回收FCC干气中乙烯的工艺技术与吸附剂

许际清（大庆石化总厂研究院，163352）

摘要 概述了回收干气中乙烯的几种工艺技术和高效吸附剂。在我国现有FCC规模和分布的情况下，利用变压吸附法回收FCC干气中的乙烯是行之有效的工艺技术路线，且有较好的经济效益。

关键词 FCC干气，乙烯，吸附剂，变压吸附

Processes and adsorbents for recovery of ethylene from FCC dry gases

Xu Jiqing

(Research Institute of Daqing Petrochemical General Factory, 163352)

Abstract Several processes and highly effective adsorbents for the recovery of ethylene from FCC dry gases are described. To China's present FCC scale and distribution, it is effective to use the process of pressure swing adsorption, which has got better economic result.

Key words FCC dry gas, ethylene, adsorbent, pressure swing adsorption

目前国内炼厂加工装置催化裂化(FCC)的生产能力约为3500万t/a，特别是重油FCC的兴起和生产规模的不断扩大，其干气产量不断增加，已达140余万t/a，其中乙烯含量约为25万t/a。据大庆石化总厂测算，原70万t/aFCC干气中乙烯为8000 t/a。而100万t/a重油FCC投产，干气中的乙烯将会增加到1.5～1.6万t/a。目前该厂同全国兄弟厂家一样，都将FCC的干气作为燃料烧掉了，显然这是资源上的浪费。如能有效地回收利用，将会明显提高炼厂的经济效益。

FCC干气中乙烯的利用有两种方案，一是回收提纯后利用，二是直接与苯烷基化，再脱氢生成苯乙烯。本文着重评述第一种方案中的吸附工艺技术与吸附剂。

1 回收干气中乙烯的工艺技术

国外非常重视回收FCC干气中乙烯的技术开发工作，除深冷分离法，近10年来又研究成功双金属盐络合吸收法、溶剂抽提法、膨胀机法、吸附法等。

1.1 双金属盐络合分离法

该法是美国田纳科（Tenneco）公司开发的称为ESEP工艺过程。该过程采用一种双金属盐类，如四氯化亚铜（$CuAlCl_4$），将其溶于甲苯而形成的络合物作为吸收剂。这种吸收剂对氢和饱和烃类不起反应，对CO和不饱和烃具有反应性，但对乙烯有高度的选择性，在吸收乙烯的过程中，吸收剂的甲苯被乙烯取代，乙烯与络合吸收剂之间形成一个比较弱的键，所以加热后即可从络合吸收剂中解吸出来。乙烯回收率可达96%，纯度为99.5%。

该法的工艺条件：吸收温度－18～66℃、压力0.1～2.1MPa；解吸温度97～204℃，压力0.05～2.1MPa。对原料中水及S含量要求严格控制，$H_2O<1\times10^{-6}$，总$S<1\times10^{-6}$。因此该法原料气的预处理工程较复杂，性能良好的络合吸收剂的制备工艺技术也比较难，故该法的发展受到了限制。

1.2 膨胀机法

该项技术是由美国弗卢尔公司开发的。该法是利用高压气体，通过膨胀机接近等熵膨胀

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

同时输出外功，这时产生的温降比节流膨胀大得多，可使气体中露点较高的组分冷凝，从而达到进一步分离的目的。

朗道尔公司利用此技术已建立了年处理炼厂气 28 万 m^3（年回收乙烯 1.3 万 t）的工艺装置。该法操作条件：压力 6.8MPa，温度低于－56℃。

该工艺的关键技术是透平膨胀机制冷技术，目前该技术国内还是空白，难以解决。

1.3 中冷油吸收法[1]

中冷油法主要是利用吸收剂对 FCC 干气中各组分的溶解度不同进行分离的。首先用吸收法除去甲烷和氢，然后用精馏法把各组分逐一分离开来。

该法一般用 C_3、C_4、芳烃等油品作吸收剂，吸收剂可回收循环使用。

该法的操作温度最低为－70℃，一般为－20 至－40℃，乙烯纯度 90%左右，设备材质用碳钢即可。

1.4 深冷分离法

该法是提纯裂解乙烯的传统工艺，其技术成熟，是各乙烯厂常用的方法。

80 年代国外部分或全部以炼厂气为原料的乙烯生产能力约为 330 万 t/a，这类乙烯厂多数是对干气采用先分离后裂解，即分离-裂解相结合的工艺过程。炼厂气（一般有 85%来自 FCC）中所含的乙烯〔10%～20%（w)〕先经深冷提纯，将分离出来的乙烷和丙烷去裂解后再进分离系统提纯乙烯。

该法作为回收 FCC 干气中的乙烯，在处理物料量大、炼油厂集中的地方及大型 FCC 比较多的地区，建立 FCC 干气深冷分离乙烯装置，从节能和产品纯度看是值得的，如美国 Gutf 和 Mobil 两个公司，均有 550 万 t/a 的 FCC，因此以深冷法分离回收 FCC 干气中的乙烯收到了明显的经济效益。

