



(21)申请号 201580054961.3

(22)申请日 2015.09.18

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107001950 A

(43)申请公布日 2017.08.01

(30)优先权数据
14/510,497 2014.10.09 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.04.10

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2015/050981 2015.09.18

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/057187 EN 2016.04.14

(73)专利权人 沙特阿拉伯石油公司
地址 沙特阿拉伯达兰

(72)发明人 A.霍泰特 M.尤尼斯 A.贾马尔

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

代理人 邹宗亮 刘国军

(51)Int.Cl.
C10G 51/04(2006.01)
C10G 11/18(2006.01)
C10G 11/04(2006.01)
C10G 9/36(2006.01)
C10G 9/28(2006.01)
C10G 9/00(2006.01)
F23C 10/01(2006.01)
F23C 10/04(2006.01)

(56)对比文件
CN 101351530 A,2009.01.21,
CN 102300962 A,2011.12.28,
CN 101278034 A,2008.10.01,
US 4152292 A,1979.05.01,
US 2012214106 A1,2012.08.23,

审查员 吴成

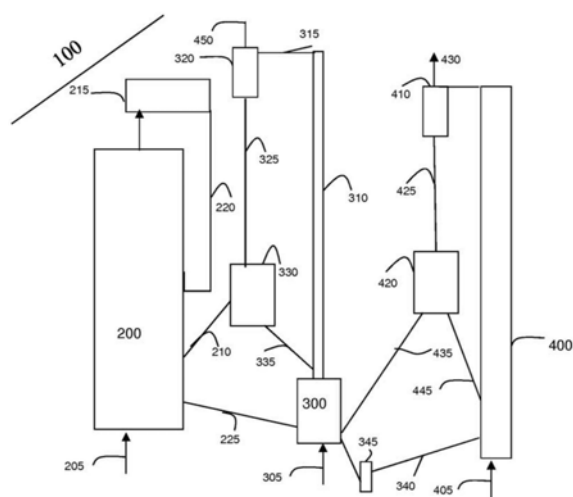
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

重质液体燃料焦化和化学链概念的整合

(57)摘要

本发明涉及一种利用化学链燃烧概念的发电方法,所述方法与裂化反应器中的重质液体燃料焦化相整合,并且,所述方法被配置为使用来自裂化反应器的在金属氧化物颗粒上的石油焦沉积物作为化学链燃烧反应中的燃料。所述方法还被配置为金属氧化物颗粒提供在裂化反应器中引发裂化反应所需的热量。



1. 一种具有整合的烃裂化的化学链的方法,包括以下步骤:

将至少一种液体烃进料注入到在第一反应条件下操作的第一反应器中,以在氧载体存在下引起至少一种液态烃进料的裂解,以产生第一产物流和沉积在氧载体上的石油焦,其中所述至少一种液态烃进料包括重质液体燃料;

将其上沉积有石油焦的氧载体从第一反应器转移到第二反应器;

在第二反应条件下操作第二反应器以产生第二产物流,以及还原其上沉积有石油焦的氧载体,其中所述第二反应条件包括气化过程,其中沉积在所述氧载体上的石油焦与注入到所述第二反应器中的蒸汽和CO₂反应以形成包括合成气的第二产物流,由此所述氧载体被还原;

将所述经还原的氧载体的至少第一部分转移到所述第一反应器,其中所述经还原的氧载体提供热和能量,其允许所述第一反应器在所述第一反应条件下操作;

将所述经还原的氧载体的至少第二部分转移到在第三反应条件下操作的第三反应器,以氧化经还原的氧载体;和

将氧化的氧载体从第三反应器转移回第二反应器。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一反应器包括裂化反应器,第二反应器包括燃料反应器,第三反应器包括空气反应器。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述氧载体包括金属氧化物。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中所述金属氧化物设置在所述第一反应器内的床中。

5. 根据权利要求1所述的方法,还包括以下步骤:在分流反应器中将所述经还原的氧载体的第一部分从所述第二反应器分离成一部分和另一部分,所述一部分被返回到所述第一反应器,所述另一部分返回到所述第二反应器;以及经由分流反应器通过控制第一反应器和第二反应器之间经还原的氧载体的循环来保持第一反应器和第二反应器之间的压力平衡。

