



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103071360 B

(45) 授权公告日 2015.09.23

(21) 申请号 201110328746.1

(56) 对比文件

(22) 申请日 2011.10.26

CN 101592449 A, 2009. 12. 02,

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号
专利权人 中国石油化工股份有限公司石油化工
科学研究院

CN 101274193 A 2008-10-01

CN 101214153 A, 2008. 10. 01,

CN 101811071 A, 2010. 08. 25,

RU 2155092 C1, 2000. 08. 27,

CN 101143289 A, 2008. 03. 19,

(72) 发明人 郭大为 张久顺 毛安国 王巍
于敬川

审查员 窦雅玲

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 王景朝 庞立志

(51) Int. Cl.

B01D 53/04(2006.01)

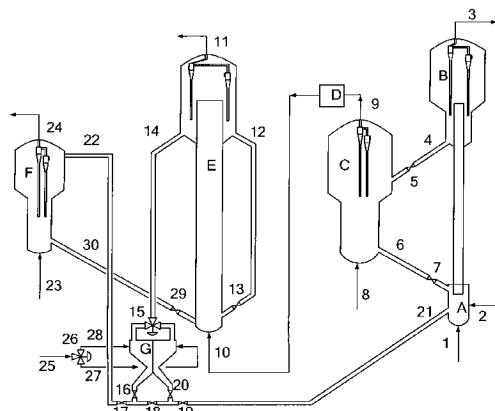
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

一种催化裂化烟气吸附剂在催化裂化装置中运转的方法

(57) 摘要

一种催化裂化烟气吸附剂在催化裂化装置中运转的方法，包括将吸附剂引入吸附反应器中，与烟气接触，吸附脱除烟气中的硫氧化物、氮氧化物，将加载了硫氧化物和 / 或氮氧化物的吸附剂由吸附反应器的沉降段靠静压作用自流到收集器中；待吸附剂自流到一定料位后关闭自流管线控制阀，然后向收集器中通入提升气体，通过加压将收集器中的吸附剂送到吸附剂再生器中或者提升管反应器中。本发明提供的方法可以将处于低压区的吸附反应器中的吸附剂转移到高压区，可以使催化裂化催化剂和吸附剂在催化裂化装置中综合利用，保证烟气处理在低压位进行，避免添加引风设备或加压设备，简化催化裂化装置污染物治理的流程。



1. 一种催化裂化烟气吸附剂在催化裂化装置中运转的方法,其特征在于,包括将吸附剂引入吸附反应器中,与烟气接触,吸附脱除烟气中的硫氧化物、氮氧化物,将加载了硫氧化物和 / 或氮氧化物的吸附剂由吸附反应器的沉降段靠静压作用自流到收集器中;待吸附剂自流到一定料位后关闭自流管线控制阀,然后向收集器中通入水蒸气或来自催化裂化装置的干气,通过加压将收集器中的吸附剂送到吸附剂再生器中或者提升管反应器中;还原性气体与化学计量的含氧气体在燃烧器中燃烧,燃烧后的高温混合气体和另一股还原性气体一同进入吸附剂再生器中,用以补充加热待生吸附剂并在高温下脱附再生;高温再生尾气引入吸附剂再生器的热浴保温罩中,流出保温罩的再生尾气与待生吸附剂充分换热后出装置;将负载了硫氧化物和氮氧化物的吸附剂转移到吸附剂再生器中,来自催化裂化反应 - 再生系统的热催化剂进入吸附剂再生器与吸附剂直接接触混合加热吸附剂,同时引入还原性气体与吸附剂上负载的硫氧化物和氮氧化物反应脱除,使吸附剂脱附再生恢复活性,再生后的吸附剂返回吸附反应器中循环使用。

2. 按照权利要求 1 的方法,其特征在于,所述的吸附反应器的操作条件为:温度为 120~250℃,压力为 0.001~0.05MPa。

3. 按照权利要求 1 的方法,其特征在于,所述的吸附剂再生器的操作压力为 0.05~0.20MPa,所述的提升管反应器的操作压力为 0.05~0.20MPa。

4. 按照权利要求 1 的方法,其特征在于,所述的提升气体的压力为 0.10 ~ 0.3MPa。

5. 按照权利要求 4 的方法,其特征在于,所述的提升气体的压力为 0.15 ~ 0.25MPa。

6. 按照权利要求 1 的方法,其特征在于,所述的吸附剂再生器的操作条件为:温度为 500 ~ 650℃ ;压力为 0.05 ~ 0.20MPa。

一种催化裂化烟气吸附剂在催化裂化装置中运转的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种将催化裂化装置中再生烟气的脱硫脱氮方法,更具体地说,涉及一种催化裂化装置中,吸附剂在吸附反应器、吸附剂再生器和催化裂化反应器之间转移的方法。

