



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103974898 A

(43) 申请公布日 2014. 08. 06

(21) 申请号 201280055583. 7

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 09. 13

C01B 3/36 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C10G 47/26 (2006. 01)

13/236, 923 2011. 09. 20 US

C10G 49/12 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 05. 13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/055011 2012. 09. 13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/043443 EN 2013. 03. 28

(71) 申请人 沙特阿拉伯石油公司

地址 沙特阿拉伯达兰

(72) 发明人 O·R·柯塞奥卢 J-P·巴拉盖

(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 11038

代理人 柳冀

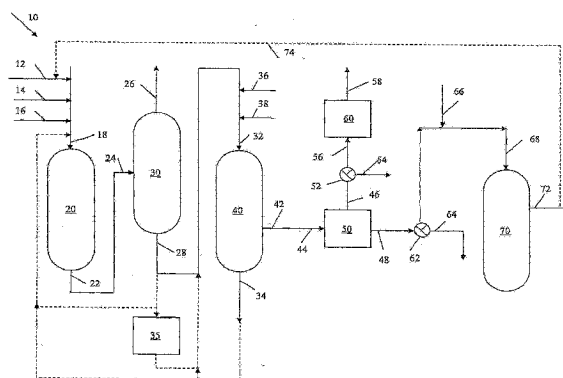
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

来自浆料加氢裂化过程的具有固体催化剂的重质残渣的气化

(57) 摘要

本发明提供了一种用于处置回收自浆料加氢裂化过程 (20) 的包含固体非均相催化剂颗粒的重质残渣底部产物的成本有效的方案, 该方案通过将它们以可流动浆料的形式引入膜壁气化反应器 (40) 以生产合成气 (42), 和任选地使该合成气进行水煤气变换反应 (70) 以生产更为富氢的产物流。通过从热合成气中回收显热值来产生工艺蒸汽和电。



1. 一种对回收自浆料加氢裂化过程的重质残渣底部产物进行气化以生产合成气的方法,该底部产物含有固体非均相催化剂颗粒,该方法包括:

a. 将重质烃原料与基于该原料碳含量的预定量的氢和固体非均相催化剂一起引入浆料加氢裂化区中,以生产浆料加氢裂化区流出物;

b. 将该浆料加氢裂化区流出物送到分离区,以将该浆料加氢裂化区流出物分离成转化产物和含有该催化剂的重质残渣底部产物;

c. 回收该转化产物;

d. 制备该重质残渣底部产物和催化剂的可流动浆料;

e. 将重质残渣底部产物和催化剂的浆料作为加压进料与基于该进料碳含量的预定量的氧和蒸汽一起送到膜壁气化反应器;

f. 将该重质残渣底部产物进行部分氧化以生产氢、一氧化碳和炉渣材料;

g. 从该反应器中以热粗合成气形式回收氢和一氧化碳;

h. 将该热粗合成气送到蒸汽发生热交换器以冷却该热粗合成气并产生蒸汽;

i. 从该热交换器回收蒸汽并将该蒸汽引入涡轮机以产生电;和

j. 回收冷却合成气。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中该重质烃原料源于天然来源,包括原油、沥青、焦油砂和页岩油,或者源于精炼过程,包括常压或者减压渣油,或者来自于焦化、减粘裂化炉和流化催化裂化操作的产物。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中该重质烃原料在 400°C -2000°C 沸腾。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中该浆料加氢裂化区由一个或多个以上流或下流模式操作的活塞流型管式反应器组成。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中该浆料加氢裂化区的操作温度是 350°C -650°C。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中该浆料加氢裂化区的操作压力是 20 巴 -200 巴。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中该浆料加氢裂化区操作于约 1h^{-1} - 约 30h^{-1} 的液体时空速率。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中该浆料加氢裂化区操作于高至约 3000 升氢(归一化)/升进料的氢进料速率。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中该固体非均相催化剂包括选自周期表第 VIB、VB、VIB、VIIB 或 VIII 族的一种或多种催化活性金属组分。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中该固体非均相催化剂包括铁、镍、钼、钒、钨、钴、钨及其混合物中的一种或多种。

11. 根据权利要求1所述的方法,其中该重质残渣底部产物包含至少 10 重量%的固体非均相催化剂。

12. 根据权利要求1所述的方法,其中该气化反应器的操作温度是 1200°C -1800°C。

13. 根据权利要求1所述的方法,其中该气化反应器的操作压力是 30 巴 -100 巴。

14. 根据权利要求1所述的方法,其中该气化反应器中氧-碳的重量比是 0.5:1-10:1。

15. 根据权利要求1所述的方法,其中该气化反应器中蒸汽-碳的重量比是 0.1:1-10:1。

16. 根据权利要求1所述的方法,其进一步包括使来自步骤(j)的冷却合成气与预定量

的蒸汽一起进行水煤气变换反应,和回收氢和二氧化碳的混合物。

17. 根据权利要求 16 所述的方法,其中进行水煤气变换反应的合成气的温度是 150℃ -400℃。

18. 根据权利要求 16 所述的方法,其中进行水煤气变换反应的合成气的压力是 1 巴 -60 巴。

19. 根据权利要求 16 所述的方法,其中该水煤气变换反应容器中水 - 一氧化碳的摩尔比是 5:1-3:1。

来自浆料加氢裂化过程的具有固体催化剂的重质残渣的气化

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求 2011 年 9 月 20 日提交的待决的美国专利申请序列号 13/236,923 的优先权。

