

Методы очистки и выделения этилена из сухих газов каталитического крекинга

А.С. Чурилин

аспирант¹
churilin_andrei@mail.ru

Н.И. Зеленцова

к.т.н., зам. директора²
vniios-nauka@edunet.ru

¹МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
²ООО «ВНИИОС-наука», Москва, Россия

Показана экономическая целесообразность строительства установки по выделению этилена из сухих газов каталитического крекинга с целью повышения рентабельности нефтехимического производства. Обобщены имеющиеся в литературе данные по способам очистки сухих газов от примесей. Описаны технологии выделения этилена, из которых выбрана наиболее эффективная с точки зрения капитальных затрат.

Материалы и методы

Сведения по влиянию примесей в сухом газе каталитического крекинга на технологический процесс, способам их удаления и последующему выделению этилена.

Ключевые слова

сухой газ, каталитический крекинг, выделение этилена, удаление примесей, абсорбция, низкотемпературное разделение

Введение

Текущее положение нефтехимической отрасли характеризуется недостатком сырья, что делает более сложным получение прибыли. Эта ситуация вынуждает компании тщательно исследовать все возможности для повышения рентабельности производства. Одной из таких возможностей является выделение ценных компонентов, в особенности олефинов, из отходящих газов нефтепереработки (refinery off-gases). Эти газы являются побочными продуктами установок каталитического крекинга нефти в псевдооживленном слое (fluid catalytic cracking, FCC), замедленного коксования и других, которые используются в лучшем случае как топливо в сети предприятия, но при его избытке сжигаются на факеле.

На типовой отечественной установке каталитического крекинга Г-43-107 с мощностью по сырью (вакуумному дистилляту сырой нефти) 2 млн. т/год, помимо основных продуктов, дополнительно вырабатывается 7,5 т/час сухого газа и 12,5 т/час пропан-пропиленовой фракции (ППФ) [1]. Вовлечение ППФ каткрекинга в переработку на действующих этиленовых производствах успешно применяется на многих нефтехимических комплексах в России (ОАО «Ангарский завод полимеров», ООО «Томскнефтехим», ЗАО «Сибур-Химпром»), однако сухой газ в настоящее время как сырье не используется.

Этилен, которого в сухом газе от 10 до 20% об. (см. табл. 1), может быть выделен и эффективно использован в качестве сырья для получения полиэтилена, этилбензола, как сомономер в производстве полипропилена и т.д.

При наличии этиленового производства рядом с нефтеперерабатывающим заводом сухой газ очищают от примесей и компонентов топливного газа и подают на всас пирогазового компрессора. Такой сценарий является предпочтительным при наличии запаса производительности отдельных узлов действующей установки получения этилена (пирогазовый и холодильные компрессора, колонны деметанизации, деэтанализации и разделения этан-этиленовой фракции).

Если нет возможности направить сухой газ на действующее производство этилена,

следует рассмотреть целесообразность строительства отдельной установки для очистки и разделения сухого газа с использованием различных технологий.

Примеси в сухом газе и способы их удаления

Процесс выделения этилена из сухого газа тесно связан с очисткой от примесей, входящих в его состав. Качественный и количественный состав примесей зависит от источников сырья каткрекинга, но в любом случае все ядовитые компоненты следует удалить до поступления на стадию переработки олефинов, а некоторые из них, такие как углекислый газ, аммиак, вода — до фракционирования газа.

В таблице 2 представлены основные примеси, методы их определения, а также сведения о количестве в сухом газе [2,3].

Рассмотрим более подробно эти примеси, их негативное влияние на технологический процесс и способы удаления.

Оксиды азота, которые обозначаются общей формулой NO_x, образуются в ходе регенерации катализатора на установке каталитического крекинга. Для осуществления пневмотранспорта катализатора, а также поддержания горения в регенератор подается воздух, содержащий азот. Образовавшиеся в ходе горения оксиды азота уносятся вместе с регенерированным катализатором обратно в реактор, откуда с газовым потоком поступают на фракционирование. При дальнейшей переработке сухих газов с использованием низкотемпературного разделения оксиды азота накапливаются в теплообменниках и образуют различные опасные соединения.

