



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104364424 A

(43) 申请公布日 2015. 02. 18

(21) 申请号 201380031261. 3

(22) 申请日 2013. 06. 12

(30) 优先权数据

61/659, 206 2012. 06. 13 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 12. 12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/045296 2013. 06. 12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/188479 EN 2013. 12. 19

(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·寇修格鲁 J·P·巴拉规特

(74) 专利代理机构 北京市中伦律师事务所

11410

代理人 贾媛媛

(51) Int. Cl.

C25B 1/04 (2006. 01)

C10G 47/00 (2006. 01)

C10G 49/00 (2006. 01)

C10J 3/48 (2006. 01)

C10K 3/04 (2006. 01)

C10G 7/00 (2006. 01)

C10G 7/06 (2006. 01)

C10G 21/00 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书10页 附图9页

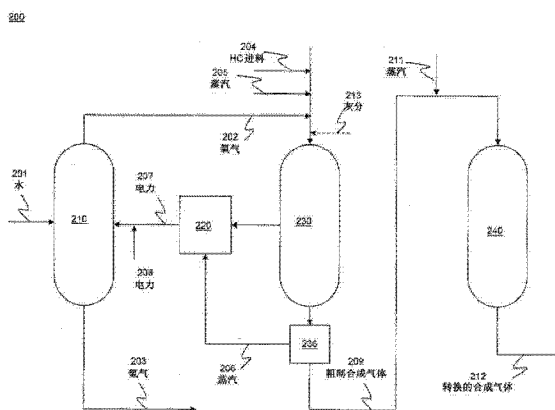
(54) 发明名称

从集成式电解池和烃气化反应器生产氢气

(57) 摘要

一种用于氢气气体生产的集成式工艺, 包括:

- a. 利用外部来源的电力运行水电解池产生氢气和氧气;
- b. 任选地运行空气分离单元为所述工艺产生额外的氧气;
- c. 将烃原料与灰分形成材料和蒸汽以及从电解池产生的氧气和任选的来自空气分离单元的氧气一起引入膜壁气化反应器以产生热的粗制合成气体;
- d. 将来自气化反应器的所述热的粗制合成气体传递至蒸汽生成热交换器以产生蒸汽和冷却的粗制合成气体;
- e. 将在所述热交换器中产生的蒸汽引入涡轮机来产生电力以运行电解池; 和
- f. 从水电解池回收氢气并任选地使合成气体经受水-煤气转换反应以增加氢气含量并回收氢气。



