



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103725311 A

(43) 申请公布日 2014. 04. 16

(21) 申请号 201210387358. 5

(22) 申请日 2012. 10. 12

(71) 申请人 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

申请人 中国石油化工股份有限公司石油化
工科学研究院

(72) 发明人 王新 许友好 龚剑洪 崔守业

(51) Int. Cl.

C10G 11/14(2006. 01)

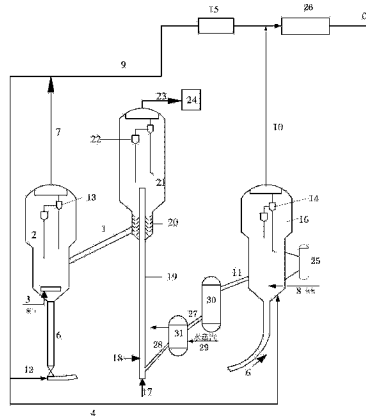
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

一种降低二氧化碳排放并改善选择性的催化
剂再生方法

(57) 摘要

一种降低二氧化碳排放并改善选择性的催化
剂再生方法,带炭催化剂先在第一再生器中经纯
氧部分再生后,经 U 型输送管进入第二再生器
中经纯氧烧掉剩余焦炭,从第一再生器出来的烟
气分为三部分,其中第一部分烟气循环补充至第
二再生器底部;第二部分将半再生催化剂从第一
再生器送至第二再生器;第三部分进入烟气能
量回收系统;从第二再生器出来的烟气和从烟
气能量回收系统出来的第一再生器的烟气汇合
后进入二氧化碳分离系统,分离二氧化碳后捕
集,再生催化剂经催化剂冷却、活化后进入反
应器循环使用。该方法不仅可使催化剂完全再
生,催化剂活性分布更均匀,从而降低催化裂
化副产物焦炭和干气产率;而且可大幅减少碳
排放,甚至达到零碳排放。



1. 一种降低二氧化碳排放并改善选择性的催化剂再生方法,其特征在于该方法采用并列式两器再生装置型式,第一再生器、第二再生器并列布置,第一再生器、第二再生器之间通过 U 型催化剂输送管连接,第一再生器为湍流床操作,第二再生器为鼓泡床操作,该方法包括:

(1) 来自催化裂化装置汽提段的带炭催化剂先在第一再生器中采用纯氧气体再生,发生焦炭燃烧反应,第一再生器的烧焦比例为 55-65% ;

(2) 从第一再生器下部出来的半再生催化剂经 U 型催化剂输送管进入第二再生器,在第二再生器底部进一步补充纯氧气体,使不完全再生的催化剂在密相床层中进一步烧焦、完全再生,第二再生器的烧焦比例为 35-45% ;

(3) 从第一再生器出来的烟气分成三部分,其中第一部分烟气循环补充至第二再生器底部;第二部分作为输送介质将半再生催化剂从第一再生器送至第二再生器;第三部分进入烟气能量回收系统,烟气循环需要保持第二再生器中的氧气浓度不低于 30% 优选不低于 40% ;

(4) 从第二再生器出来的烟气和从烟气能量回收系统出来的第一再生器的烟气汇合后一并进入二氧化碳分离系统,分离二氧化碳后捕集;

(5) 再生斜管设置催化剂活化系统,该系统包括催化剂冷却器和活化器,从再生器出来的再生催化剂经过催化剂活化系统后再进入反应器循环使用。

2. 按照权利要求 1 的方法,其特征是所述第一再生器的操作条件为:温度 550-700℃,催化剂平均停留时间为 1.0-4.0 分钟,气体表观线速度为 0.4-0.8m/s。

3. 按照权利要求 2 的方法,其特征是所述第一再生器的操作条件为:催化剂平均停留时间为 1.0-3.0 分钟,气体表观线速度为 0.7-0.9m/s。

4. 按照权利要求 1 的方法,其特征是所述第二再生器的操作条件为:温度 580-700℃,催化剂平均停留时间为 1.0-5.0 分钟,气体表观线速度为 0.4-0.8m/s。