背景技术

[0002] 催化裂化反应 - 再生系统中,催化剂在反应器和催化剂再生器之间循环,通常在离开反应器时,待生催化剂上焦炭含量约为 3 ~ 10wt%,待生催化剂进入再生器内烧去沉积的焦炭恢复催化活性,然后再返回反应器中循环使用。催化剂上沉积的焦炭主要是反应缩合物,主要成分是碳和氢,当裂化原料含硫和氮时,焦炭中也含有硫和氮。催化剂再生器中积炭与氧气反应生成 CO₂、CO 和 H₂O,再生烟气中还含有 SO_x(SO₂、SO₃) 和 NO_x(NO、NO₂),为了不造成大气污染,必须脱除再生烟气中的 SO_x 和 NO_x 后才能排放到大气中。

[0003] 对处理工业烟气中硫氧化物和氮氧化物的污染问题,Asit K. Das 等人公开了一种同时脱除硫氧化物和氮氧化物的方法,SO₂-NO_x adsorption process,即 SNAP 法(参见“Simultaneous Adsorption of SO₂-NO_x from Flue Gases in a Riser Configuration”, Asit K. Das 等人, AIChE Journal, Vol. 47, No. 12, December 2001, P2831-2844)。该方法使含有硫氧化物和氮氧化物的烟气与 Na/γ-Al₂O₃吸附剂接触,该吸附剂能吸附硫氧化物和氮氧化物,从而达到净化烟气的目的。所述接触可以在气体悬浮吸附器(GSA)中进行,接触的温度为 100 ~ 150°C、接触时间为 5 秒。接触完成后,吸附有硫氧化物和氮氧化物的吸附剂颗粒用过滤袋收集。SNAP 法使用后的 Na/γ-Al₂O₃吸附剂可以再生。Na/γ-Al₂O₃吸附剂的再生过程分两个阶段:(1) 在流化床式再生器中将使用后的吸附剂加热到 500°C,释放 NO_x;随后通入天然气将 NO_x还原为 N₂和 O₂排放;(2) 将(1)中脱除 NO_x的吸附剂再经天然气和水蒸汽处理将 SO_x转化为 H₂S 回收。

[0004] CN101209391A 公开了一种脱除烟气中硫氧化物和 / 或氮氧化物的方法及烃油裂化方法,该方法中采用催化裂化催化剂作为脱除催化裂化催化剂再生烟气中硫氧化物和氮氧化物的吸附剂,其吸附效果与现有的专用吸附剂相当,而且不容易饱和、吸附剂再生的条件(比如加热到 500°C,释放 NO_x)比作为催化裂化催化剂再生的条件缓和,因此作为吸附剂再生对催化裂化催化剂的结构并没有影响,此外,作为催化裂化再生烟气处理吸附剂使用过的催化剂,仍然能够用到催化裂化过程中,其作为催化裂化催化剂的活性不但不受影响,而且略有提高。吸附剂可被再生,作为催化裂化再生烟气处理吸附剂使用过的催化剂,仍然能够用到催化裂化过程中。

[0005] 使用催化裂化催化剂作为再生烟气脱硫脱氮的吸附剂时,吸附剂可以在烟气脱硫脱氮反应 - 再生系统和催化裂化反应 - 再生系统中循环使用。离开催化裂化装置的再生器的烟气温度在 620 ~ 690°C,压力在 0.1 ~ 0.2MPa,具有较高能量品位。通常地,为便于烟气能量回收利用,采用烟气轮机发电,再接余热锅炉发生蒸汽,实施吸附操作时,吸附温度即烟气温度为 170 ~ 250°C,吸附压力为能量回收操作后的余压,压力为微正压甚至负压,

