

浅谈裂解汽油与碳五存储运行超温问题

莫恒伟（中国石化海南炼油化工有限公司，海南 洋浦 578101）

摘要：主要介绍乙烯装置副产的裂解汽油和裂解汽油预加氢分离的碳五储存运行过程超温的问题，从油品组分及工艺设计等方面分析储罐中油品超温的原因及提出后续应对措施。

关键词：共轭烯烃；碳五；油罐超温；裂解汽油

自乙烯项目建成装置开工投产运行以来，罐区运行储存出现油罐超温的情况，其中以裂解汽油和碳五罐夏季温度上升明显，已超过工艺运行的指标上限值。经过前期对罐温上升的应急处置，后续升温情况还是出现，然后开展对油品组成细致的化验分析以及从设计和工艺操作等方面的追查了解，下面对造成两种油罐温度升高的原因从原料、设计及操作等方面进行分析，并应对储罐升温实行的措施及提出以后的改进解决方向。

1 裂解汽油背景

因我国的能源结构是多煤少油型，为应对的未来能源保障安全，利用好每一滴原油，在响应国家号召对能源转型和降低碳排放的背景下，追求经济效益和能源利用率最大化，大型炼油厂把部分富余的油通过深加工生产芳烃和乙烯，发展炼化一体化是未来的发展大趋势。裂解汽油主要是以石脑油、柴油和蜡油为原料，与蒸汽混合在高温热裂解或用催化剂催化裂解制乙烯过程中，裂解气通过冷凝分离出含碳四烃类以上的液体副产品，馏出终点温度在205℃左右。其组分中芳烃和烯烃含量占50%以上，通过预加氢一、二段分馏可分离出碳五和碳九产品，是下游行业生产石油树脂和塑料及其他化工产品的主要原料。

2 裂解汽油储存遇到的超温问题及应对措施

以某石化公司为例，新建四座5000m³内浮顶罐用于储存乙烯裂解装置副产的裂解汽油。自项目建成投产以来，受开工率、疫情全球消费低迷以及装置运行调整阶段等多方面的影响下，为生产效益的最大化，乙烯原料多为外购高含硫型石脑油和柴油，以及加工高含硫型原油副产的蜡油。因原料中含硫量较高，乙烯蒸汽裂解属于一次加工，无法处理油品中大部分的含硫类烃，其裂解汽油将伴随着高含硫烃进入储罐。

7至8月的酷暑季节，当午时间地表温度可达到55℃以上，经过高温天气的阳光暴晒的储罐油温直线飙升，盯表人员发现储罐付油后温度开始上升，短时

间内涨至工艺控制指标高限值并有持续上涨的趋势，通过罐顶喷淋进行降温处理，后续其他储罐付油时温度都升高，就此工艺方面开展油品分析。油温的上升易造成储罐中油的轻组分挥发，如浮盘呼吸不及时则有喷油的可能，并有闪燃风险，影响装置的平稳生产。通过化验分析及工艺流程的审查和分析，得出油罐油温上升的主要原因是裂解汽油中含有苯乙烯、环戊二烯等活泼共轭烯烃组分存在（常温下就可自身发生反应发热），罐壁在高温暴晒状态下、罐内铁锈、微氧含量及酸性等条件共同作用下油品中苯乙烯和环戊二烯聚合反应形成自聚物释放热，造成油温上升的同时又促进自聚反应的加剧，即影响下游装置的平稳生产又增加操作的风险性；次要原因为油品的装置出料温度本身就高，以工艺指标高限为40℃为例，出料温度升高，进入储罐的油温在36~37℃，给油品的可预留反应温度在3~4℃，增加了操作的难度性。下面以某公司裂解汽油储罐在7月的罐温如图1，储罐温度伴随着环境温度升高而升高，罐区操作人员通过储罐罐顶的喷淋水边喷淋降温边把油品及时送往下游装置，通过联系乙烯装置及时调整阻聚剂和缓蚀剂的用量以及降低物料出装温度，并在温度高情况下继续通过喷淋降温措施后续逐渐把储罐温度逐渐下降至低于38℃左右不超工艺指标运行。