1. 一种用于生产氢气气体的集成式电解和气化工艺,所述工艺包括:
 - a. 将水引入电解池并采用外部来源的电力运行所述电解池以产生氧气和氢气;
 - b. 将烃原料与外部来源的蒸汽和任选的灰分形成材料以及由电解池产生的氧气和任选的由空气分离单元产生的补充氧气一起引入膜壁气化反应器;
 - c. 使所述烃原料经历部分氧化以产生热的粗制合成气体;
 - d. 将所述热的粗制合成气体传递至蒸汽生成热交换器以产生蒸汽和冷却的粗制合成气体;
 - e. 将所述蒸汽从所述热交换器引入涡轮机以产生电力;
 - f. 采用步骤 (e) 中产生的电力运行所述电解池;和
 - g. 从所述电解池回收所述氢气气体。
2. 如权利要求 1 所述的工艺,还包括:使来自步骤 (d) 的所述冷却的粗制合成气体与预定量的蒸汽一起经历水-煤气转换反应,并回收转换的合成气体。
3. 如权利要求 1 所述的工艺,还包括:使用所述外部来源的电力运行所述电解池以增加来自所述电解池的氧气输出。
4. 如权利要求 1 所述的工艺,所述工艺与原油提质工艺集成,所述原油提质工艺包括常压蒸馏单元 (ADU),来自所述 ADU 的底部物被引入真空蒸馏单元 (VDU),来自所述 VDU 的底部物被回收并作为所述烃原料引入所述膜壁气化器。
5. 如权利要求 4 所述的工艺,所述工艺与加氢处理器和加氢裂化器集成并且从所述电解池回收的氢气被引入所述加氢处理器和所述加氢裂化器。
6. 如权利要求 1 所述的工艺,所述工艺与原油提质工艺集成,所述原油提质工艺包括 ADU、VDU、加氢处理器、加氢裂化器和焦化单元,并且其中:
 - a. 将来自所述 VDU 的渣油回收并作为所述原料引入所述焦化单元;
 - b. 将来自所述焦化单元的石油焦产品回收并作为所述烃原料引入所述膜壁气化反应器中;和
 - c. 将从所述电解池回收的氢气引入所述加氢处理器和所述加氢裂化器。
7. 如权利要求 1 所述的工艺,所述工艺与原油提质工艺集成,所述原油提质工艺包括 ADU、VDU、加氢处理器、加氢裂化器和溶剂脱沥青工艺,其中:
 - a. 将来自所述 VDU 的渣油回收并作为所述原料引入所述溶剂脱沥青工艺中;
 - b. 将来自所述溶剂脱沥青工艺的含有沥青的底部物回收并作为所述烃原料引入所述膜壁气化反应器中;和
 - c. 将从所述电解池回收的氢气引入所述加氢处理器和所述加氢裂化器。
8. 如权利要求 1 所述的工艺,其中所述膜壁气化反应器的进料的总灰分含量在 2W%至 10W%范围内。
9. 如权利要求 8 所述的工艺,其中所述灰分含量通过加入单独的灰分形成材料的进料来保持。
10. 如权利要求 9 所述的工艺,其中所述灰分形成材料与所述膜壁气化反应器的上游液体烃原料混合。
11. 如权利要求 1 所述的工艺,其中所述膜壁气化反应器在所述原料的氧气与碳含量的摩尔比在 0.1:1 至 10:1 范围内下运行。

12. 如权利要求 1 所述的工艺,其中所述电解池在 70℃至 90℃范围内的温度下运行。
13. 如权利要求 1 所述的工艺,其中所述电解池在 1V 至 5V 范围内的电压下运行。
14. 如权利要求 2 所述的工艺,其中所述水-煤气转换反应在 1bar 至 60bar 范围内的压力下运行。
15. 如权利要求 2 所述的工艺,其中所述水-煤气转换反应在水与一氧化碳的摩尔比为 5:1 至 3:1 范围内下运行。

从集成式电解池和烃气化反应器生产氢气

相关申请

[0001] 本申请要求 2012 年 6 月 13 日提交的临时专利申请 USSN 61/659,206 的优先权，其内容通过引入并入本申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种从集成式电解池和烃气化反应器生产氢气的工艺。

相关技术说明

[0003] 气化是本领域中熟知的并且其在全球范围内实行应用于固体和重质液体化石燃料，包括精炼残渣。气化工艺使用部分氧化法在高温下，例如大于 800°C，利用氧气将富碳材料，如煤、石油、生物燃料、生物质和其它含烃材料转换为合成气体（合成气）、蒸汽和电力。合成气由一氧化碳和氢气组成，可以直接在内燃机中燃烧，或用于制造各种化学品，例如通过已知的合成工艺制造甲醇，以及用于经由费-托工艺制得合成燃料。

[0004] 对于精炼应用，主要工艺块已知为集成式气化联合循环（IGCC），其将原料转化成氢、电力和蒸汽。图 1 示出了现有技术中常规的 IGCC 系统 100 的工艺流程图，其包括进料制备段 102、气化反应器 104、空气分离单元 180、合成气激冷和冷却单元 110、水煤气转换反应器 120、酸性气体脱除（AGR）和硫回收单元（SRU）130、气轮机 140、余热回收蒸汽发生器（HRSG）150 和蒸汽轮机 160。