6. 根据权利要求1所述的方法,还包括以下步骤:在分流反应器中将所述经氧化的氧载体从所述第三反应器分离成一部分和另一部分,所述一部分被返回到所述第二反应器,所述另一部分返回到第三反应器;以及经由分流反应器通过控制第二反应器和第三反应器之间经氧化的氧载体的循环来保持第二反应器和第三反应器之间的压力平衡。

7. 根据权利要求1所述的方法,还包括将所述第二产物流从所述第二反应器转移到用于产生能量的燃气轮机,其中所述第二产物流包括合成气。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述合成气用于联合循环轮机中以产生电力。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一产物流包括石油基产物。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中所述石油基产物包括选自石脑油、汽油、柴油、石油焦、瓦斯油和LPG的产品。

11. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第二反应条件还生产未燃烧的气体,所述未燃烧的气体含有硫。

12. 根据权利要求11所述的方法,还包括以下步骤:

将第二产物流、未燃烧的气体和经还原的氧载体输送至提升管;

将吸硫材料注入所述提升管中;

将经还原的氧载体在分离段与未燃烧的气体以及第二产物流分离。

13. 根据权利要求12所述的方法,其中所述吸硫材料是石灰石。

重质液体燃料焦化和化学链概念的整合

技术领域

[0001] 本发明涉及重质燃料焦化和化学链燃烧以产生热和电的方法。此外,本发明还涉及通过高价值石油产品的原位生产稳定重质燃料,以及用于发电的产物气体的生产。

[0002] 技术领域

[0003] 重油,各种石油,是世界各地发现的丰富的能源。在世界石油总储量中,估计有53%是以重油或沥青(可交替使用的术语)的形式。事实上,到2030年,重油产量估计会增加200%。像传统石油的所谓“桶底”一样,重油通常是富含碳的,而且非常粘稠。重油在室温下也是高粘度的,固态或接近固态,并且具有低氢含量和高质量密度(例如,API重力为20度或更小)。

[0004] 尽管丰富,但重油的精炼已被证明是一个挑战。通常,使用多种技术来升级各种形式的重质燃料,因为难以使用单一技术来完成升级。例如,在300-400℃下为液态但在室温下保持固态的“真空蒸馏残渣(vacuum distillation bottoms)”代表了炼油厂中处理和运输最困难的重油之一。然而,随着普通原油价格持续上涨,将重油升级为合成原油的需求将继续增长。

[0005] 循环流化床锅炉可以高效、干净地燃烧炼油副产品。然而,这些燃料往往难以处理,因为它们在高温下以液体形式离开炼油厂,并且必须以这种形式直接引入燃烧器。循环流化床燃烧(CFB)是常见的用于煤炭和石油焦燃烧的常规工业过程,已经成为开发化学链燃烧过程的基础。

[0006] 化学链燃烧(CLC)是一种特定类型的燃烧过程,最初是在20世纪50年代创造的,用于生产二氧化碳,但最近它作为潜在的二氧化碳捕获过程受到越来越多的关注。在传统的CLC方法中,氧转移材料或“氧载体”在两个不同的反应区之间充当氧的中间转运体。当空气注入其中以氧化氧载体时,燃料喷射的第一区称为燃料反应器,第二区称为空气反应器,因此,CLC过程防止空气和燃料的直接接触。通常,使用固态金属氧化物氧载体来氧化燃料反应器中的燃料流,这导致生产二氧化碳和水。然后将氧载体的还原形式转移到空气反应器中,在其中与空气接触,再次氧化成其初始状态,然后返回到燃料反应器进行进一步的燃烧反应。使用液体烃进料的CLC方法是本领域已知的。然而,这些方法不会将重油进料在单一过程中升级为更高价值的石油基产品。

[0007] 因此,需要一种单一的技术来提升重质燃料,以生产用于发电的有价值的石油基产品。

发明内容

[0008] 本发明涉及一种将重质液体燃料焦化和化学链燃烧概念相结合的发电方法。在一个或多个实施方式中,重质液体燃料(heavy liquid fuel)与经还原的金属氧化物(热载体)一起注入裂化反应器中,其导致裂化反应以在经还原的金属氧化物颗粒上产生石油焦沉积物。具有石油焦沉积物的经还原的金属氧化物颗粒从裂化反应器输送到燃料反应器,在燃料反应器中它们在蒸汽存在下气化,以产生产物气流、未燃烧气体和经还原的金属氧