处于低压区。

[0006] 为维持两器压力平衡,催化裂化反应器的烃油入口压力约为 0.15MPa,与吸附反应器相比,催化裂化反应器处于相对高的高压区。此外,催化裂化装置的主分馏塔得到的干气中含有 H₂、小分子烃类、非烃等,其温度在 30 ~ 40℃,压力在 0.3 ~ 0.6MPa。吸附后的待生吸附剂和还原性气体在高温下反应,还原脱除吸附剂上负载的硫氧化物和氮氧化物,吸附剂得到进行再生,再生时温度为 500 ~ 600℃。干气可以作为还原性物流用于脱硫脱氮吸附剂的再生过程,如果采用干气作为再生气体,那么吸附剂再生器保持相对高些的操作压力,处于高压区。如何将吸附剂由吸附反应器转移到吸附剂再生器或催化裂化反应器,在炼油厂实际操作中没有可行的方法,公开的文献中也未见报道。

[0007] CN1658964A 公开了一种在流化床脱硫反应器中使用可再生固体吸附剂颗粒的烃脱硫系统。从吸附反应器中连续地取出加载了硫的吸附剂颗粒,并将其转移到吸附剂再生器。所述加载了硫的吸附剂颗粒经由闭锁料斗,采用惰性提升气体将吸附剂颗粒从吸附反应器的高压烃环境向吸附剂再生器的低压氧环境安全和有效地转移。

发明内容

[0008] 本发明要解决的技术问题是在现有技术采用催化裂化催化剂作为再生烟气脱硫脱氮吸附剂的基础上,提供一种简便高效的使吸附剂在吸附反应器、吸附剂再生器和催化裂化反应器之间转移的方法。

[0009] 本发明提供的一种催化裂化烟气吸附剂在催化裂化装置中运转的方法,包括将吸附剂引入吸附反应器中,与烟气接触,吸附脱除烟气中的硫氧化物、氮氧化物,将加载了硫氧化物和 / 或氮氧化物的吸附剂由吸附反应器的沉降段靠静压作用自流到收集器中;待吸附剂自流到一定料位后关闭自流管线控制阀,然后向收集器中通入提升气体,通过加压将收集器中的吸附剂送到吸附剂再生器中或者提升管反应器中。

[0010] 本发明提供的催化裂化烟气吸附剂在催化裂化装置中运转的方法的有益效果为:

[0011] 本发明提供的方法将处于低压区的吸附反应器中的负载了硫氧化物和氮氧化物的吸附剂转移到高压区,可以使催化裂化催化剂和吸附剂在催化裂化装置中综合利用,可以保证烟气处理在低压位进行,免去在烟气处理单元添加引风设备或加压设备,简化 FCCU 污染物治理的流程。

附图说明

[0012] 附图 1 为本发明提供的一种催化裂化烟气吸附剂在催化裂化装置中运转的方法的流程示意图。

[0013] 附图 2 为收集器及其操作的示意图。

[0014] 附图 3 为带燃烧器的吸附剂再生器的示意图。

[0015] 其中:A- 催化剂 / 吸附剂混合器 ;B- 催化裂化提升管反应器 ;C- 催化剂再生器 ;D- 再生烟气能量回收组合单元 ;E- 吸附反应器 ;F- 吸附剂再生器 ;G- 收集器 ;H- 燃烧器 ;L- 料面计 ;1-3、8-12、14、21-25、27、28、30-32、34、40-43、45、46- 管线 ;4- 待生剂斜管 ;5、7、13、16、17、18、19、20、29- 控制阀 ;6- 再生剂斜管 ;15、26、33- 三通阀 ;44- 吸附剂再生器

保温罩。

具体实施方式

[0016] 本发明提供的一种催化裂化烟气吸附剂在催化裂化装置中运转的方法，包括将吸附剂引入吸附反应器中，与烟气接触，吸附脱除烟气中的硫氧化物、氮氧化物，将加载了硫氧化物和 / 或氮氧化物的吸附剂由吸附反应器的沉降段靠静压作用自流到收集器中；待吸附剂自流到一定料位后关闭自流管线控制阀，然后向收集器中通入提升气体，通过加压将收集器中的吸附剂送到吸附剂再生器中或者提升管反应器中。