5. 按照权利要求 4 的方法,其特征是所述第二再生器的操作条件为:催化剂平均停留时间为 1.0-4.0 分钟,气体表观线速度为 0.4-0.6m/s。

6. 按照权利要求 1 的方法,其特征是第二再生器设置取热器,以控制第二再生器密相床层的温度不超过 750℃,所述取热器为内取热器或 / 和外取热器,取热器为一个或多个。

7. 按照权利要求 6 的方法,其特征是控制第二再生器密相床层的温度不超过 720℃。

8. 按照权利要求 1 的方法,其特征是步骤 (3) 所述烟气中的氧气浓度不低于 40%。

9. 按照权利要求 1 的方法,其特征是催化剂在所述催化剂冷却器中密相操作,密度为 300-700kg/m³。

10. 按照权利要求 1 的方法,其特征是催化剂在所述活化器中密相操作,密度为 300-500kg/m³,催化剂在其中的停留时间为 2-8 分钟;流化介质为中压过热水蒸汽,其压力为 3.0-3.5MPa,温度为 400-450℃。

11. 按照权利要求 10 的方法,其特征是催化剂在所述活化器中的停留时间为 3-6 分钟。

12. 按照权利要求 1 的方法,其特征是所述的催化剂包括沸石、无机氧化物和任选的粘土,各组分分别占催化剂总重量为:沸石 1 重% -50 重%、无机氧化物 5 重% -99 重%、粘土 0 重% -70 重%。

一种降低二氧化碳排放并改善选择性的催化剂再生方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种烃加工过程中含碳催化剂的再生方法。更具体地说,本发明涉及重质油催化裂化过程中实现二氧化碳减排并改善催化剂选择性的催化剂再生方法。

背景技术

[0002] 当今,全球炼油工业发展面临油价波动、原油劣质化趋势加剧、油品质量规格提高、节能减排要求趋严、生物燃料迅速发展等诸多挑战,减少二氧化碳排放、减缓气候变化已成为炼油工业转变经济增长方式、保持可持续发展的必由之路。2009年10月,国家公布了控制温室气体排放的行动目标,即到2020年全国单位国内生产总值CO₂排放比2005年下降40%至45%,并明确提出“十二五”期间单位GDP二氧化碳排放降低17%,同时国家在“十二五”期间有可能适时征收“碳税”。因此石油炼制与化工生产过程中有效减少碳排放显得尤其重要,捕集、封存和管理CO₂将成为炼厂未来的重要任务。重油加工过程中的碳排放主要是催化裂化烧焦、制氢过程的碳排放以及工艺过程的能耗。催化裂化装置是炼厂的核心生产装置,由于催化剂烧焦而成为CO₂排放的主要来源之一。

[0003] US2011/0155642A1公开了一种降低二氧化碳排放的催化裂化工艺过程,采用烧焦管串联密相床再生装置、纯氧以及在烧焦管多点补充氧的再生技术,该技术重点强调分别在再生和待生线路增添了一个罐,其中再生线路的罐采用氮气对再生催化剂进行脱气,待生线路的罐通过引入待生催化剂和再生催化剂混合以提高待生催化剂再生前温度以改善烧焦效率。但是再生线路氮气的引入最终不可避免地会使氮气通过再生器反串入烟气中,明显失去了纯氧再生的优点,只不过烧焦效率有所提高,但二氧化碳的回收却增加了困难。

[0004] US4542114公开了一种回收二氧化碳等烟气组分的一体化工艺过程,可以实现在烧焦过程中还制氢和二氧化碳产品,同时完全消除硫、氮氧化物在空气中的排放,其采用二氧化碳稀释的纯氧混合气体进行催化剂烧焦以产生富含二氧化碳的烟气。但该工艺为实现再生器内不增添取热设备,强调其中混合气体中氧气浓度60-21%优选30-24%,从而部分失去了采用纯氧气再生的优点,如大幅度提高烧焦效率,减少再生器尺寸等等。

