



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101384335 B

(45) 授权公告日 2012.08.01

(21) 申请号 200680053188.X

(22) 申请日 2006.12.15

(30) 优先权数据

11/312,596 2005.12.21 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.08.21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/047879 2006.12.15

(87) PCT申请的公布数据

W02007/075397 EN 2007.07.05

(73) 专利权人 普莱克斯技术有限公司

地址 美国康涅狄格州

(72) 发明人 L·罗森 K·T·吴 M·M·阿梅德

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 刘锴 韦欣华

(51) Int. Cl.

B01D 53/56(2006.01)

C10G 11/18(2006.01)

(56) 对比文件

US 4519993, 1985.05.28, 说明书第3栏第20-60行, 第5栏第32-54行及图1, 2.

US 5372706 A, 1994.12.13, 说明书第6栏第37-63行、第9栏第6-36行及附图3.

US 5240690 A, 1993.08.31, 说明书第2栏第10行-第5栏第45行及图1.

审查员 冯吉

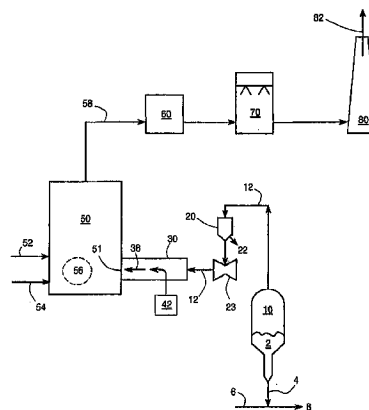
权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 3 页

(54) 发明名称

再生器烟气中 CO 和 NO_x 的还原

(57) 摘要

将热氧气流输入包含一氧化碳的催化剂重整器烟气流中以除去一氧化碳。NO_x前体转化为 N₂, 如果在烟气流中存在 NO_x, 该热氧气流的添加降低了 NO_x 的含量。



1. 再生器烟气流的处理方法,包括:
 - (A) 由催化剂再生器提供包含 NO_x 和一氧化碳的再生器烟气流;
 - (B) 将燃料和氧气混合,用所述燃料燃烧该混合物中的一部分氧气以形成温度至少为 2000°F 且包含氧气和所述燃烧的产物的热氧化剂流;
 - (C) 将该热氧化剂流以至少 500 英尺/秒的速度输入该再生器烟气流中,以形成温度高于 1250°F 足以将该混合物中的一氧化碳转化为二氧化碳且足以将该混合物中的 NO_x 转化为 N_2 的混合物,由此制备产物流,其中在所述转化之后该产物流中的 NO_x 的量小于在形成所述混合物之前在所述再生器烟气流中的 NO_x 的量。
2. 权利要求 1 的方法,其中在步骤 (C) 中形成的该热氧化剂流和该再生器烟气的混合物具有至少 1400°F 的温度。
3. 权利要求 2 的方法,其中在步骤 (C) 中形成的该热氧化剂流和该再生器烟气的混合物具有至少 1600°F 的温度。
4. 权利要求 1 的方法,其中步骤 (A) 中提供的该再生器烟气包含至少 1 体积%的一氧化碳。
5. 权利要求 1 的方法,其中在步骤 (B) 中燃烧不超过 20% 的在步骤 (B) 中与燃料混合的氧气。
6. 权利要求 1 的方法,其中在步骤 (C) 中以 500 ~ 3000 英尺/秒的速度将步骤 (B) 中形成的该热氧化剂流输入到该再生器烟气流中。
7. 权利要求 1 的方法,其中在步骤 (C) 中将该热氧化剂流输入到该再生器烟气流之前,使该再生器烟气流通过能量回收涡轮机。
8. 权利要求 1 的方法,其中使步骤 (C) 中产生的产物流通过能量回收涡轮机。
9. 再生器烟气流的处理方法,包括:
 - (A) 由催化剂再生器提供包含 NO_x 和一氧化碳的再生器烟气流;
 - (B) 将燃料和氧气混合,用所述燃料燃烧该混合物中的一部分氧气以形成温度至少为 2000°F 且包含氧气和所述燃烧的产物的第一热氧化剂流;
 - (C) 将该第一热氧化剂流以至少 500 英尺/秒的速度输入该再生器烟气流中,以形成温度高于 1250°F 足以将该混合物中的一氧化碳转化为二氧化碳且足以将该混合物中的 NO_x 转化为 N_2 的第一混合物,由此制备包含一氧化碳、二氧化碳、 NO_x 和 N_2 的物流;
 - (D) 将燃料和氧气混合,用所述燃料燃烧该混合物中的一部分氧气以形成温度至少为 2000°F 且包含氧气和所述燃烧的产物的第二热氧化剂流;
 - (E) 将该第二热氧化剂流以至少 500 英尺/秒的速度输入步骤 (C) 中形成的物流中,以形成第二混合物,该第二混合物的温度高于 1250°F 足以将在该第二混合物中的一氧化碳转化为二氧化碳且足以将在该第二混合物中的 NO_x 转化为 N_2 ,由此制备产物流,其中在所述转化之后该产物流中的 NO_x 的量小于在形成所述第一混合物之前在所述再生器烟气流中的 NO_x 的量。
10. 权利要求 9 的方法,其中在步骤 (C) 中形成的该第一混合物、在步骤 (E) 中形成的该第二混合物、或两种所述混合物都具有至少 1400°F 的温度。
11. 权利要求 9 的方法,其中在步骤 (C) 中形成的该第一混合物、在步骤 (E) 中形成的该第二混合物、或两种所述混合物都具有至少 1600°F 的温度。

12. 权利要求 9 的方法,其中步骤 (A) 中提供的该再生器烟气包含至少 1 体积%的一氧化碳。

13. 权利要求 9 的方法,其中在步骤 (B) 中燃烧不超过 20%的在步骤 (B) 中与燃料混合的氧气。

14. 权利要求 9 的方法,其中在步骤 (D) 中燃烧不超过 20%的在步骤 (D) 中与燃料混合的氧气。

15. 权利要求 9 的方法,其中在步骤 (C) 中以 500 ~ 3000 英尺 / 秒的速度将步骤 (B) 中形成的该热氧化剂流输入到该再生器烟气流中。

16. 权利要求 9 的方法,其中以 500 ~ 3000 英尺 / 秒的速度将步骤 (D) 中形成的该热氧化剂流输入到步骤 (C) 中形成的该物流中。

17. 权利要求 15 的方法,其中以 500 ~ 3000 英尺 / 秒的速度将步骤 (D) 中形成的该热氧化剂流输入到步骤 (C) 中形成的该物流中。

18. 权利要求 9 的方法,其中在步骤 (C) 中将该热氧化剂流输入到该再生器烟气流中之前,使该再生器烟气流通过能量回收涡轮机。

19. 权利要求 9 的方法,其中在步骤 (E) 中将该第二热氧化剂流输入到步骤 (C) 中形成的物流中之前,使该步骤 (C) 中形成的物流通过能量回收涡轮机。

20. 权利要求 9 的方法,其中使步骤 (E) 中产生的产物流通过能量回收涡轮机。

再生器烟气中 CO 和 NO_x 的还原

发明领域

[0001] 本发明涉及来自催化剂再生单元的烟气的处理。

背景技术

[0002] 流化催化裂化 (FCC) 是在加热和催化剂作用下, 高分子量的石油馏分裂化为小分子的单元操作。在裂化过程中, 催化剂的表面上形成了焦炭沉积物, 因此需要对催化剂进行再生。因此, 将该催化剂从该裂化过程产生的蒸汽中连续分离, 在 FCC 再生器中再生, 其中将焦炭沉积物烧掉, 恢复催化剂活性。