[0005] 在常规的 IGCC 中，原料通过进料管线 101 引入进料制备段 102。然后，所制备的原料与预定量的从空气分离单元 180 产生的氧气 103 一起被送至气化反应器 104。该原料在气化反应器 104 中被部分氧化以产生热合成气 106，所述热合成气 106 被输送到合成气激冷和冷却单元 110。热合成气 106 用锅炉给水 156 冷却，以产生冷却的合成气 114 和蒸汽。蒸汽的一部分（蒸汽 112）被用于水煤气转换反应器 120，以产生转换的气体 122，蒸汽的另一部分（蒸汽 116）消耗在热回收蒸汽发生器 150。转换的气体 122 在 AGR/SRU 130 中被处理，以分离二氧化碳 136、硫 138 和氢气合成气回收 132。氢气合成气回收 132 的一部分（气轮机进料 134）与空气进料 142 一起被送至所述气轮机 140 产生电力 144，来自气轮机 140 的高压排放 146 被输送到 HRSG150 以产生蒸汽，该蒸汽被用于蒸汽轮机 160，以产生额外的电力 162。

[0006] 所述空气分离单元 180 和大多数的下游工艺采用具有高运作（on-stream）可靠性因数的成熟技术。然而，气化反应器 104 具有取决于进料的表征和该单元的设计的短至 3~18 个月的相对有限的寿命。

[0007] 三种主要类型气化反应器技术是移动床、流化床和气流床系统。这三种技术中的每一种均可与固体燃料一起使用，但是只有气流床反应器已被证明能有效地加工液体燃料。在气流床反应器中，燃料、氧和蒸汽通过共环燃烧器在气化器的顶部注入。气化反应通常发生在耐火材料衬里的容器中，其在大约 40bar 至 60bar 的压力和 1300°C 至 1700°C 范围的温度内进行。

[0008] 有两种类型的气化炉壁结构：耐火材料和膜。气化炉通常采用耐火材料衬里，以使

反应器容器免受腐蚀性炉渣、热循环和范围从 1400°C 至 1700°C 的高温的危害。耐火材料壁经受来自合成气和炉渣的生成的腐蚀性组分的渗透,并因此随后的反应中的反应物经历显著的体积变化,导致耐火材料的强度下降。耐火材料衬里的替换一年可能花费几百万美元和特定反应器几周的停止运转时间。截至目前,解决方案是安装第二或并行气化器以提供必要的连续运行能力,但这种重复的不良后果是与单元运行相关联的资本成本显著增加。

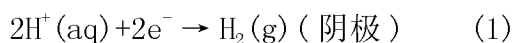
[0009] 另一方面,膜壁气化器技术使用由一层耐火材料保护的冷却屏障来提供熔化的炉渣在其上固化并向下流动到反应器底部的激冷区的表面。膜壁反应器的优点包括与其他系统相比减小的反应器尺寸;提高了 90% 的平均运转时间,与耐火材料壁反应器相比 50% 的运转时间;消除了耐火材料壁反应器的情况下对具有并行反应器以维持连续运行的需要;和堆积固体和液体炉渣层以向水冷的壁段提供自我保护。

[0010] 在膜壁气化炉中,壁上固化矿物灰渣的堆积起到额外的保护性表面和绝缘体的作用,以最小化或减少耐火材料降解和透过壁的热损失。因此,水冷式反应器设计,避免了所谓的“热壁”气化炉运行,其需要厚的多层的昂贵的耐火材料结构,但所述耐火材料仍经受降解。在膜壁反应器中,炉渣层通过相对冷的表面上固体的沉积持续更新。形成炉渣的固体,必须全部或部分的引入烃进料中。当烃进料含有不足量或根本没有灰分形成材料时,必须通过单独进料中的灰分源补充或全部提供。另外的优点包括短的启动/关闭时间;与耐火材料类型反应器相比较低的维护成本;和以高的灰分含量气化原料的能力,从而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进料中提供了更大的灵活性。