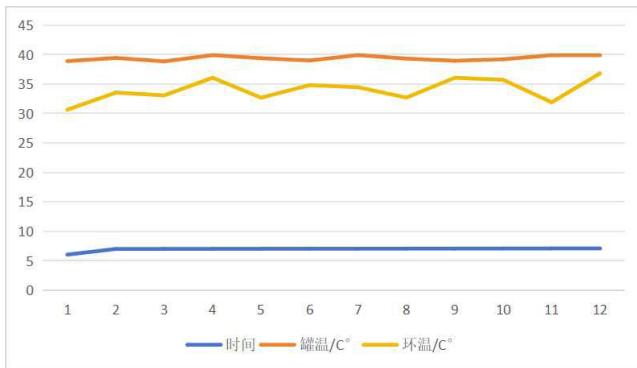


图1 油温与环温趋势

针对裂解汽油罐温上升在保证正常生产情况下，短期解决方法是在罐温升高时通过储罐顶部喷淋装置喷淋水进行物理冷却，防止罐内油品聚合反应进一步加剧，同时联系上游装置通过沟通加大阻聚剂和缓蚀剂的浓度比例及降低油品出装温度，把油罐油品改至边收边付状态并保持一个不高的液位运行。长期应对措施是定期检查储罐呼吸阀和紧急泄压人孔等安全附件的气密和完好性检查、采样分析罐顶气氧含量及油样中硫含量，及时调整阻聚剂与缓蚀剂的剂量，通过罐顶油气回收线及储罐补充氮气置换充排方法降低储罐的微氧含量，安排清罐检修，严格控制储罐的铁锈与水的含量；优化并改造生产工艺，降低油品的出装温度，也可在经济性等综合考虑下在储罐内部粉刷环氧漆和防自聚漆。

3 碳五背景

碳五是由裂解汽油加氢装置预加氢前一工段的脱碳五分馏塔分馏而来，塔顶气通过换热冷凝后经过输送泵分离出碳五。碳五产品中因富含异戊二烯，间戊二烯和环戊二烯等共轭烯烃组分，备受关注，在橡胶、树脂等行业广泛应用；其组分中的异戊烯可以和甲醇通过醚化反应生成甲基叔戊基醚（TAME），因其无毒、原料来料广等特性可取代甲基叔丁基醚（MTBE）成为汽油调合组分油，是未来汽油调合组分油的大力发展方向；还可以在分离高附加值的二烯烃后的抽余油或者直接加氢后送乙烯裂解装置当原料，提高乙烯及丙烯的收率。

4 碳五存储运行中遇到的问题及应对措施

受乙烯裂解深度及原料性质的影响，裂解汽油中含硫量的增多，则碳五产品中硫含量也随着增多，环戊二烯，异戊二烯等活泼组分在收油后受储罐内铁锈和微量氧，还有环境高温度等因素的共同影响下自身聚合放热，导致储罐油品温度升高，反作用其自聚反应加剧。油品装船输送时单罐温度迅速升温至工艺报警高限值，短时间内有10℃的温升，影响油品的安全储存与运输。下面根据储罐温升的原因进行以下分析并提出应对措施及以后改进方向。

4.1 环境温度的影响

因碳五主要是利用公用循环水为其塔顶气降温冷凝措施，夏季地表晌午温度可达55℃以上，环境温度高导致公用循环水部分给水的温度可达到34℃左右，受此影响装置油料出装温度可达33~37.5℃。受环境温度影响储罐的油品在静置状态下普遍温度在34℃左右，