[0003] FCC 再生器可以以两种模式操作: 完全燃烧和部分燃烧。在完全燃烧模式下, 焦炭沉积物中的大部分碳通过与同样输入到再生器中的氧化剂流中的氧反应转化为 CO₂。当该再生器以部分燃烧模式操作是, 碳和氧化剂流中的氧反应, 同时转化为 CO 和 CO₂。在这种情况下, 通常在下游锅炉中将再生器烟气中的 CO 氧化为 CO₂, 以回收来自 CO 氧化的热量, 而且限制锅炉烟气中 CO 的排放。该 CO 锅炉具有空气燃烧炉以产生热焰区, 再生器烟气必须通过其将 CO 氧化为 CO₂。炼厂废气可以用作 CO 锅炉燃烧器的辅助燃料。在锅炉中回收由 CO 的氧化和炼厂气燃烧所释放的热量以产生工艺用蒸汽。该 FCC 再生器烟气还包含其它痕量组分, 例如 SO₂、NO_x 和还原氮组分, 例如 NH₃ 和 HCN。通常, 在完全燃烧模式下, 碳沉积物中的大部分氮都氧化为 NO_x。在部分燃烧模式下, 一些氮还转化为 NH₃ 和 HCN, 在下流的 CO 锅炉中一些 NH₃ 和 HCN 氧化为 NO_x。NO_x 的量和其它还原氮组分 (例如 HCN、NH₃、CN、HNO) 的量之和在下文中通常称作“总固氮量”(或“T FN”)。

[0004] 目前使用的最通常的再生器操作模式是完全燃烧模式。近来, 已经重新开始了对部分燃烧模式的兴趣, 因为炼厂需要使 FCC 生产容量最大化, 但关于在给定时间内可以通过 FCC 单元多少进料上还存在技术限制。例如, 当 FCC 的进料速度提高时, 如果 FCC 已经在最大鼓风机限制下操作时, FCC 再生器烟气将包含更多的 CO。FCC 再生器烟气中这种提高的 CO 必须在下流的 CO 锅炉中燃烧掉以满足环境规定。对于一些锅炉, 由于锅炉不能将提高的 CO 分解以降低到复合环境规定所需的 ppm(百万分率) 水平, 因此可能存在问题。因此, 锅炉分解 CO 的容量就变为任何上游 FCC 容量提高方法的瓶颈。

[0005] 提供足够高用于充分烧尽 FCC 再生器烟气中的 CO 的火焰温度的需求大大限制了 CO 锅炉燃烧器的总燃烧速度。通常, 建议约 1800F 的火焰温度, 尽管 CO 的自燃温度要更低的多 (约 1450F)。对于给定的再生器烟气组合物, 存在最小锅炉燃烧速率, 在其之下达到的 CO 热分解量是不能令人满意的。在很多情况下, 该最小锅炉燃烧速率产生过量的工艺蒸汽, 其最终未加任何利用就排放到大气中。这显示了燃料能量的浪费。

[0006] 一些 FCC 系统在 CO 锅炉的下流具有低温 NO_x 和 / 或 NO_x/SO_x 去除装置。该低温 NO_x 去除工艺通常需要特定两的气体残余时间, 以实现所需的 NO_x 还原效率。FCC 容量提高相关的另一个问题是也会提高 FCC 再生器烟气的体积。再生器烟气体积的提高缩短了下游 NO_x 去除装置可得到的气体滞留时间, 并降低了其 NO_x 还原效率。再生器烟气体积的提高还促进了腐蚀性洗涤流体的夹带, 并提高了在洗涤器之后加速腐蚀的风险。

[0007] 其它处理 FCC 再生器烟气的方法与本发明不同,但区别在于显著的条件,并不能提供本发明所实现的优点。例如,美国专利号 5240690 教导了在再生器烟气中添加含氧气体以制备具有温度为 1000F ~ 1600F 的废气,但声明该目的是提高烟气中 NO_x 的形成。美国专利号 5716514 公开的方法中一氧化碳优选不转化为二氧化碳。美国专利号 5830346 公开了需要使用转化催化剂的方法。

发明内容

[0008] 在本发明的一种实施方式中,再生器烟气流的处理方法包括:

[0009] (A) 由催化剂再生器提供包含 NO_x 和一氧化碳的再生器烟气流;

[0010] (B) 将燃料和氧气混合,用所述燃料燃烧该混合物中的一部分氧气以形成温度至少为 2000F 且包含氧气和所述燃烧的产物的热氧化剂流;

[0011] (C) 将该热氧化剂流输入该再生器烟气流中,以形成温度高于 1250F 足以将该混合物中的一氧化碳转化为二氧化碳且足以将该混合物中的 NO_x 转化为 N_2 的混合物,由此制备产物流,其中在所述转化之后该产物流中的 NO_x 的量小于在形成所述混合物之前在所述再生器烟气流中的 NO_x 的量。

[0012] 在本发明的另一实施方式中,再生器烟气流的处理方法包括:

[0013] (A) 由催化剂再生器提供不包含 NO_x 且包含一氧化碳以及 NH_3 和 HCN 中的一种或两种的再生器烟气流;

[0014] (B) 将燃料和氧气混合,用所述燃料燃烧该混合物中的一部分氧气以形成温度至少为 2000F 且包含氧气和所述燃烧的产物的热氧化剂流;

[0015] (C) 将该热氧化剂流输入该再生器烟气流中,以形成温度高于 1250F 足以将该混合物中的一氧化碳转化为二氧化碳且足以将该混合物中的 NH_3 和 HCN 中的一种或两种转化为 N_2 的混合物。

