

# 碳五产业链设计现状简析

**以碳五驱动高性能高分子材料循环利用产业链的构建探讨——**目前，国内七大石化基地相继投产，山东省裕龙岛也紧随其中，大规模的炼化一体化项目中基本均规划了石脑油裂解制乙烯装置。石脑油基乙烯的裂解产物中富含大量的烯烃，特别是裂解碳五，含有大量的异戊二烯、间戊二烯以及双环戊二烯等高分子聚合物的单体组分，具有非常高的深加工价值。从碳五双烯烃驱动下游高分子材料，已成为业内共识。同时在即将实施的轮胎“生产者责任延伸制”要求下，使得轮胎生产与循环经济之间产生了闭环的产业互动。本文通过对碳五上下游的研究，对以碳五驱动高性能高分子材料循环利用产业链的构建进行了探讨。

文 / 徐金光

裂解碳五主要来源于炼化一体化中的以石脑油为原料的乙烯装置副产物，虽然目前乙烯原料轻质化趋势明显，以页岩气（乙烷、丙烷）和丙炔为原料的乙烯裂解工艺路线（此两种工艺路线几乎无碳五副产物）所占比重在近年来越来越大，但是，石脑油裂解仍然是乙烯重要的来源。国内以石脑油为原料的乙烯装置仍占70%以上。2018年，国内原油加工能力为8.61亿t/a，石油基乙烯产能为1540万t/a，未来5年内，公开信息显示，尚有新增产能1180万t/a。初步估计，裂解碳五混合物现有产能约为150~200万t，到2025年，总产能约为250~300万t/a。乙烯、碳五主要产能及预计分布如表1所示。

石脑油基乙烯的裂解产物中富含大量的烯烃，特别是裂解碳五，含有大量的异戊二烯、间戊二烯以及双环戊二烯等高分子聚

合物的单体组分，具有非常高的深加工价值。目前，不具备深加工能力的企业，将裂解碳五作为调油组分，或者作为工业炉的燃料；具备深加工能力的企业，逐步开始启动从裂解产物到高分子材料的产业链。

裂解碳五通过分离提取的高纯聚合级异戊二烯，引起了业内

多年的关注，因其分子结构与天然橡胶的重复单元高度一致，主要用于合成异戊橡胶，作为天然橡胶的替代品。在2008~2012年，由于盛产天然橡胶的东南亚气候恶化、政局突变等原因，天然橡胶价格飙升300%以上，对下游轮胎企业造成了前所未有的负担。因此，使用裂解碳五产生的异戊

表1 石脑油基乙烯主要产能及预计分布表（万t）

| 序号 | 企业名称      | 原油加工能力 | 乙烯产能或产量 | 投产时间   |
|----|-----------|--------|---------|--------|
| 1  | 中国石化      | 29 700 | 950     | 已投产    |
| 2  | 中国石油      | 19 132 | 460     | 已投产    |
| 3  | 恒力石化      | 2 000  | 150     | 2019年  |
| 4  | 浙江石化一期    | 2 000  | 140     | 2019年  |
| 5  | 中石化海南炼化二期 | 1 300  | 100     | 2020年底 |
| 6  | 大庆联谊      | 1 200  | 100     | 2021年  |
| 7  | 中石化中科炼化   | 1 000  | 80      | 2021年  |
| 8  | 盛虹炼化      | 1 600  | 110     | 2021年底 |
| 9  | 旭阳石化      | 1 500  | 120     | 2021年底 |
| 10 | 浙江石化二期    | 2 000  | 150     | 2022年  |
| 11 | 烟台裕龙岛炼化一期 | 2 000  | 150     | 2022年  |
| 12 | 古雷炼化二期    | 1 600  | 100     | 2023年  |
| 13 | 烟台裕龙岛炼化二期 | 2 000  | 150     | 2023年  |
| 14 | 镇海炼化      | 1 500  | 120     | 2025年  |