甚至有更高的37或38℃温度储存情况，如有产品装船的计划安排，装船启泵后罐温开始迅速上升，30分钟左右时间升温在10℃，受油温高及油品（环戊二烯）自身可以常温下聚合放热的双重影响下，油品的储存温度很快突破工艺指标上限并有持续上涨的趋势，油温过高会造成油品自聚物增多影响产品质量和爆炸极限的上升影响油品的储存安全性。短期的工艺应对措施是在装船后30分钟左右开罐顶消防水进行物理喷淋降温并降低油品装船的流速，还有切罐自然降温、把装船计划改至晚上太阳落山后进行等；长期来看储罐需要增加冰机或者能使储罐油品温度降低的方法。

4.2 机械杂质的影响

受乙烯开工前期工艺管道及储罐初次投用吹扫条件受限，处理储罐洁净度有限，无法做到完全除锈的影响，裂解汽油中碳五的产品含硫量增大，含硫类化合物对储罐罐壁及设备管道具有腐蚀作用，经过收付油，管道罐壁上的铁锈脱落并不断在储罐底部堆积，与油品作用生成一些似硫化亚铁的硫代亚铁等物质，这部分铁锈将沉积在罐底部不断作用油品聚合反应。有报道表明，储罐的金属含量对油品中的共轭烯烃类的自聚有促进作用，主要体现在共轭烯烃组分可分离出H和R自由基，铁锈与油品的作用下H自由基会被剥夺，R则会自身发生耦合作用，使二烯烃类（异戊二烯、环戊二烯、间戊二烯）自聚生成二聚物及多聚物，影响油品的质量及对储罐、管线、机泵造成堵塞麻烦。短期应对方法是定期有计划的安排采样分析油品的pH值，根据分析结果进而调整缓蚀剂的用量；长期措施需对储罐和管线内部进行彻底的除锈钝化处理，严格控制储罐铁锈的含量。

4.3 氧含量的影响

氧含量在碳五储罐中主要以油品有机含氧化合物及气相空间氧气两种，其中主要以有机含氧化合物对油品的品质影响最为明显，其含氧类化合物对二烯烃的自由基聚合有促进作用，主要体现在羟基对二烯烃自由基H⁺有强的亲电子性，进而造成二烯烃自由基失氢后，二烯烃自由基含量增多自身耦合，可逆反应向正方向偏移，使聚合反应加剧。气相微量氧与烃类在高温环境下也能发生反应，但对储罐升温不是主因。应对措施主要是加大阻聚剂的使用量，优化原料结构属性，定期对储罐的氧含量进行分析及充氮气保护。

4.4 共轭烯烃含量的影响

根据表1工业用裂解碳五产品的标准表明，指标

主要对碳五共轭双烯烃总量 + 双环戊二烯和硫、碳四以下、碳六以上含量有特别要求，具体的二烯烃活性组分没有特别硬性要求。因二烯烃类物质受共轭双键的影响，自身分子间有极大的亲电子性，极易发生自聚，其中环戊二烯因极性失氢造成其结构的不稳定，由此状态下分子极性大，致使其在常温状态下就可发生自身聚合反应放热，造成储罐油温上升，通过工艺措施降低油品中环戊二烯的含量也可有效降低储罐油品自聚造成油温上升的影响。但由于受到原料、加工深度、阻聚剂类型和生产能效等多方面的影响下，适合的回流比与产出量才能使碳五的经济最大化，此外还受国内外碳五市场产品价格与阻聚剂和缓蚀剂价格波动以及还有下游开工率的影响，需要在生产经营方向综合考虑，不过在未来大型炼化一体化大乙烯的项目上马，碳五的产量将得到大的提升，企业将根据市场的需求进一步对碳五组分进行精细化分离应用。目前应对措施只能是寻找或调配合适的阻聚剂浓度，以应对物料因自身性质的原因造成自聚的影响。

