

炼厂干气回收轻烃技术评述

王红光¹ 王立国^{2*}

1. 中国石化集团宁波工程公司(浙江省宁波市 315103)

2. 上海东化环境工程有限公司(上海市 200135)

摘要: 论述了炼厂干气回收轻烃的背景和意义,介绍了炼厂干气回收轻烃的常用方法:深冷分离法、变压吸附法、中冷油吸收法和 NORP 法。对这三种工艺路线比较,说明 NORP 工艺具有较强的比较优势,是较为理想的符合中国国情的炼厂干气回收轻烃工艺。

关键词: 炼厂干气 轻烃 深冷 变压吸附 中冷油吸收 轻烃回收

炼厂干气主要来源于原油的二次加工,其中以催化裂化(FCC)产生的干气量最大。多数炼油厂把干气作为燃料气使用或直接排掉(只有个别企业进行了乙烯回收),造成了极大的能源浪费和环境污染^[1-2]。随着催化裂化装置生产规模的不断扩大,从炼厂干气中回收乙烯和其它有用组分可获得的经济效益越来越显著,因此,开发成熟高效的炼厂干气回收轻烃的工艺技术,越来越引起业内的高度重视。

据统计,我国已建有催化裂化装置百余套,现有催化裂化装置年生产能力 100 Mt,每年生产的催化裂化干气约 4.14 Mt,其中含乙烯 730 kt、乙烷 720 kt、丙烯 110 kt、丁烯 40 kt、丙烷和丁烷等烷烃组分 110 kt、氢气 110 kt。若催化裂化干气回收轻烃技术在国内全面推广,每年可以节约用于生产乙烯的轻质油 4.15 Mt,可以新创造效益上百亿元。因此从炼厂干气中回收乙烯可适当弥补国内乙烯供应的巨大缺口,作为国内乙烯生产的有益补充^[3,4]。

1 干气回收轻烃的关键技术

1.1 轻烃提浓

催化裂化干气的组成与裂解气差别很大,裂解气中不含 N_2 ,而催化裂化干气含有 10%~20% 的 N_2 。还含有大量的 H_2 , CH_4 等轻组分,如不经预处理,不但压缩和深冷时能耗高,而且还有危险。因此从干气中回收乙烯和轻烃,一般需要轻烃浓缩。

1.2 轻烃净化

干气中含 CO_2 , H_2S , NH_3 , NO_x , O_2 以及砷等有害杂质。 CO_2 在低温下可形成干冰; O_2 与 NO_x 在低温下反应生成 N_2O_3 (所谓的蓝冰)和 N_2O_4 , 并与 NH_3 反应生成固体硝酸铵和亚硝酸铵^[5];在低于 $-115\text{ }^\circ\text{C}$ 的低温条件下, NO_2 可以与一定量的烯烃(特别是二烯烃或炔烃)反应而生成硝化树脂,且温度越低,硝化树脂越易生成。这些物质即使在深冷低温下,也是极不稳定的物质,受热或受力冲击,都有发生爆炸的危险。故干气送乙烯分离系统之前,必须将有害杂质去除^[6-7]。

2 国内外现状

国内外从炼厂干气中回收轻烃经常采用的方法有:深冷分离法、变压吸附法、中冷油吸收法以及最新出现的新型中冷油吸收法(NORP)。

2.1 深冷分离法

深冷分离法起初主要用于乙烯生产,20 世纪 80 年代末用于炼厂干气回收乙烯,并取得了一定的效果。美国石伟公司(S&W)开发的 ARS 技术既可用于乙烯裂解气分离回收乙烯,也可用于 FCC 干气中提纯乙烯。该技术主要采用膨胀机制冷来获取冷量,并在分凝分馏器中同时完成传质

收稿日期:2009-03-06。

作者简介:王红光,高级工程师,1985 年毕业于大连理工大学化工系基本有机化工专业,长期从事石油化工设计及管理工
作,现为该公司副总经理。

* 联系人,电话:021-50937867。

和传热,达到惰性气体与烯烃分离的目的^[8]。

20 世纪 90 年代,法国 Berrer 的壳牌(Shell)乙烯厂发生了停车检修时冷箱爆炸事故,事故原因是 NO_2 与一定量的烯烃(特别是二烯烃或炔烃)反应生成硝化树脂,硝化树脂是极不稳定的物质,受热或受力冲击而发生爆炸。