[0016] 优选地,当在步骤 (c) 中形成混合物时,不添加将促进一氧化碳或 NO_x 转化的催化剂。

[0017] 此处所用的术语“ NO_x ”是指氮和氧的化合物,及其混合物,包括但不限于 NO 、 N_2O 、 NO_2 、 N_2O_4 及其混合物。

[0018] 附图简述

[0019] 图 1 是显示本发明的一种实施方式的流程图。

[0020] 图 2 是本发明的替代性实施方式的一部分的流程图。

[0021] 图 3 是本发明的另一实施方式的一部分的流程图。

[0022] 图 4 是本发明的另一实施方式的流程图。

[0023] 图 5 是适用于本发明的热氧气产生器的示意图。

[0024] 发明详述

[0025] 尽管本发明的以下描述参考了附图,但不应当认为本发明被限定为附图中所述的实施方式。

[0026] 参照图 1, FCC 再生器 (10) 从 FCC 单元 (未示出) 接收并再生用过的催化剂 (2), 再生的催化剂 (4) 与 FCC 进料流 (6) 混合以形成物流 (8), 将其输送返回到 FCC 单元。再生器烟气流 (12) 优选通过用于从烟气中取出夹带的催化剂的装置。一种这种装置是旋风分

分离器 (20), 其中将烟气流携带的细催化剂分离出来, 并通过导管 (22) 排除。该再生器烟气流 (12) 非必要但优选通过能量回收涡轮机 (23) 以将该再生器烟气的动能转化为容易使用的能量。在通过该能量回收涡轮机之后, 该再生器烟气流 (12) 流入并通过再生器烟气管道 (30) 或腔, 烟气流 (12) 可以从此处进入下游的 CO 锅炉 (50)。

[0027] 如果 FCC 再生器 (10) 以部分燃烧模式操作, 进入该管道 (30) 的再生器烟气流 (12) 可以包含 NO_x 、1%~8% 的 CO 和几百或几千 ppm 的 NO_x 前体 (例如 NH_3 和 HCN)。如果 FCC 再生器 (10) 以充分富燃料状态的部分燃烧模式操作, 进入该管道 (30) 的再生器烟气流 (12) 可以不包含 NO_x , 且包含 1%~8% 的 CO 和几百或几千 ppm 的一种或两种 NO_x 前体 NH_3 和 HCN。如果 FCC 再生器 (10) 以完全燃烧模式操作, 该再生器烟气流 (12) 可以包含 NO_x 、不超过 1% 的 CO 和几百 ppm 的 NO_x 前体。即该再生器烟气流将包含 NO_x , 或者其不包含 NO_x , 但将包含 NH_3 和 HCN 中的一种或两种, 或者其将包含 NO_x 以及 NH_3 和 HCN 中的一种和两种。

[0028] 在任何这些模式下, 进入管道 (30) 的再生器烟气流具有在 1100F~1400F 范围内的温度。

[0029] 在该再生器烟气管道 (30) 或在任何适用于代替管道的腔中, 将气态热氧化剂流 (32) 以高动量输入该再生器烟气中。该热氧化剂和该再生器烟气混合, 在该混合过程中热氧气将再生器烟气中的 CO 燃烧为 CO_2 , 并将至少一些 NO_x (如果存在) 和 NO_x 前体 NH_3 (如果存在) 和 HCN (如果存在) 转化为环境友好的 N_2 。所形成的气体混合物作为物流 (38), 包含热氧化剂和 FCC 再生器烟气的这些反应的产物, 可用于进一步的利用或排放到大气中。

[0030] 在一种优选的利用蒸汽 (38) 的方式中, 将其通过入口 (51) 输入 CO 锅炉 (50) 中。在 CO 锅炉 (50) 中, 将燃烧空气 (52) 和辅助燃料 (54) 输送到锅炉燃烧器中, 产生火焰区 (56)。当该物流通过火焰区时, 物流 (38) 中剩余或未反应的 CO 燃烧为 CO_2 。在 CO 锅炉中若回收以制备蒸汽之后, 总的锅炉烟气流 (58) 离开锅炉, 流到低温脱 NO_x 单元 (60)。然后该锅炉烟气通过湿式洗涤器 (70) 用于控制排放物, 最后, 将清洁的锅炉烟气送往烟囱 (80) 并排放到大气 (82) 中。在另一种可能的实施方式中, 通过热交换器将气体的燃烧中产生的热量回收得到另一化学工艺蒸汽中, 而不是将其回收得到锅炉给水中用于产生蒸汽。

[0031] 可以利用所有或一部分物流 (38) 的其它方式包括将其用作化学工艺反应的进料物流, 将其通过热交换器, 在其中将其热量转移给另一工艺物流。

[0032] 为了提供高动量的热氧气流 (32), 参照图 5, 在与再生器烟气通道或腔通过适当开口连接的优选为腔或管道的热氧气产生器 (42) 中, 提供氧气浓度为至少 30 体积% 且优选至少 85 体积% 的氧化剂流 (40)。最优选该氧化剂是氧含量为 99.5 体积% 或更高的工业纯氧。输入热氧气产生器的氧化剂具有通常在 50~300 英尺/秒 (Fps) 范围内的初始速度, 通常小于 200Fps。

[0033] 通过可以是任意适合的通常用作燃料喷射的喷嘴的适合燃料喷嘴将燃料流 (44) 提供到该热氧气产生器 (42) 中的氧化剂中。该燃料可以是任意适合的可燃烧的流体, 其实例包括天然气、甲烷、丙烷、氢气和焦炉煤气。优选该燃料是气态燃料。液态燃料 (例如 2 号燃料油) 也可以使用, 尽管液态燃料比气态燃料更难与氧化剂保持良好的混合和可靠且安全的燃烧。

[0034] 提供到热氧气产生器 (42) 中的燃料在其中与氧化剂燃烧以产生热量和燃烧反应产物, 例如二氧化碳和水蒸汽。优选地, 氧化剂中不超过约 20% 的氧气与该燃料燃烧, 或者

可以为该再生器烟气提供不充分热的氧气。此外,如果在热氧气产生器中大于约 20% 的氧气与燃料燃烧,那么剩余氧气的温度将提高到不适宜的水平。

[0035] 在热氧气产生器 (42) 中产生的燃烧反应产物与氧化剂中的剩余氧气混合,由此为剩余的氧气提供热量并提高其温度。优选地,将该燃料高速提供到热氧气产生器 (42) 中,通常速度大于 200Fps,通常在 500 ~ 1500Fps 范围内。高速用于将氧化剂携带到燃烧反应物中,由此形成稳定的火焰。该高速进一步能够将燃烧反应产物和氧化剂携带到燃烧反应中,这促进了热燃烧反应产物与热氧气产生器内剩余氧气的混合,由此更有效地加热剩余的氧气。

[0036] 通常,氧化剂输送管道内剩余氧化剂的温度提高至少约 500F,优选提高至少约 1000F。然而优选剩余氧化剂的温度不超过约 3000F,因为在该温度之上,燃烧反应产物的分解会明显提高,造成输送管道和喷嘴过热的问题。