[0005] US5565089公开了一种催化裂化催化剂再生工艺方法,是首先用空气进入再生器进行催化剂烧焦,然后回收再生烟气中的二氧化碳,再循环二氧化碳并逐渐并入含氧气体流直至再生器中温度正常,最后只注入氧气和二氧化碳进行催化剂的烧焦。该再生工艺方法只关注再生过程进气系统方面的改进和烟气的处理,没有考虑再生器结构或具体再生工艺过程和催化裂化催化剂循环等方面的问题。

[0006] CN1600431A公开了一种不完全再生烟气燃烧技术,采用在位于催化剂再生器和烟机入口之间的不完全再生烟道气中补充空气的办法,使不完全再生烟气中的CO继续燃烧,从而使烟气温度升高至660-760℃,最终使得烟机入口温度达到640-700℃,提高烟机回收效率,以最大限度回收烟气压力能从而降低装置能耗。采用本发明,根据装置规模和CO和/或夹带烃的浓度补充空气量20-300Nm³/min,能有效提高烟气温度20-80℃,提高烟机效率。对于单段不完全再生,在烟道中补充空气还可使烟气夹带烃类充分燃烧,消除其对烟机

的影响,但不能有效降低二氧化碳排放量。

[0007] 由于常规的催化剂烧焦再生方法是向流化床内通入空气或含氧气体进行再生,而空气主要由 O_2 和 N_2 组成,因此催化剂烧焦再生后产生的再生烟气中含有大量的 N_2 、 CO_2 和少量的 O_2 和 CO 。而这种组成的烟气由于 CO_2 浓度低,因此 CO_2 分离难度大、成本高,无法将其分离收集,只能在进入能量回收系统后直接排放,从而造成温室效应。

[0008] 此外,从催化裂化再生技术的发展来看,一直追求实现再生催化剂活性的最大程度恢复,以实现烃类的最大转化能力。但催化剂的活性是一个宏观的转化率的概念表述,并没有体现目的产品选择性的追求。譬如再生时可以实现再生催化剂活性恢复最高,但该再生催化剂在参与反应时可能由于其高活性而导致高焦炭和干气产率,这是不希望看到的。因此再生时需要追求催化剂活性恢复的一种均匀性,或者说实现再生催化剂上酸性的一种均匀分布,从而实现低的焦炭和干气产率、高的目的产品选择性。因此,有必要开发一种降低二氧化碳排放并改善选择性的催化剂再生方法。

发明内容

[0009] 本发明的目的是在现有技术的基础上提供一种降低二氧化碳排放并改善选择性的催化剂再生方法。

[0010] 本发明提供的降低二氧化碳排放并改善选择性的催化剂再生方法(1)采用并列式两器再生装置型式,第一再生器、第二再生器并列布置,第一再生器、第二再生器之间通过 U 型催化剂输送管连接,第一再生器为湍流床操作,第二再生器为鼓泡床操作,该方法包括:

[0011] (1) 来自催化裂化装置汽提段的带炭催化剂先在第一再生器中采用纯氧气体再生,发生焦炭燃烧反应,第一再生器的烧焦比例为 55-65% ;

[0012] (2) 从第一再生器下部出来的半再生催化剂经 U 型催化剂输送管进入第二再生器,在第二再生器底部进一步补充纯氧气体,使不完全再生的催化剂在密相床层中进一步烧焦、完全再生,第二再生器的烧焦比例为 35-45% ;

[0013] (3) 从第一再生器出来的烟气分成三部分,其中第一部分烟气循环补充至第二再生器底部;第二部分作为输送介质将半再生催化剂从第一再生器送至第二再生器;第三部分进入烟气能量回收系统,烟气循环需要保持第二再生器中的氧气浓度不低于 30% 优选不低于 40% ;

[0014] (4) 从第二再生器出来的烟气和从烟气能量回收系统出来的第一再生器的烟气汇合后一并进入二氧化碳分离系统,分离二氧化碳后捕集;