Нитросмолы, обозначенные на рис. 1 общей формулой NO_x-C_nH_m, образуются при взаимодействии оксида азота (III) N₂O₃ и ацетиленистых или диеновых углеводородов, таких как ацетилен, бутадиен, изопрен и т.д.

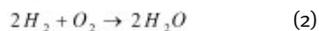
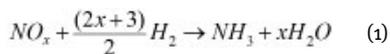
В ходе эксплуатации смолы накапливаются в самых холодных участках низкотемпературного блока, как правило, в пластинчатых теплообменниках, а при останове производства и повышении температуры в этих аппаратах выше 0°C способны разлагаться с выделением большого количества энергии.

Другим взрывоопасным соединением является нитрит аммония NH₄NO₂, образование которого возможно при наличии аммиака в составе газов. Это происходит крайне редко, так как аммиак легко удаляется в узлах водной, аминовой или щелочной очистки. Нитрит аммония обладает большей стабильностью по сравнению с нитросмолами, разлагается со взрывом при температурах выше 60°C.

Удаление оксидов азота, кислорода и ацетиленистых соединений осуществляют путем гидрированием на NiO катализаторе, например, Olemax 100-series (Sud-Chemie) и NiO-MoO катализаторе PuriStar R8-21 (BASF):

Компонент	Содержание, % об.
H ₂	6-30
N ₂	2-10
CH ₄	20-30
C ₂ H ₄	10-20
C ₂ H ₆	10-25
C ₃	1-7
C ₄ +	Менее 1
H ₂ O	По насыщению

Таб. 1 — Ориентировочный состав сухого газа установки каталитического крекинга [2]



Для катализатора Olemax 100-series требуется тщательная очистка сухого газа от примесей сероводорода до содержания менее 1 ppm об., в противном случае происходит быстрое отравление и дезактивация. Условия эксплуатации: температура 190÷232°C, парциальное давление водорода — $10^5 \div 2 \cdot 10^5$ Па. При этом межрегенерационный пробег составляет 6÷24 месяцев, а общий срок службы — до 5 лет. Концентрации примесей на выходе: O_2 , NO_x — менее 0,01 ppm об. и C_2H_2 — менее 0,5 ppm об. [4].

Для газов с высоким содержанием монооксида углерода рекомендуется применение катализатора PuriStar R3-81 (BASF) с активным комплексом на основе CuO в количестве 10–50% масс., нанесенным на оксид алюминия, кремния или другие пористые материалы [5]. Перед началом эксплуатации производят восстановление оксида с одновременным сульфидированием с получением сульфида меди (I) Cu_2S . Условия эксплуатации: температура 150÷275°C, давление — $5 \cdot 10^5 \div 3,5 \cdot 10^6$ Па, объемная скорость 1000÷2000 час⁻¹. При этом NO_x и O_2 конвертируются на 99,7%, а C_2H_2 — на 99%. Прирост этана на счет гидрирования этилена составляет 0,17%.

Аммиак (NH_3), как было сказано выше, в присутствии N_2O_3 участвует в образовании нитрита аммония.

За счет высокой растворимости просто и эффективно удаляется водной промывкой. Для этого может применяться отдельный скруббер либо зона водной промывки в

скрубберах аминовой или щелочной очистки. Для удаления незначительных количеств аммиака (1–3 ppm) применяют адсорбенты на основе активированной окиси алюминия с промоторами, например, Selexsorb COS (BASF).

Кислород (O_2) попадает в сухой газ тем же путем, что и оксиды азота, и опасен по нескольким причинам:

- С углеводородами в определенном диапазоне концентраций образует взрывоопасные смеси;
- Участвует в цепочке образования нитросмол и нитритов, окисляя NO до NO_2 ;
- Даже наличие 1 ppm кислорода способно резко снизить активность катализатора полимеризации этилена;
- В присутствии воды приводит к коррозии стального оборудования.

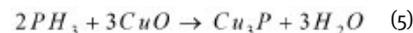
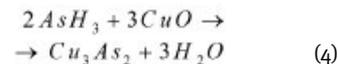
Удаляют кислород на упомянутых выше NiO, NiO-MoO катализаторах гидрирования по реакции (2). Если очищаемый газ не содержит ацетилен, возможно применение CuO катализаторов (в противном случае могут образовываться взрывоопасные ацетилениды меди).

