

拔头油和油田轻烃与石脑油共裂解技术优化研究

王小强*,程中克,孔祥冰,杨利斌,李 博

(中国石油天然气股份有限公司兰州化工研究中心,甘肃 兰州 730060)

摘要:在 KBR 公司的 BSPA 乙烯裂解评价试验装置上,分别对拔头油、油田轻烃与石脑油单独裂解工艺进行优化试验研究。在此基础上,对拔头油和油田轻烃分别与石脑油按不同比例掺混共裂解技术进行优化试验研究。研究发现,拔头油与石脑油掺混共裂解时,拔头油掺入量不低于 40%、尽量 $\geq 70\%$,掺混共裂解协同效应才能充分发挥。油田轻烃与石脑油适合分储分裂,如果必须与石脑油掺混共裂解,油田轻烃的掺入量应 $\geq 40\%$ 。将研究结果应用于工业乙烯裂解装置,取得了较好的工业应用效果。

关键词:拔头油;油田轻烃;石脑油;共裂解;原料优化

中图分类号:TQ221.21

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)06-0221-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.06.045

Study on optimization of co-cracking technology for head oil-naphtha and naphtha-light hydrocarbon from oilfield

WANG Xiao-qiang*, CHENG Zhong-ke, KONG Xiang-bing, YANG Li-bin, LI Bo

(Lanzhou Petrochemical Research Center, PetroChina, Lanzhou 730060, China)

Abstract:The optimization test research on the separate cracking process of head oil, oilfield light hydrocarbon and naphtha is carried out respectively on the BSPA ethylene cracking evaluation test equipment of KBR company. On this basis, the co-cracking technology for head oil and light hydrocarbon respectively blended with naphtha in different proportions are optimized by tests. It is found that the synergistic effect of head oil and naphtha can be fully exerted when head oil and naphtha are blended and cracked, and the share of head oil shall be not less than 40% and more than 70% as far as possible. Light hydrocarbon from oilfield and naphtha are suitable for separate storage and separate cracking. If light hydrocarbon must be blended with naphtha to be co-cracked, the content of light hydrocarbon shall not be less than 40%. This study results have been applied to industrial ethylene cracking plant, and good results have been obtained.

Key words:head oil; light hydrocarbon from oilfield; naphtha; co-cracking; feedstock optimization

我国乙烯行业历经最近几年快速发展,乙烯裂解装置规模逐步趋向大型化,乙烯裂解原料也呈现需求越来越大、来源紧缺、轻质化和更加多样化的局面^[1],提高乙烯裂解装置的运行效益和竞争力也日益更加受到行业关注。由于乙烯裂解原料成本占乙烯生产总成本的比例高达 80% 以上,可见乙烯裂解原料成本是直接影响乙烯裂解装置效益的重要因素^[2-3],降低乙烯原料成本和对乙烯裂解原料进行优化配置,成为提升乙烯裂解装置竞争力最有效的措施。

为提高乙烯裂解装置的运行效益,在乙烯裂解原料轻质化的同时,必须兼顾国内乙烯裂解原料来源广泛、复杂多变、多样化的现实,应充分利用上游油田以及炼厂副产的各种资源,比如油田轻烃、拔头油等,以进一步拓宽乙烯裂解原料的来源。面对诸多不同性质的乙烯裂解原料,如何选择适宜的裂解

方式和选择怎样的裂解工艺条件,对乙烯裂解装置的生产效益有着直接而重要的影响。对不同性质的裂解原料开展裂解方式和裂解工艺条件的持续优化研究,为乙烯裂解装置高效稳定运行提供技术支持,是提升工业乙烯裂解装置运行效益的重要途径之一。

本文中从裂解原料优化的角度,在对拔头油、油田轻烃和石脑油单独裂解性能实验室评价研究的基础上,对拔头油、油田轻烃分别和石脑油以不同掺混比例混合共裂解的方式进行实验室试验研究和分析对比,得到定量的优化试验研究结果,并将优化试验研究结果用于指导工业乙烯裂解装置裂解原料及工艺的优化,取得了较好的工业应用效果。