[0011] 还有两种主要类型的适于加工固体进料的膜壁反应器设计。一种这样的反应器在装配有几个用于固体燃料例如石油焦的燃烧器的上流式工艺中使用垂直管。第二种固体进料反应器使用螺旋管并对所有燃料进行下流式加工。对于固体燃料,已经开发了具有约 500MWt 的热输出的单个烧器用于商业用途。在这两种反应器中,管中加压的冷却水的流量受到控制,以冷却耐火材料并保证熔化的炉渣的向下流动。这两个系统都对固体燃料而不是液体燃料显示出很高的实用性。

[0012] 对于液体燃料和石油化工产品的生产,一个关键参数是在干的合成气中氢与一氧化碳的摩尔比。这个比例通常为 0.85 和 1.2:1,取决于原料的特性。因此,需要对合成气进行额外处理,通过由 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ 代表的水-煤气转换反应将费-托应用的这一比率增加至 2:1。在某些情况下,在联合循环中合成气的一部分连同一些尾气一起被燃烧以产生电能和蒸汽。这一工艺的总效率在 44% 和 48% 之间。

[0013] 水的电解是通过使电流通过水来使水分解成氧气和氢气。图 2 示出电化学电池的示意图,其具有两个电极:阴极和阳极。电极放置在水中并且在外部与电源连接。在一定的临界电压时,在阴极产生氢气,在阳极产生氧气。反应步骤如下:



[0014] 用于启动电解的最小必要池压, E_{cell}° , 在标准条件下给定,由下式表示:

$$E_{\text{Cell}}^{\circ} = \frac{-\Delta G^{\circ}}{nF} \quad (3)$$

其中, ΔG° 是在标准条件下的吉布斯自由能的变化;

n 为转移的电子数目 ;和

F 为法拉第常数,是 96,485C。

[0015] 根据使用的电解液类型进行分类有三种类型的水电解槽:碱性的,质子交换膜和固体氧化物。最常见的类型是碱性的电解槽,其可以是单极或双极的。图 3 是现有技术中单极电解槽的示意图,所述单极电解槽像水槽,具有平行连接的电极。膜或隔板放置在阴极和阳极之间,从而在产生气体时将氢气和氧气分离,但允许离子转移。双极电解槽类似于压滤机。双极电解槽由多个池组成,多达 100-160 个,这些池串联成电路。除了两个末端电极之外,每个电极的一端用作阴极另一端用作阳极。电解池串联连接,并在池的一侧产生氢气而在池的另一侧产生氧气。

[0016] 一般来说,用于电解设备的具有正常或略微升高的压力的运行条件包括从 70 到 90°C 范围的电解质温度,1.85 至 2.05V 范围的池压,从 4 到 5KWh/m³ 范围的功耗,产生纯度为 99.8% 或更高的氢气。压力电解单元在从 6 到 200bar 范围的压力下运行,运行压力对功耗没有显著影响。因为它的高能耗和大量的资金投入,目前世界上只有 4% 的氢气生产采用水电解。

[0017] 同样已知电解池在高温下运行提高了工作效率。当高温热源可用于增加池的工作温度时,可以使用任选的加热步骤。

[0018] 虽然气化和水电解工艺发展良好,并适合于它们的预期目的,但是它们的组合和与提质原油及其馏分的相结合的应用并没有发展。

[0019] 因此本发明解决的问题是提供从集成式水电解池和烃气化反应器经济地生产氢气的方法。

发明内容

[0020] 本发明广泛地包括从集成式水电解池和烃气化反应器生产氢气。

[0021] 根据一个实施方式,用于生产氢气气体的集成式工艺包括以下步骤:

- a. 将水引入电解池并采用外部来源的电力运行所述电解池以产生氧气和氢气;
- b. 将烃原料与外部来源的蒸汽及任选的灰分源一起引入膜壁气化反应器中,从电解池产生氧气;
- c. 使所述烃原料经历部分氧化以产生热的粗制合成气体;
- d. 将所述热的粗制合成气体穿过蒸汽生成热交换器,以产生蒸汽和冷却的粗制合成气体;
- e. 将蒸汽引入涡轮机产生电力;
- f. 用步骤 (e) 产生的电力运行所述电解池 ;和
- g. 从电解池回收氢气。