深冷分离法的深冷温度为－134℃，能耗高，因此如果 FCC 的规模小，又比较分散，建立这样装置往往是不经济的，不宜采用这种方法。

1.5 吸附法

美国麦吉尔公司利用固定床吸附炼厂气中乙烯获得成功。

国内北京大学与南京炼油厂合作，利用吸附法与氯化亚铜-γ-Al_2O_3 吸附剂，回收 FCC 干气中乙烯的小试已通过鉴定[2]。

吸附工艺过程要实现连续化，至少需要两个或两个以上的吸附分离器轮换操作，每个循环周期分为 3 个过程[3]：

①吸附　在吸附过程中，FCC 干气按时间程序控制周期进入吸附床，对组成和流速均变的气体，时间程序控制非常可靠，如原料气组成和流速发生了变化，则在线分析器输出的讯号能使时间程序随之发生变化。

吸附压力为 0.2～0.3 MPa，温度为 10～40℃[4]。

②解吸　通过吸附器的压力变换或温度变换，脱出被吸附的乙烯。一般在 0.1MPa，90～100℃可以解吸乙烯。也可在室温、减压（533Pa，即 4.0mmHg）下解吸[4]，或常压、120℃下用变温来解吸，但变温解吸率低，一般不用。

③升压　解吸后要将系统压力升高到进料压力，升压的介质可以是 FCC 干气，最好是吸附能力极差的物质。

吸附法与上述几种方法比较具有以下优点：

①工艺过程简单，投资少，见表 1。

②自动化程度高，工艺过程实现程序化，操作条件缓和，不需低温高压，节省人力、动力，耗能低，无腐蚀问题，吸附器材质用碳钢即可。

③装置规模小，适合国情。我国 FCC 生产能力都比较低，一般为 100～200 万 t/a，所以其干气产量也相对的少些，如大庆石化总厂两套 FCC 约产干气 8.5 万 t/a，同时国内 FCC 比较分散，不易集中回收干气中的乙烯，因此我国 FCC 干气中乙烯的回收装置规模不能大。而应用变压吸附法回收 FCC 干气中乙烯是恰到好处。

④设备立足国内。变压吸附法回收干气中乙烯，虽然工业化装置国内还是空白，电子计算机程序控制还没得到应用，但国内已具备这

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

方面的技术能力，只要该法的关键技术即高效选择性吸附剂开发成功，工业化吸附分离装置不难建成。

⑤分离效果明显。利用变压吸附法可以从FCC干气（CH_4、CO、CO_2、H_2、N_2、O_2、C_2H_4、C_3H_6、C_2H_6、C_3H_8）中选择性的吸附乙烯，收率达85%，纯度90%以上。进一步提纯，可生产聚合级乙烯。

表1 不同工艺方法的经济比较

工艺方法	规模（万t/a）	投资（百万美元）
膨胀机法	4.5	55
双金属盐络合法	4.5	50
深冷法	11.3	110
吸附法	1.5	1.5

注：原料为FCC干气。

2 吸附剂及选择

吸附剂是吸附法回收干气中乙烯的关键技术，因此各国都很重视吸附剂的研究开发工作，使吸附剂的种类多样化。下边介绍3种吸附剂及其选择原则。

2.1 吸附剂

2.1.1 铜-沸石系吸附剂[5]

将Y型沸石浸于硝酸铜溶液中，进行阳离子交换，将铜离子交换率为75%的吸附剂在25℃、乙烯分压为33.33 kPa（250mmHg）的条件下吸附乙烯，每克吸附剂可吸附乙烯70cm^3，然后减压解吸被吸附的乙烯为50cm^3。由于乙烯与该吸附剂结合的比较强，还有20cm^3的乙烯未解吸下来，解吸率为70%。需要调整解吸条件，进一步减压或提高解吸温度均可。

2.1.2 铜-氧化铝系吸附剂

将氯化亚铜微粉末和γ-Al_2O_3粉末在氮气的存在下，于380℃加热2h，得到氯化亚铜高度分散在γ-Al_2O_3的固体吸附剂[5]。用该吸附剂回收FCC干气中乙烯，比纯氯化亚铜吸附乙烯的能力提高千倍以上，分散后的氯化亚铜吸附乙烯的分子比可高达0.19乙烯分子/Cu^+离子。乙烯收率大于90%，纯度大于70%，如果在脱附前用产品吹扫床层，增加循环比为40%时，可以得到乙烯纯度为99%的产品。

但该吸附剂的选择性稍差，还要有与CO分离的辅助设施，同时工业化装置不可能将循环比增至为40%，否则将会影响处理量。

2.1.3 卤化银卤化铝树脂系吸附剂[4,6]