[0003] 发明背景

发明领域

[0004] 本发明涉及一种在膜壁气化反应器中,部分氧化回收自浆料加氢裂化过程的重质残渣底部产物以生产合成气的方法。

[0005] 相关领域说明

[0006] 在典型的炼厂中,原油初始时引入到常压蒸馏塔中或者原油塔中,在这里将它分离成多种不同的组分,包括在 36°C -180°C 沸腾的石脑油,在 180°C -370°C 沸腾的柴油和在高于 370°C 沸腾的常压底部产物。该常压底部残渣在真空蒸馏塔中进一步加工,在这里将它分离成在 370°C -520°C 沸腾的真空瓦斯油 (VGO) 和在高于 520°C 沸腾的重质减压渣油。该 VGO 可以通过加氢裂化进一步加工以生产石脑油和柴油,或者通过流化催化裂化 (FCC) 以生产汽油和循环油。该重质减压渣油可以经处理以除去不需要的杂质或者转化成有用的烃产物。

[0007] 在炼制工业中存在着三种主要类型的反应器:固定床、沸腾床和移动床。在固定床反应器中,催化剂粒料保持在原地,相对于固定的参考系不移动。固定床技术在处理特别是含有高百分比杂原子、金属和沥青质的重质装料时存在着相当大的问题,因为这些污染物导致了催化剂快速失活和随后堵塞反应器。多个串联的固定床反应器可以用于实现在高于 370°C 沸腾的重质原料的相对高的转化率,但是这样的设计将是昂贵的,并且对于某些原料在商业上不可行,例如催化剂必须每 3-4 个月更换。

[0008] 研发了沸腾床反应器来克服与固定床反应器有关的堵塞问题,因为原料变得更重质和减压渣油的转化率增加。在沸腾床反应器中,催化剂是流体,这意味着它将不会出现固定床反应器中可能出现的堵塞。该催化剂的流体性质还允许对小部分的床进行在线催化剂更换,这获得了高的净床活性。

[0009] 移动床反应器结合了固定床操作中的活塞流和沸腾床技术中相对容易的催化剂更换的优点。滴流式系统允许不连续的催化剂更换,而不中断操作。操作条件比通常的固定床反应器更剧烈,即压力可以超过 200 个大气压,和温度可以是 400°C -427°C。催化剂更换频率取决于失活速率。在更换过程中,催化剂移动比进料的线性速率慢。催化剂添加和取出经由在反应器顶上和底部的闸系统来进行。移动床反应器的优点是移动床的顶层由新鲜催化剂组成。因此,沉积在床顶上的金属和盐与催化剂一起向下移动,并且在底部释放。因此,对金属和其他污染物的容忍度远大于固定床反应器。由于具有这种能力,移动床反应器具有加氢处理非常重质的进料的优点,特别是当几个反应器串联组合时更是如此。

[0010] 使用具体类型的反应器的决定基于许多标准,包括原料类型、期望的转化百分率、

灵活性、运行时间、产物品质及其他。在炼厂中,催化剂的更换或更新的停车时间必须尽可能短。此外,方法的经济性通常将取决于系统处理进料流的通用性,该进料流含有变化量的污染物例如硫、氮、金属和 / 或有机金属化合物例如在 VGO、DAO 和残渣中所发现的那些。

[0011] 已经对将在 520℃ 及以上沸腾的重质减压渣油转化成轻质烃例如石脑油和柴油进行了研究。Zhang 等人在“A Review of Slurry-Phase Hydrocracking Heavy Oil Technology”, *Energy&Fuels*, 2007, 21 (6), 3057-3062 中已经报道了浆料加氢裂化过程, 其将重质减压渣油在氢和固体催化剂颗粒或者可溶性催化剂存在下进行转化。该浆料加氢裂化技术基于热裂化。该方法不同于常规的热裂化方法,因为它将进料油、氢和分散的无载体催化剂颗粒混合在一起。看起来氢主要消耗来封闭热裂化所形成的自由基。参见 Matsumura 等人的“Hydrocracking Marlim Vacuum Residue With Natural Limonite. Part2:Experimental Cracking In A Slurry-Type Continuous Reactor”, *Fuel*, 2005, 84, 417-421, 420。可以通过浆料加氢裂化技术来处理重质残渣油、VGO 和低价值耐火沥青流, 其通常不能经济地提质或者甚至共混到其他产物例如燃料油或者合成原油中,这归因于它们的高粘度和高固含量。