[0022] 根据另一实施方式,用于生产氢气气体的工艺包括以下步骤:

- a. 将水引入电解池并采用外部来源的电力运行所述电解池以产生氧气和氢气;
- b. 将空气引入空气分离单元产生氧气;
- c. 将烃原料与外部来源的蒸汽和灰分以及由从电解池产生的氧气和从空气分离单元回收的氧气组成的共混氧气流一起引入膜壁气化反应器;
- d. 使所述烃原料经历部分氧化以产生热的粗制合成气体;

- e. 将所述热的粗制合成气体传递至蒸汽生成热交换器,以产生蒸汽和冷却的粗制合成气体;
- f. 将来自热交换器的蒸汽引入涡轮机来产生电力;
- g. 采用步骤 (f) 产生的电力运行电解池,和
- h. 从电解池回收氢气。

[0023] 根据另外的实施方式,用于生产氢气的工艺和装置还包括:水-煤气转换反应容器,用于使合成气体经受由 $\text{CO}+\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2+\text{H}_2$ 表示的水-煤气转换反应,从而增加在转换的合成气中氢气的体积。

[0024] 本发明方法的其他方面,实施方式和的优点将在下面详细讨论。此外,应当理解的是,前面的信息和下面的详细描述仅仅是各个方面和实施方式的说明性示例,并且旨在提供用于理解所要求保护的特征和实施方式的本质和特征的概览或框架。包括附图以提供各个方面和实施方式的图解和进一步理解。附图与本说明书的其余部分一起用于解释描述的和要求保护的方面和实施方式的原理和操作。

[0025] 本发明的集成式工艺的经济优势随着当地电力的成本和可用性、原始材料和工艺气体例如氧气和氢气而变化。如本领域的普通技术人员所显而易见的,当与那些空气分离设备相比,用于水电解单元的工程化、设计、建造、运行和维护的成本是有利的。

附图说明

[0026] 前面的概述,以及下面的详细说明在结合附图说明阅读时将理解得最好:

[0027] 图 1 是现有技术中集成式气化联合循环工艺的示意图;

[0028] 图 2 是现有技术中电化学池的示意图;

[0029] 图 3 是现有技术中的单极电解槽或电解池的示意图。

[0030] 图 4 是本发明的从集成式水电解池和烃气化反应器生产氢气气体的工艺的一个实施方式的示意图;

[0031] 图 5 是从集成式水电解池和烃气化反应器生产氢气气体的工艺的另一个实施方式的示意图;

[0032] 图 6 是用于生产共混馏出物产品并从减压渣油原料生产氢气气体的集成式原油提质工艺的示意图;

[0033] 图 7 是生产提质的烃产品并从减压渣油原料生产氢气气体的集成式原油提质工艺的示意图;

[0034] 图 8 是生产提质的烃产品并从石油焦原料生产氢气气体的集成式原油提质工艺的示意图;和

[0035] 图 9 是生产改进的烃产品并从沥青原料生产氢气气体的集成式原油提质工艺的示意图。

优选实施方式的详细描述

[0036] 将参考图 4 和 5 的示意图,描述从集成式水电解池和烃气化反应器生产氢气气体的两种实施方式。

[0037] 参照图 4,集成式水电解池和烃气化反应器装置 200 包括电解池 210、涡轮机 220、膜壁气化反应器 230、热交换器 236 和水-煤气转换反应容器 240。注意,虽然本文中所描

述的装置 200 的实施方式包括水-煤气转换反应容器以通过转换在合成气中的一些或全部的一氧化碳以提高氢气的产量,但是类似于装置 200 的可替代实施方式可以在没有水-煤气转换反应容器时实行。