Ацетилен (C_2H_2) является каталитическим ядом. Удаление ацетилена осуществляется путем селективного гидрирования на NiO, NiO-MoO или CuO катализаторах (реакция 3). При использовании катализаторов на основе CuO нет риска образования взрывоопасных карбониллов, а также этот тип катализатора более устойчив к наличию сероводорода и других примесей. С другой стороны, наличие восстановленной меди может привести к образованию ацетиленидов, которые также взрывоопасны.

Мышьак и фосфор, присутствующие в сухом газе в виде арсина (AsH_3) и фосфина

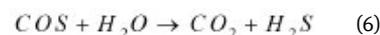
(PH_3), являются сильными ядами для катализатора полимеризации даже в количествах порядка 1 ppm.

Для удаления арсина и фосфина используют нерегенерируемые хемосорбенты PuriStar R3-12 (BASF) или Actisorb 301 (Sud-Chemie), с 40–50% мас. CuO и 30–40% мас. ZnO, нанесенными на активную окись алюминия [4, 6]. Химизм процесса описывается реакциями:



Сероокись углерода (COS) также является каталитическим ядом. Очистка осуществляется следующими способами:

1. По реакции гидролиза с использованием активированной окиси алюминия в качестве катализатора:



Очищаемый газ (газ или жидкость) не должен содержать свободную воду, а только количество, соответствующее состоянию насыщения. Реакция обычно протекает при температуре 40–120°C и давлении $10^6 \div 3 \cdot 10^6$ Па.

2. Хемосорбцией на нерегенерируемых адсорбентах с активными комплексами на основе CuO или ZnO, например, PuriStar R3-12 или Actisorb 301:



3. Путем поглощения регенерируемыми адсорбентами, например, Selexsorb COS (BASF). Узел состоит из двух аппаратов, причем один постоянно находится в работе, а второй — в режиме регенерации горячей метановой фракцией, либо в резерве.

Соединения **ртути**, обнаруженные в составе сухого газа, представляют собой элементарную ртуть (Hg). Неблагоприятное влияние этого яда обусловлено ртутной коррозией на поверхности оборудования, изготовленного из алюминия, в основном это дорогостоящие пластинчатые и витые теплообменники. Кроме того, ртуть является каталитическим ядом при селективном гидрировании ацетилена.

Одним из способов удаления ртути является двухстадийная адсорбция. Газообразный поток проходит вначале слой катализатора, в результате чего газообразная ртуть переходит в сульфид ртути. На втором слое, заполненном активированным углем или цеолитом, происходит поглощение сульфида ртути. Динамическая емкость активированного угля по ртути составляет 15–20% мас. [3].

Монооксид углерода (CO) является ингибитором катализатора полимеризации, а также способен образовывать с металлами, входящими в состав катализаторов, при высоком давлении термически неустойчивые взрывоопасные карбонилы, например, $Ni(CO)_4$.

Для удаления CO применяют нерегенерируемые хемосорбенты, например, Polymax 301 (Sud-Chemie), превращающий монооксид углерода в диоксид:

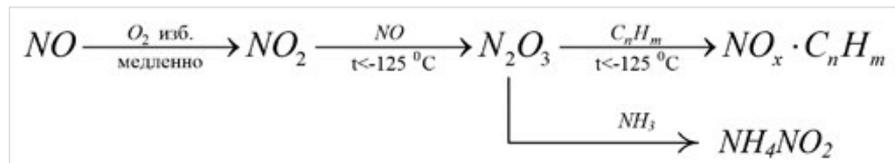
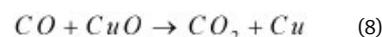


Рис. 1 — Схема образования нитросмол и нитрита аммония

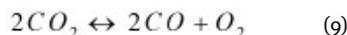
Компонент	Метод определения	Единица измерения	Содержание
C_2H_2	Хроматография	ppm об.	10-300
Диеновые		ppm об.	10-100
O_2		ppm об.	500-2000
NO_x	Масс-спектрометрия	ppm об.	0,1
NH_3	Фотометрия	ppm об.	5-20
H_2S	Хроматография	ppm об.	20-200
Сульфиды, дисульфиды		ppm об.	15-100
R-SH		ppm об.	7
COS	Хроматография	ppm об.	15-100
AsH_3	Спектрометрия	ppm об.	1
PH_3	Спектрометрия	ppm об.	0,1
CO_2	Хроматография	ppm об.	следы
CO	Хроматография	% об.	< 1
Hg	Атомно-абсорбционная спектрометрия	ppm об.	10
H_2O	Прибор Шоу	% об.	По насыщению