干气中含有微量的氮氧化物,法国 Berrer 壳牌乙烯厂的爆炸使人们意识到干气不经处理直接送入乙烯装置分离系统可能带来安全隐患,这促使世界上一些知名的工程公司竞相开发改进的干气回收乙烯工艺^[9]。

2.2 变压吸附法

变压吸附(PSA)工艺是利用吸附剂在一定温度下或一定温度范围内具有对不同气体组分吸附容量不同的特性,利用吸附剂来吸收浓缩干气中乙烯、乙烷等轻烃,实现轻烃的分离与净化。此法需要多个吸附器(塔)联合操作,通过吸附、脱附之间不断的切换来分离浓缩轻烃。UOP 公司于 1992 年提出用 PSA 法从炼厂干气中回收和浓缩乙烯等重组分,同时分离出 N_2 、 H_2 和 CH_4 等轻组分。据报道,所用的吸附剂有硅胶分子筛、活性氧化铝和活性炭,吸附压力 1.97 ~ 2.66 MPa,脱附压力小于 0.245 MPa。国内的四川天一科技公司也在开展变压吸附法回收轻烃工艺的研究,已取得了一定的成果^[10]。

一个典型的变压吸附装置,包括 10 ~ 16 台吸附器(塔),每个吸附器均经过吸收、置换、逆放、抽空、升压等步骤反复操作。该法存在设备投资高、操作复杂、能耗较高、占地面积大等问题。

同时,由于工艺技术限制,该法对乙烯的回收率不高、产品纯度较低,无法得到更高纯度尤其是

聚合级的乙烯。一个典型的变压吸附装置,乙烯回收率约 80%,产品气中 N_2 体积分数约 1% ~ 5%,如此高的氮气含量,会给后续进入的乙烯分离系统带来很大的负荷,因此一般乙烯厂均要求进入分离系统的轻烃中 N_2 含量要尽可能地低。由于此工艺所得产品纯度低,直接利用不可避免地仍会遇到杂质处理难的问题,因此单纯的变压吸附工艺仅适合于有后续乙烯分离系统的企业。

2.3 中冷油吸收法

中冷油吸收技术主要是利用吸收剂对干气中各组分的溶解度不同来分离气体混合物,一般利用吸收剂吸收 C_2 及其以上的重组分,分离出甲烷、氢和氮气等不凝气,再用精馏方法分离吸收剂中的各组分。此法最低操作温度 $-70 \sim -60\text{ }^\circ\text{C}$,一般操作温度为 $-40 \sim -20\text{ }^\circ\text{C}$,不需要 $-100\text{ }^\circ\text{C}$ 的深冷分离,故称为中冷油吸收法^[11]。中冷油吸收法具有不受气体组成影响,不需耐低温材料、投资省,进料不需全部进行深冷等优点,且工艺、冷冻系统简单,技术成熟。但是同时,该法也存在着乙烯回收率较低,产品纯度较低等缺点。典型的中冷油吸收技术乙烯回收率约为 85%,但不能得到聚合级乙烯。

为消除氮氧化物可能带来的安全隐患,ABB Lummus 公司也提出了改进的油吸收工艺。

2.4 新型中冷油吸收法——NORP

针对传统中冷油吸收法存在的不足,上海东化环境工程有限公司开发了新型中冷油吸收工艺——NORP (Novel Olefin Recovery Process)。为了降低传统油吸收法尾气中乙烯的含量,提高乙烯回收率,增设了膨胀机和冷箱,进一步回收尾气中乙烯,工艺流程示意图 1。