[0015] (5) 再生斜管设置催化剂活化系统,该系统包括催化剂冷却器和活化器,从再生器出来的再生催化剂经过催化剂活化系统后再进入反应器循环使用。

[0016] 所述第一再生器的操作条件为:温度 550-700 $^{\circ}C$,催化剂平均停留时间为 1.0-4.0 分钟优选 1.0-3.0 分钟,第一再生器的气体表观线速度为 0.6-1.0m/s 优选为 0.7-0.9m/s。第一再生器中可以设置内取热器,也可以不设置,取决于烧焦罐的温度是否超过 750 $^{\circ}C$ 。

[0017] 所述第二再生器的操作条件为:温度 580-700 $^{\circ}C$,催化剂平均停留时间为 1.0-5.0 分钟优选 1.0-4.0 分钟,气体表观线速度为 0.4-0.8m/s 优选为 0.4-0.6m/s。第二再生器设置取热器,以控制第二再生器密相床层的温度不超过 750 $^{\circ}C$ 优选不超过 720 $^{\circ}C$ 。第二再生器

设置的取热器为内取热器或 / 和外取热器,取热器为一个或多个。

[0018] 所述催化剂活化系统的操作条件为:活化系统中的催化剂冷却器结构类似于外取热器,其中催化剂密相操作,密度为 300-700kg/m³,冷却介质可以是水或其它介质。冷却器需要保证再生催化剂经冷却后温度为 550-640℃,最优为 560-630℃。活化器为一个流化床装置,流化介质为中压过热水蒸汽,其压力为 3.0-3.5MPa,温度为 400-450℃。催化剂在活化器中密相操作,密度为 300-500kg/m³,催化剂在其中的停留时间为 2-8 分钟,优选 3-6 分钟。

[0019] 所述的催化剂包括沸石、无机氧化物和任选的粘土,各组分分别占催化剂总重量为:沸石 1 重% -50 重%、无机氧化物 5 重% -99 重%、粘土 0 重% -70 重%。其中沸石为活性组分,选自中孔沸石和 / 或任选的大孔沸石,中孔沸石占沸石总重量的 10 重% -100 重%,优选 20 重% -80 重%,大孔沸石占沸石总重量的 0 重% -90 重%,优选 20 重% -80 重%。中孔沸石选自 ZSM 系列沸石中的一种或多种混合物和 / 或 ZRP 沸石,也可对上述中孔沸石用磷等非金属元素和 / 或铁、钴、镍等过渡金属元素进行改性。大孔沸石选自自由稀土 Y(REY)、稀土氢 Y(REHY)、不同方法得到的超稳 Y、高硅 Y 构成的这组沸石中的一种或一种以上的混合物。

[0020] 无机氧化物作为催化剂载体,选自二氧化硅和 / 或三氧化二铝或两者混合物。

[0021] 粘土作为粘接剂,选自高岭土、蒙脱土、硅藻土、皂石、累托石、海泡石、水滑石和膨润土中的一种或几种。

[0022] 与现有的再生方法相比,本发明的主要优点在于以下两个方面:

[0023] 1、该方法不仅可以使催化剂完全再生,同时可以大幅度减少碳排放,甚至零碳排放,减少温室效应。

[0024] 2、该方法可以大幅度降低装置催化剂藏量尤其是再生器藏量,大大减小静设备和动设备的尺寸,减少投资,减少占地面积。

[0025] 3、由于再生系统中纯氧气浓度高,从而使烧焦效率大幅度提高,再生时间缩短,减少催化剂的破碎、磨损,提高了催化剂的使用效率。

[0026] 4、该方法可以实现再生催化剂的活性均匀分布,从而使催化裂化的产物中焦炭和干气产率降低。

附图说明

[0027] 附图为本发明提供的降低二氧化碳排放并改善选择性的催化剂再生方法流程示意图。

具体实施方式

[0028] 下面结合附图进一步说明本发明所提供的方法,但本发明并不因此而受到任何限制。

[0029] 附图为本发明提供的降低二氧化碳排放并改善选择性的催化剂再生方法流程示意图。

[0030] 附图中各编号说明如下:

[0031] 1、3、4、7、8、9、10、11、12、17、18、23、27、28、29 均代表管线;2 为第一再生器;16 为

第二再生器;6为U型催化剂输送管;13、14和22均为旋风分离系统;15为烟气能量回收系统;26为二氧化碳分离系统;19为提升管反应器;20为汽提段;21为沉降器;24为油气分离系统;25为外取热器;30为催化剂冷却器;31为活化器。

[0032] 如附图所示,待生催化剂经待生斜管1进入第一再生器2,纯氧气体经管线3也进入第一再生器2,与待生催化剂接触并发生焦炭燃烧反应。不完全再生催化剂从第一再生器2的底部经U型催化剂输送管6、由经管线12来自第一再生器的循环烟气提升至第二再生器16。第一再生器的烟气经旋风分离系统13、管线7出来后,至少一部分经管线9进入烟气能量回收系统15回收能量,另一部分分为两路,一路去管线12作为提升介质,另一路经管线4进入第二再生器16辅助烧焦,同时可以实现进入二氧化碳分离系统26的烟气中二氧化碳浓度的提升。纯氧气体经管线8也进入第二再生器16底部进一步烧焦。第二再生器设置外取热器25以控制第二再生器温度。第二再生器16的烟气经旋风分离系统14离开第二再生器经管线10和从烟气能量回收系统15出来的第一再生器出来的烟气汇合后进入二氧化碳分离系统26,实现二氧化碳的分离捕集。从第二再生器16出来的再生催化剂经再生斜管11进入催化剂冷却器30,催化剂冷却后由斜管27进入活化器31,过热水蒸气经管线29也进入活化器31,活化后的再生催化剂经斜管28进入提升管反应器19底部,预提升介质经管线17进入提升管反应器底部提升再生催化剂上行,原料油经管线18进入提升管反应器与再生催化剂接触并进行催化裂化反应,反应油气依次经沉降器21、旋风分离系统22和油气管线23进入油气分离系统24得到各种产品。待生催化剂经汽提段20汽提后进入待生斜管1返回到第一再生器2进行再生,从而实现循环使用。

[0033] 下面的实施例将对本发明予以进一步说明,但并不因此而限制本发明。实施例和对比例中所使用的原料油为减压渣油,其性质列于表1。催化剂由中国石油化工股份有限公司催化剂分公司齐鲁催化剂厂生产,商品编号为MLC-500,其性质列于表2。

[0034] 实施例

[0035] 实施例是在催化裂化示范装置上进行的,如附图所示。示范装置没有烟气能量回收系统和二氧化碳分离系统。其中第一再生器密相床层的内径50厘米,第二再生器密相床层的内径为40厘米。按照本发明所提出的再生方法对催化剂进行再生,在第一再生器和第二再生器密相床层分别通入纯氧气体,同时从第一再生器旋风分离系统出来的烟气一部分返回第二再生器密相床层底部,另一部分作为提升介质输送不完全再生催化剂至第二再生器,最后一部分和从第二再生器出来的烟气汇合后出示范装置。第一再生器的床层温度为660℃,第二再生器密相床层温度为670℃。催化剂在第一再生器密相床层的停留时间为2分钟,在第二再生器密相床层的平均停留时间为3分钟。第一再生器的气体表观线速度为0.82m/s,第二再生器气体表观线速度为0.54m/s。活化系统中的催化剂冷却器的催化剂密度为550kg/m³,催化剂经冷却后温度为620℃。活化系统中的中压过热水蒸气压力3.4MPa,温度425℃,活化器中催化剂密度350kg/m³,催化剂在活化器中的停留时间为3分钟。从活化系统出来后的催化剂进入反应器,与表1所列的原料油接触,进行催化裂化反应,再生条件、反应条件、再生催化剂炭含量和烟气组成、产物分布均列于表3。表3中烟气组成为第一再生器和第二再生器烟气汇合后的组成。