Таб. 2 — Методы определения и количество примесей в сухом газе

Сероводород (H_2S), сульфиды, дисульфиды. Меркаптаны. CO_2

Сернистые соединения являются ингибиторами катализатора полимеризации этилена, а также катализаторов, используемых для удаления примесей кислорода, оксидов азота, арсина и фосфина непосредственно в сухом газе.

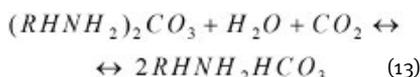
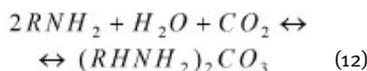
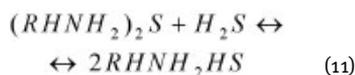
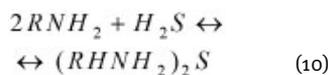
Диоксид углерода (CO_2) не является ядом или вредной примесью, но по своим физико-химическим свойствам накапливается в продуктовом потоке (этилене) и при дальнейшей полимеризации может диспропорционировать с образованием монооксида углерода, дезактивирующего катализатор:



Кроме того, при отрицательных температурах диоксид углерода переходит в твердое состояние, так называемый «сухой лед», забивающий проходное сечение трубопроводов и оборудования.

Для комплексного удаления указанных примесей в больших количествах (от 2 до 20000 ppm) применяют:

1. Водные растворы моно-, ди- и триэтаноламинов, взаимодействующие с газами по реакциям:



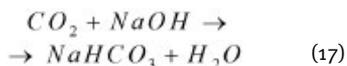
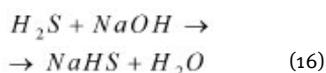
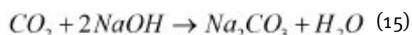
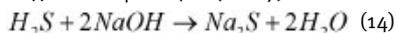
Поглощение газов происходит в абсорбере при давлении $3,2 \cdot 10^6$ Па и температуре $40^\circ C$, при этом реакции (10–13) идут в прямом направлении. Очищенный газ отводится с верха аппарата. Загрязненный абсорбент направляется в десорбер, где при давлении $2,8 \cdot 10^6$ Па и температуре $110^\circ C$ реакции (10–13) протекают с выделением сероводорода и углекислого газа. В дальнейшем кислые газы могут подаваться на установку получения серы.

Равновесие по реакции поглощения

сероводорода при $40^\circ C$ практически полностью смещено вправо, поэтому содержание сероводорода в очищенном газе равно $0-0,5$ ppm. Остаточное содержание диоксида углерода порядка 50 ppm.

2. Более распространенным способом является щелочная очистка с применением водного раствора гидроксида натрия. Типичные условия для проведения процесса щелочной очистки — давление $1,5 \cdot 10^6$ Па и температура $45^\circ C$. Эксплуатация при давлении более $2 \cdot 10^6$ Па не рекомендуется из-за увеличения полимеризации диеновых углеводородов.

При контакте газа с избытком раствора щелочи протекают реакции (14–15), а при ее недостатке реакции (16–17):



Содержание сероводорода в очищенном газе, также как и для этаноламиновой очистки, равно $0-0,5$ ppm. Количество диоксида углерода на выходе из колонны в зависимости от входного ее содержания и степени обработки щелочи может быть $2-5$ ppm.

Если очищаемый газ содержит только примеси сероводорода, возможно применение обоих методов. Выбор должен быть сделан на основе технико-экономического расчета с учетом капитальных и эксплуатационных затрат, а также возможных сложностей с утилизацией сернисто-щелочных стоков (для щелочной очистки) или кислых газов (для этаноламиновой очистки) [7].

При необходимости удаления H_2S и CO_2 этаноламиновая очистка должна быть дополнена для доведения остаточного содержания диоксида углерода до нормы либо щелочной очисткой, либо адсорбционной очисткой с применением цеолитов.

Очистка товарных продуктов

Описанные выше способы удаления тех или иных примесей проводятся в общем потоке сухого газа перед его фракционированием.