[0012] USP5, 755, 955 中公开了一种浆料加氢裂化过程, 其中将重质烃原料与焦炭抑制添加剂颗粒混合以形成浆料, 并在存在氢和不存在活性氢化催化剂的条件下向上送过狭窄的垂直加氢裂化区。将含有气相 (其包含氢和蒸气烃) 和液相 (其包含重质烃和焦炭抑制添加剂颗粒) 的混合流出物从反应器中除去, 并且分离成气相和液相。该液相经分馏来获得含有添加剂颗粒和芳族重质瓦斯油馏分的沥青底部产物流。至少一部分的沥青流再循环回来以形成向加氢裂化区的进料浆料的一部分。所公开的方法通过控制反应器中低极性芳烃与沥青质的比率而抑制了焦炭形成和改进了产率。

[0013] 该浆料加氢裂化过程中所用的催化剂可以处于粉末状天然矿石、粉末状煤、一种或多种水溶性或者油溶性盐 (其可以包含选自钴、钼、镍、铁、钨或锰的一种或多种金属) 的形式。USP5474977 中公开了一种制备浆料加氢裂化催化剂的方法, 其中将杂多酸和选自第 IV 族到第 VIII 族的金属的硫化物或盐与含沥青质的烃原料混合并加热以生产有机金属化合物。然后该有机金属化合物在氢存在下转化, 以生产浆料加氢裂化催化剂。适用于浆料加氢裂化过程的其他催化剂和它们的制造方法是本领域已知的。

[0014] 在上述浆料加氢裂化过程期间, 固体非均相催化剂在它们的催化活性下降到低于预定的效力, 即当催化剂被认为是用过的时, 必须回收和 / 或除去。一个研究建议催化剂单次使用, 因为它们是通过高浓度的含硫和含氮化合物以及高分子量的有机金属络合物而失活的。Supra, Zhang 等人, 3057。用过的固体催化剂会被例如重质多核芳族分子、硫、氮和 / 或金属这样的化合物所污染。处置作为废料的用过的固体催化剂导致了明显的费用和产生了环境考虑。

[0015] 气化是本领域公知的, 并且它在全球得以实践, 用于固体和重质液体石化燃料, 包括炼厂底部产物。气化方法将碳质材料例如煤、石油、生物燃料或者生物质与氧在高温 (即大于 800℃) 使用部分氧化来转化成合成气、蒸汽和电能。由一氧化碳和氢组成的合成气可以在内燃机中直接燃烧, 或者可以用于制造各种化学品, 例如经由已知的合成过程制造甲醇和经由费 - 托过程制造合成燃料。

[0016] 使用重质残渣气化方法的炼厂的主要益处是它可以提供氢源, 用于加氢处理以满

足对轻质烃产物的需要；它产生了电和蒸汽，用于炼厂应用或者用于输出和销售；与燃烧重质残渣的常规技术相比，它能够利用有效的电力产生技术；并且与燃烧重质残渣来作为处置它们的手段的常规技术相比，它产生了更低的污染物排放。此外，该气化方法提供了在重质残渣产生之处的本地处置的手段，因此避免了异位运输和 / 或存储的成本；它还提供了处置其他炼厂废物流（包括有害的材料）的潜力。气化还提供了潜在的碳管理工具，即如果当地管理系统有要求，则可以使用二氧化碳捕集选项。

[0017] 三种主要类型的气化器技术是移动床、流化床和携带流系统。三种类型的每种均可以使用固体燃料，但是仅携带流反应器已经证明能够有效处理液体燃料。在携带流反应器中，将燃料、氧和蒸汽在气化器的顶部通过同环的燃烧器注入。该气化通常在耐火材料衬里的容器中发生，该容器操作于约 40 巴 -60 巴的压力和 1300℃ -1700℃ 的温度。

[0018] 存在着两种类型的气化器壁构造：耐火壁和膜壁。该气化器常规上使用耐火衬里来保护反应器容器，防止腐蚀性炉渣、热循环和 1400℃ 高至 1700℃ 的升高的温度。耐火材料经历了来自合成气和炉渣产生的腐蚀性组分的渗透，并因此随后的反应物经历了明显体积变化的反应导致了耐火材料的强度降低。耐火衬里的更换会每年花费几百万美元和相应反应器数周的停车时间。迄今为止，解决方案是安装第二或并行气化器来提供必需的连续操作能力，但是这种重复的不令人期望的结果是与装置运行有关的资金成本的明显增加。