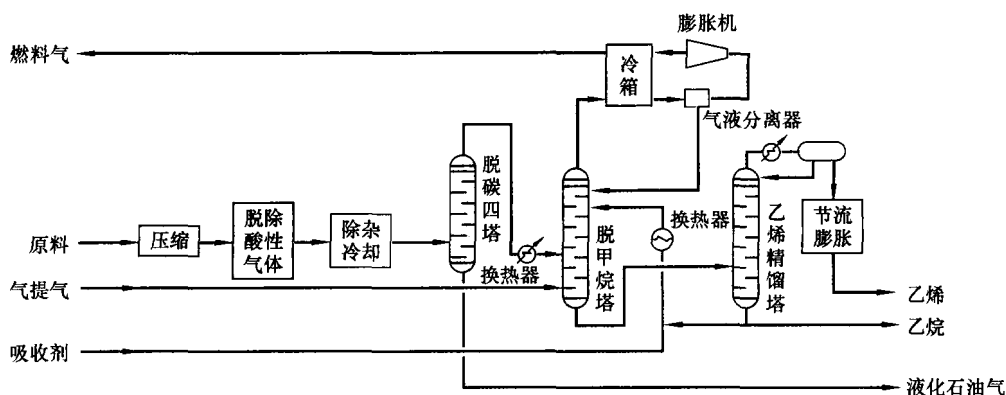


图 1 NORP 工艺流程

Fig. 1 Process flow of NORP

NORP 工艺乙烯回收率达到 90% ~ 98% ; 同等规模的装置, NORP 工艺比传统中冷油吸收工艺能耗降低了 10% ~ 15% 。

NORP 工艺具有以下优势^[12]: ① 流程简单, 在设备构成方面具有竞争性和有效性。② 烯烃回收率很高, 经济效益好。NORP 工艺可使乙烯的回收率达到 95% 以上, 回收轻烃中氮气体积分数低于 0.1% , 回收产品的品位高, 只给后续乙烯装置分离系统增加很小的负荷。③装置对进料适应性强。原料干气中乙烯体积分数大于 5% 即可采用 NORP 工艺, 而对于深冷分离法, 只有当原料气中乙烯体积分数大于 20% 时采用才具有经济效益。④催化剂除杂效果好, 产品质量得以保证。采用国外先进的脱氧加氢技术来脱除干气中的氮氧化物、二烯烃(或炔烃)等杂质, 处理后的浓缩干气中氮氧化物脱至体积分数 0.1 μL/L 以下, 可安全地送入乙烯装置分离系统。⑤技术成熟, 设备安全可靠。整个工艺流程完全规避了深冷区, 最低局部温度控制在 -90 ~ -70 ℃ , 远离 NO_x 与二

烯烃(或炔烃)生成硝化树脂的温度(-115 ℃)。

3 工艺技术比较与选择

深冷分离法、变压吸附法、中冷油吸收法及 NORP 法等几种工艺技术特点比较见表 1。

从表 1 可见, 深冷分离工艺可得到聚合级乙烯产品; 变压吸附法只能用来浓缩乙烯, 可用于炼油厂和乙烯装置联合来回收乙烯; NORP 既可以浓缩干气中的轻烃又可以制得聚合级乙烯, 可用于单独的炼油厂或炼化一体化联合装置回收乙烯。

从操作条件分析, 深冷分离法、变压吸附法和中冷油吸收法均要求在一定温度和压力下进行, 从而使之对设备材质要求各不相同。此外, 深冷分离法还要求复杂的制冷系统, 能耗高, 投资大; 变压吸附法流程复杂, 动、静设备多。

从表 1 可知, NORP 法投资收益率最高, 说明采用该工艺来提浓或提纯净化干气中的乙烯具有很好的经济性, 其它方法的经济效果相对较差^[13]。

表 1 炼厂干气轻烃回收方案技术指标比较
Table 1 Comparison of technical data of light olefin recovery processes

项 目	深冷分离	变压吸附	中冷油吸收	NORP
用途	乙烯提纯	乙烯提浓	提纯/提浓	提纯/提浓
压力/MPa	3.5	2.0	3.0	3.0
操作温度/℃	-108	25	-45	-45
干气中乙烯浓度要求, %	≥20	≥10	≥5	≥5
产品气纯度, %	聚合级	30 ~ 40	32 ~ 40/90 ~ 98	35 ~ 50/聚合级
回收率, %	90	80 ~ 85	80 ~ 90	90 ~ 98
设备材质要求	大部分为低温合金钢、不锈钢	一般碳钢, 局部用防腐合金钢	一般碳钢	一般碳钢, 少量设备低温合金钢
工艺特点	温度低, 动设备多, 有一定压力	动、静设备多, 工艺、控制复杂	中冷, 需少量合金钢, 对原料适应性强	增设膨胀机—冷箱, 乙烯回收率和纯度都有所提高
一次性投资	大	一般	一般	一般
能耗	高	较高	较高	一般

在上述干气回收轻烃的工艺方法中, 国外较成熟和常用的是深冷分离法和中冷油吸收法。深冷分离法更能体现规模效益, 只适合大型炼油厂聚集区干气回收乙烯项目。传统中冷油吸收法由于存在回收率较低和能耗较高的问题, 其应用一直受到限制。而 NORP 法既适合于干气乙烯提浓, 又可得到聚合级乙烯, 由于有完善的精制除杂系统, 工艺安全可靠, 且乙烯纯度可达到 99% 以上, 特别是精制除杂后所含 CO₂, H₂O, H₂S, RSH, ROS, NO_x, O₂ 以及砷等有害杂质含量符合聚合级