本文作者供职于伊科思技术有限公司。

PROCESS-Tip

更多信息请扫描二维码：



chem.vogel.com.cn  
反馈编码：A200937

二烯合成异戊橡胶的产业安全战略被重新提及，国内也出现了异戊橡胶的项目建设高峰，但随着天然橡胶市场的回归，国内碳五产业周期性高温恢复理性。异戊二烯的出路再次遇到瓶颈，原建成项目也开始进行产品升级和转型。最多的探索是常规异戊橡胶向异戊胶乳的转变，异戊橡胶胶乳目前主要用于医疗用品的生产，比如医用手套等。这也是除了小批量的精细化工领域的应用外，较为成熟的一条路径。

基于上述探讨，本文主要侧重于异戊二烯的产业延伸，异戊二烯一般情况下约占裂解碳五的15 ~ 25%，因此，国内异戊二烯在2025年将会达到50万t/a以上，极富规模化深加工价值。

异戊二烯下游应用现状

异戊二烯目前开发的下游应用领域主要包括：

高顺式异戊橡胶

采用异戊二烯溶液聚合的方式生产的高顺式1, 4-聚异戊二烯橡胶是一种通用型合成橡胶，其微观结构和力学性能与天然橡胶（NR）相近，故有“合成天然橡胶”之称，很多应用中可以替代NR或并用，具有拉伸结晶倾向，生胶强度高等特点。

通过在胶液中添加乳化剂的方法生产的医用级异戊胶乳可用于生产医用外壳手套和相关薄型乳胶产品，具有强度高、延伸率好以及手感好等优点。同时，因异戊橡胶中不存在天然橡胶支链上的醛基，人体对此不过敏，可以满足不同用途的需要。

反式聚异戊二烯

采用异戊二烯本体聚合的方式生产的反式聚异戊二烯（TPI）

性能与天然的古塔波橡胶、巴拉塔橡胶和杜仲橡胶相同。在60℃以下的迅速结晶，是具有高硬度高拉伸强度的结晶型聚合物。未硫化的生胶有热塑性弹性体的性质，在高温下呈流动性，在常温下具有硫化胶的物理机械性能。硫化胶具有强韧的机械性能。硫化加深而不溶于沸苯。TPI既是塑料，又是橡胶，还可用作功能材料，用途广泛，是一种性能优良的新型合成材料。

丁基橡胶

丁基橡胶是异丁烯与异戊二烯（3% ~ 5%）的共聚体，是具有良好的耐老化性、电性能以及气密性的合成橡胶，用作轮胎、电缆包覆材料。

丁戊橡胶

丁戊橡胶是丁二烯与异戊二烯的共聚体（BIR），经长春应化所小试，两种单体比在80/20时聚合体性能最佳。原朝阳长征轮胎厂曾对BIR做过初步的性能试验，从机械素炼、混炼及物理机械性能试验表现来看，该聚合体性能接近于顺丁橡胶，被称为改性顺丁橡胶。BIR与天然橡胶并用时，除保持顺丁橡胶的耐磨性、弹性好、耐寒以及生热性小等优点外，在扯断力、抗撕裂力和半成品粘

性以及混炼包辊性能方面都有明显改善，尤其在挠曲龟裂性能方面表现更为优异，与顺丁橡胶相比，更适合应用于轮胎中。

SIS

苯乙烯-异戊二烯（40%）-苯乙烯嵌段聚合物（SIS）主要用于粘接剂生产。随着技术的不断发展，SIS现已成为生产热熔压敏胶很重要的基础原料，用SIS生产的热熔压敏胶广泛用于包装、书籍无线装订、绝缘以及标志等领域。

二氯菊酸

作为继有机氯、有机磷以后的第3代杀虫剂，具有低毒、低残毒的特性，具有代表性的含卤素菊酯，如氯苄菊酯、氯氰菊酯以及溴氰菊酯，其重要中间体二氯菊酸在生产上都用异戊二烯缩合。

