

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C01B 3/24 (2006.01)

C01B 3/26 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02823482.0

[45] 授权公告日 2007年3月14日

[11] 授权公告号 CN 1304274C

[22] 申请日 2002.8.6 [21] 申请号 02823482.0

[30] 优先权

[32] 2001.11.2 [33] US [31] 10/002,510

[86] 国际申请 PCT/US2002/025017 2002.8.6

[87] 国际公布 WO2003/040028 英 2003.5.15

[85] 进入国家阶段日期 2004.5.26

[73] 专利权人 德士古发展公司

地址 美国加利福尼亚

[72] 发明人 R·J·斯特拉西奥

D·D·布罗克 H·C·钱恩

[56] 参考文献

US 5087271A 1992.2.11

US 4525175A 1985.6.25

CN 1253115A 2000.5.17

审查员 李应会

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利

商标事务所

代理人 龙传红

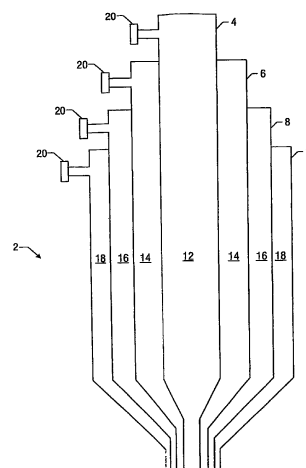
权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 1 页

[54] 发明名称

重油的气化方法

[57] 摘要

本发明公开了一种将高粘度烃质材料加入气化器以转化成合成气的方法。原料、水蒸汽、氧气和再循环气化系统水都通过四物流原料注入器(2)加入气化器。原料注入器(2)包括在径向上相互隔开的中心圆筒管道(4)、第二圆筒管道(6)、第三圆筒管道(8)和最外面的圆筒管道(10)。这种结构提供了中心通道(12)和共轴同心环形第一通道(14)、第二通道(16)和最外面的通道(18)。每一个管道的上游端都有用于加入材料的法兰式入口喷嘴(20)。在这种设计方案中,原料夹在两个氧气物流之间,可以将特别重的原料更好地转化。另外原料注入器(2)的中心线路(12)为再循环水提供了流动通道。



1、一种将高粘度烃原料部分氧化的连续方法，该方法包括：

(1)通过安装在气化器上部的四物流原料注入器的中心管道输送水流，所述的注入器包括在径向上相互隔开的同心的中心圆筒管道、第二圆筒管道、第三圆筒管道和最外面的圆筒管道，所述管道在其用于排放的下游出口处开放；

(2)同时使高粘度烃原料经过第三圆筒管道，该高粘度烃原料在249℃的温度下的粘度为600厘泊或更高；

(3)同时使任选和温度调节剂混合的含游离氧的气流经过第二圆筒管道和最外面的圆筒管道；

(4)在最外面的管道出口前、出口处或其下游使来自(1)、(2)和(3)的所述物流混合在一起；和

(5)使来自(4)的混合物在气化器的反应区中反应。

2、根据权利要求1的方法，其中，水是来自气化器的含碳黑的再循环气化系统水。

3、根据权利要求2的方法，其中，水在原料注入器中的速度为1.0-120英尺/秒。

4、根据权利要求1的方法，其中，高粘度烃原料选自直馏原油、石油精馏和裂解的残渣、石油馏出物、拔顶油、全馏分原油、沥青、煤焦油、煤衍生油、页岩油、焦油砂油、溶剂脱沥青渣油及其混合物。