При необходимости удаления незначительных количеств примесей, а также для контроля от проскока ядов в товарный этилен осуществляют так называемую «полировочную» очистку.

На катализаторах Puristar R3-16 (BASF) путем гидрирования удаляются примеси CO , O_2 , H_2 , C_2H_2 . Основные компоненты — CuO и ZnO , нанесенные на окись алюминия. Эксплуатируется катализатор при температурах $85-100^\circ C$ и давлениях от атмосферного до $6 \cdot 10^6$ Па [8]. Особенностью катализатора является то, что хемосорбция CO , H_2 протекает на окисленных оксидных центрах, а O_2 и C_2H_2 — на восстановленных центрах (Cu и Zn).

Для удаления AsH_3 , PH_3 , COS , H_2S применяют нерегенерируемые адсорбенты, например, Puristar R3-12 или Actisorb 301, о которых говорилось выше.

Варианты схем очистки и подготовки сухого газа к разделению

Схемы подготовки сухого газа к разделению, предлагаемые лицензиарами, похожи и состоят из узлов аминовой и щелочной очистки, осушки, каталитического гидрирования, хемосорбции. Принципиальное различие заключается в очередности прохождения сухого газа через отдельные узлы очистки, а также наличием или отсутствием определенных узлов очистки в зависимости от исходного состава газа.

В [9] предлагаются два варианта схем в зависимости от используемого катализатора гидрирования. На рис. 2 показан вариант с несulfидированным, чувствительным к примесям сероводорода Ni-катализатором. В этом случае стадия гидрирования должна быть расположена после узла щелочной очистки.

Если применяется CuO -катализатор, реактор размещается в начале схемы (рис. 3).

Поиск экономичных вариантов очистки и разделения сухого газа

Наиболее распространенным способом выделения этилена из сухого газа является криогенное разделение при температурах до минус $104^\circ C$. В таком случае необходимо удаление всех упомянутых выше примесей (с учетом каталитических ядов полимеризации этилена), требующее дорогостоящих катализаторов и адсорбентов, а также



Рис. 2 — Схема очистки сухого газа. Вариант 1

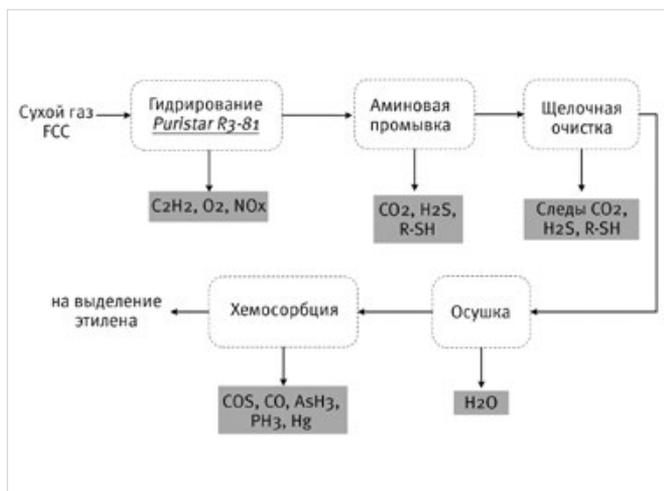


Рис. 3 — Схема очистки сухого газа. Вариант 2

сложного оборудования для безопасного ведения технологического процесса.

Срок окупаемости отдельной установки выделения олефинов из газообразных продуктов каталитического крекинга (сухой газ и пропан-пропиленовая фракция) с мощностью по сырью 30 т/час, а по сумме этилена и пропилена — 14 т/час, составляет около двух лет [9]. Установка состоит из следующих узлов: очистка, представленная на рис. 3, низкотемпературное охлаждение, колонны дегидратации, дегидратации и выделения товарных этилена и пропилена. Такие впечатляющие показатели обусловлены в основном большой мощностью установки. С учетом мощностей установок каталитического крекинга в России, с которых расход сухого газа не превысит 15 т/час, можно сделать вывод о как минимум двухкратном увеличении срока окупаемости такого производства.

Поэтому становится актуальным поиск более экономичных методов выделения этилена.