[0019] 另一方面，膜壁气化器技术使用由耐火材料层保护的冷却筛以提供表面，在该表面上熔融的炉渣凝固并向下流到反应器底部的骤冷区。膜壁反应器的优点包括相比于其他系统降低的反应器尺寸；与耐火壁反应器的 50% 的生产时间相比改进的平均 90% 的生产时间；不需于如耐火壁反应器中那样具有并行反应器来保持连续运行；并且固体和液体炉渣层的累积提供了对于水冷却壁区域的自我保护。

[0020] 在膜壁气化器中，凝固的矿物灰分炉渣层在壁上的累积充当了另外的保护性表面和绝缘体，使得耐火材料降解和通过壁的热损失最小化或者降低。因此水冷反应器设计避免了所述的“热壁”气化器操作，其需要构建厚的多层的昂贵耐火材料，其仍将经受降解。在膜壁反应器中，炉渣层用固体沉积在相对冷的表面上来连续更新。另外的优点包括启动 / 停止时间短；比耐火类型反应器维护成本低；和气化具有高灰分含量的原料的能力，由此在处理更宽范围的煤、石油焦、煤 / 石油焦共混物，生物质共同进料和液体原料中提供更大的灵活性。

[0021] 存在着两种主要类型的适于处理固体原料的膜壁反应器设计。一种这样的反应器在上流式处理中使用垂直管，其装备有用于固体燃料例如石油焦的几个燃烧器。第二固体原料反应器使用螺旋管和对全部燃料使用下流式处理。对于固体燃料，已经研发了具有约 500MWt 的热输出的单个燃烧器，用于商业应用。

[0022] 在这些反应器中，控制管中加压的冷却水的流动，以冷却耐火材料和确保熔融炉渣向下流动。两种系统都证实了对于固体燃料的高效用，但是对于液体燃料不是如此。

[0023] 对于液体燃料和石化产品的生产来说，关键的参数是干燥合成气中氢与一氧化碳的摩尔比。这个比率通常是 0.85:1 到 1.2:1，其取决于原料特性。因此，需要对合成气进行另外的处理，从而对于费 - 托应用来说将该比率提高到 2:1，或者通过 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ 所示的水煤气变换反应来将一氧化碳转化成氢。在一些情况中，部分合成气与一些废气在联合循环中一起燃烧以生产电和蒸汽。该方法的整体效率是 44% -48%。

[0024] 虽然气化方法已经充分研发和适于它们的计划目的,但是它与其他炼厂操作的组合应用是有限的。

[0025] 所以本发明的目标是提供一种处置回收自浆料加氢裂化过程的重质残渣底部产物的方法,该方法有经济价值和环境友好,并且其能够生产合成气和 / 或氢,其可以作为进料流用于同一炼厂的其他方法。

发明内容

[0026] 本发明包括通过在膜壁气化反应器中部分氧化进料材料以生产合成气和 / 或氢,从而处理和处置进料流,该进料流包含回收自浆料加氢裂化过程的包含固体非均相催化剂颗粒的重质残渣底部产物。

[0027] 根据一种实施方案,对包含固体非均相催化剂颗粒的重质残渣底部产物进行气化的方法包括步骤:

[0028] a. 将重质烃原料与基于该原料碳含量的预定量的氢和固体非均相催化剂一起引入浆料加氢裂化区,以生产浆料加氢裂化区流出物;

[0029] b. 将该浆料加氢裂化区流出物送到分离区,以将该浆料加氢裂化区流出物分离成转化产物和重质残渣底部产物;

[0030] c. 回收该转化产物;

[0031] d. 制备该重质残渣底部产物的可流动浆料;

[0032] e. 将重质残渣底部产物的浆料作为加压进料与基于该进料碳含量的预定量的氧和蒸汽一起送到膜壁气化反应器;

[0033] f. 将该重质残渣底部产物进行部分氧化以生产氢、一氧化碳和炉渣材料;

[0034] g. 从该反应器中以热粗合成气形式回收氢和一氧化碳;

[0035] h. 将该热粗合成气送到蒸汽发生热交换器以冷却该热粗合成气并产生蒸汽;

[0036] i. 从该热交换器回收蒸汽并将该蒸汽引入涡轮机以产生电;和

[0037] j. 回收冷却合成气。

[0038] 本发明的其他方面、实施方案和方法的优点在下面详细讨论。此外,应当理解前述信息和下面的详细说明都仅是各个方面和实施方案的说明性示例,并且目的是提供概述或者框架,用于理解要求保护的特征和实施方案的性质和特性。包括附图来提供对各个方面和实施方案的说明和进一步的理解。附图连同说明书的其余部分一起用于解释所述的和所要求保护的方面和实施方案的原理和操作。

附图说明

[0039] 当结合附图来阅读时,能够最好地理解前述发明内容以及下面的具体实施方式,该附图是根据本发明的气化包含来自浆料加氢裂化过程的重质残渣底部产物和固体催化剂颗粒的进料流的方法的示意图。