5、根据权利要求4的方法，其中，在288-316℃的温度下将高粘度烃原料加入气化器。

6、根据权利要求4的方法，其中，高粘度烃原料在原料注入器中的速度为10-120英尺/秒。

7、根据权利要求6的方法，其中，高粘度烃原料的速度为25-75英尺/秒。

8、根据权利要求1的方法，其中，含游离氧的气体选自空气、富氧空气和纯净的氧气。

9、根据权利要求8的方法，其中，温度调节剂是水蒸汽、水或惰性气体。

10、根据权利要求8的方法，其中，含氧气体通过第一环形通道和最外面的环形通道的速度是50英尺/秒至音速。

11、根据权利要求10的方法，其中，含氧气体通过第一环形通道和最外面的环形通道的速度为150-750英尺/秒。

12、根据权利要求1的方法，其中，气化器的反应区中的条件是：温度是930-1650℃，压力是1-250大气压。

13、根据权利要求12的方法，其中，气化器的温度是1100-1540℃。

14、根据权利要求12的方法，其中，气化器的压力是15-150大气压。

## 重油的气化方法

### 发明背景

将烃质材料气化成合成气的方法和优点在工业上众所周知。在高温气化方法中，合成气一般是用下述物质生产的：气体燃料，如天然气；液体燃料；固体有机燃料，如煤、渣油、木头、焦油砂、页岩油和市政、农业或工业垃圾。为了得到合成气，气体、液体或固体有机燃料在气化器内与含氧气体如空气、富氧空气或基本上纯净的氧气及温度调节剂如水蒸汽进行反应。

在气化器的反应区内，内容物的温度一般达到约 1700°F (930°C) 至约 3000°F (1650°C)，更典型地是约 2000°F (1100°C) 至约 2800°F (1540°C)。压力范围一般是约 1 大气压 (100KPa) 至约 250 大气压 (25000KPa)，更典型地是约 15 大气压 (1500KPa) 至约 150 大气压 (15000KPa)。

在一般的气化方法中，合成气主要包括氢气 ( $H_2$ )、一氧化碳 (CO) 和少量杂质如水 ( $H_2O$ )、二氧化碳 ( $CO_2$ )、硫化羰 (COS)、硫化氢 ( $H_2S$ )、氮气 ( $N_2$ ) 和氩气 (Ar)。设置在气化器反应区下面的急冷罐用于冷却合成气和除去所有离开气化器反应区的固体，特别是灰和/或渣和粒状碳黑。在急冷罐中，合成气经过水槽后通过水面上方的出口喷嘴排出急冷罐。固体颗粒沉降在急冷罐底部，然后被除去。同时，急冷水连续不断地排出和加入急冷罐，以维持罐内稳定的液面。

合成气被用在下游工艺之前通常要经过处理，除去或大幅减少杂质的量，特别是  $H_2S$ 、COS 和  $CO_2$  的量。生产的合成气具有多种用途，如生产精炼用的氢气、化学物质生产用的一氧化碳，或者生产燃烧涡轮机发电用的燃料气。

一般来说，原料越重，碳氢比越高。高 C/H 比意味着气化器反应区内的温度比气化低 C/H 比原料时高。因此，必须使用温度调节剂调节气

化器反应区中的温度，所述温度调节剂通常是水蒸汽、水或惰性气体如二氧化碳。水通常用作固体燃料的载体和温度调节剂。水还常和液体烃燃料混合。水蒸汽也可以和原料、含游离氧的气流或二者均混合后导入气化器。

一般来说，从气化器的急冷罐中脱除的一部分急冷水在下游单元加工后再循环，和原料混合后回到气化器。在大多数情况下，急冷水和原料的混合不会产生任何问题。但是，当液体原料很重，需要一直加热以保持其粘度低于可泵送值时，急冷水和原料的混合实际上不再可行。

原料在气化器中转化时，粘度也起着重要的作用。一般来说，为了向气化器中喷洒细微颗粒，需要将原料雾化。颗粒越细，转化率越高。但是，将粘度高的材料雾化成细微颗粒很困难，而且水的加入可能产生不均匀的混合物。因此，如果混合效果差，则水和高粘度原料的混合将对气化器中的转化率产生负面影响。

#### 发明概述

本发明提供一种将高粘度液体烃质材料加入气化器以转化成合成气的方法。原料、水蒸汽、含氧气体和循环急冷水都通过四物流原料注入器加入气化器。在这种设计方案中，原料夹在两个氧气物流之间，可以将特别重的原料更好地雾化，从而能够更好地转化为合成气。原料注入器的中心线路为第四物流提供了流动通道，使急冷水再循环。这种布置避免了原料的混合和冷却，原料的混合和冷却将使粘度升高，从而降低气化器内的转化率。