[0017] 本发明提供的方法中，所述的吸附反应器为流化床反应器，操作条件为：温度为 120~250℃，压力为 0.001~0.05MPa。

[0018] 本发明提供的方法中，所述的吸附剂再生器的操作压力为 0.05~0.20MPa，所述的提升管反应器的操作压力为 0.05~0.20MPa。

[0019] 本发明提供的方法中，所述的提升气体所述的提升气体取决于被输送的吸附剂要输往环境的气氛，与吸附剂再生器、催化裂化反应器或催化剂再生器的气氛兼容为宜。优选提升气体为水蒸气或来自催化裂化装置的干气。所述的提升气体的压力为 0.10~0.3MPa、优选 0.15~0.25MPa。

[0020] 本发明提供的方法中，所述的吸附反应器沉降段可以收集由烟气携带并被常规方法回收下来的固体颗粒，根据吸附反应器的高度以及沉降段料面到收集器的高度来提供静压差，也就是固体颗粒向下自流的势能动力。

[0021] 本发明提供的方法中，所述的收集器为带有进出口的容器，经管线与处于高位的吸附反应器沉降段连通，接受由沉降段自流下来的吸附剂。待吸附剂自流到一定料位后关闭吸附剂来料阀门，通入提升气体并打开出口阀门，将吸附剂压出收集器并流向压力相对高的吸附剂再生器中或提升管反应器中。单一收集器只能间歇操作，两个收集器轮换操作可以实现吸附剂颗粒输送的连续化操作。

[0022] 发明人在长期工作的过程中发现，再生烟气脱硫、脱氮的吸附反应 - 再生过程中，吸附温度为 120℃~250℃，温度越低，吸附效率越高。吸附后加载了硫氧化物、氮氧化物的吸附剂进入吸附剂再生器中在还原气氛下进行再生处理，再生时温度为 400~600℃，达不到足够高的温度，再生效果很难保证。为提高吸附剂再生效果，提出了以下的优选方案。

[0023] 本发明提供的方法中，优选的方案是包括将加载了硫氧化物和氮氧化物的吸附剂转移到吸附剂再生器中，来自催化裂化反应 - 再生系统的热催化剂进入吸附剂再生器与吸附剂直接接触混合加热吸附剂，同时引入还原性气体，吸附剂上加载的硫氧化物和氮氧化物进行还原反应脱除，使吸附剂脱附再生恢复活性，再生后的吸附剂返回吸附反应器中循环使用。

[0024] 本发明提供的方法中，所述的来自催化裂化反应 - 再生系统的热催化剂温度为 480~680℃，可以是待生催化剂，也可以是再生催化剂，前者温度在 480~550℃，后者温度在 580~680℃。被加热的加载了硫氧化物、氮氧化物的吸附剂，经过前期预热后进入吸附剂再生器的入口温度为 300~400℃，与热催化剂混合换热后温度在 400~600℃ 的范围内。

[0025] 本发明提供的方法中，向吸附剂再生器中引入热催化剂后，所述的吸附剂再生器

的操作条件为：温度为 400 ~ 600 °C、优选 500 ~ 600 °C；压力为 0.05 ~ 0.20 MPa、优选 0.05 ~ 0.15 MPa。

[0026] 所述的引入吸附剂再生器中的还原性气体优选催化裂化干气，再生过程中还原气体和待生吸附剂上吸附的硫氧化物、氮氧化物反应生成 H₂S、N₂、CO₂、CO 和水。

[0027] 本发明提供的方法中，更优选的方案是，还原性气体与化学计量的含氧气体在燃烧器中燃烧，燃烧后的高温混合气体和另一股还原性气体一同进入吸附剂再生器中，用以补充加热待生吸附剂并在高温下脱附再生；高温再生尾气引入吸附剂再生器的热浴保温罩中，流出保温罩的再生尾气与待生吸附剂充分换热后出装置。

[0028] 本发明提供的方法中，上述通过在吸附剂再生器之前设置燃烧器，引入含氧气体与可燃还原性气体燃烧供热的方法，所述的吸附剂再生器的操作条件为：温度为 450 ~ 650 °C；压力为 0.05 ~ 0.20 MPa。

[0029] 更优选的方案是除了在吸附剂再生器中引入来自催化裂化系统的热的催化剂参与换热外，同时设置燃烧器，引入可燃的还原性气体和含氧气体燃烧升温。这种情况下，所述的吸附剂再生器的操作条件为：温度为 500 ~ 650 °C；压力为 0.05 ~ 0.20 MPa。

