

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種將石油進料霧化用之裝置。更特別者，係使用一種霧化裝置將液體石油進料霧化，其中該裝置具有一小孔，該小孔係用以產生全盤平舖的細分散進料噴霧型式之後，才與在流體催化裂解區內的觸媒接觸。

【先前技術】

石油進料的流體化對於石油製程例如流化催化裂解（FCC）和煉焦有重要性。於FCC程序中，高分子量進料係與FCC單元的上升反應器部份中的流化觸媒粒子接觸。進料與觸媒之間的接觸係根據所欲產物的類型而控制。於進料的催化裂解中，反應器條件例如溫度和接觸時間都經控制以使合意產物最大化且使較不合意產物例如輕質氣體和焦碳的形成達到最少。

由於觸媒與進料在FCC反應器中的接觸通常係在數秒鐘的等級，因此主宰裂解程序效率的一個重要因素為觸媒。FCC程序所用觸媒係習知者且可為非晶態或晶型者。進入FCC反應器中的觸媒通常係使用蒸汽、裂解程序中所產生的烴氣體或彼等的某種組合予以流體化。觸媒與進料的反應產生大體積的氣態烴類及帶有焦碳沈積物的用廢觸媒。氣體／固體混合物係通到分離器，通常為旋風器，於該處將用廢觸媒與氣體分離。然後將氣體處理以回收所欲烴且將用廢觸媒送往再生。

(2)

因爲進料與觸媒之間的接觸時間短，所以進料狀況也是重要因素。進料注射的類型對於FCC反應器產生的產物板會有影響。有兩種途徑讓進料裂解成氣態烴，亦即催化裂解和熱裂解。FCC單元中熱裂解通常爲不宜者，因爲此類型裂解可能導致焦炭以外的輕質氣體例如甲烷之產生。爲了改進催化裂解程序之效率，通常宜於使未分散的液體進料與熱觸媒粒子接觸之時分散成細液滴以有利於熱裂解。

一種達成進料液滴的方法包括使用蒸汽形成液滴分散物。所得分散物爲水與烴的兩相系統，其係透過噴嘴噴入FCC上升反應器中，於該處接觸流化熱觸媒。在壓力下強迫流體通過噴嘴的小孔形成流體液滴分散物之程序稱爲霧化。霧化程度係爲噴嘴設計、小孔尺寸、流體密度、流體黏度、表面張力和跨過小孔的壓力降的函數。通常，使用有較小的小孔之噴嘴有利於減少液滴尺寸。對於形成FCC程序的進料之至少一部份的重質（黏稠）石油部份，增加霧化程度係特別有挑戰性者。

在FCC反應器中用於進料霧化之噴嘴，已有許多種設計。某些提出的噴嘴設計係利用迴旋葉，可放在噴嘴本身內或在供入噴嘴的導管內。另一提出的設計利用在供入噴嘴之導管中的文氏管（Venturi）。其他經提出的設計包括將烴和進料同心地通過噴嘴供入，用一烴進料分配器將烴通過座落於FCC反應器中央的同心噴嘴給入，將進料注射通過噴嘴內的複數個小孔並在噴嘴周圍使用護套，以及

(3)

控制蒸汽與烴彼此接觸時的角度。也有提出形成進料與蒸汽的兩相流體混合物者，將流體分成兩道分開的物流，通過一衝擊混合區，一剪切混合區以使分開的物流再混合，及通過一低壓霧化區。另一種經提出的設計為一種噴嘴，其中可將完全液體流，於有或無包括蒸汽之下，通過偏轉葉以在一單一完全流動離心式或螺旋式加速室內造成自由漩渦，該室終端有一尖細或方形邊緣小孔。此種小孔之直徑實質上小於液體供給管線以便將液體烴直接供入上升反應器中的觸媒流。最後，也有提及通常呈扇形的進料注射器用來產生霧化進料的實質平鋪噴霧型式。