具体实施方式

[0040] 参考附图来描述该生产合成气和 / 或氢的方法,该方法通过在膜壁气化反应器中部分氧化进料流来进行,该进料流包含由回收自浆料加氢裂化过程的固体非均相催化剂组

成的重质残渣底部产物。

[0041] 通常,用于气化包含来自浆料加氢裂化过程的重质残渣底部产物和固体催化剂的进料流的整合的方法和设备包括浆料加氢裂化区,在其中将重质烃原料转化成轻质部分;分离区,在其中将浆料加氢裂化区流出物分离成转化产物和重质残渣底部产物;膜壁气化反应器,在其中将重质残渣底部产物部分氧化以生产作为热粗合成气的氢和一氧化碳以及炉渣材料;蒸汽发生热交换器,用于冷却该热粗合成气;和涡轮机,以由所产生的蒸汽来发电。

[0042] 根据一种或多种另外的实施方案,用于气化浆料加氢裂化过程重质残渣底部产物和固体催化剂的方法和设备进一步包括水煤气变换反应容器,以将一氧化碳通过 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ 所示的水煤气变换反应转化成氢,由此提高所转化的合成气中的氢的体积。

[0043] 重质残渣底部产物气化设备 10 包括浆料加氢裂化区 20,分离区 30,膜壁气化反应器 40,热交换器 50,涡轮机 60 和水煤气变换反应容器 70。要注意的是虽然这里所述的设备 10 的实施方案包括水煤气变换反应容器以通过将合成气中的一些或全部一氧化碳转化来增强氢的输出,但是类似于设备 10 的替代实施方案可以无需水煤气变换反应容器来实施。

[0044] 浆料加氢裂化区 20 包括入口 18,其与用于接收重质烃原料的管道 14,用于引入加压的氢或含氢气体的物流的管道 12,和用于将固体非均相催化剂引入区 20 的管道 16 流体连通。浆料加氢裂化区 20 还包括出口 22,用于排出浆料加氢裂化区流出物。

[0045] 分离区 30 包括与浆料加氢裂化区 20 的出口 22 流体连通的入口 24,用于排出转化产物的出口 26 和用于排出固体催化剂和重质残渣底部产物的其余浆料的出口 28。

[0046] 膜壁气化反应器 40 包括入口 32,其与分离区 30 的出口 28,用于引入受控量的氧或含氧气体的加压流的管道 36,和用于引入受控量的蒸汽的管道 38 流体连通。膜壁气化反应器 40 还包括用于排出热粗合成气的出口 42 和用于排出炉渣材料的出口 34。

[0047] 热交换器 50 包括与膜壁气化反应器 40 的出口 42 流体连通的入口 44,用于排出蒸汽的出口 46 和用于排出冷却合成气的出口 48。出口 46 与三路控制阀 52 流体连通,以经由管道 54 抽出蒸汽和/或将蒸汽送到涡轮机 60。出口 48 与另一个三路控制阀 62 流体连通,以经由管道 64 抽出冷却合成气和/或任选地将冷却合成气送到水煤气变换反应容器 70。

[0048] 涡轮机 60 包括与三路控制阀 52 流体连通的入口 56 和用于传输所产生的电的导体 58。

[0049] 任选的水煤气变换反应容器 70 包括入口 68,其与用于接收冷却合成气的三路控制阀 62 和用于引入受控量的蒸汽的管道 66 流体连通,和出口 72,其用于排出富含氢的变换合成气产物。在某些实施方案中,出口 72 经由管道 74 与管道 12 流体连通,以将部分氢返回到浆料加氢裂化区 20。

[0050] 在本发明方法的实践中,重质烃进料作为加压的进料流经由管道 14,与经由管道 12 的预定量的氢或含氢气体和经由管道 16 的固体非均相催化剂,一起引入到浆料加氢裂化区 20 的入口 18。该重质烃进料在浆料加氢裂化区 20 中热裂化以生产轻质烃例如石脑油和柴油。

[0051] 浆料加氢裂化区流出物经由出口 22 排出并送到分离区 30 的入口 24,在分离区 30 中将该流出物分离成经由出口 26 排出的转化产物和经由出口 28 排出的含有固体催化剂的

重质残渣底部产物。

[0052] 任选地将浆料加氢裂化重质残渣引入到存储容器 35, 在这里如果需要, 它可以经时聚集, 以确保用于气化反应器的连续的进料流, 或者作为再循环与新鲜进料混合以形成浆料。

[0053] 在某些实施方案中, 包含在浆料加氢裂化重质残渣中的固体非均相催化剂的至少一部分任选地在催化剂分离步骤 (图中未示出) 之后再循环回到浆料加氢裂化区 20。