[0038] 电解池 210 包括用于接收水的入口,用于排出所产生的氧气的出口和用于排出所产生的氢气的出口。电解池 210 最初使用外部来源的电力 208 运行。随后能量需求切换到由使用膜壁气化反应器 230 生成的蒸汽 206 的涡轮机 220 产生的电力 207。电解池 210 的能量需求在电力 207 的供给不足的情况下可通过外部来源的电力 208 补充。

[0039] 膜壁气化反应器 230 包括用于引入烃原料、控制的量的蒸汽和任选的含灰分的材料以及由电解池 210 所产生的氧气的混合物的入口。膜壁气化反应器 230 还包括用于排出热的粗制合成气的出口。热交换器 236 包括用于接收从膜壁气化反应器 230 排出的热的粗制合成气的入口,用于排出冷却的粗制合成气的出口和用于排出蒸汽的出口。

[0040] 可选的水-煤气转换反应容器 240 包括用于接收从热交换器 236 中排出的冷却的粗制合成气 209 的入口和用于引入控制的量的蒸汽的导管。水-煤气转换反应容器 240 还包括用于排出富含氢气的转换的合成气产物的出口。

[0041] 在本实施方式的方法的实行中,水 201 被引入最初使用外部来源的电力 208 运行的电解池 210 以产生氧气 202 和氢气 203。烃原料 204 作为加压的进料流与预定量的蒸汽 205 和灰分 213 以及从电解池 210 产生的氧气 202 一起引入到膜壁气化反应器 230 中。烃原料 204 在膜壁气化反应器 230 中被部分氧化以产生热的粗制合成气形式的氢气和一氧化碳。

[0042] 热的粗制合成气传递至热交换器 236,以产生冷却的原料合成气 209。从换热器 236 排出的蒸汽 206 被传递至涡轮机 220 以产生电力 207,以便电解池 210 在不用或有限需要外部电力 208 时持续运行。

[0043] 在某些实施方式中,冷却的粗制合成气 209 中的至少一部分与预定量的蒸汽 211 一起输送到水-煤气变换反应容器 240。氢气产生通过蒸汽存在下由 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ 所表示的水-煤气转换反应增加。水-煤气转换反应后一氧化碳的含量降低至小于 1 摩尔%。氢气、二氧化碳、未反应的一氧化碳和其它杂质的混合物作为转换的合成气 212 经由出口排出。高纯度的氢气任选地通过工艺例如变压吸附 (PSA),或通过膜的使用、吸收、吸附或它们的组合来回收。

[0044] 现在参考图 5,集成式水电解池和烃气化反应器装置 300 的另一实施方法被示意性说明。装置 300 包括电解池 310、涡轮机 320、膜壁气化反应器 330、热交换器 336、水-煤气转换反应容器 340 和空气分离单元 350。注意,虽然本文中所描述的装置 300 的实施方式包括水-煤气转换反应容器以通过转换合成气中的一些或全部的一氧化碳来以提高氢气的产量,但是类似于装置 300 的可替代实施例可以在没有水-煤气转换反应容器时实行。

[0045] 电解池 310 包括用于接收水的入口,用于排出产生的氧气 302a 的出口和用于排出产生的氢气 303 的出口。电解池 310 最初使用外部来源的电力 308 运行。随后能量需求至少部分切换到由使用膜壁气化反应器 330 生成的蒸汽 306 的涡轮机 320 产生的电力 307,同时用外部来源的电力 308 持续供应电解池 310。这增加了来自电解池 310 的氧气输出,其提高了膜壁反应器 330 中烃气化的效率。空气分离单元 350 包括用于接收空气的入口和用于排出分离的氧气 302b 的出口。

[0046] 膜壁气化反应器 330 包括用于引入烃原料 304, 控制的量的蒸汽 305 和任选的含灰分的材料 313 以及由电解池 310 所产生的氧气 302a 和从空气分离单元 350 回收的氧气 302b 构成的共混氧气流 302 的混合物的入口。膜壁气化反应器 330 还包括用于排出热的粗制合成气的出口。热交换器 336 包括用于接收从膜壁气化反应器 330 排出的热的粗制合成气的入口, 用于排出冷却的粗制合成气的出口和用于排出蒸汽的出口。