[0030] 为了充分换热，降低系统能耗，所述的还原性气体和含氧气体与吸附剂再生器出口物流换热到温度为 150 ~ 250 °C，在燃烧器入口处混合并点燃，还原性气体按燃烧反应的化学计量比稍高，保证在燃烧器中发生氧气完全燃烧，燃烧器内温度达到 700 ~ 900 °C，燃烧产物在燃烧器尾部或待生吸附剂再生器进口处与另一股冷的还原性气体混合，温度在 600 ~ 750 °C，补充加热吸附剂后温度在 450 ~ 650 °C，同时发生还原反应，实现吸附剂的再生。当含氧气体为空气时，所述的还原气体与空气的计量比 (1.5 ~ 1.1) : 1，优选为 (1.3 ~ 1.15) : 1。

[0031] 本发明提供的方法中，所述的吸附剂再生器排出的高温再生尾气常规脱尘后引入吸附剂再生器热浴式保温罩中为再生器保温，流出热浴式保温罩的再生尾气再与待生吸附剂在预热器中充分换热后出装置；脱附再生后的吸附剂的全部或部分经冷却后返回吸附反应器中使用。

[0032] 本发明提供的方法中，优选的方案是将吸附了硫氧化物和氮氧化物的、温度为 50 ~ 400 °C 的吸附剂由吸附反应器中引出之后，进入吸附剂再生器之前，作为冷却介质进入预热器中进行预热；冷却介质由提升气提升经过换热器，换热后达到 300 ~ 400 °C。所述的换热器的热载体为从吸附剂再生器热浴套中引出的再生尾气，其温度为 450 ~ 550 °C。所述的预热器可以是热浴形式，成为吸附剂再生器热浴的延伸部分。

[0033] 所述的预热器也可以为含有管程和壳程的换热装置，管程可为单管，也可为列管式。冷却介质以流化态操作，可以选择热载体走管程，冷却介质走壳程，也可以选择热载体走壳程，冷却介质走管程。

[0034] 本发明提供的方法中，还原气体和含氧气体在进入所述的预热器中之前优选的预热方案是，冷物流为还原气体和含氧气体，热物流为吸附剂再生器中引出的温度为 500 ~ 650 °C 的吸附剂。换热后，还原气体和含氧气体温度可达 150 ~ 250 °C，热物流被冷却到 200 ~ 300 °C。

[0035] 所述的还原性气体为可燃还原气体，选自氢气、一氧化碳和含有 1~5 个碳原子的烃类中的一种或几种的混合物，优选氢气、一氧化碳、甲烷、乙烷、丙烷、丁烷和戊烷中的一

种或几种的混合物。所述的还原气体更优选使用炼油厂中的干气，选自催化裂化尾气、催化重整尾气、加氢裂化尾气和延迟焦化尾气中的一种或几种的混合物。所述还原气体和 / 或含氧气体中还可以含有惰性气体，所述的惰性气体优选氮气。

[0036] 本发明优选的方案设置换热器，包括高温再生尾气为热源的待生剂预热器、高温再生剂为热源的还原气、空气预热器、再生器热浴式保温套等设施，进一步优化了烟气脱硫脱氮处理部分的换热流程，提高了换热效率。

[0037] 本发明提供的方法中，所述的吸附剂为催化裂化催化剂。优选情况下，所述吸附剂为含分子筛的催化裂化催化剂。一般来说，含分子筛的催化裂化催化剂含有分子筛、耐热无机氧化物基质，含或不含粘土；这些催化裂化催化剂为本领域技术人员所公知，本发明不再详述。

[0038] 所述的催化裂化催化剂为存在于催化裂化催化剂再生器稀相床中的催化剂，可以为新鲜的催化裂化催化剂、待生催化裂化催化剂和再生催化裂化催化剂中的一种或几种。

[0039] 所述新鲜催化剂是指新制备出的未经过任何处理、尚未使用过的催化裂化催化剂，或者是经水蒸气老化的催化剂，所述新鲜催化剂不含有积炭。

[0040] 所述待生催化剂是指在催化裂化反应器中，与烃油反应后失活或部分失活，需要再生的催化剂，待生催化剂的积炭含量一般为 0.8 ~ 1.2wt%。

[0041] 所述再生催化剂是指通过催化剂再生过程再生而恢复催化活性的催化剂，再生催化剂的积炭含量一般为 0.8wt% 以下，优选为 0.01 ~ 0.2wt%。