對於改良進料注射噴嘴性能以改善FCC程序中的進料霧化程序仍然有其需要存在著。

【發明內容】

本發明係關於一種將FCC反應器之石油進料霧化並分散的裝置。於一具體實例中，本發明係關於一種將石油進料霧化之裝置，其包括：一導管，該導管包含至少一入口，至少一出口及一在導管內部連接該入口與出口的通道，該通道包含一小孔，其中該小孔具有大於1.0的整體縱橫比以及相對於同等面積的圓形小孔所具周長對橫截面積比為大於1.5之周長對橫截面積比。由通過該小孔的進料所產生的噴霧型式為呈實質平鋪及扇形者。

於本發明一相關具體實例中，該小孔係呈橢圓形或長方形者且該橢圓形或長方形包括從該橢圓形或長方形向內

(4)

突出之至少一元件。於一較佳具體實例中，該向內突出之元件包括至少一有尖頂的，正方形邊緣或圓形之元件。

於另一具體實例中，本發明包括一種將石油進料注射到流體催化裂解反應器的反應區內之方法，其包括：透過用於將該進料霧化的進料注射器將該進料注射到該反應區內，該注射器包括一導管，該導管包含至少一入口，至少一出口和至少一小孔，該小孔具有大於1.0的整體縱橫比以及相對於等面積的圓形小孔所具周長對橫截面積比為大於1.5之周長對橫截面積比。該進料注射器導致全盤平鋪的霧化粒子噴霧型式。

【實施方式】

詳細說明

習用的FCC程序包括一上升反應器及一再生器，其中係將石油進料注射到裝有一床流化裂解觸媒粒子的上升反應器之反應區內。該等觸媒粒子通常含有沸石且可能為新鮮觸媒粒子、得自觸媒再生器的觸媒粒子、或彼等的某種組合。通常採用可為惰性氣體，烴蒸氣，蒸汽，或彼等的某種組合之氣體作為提升氣體以幫助熱觸媒粒子之流化。

已與進料接觸的觸媒粒子會產生含有可汽提烴的產物蒸氣及觸媒粒子和焦炭。觸媒以用廢觸媒粒子形式從反應區出來且在分離區中與反應器流出物分開。將用廢觸媒粒子與反應器流出物分開所用的分離區可採用諸如旋風器之分離裝置。經由使用汽提劑例如蒸汽從用廢觸媒粒子汽提

(5)

出可汽提烴。經汽提的觸媒粒子隨即送到再生區，於該區中汽提出任何殘留的烴並移除焦炭。於再生區中，將含焦炭的觸媒粒子與氧化性介質（通常為空氣）接觸，且在高溫例如 510°C 至 760°C 下將焦炭氧化（燃燒掉）。之後，將再生的觸媒粒子送回上升反應器。

本文所述催化裂解程序用的適當烴進料包括在 221°C (430°F) 至 566°C (1050°F) 範圍內沸騰的天然與合成烴質油類，例如柴油；包含在 566°C (1050°F) 以上沸騰的物質的重質烴油類；重質蒸餾石油原油；石油大氣壓蒸餾塔底油；石油真空蒸餾塔底油；木瀝青 (pitch)，地瀝青 (asphalt)，柏油 (bitumen)，其他重質烴殘渣；焦油砂油類；頁岩油；衍生自煤液化程序的液體產物，石腦油，和彼等的混合物。

FCC觸媒可為非晶態者，如氧化矽－氧化鋁，及／或晶型者，例如分子篩，包括沸石或彼等的混合物。一種較佳的觸媒粒子包含 (a) 非晶態，多孔固體酸基體，例如氧化鋁、氧化矽－氧化鋁、氧化矽－氧化鎂、氧化矽－氧化鋯、氧化矽－氧化鈦、氧化矽－氧化鉍、氧化矽－氧化鈦、氧化矽－氧化鋁－稀土、和類似者；及 (b) 沸石例如八面沸石 (faujasite)。該基體可包含三元組成物例如氧化矽－氧化鋁－氧化鈦、氧化矽－氧化鋁－氧化鋯、氧化鎂和氧化矽－氧化鎂－氧化鋯。該基體也可呈共凝膠 (cogel) 形式。氧化矽－氧化鋁為特別適用為基體者，且可含有 10 至 40 重量 % 的氧化鋁。如經討論者，可加入促進