化物。产物气流可以用于组合循环单元以用来发电。经还原的金属氧化物的一部分从燃料反应器输送回到裂化反应器,同时,一部分从燃料反应器输送到空气反应器,在该空气反应器中,经还原的金属氧化物被氧化,然后被送回燃料反应器。

[0009] 在一个或多个实施例中,一个或多个分流反应器可用于该系统中循环金属氧化物颗粒,从而保持主反应器之间的压力平衡。在一个或多个实施方式中,可以从裂化反应器中的裂化反应产生高价值石油基产物如石脑油和/或汽油。在至少一个实施例中,可以利用流体连接到燃料反应器的提升管。在所述提升管中,引入吸硫材料例如石灰石,并且该材料吸收由燃料反应器中的气化反应产生的未燃烧气体中存在的硫。

附图说明

[0010] 将通过参考以下详细描述和附图来获得对本发明及其诸多特征和优点的更完整的理解。重要的是注意附图仅示出了本发明的一个实施例,因此不应将其视为保护范围的限制。

[0011] 图1是将化学链燃烧循环与裂化反应器相结合的方法的示意图。

具体实施方式

[0012] 本申请涉及在裂化反应器中整合重质液体燃料焦化的化学链燃烧过程。本申请的化学链燃烧过程消除了以前具有液体燃料的化学链构型的许多约束,并且为使用重质液态烃进料和真空残渣进料提供了灵活性。特别地,在一个或多个变型中,本申请的CLC方法利用重质液体燃料,其在裂化反应器中经历裂化反应,导致石油焦沉积在金属氧化物颗粒上。然后,将“焦结的”金属氧化物颗粒用作燃料反应器中的化学链燃烧的燃料。鉴于以下描述将体现与本申请相关的其它优点。

[0013] 图1示出了根据本申请的用于执行具有重质液化燃料整体焦化的化学链燃烧过程的示例性系统100。图1还示出了根据本申请描述CLC过程的示例性流程图。在一个或多个实施例中,如图1的系统100中所例示的,CLC系统可以具有三个主要反应区:由裂化反应器200限定的第一反应区;由燃料反应器300限定的第二反应区;以及由空气反应器400限定的第三反应区。燃料反应器300可操作地连接到裂化反应器200和空气反应器400。

[0014] 在一个或多个变型中,裂化反应器200设计成便于涉及重质液体燃料和金属氧化物颗粒的裂解反应,并且,其可以采取任何数量的合适形式。在一个或多个变型中,裂化反应器200处理重液体燃料以产生具有低沸点的较高价值的产物,例如汽油,瓦斯油,石油焦,柴油,石脑油,C1-C4气和液化石油气(LPG)。裂化反应器200被设计成使得燃料通过输送管线205注入其中。在一个或多个变型中,喷射的燃料是重质液体燃料,例如,常常包括其它重油的来自真空蒸馏塔的残渣(真空残渣)。在其他实施方案中,注入裂化反应器200的燃料可以是固体燃料或气体燃料。

[0015] 在一个或多个实施方式中,燃料在裂化反应器200中的裂解反应所需的热量和能量由用作热载体的金属氧化物和氧载体输送。金属氧化物颗粒经由输送管线210输送到裂化反应器200。在一个或多个实施方式中,金属氧化物可以在裂化反应器200中形成由蒸汽流化的床。在其它变型中,裂化反应器200可以作为循环流化床或湍流床操作。在一个或多个实施方案中,金属氧化物以还原的形式被输送到裂化反应器。在一个或多个实施方式中,

热载体金属氧化物颗粒在482℃至507℃的温度范围内进入裂化反应器200。热载体金属氧化物颗粒在裂化反应器200中的停留时间可以为1至60分钟,优选10至30分钟。在示例性实施例中,裂化反应器200中的压力为15psig至35psig。