具体地，本发明提供一种将高粘度烃原料部分氧化的连续方法，该方法包括：(1)通过安装在气化器上部的四物流原料注入器的中心管道输送水流，所述的注入器包括在径向上相互隔开的同心的中心圆筒管道、第二圆筒管道、第三圆筒管道和最外面的圆筒管道，所述管道在其用于排放的下游出口处开放；(2)同时使高粘度烃原料经过第三圆筒管道，该高粘度烃原料在 249°C 的温度下的粘度为 600 厘泊或更高；(3)同时使任选和温度调节剂混合的含游离氧的气流经过第二圆筒管道和最外面的圆筒管道；(4)在最外面的管道出口前、出口处或其下游使来

自(1)、(2)和(3)的所述物流混合在一起；和(5)使来自(4)的混合物在气化器的反应区中反应。

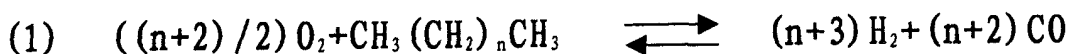
### 附图简述

图1是气化器中使用的四物流原料注入器的示意图。

### 示例实施方案的描述

本发明涉及高粘度液体烃原料的部分氧化或气化方法。气化器和部分氧化反应器定义为可以互换使用，都表示在其中发生原料的部分氧化反应，使原料转化成合成气的反应器。部分氧化反应器在本领域是公知的，至于部分氧化的反应条件，例如，可以参见美国专利 US4328006、US4959080 和 US5281243，此处这些专利均作为参考引入。为了生产合成气，气化器的原料在气化器内与含氧气体如空气、富氧空气或基本上纯净的氧气及温度调节剂如水或水蒸汽进行反应。用氧气将原料中的碳部分氧化，主要氧化成一氧化碳和氢气。用温度调节剂控制气化器内的温度。氧气和温度调节剂一起影响合成气的组成，但是，对气化器的控制不在本发明的范围之内。

部分氧化反应用有限量的氧气与烃原料反应，生成氢气和一氧化碳（即合成气体或合成气），而不是像完全氧化情况下生成水和二氧化碳。下面的反应式(1)表示针对直链烃的这一反应：



实际上，该反应很难如上述反应式那样进行。通常会经过水气转换反应(2)生成一些水和二氧化碳：



该反应是可逆反应，即其进行的程度取决于温度和压力条件。高温、低压有利于生产合成气。

在足以将所需量的含碳原料转化为合成气体或合成气的反应条件

下进行部分氧化反应。反应温度一般是约 1700°F (930°C) 至约 3000°F (1650°C)，更典型地是约 2000°F (1100°C) 至约 2800°F (1540°C)。压力范围一般是约 1 大气压 (100KPa) 至约 250 大气压 (25000KPa)，更典型地是约 15 大气压 (1500KPa) 至约 150 大气压 (15000KPa)。

合成气产品的组成随原料组成和反应条件的变化而变化。合成气一般包括 CO、H<sub>2</sub>、水蒸汽、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、COS、CH<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>、一些 Ar，如果部分氧化反应器的原料中存在浓度足够高的不易于氧化的挥发性金属，如常见于重油油田中的那些金属，如铁、镍和钒，则合成气中还包括这些金属。

含灰原料，如本发明中使用的原料，常产生非气相副产品，这些副产品包括粗渣和其它材料，如木炭、微细炭粒和无机灰。粗渣和无机灰通常由金属如铁、镍、钠、钒、钾、铝、钙、硅及这些金属的氧化物和硫化物构成。

部分氧化反应器中产生的粗渣通常从气化器的急冷部分中以熔融形式从合成气中除去。在气化器的急冷部分中，气化反应的合成气产品经过紧邻气化器下面的急冷室中的急冷水槽而被冷却。在该急冷室内冷却和收集渣，用闭锁料斗或其它合适的设备可以将累积在急冷室中的渣和其它粒状材料排出气化过程。从急冷室出去的合成气在进一步加工前经过一个水相洗涤器，再次除去粒状物。急冷水连续不断地排出和加入急冷室，使气化器的急冷室中急冷水保持恒定高度。