1 试验研究

1.1 试验装置与分析设备

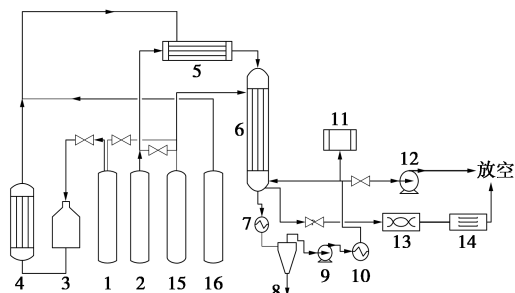
实验室采用的试验设备为美国 KBR 公司的

收稿日期:2021-08-02;修回日期:2022-04-08

基金项目:中国石油项目[2017E-09(GF)]

作者简介:王小强(1975-),男,硕士,高级工程师,研究方向为炼油化工工艺,通讯联系人,wxq123321wxq@163.com。

BSPA 乙烯原料裂解性能评价试验装置。该试验装置主要用于评价不同裂解原料裂解性能及目的产物的分布,探索不同裂解条件下的产物分布规律,为工业裂解炉的设计或生产运行提供基础数据或优化的工艺操作条件。工艺流程如图 1 所示。



1—储水罐;2—裂解原料储罐;3—水蒸汽发生器;
4—水蒸汽过热器;5—混合预热器;6—裂解炉;
7,10—裂解气冷却换热器;8—旋风分离器;9—循环泵;
11—色谱分析仪;12—流量计;13—CO 转化器;
14—CO₂ 吸收器;15—N₂ 储罐;16 空气储罐

图 1 BSPA 乙烯原料裂解性能评价试验装置
工艺流程

试验装置主要由进料加热系统、裂解反应器、裂解产物急冷分离/回收系统、清焦系统、仪器控制和安全保护系统以及裂解产物分析和数据处理系统 6 部分组成。试验操作流程是:①试验开始前,向裂解炉通氮气,清除干净空气,保裂解炉气压为正,并使加热电极处于氮气保护中。②水蒸汽发生器、蒸汽过热器、预热器、裂解炉加热器等逐渐升温至设定温度后,开始计时进料,并设定裂解气冷却换热器温度到设定值。③当物料达到炉管时,炉内温度会迅速下降,试验过程中需继续对裂解炉加热器升温至试验所需的裂解温度,同时移动热电偶,保持在炉管最高温度点。④试验开始后即关闭吹扫氮气,打开急冷循环泵。稳定试验 2 h 左右,对裂解气在线采样分析 2~3 次。⑤试验运行 60 min 后,把移动热电偶移到炉底部,从下到上,测裂解炉内温度分布。⑥试验结束后,收集并分离裂解液相产物,记录湿式流量计最终读数。

试验所用主要分析设备和仪器如表 1 所示。

表 1 主要分析设备及仪器

仪器名称	型号	使用方法和标准	用途
PIONA 分析仪	6890N 型	ASTM D6839	裂解原料族组成分析
详细烃分析仪	7890 型	ASTM D6729	裂解原料单体烃分析
裂解气分析仪	High speed RGC	特殊定制	裂解气全分析

密度测定仪	DMA4500 型	ASTM D4052, D5002	裂解原料密度测定
馏程测定仪	NDI440 型	ASTM D86, D850	裂解原料馏程测定
红外分析仪	1440 型	在线分析	烧焦气 CO&CO ₂ 分析
全自动旋转 带蒸馏仪	B/R 36/100	特殊定制	裂解液相产物分离
总硫分析仪	ASM-FP 型	ASTM D5453, D6667	裂解原料总硫含量 测定

1.2 石脑油、拔头油和油田轻烃单独裂解及共裂解性能评价试验研究

试验所用石脑油、拔头油和油田轻烃物性分析及详细烃组成如表 2 所示。

表 2 石脑油、拔头油、油田轻烃物性数据

项目	石脑油	拔头油	油田轻烃
密度(20℃)/(g·cm ⁻³)	0.6986	0.6305	0.6477
比重(15.6℃)	0.7028	0.6401	0.6529
平均分子量	92.63	71.59	73.84
碳质量分数/%	84.70	84.66	84.65
S 含量/(μg·g ⁻¹)	52.08	—	—
氢质量分数/%	15.12	15.38	15.42
氢碳比/(mol·mol ⁻¹)	2.14	2.17	2.18
族组成(质量分数)/%			
nP	33.23	47.72	47.61
iP	34.48	42.46	39.22
N	26.14	6.88	10.74
O	0.51	0.72	0.44
A	5.53	2.28	1.99