[0047] 任选的水-煤气转换反应容器 340 包括用于接收从热交换器 336 排出的冷却的粗制合成气 309 的入口和用于引入控制的量的蒸汽的导管。水-煤气转换反应容器 340 还包括用于排出富含氢气的转换的合成气产物的出口。

[0048] 在本实施方式的方法的实行中, 水 301 被引入到最初使用外部来源的电力 308 运行的电解池 310 以产生氧气 302a 和氢气 303。烃原料 304 作为加压进料流与预定量蒸汽 305 和灰分 313 以及由电解池 310 所产生的由氧气 302a 和从空气分离单元 350 回收的氧气 302b 构成的氧气的共混流 302 一起引入膜壁气化反应器 330 中。额外的氧气 302b 增加向气化反应器 330 的氧气输入, 提高了烃氧化的效率。

[0049] 烃原料 304 在膜壁气化反应器 330 中部分氧化, 以产生热的粗制合成气的形式的氢气和一氧化碳。热的粗制合成气传递至热交换器 336, 以产生冷却的粗制合成气 309。从换热器 336 排出的蒸汽 306 被传递至涡轮机 320 以产生电力 307, 以便电解池 310 在不用外部供应的电力 308 或减少对外部供应的电力 308 的需要时持续运行。

[0050] 在某些实施方式中, 冷却的粗制合成气 309 中的至少一部分与预定量的蒸汽 311 一起输送至水-煤气转换反应容器 340。氢气产生通过在蒸汽存在下由 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ 所表示的水-煤气转换反应增加。水-煤气转换反应后一氧化碳的含量降低至小于 1 摩尔%。氢气、二氧化碳、未反应的一氧化碳和其它杂质的混合物作为转换的合成气 312 经由出口排出。高纯度的氢气任选地通过工艺例如变压吸附 (PSA), 或通过膜的使用、吸收、吸附或它们的组合回收。

[0051] 图 6-9 示出了在各种原油提质工艺中集成式电解和气化单元的应用。图 6 是用于生产共混馏出物产品和从减压渣油原料生产氢气的集成式原油提质工艺和装置 400 的示意图。装置 400 包括常压蒸馏单元 (ADU)、真空蒸馏单元 (VDU) 和如图 4 或 5 中所示的集成式水电解池和烃气化反应器。为了简化附图所示, 集成式水电解池和烃气化反应器装置在下文中称为“电解气化岛 (Electrolysis Gasification Island)”。

[0052] 参照图 6, 原油 1 被引入 ADU 中产生馏出物 2 和常压渣油 3。常压渣油 3 被传递至 VDU, 以产生减压馏出物 4 和减压渣油 6。包含馏出物 2 和减压馏出物 4 共混馏出物 5 被回收。如上文联系图 4 和图 5 所描述的减压渣油 6 作为原料被引入膜壁气化反应器产生氢气。

[0053] 图 7 是用于生产提质的烃产品并从减压渣油原料生产氢气的集成式原油提质工艺和装置 500 的示意图; 装置 500 包括 ADU、VDU、加氢处理单元、加氢裂化单元和电解气化岛。原油 1 被引入 ADU 以产生馏出物 2a 和常压渣油 3。用外部来源的氢气对馏出物 2a 加氢处理, 以产生加氢处理的馏出物 2b。常压渣油 3 被传递至 VDU 以产生减压馏出物 4a 和减压渣油 6。用外部来源的氢气对减压馏出物流 4a 加氢裂化以产生加氢裂化的减压馏出物 4b。从加氢处理的馏出物 2b 和加氢裂化的减压馏出物 4b 中回收共混提质馏流 5。

[0054] 如图 4 和图 5 描述的将减压渣油 6 作为原料引入膜壁气化反应器中以产生氢气气体。从电解气化岛产生的氢气回收作为加氢处理单元和加氢裂化单元的氢气源, 从而最大