[0042] 下面参照附图具体说明本发明提供的方法的具体实施方式，但本发明并不因此而受到任何限制：

[0043] 如附图 1 所示，烃油通过管线 2 经由催化剂 / 吸附剂混合器 A 进入催化裂化提升管反应器 B 中与催化剂接触发生裂化反应；混合油气经旋风分离器除尘后由管线 3 引出反应器；反应后的催化剂经汽提后在沉降段通过待生剂斜管 4 导入催化剂再生器 C 中。在催化剂再生器 C 中待生剂与来自管线 8 的主风发生燃烧反应而再生，再生剂经再生剂斜管 6 返回催化剂 / 吸附剂混合器 A 中；含有硫氧化物、氮氧化物、过剩氧等气体的再生烟气汇集到催化剂再生器 C 顶部经管线 9 离开催化剂再生器 C。

[0044] 经过再生烟气能量回收组合单元 D 后的烟气处于低温位和低压位，经管线 10 进入吸附反应器 E。在吸附反应器 E 中烟气与吸附剂作用脱除硫氧化物、氮氧化物，净化烟气经常规脱尘处理后排空；沉积在沉降段的未达到吸附饱和的吸附剂经吸附剂循环管线 12 返回吸附反应器 E；另一部分沿管线 14 自流进入收集器 G。

[0045] 当收集器 G 中的吸附剂达到一定高度的料位后，关闭与吸附反应器相通的管线 14 上的控制阀 15。经由收集器 G，配合提升气经管线 22 把吸附剂送往吸附剂再生器 F。在吸附剂再生器 F 中，负载了硫氧化物、氮氧化物的吸附剂与来自管线 23 的还原性气体发生还原反应，脱附恢复吸附活性。恢复吸附活性的吸附剂经管线 30 返回吸附反应器 E。同样经由收集器 G，配合提升气经管线 21 把吸附剂送往催化裂化提升管反应器 B 下方的催化剂 / 吸附剂混合器 A。

[0046] 附图 2 为收集器及其操作示意图，如图 2 所示，收集器 G 分成两个相互独立的部分，通过料面计 L 测量收集器 G 中吸附剂的料面，并配合进出口物流控制阀 15-20、26，实现接受吸附剂和输送吸附剂轮换操作。

[0047] 调整连通吸附反应器 E 的管线上的三通阀 15,使吸附剂流满收集器的左半部分后,切换三通阀 15 使吸附剂流到右半部分。此时调整三通阀 26 使来自管线 25 的提升气,例如催化裂化干气,沿管线 28 进入收集器的左半部分,打开连通吸附剂再生器 F 的阀门 16 和 17,关闭阀门 18,吸附剂沿管线 22 进入吸附剂再生器 F 中。如果关闭阀门 17、20,同时打开连通催化裂化反应器的阀门 16、18、19,吸附剂就经管线 21 流入催化剂 / 吸附剂混合器 A 中。对收集器右半部分的吸附剂进行输送的操作与上述类似。

[0048] 当收集器 G 中的吸附剂输送完毕后,其中还处于相对高压状态,此时再次装剂可以采用两种方式:一是保持吸附反应器 E 沉降段中吸附剂床层的静压足够大,足以克服收集器 G 中的压力实现吸附剂的自流;二是给充压的收集器 G 泄压,将残存的干气经由管线 31 或管线 32 到三通阀 34 放到低压区,如瓦斯放空火炬气柜下的液封罐中。

[0049] 附图 3 为本发明提供的方法的一种优选方案,带燃烧器的吸附剂再生器的示意图。如图 3 所示,更优选的方案是,经管线 42 来的可燃性还原性气体一部分经管线 41 与管线 40 来的化学计量的含氧气体混合进入燃烧器 H 中,燃烧升温,燃烧后的高温混合气体和来自管线 43 的另一股还原性气体混合,经管线 23 一同进入吸附剂再生器 F 中,用以补充加热负载了硫氧化物、氮氧化物的吸附剂并在高温下脱附再生;高温再生尾气由吸附剂再生器 F 的顶部经管线 45 引出,引入吸附剂再生器 F 的热浴保温罩 44 中,经管线 46 流出保温罩的再生尾气与经管线 22 来的吸附剂充分换热后出装置。