二氯苯醚菊酯

二氯苯醚菊酯是二氯菊酸乙酯经皂化-缩合反应而得的高效杀虫剂。该品为高效低毒杀虫剂，用于防治棉花、水稻、蔬菜以及果树茶树等多种作物害虫，也用于防治卫生害虫及牲畜害虫，杀虫作用强烈，很低的浓度即可使害虫中毒死亡。

目前，裂解碳五的下游并未

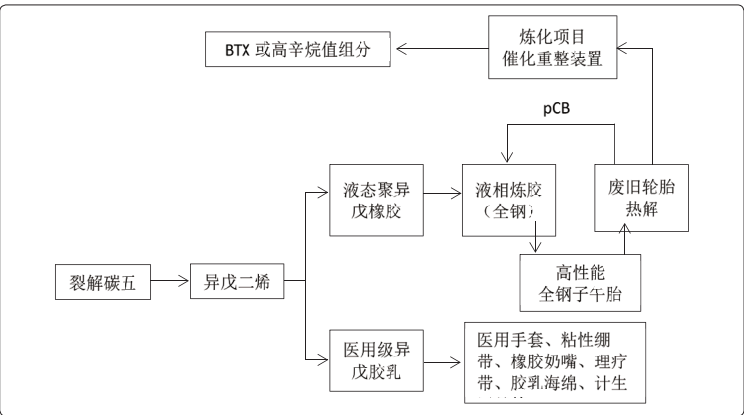


图2 碳五主体产业循环经济图

表 3 碳五抽提技术对比

| 序号 | 方法    | 优点                                                     | 缺点                                        |
|----|-------|--------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| 1  | DMF 法 | 1、DMF 对异戊二烯溶解度大，溶剂选择性强；<br>2、对设备无腐蚀。                   | 1、毒性较大且有致癌嫌疑；<br>2、DMF 解析温度高，溶剂中聚合物生成量较多。 |
| 2  | ACN 法 | 1、ACN 粘度低，塔板效率高；<br>2、废水易于通过生物降解法处理；<br>3、对设备腐蚀性小，投资小。 | 1、毒性较小；<br>2、溶剂选择性较 DMF 低。                |
| 3  | NMP 法 | 1、流程相对比较简单；<br>2、异戊二烯收率可达 95% 以上；<br>3、溶剂毒性非常小。        | 1、技术尚未国产化，技术转让费高；<br>2、能耗较大。              |

完全打开，况且大部分碳五下游产品市场持续低迷，大部分裂解碳五基本是作为炼化企业的工业炉燃料或者汽油的调油组分，并未形成高附加值的产业链。因此，着眼于该领域科研水平和产品应用，本文重点针对通过异戊二烯合成液态聚异戊二烯，并且应用到高性能轮胎液态炼胶中的产业链，同时根据国家即将实施的“轮胎生产责任者延伸制”，配套废旧轮胎资源化回收利用，以实现资源循环。另外，对于医用级异戊胶乳进行简要延伸，以使异戊二烯的利用更加多元。本文推荐的产业链如图 2 所示。

技术发展现状简述

根据上文对碳五产业链的概括与设计，支撑该产业链设计的技术包括碳五抽提工业化技术（或者异戊二烯合成技术）、稀土异戊橡胶生产技术、医用级异戊胶乳工业化技术、液相炼胶技术以及废旧轮胎热解技术。上述技术目前均已实现国产化，并且大多已经完成工业化生产的验证，可以对本文设计的产业链进行有力的科技支撑。

碳五抽提工业化技术

以乙烯裂解副产碳五混合物为原料分离聚合级异戊二烯，采用的方法是萃取精馏，目前已经工业化的萃取精馏技术采用的萃取剂主要有乙腈（ACN）、甲基吡咯烷酮（NMP）和二甲基甲酰胺（DMF），3 种萃取精馏方法的特点对比如表 3 所示。