Короткоцикловая адсорбция

Одним из вариантов, позволяющих разделить сухой газ и при этом избежать трудностей с очисткой от примесей, является применение короткоцикловой адсорбции (КЦА). Принцип работы КЦА заключается в избирательном поглощении углеводородов на угольно-молекулярных ситах в зависимости от их парциального давления. Адсорбционное разделение сухого газа проводится при температурах 10–40°C и давлении $3 \cdot 10^6 \div 4 \cdot 10^6$ Па.

Преимущества КЦА перед низкотемпературным разделением:

1. NO_x , O_2 и CO удаляются вместе с топливным газом в узле КЦА, что позволяет избежать гидрирования этих примесей.
2. Несмотря на значительную стоимость КЦА, приведенные экономические затраты во многих случаях оказываются ниже по сравнению с криогенным методом разделения [2].

Помимо сложностей при эксплуатации и высокого износа отдельных механизмов узла (частая смена режимов «адсорбция-десорбция») недостатком является низкое давление выходящего газа, следовательно, помимо сырьевого, необходим дожимной компрессор для фракции C_2+ . Также отмечается более высокое, по сравнению с фракционированием, остаточное содержание водорода и метана в этиленсодержащем газе.

Адсорбционное разделение

Как известно, низкотемпературное разделение пирогаза в производстве этилена пришло на смену адсорбционной технологии из-за больших потерь целевого продукта с абгазами, а также значительной потребности в энергии для регенерации адсорбента. Тем не менее, по капитальным затратам адсорбционный метод экономичнее низкотемпературного разделения, и до сих пор применяется на нескольких предприятиях в России.

Низкие капитальные затраты создают предпосылки для использования адсорбции в качестве эффективного метода выделения этилена из сухого газа. Авторами настоящей статьи предлагается технология, основанная на извлечении этилена из сухого газа потоком внутреннего адсорбента, состоящего преимущественно из бутилена и бутана, с его последующим фракционированием и «полировочной» очисткой на хемосорбентах [10].

На рис. 4 представлена принципиальная схема выделения этилена таким способом.

Преимущества адсорбционного метода по сравнению с низкотемпературным разделением следующие:

1. Минимальная температура для данной технологии является минус 40°C, что позволяет применять для изготовления оборудования черные металлы, снижая капитальные затраты.
2. В адсорбционно-отпарной колонне с верхним потоком удаляются оксиды азота, кислород, монооксид углерода. Вероятность образования взрывоопасных соединений на их основе при таких температурах ничтожна мала.
3. Большинство примесей удаляется низкочастотными методами, такими как водная, щелочная промывка, фракционирование. Кроме того, сам узел «полировочной» очистки этилена находится на потоке товарного этилена, что максимально снижает расход катализатора.
4. В предлагаемой схеме не используется «холодный блок» т.е. сложная система обратных многопоточных теплообменников, характерная для криогенных процессов, работа которой может быть эффективна только при эксплуатации на проектном сырье. Как известно, состав отходящих

газов каткрекинга крайне непостоянен. При изменении состава сырья количество и качество обратных потоков в холодном блоке может не обеспечивать необходимого охлаждения прямого потока сухого газа, в случае криогенной технологии. В этом смысле адсорбционная схема более гибкая.

Приведен [11] расчет технико-экономического обоснования строительства такой установки с производительностью по этилену 1,87 т/час. Несмотря на незначительную мощность по сравнению с описанной выше установкой Linde, где применяется криогенная технология, из-за меньших капитальных и эксплуатационных затрат срок окупаемости составил 1,7 года, что свидетельствует о большей экономической привлекательности данного метода.

Итоги

1. Приведен перечень всех возможных примесей в сухом газе каталитического крекинга, а также выполнен обзор методов их удаления с использованием современных катализаторов и адсорбентов.
2. Представлены различные схемы очистки и выделения этилена из сухого газа с использованием низкотемпературного разделения, короткоцикловой адсорбции и абсорбции.
3. В результате сравнения методов выбрана адсорбционная технология как наиболее эффективная с точки зрения капитальных и эксплуатационных затрат.

Выводы

Применение адсорбционной технологии при разделении сухого газа позволяет выделить этилен с минимальными затратами на удаление примесей.