(6)

劑。

該觸媒的沸石包括與沸石 Y 等結構的沸石。此等包括經離子交換的形式例如稀土氫且超穩定 (USY) 的形式。沸石可具有 0.1 至 10 微米，較佳為 0.3 至 3 微米的晶體尺寸。以無水基底計算，沸石成分與基體的相對濃度可有廣大變異，沸石含量可為乾複合物的 1 至 100，較佳為 10 至 99，更佳為 10 至 80 重量 %。

沸石成分在觸媒粒子中的量通常為以觸媒總重量計算的 1 至 60 重量 %，較佳為 5 至 60 重量 %，且更佳為 10 至 50 重量 %。如已討論過者，觸媒通常係呈包含在複合物中的觸媒粒子形式。在呈粒子形式時，觸媒粒子尺寸可為 10 至 300 微米直徑，平均粒徑為 60 微米。在高於商業操作〔亦即，1 大氣壓 (101 kPa) 的壓力下〕的壓力下，於蒸汽中人工鈍化之後，基體材料的表面積為 ≤ 350 平方米 / 克，較佳為 50 至 200 平方米 / 克，更佳為 50 至 100 平方米 / 克。雖然觸媒的表面積係取決於諸如所用沸石和基體成分的類型和量，不過其通常為小於 500 平方米 / 克，較佳為 50 至 300 平方米 / 克，更佳為 50 至 250 平方米 / 克，且最佳為 100 至 250 平方米 / 克。

在反應器的反應區中之 FCC 程序條件包括 450°C 至 700°C 的溫度，10 至 40 psia (69 至 276 kPa)，較佳為 20 至 35 psia (138 至 241 kPa) 的烴分壓；及 3 至 100 的觸媒對進料 (重量 / 重量) 比例，其中觸媒重量為觸媒複合物的總重量。總壓力為大氣壓至 45 psig (411 kPa)。雖然不要求

(7)

，不過較佳為將蒸汽與進料同時導到反應區內，其中蒸汽構成至進料的高至50重量%，較佳為2至10重量%。此外，也為較佳的是，進料在反應區內的滯留時間為少於20秒，較佳為0.1至20秒，且更佳為1至5秒。

為了使進料在如此短的反應時間內轉化成產物，重要的是進料要霧化成小粒子。將進料轉化成產物的裂解程序之效率係為進料的物理性質（黏度，密度和類似者）、觸媒流的物理性質（觸媒的本質和構型）、進料粒子尺寸、進入反應區中的粒子分布、進料粒子與觸媒粒子之間的噴霧角度、程序條件（包括氣體和液體的流速及壓力）、及注射器設計的函數。會影響注射器設計的額外因素包括跨過注射器小孔的液體壓力降、進料與加入以幫助霧化的任何氣體之間的相對速度、以及氣體對液體的比例。如此，裂解程序的效率有部份係取決於進料注射器的類型和設計。注射器應該將進料粒子霧化和分散且需為耐用者，亦即，能夠長時間使用而不會堵塞或受到不當的機械磨耗，例如來自與觸媒粒子接觸所致的磨蝕。於FCC程序中，係透過經裝置成促使進料粒子與觸媒粒子之間的有效接觸之至少一個注射器將進料注射到流化觸媒粒子流中。於一較佳具體實例中，係將多個進料注射器安排成圍繞流化觸媒粒子流之型式。

進料通常經預熱到120℃至450℃的溫度。較佳為在進料中加入一種氣體或多種氣體以增強霧化程序。此等氣體包括蒸汽、氮氣、氫氣、FCC廢氣及低分子量（C₆-）烴

(8)