[0054] 重质残渣底部产物和固体催化剂的可流动浆料作为加压的原料, 经由入口 32 与经由管道 36 的预定量的氧或含氧气体和经由管道 38 的预定量的蒸汽一起, 引入膜壁气化反应器 40。含有固体催化剂的重质残渣底部产物在膜壁气化反应器 40 中部分氧化以生产氢、一氧化碳和炉渣材料。

[0055] 如本领域技术人员将理解的, 来自分离器的重质底部产物和固体催化剂混合物的混合物的粘度和因此可泵送性会受到各种因素的影响, 包括初始进料流的性质, 存在再循环材料的程度和浆料加氢裂化过程中所用催化剂的物理特性。如果重质底部产物和催化剂混合物的物理状态是固体到粘性的或者半固态的液体, 则它可以加热到一定温度和 / 或升高压力来使得它足以泵送流动。温度可以是 25℃ -200℃ 和压力可以是 1 巴 -100 巴。

[0056] 浆料可以单独引入气化器反应器中, 或者使用载流体例如空气、氮、二氧化碳、一氧化碳、合成气、氢、蒸汽、无氮气体、低氧气体、无氧气体和 / 或这些载流体的组合作为悬浮体引入到气化器反应器。另外, 中间炼厂物流例如来自 FCC 过程的循环油可以作为载流体用于重质底部产物和催化剂材料的混合物。

[0057] 在该混合物在环境温度下为固体的另一实施方案中, 该混合物可以经干燥和通过适当的研磨或压碎设备例如一个或一系列的球磨机粉碎, 以生产可流动固体。然后它可以使用常规固体进料设备或者用载流体引入到气化器。在浆料加氢裂化区 20 远离气化反应器 40 (例如在另一设施中) 的另一实施方案中, 在存储容器 35 中收集的重质残渣底部产物可以通过标准方法干燥来成粒, 以便易于处置。

[0058] 氢和一氧化碳作为热粗合成气从膜壁气化反应器 40 的出口 42 排出, 并且送到热交换器 50 的入口 44 以冷却该热粗合成气。炉渣材料 (其是由来自固体催化剂的灰分形成并且冷凝到气化反应器 40 的膜壁上而产生的最终废料产物) 经由出口 34 排出。炉渣材料任选地经由管线 34 再循环到浆料加氢裂化区 20, 以使得在特定的材料品质处理例如除去灰尘、研磨和硫化之后新催化剂的使用量最小化。炉渣材料还任选地再循环回到气化反应器 40 (未示出) 以提高固体成灰材料的含量。当气化反应器 40 中的固体材料的最低需要不是通过回收从分离区 30 排出的重质残渣底部产物来提供时, 这是特别有益的。

[0059] 冷却合成气经由出口 48 排出, 和可以经由三路控制阀 62 和管道 64 抽出, 用于其他的下游过程。从热交换器 50 的出口 46 排出的蒸汽可以经由三路控制阀 52 和管道 54 抽出, 和 / 或送到涡轮机 60 的入口 56 以产生电, 其经由导体出口 58 传输。

[0060] 在某些实施方案中, 冷却合成气的至少一部分与经由管道 66 引入的蒸汽一起送到水煤气变换反应容器 70 的入口 68。用于水煤气变换反应的蒸汽可以通过来自蒸汽发生热交换器 50 的管道 54 来提供。一氧化碳在蒸汽存在下通过 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ 所示的水煤气变换反应转化成氢。一氧化碳的含量在水煤气变换反应后降低到小于 1mol%。氢、二氧化碳、未反应的一氧化碳和其他杂质的混合物经由出口 72 作为变换合成气排出。任选地通

过方法例如变压吸附 (PSA) 或者通过使用膜、吸收、吸附或者其组合来回收高纯度氢气。

[0061] 用于这里所述的浆料加氢裂化过程的原料是重质烃原料,其源于天然来源,包括原油、沥青、焦油砂和页岩油,或者源于炼厂过程,包括常压或者减压渣油,或者来自于焦化、减粘裂化炉和流化催化裂化操作的产物。重质烃原料的沸点是约 400℃ - 约 2000℃。

[0062] 浆料加氢裂化区由一个或多个以上流或下流模式操作的活塞流型管式反应器组成。通常,浆料加氢裂化区的操作条件包括:温度是 350℃ -650℃,在某些实施方案中是 425℃ -540℃,在其他实施方案中是 450℃ -510℃,和在另外的实施方案是 470℃ -500℃;氢分压是 20 巴 -200 巴,在某些实施方案中是 40 巴 -180 巴,和在另外的实施方案中是 60 巴 -150 巴;液体时空速率是约 0.1h⁻¹- 约 10h⁻¹,在某些实施方案中是 0.1h⁻¹- 约 4h⁻¹,和在另外的实施方案中是 0.1h⁻¹- 约 2h⁻¹;氢进料速率高至约 3000 升氢(归一化)/升油(L/L),在某些实施方案中是 500L/L-2000L/L,和在另外的实施方案中是 500L/L-1000L/L。