[0016] 在这些条件下,在至少一个实施方案中,裂解反应可以在裂化反应器200中进行以产生更高价值的产物。通过裂解反应产生的轻馏分被送到分离装置215,在分离装置215中分离成气体,汽油,石脑油,瓦斯油和/或其它较高价值的液体产物。裂化反应还导致保留在金属氧化物颗粒(本文中称为“焦结的金属氧化物”)的石油焦的固体残余物的形成。在一个或多个变型中,一些液体产物(例如石脑油和瓦斯油)可以从分离装置215再循环通过输送管线220回到裂化反应器200,以增加金属氧化物颗粒上的石油焦收率。在一个或多个变型中,也可以将蒸汽引入裂化反应器200中,并且在蒸汽存在下,流化床中的焦化金属氧化物颗粒可被气化,产生产物气体(例如CO和H₂)。换句话说,金属氧化物上的焦炭沉积物可以使用蒸汽转化,并且在存在蒸汽的情况下石油焦的气化速率增加。在一个或多个变型中,挡板或填料也可用于抑制旁路和在裂化反应器200的流化床中垂直混合的趋势。

[0017] 通过裂化反应器200中沉积在金属氧化物颗粒上的重质液体燃料的裂解产生的石油焦提供了一种材料,然后将其用作燃料反应器300中的化学链燃烧的燃料。换句话说,金属氧化物不仅作为氧气载体起作用,而且还作为石油焦的物理载体,然后在将其置于燃料反应器的反应条件下反应时,“焦结的”金属氧化物颗粒通过输送线225从裂化反应器200输送到燃料反应器300。在一个或多个变型中,“焦结的”金属氧化物颗粒可以在燃料反应器300的底部形成一个床,其可以通过蒸汽和/或二氧化碳流化。蒸汽和/或CO₂可以经由输送管线305注入燃料反应器300中。在存在蒸汽的情况下,将“焦结的”金属氧化物气化以产生产物气流。该产物气流可以包括CO和H₂。在一个或多个实施方式中,产物气流是合成气。特别地,燃料反应器300中的气化反应可以将金属氧化物颗粒上的石油焦转化为清洁的合成气。在一个或多个实施方案中,清洁的合成气然后可以在能够可操作地连接到化学链单元的组循环单元中被利用(例如燃烧)。

[0018] 存在于金属氧化物颗粒上的石油焦在高温下通常在850℃至1200℃之间,优选在950℃至1100℃之间,在燃料反应器300中气化。在一个或多个变型中,燃料反应器300在湍流状态(湍流床)中操作,其促进燃料反应器300中合适的混合和金属氧化物分布,从而增强气化反应和合成气产率。在其它变型中,燃料反应器300可以作为流化床或循环流化床进行操作。焦结的金属氧化物颗粒在燃料反应器300中的停留时间可以在1至15分钟之间,优选3至10分钟。然而,鉴于应用的具体细节和其他参数,其他停留时间是可能的。

[0019] 燃料反应器300基于气体表面速度设计,并且可以采用任何数量的合适形式。为了示例性的流化气体分布和良好的金属氧化物混合,在燃料反应器300的底部期望在0.3和1.25m/s之间的气体表面速度(gas superficial velocity),优选在0.5和0.75m/s之间。

[0020] 在燃料反应器300中的气化反应之后,经还原的金属氧化物,合成气和未燃烧的气体然后被输送到提升管310(应当理解,在一些实施例中,提升管和燃料反应器可以组合为单个单元)。在提升管310中,未燃气体在经由输送管线315经过分离部分320之前夹带相对较细的经还原的金属氧化物颗粒部分。合成气也从提升管310通过分离部分320,然后通过传输线450离开系统。在一个或多个变型中,吸硫材料如石灰石也可以被引入提升管310中,使得材料吸收由气化反应产生的气体中存在的硫。硫和硫吸收材料(例如CaSO₄)之间的反

应的产物可以经由分离部分320从系统中消除。在一个或多个变型中,分离部分320可以包括旋风分离器,其以常规方式起作用以从未燃烧的气体中分离夹带的颗粒材料(经还原的金属氧化物颗粒)。因此,分离部分320可以被认为是固体/气体分离器。