乙烯质量标准, 可用作聚乙烯单体或聚丙烯共聚单体, 后者对于单独炼油厂的聚丙烯装置而言, 意味着完全具备生产档次更高、附加值更高、应用范围更广的共聚聚丙烯产品的条件, 这将增强企业的竞争力, 给企业带来更多的经济效益。

4 结 论

随着炼油厂规模和 RFCC 装置规模越来越大, 从炼厂干气中回收有价值烃组分所带来的经济效益越来越显著, 尤其是炼化一体化企业和配

套有聚丙烯装置的独立炼油厂。国内外用于从炼厂干气中回收乙烯和其它有用组分的方法主要有四种:深冷分离法、变压吸附法、传统中冷油吸收法以及 NORP 法。

在石油资源日见枯竭的今天,炼厂干气回收轻烃的意义日趋明显。以 NORP 法为代表的新型油吸收工艺是炼厂干气回收轻烃工艺的发展方向,也是适合国内炼油厂现状的比较理想的炼厂干气回收轻烃工艺。

参考文献

- [1] 李建英. 催化干气中乙烯的回收技术进展[J]. 化工纵横, 2003,17(9):21-22.
- [2] 林泰明,谷育生,李吉春,等. 催化裂化干气的综合利用[J]. 石化技术与应用,2004,22(5):315-319.
- [3] 吴茂萍,孙利. 炼厂干气的分离回收和综合利用[J]. 现代化工,2001,21(5):20-23.
- [4] 王文英,张振亮. 炼厂干气的回收利用[J]. 化工技术经济, 2002,18(2):11-16.
- [5] Henstock W H. NO_x in the Cryogenic Hydrogen Recovery Section of an Olefins Production Unit[J]. Plant/Operations Progress, 1986,5(4):232-237.
- [6] 王连中,姜国生,王兰成. 炼厂干气回收烃类作为乙烯装置原料的可行性论证[J]. 化工设计,2004,14(2):43-45.
- [7] 杨春生. 杂质对炼厂干气回收利用的影响[J]. 中外能源, 2006,11(2):56-59.
- [8] 高敦仁. 炼厂干气中烯烃回收的最新方法——ARS 的初步评价[J]. 石油化工技术经济,1994,10(2):25-29.
- [9] Brahn M G. Olefin recovery from FCC offgas can pay off[J]. Oil & gas Journal, 1992, 90(16):94-98.
- [10] 孙可华. 燕山分公司催化裂化干气净化回收乙烯工业装置开车成功[J]. 国内外石油化工快报,2005,35(11):11.
- [11] 蔡升,钮根林,杨朝合. 我国催化干气的综合利用技术及其新的研究进展[J]. 石油与天然气化工,2001,30(3):124-129.
- [12] Isalski W H, Paclowska B. A Novel Process Recovers Olefins From Cracker Offgas[J]. Chemical Engineering, 1996, 103(11):133-135.
- [13] 吴晓云. 发挥炼油化工一体化优势从炼厂干气回收乙烯和轻烃[J]. 当代石油石化,2003,11(16):18-22.

(编辑 陈凤城)

Recovery of light olefins from refinery dry-gas

Wang Hongguang¹, Wang Ligu²

1. SINOPEC Ningbo Engineering Corporation (Ningbo 315103, Zhejiang, China)

2. Shanghai Donghua Environment Engineering Corporation (Shanghai 200135, China)

Abstract: The background and significance of recovering light olefins from refinery dry-gas are introduced. General processes are described such as cryogenic separation, PSA, low-temperature oil absorption and NORP (novel olefin recovery process). The comparison of these processes concludes that NORP has more advantages and is an ideal olefin recovery process.

Key Words: refinery dry-gas, light olefin, cryogenic, PSA, low-temperature oil adsorption, light olefin recovery

国内外动态

山东海科化工集团公司汽油选择性加氢装置投产

山东海科化工集团有限公司 300 kt/a 催化裂化汽油选择性加氢装置自 2009 年 9 月 27 日投料试车成功后,现已平稳运行,这表明海科化工已成为国内地方炼油企业首家拥有汽油选择性加氢项目的生产企业。

该项目总投资额 4 300 × 10⁴ RMB ¥, 选择了国内领

先、成熟的 OCT-M 专利技术和国内先进的新型 FGH 系列催化剂,产出的汽油质量全部达到国Ⅲ标准,汽油中的硫含量大大降低,使企业在同行业中保持了领先地位。

(钱伯章 供稿)