[0036] 对比例

[0037] 对比例也是在相同结构的催化裂化示范装置上进行的,没有烟气能量回收系统和

二氧化碳分离系统和催化剂活化系统。但第一再生器和第二再生器密相床层的内径和实施例不同,第一再生器密相床层的内径 200 厘米,第二再生器密相床层的内径为 160 厘米,其它结构尺寸和实施例完全相同。按常规的再生方法与实施例相同的待生催化剂进行再生,第一再生器和第二再生器密相床层分别通入空气,第一再生器的床层温度为 670℃,第二再生器密相床层温度为 710℃。催化剂在第一再生器密相床层的停留时间为 9 分钟,在第二再生器密相床层的平均停留时间为 12 分钟。第一再生器的气体表观线速度为 0.8m/s,第二再生器气体表观线速度为 0.5m/s。再生后的催化剂进入反应器,与表 1 所列的原料油接触,进行催化裂化反应,再生条件、反应条件、再生催化剂炭含量和烟气组成、产物分布均列于表 3。表 3 中烟气组成为第一再生器和第二再生器烟气汇合后的组成。

[0038] 从操作条件和表 3 的结果对比可以看出,与对比例相比,本发明在烧焦罐尺寸和再生密相床尺寸大幅度减小、装置总藏量大幅度减少、耗风指标明显降低的前提下,采用本发明所提出的再生方法,再生催化剂上炭含量降低较多,此外,该催化剂再生方法产生的烟气中不含有 CO 和 N₂,二氧化碳浓度高达 56.2%,有利于二氧化碳的分离和捕集。此外,实施例由于采用催化剂活化系统,相比对比例干气产率降低 0.7 个百分点,焦炭产率降低 0.9 个百分点,汽油和柴油产率增加,总液收(液化气、汽油、柴油产率之和)增加 1.5 个百分点。

[0039] 表 1

[0040]

原料油名称	减压渣油
密度(20℃), 千克/米 ³	920.9
运动粘度, 毫米 ² /秒	
100℃	114.4
残炭值, 重%	8.2
凝点, °C	25
总氮, 重%	0.33
硫, 重%	0.21
碳, 重%	86.91
氢, 重%	12.55
金属含量, ppm	
镍	8.8
钒	0.1

铁	1.8
铜	< 0.1
钠	3.0
馏程, °C	
HK(初馏点)	415
10%	545
30%	/
50%	/
70%	/
KK(终馏点)	/

[0041] 表 2

[0042]

催化剂商品编号	MLC-500
化学组成, 重%	
氧化铝	50.2
氧化钠	0.321
表观密度, kg/m ³	700
孔体积, mL/g	0.38
比表面积, m ² /g	229
磨损指数, 重%时 ⁻¹	1.9
筛分组成, 重%	
0 ~ 40 微米	17.3
40 ~ 80 微米	49.3
> 80 微米	33.4

[0043] 表 3

[0044]

	实施例	对比例
装置催化剂总藏量, 吨	1.2	6
烃类裂化反应单元		
提升管出口温度, °C	500	500
催化剂 / 原料重量比	6	6
反应时间, 秒	3	3
水蒸汽 / 原料重量比	0.05	0.05
产物分布, 重%		
干气	2.9	3.6
液化气	14.2	14.8
汽油	39.7	38.4
柴油	28.0	27.2
重油	6.7	6.6
焦炭	8.5	9.4
再生单元		
第一再生器密相床内径, cm	50	200
第二再生器密相床内径, cm	40	160
耗风指标, Nm ³ /kg	3.7	16.8
再生催化剂上炭含量, 重%	0.01	0.06
再生烟气组成, %		
N ₂	0	78.62
CO ₂	57.58	13.76
CO	0	5.73

O ₂	42.42	1.89
----------------	-------	------