从表 3 的技术对比来看，3 种萃取精馏技术各有利弊，但国内近 10 年内投产或在建的大规模碳五分离装置均采用国内成熟的乙腈法碳五分离技术，如 2012 年投产的抚顺伊科思新材料有限公司 15 万 t/a 碳五分离装置、2018 年投产的惠州伊斯科新材料科技发展有限公司 30 万 t/a 碳五分离装置以及在建的浙江德荣化工有限公司 40 万 t/a 碳五分离装置均采用国内开发、设计的乙腈法碳五分离技术。

异戊二烯合成工业化技术

在碳五资源稀缺的地区，也可以采用合成技术生产异戊二烯。雅罗斯拉夫、欧洲化学和日本可乐丽开发的烯醛法是成熟的异戊二烯合成技术，具有数十年的产业化历史，采用高纯异丁烯（从 MTBE 热解获得）和 37% 甲醛水溶液反应进行合成，可获得高纯度的聚合级异戊二烯。但是目前对中国转让的技术仍然是其 20 世纪 60 ~ 70 年代开发的一代技术，更加先进的二代、三代先进技术仍不对中国转让。

中科院长春应用化学所近年来开发了 MTBE 与甲醛直接反应合成异戊二烯技术，并且通过了中试，形成了 10 万 t/a 产能的成套工业化技术，成功突破了多相负载催化剂开发、双提升并列流化床放大和物料分离回收及再利用等系列关键技术，解决了催化剂单程转化率及选择性低、双提升并列流化床以及再生床技术放大等技术难题。MTBE 和甲醛均为易得的化工原材料，

AT9000  
GTX 智能变送器

第五代单晶硅型

出色的稳定性和优良的性能



新型压力  
传感器

azbil 原创传感器，特有的补偿系统能够消除环境温度变化和静压变化对变送器输出的影响

- 调比范围可达到 200:1。
- 精度高达 0.04%F.S.
- 十年内的零漂移达 ±0.1%。
- 响应时间在 100 毫秒以内。

SIL 认证

获得安全完整性等级 SIL2、SIL3 认证。被用作安全仪表系统 (SIS) 的组件。

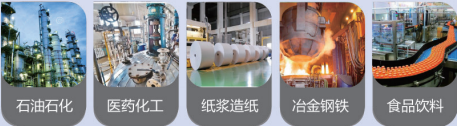
防氢脆  
防氢蚀

石油化工生产中会大量遇到氢，发生氢脆和氢蚀。采用铂金贴片焊接法，防止了膜片的脆化；采用独特的膜片镀金措施防止了膜片的氢蚀。



1/2B 远传法兰型差压变送器，可减少导压管施工和绝热费用，并解决了导压管堵塞的常见问题，支持高速响应。

应用领域广泛



azbil

想获取更多 GTX 资料，可通过以下方式联系我们！



上海阿自倍尔控制仪表有限公司  
电话: 021-68732581  
邮箱: wangjunhua@sacn.com.cn  
www.azbil.com

使以异戊二烯为原料生产高附加值的高分子材料不受上游炼化一体化的产业配套限制和地域限制。

### 稀土异戊橡胶（液态或固态）生产技术

稀土异戊橡胶是在 20 世纪 70 年代由中国首先开发的，1964 年中国用稀土引发剂合成了顺式结构含量为 93 ~ 95% 的异戊橡胶，受到国内外的重视。1970 年由吉林化学工业公司化工研究院等进行工业化开发研究，其中包括在顺丁橡胶生产装置上进行了工业化试验，1975 年中间试验通过技术鉴定。试生产的稀土异戊橡胶质量接近钛系异戊橡胶，制成的轮胎通过里程试验达到国家标准。但是由于多种原因，始终没有实现工业化，当时的技术也没有得到进一步的发展。