[0021] 在与未燃烧的气体分离之后,经还原的金属氧化物被再循环到裂化反应器200和/或燃料反应器300中。在一个或多个实施方式中(如图1所示),在分离部分320中,与未燃烧气体分离之后,经还原的金属氧化物颗粒首先经由输送线325输送到分流反应器330。分流反应器330通过控制燃料反应器300和裂化反应器200之间的金属氧化物颗粒的循环来保持系统的压降。离开裂化反应器后,经还原的金属氧化物颗粒然后可以经由输送管线335循环回燃料反应器300和/或经由输送管线210回到裂化反应器。在一个或多个变型中,通过压力平衡单元来控制金属氧化物颗粒的循环速率,压力平衡单元是被配置为控制反应器之间的固体循环的装置。压力平衡单元还可以提供关于固体循环控制的技术指示。应当理解,提供适当的管道(未示出)以允许金属氧化物的细粉从燃料反应器300传递至裂化反应器200,通过公知的分离介质型旋风分离器,例如U型钢分离器(U-beam)。

[0022] 燃料反应器300中的经还原的金属氧化物可以经由输送线路340和循环密封件345输送到空气反应器400,循环密封件345沿输送线路340设置。在进入空气反应器400之后,经还原的金属氧化物通过输送线405被注入到空气反应器400中的空气氧化。在一个或多个变型中,经还原的金属氧化物被输送到空气反应器400的底部,在此空气被注入,从而使金属氧化物颗粒流化。空气反应器400的基底中的流化可以确保经还原的金属氧化物流动是稳定和平滑的,这允许经还原的金属氧化物更有效的氧化。空气反应器400中的还原金属氧化物的氧化是放热反应,因此导致热释放。金属氧化物在空气反应器400中被完全氧化,并且,以足以将颗粒提升到分离装置410(经由输送管线415)例如旋风分离器的速率被氧化,其中,经氧化的金属氧化物颗粒与废气分离。在离开旋风装置410之后,经氧化的金属氧化物可以被输送到燃料反应器和/或空气反应器。或者,在一个或多个实施例中,经氧化的金属氧化物首先经由输送管线425输送到分流反应器420,如图1所示。分流反应器420通过控制金属氧化物循环来维持空气反应器400和燃料反应器300之间的压力。在离开分流反应器420时,经氧化的金属氧化物颗粒可以经由竖管435再循环到燃料反应器300的底部和/或经由竖管445再循环回空气反应器400,以便使经还原的金属氧化物完全氧化,如果氧化反应不完全时。

[0023] 实施例

[0024] 提供以下实施例以更好地阐明本发明一个实施方式,但是不应将其解释为本发明保护范围的限制。

[0025] 在该实施例中,金属氧化物是密度为 4190kg/m^3 ,氧气输送能力为约10重量%的锰系金属氧化物。只有19.2%的氧气参与反应,这导致约1.92%的氧气转移。此外,在该实施例中,使用重质液体燃料。重质燃料的喷射量约为每天10,000桶。操作裂化反应器产生10.50%气体,42.11%液体和47.31%石油焦的裂解反应产物。特别地,气体具有 C_1 至 nC_4 的组成,液体由瓦斯油和石脑油组成,并且,石油焦含有硫,其随后在立管中通过石灰石注入被处理。提供为了确保在金属氧化物颗粒上形成的石油焦的部分燃烧(作为气化过程的一部分而发生)所需量氧所需的金属氧化物为1.2吨/秒。

[0026] 本发明带来了超过现有技术的几个进步。首先,它允许在单一过程中将重质燃料

升级为有价值的石油产品。本发明的结构还提供了简单地将燃料喷射到燃料反应器或输送区域中的改进。特别地,直接将燃料直接喷射到与金属氧化物载体接触的燃料反应器中,可将燃料直接转化为 CO_2 和 H_2O 用于发电。相比之下,本发明公开的结构允许将重质燃料升级为有价值的石油基产品,以及生产石油焦以产生热量。因此,本发明的结构允许结合重质燃料升级和发电在单一工艺中。

[0027] 本发明在一些实施方式中提供了改进,氧载体(金属氧化物)的完全-还原,其不受氧载体在燃料反应器中的停留时间的限制,通过增加燃料反应器的尺寸以增加停留时间或较低的氧载体循环速率实现。另外,如上所述,经还原的金属氧化物再循环到裂化反应器中为裂化反应提供了必要的热量。此外,本发明原位生产石油焦,从而消除了石油焦运输、制备和加热的需要。此外,在一个或多个变型中,本发明可以将从裂化反应器获得的产物气体和来自燃料反应器中的石油焦(例如合成气)的气化的产物气体组合以输送必要的气体用以操作燃气轮机。在一个或多个实施方式中,从裂化反应器获得的产物气体可以包括但不限于 H_2 , C_1 , C_2 , C_3 和/或 nC_4 。