[0037] 随着热氧气产生器 (42) 内剩余氧气温度的提高,降低了氧化剂为实现氧化剂进入再生器烟气的特定注射流速所需提供的压力。当氧气在常温时,为了将氧气以 800Fps 的流速注入再生器烟气中所需的压力超过 7 磅 / 平方英寸表压 (psig)。随着氧气温度的提高,所需的压力急剧降低。在 1500F 的温度下,所需的压力为 1.65psig,在 3000F 的温度下,所需的压力仅为 0.91psig。在超过 3000F 的温度下,只有很少的额外利益,因此提供了不超过 20% 氧气与燃料燃烧的另一个原因。因此,以这种方式产生的热氧气可以为再生器烟气提供高流速的热氧化剂流 (42),而不需要提供高的压力,因此降低或省去了在将其通入再生器烟气之前对氧化剂压缩的需求,否则如果氧化剂来源压力不高,这将是需要的。

[0038] 以这种方式得到的热氧气流 (42) 从该热氧气产生器通过适合的开口或吹管作为具有至少 2000F 的高速热氧气流通入再生器烟气中。通常,热氧气流的速度将在 500 ~ 3000 英尺 / 秒 (Fps) 范围内,优选在 500 ~ 2000 或 500 ~ 2500Fps 范围内,将比初始速度高至少 300Fps。

[0039] 热氧气流组成取决于该物流产生的条件,但优选其包含至少 75% (体积) 的 O_2 。该物流的典型组成为约 80% 的 O_2 、12% 的 H_2O 、6% 的 CO_2 和一些高活性基团 (例如 OH、O 和 H)。这些活性基团对于将 CO 引发和氧化为 CO_2 是特别有效的。该热氧气流以较高的流速和动量离开喷嘴或吹管并输入再生器烟气中,这导致该热气体和 FCC 再生器烟气之间的混合加速。

[0040] 可以依照美国专利号 5266024 的说明书进行该高动量热氧气流的制备,通过参考将其内容由此引入此处。

[0041] 我们认为该高流速的热氧气流由速度梯度或剪切应力作用通过射流边界进入 FCC 再生器烟气 (12)。得到的该再生器烟气和该热氧气流的混合物具有至少 1250F,优选至少 1400F 的温度,尽管当该混合物的温度高于 1600F 时可以实现优势。

[0042] 在本发明的另一实施方式中,将两个或多个高动量热氧化剂流引入该再生器烟气流中。图 2 示出了一种这样的实施方式。在图 2 中,FCC 再生器烟气流 (12) 进入管道 (30),在其中将其与如上关于图 1 中物流 (32) 所述形成和输入的高动量热氧化剂流混合。在该混合过程中再生器烟气流 (12) 中所包含的部分 CO 和 T FN 分解,形成经反应的混物流 (31),将第二高动量热氧化剂流 (32b) (也如上述关于物流 (32) 形成并输送的) 输入其中并混合。第二物流 (32b) 与该经反应的混物流 (31) 混合,进一步降低物流 (31) 中的 CO、

NO_x 和 NO_x 前体的量。可以将所形成的混合物流 (38) 输入 CO 锅炉入口 (51), 或者如上所述, 可以以其它方式对其利用。

[0043] 在这一实施方式中, 再生器烟气中的 CO 转化为 CO_2 将在多个阶段在低化学计量条件下进行, 因为热氧气并不都是一次提供的。在这种设置下, 由于 CO 的阶段式烧尽, T FN 分解反应是在这些富燃料条件下在更长的停留时间内发生的。因此, 期望 NO_x 前体或 T FN 更高的分解效率。

[0044] 本发明的另一实施方式是添加氧气以增强在 CO 锅炉的燃烧腔内的燃烧。该实施方式示于图 3 中, 其中图 3 和图 1 中出现的参考编号都具有图 1 中给出的含义。在该实施方式中, 可以将氧气流 (57) 输入燃烧空气流 (52) 中, 或者可以用例如适合的喷管 (53) 将氧气直接输入燃烧腔中, 或者可以将氧气同时作为物流 (57) 和通过喷管 (53) 添加。其它实践是将锅炉的一些或所有空气燃烧炉改变为氧-燃料燃烧炉 (图 3 中未示出)。以任意这些方式添加的氧气应当是包含大于 21 体积% O_2 , 更优选大于 90 体积% O_2 的物流。

[0045] 对于蒸汽充足的单元, 氧气的使用将导致在基线锅炉火焰温度下锅炉烟气流量的降低。由于烟气流速的降低导致锅炉烟气携带的显热损失的降低, 因此可以降低 CO 锅炉的燃烧速率, 同时火焰温度保持不变。该锅炉烟气流速和燃烧速率的降低会导致可用于下游 NO_x 取出装置为了更高的 NO_x 分解效率的烟气停留时间的提高。

[0046] 相反, 对于蒸汽不足的单元, 氧气的使用可使 CO 锅炉处理更多的再生器烟气, 并以相同的基线燃料燃烧速率下产生更多的蒸汽。在这种情况下, 来自锅炉的总烟气体积可以保持在约与基线相同的水平, 即使 CO 锅炉处理更多的 FCC 再生器烟气。因此, 使用氧气提高了该 CO 锅炉在处理 FCC 再生器烟气方面的容量。例如, 质量和能量平衡计算显示如果将空气富集以具有 23.5 摩尔%的 O_2 , CO 锅炉的容量可以提高 7%。当 CO 锅炉转化为氧-燃料燃烧, 其容量可以提高 30%。如果提高 CO 锅炉容量的能力转移为上游的 FCC 单元和再生器, 那么 CO 锅炉将不再是上游 FCC 单元容量提高方法的瓶颈, 炼厂操作者的经济优势会是显著的。

[0047] 图 4 显示了本发明的另一实施方式。在图 4 中, 将高动量的热氧化剂流 (32) 在旋风分离器 (20) 之后和能量回收涡轮机 (23) 的上游引入再生器烟气流中。在该实施方式中, 在该气体流进入能量回收涡轮机 (23) 之前, 热氧气提供的热量和 CO 烧尽释放的热量可以将该再生器烟气温度提高 $225\text{F} \sim 520\text{F}$ 。该热氧气流 (32) 用于 CO 烧尽的输入也将总再生器烟气质量流速提高了约 0.6%~2%。由于进入该涡轮机的气流动量的提高, 提高的质量流速和气体温度将会提高该能量回收涡轮机的输出量。可以控制热氧气流量和 CO 烧尽的程度来满足该涡轮机的温度限制。

[0048] 还存在其它的构造组合。例如, 可以在涡轮机 (23) 之后引入非必要的第二高动量热氧化剂流 (32b)。在这种情况下, CO 阶段性烧尽; 因此期望 T FN 或 NO_x 前体的分解效率更高。

[0049] 本发明期望具有以下特点和显而易见的优点:

[0050] 减轻或消除了对 CO 锅炉的操作限制。即, 上游的 FCC 单元可以在更深 (即更富燃料) 的部分燃烧模式下操作用于提高容量, 即提高 FCC 的进料速率, 同时将空气流速保持在可接受的最大值。在该操作条件下, FCC 再生器烟气将包含更多的 CO 和 T FN 组分。然而, 该 FCC 再生器烟气将快速与注入的用于 CO 烧尽和 T FN 分解的高动量热氧气混合。该热氧

气的主若量可以调节,使得可以在下游的 CO 锅炉中适当分解该再生器烟气中的任何剩余的 CO 和 T FN。本质上,本发明 CO 锅炉在处理包含高浓度的 CO 和 T FN 的再生器烟气中提出的限制。因此,本发明可使现有的 FCC 装置几乎不用资金投入就能以更高的容量操作。

[0051] 降低了 CO 锅炉中的燃料消耗,更不经常发生生产过量蒸汽的情况。即, FCC 再生器烟气的温度通常在 FCC 单元出口处在 1250F ~ 1350F 范围内,其不能足够高用于持续 CO 烧尽。输入到再生器烟气中的热氧气为 CO 烧尽提供了必须的氧气,并提供了另外的热量以提高该再生器烟气的温度。这两种因素的组合使得再生器烟气中的 CO 可以氧化为 CO₂ 并释放热量,这提高了进入 CO 锅炉的 FCC 再生器烟气的温度。因此,可以降低为维持目标锅炉火焰温度而引入 CO 锅炉中的辅助燃料的流量。锅炉燃料流量的降低也降低了锅炉的蒸汽生产速率。在有过量的蒸汽必须排出的情况下,锅炉烟气流量和蒸汽排出的降低对于炼厂操作者存在经济优势。

[0052] 降低了烟气体积,提高了烟气的滞留时间。如前面段落中所述,辅助锅炉燃料流量的降低也降低了 CO 锅炉的烟气体积。该体积降低转化为可用于任何下游脱 NO_x 工艺以实现更高的 NO_x 分解效率所需的更长的气体滞留时间。烟气体积的降低还降低了在 CO 锅炉下游的任何湿式洗涤器中的气体流速,因此降低了有腐蚀性洗涤液体的携带造成的严重腐蚀的风险。

[0053] 在不另外需要用于蒸汽产生的情况下可以不用 CO 锅炉,可以降低相关污染控制装置的体积。即,如果将足够的热氧气输入 FCC 再生器烟气中烧尽了所有包含的 CO 并将存在的 T FN 还原为氮气,那么如果不另外需要蒸汽,将不必需要安装下游的 CO 锅炉。在这种情况下,该热 FCC 再生器将直接通过热回收装置,例如一个或多个热交换器,用于能量回收。由于将也不再需要用于 CO 锅炉的辅助锅炉燃料和燃烧空气,那么进入低温脱 NO_x 装置和下游洗涤器的烟气的体积将减少很多。这将会降低所有下游污染控制装置的体积。

[0054] 可以优化热氧化剂的进料速度用于使 T FN 分解最大化。当 FCC 单元在更富燃料的部分燃烧模式下操作时,该 FCC 再生器烟气包含固氮组分。固氮组分的两种主要成分是 NH₃ 和 HCN。本发明的计算机模拟发现在更高的温度下在低化学计量或近化学计量燃烧条件下的气态环境有利于 HCN 的分解。因此,热氧气的进料速率可以根据 FCC 再生器烟气的组成来调节用于使 T FN 分解最大化。例如,如果再生器烟气包含大部分的 HCN 且几乎不含 NH₃,那么将更多的热氧气注入用 CO 烧尽,以产生更高的气体温度,其又会促进 HCN 分解为 N₂。

[0055] 热氧气的注入可以在提高能量回收涡轮机的生产量方面具有协同效应。即,在将高动量的热氧化剂流输入位于该能量回收涡轮机上游的再生器烟气流中时,热氧气提供的热量和 CO 烧尽释放的热量将提高再生器烟气的温度。用于 CO 烧尽的热氧气的注入也提高了总的再生器烟气的质量流量。由于进入涡轮机的气流动量的提高,提高的质量流量和气体温度将提高该能量回收涡轮机的生产量。

[0056] 而且,降低或消除了再生器中 CO 助燃剂的消耗。即,很多 FCC 再生器使用铂基 CO 阻燃剂以加速 CO 烧尽以控制 CO 的后燃。已经报道该铂基阻燃剂的使用提高了再生器烟气中的 NO_x 浓度。因此,必须通过再生器床中所用的阻燃剂的量来平衡 CO 的减少量必须与允许的 NO_x 的最大量。该助燃剂不能完全回收,因此由于昂贵的助燃剂的损失就会带来经济上的损失。如果将高动量的热氧气流输入到此处所述的再生器烟气流中,可以减少这些助燃剂的使用量。这是因为热氧气可以分解下游再生器烟气中的 CO。助燃剂消耗的降低由此

会降低不可回收的助燃机的量,由此降低 FCC 单元的操作成本。

[0057] 在下面预测性的计算机模拟的实施例中对本发明进行了进一步的描述。

[0058] 实施例 1

[0059] 以下实施例使用质量和能量平衡的计算机模型详细描述了本发明的热量和工艺方面。定义了四种模型案例,表 1 中概括了 CO 锅炉的计算结果和操作特征。

[0060] 案例 A. 使用含 1.51% 的 CO 的再生器烟气的基线试剂 CO 锅炉操作。

[0061] 案例 B. 再生器烟气中的 CO 浓度提高到 3.64%,假设在烟气中包含 500ppm 的 NH_3 和 500ppm 的 HCN;使用热氧气输入到该再生器烟气中操作,使用该热氧气燃烧一些 CO。

[0062] 案例 C. 与案例 B 相同,但将更多的氧气注入到再生器烟气中,用于烧尽烟气中更多的 CO。

[0063] 案例 D. 与案例 B 相同,但将输入的热氧气的量提高到燃烧再生烟气中所有 CO 所需的理论氧气量的 105%。从 CO 锅炉中排出空气燃烧器,其用作热回收装置,但在其中不进行燃烧。

[0064] 在案例 A 中,将包含 1.51% CO 的 465000lb/hr 的 FCC 再生器烟气在 1250F 输入 CO 锅炉中。再生器烟气所携带的总热量输入为 28.7MMBtu/hr。将这种再生器烟气输入 CO 锅炉中,也将 164.8MMNtu/hr 的炼厂气和 790Ft³/sec 的空气输入其中。因此,CO 锅炉的总热量输入为 193.5MMBtu/hr。锅炉火焰温度的计算值为 1771F,排出到烟囱的过量氧气为 3%。该锅炉产生 180000lb/hr 的蒸汽,离开该 CO 锅炉的烟气的总质量流速为 687136lb/hr。