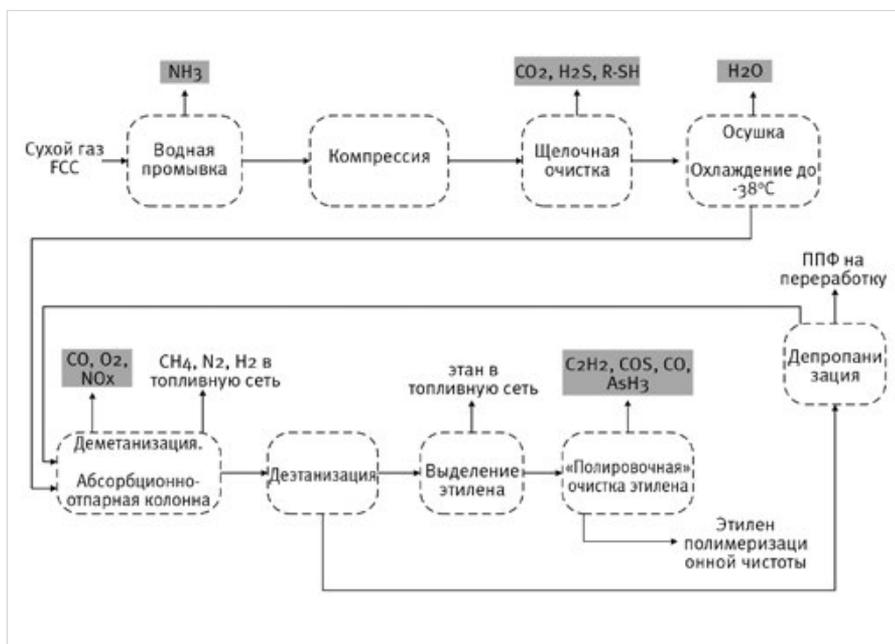


Рис. 4 — Схема очистки и разделения сухого газа адсорбционным методом

Список использованной литературы

1. Ласточкин Г.А., Радченко Е.Д., Рудин М.Г. Справочник нефтепереработчика. Л.: Химия, 1986. 648 с.
2. Stiglmayr U. Introduction to refinery off-gas upgrading. Conference "Olefin Academy". Munich, 2012, pp. 917–939.
3. Malik Z., Slack J. How to treat ROG and make them suitable. 2009. Available at: [http://lppusa.com/international/web/le/us/likeleuslbpp30.nsf/repositorybyalias/lpp_gpa_paper_2009/\\$file/2009_GPA_Paper_Treating.pdf](http://lppusa.com/international/web/le/us/likeleuslbpp30.nsf/repositorybyalias/lpp_gpa_paper_2009/$file/2009_GPA_Paper_Treating.pdf) (accessed 18 December 2012).
4. Spaenther W. Catalytic valorization of FCC light off gas to yield polymer grade olefins. Meedle East Chemical Week, Abu Dhabi, 2011.
5. Rudolf P., Bender M., Koch M. Method for the elimination of oxygen, nitrogen oxides, acetylenes, and/or dienes from hydrogen-rich olefin-containing gas mixtures. U.S. Patent – 2010/0000911 A1 – Jan. 7, 2010.
6. Technical bulletin. BASF Catalysts. R3-12. Arsine treater catalysts. Available at: <http://www.psbindustries.com/pdf/BASF%20R3-12%20Data%20Sheet.pdf> (accessed 18 December 2012).
7. Shreehan M. Recovery of olefin from refinery offgases. Digital refining, 1998, October. Available at: <http://www.digitalrefining.com/article/1000215#.UMYGqawZZyU> (accessed 18 December 2012).
8. Зайцев А. Адсорбенты БАСФ для тонкой очистки мономеров. 11-я конференция по работе производств этилена и бензола. Москва, 2012.
9. Hoffmann K., Kaufmann D. Recovery of valuable olefin products from refinery off-gas streams. Chemical news, 2012, pp. 14–19.
10. Чурилин А.С., Зеленцова Н.И., Иванов В.А., Артемов А.Е. Способ выделения этилена полимеризационной чистоты из газов каталитического крекинга. Заявка на патент № 2012148609 от 16.11.2012.
11. Чурилин А.С., Зеленцова Н.И., Иванов В.А., Артемов А.Е. Выделение этилена полимеризационной чистоты из сухих газов каталитического крекинга. 11-я конференция по работе производств этилена и бензола. Москва, 2012.