在本发明中，用例如可见于美国专利 US4525175 中的用于气化器的四物流原料注入器处理高粘度液体原料。现在参考图 1，该图示出一个四物流原料注入器头。原料注入器 2 包括在径向上相互隔开的中心圆筒管道 4 和第二圆筒管道 6、第三圆筒管道 8 和最外面的圆筒管道 10。这种结构提供了中心通道 12 和共轴同心环形第一通道 14、第二通道 16 和最外面的通道 18。这些管道和原料注入器的中心纵轴共轴。所有管道和环形通道都是上游端密封，而下游端开放。每一个管道的上游端都有法兰式入口喷嘴 20，用于加入材料。中心管道的内径和外径在接近原料注入器的下游端时收缩，形成锥形喷嘴。这是一般代表性的可用在本发

明中的四物流原料注入器。使用任何可用于将高粘度原料部分氧化的四物流原料注入器都在本发明的范围内。

如美国专利 US3544291 所示,原料注入器组件通过气化器的顶部入口部分向下插入。原料注入器沿气化器的中心纵轴延伸,其下游端直接排料进入反应区。小心调节加入气化器的各反应试剂物流的相对比,使燃料中的大部分碳,如约 90wt%或更多的碳转化成碳的氧化物;并将自生反应区温度保持约 1700°F (930°C) 至约 3000°F (1650°C),更典型地是约 2000°F (1100°C) 至约 2800°F (1540°C)。

要加入到四物流原料注入器组件中的反应试剂是含氧气体如空气、富氧空气或基本上纯净的氧气;温度调节剂如水蒸汽和/或水,优选是从气化系统再循环的水;和高粘度液体烃原料。任选和水蒸汽或锅炉给水混合的含氧气体被导入原料注入器的第二管道 6 和最外面的管道 10,即共轴同心环形第一通道 14 和最外面的通道 18。高粘度液体烃原料通过原料注入器的第三管道 8,即共轴同心环形第二通道 16 导入原料注入器。作为温度调节剂的水,优选来自气化器的含碳黑的再循环气化系统水通过原料注入器的中心圆筒管道 4 加入注入器的中心通道 12。

高粘度液体烃定义为工业上已知的众多重油中的任何一种。已知的重油族主要由下述重油组成:直馏原油、石油精馏和裂解的残渣、石油馏出物、拔顶油、全馏分原油、沥青、煤焦油、煤衍生油、页岩油、焦油砂油、溶剂脱沥青渣油及其混合物。一般来说,在这些重油中,硫和氮组分的浓度很高,它们通常含有高浓度的含镍、铁和钒的灰分。一些原料还可以含有由硅和氧化铝材料组成的催化剂细粉。本发明的原料有时候称为“桶底油”烃,之所以这样命名,是因为它们很可能是精炼原油中最稠、最重的组分。

原料中的灰分由镍、铁、钒和催化剂细粉(如来自前期工艺操作的流化催化裂化单元(FCCU)的那些催化剂细粉)组成。这些组分的组合产生的灰最终将以粘稠粗渣的形式堵塞气化器,在正常的操作过程中,这些渣不容易从气化器流入急冷罐。

本发明使用的含灰原料在加入气化器之前一般要和助熔剂混合。在

气化过程中助熔剂能够提高原料中灰的流动性。助熔剂提供的其它组分能够改变渣的流动性，使得在正常的操作过程中渣能够流出气化器。助熔剂一般是用氧化钙和 FCCU 催化剂细粉的混合物制备的，它和载体（优选为还能够作为馏分原料并且能够进一步降低原料粘度的载体，如 FCC 倾析油）一起以液浆形式加入原料。

本发明的所有原料都具有共同的性质，就是粘度高，需要将其加热，使原料保持适用于泵送的粘度。例如，一般气化器的低粘度真空渣油原料在导入原料注入器之前要加热到 480°F。这种温度下该原料的粘度优选是 20 厘泊或更低，正处于充分泵送的极限值以下。在约 480°F (249°C) 的正常原料温度下本发明的高粘度原料的粘度一般是 600 厘泊或更高。为了使原料的粘度保持在能够充分泵送和在原料注入器中能够将原料雾化的粘度值以下，必须用辅助的热交换介质如 DOWTHERM™ 将高粘度原料加热到约 550-600°F (288-316°C) 的温度。经过原料注入器的第三管道（燃烧器的第二环形通道）的高粘度液体烃原料物流的速度约为 10-120 英尺/秒，优选约 25-75 英尺/秒。