[0063] 浆料加氢裂化区中所用的固体非均相催化剂可以包括选自周期表第 VIB、VB、VIB、VIIB 或 VIII 族的一种或多种催化活性金属组分,例如铁、镍、钼、钒、钨、钴、钨及其混合物。催化活性金属可以作为单质形式或者作为金属化合物形式的固体颗粒而存在。固体颗粒可以由金属或者金属化合物的纳米聚集体来生产,或者由催化剂前体例如金属硫酸盐来生产。

[0064] 催化剂前体在浆料加氢裂化区中或者在预处理步骤(未示出)中分解或者反应,以形成期望的、充分分散的和催化活性的固体颗粒。前体还可以包括含有该催化活性金属的油溶性有机金属化合物,其热分解以形成具有催化活性的固体颗粒。其他合适的前体包括金属氧化物,其可以转化成催化活性金属硫化物。在一种具体的实施方案中,含有金属氧化物的矿物可以作为前体用于无机耐火金属氧化物载体上。例如,铝土矿是一种具体的前体,其中包含在该矿物中的铁氧化物晶体的转化提供了作为固体颗粒的铁硫化物催化剂,其中该铁硫化物在转化后负载在主要存在于铝土矿前体中的氧化铝上。

[0065] 通常,膜壁气化反应器的操作条件包括:温度是 1200℃ 1800℃;压力是 30 巴 -100 巴;原料的氧-碳含量摩尔比是 1:1-5:1;原料的蒸汽-碳含量摩尔比是 0.1:1-10:1。

[0066] 进行水煤气变换反应的合成气的性质是温度 150℃ -400℃;压力 1 巴 -60 巴;和水-一氧化碳的摩尔比 5:1-3:1。

[0067] 当与用于回收自浆料加氢裂化过程的重质残渣底部产物和含有硫、氮和/或有机金属化合物的用过的催化剂的其他处置方法相比,这里所述的设备和方法提供了明显的优势。有价值的合成气和/或氢气、工艺蒸汽和电可以有效地产生,用于原位炼厂使用。当需要氢来用于加氢处理并且没有天然气可用时,可以实施本发明的整合方法以获得特别的益处。这通常是当需要完全转化以满足对更清洁和更轻质的产物例如汽油、喷气机燃料和柴油运输燃料的需要时,在炼厂中出现的情况。

[0068] 实施例

[0069] 将源于阿拉伯重质原油的在高于 520℃ 沸腾的 100kg 的减压渣油样品作为加压的原料引入到浆料加氢裂化区。该减压渣油的 API 比重是 5.7 度,并且包含 5.3W% 的硫、0.45W% 的氮、19.5W% d 的 C₇- 沥青质、22.9W% 的 CCR 和总计 222ppmw 的镍和钒。浆料加氢裂化区操作于 420℃,160 巴和 0.5h⁻¹ 的液体时空速率。催化剂是在固体载体上的硫化钼。减压渣油的浆料加氢裂化转化率是 85W%,所得到的方法产率汇总在下表 1 中。总氢消耗是

原料过程的 1.6W%。

[0070] 表 1- 浆料加氢裂化产率

[0071]

产物	沸点	产率 W%
轻质气体	C ₁ -C ₄ +H ₂ S	8.7
石脑油	C ₅ -170℃	0.9
瓦斯油	170-350℃	26.2
真空瓦斯油	350-520℃	30.5
沥青	>520℃	35.3
总计		101.6

[0072] 在分离了转化产物之后,将重质残渣和用过的催化剂送到膜壁气化反应器。该气化反应器操作于 1045℃和 28 巴。蒸汽 - 碳的重量比是 0.6:1。氧 - 碳的重量比是 1:1。重质残渣底部产物部分氧化以生产氢、一氧化碳和炉渣材料。氢和一氧化碳作为热粗合成气回收,并且送到热交换器。将冷却粗合成气送到水煤气变换反应容器以提高氢的产率。水煤气变换反应在 318℃和 1 巴进行。蒸汽 - 一氧化碳的摩尔比是 3:1。

[0073] 产物产率汇总在表 2 中。从表 1 和表 2 的数据比较中可以看出,100Kg 的减压渣油产生了 8.7Kg 的轻质气体、57.6Kg 的蒸馏物(石脑油、瓦斯油和真空瓦斯油)和 35.3Kg 的沥青,由其通过气化产生了 9.6kg 的氢气。

[0074] 表 2- 气化产率

[0075]