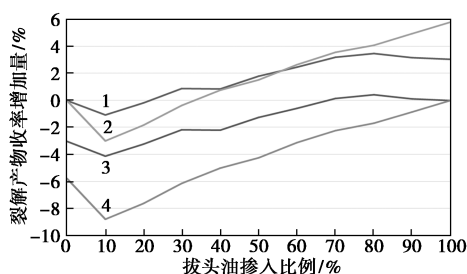
石脑油的硫含量为 52.08 μg/g,拔头油和油田轻烃未检测出硫。石脑油中正构烷烃质量分数为 33.23%、异构烷烃质量分数为 34.48%,链烷烃总质量分数为 66.71%,链烷烃含量较高,环烷烃质量分数为 26.14%。拔头油中正构烷烃质量分数为 47.72%,异构烷烃质量分数为 42.46%,链烷烃总质量分数为 90.18%,环烷烃质量分数为 6.88%,异构烷烃含量较高,环烷烃含量较低。油田轻烃中,正构烷烃质量分数为 47.61%、异构烷烃质量分数为 39.22%,链烷烃总质量分数为 86.83%,环烷烃质量分数为 10.74%。从分析数据看,拔头油和油田轻烃均为很好的乙烯裂解原料。

在 BSPA 乙烯原料裂解性能评价试验装置上,对石脑油、拔头油和油田轻烃分别进行单独裂解性能评价试验和裂解工艺优化研究,分别得到石脑油、拔头油和油田轻烃单独裂解优化试验结果,如表 3 所示。

表3 石脑油、拔头油和油田轻烃单独裂解优化试验结果

项目	石脑油	拔头油	油田轻烃	
裂解条件				
进口压力/MPa	0.10	0.10	0.10	0.10
水油比/(g·g ⁻¹)	0.55	0.50	0.50	0.50
裂解炉出口温度 COT/°C	890	900	900	890
停留时间/ms	106	103	103	105
裂解产物收率/%				
C ₂ H ₄	29.06	34.31	34.40	32.99
C ₃ H ₆	14.27	15.67	15.56	16.30
1,3-C ₄ H ₆	5.14	4.64	4.85	4.77
C ₅ & C ₅ +	24.75	13.73	13.24	13.79
双烯收率	43.33	49.98	49.96	49.29
三烯收率	48.47	54.62	54.81	54.06
裂解深度(C ₃ H ₆ /C ₂ H ₄)	0.491	0.457	0.452	0.494

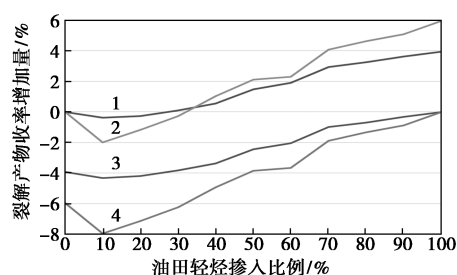
在得到的石脑油、拔头油和油田轻烃单独裂解优化的裂解工艺条件下,对拔头油和油田轻烃分别与石脑油按照不同掺混比例进行裂解试验,对不同掺混比例共裂解的乙烯收率和双烯收率分别与单独裂解的乙烯收率和双烯收率进行对比,乙烯收率和双烯收率的变化量随掺混比例的变化情况见图2和图3。



- 1—与石脑油单独裂解对比 C₂H₄ 收率变化量;
2—与石脑油单独裂解对比双烯收率变化量;
3—与拔头油单独裂解对比 C₂H₄ 收率变化量;
4—与拔头油单独裂解对比双烯收率变化量