因为本发明要处理的是高粘度原料，所以水调节剂在加入气化器之前不能和原料混合。水调节剂和高粘度原料混合在一起时，将降低原料温度，增加粘度，阻碍高粘度原料的加工。水仍然是注入气化器，但是与原料分开进行，以避免将原料冷却。这就是本发明提出通过四物流原料注入器的中心管道加入水调节剂的原因。水调节剂通过四物流原料注入器的中心管道的速度约为 1.0-120 英尺/秒，优选 20-60 英尺/秒。

任选和作为附加温度调节剂的水蒸汽混合的含氧气体被导入燃烧器的第二管道和最外面的管道，即共轴同心环形第一通道和最外面的通道。含氧气体在高粘度液体烃原料的任一侧加入，高粘度液体烃原料通过燃烧器的第三管道，即共轴同心环形第二通道导入燃烧器。这就使得含氧气流能够剪切环形烃原料物流，从而在一定程度上将原料物流雾化。含氧气流（与作为温度调节剂的水蒸汽混合或不混合）通过四物流燃烧器的第一和最外面的环形通道的速度约为 50 英尺/秒至音速，优选约 150-750 英尺/秒。

在本发明中必须使用四物流原料注入器。将烃物流夹在两个氧气物流之间的设计通过提高雾化度和使原料与含氧气体更好地混合从而能够提高这些重原料的转化率。水，优选含碳黑的再循环水被送往原料注入器这些管道的下方可以使原料保持高温，并避免原料和水的混合而导致原料冷却，原料冷却会增加粘度，降低转化率。

本领域普通技术人员从上述说明中可以意识到：本发明包括一种将高粘度烃原料部分氧化的连续方法，该方法包括通过安装在气化器上部的四物流原料注入器的中心管道输送水流，所述的原料注入器包括在径向上相互隔开的同心的中心圆筒管道、第二圆筒管道、第三圆筒管道和最外面的圆筒管道。所述管道在其用于排放的下游出口处开放；同时使高粘度烃原料经过第三圆筒管道；同时，任选和温度调节剂混合的含游离氧的气流经过第二圆筒管道和最外面的圆筒管道；在最外面的管道出口前、出口处或其下游使上述物流混合在一起；然后使混合物在气化器的气化区中反应。

在一个优选实施方案中，使用的水是来自气化器的含碳黑的再循环气化系统水，其流动速度约为 1.0-120 英尺/秒。高粘度烃原料选自直馏原油、石油精馏和裂解的残渣、石油馏出物、拔顶油、全馏分原油、沥青、煤焦油、煤衍生油、页岩油、焦油砂油、溶剂脱沥青渣油及其混合物。在 480°F (249°C) 的温度下高粘度烃原料的粘度一般是 600 厘泊或更高。在约 550°F (288°C)-600°F (316°C) 的温度下将其加入原料注入器，其流经原料注入器的速度约为 10-120 英尺/秒，优选约 25-75 英尺/秒。含游离氧的气体选自空气、富氧空气和基本上纯净的氧气，并且任选与作为温度调节剂的水蒸汽、水或惰性气体混合。含氧气体流经原料注入器的第一环形通道和最外面的环形通道的速度一般是 50 英尺/秒至音速，优选约 150-750 英尺/秒。

气化器的反应区温度一般是约 1700°F (930°C) 至约 3000°F (1650°C)，优选约 2000°F (1100°C) 至约 2800°F (1540°C)。气化压力一般是约 1 大气压 (100KPa) 至约 250 大气压 (25000KPa)，优选约 15 大气压 (1500KPa) 至约 150 大气压 (15000KPa)。