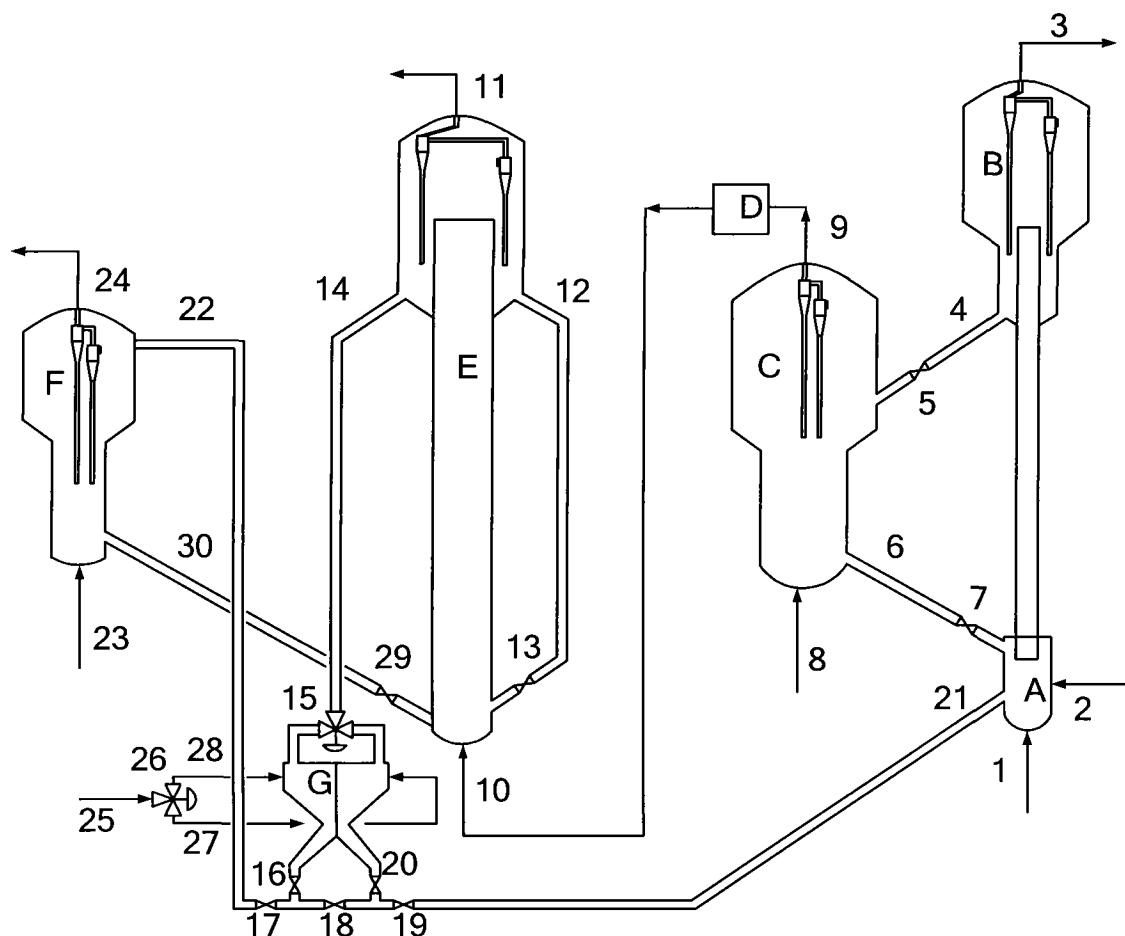


图 1

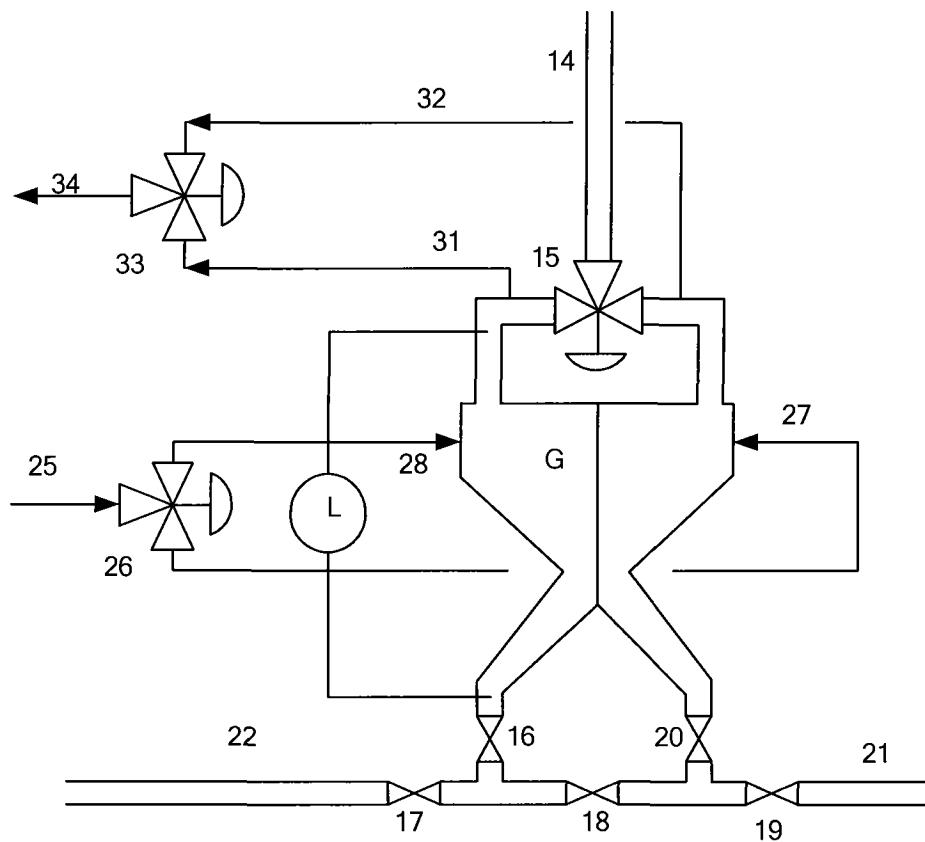