表 1 工业用裂解碳五标准

项目	指标				试验方法
	50号	45号	40号	30号	
外观	透明液体，无机械杂质，无游离水		报告	SH/T 1790	
碳五总量，w/% ≥	-	-	-	70.00	SH/T 1790
碳五共轭双烯烃总量 + 双环戊二烯，w/% ≥	50.00	45.00	40.00	30.00	SH/T 1790
异戊二烯，w/%	报告	报告	报告	报告	SH/T 1790
间戊二烯 + 环戊二烯，w/%	报告	报告	报告	报告	SH/T 1790
双环戊二烯，w/%	报告	报告	报告	报告	SH/T 1790
碳四及以下组分含量，w/% ≤	4.00	6.00	10.00	-	SH/T 1790
碳六及以上组分含量(除双环戊二烯)，w/% ≤	6.00	8.00	10.00	-	SH/T 1790
硫/(mg/kg) ≤	50	100	150	-	SH/T 0689
1. 在自然光下，取 50mL~60mL 试样于清洁、干燥的 100mL 比色管中观测。 2. 碳五总量 = 100 - 碳四及以下组分含量 - 碳六及以上组分含量(除双环戊二烯)。 3. 碳五共轭双烯烃总量指异戊二烯、环戊二烯、间戊二烯的含量之和。					

4.5 阻聚剂及缓蚀剂作用的影响

阻聚剂及缓蚀剂（以下简称两剂）是由装置的进分馏冷却器过程中加入的，而碳五储罐为球形设计，一般设计物料进出口都在底部汇集并为一个公用的集合管，在由此底部进入储罐。在油品装船时温度上升明显，但是一改到收油流程后储罐温度则有明显的下

降趋势，说明混有新鲜两剂且温度较低油品能抑制储罐温度的上升（温度计在储罐底进出口附近）。受碳五的出装量最大在 15t/h，收满一罐油品一般在一周左右，同时受装船计划的影响，单次装船计划一般为 2000t 起装，这样就造成有一罐油自收满后储存时间是超过一周甚至更长，储罐长时间没有得到循环，两剂随着收油进料及过程液位升高下不断在罐底沉积，无法和上层油品进行充分的混合，阻聚剂无法达到最佳的阻聚作用效果。并且油品收油过程中为装置直送至储罐，过程没有实时对两剂含量进行监控手段，只有收满油后的采样产品分析报告中能判断是否两剂剂量少，监控及处理都存在滞后性。在油品装船时因设计方式又是优先把从罐底下含有两剂的油品优先装船出去，造成上层油品含少量或者没有两剂的存在，如以最大量去装船时，受前面种种因素的综合的影响，储罐内二烯烃组分自聚加快，造成储罐油品油温飙升。后续应对措施主要是通过与设计沟通，增加储罐的循环流程和油品性质变化监控仪表及油品降温措施。

5 总结

影响油罐温度上升的因素主要是油品中存在的活性共轭烯烃组分，其中共轭烯烃组分受环境温度、油品硫含量和氧含量、阻聚剂和缓蚀剂加入量、工艺设计与操作、储罐铁含量等等多方面的因素共同影响下自聚放热造成储罐温度的上升，解决办法需从原料和工艺设计中优化，降低原料中硫含量、调整合适的阻聚剂与缓蚀剂用量和油品储存定期循环流动，使阻聚剂和缓蚀剂的利用达到最大化。

储罐温度升高主要发生在夏季高温季节，环境温度影响着油品的出装温度进而影响操作的难度性，在后面需进一步对工艺操作流程步骤的优化，尽最大手段降低出装温度生产。

乙烯裂解汽油中富含的共轭烯烃组分是优质的橡胶、树脂的原料，如果能带动周边下游企业的投资发展起来管线直输，即能减少油品储存过长而导致变质又使企业经济发展的效益最大化。未来企业的发展，由大乙烯项目的上马，需对其组分的进一步精细化分离，使资源的最优化利用。

参考文献：

- [1] 智茂轩, 侯建斌. 新型阻聚剂在裂解汽油抽提装置中的应用 [J]. 乙烯工业, 2020, 32(01):60-64+5.
- [2] 王军. 国内裂解 C₅ 产业链发展现状及趋势 [J]. 现代化工, 2019, 39(08):1-6.