该吸附剂制备是将80%的苯乙烯与20%的二乙烯基苯共聚合体（20～50目）与卤化银、卤化铝一起加入溶剂（可作溶剂的有CS_2、CH_2Cl_2、$CHCl_3$、CCl_4、$C_2H_4Cl_2$、苯、甲苯、二甲苯等）中，同时加热，温度控制在20～60℃，不断搅拌1～3h，然后减压（1.3Pa～1.3kPa，即10^{-2}～10mmHg）并在10～180℃下，将溶剂蒸馏出去，即可得到固体吸附剂。

用该吸附剂回收FCC干气中乙烯，收率可达85%左右，纯度为90%以上，也可产聚合级乙烯。吸附剂选择性高。同时该吸附剂对水稳定性好，即使干气中含水量为6‰，吸附剂反复连续吸附、解吸5次，其吸附乙烯的能力仍不下降，没有影响吸附活性[6]，这是目前国内所研制的吸附剂无法比拟的。这种吸附剂国内还是空白，国外才刚刚开始小试。

2.2 吸附剂的选择

影响吸附分离效果的因素较多，如吸附剂、循环时间、吸附压力、解吸压力、操作温度等。其中吸附剂的影响最大，是关键因素，因此要求吸附剂具有下列3种性能：

①选择性 选择性是吸附剂能否用于吸附分离过程的主要因素之一，选择性一般可分为吸附平衡选择性和吸附速度选择性。

②吸附容量 吸附容量是吸附剂是否有经济价值的重要因素，而决定吸附容量的关键是吸附剂比表面的大小，比表面大，吸附容量也大，吸附容量越大，则对于相同处理量的设备可以缩小，因而提高经济效益。

③稳定性 稳定性也是选择吸附剂时要考察的重要因素，稳定性与吸附剂本身结构等有关，如果稳定性差，则该吸附剂没有工业化价值。

（下转第26页）

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

脂溶液的透明性保持越久。树脂溶液中亲水性的小分子量产物随水分除尽与否，对树脂性能影响很大。脱水过程操作的好坏也影响到成品的色泽。

笔者采用的生产操作过程如下：

先仔细检查减压脱水系统的密封性合格后，开启真空泵至系统真空度≥8.66×10⁴Pa且稳定后，开汽升温。釜内温度高于40℃时已有水分蒸出。仔细地从视镜观察水分的蒸出情况。当观察到体系温度接近80℃、自视镜落下的水珠越来越少、10min内无水珠出现时可认为已到达脱水终点，再继续抽真空10min，待釜内物料温度降至30℃以下时，出料、包装。

采用本工艺制备的产品质量指标见表1。

由表1可看出，以Na_2CO_3为主催化剂生产的SC-1型铸造用酚醛树脂粘结剂，产品酚醛含量低、粘度小，各质量指标及应用性能均能满足铸造行业的需求。其产品质量优于目前所用的同类产品，价格较低（每吨产品成本约7000元）。

（1993年12月收稿）

（上接第20页）

3 经济效益分析

利用变压吸附法回收FCC干气中乙烯，可以得到90%以上的产品，进一步提纯也可产聚合级乙烯。

大庆石化总厂两套FCC干气中乙烯约为1.6万t/a，回收率以85%计，可产纯度为90%的乙烯1.36万t/a。进而可以生产乙苯5万t/a。由于乙烯是从作为燃料的干气中回收的，所以其价格可按燃料价格计算，即560元/t；而乙烯由乙烯厂（轻油裂解乙烯）提供，则价格约2500元/t，仅是乙烯原料每年就可以节约（2500－560）×1.36＝2638（万元）。

5万t/a的乙苯，脱氢可产苯乙烯5万t/a，苯乙烯价格按6000元/t计，产值可为3亿元，利税估计为2亿元。可见以变压吸附法回收FCC干气中乙烯为原料，生产乙苯，再脱氢生产苯乙烯是很有经济性的。

参考文献

1 高敦仁．石油化工，1991，(1)：482～484.

2 施伯超．石油化工，1992，(2)：138

3 日本特许公报，平2－56933

4 日本特许公报，昭63－51057

5 平井英史等．PETROTECH ペトロテツリ，Jan 1986，9(1)：34

6 日本特许公报，昭63－51058；昭63－51059

（1993年11月收稿）

欢迎订阅《化工决策信息》

《化工决策信息》是化工部办公厅部长公室主办的信息刊物。其主要内容有：化工部最新的批文要目；化工系统的情况介绍；化工部司局动态；化工政策法规；化工建设项目；化工投资情况；铧工市场动态及相关部委信息。本刊内容广泛，信息准确，传递迅速，简洁明了。这些信息对帮助企业在社会主义市场经济的大潮中，及时掌握国家的有关政策和化工部的重大决策，把握全局，做出正确的决策提供重要依据。

《化工决策信息》每期约1万字，定价5.00元，全年36期，定价180.00元。

联系单位：中国化工信息中心　　邮政编码：100029

地　　址：中国和平街北口樱花东街5号　　联 系 人：孙　宁

电　　话：4219613　4223336－213

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net