图2 拔头油与石脑油在不同掺混比例下乙烯和双烯收率增加量变化情况

由图2可见,对拔头油与石脑油掺混共裂解效果与石脑油单独裂解效果比较,当拔头油掺入量在20%及以下时,乙烯收率和双烯收率均低于石脑油单独裂解的乙烯收率和双烯收率。当掺入量达30%时,虽然乙烯收率大于石脑油单独裂解的乙烯收率,但双烯收率仍然低于石脑油单独裂解的双烯收率。当拔头油掺入量达40%时,混合裂解的乙烯收率和双烯收率才均大于石脑油单独裂解的乙烯收率和双烯收率,且随拔头油掺入量的增加,与石脑油



- 1—与石脑油单独裂解对比 C₂H₄ 收率变化量;
2—与石脑油单独裂解对比双烯收率变化量;
3—与油田轻烃单独裂解对比 C₂H₄ 收率变化量;
4—与油田轻烃单独裂解对比双烯收率变化量

图3 油田轻烃与石脑油在不同掺混比例下乙烯和双烯收率增加量变化情况

单独裂解时的乙烯收率和双烯收率的增加量也随着提高,逐渐接近拔头油单独裂解的乙烯收率和双烯收率。

对拔头油与石脑油掺混共裂解效果与拔头油单独裂解效果比较,当拔头油掺入量低于70%时,乙烯收率和双烯收率均低于拔头油单独裂解的乙烯收率和双烯收率。拔头油掺入量达70%时,乙烯收率才比拔头油单独裂解的乙烯收率略高出0.41%,但双烯收率仍比拔头油单独裂解的双烯收率低1.7%。而且即使随着拔头油掺入量继续增加,乙烯收率和双烯收率的增幅也很有限。可见,拔头油与石脑油掺混共裂解,相对拔头油单独裂解,协同效应不大,拔头油单独裂解比与石脑油混合裂解效果更好。

综上所述,拔头油与石脑油掺混共裂解时,如拔头油掺入量低于30%,无论与石脑油单独裂解还是拔头油单独裂解比较,抑制效应均大于协同效应。如果拔头油的量不足,为满足工业裂解装置投油量的要求,必须与石脑油掺混裂解时,建议拔头油掺入量不低于40%,尽量≥70%,拔头油与石脑油掺混共裂解的协同效应才能得到更充分的发挥,有利于挖掘乙烯裂解原料优化的潜能。

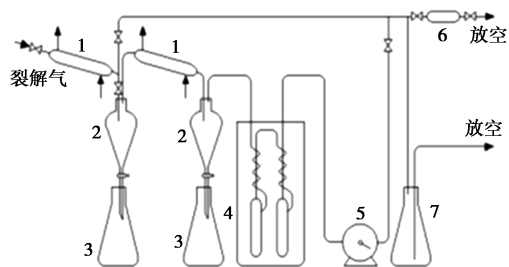
从图3可以看出,对油田轻烃与石脑油混合裂解与石脑油单独裂解进行对比,油田轻烃掺入量在30%及以下时,乙烯收率和双烯收率低于石脑油单独裂解的乙烯收率和双烯收率。当油田轻烃掺入量在40%以上时,乙烯收率和双烯收率高于石脑油单独裂解的乙烯收率和双烯收率,且油田轻烃掺入量越高,乙烯收率和双烯收率的增加量越高,并逐渐接近油田轻烃单独裂解的乙烯收率和双烯收率。对油田轻烃与石脑油混合裂解与油田轻烃单独裂解进行

对比,无论怎样的掺混比例,乙烯收率和双烯收率均低于油田轻烃单独裂解的乙烯收率和双烯收率。

综上所述,油田轻烃单独裂解比与石脑油混合裂解效果更好。但在实际生产中,如果油田轻烃的量不足,为满足工业裂解装置的进料量要求,必须与石脑油掺混共裂解时,油田轻烃的掺入量最好不要低于 40%,最起码要保证混合共裂解的效果要优于石脑油单独裂解的效果。总之,油田轻烃与石脑油不宜混合共裂解,如果油田轻烃和石脑油的来源充分,建议采用分储分裂的方式组织乙烯生产。