物流	重质残渣底部产物 (经出口 28)	氧 (经管道 36)	蒸汽 (经管道 38)	粗合成气 (经出口 42 和入口 68)	蒸汽 (经管道 66)	变换合成气 (经出口 72)
	Kg	Kg	Kg	Kg	Kg	Kg
总沥青(含灰分)	35.0					
沥青(含烃)	34.0					
氧		35.0				
H ₂ /CO						
CH ₄				0.2		0.2
H ₂				5.6		9.6
CO				58.9		2.9
CO ₂				12.6		100.6
H ₂ O			17.6	7.9	51.7	23.5
H ₂ S				0.7		0.7
COS				0.1		0.1
N ₂				0.5		0.5
Ar				0		0
NH ₃				0		0
总计	35.0	35.0	17.6	86.6	51.7	138.3
物料平衡总计				98.9		
MB 氧				98.6		

[0076] 在上面和附图中描述了本发明的方法和系统 ;但是,对本领域技术人员来说很显然可以进行源于本说明书的改变,并且本发明的保护范围是通过所附权利要求书来确定的。

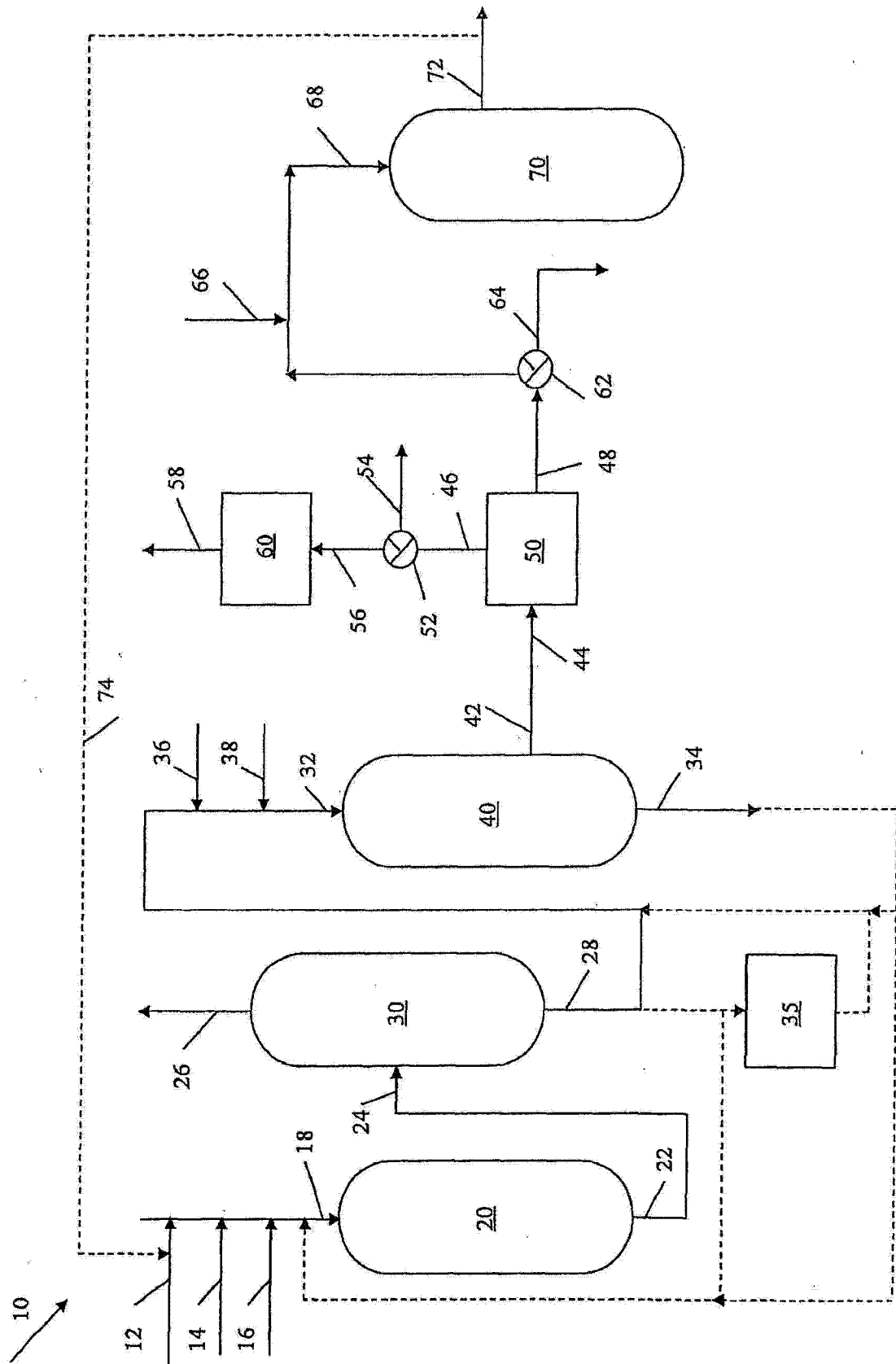


图 1