ENGLISH

OIL REFINING

Methods for treatment and ethylene recovery from fluidized catalytic cracking off-gases

UDC 665.662.5

Authors:

Andrei S. Churilin — Postgraduated student¹; churilin_andrei@mail.ru

Nina I. Zelentsova — Ph.D., deputy director²; vnios-nauka@edunet.ru

¹Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies (MSUFCT), Moscow, Russian Federation

²VNIIOS-nauka, Moscow, Russian Federation

Abstract

There is shown the economic feasibility of the construction for ethylene recovery plant from fcc off-gases to increase the profitability of petrochemical production. The literature data on methods for treatment fcc off-gases from contaminants are extended. The technologies for ethylene recovery are described from which the most effective one in terms of capital expenditure is selected.

Materials and methods

Data on the effect of contaminants in the

fcc off-gas for processes, methods for its treatment, and the subsequent ethylene recovery.

Results

1. A list of all the possible contaminants in fcc off-gases as well as a review of methods for their removal using advanced catalysts and adsorbents is shown.
2. Different schemes of ethylene purification and recovery from fcc off-gases by the low-temperature separation, adsorption and absorption are presented.
3. The absorption technology is

recommended by comparison as the most effective one in terms of capital and operating costs.

Conclusions

The use of absorption technology for fcc off-gases separation can provide ethylene with minimum costs for contaminants removal.

Keywords

off-gas, fluidized catalytic cracking, ethylene recovery, contaminants removal, absorption, low-temperature separation.

References

1. Lastochkin G.A., Radchenko E.D., Rudin M.G. *Spravochnik neftepererabotchika* [Manual for refiner]. Leningrad: *Khimiya*, 1986. 648p.
2. Stiglmayr U. Introduction to refinery off-gas upgrading. Conference «Olefin Academy». Munich, 2012, pp. 917–939.
3. Malik Z., Slack J. How to treat ROG and make them suitable. 2009. Available at: [http://lppusa.com/international/web/le/us/likeleuslbpp30.nsf/repositorybyalias/lpp_gpa_paper_2009/\\$file/2009_GPA_Paper_Treating.pdf](http://lppusa.com/international/web/le/us/likeleuslbpp30.nsf/repositorybyalias/lpp_gpa_paper_2009/$file/2009_GPA_Paper_Treating.pdf) (accessed 18 December 2012).
4. Spaenther W. Catalytic valorization of FCC light off gas to yield polymer grade olefins // Meedle East Chemical Week, Abu Dhabi, 2011.
5. Rudolf P., Bender M., Koch M. Method for the elimination of oxygen, nitrogen oxides, acetylenes, and/or dienes from hydrogen-rich olefin-containing gas mixtures. U.S. Patent – 2010/0000911 A1 – Jan. 7, 2010.
6. Technical bulletin. BASF Catalysts. R3-12. Arsine treater catalysts. Available at: <http://www.psbindustries.com/pdf/BASF%20R3-12%20Data%20Sheet.pdf> (accessed 18 December 2012).
7. Shreehan M. Recovery of olefin from refinery offgases. Digital refining, 1998, October. Available at: <http://www.digitalrefining.com/article/1000215#.UMYGqawZZyU> (accessed 18 December 2012).
8. Zaytsev A. *Adsorbenty BASF dlya tonkoy ochistki monomerov* [BASF adsorbents for monomers fine treatment] 11-th Conference on the work of ethylene and benzol. Moscow, 2012.
9. Hoffmann K., Kaufmann D. Recovery of valuable olefin products from refinery off-gas streams. Chemical news, 2012, pp. 14–19.
10. Churilin A.S., Zelentsova N.I., Ivanov V.A., Artemov A.E. *Sposob vydeleniya etilena polimerizatsionnoy chistoty iz gazov kataliticheskogo krekinga* [Method for ethylene polymerization grade recovery from fcc off-gases] Application for a patent № 2012148609, 16.11.2012.
11. Churilin A.S., Zelentsova N.I., Ivanov V.A., Artemov A.E. *Vydelenie etilena polimerizatsionnoy chistoty iz gazov kataliticheskogo krekinga* [Ethylene polymerization grade recovery from fcc off-gases] 11-th Conference on the work of ethylene and benzol. Moscow, 2012.