2 拔头油和油田轻烃与石脑油混合及分组裂解技术工业应用

在得到上述拔头油和油田轻烃与石脑油组合裂解技术优化研究结论的基础上,结合兰州石化公司乙烯裂解装置拔头油、油田轻烃和石脑油等乙烯裂解原料的实际供应情况,提出灵活可行的拔头油、油田轻烃和石脑油混合及分组裂解技术方案,用于指导工业乙烯裂解装置的原料优化利用,并工业裂解装置运行情况进行工业标定。标定装置及流程见图 4。从工业裂解炉引出的裂解产物进入标定装置,经 3 级冷凝将裂解液相(含油相和水)和裂解气相产物进行充分分离后,裂解气相产物用气相色谱仪进行全组分分析,对裂解液相进行油水分离分别称重后,将油相进行蒸馏,收集初馏点~200℃的汽油馏分称重并分析。



1—冷凝器;2—分液漏斗;3—液相收集瓶;4—冷阱;
5—湿式流量计;6—裂解气采样包;7—缓冲瓶

图 4 标定装置流程

对采用优化裂解技术方案的工业乙烯裂解装置的现场标定表明:①拔头油与石脑油混合共裂解能明显提高乙烯收率,相较石脑油单独裂解时乙烯收率提高 2%~3%。②拔头油的掺入量与乙烯收率的提高呈正相关,即拔头油的掺入量越大,拔头油-石脑油共裂解乙烯收率越高。拔头油的掺入比例从 25%提高到 35%左右时,乙烯收率可提高 2%以上。③拔头油-石脑油共裂解时,丙烯收率相对石脑油

单独裂解提高 3%左右。④采用研究得到的石脑油和油田轻烃的优化后的单独裂解工艺条件(石脑油:水油 0.55, COT 温度 890℃;油田轻烃:水油 0.5, COT 温度 890~900℃)对油田轻烃和石脑油采用了分储分裂的裂解方式,保证了油田轻烃和石脑油分别单独裂解的优势,避免了共裂解的抑制效应。

可见,通过拔头油和油田轻烃与石脑油混合共裂解及分组裂解技术方案的工业应用,可以使工业乙烯裂解装置的裂解目的产物的收率得到有效提升。

3 结论

通过对拔头油和油田轻烃与石脑油组合裂解技术优化研究及应用情况的考察,可以得到如下结论。

(1)拔头油与石脑油掺混共裂解时,建议拔头油掺入量不低于 40%,尽量 $\geq 70\%$,此时拔头油与石脑油掺混共裂解的协同效应才能得到更充分的发挥,有利于挖掘乙烯裂解原料优化的潜能。

(2)油田轻烃单独裂解比与石脑油混合裂解效果更好,油田轻烃与石脑油不宜混合共裂解,若油田轻烃和石脑油的来源充分,建议采用分储分裂的方式组织乙烯生产。如果油田轻烃来源不足,为满足工业裂解装置的进料量要求,必须与石脑油掺混共裂解时,油田轻烃的掺入量最好不要低于 40%,以保证混合共裂解效果优于石脑油单独裂解的效果。

(3)拔头油和油田轻烃与石脑油组合裂解技术优化研究结果的工业应用表明,在优化的掺混比例和裂解工艺条件下,拔头油与石脑油混合共裂解可明显提高乙烯收率和丙烯收率;采用优化的石脑油和油田轻烃单独裂解工艺条件,可以保证油田轻烃和石脑油分别单独裂解的优势,避免了共裂解的抑制效应。

(4)试验研究得到的拔头油和油田轻烃与石脑油组合裂解技术优化研究结果,能够为工业乙烯裂解装置提供可行有效的乙烯裂解原料和裂解工艺优化技术方案,有助于乙烯裂解装置整体运行效益的提升。

参考文献

- [1] 韩晓宏.炼化一体化乙烯裂解原料的多元化配置[J].石化技术与应用,2016,34(5):391-394.
- [2] 黄伟.浅析乙烯裂解原料的优化配置[J].石油化工技术与经济,2018,34(4):6-9.
- [3] 王峰.炼油产乙烯裂解原料的优化利用及经济分析[J].当代化工,2014,43(2):243-245,249. ■