，較佳者為蒸汽。蒸汽對進料的比例會經由控制所得進料／蒸汽混合物的密度而影響霧化程序。蒸汽量通常是在以進料／蒸汽混合物重量計算的0.1至5.0重量%的範圍內。

本發明進料注射器包括一導管，該導管包含至少一入口，至少一出口和至少一小孔，該小孔具有大於1.0的整體縱橫比以及相對於等面積圓形小孔所具周長對橫截面積比例大於1.5之周長對橫截面積比例。該入口可接受進料和任何霧化增進用氣體。進料或進料混合物係通過該入口到連接一小孔的喉段。於通過該小孔之際，會形成不穩定的液體注，其可解體成為液滴（經霧化）且透過一出口離開該注射器。

該小孔包含一單一開口，該開口有大於1.0，較佳為大於1.5，最佳為大於2.0的整體縱橫比。小孔的整體縱橫比係經定義為跨越小孔開口正交於注射發生的流向之最大線型測量值除以跨越小孔開口垂直於該正交測量值且在小孔平面內的最大測量值所得比值。例如，圓形或正方形具有1之整體縱橫比。此外，相對於等面積的圓形小孔所具周長對橫截面積比例，該小孔也具有大於1.5，較佳為大於2.0，最佳為大於2.5之周長對橫截面積比。等面積的圓形小孔係經由測量小孔的開放流動面積，計算出具有相同開放面積的所具直徑，及將具有所得直徑的圓之周長除以有所得直徑的圓之面積而得。所得周長對面積比例構成與本發明小孔比較的基準。

根據上述標準的小孔形狀不包括圓或正方形。具有長

(9)

方形或橢圓形狀的小孔即符合該標準，但其先決條件為長方形或橢圓形的周緣係不規則者，亦即會被至少一個突出物所插入，該突出物可能具有方形邊緣，長方形，有尖頂或圓化之形狀。一較佳具體實例為有超過一個以上的突出物之長方形或橢圓形。其一例子為長方形小孔，其中該小孔的至少一邊之至少部份具有鋸齒圖案，其中個別的齒可為有尖頂者，方形者或圓化者。相同的圖案可應用於橢圓。其他的幾何形狀也在本發明範圍之內，但其限制條件為彼等要符合上述標準。

本發明進料注射器的一具體實例為圖1中所示者，其為示意平面圖。進料10係經載送通過一導管12到進料注射器16的入口14。該進料可為經加熱的烴與作為霧化助劑的摻合氣體例如蒸汽之混合物。導管12通常為進料載送管，其係經焊接或以其他方式連接至進料注射器16的注射器入口14。注射器16包含一小孔18。小孔18的邊界有複數個長方形突出物20。小孔18的輪廓係顯示為凸出曲線，其曲率類似於扇形出口22的曲率。出口22係在圖的平面中。進入入口14的進料會接觸突出物20，於此處進料被霧化且以霧化的噴霧形式通過扇形出口22排放出。

圖2為圖1注射器的側視平面圖。於此側視圖中，係沿著通過入口和出口的中心之軸將該注射器繞轉90°呈現。如圖1中者，進料10係經載送通過導管12到進料注射器16的入口14。導管12典型地為一進料載送管，其經焊接或以其他方式連接至進料注射器16的注射器入口14。注射器16包

(10)

含一小孔 18。小孔 18 為由複數個長方形突出物 20 所界定的開口。進入入口 14 的進料會接觸到突出物 18，於該處進料被霧化且透過出口 22 的開口 24 以霧化的噴霧形式排放出。

