, 而沥青中的芳香分和饱和分分别由低分子质量的环烷芳香化合物和直链与支链烃组成^[12], 这说明反应过后沥青的芳香分和饱和分减少。

2.4 产品作为路用沥青的性能指标分析

在反应温度为 170°C , 反应时间为 1.5 h, 催化剂质量分数为 1.5%, 空气流量为 $300 \text{ m}^3/\text{h}\cdot\text{t}$ 催化氧化条件下进行 3 次平行试样的制备, 其收率分别为 93.7%、92.4%、94.2%, 3 个样品其他指标的测试结果如表 6 所示。

表6 沥青产物的其他指标测试结果

产品号	1	2	3	试验方法
溶解度/%	99.3	99.2	99.3	GB/T11148
闪点(开口)/℃	276	271	282	GB/T 267
蜡质量分数/%	1.9	1.8	1.9	SH/T 0425
薄膜烘箱试验(163℃, 5 h)				
质量变化/%	0.7	0.6	0.5	GB/T 5304
针入度比/%	63	59	61	
延度/cm	35	29	32	

2.5 沥青四组分组成分析

对原料乙烯焦油及3次平行试样进行沥青四组分组成分析,得到了原料乙烯焦油及平行试样的四组分质量分数的平均值,结果如表7所示。

表7 生成沥青产品与原料乙烯焦油的四组分质量分数对比

	$w(\text{沥青质})/\%$	$w(\text{胶质})/\%$	$w(\text{芳香分})/\%$	$w(\text{饱和分})/\%$
乙烯焦油	15	20	50	15
沥青	20	25	43	12

沥青质是复杂的芳香物质,是黑褐色到深黑色易碎的粉末状固体,没有固定的熔点,沥青质是优质沥青必备的组分之一。

胶质的分子结构中含有相当多的稠环芳香族和杂原子的化合物,属于强极性组分,能够在使用中增加沥青的黏附力。

芳香分与饱和分都为油分,在沥青中起着润滑和柔软的作用,油分质量分数的减少,可以使沥青的软化点升高,针入度变小,在沥青的性质上反映为变硬和变脆。

3 结论

乙烯焦油经空气催化氧化制备道路沥青的最佳反应工艺条件:反应温度为170℃,反应时间为1.5 h,催化剂质量分数为1.5%,空气流量为300 m³/h·t,其质

量完全满足GB/T 15180—2010^[13]中AH-70号沥青的性能指标要求。

参考文献

- [1] 李艳芳,曹祖宾,王益民,等.萃取法从乙烯焦油中提取萘的研究[J].精细化工中间体,2009,39(5):50-52.
- [2] Wu Ming-bo, Shi Yang-yang, Li Shi-bin, et al. Synthesis and characterization of condensed poly-nuclear aromatic resin using heavy distillate from ethylene tar [J]. New Carbon Materials, 2012, 27(6):469-475.
- [3] Isao Mochida, You Qing Fei, Yoza Korai. A study of the carbonization of ethylene tar pitch and needle coke formation [J]. Fuel, 1990, 69:667-671.
- [4] Xianglin Cheng, Qingfang Cha, Jingtao Zhong, et al. Needle coke formation derived from co-carbonization of ethylene tar pitch and polystyrene [J]. Fuel, 2009, 88:2188-2192.
- [5] Isao Mochida, Yoshihisa Sone, Yoza Korai. Preparation and properties of carbonaceous mesophase-II highly soluble mesophase from ethylene tar modified using aluminum chloride as a catalyst [J]. Carbon, 1985, 23:175-178.
- [6] Yoza Korai, Isao Mochida. Preparation and properties of carbonaceous mesophase-I soluble mesophase produced from A240 and coal tar pitch [J]. Carbon, 1985, 23:97-103.
- [7] Pan Tongyan, Lu Yang, Wang Zhaoyang. Development of an atomistic-based chemophysical environment for modelling asphalt oxidation [J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97: 2331-2332.
- [8] 张德勤.石油沥青的生产与应用[M].北京:中国石化出版社, 2001:23-24. 136-140.
- [9] 中华人民共和国交通部. JTJ 052—2000 公路工程沥青及沥青混合料试验规程[S].北京:中国标准出版社, 2000.
- [10] Philip R Herrington, George F A Ball. Temperature dependence of asphalt oxidation mechanism [J]. Fuel, 1996, 75(9):1129-1131.
- [11] Essawy A I, Saleh A M M, Magdy T Zaky, et al. Environmentally friendly road construction [J]. Egyptian Journal of Petroleum, 2013, 22:192-194.
- [12] Gasthauer E, Maze M, Marchand J P, et al. Characterization of asphalt fume composition by GC/MS and effect of temperature [J]. Fuel, 2008, 87:1428-1430.
- [13] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 15180—2010 重交通道路石油沥青[S].北京:中国标准出版社, 2011. ■

日本太阳石油株式会社采用 UOP 技术生产高价值聚酯生产原料

霍尼韦尔(UOP)2015年5月27日宣布日本太阳石油株式会社(Taiyo Oil)新建的UOP Tatory™工艺装置成功开车。根据供需关系的变化,该装置能够灵活调节汽油和高价值石化产品的生产比例。

霍尼韦尔 UOP 和太阳石油之间的合作已长达近 30

年,在引进 Tatoray 工艺之前,太阳石油采用的是霍尼韦尔 UOP 热加氢脱烷基化(THDA)技术,将低价值的重芳烃转化为苯。Tatoray 工艺能够使混合二甲苯产量提高一倍多,同时还能大大降低生产成本,是提高二甲苯和苯的收率最经济的方式之一。(许晓晨)