[0065] 在案例 B 中,将 FCC 再生器烟气中的 CO 含量提高到 3.64%,以表现上游的 FCC 单元在更充足的部分燃烧条件下操作。为简便起见,假设引入的再生器烟气的流速和温度不变。FCC 再生器烟气的热量输入较高,为 69.9MMBtu/hr,这是由于较高的 CO 浓度输入。将由 1.9MMBtu/hr 的天然气和 31 吨/天的氧气反应得到的温度为 2446F 的包含 82%的 O_2 、11.5%的 H_2O 、5.5%的 CO_2 、0.4%的 CO 和几种高活性基团(例如 OH、O 和 H)的高动量热氧气流输入再生器烟气管道内部的引入的再生器烟气流中,造成该再生器烟气中的一些 CO 转化为 CO_2 ,并释放热量。FCC 再生器烟气和热氧气流的最终混合物的计算温度为 1475F,气也是进入 CO 锅炉的混合物的温度。CO 锅炉需要另外的用 364Ft³/sec 空气燃烧的 55.5MMBtu/hr 的炼厂气以使 CO 完全烧尽,并达到相同的 1771F 基线火焰温度。由于通过用该热氧气流混合,燃烧了一部分 CO,因此锅炉烟道中过量的氧气降低为 1.5%。包括由 FCC 再生器烟气、天然气和炼厂气提供的热量的总锅炉热量输入为 127.4MMBtu/hr。该锅炉产生 118521lb/hr 的蒸汽,离开锅炉的总烟道气质量流速为 569089lb/hr。应当指出通过使用本发明,锅炉蒸汽的产生量和锅炉烟气质量流速都分别比基线案例 A 的那些分别降低 34.2%和 17.2%,而锅炉火焰温度保持恒定为 1771F。

[0066] 案例 C 使用了同样的包含 3.64% CO 的 FCC 再生器烟气。在案例 C 中,以更高的流速将由 3.7MMBtu/hr 的天然气和 59 吨/天的氧气反应得到的温度为 2446F 的高动量热氧气流引入。为了将锅炉的火焰温度保持在 1771F,需要 1.5%的烟气过量 O_2 、另外 46.9MMBtu/hr 的炼厂气和 306Ft³/sec 的空气。CO 锅炉总燃烧速率为 120.4MMBtu/hr,蒸汽产量为 112037lb/hr。蒸馏产量的计算降低值为 37.8%,烟气质量流速相应降低 19.2%。

[0067] 在案例 D 中,排除了 CO 锅炉中的空气燃烧炉,使得该装置金用于回收热量,不用于进一步的燃烧。将由 9.2MMBtu/hr 的天然气和 116 吨/天的氧气反应得到的温度为 2928F 的

高动量热氧气流以一定速度引入该再生器烟气中,以提供将再生器烟气中的所有 CO 燃烧为 CO 所需的理论氧气量的 105%。将该热氧气流与 FCC 再生器烟气混合,与其所含的 CO 反应,并形成温度为 1771F 且包含 0.1%过量 O₂的最终混合物。总锅炉热量输入为 79.1MMBtu/hr,蒸汽流速为 73619lb/hr。蒸汽产量的计算降低值为 59.1%,烟气质量流速降低 30.9%。

[0068] 表 1

[0069]

	案例 A	案例 B	案例 C	案例 D
流速:				
FCC 再生器烟气 (lb/hr)	465000	465000	465000	465000
再生器烟气中的 CO 浓度 (体积 %)	1.51	3.64	3.64	3.64
炼厂气 (Ft ³ /sec@60 F)	160000	53928	45504	0
天然气流速 (Ft ³ /sec@60 F)	0.00	0.53	1.00	2.51
空气流速 (Ft ³ /sec@60 F)	790	364	306	0
所需的 O₂:				
所需的 O ₂ (吨/天)	0	31	59	116
热量输入:				
FCC 再生器烟气 (MMBtu/hr)	28.7	69.9	69.9	69.9
炼厂气 (MMBtu/hr)	164.8	55.5	46.9	0.0
天然气 (MMBtu/hr)	0.0	1.9	3.7	9.2
总热量输入 (MMBtu/hr)	193.5	127.4	120.4	79.1
CO 锅炉:				
火焰温度 (F)	1771	1771	1771	1771
排放到烟囱的 O ₂ (%)	3.0	1.5	1.5	0.1
蒸汽流速 (lb/hr)	180000	118521	112037	73619
锅炉蒸汽流速降低 (%)	基线	-34.2	-37.8	-59.1

[0070]

进入锅炉的再生器烟气的温度 (F)	1250	1475	1582	1771
来自 CO 锅炉的总烟气流速:				
质量流速 (lb/hr)	687136	569089	555272	475076
体积流速 (Ft ³ /sec@60 F)	2489	2022	1970	1669
锅炉烟气质量流速的降低 (%)	基线	-17.2	-19.2	-30.9
锅炉烟气体积流速的降低 (%)	基线	-18.1	-20.2	-32.4

[0071] 实施例 2

[0072] 使用详细化学动力学的计算机模型评估和描述本发明的 CO 和 NO_x 还原方面。在这种情况下,调节 FCC 再生器的组合物使得添加 500ppmv 的 NH₃ 和 500ppmv 的 HCN,将作为 N₂ 的氮的浓度降低 0.1 体积%,使得以任何形式引入的总氮量保持相同。使用与实施例 1 中所限定相同的三个案例(案例 B、C 和 D)进行模型计算,表 2 中概括了计算结果。

[0073] 在案例 B 中,将 1250F 的包含 3.64% CO 的 465000lb/hr 的 FCC 再生器烟气引入通向 CO 锅炉的再生器烟气管道。再生器烟气中包含的总固氮量(T FN)为 221.3lb/hr,其中 110.65lb/hr 来自 NH₃,其余 110.65lb/hr 来自 HCN。CO 的总引入质量流速为 16109lb/hr。将由 1.9MMBtu/hr 的天然气和 31 吨/天的氧气反应得到的温度为 2446F 的包含 82%的 O₂、11.5%的 H₂O、5.5%的 CO₂、0.4%的 CO 和几种高活性基团(例如 OH、O 和 H)的高动量热氧气流通过吹管输入再生器烟气管道中。这种热氧气流和再生器烟气管道内的引入的再生器烟气一经结合,该再生器烟气中所包含的一些 CO 和 NH₃ 和 HCN 就会依照一组基本反应机理与该热氧气流进行反应。假设该再生器烟气和该热氧气流的夹带和反应反应时间为约 0.5 秒。还假设所形成的混合物需要另外的 0.5 秒以到达 CO 锅炉入口。在这个时间范围内发生包括 NO_x 和 CO 的另外的化学反应。在再生器烟气管道出口处(即进入 CO 锅炉之前)的总固氮流量计算为 85.5lb/hr,其中 70.75lb/hr 来自未反应的 HCN。在再生器烟气管道出口处总未燃烧的 CO 为 7382lb/hr。因此,氧气的引入分别将 FCC 再生器烟气的总固氮量和 CO 含量降低了 61.4%和 54.2%。由于该热氧气流以及 CO 的部分烧尽提供的热量,在再生器烟气管道出口处,再生器烟气的温度从 1250F 提高到 1475F。如实施例 1 中案例 B 中所述,通过常规空气燃烧器燃烧 FCC 再生器烟气中剩余的 1.67%的 CO。