圖 3 為進料注射器 16 的前視示意圖。出口經顯示為具有內壁 24 和外壁 26 的長方形 22。小孔四周為顯示成具有邊 28 和 30 之長方形。小孔 18 邊界的內部為具有長方形且沿兩邊 28 以鋸齒形圖案排之複數個突出物 20。進料流正交（垂直）於注射器的平面圖，亦即，該流係從紙張平面下以直角進來且在紙張平面上以直角出來。根據前文所述定義，該小孔的整體縱橫比係經定義為跨越小孔開口正交於發生注射的流入方向之最大線型測量值除以跨越小孔開口垂直於正交測量且在小孔平面內的最大線型測量所得比值。於圖 3 範疇中，虛線 a 對虛線 b 的比例（a : b）係大於 1。若假設該比例為 1，則小孔 18 係呈正方形而非圖 3 之長方形。周長對橫截面積比係經由計算突出物 20 所包住的面積而測定，其相應於小孔 18 的開放流動面積。具有相同開放面積的圓形所具直徑即可定出，因為圓形面積等於 πr^2 之故。圓的周長等於 πD 。然後將周長除以面積即得周長對面積比值。

圖 4 為注射器外形示意圖。於圖 4 中，載送進料的導管 12 係在 14 處連接到注射器 16。突出物 20 係在出口 22 之內但下陷在出口 22 的表面下方。突出物 20 與出口 22 之間的深度關係也在圖 1 中顯示出。

本發明的進料注射器或多個注射器係配置在上升反應

(11)

器的壁上。該進料注射器或多個注射器係連接到上升反應器的壁上，使得來自注射器的經霧化進料之噴霧型式可接觸流經該上升反應器的反應區之流化觸媒粒子。該等注射器係連接到載送進料到上升反應器用的導管。較佳的是，採用多個進料注射器以增加對流動的觸媒粒子之進料分布效率。此等多個進料注射器通常係以環繞上升反應器的環形式使用，較佳為呈對稱徑向設計來使用以提供跨過觸媒粒子的最優進料粒子噴霧型式。於一具體實例中，注射器係連接到圍繞上升反應器中的觸媒粒子流的環狀油環或歧管上。

該等注射器可連接到上升反應器的壁上或接到環狀歧管上，以使得注射器與壁之間的角度可為 0° 至 90° 。上升反應器可在進料注射點處呈垂直位置，或在注射點處的壁可偏離垂直。於需要時，可以採用各在不同水平處的一個以上的環。上升反應器也可含有讓注射器通過的耐火襯裡。

較佳的是，進料注射器出口突出於上升器中流動的觸媒流內之程度極小，以使得出口的浸蝕減低且對觸媒流的擾亂同樣得以極小化。

下面的實施例係經提出以例示說明本發明，故不應視為在任何方面限制本發明。

實施例

於此實施例中，將空氣／水進料透過圖4中所示注射

(12)

器來注射。相同的進料也透過與圖4所示注射器相同的比較用注射器來注射，不同處在於比較用注射器係呈單純長方形形式而沒有圖4中所示鋸齒狀突出物型式。該進料係在相稱的條件（相同的溫度，壓力和進料速度）下注射通過兩個注射器，以使得唯一變數為注射器本身的構型。圖4中所示注射器和比較用注射器各具有3.2和3.6的整體縱橫比且周長對橫截面積比例分別為2.0和1.4。將從個別注射器產生的扇形噴霧型式所產生的相對液滴尺寸以與噴霧型式中心的距離的函數形式來測量。其結果示於圖5中，其中本發明係表為STF注射器。從圖5可以看出，得自本發明注射器的相對液滴尺寸比沒有鋸齒型式的注射器都較小且尺寸上更均勻。

【圖式簡單說明】

圖1為注射器之俯視平面圖。

圖2為注射器之側視平面圖。

圖3為注射器之前視平面圖。

圖4為注射器之外形圖。

圖5為顯示相對液滴尺寸作為注射器設計之函數的比較圖。

【主要元件符號說明】

10：進料

12：導管

(13)

14：注射器入口

16：進料注射器

18：小孔

20：突出物

22：扇形出口

24：開口／內壁

26：外壁

28，30：（長方形）邊