[0028] 本发明的另一个优点是可以减少氧载体(金属氧化物)的循环速率,同时仍允许部分还原燃料反应器中的氧载体。与以前的方法相比,这带来更快的动力学和更高能效的氧载体的还原。最后,本发明不限于重质液体燃料,而是允许注入其他类型的燃料(包括固体和气体燃料)的灵活性。

[0029] 虽然以上已经使用特定实施例和示例描述了本发明,但是对于本领域普通技术人员来说,存在许多变化和修改将是显而易见的。因此,所描述的实施例在所有方面都被认为是说明性的而不是限制性的。因此,本发明的范围由所附权利要求而不是前面的描述来指示。在权利要求等同的含义和范围内的所有变化将被包括在其范围内。

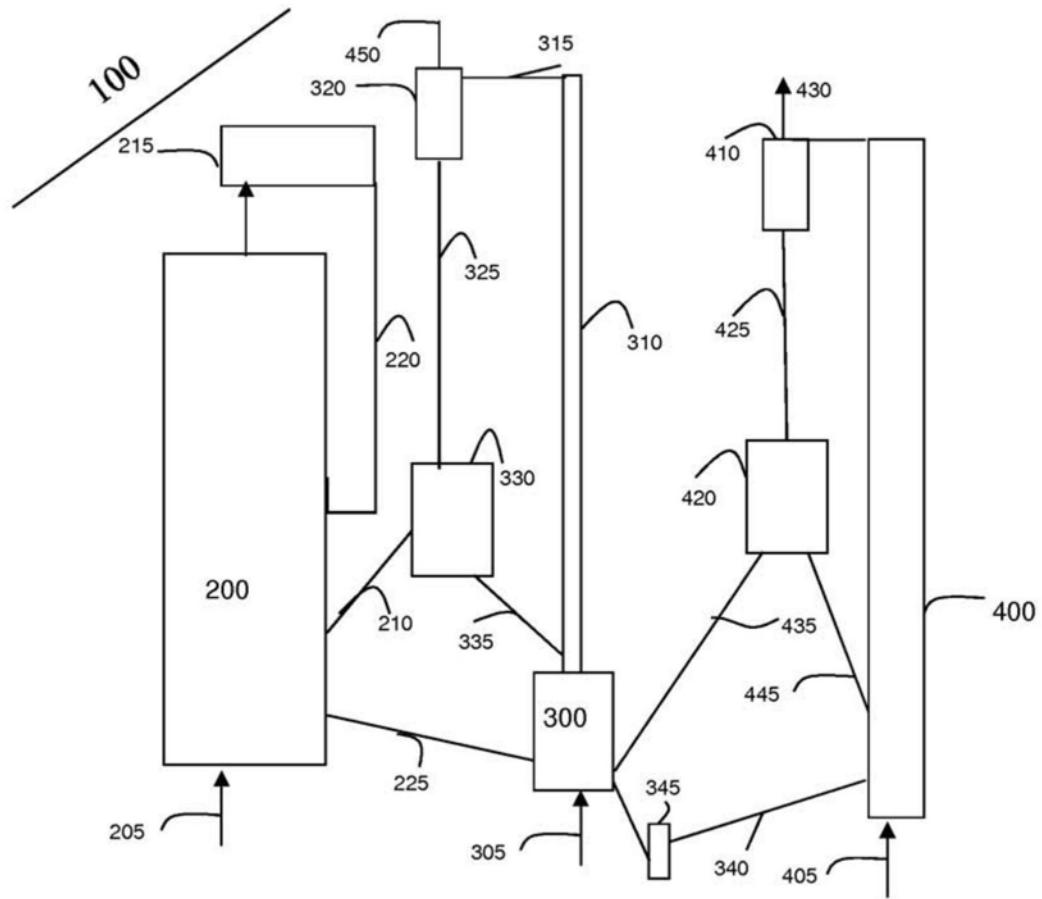


图1