[0074] 在案例 C 中,假设相同的 FCC 再生器烟气性质,因此再生器烟气中的总固氮量和 CO 含量与案例 B 中相同。将由 3.7MMBtu/hr 的天然气和 59 吨/天的氧气反应得到的温度为 2446F 的高动量热氧气流引入管道中的再生器烟气中。在再生器烟气管道出口处的固氮流量的计算值为 55.17lb/hr,表示固氮质量流量降低 75.1%。同样地,在再生器烟气管道出口处的 CO 质量流量为 4708lb/hr,CO 质量流量降低 70.8%。在再生器烟气管道出口处,再生器烟气中的 CO 浓度从 3.64 体积%降低到 1.06 体积%。在 CO 锅炉入口处,FCC 再生器烟气的温度提高到 1582F,因为在管道中燃烧了更多的 CO。在离开锅炉烟囱之前通过 CO 锅炉中的常规空气燃烧器燃烧再生器烟气中剩余的 1.06% CO。

[0075] 案例 D 也基于和前述两个案例中所述相同的 FCC 再生器烟气性质。在该案例中,

高动量热氧气流设定为包含完全烧尽 FCC 再生烟气中的 CO 所需的理论氧气量的 105%。为了提供这一物流,计算的天然气消耗速率为 9.2MMBtu/hr,计算的氧气进料速度为 116 吨/天。总氧气流温度为 2928F。在 CO 锅炉出口处的总固氮流量为 25.19lb/hr,这表示固氮质量流量降低 88.6%。在再生器烟气管道出口处的 CO 质量流量的计算值为 1481b/hr,表示 CO 质量流量降低 99.1%。在再生器烟气管道出口处,再生器烟气中的 CO 浓度从 3.64 体积%降低到 333ppm,在此处再生器烟气的温度达到 1771F。

[0076] 该热废气可以经过热量回收装置。当该热烟气在该热量回收装置中逐渐冷却时,CO 浓度可以进一步降低,由于热平衡有利于形成 CO₂ 而不是 CO₂ 分解以生成 CO。因此,完全消除了安装用于 CO 烧尽的下游空气燃烧炉。

[0077] 通过比较表 2 中在再生器烟气管道出口处的固氮流量的组分,在低化学计量或近化学计量条件下高温的气态环境有利于有效分解 HCN。例如,在 1475F 时有 70.75lb/hr 来自未反应的 HCN 的 N(案例 B),当气体温度更高为 1771F 时,来自未反应的 HCN 的 N 降低为 0.601b/hr(案例 D)。这一发现表明如本实施例所述的,本发明可以根据 FCC 再生器烟气中的固氮流的组成进行相应性的调节以提供对固氮的最大分解。例如,如果引入的 FCC 再生器烟气包含高浓度的 HCN 而几乎不含 NH₃,那么提高注入再生器烟气管道中的氧气量,使更多的 CO 燃烧,但仍处于低化学计量状态。较高的 CO 燃尽量应当提高气体温度,其又会促进在再生器烟气管道中 HCN 分解为 N₂。

[0078] 表 2

[0079]

	案例 B	案例 C	案例 D
FCC 再生器烟气流速 (lb/hr)	465000	465000	465000
再生器烟气温度 (F)	1250	1250	1250
再生器烟气中的 CO 浓度 (体积 %)	3.64	3.64	3.64
再生器烟气中引入的固氮量:			
来自 NH ₃ (lb/hr)	110.65	110.65	110.65
来自 HCN (lb/hr)	110.65	110.65	110.65
总固氮量, TEN (lb/hr)	221.30	221.30	221.30
再生器烟气中引入的 CO (lb/hr):	16109	16109	16109
HiMOL 使用的天然气 (MMBtu/hr)	1.9	3.7	9.2
HiMOL 使用的 O ₂ (吨/天)	31	59	116
HiMOL 废气的温度 (F)	2446	2446	2928
再生器烟气和 HiMOL 流出物的混合时间 (sec)	0.5	0.5	0.5
混合后的气体另外滞留时间 (sec)	0.5	0.5	0.5
气体在再生器烟气管道中的总滞留时间 (sec)	1.0	1.0	1.0
固氮量@再生器烟气管道出口:			
来自 NO (lb/hr)	4.52	7.80	23.84
来自 NO ₂ (lb/hr)	0.00	0.00	0.00

[0080]

来自 N_2O (lb/hr)	3.87	1.77	0.73
来自 NH_3 (lb/hr)	6.36	1.69	0.02
来自 HCN (lb/hr)	70.75	43.91	0.60
总固氮量, TEN (lb/hr)	85.50	55.17	25.19
总固氮量降低 (质量%)	61.4	75.1	88.6
CO 质量流速@再生器烟气管道出口 (lb/hr):	7382	4708	148
CO 浓度@再生器烟气管道出口	1.67 体积%	1.06 体积%	333ppmv
CO 降低 (质量%)	54.2	70.8	99.1
气体温度@再生器烟气管道出口 (F)	1475	1582	1771

[0081] (注意:在该表中将用燃料部分燃烧氧气以制备输送到该再生器烟气流中的热氧化剂流的装置称作“HiMOL”。)