中科院长春应用化学研究所在国内研发的基础上，进一步进行技术升级，开发的催化剂具有高活性、高顺式定向性、低成本和产品分子量及其分布可控 ( $M_w/M_n \leq 2.5$ ) 的特点。成套技术形成了催化单元分散放大技术、聚合预混技术、高粘体系聚合釜设计、绝热聚合技术、分子量分布调节技术以及高粘体系胶液输送技术等多项专有技术和知识产权。特别是绝热聚合技术的应用，使异戊二烯的溶液（正己烷或环己烷）聚合反应在催化剂的引发下自发进行，解决了异戊二烯聚合反应引发难、撤热难，以及胶液粘度大、管道输送难等本质性难题。

聚合反应产生的胶液可直接用于液相炼胶，同时通过更换催化体系生成的医用级胶液，在胶液中加入特定的乳化剂，可产生医用级异戊胶乳，用于医用外科

手套、粘性绷带、橡胶奶嘴、理疗带、胶乳海绵以及计生用品等高品质、高附加值橡胶制品的生产。

### 液相炼胶技术

1997 年美国卡博特公司经过多年研发，第一次实现了连续湿法制造天然胶 / 炭黑母炼胶的工艺。卡博特采用特殊设计的混合器使天然橡胶胶乳与炭黑水浆迅速混合和凝固，并在高温下进行短时间的干燥制得了天然胶 / 炭黑母炼胶。此种母炼胶由于填料的分散大大改善和较高的聚合物与填料间的相互作用，因此具有优异的性能。另外填料分散不受填料形态的限制，因此大大扩展了橡胶用炭黑性能的范围。使用湿法混炼大大简化了橡胶混炼工艺，并实现了低能耗混合和无粉尘作业。与干法混炼胶相比，此种材料可显著提高硫化胶性能，包括降低胶料的滞后损失因此降低轮胎在行驶过程中的滚动阻力和生热，并改善耐切割性能、耐屈挠疲劳性能以及提高轮胎的耐磨性能。卡博特公司申请了专利并在马来西亚建立了中试工厂。米其林公司于 2007 年购买了将此项技术在轮胎中 10 年独家使用权，用此技术制造的母炼胶生产高性能轮胎。

2010 年以后，国内开发了一种不同于卡博特公司的液相混炼技术，在技术上突破了卡博特公司的专利壁垒。新的技术不仅适用于天然胶，而且适用于各种合成胶的液相混炼；而填料的品种也不仅仅局限于炭黑，也适用于其他纳米填料及橡胶补强剂和配合剂。

液相炼胶即为将各类合成橡胶胶液在凝聚前抽出并加入各类

配合剂，充分分散，使其混合均匀。解决了合成橡胶凝聚成胶块后再一次打碎混合的工序冗余和能耗冗余，溶液环境下，各类配合剂混合程度高、分散性更好。并且由于胶液凝聚、后处理与混炼的工艺集成，使得整体工艺节能 20% 以上，大幅降低了投资和运营成本。

### 废旧轮胎热解技术

对于废旧轮胎的资源化利用，包括再生橡胶法、轮胎翻新、制成胶粉胶粒以及热解资源化等技术路线，但是前 3 者均存在成本高、污染严重以及适应性差等不能有效解决的技术瓶颈。而热解技术随着国内的深入研究和改良，也逐渐成熟。目前，国内已成功实现工程化和产业化运营。

废旧轮胎的热裂解是将轮胎在无氧或惰性气体保护的条件下进行热分解，可产生固体残渣、不凝性气体和油品。其中固体残渣可以用来做炭黑或活性炭，气体直接作为燃料气燃烧使用，油品可以作为橡胶燃料油燃烧或者从中提取化学化工物质，实现能源的最大回收和废旧轮胎的充分再利用，具有较高的社会和经济效益。

随着轮胎“生产者责任延伸制”的上层设计和社会需要，废旧轮胎热解技术将会在国内全面推行，真正解决轮胎制造业循环经济最后一公里难题。

### 结束语

本文结合国内碳五的下游产业现状，分析了以裂解碳五为驱动力的循环产业构建可能性，并对碳五全过程产业链中涉及到的技术进行了论证和产业集聚，仅供业内产业规划参考。