---

虽然本发明的方法是通过优选实施方案描述的,但是对于本领域普通技术人员来说,在不偏离本发明的概念和保护范围的情况下对本申请中所述的方法进行一些变化是显而易见的。很明显,本领域普通技术人员会认为这些类似的替代物 and 变化在下述权利要求书设定的本发明的保护范围和概念之内。

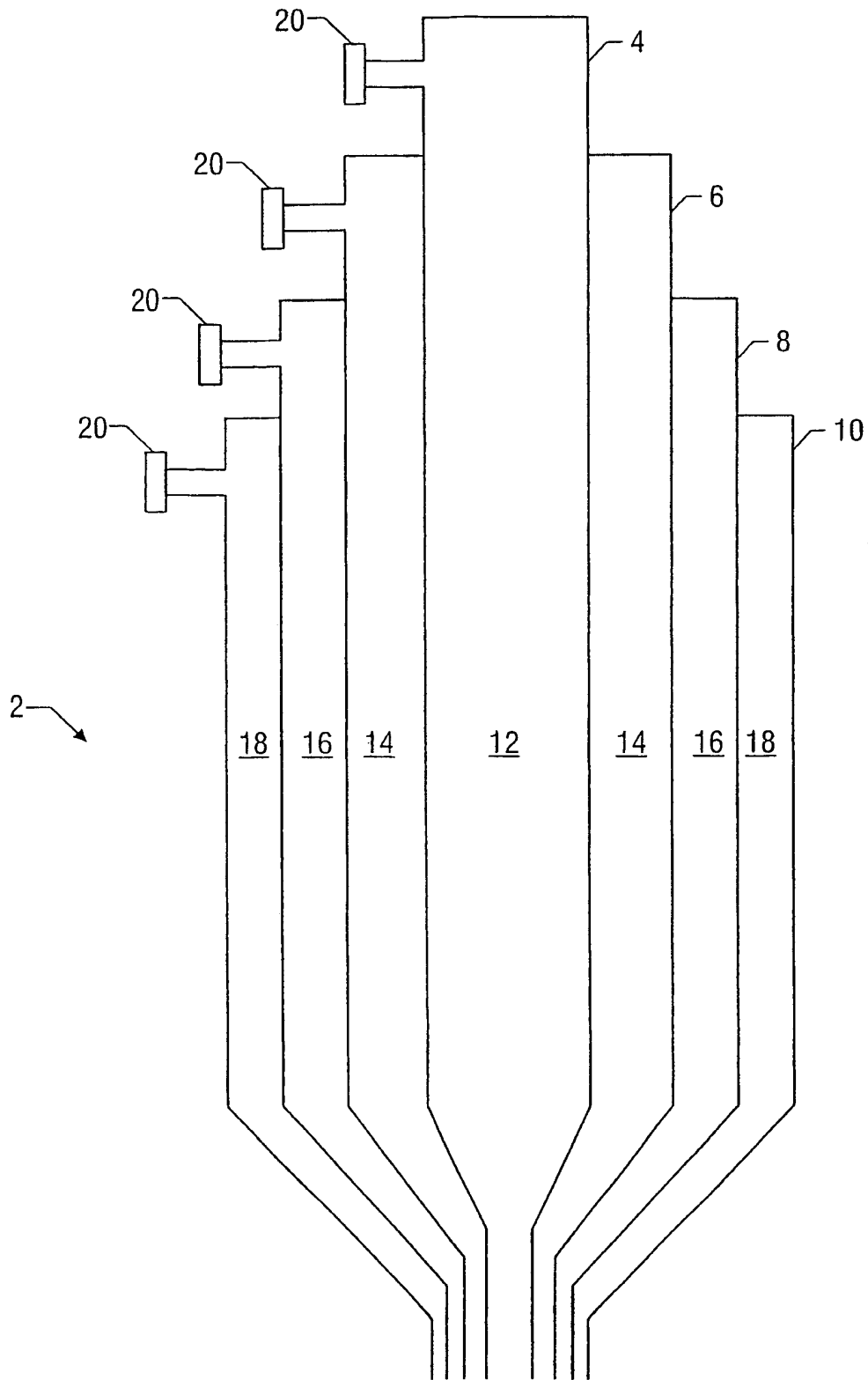


图1