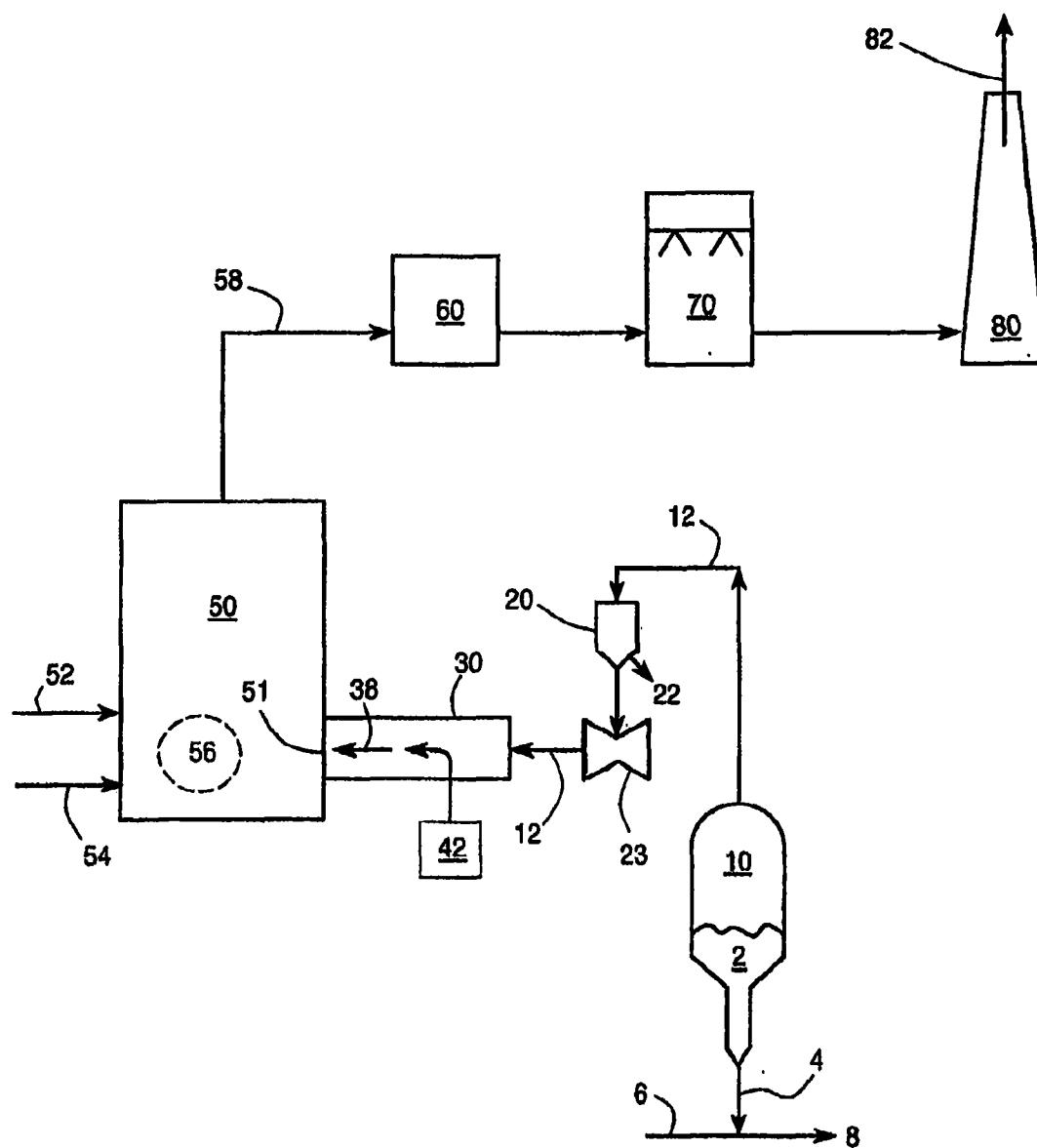


图 1

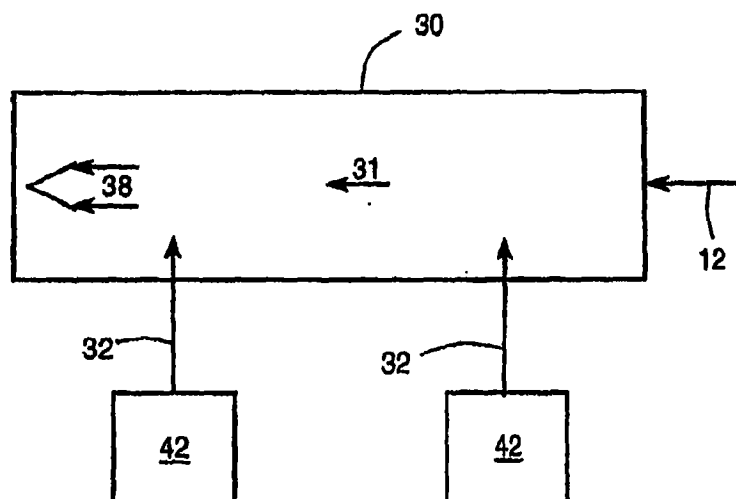


图 2

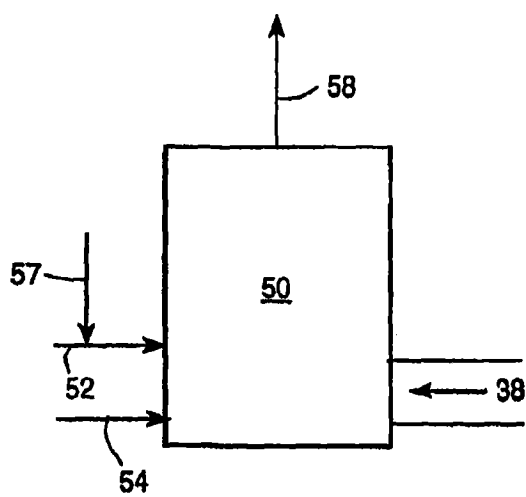


图 3

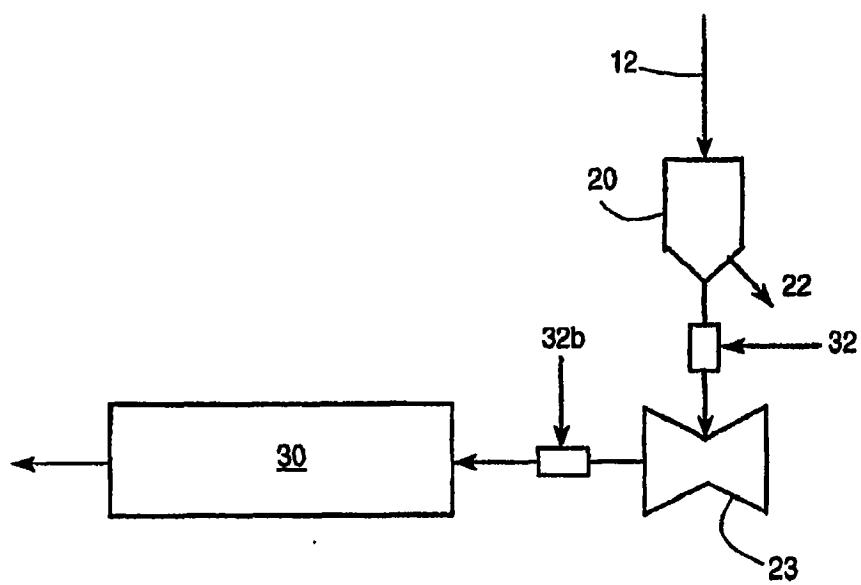


图 4

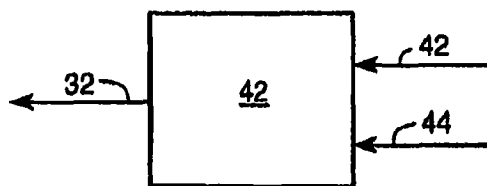


图 5