图 2

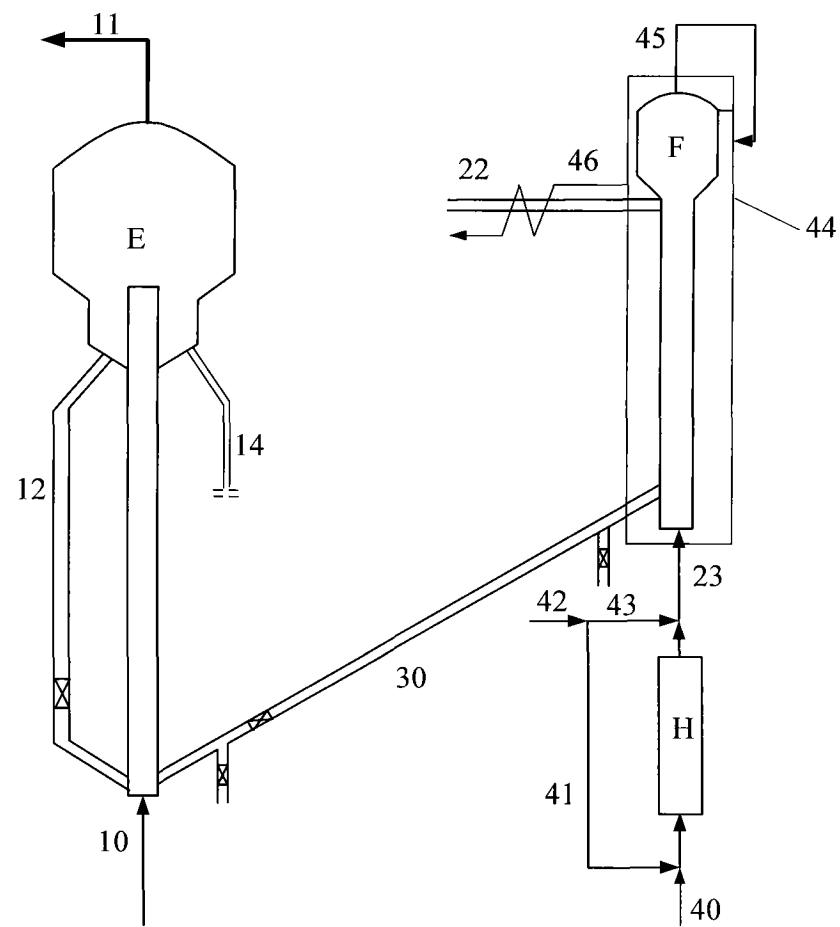


图 3