限度地减少对外部氢气的需求。

[0055] 图 8 是用于生产提质的烃产品以及从石油焦碳 (petroleum coke) 或石油焦, 原料生产氢气的集成式原油提质工艺和装置 600 的示意图。装置 600 包括 ADU、VDU、加氢处理单元、加氢裂化单元、焦化单元和电解气化岛。原油 1 被引入 ADU 中产生馏出物 2a 和常压渣油 3。用外部来源的氢气对馏出物 2a 加氢处理以产生氢化处理的馏出物 2b。常压渣油 3 被传递到 VDU 产生减压流出物 4a 和减压渣油 6。用外部来源的氢气对减压馏出物 4a 加氢裂化处理, 以产生加氢裂化减压馏出物 4b。从加氢处理的馏出物 2b 和加氢裂化的减压馏出物 4b 中回收共混提质烃流 5。

[0056] 减压渣油 6 被引入到焦化单元以产生焦化器馏出物 6b 和石油焦 6a 中。焦化器馏出物 6b 被循环至加氢处理和加氢裂化的步骤。如上文联系图 4 和 5 所述的, 石油焦 6a 作为原料被输送到膜壁气化反应器以产生氢气气体。从电解气化岛产生的氢气回收作为加氢处理单元和加氢裂化单元的氢气来源, 从而最大限度地减少对外部来源的氢气的需求。

[0057] 图 9 是生产提质的烃流并从沥青原料生产氢气气体的集成式原油提质工艺和装置 700 的示意图。装置 700 包括 ADU、VDU、加氢处理单元、加氢裂化单元、溶剂脱沥青单元和电解气化岛。原油 1 被引入 ADU 产生馏出物 2a 和常压渣油 3。用外部来源的氢气对馏出物 2a 加氢处理以产生氢化处理的馏出物 2b。常压渣油 3 被传递到 VDU 产生减压馏出物 4a 和减压渣油 6。用外部来源的氢气对减压馏出物 4a 加氢裂化处理, 以产生加氢裂化减压馏出物 4b。从加氢处理的馏出物 2b 和加氢裂化的减压馏出物 4b 中回收共混提质烃流 5。

[0058] 减压渣油 6 被引入到溶剂脱沥青单元, 以产生脱沥青的油 6b 和沥青 6a 中。脱沥青的油 6b 被循环至加氢裂化单元。如上文联系图 4 和 5 所述, 沥青 6a 作为原料被输送到膜壁气化反应器以产生氢气气体。从电解气化岛产生的氢气回收作为加氢处理单元和加氢裂化单元的氢气来源, 从而最大限度地减少对外部来源的氢气的需求。

[0059] 一般来说, 膜壁气化反应器的运行条件包括 900°C 至 1800°C 范围的温度; 20bar 至 100bar 范围的压力; 0.5:1 至 10:1 范围的原料的氧与碳含量的摩尔比, 在某些实施方式中为 1:1 至 5:1, 在另外的实施方式中为 1:1 至 2:1; 0.1:1 至 10:1 范围的原料的蒸汽与碳含量的摩尔比, 在某些实施方式中为 0.1:1 至 2:1, 在另外的实施方式中为 0.4:1 至 0.6:1。

[0060] 一般来说, 水电解池的运行条件包括 10°C 至 70°C 范围的温度; 1bar 至 30bar 范围的压力; 和 1 至 5 伏范围的电压。

[0061] 经历水 - 煤气转换反应的合成气的特性是从 150°C 至 400°C 范围的温度; 1bar 至 60bar 范围的压力; 和 5:1 至 3:1 范围的水与一氧化碳的摩尔比。

[0062] 焦化、溶剂脱沥青、加氢处理和加氢裂化单元的运行条件如下:

表 1 - 运行条件

工艺单元		可运行的范围	优选范围
延迟焦化			
温度	°C	425-650	450-510
压力	Bar	1-20	1-7
加氢处理			
温度	°C	300-400	320-380
压力	Bar	20-100	30-60
LHSV	h ⁻¹	0.5-10	1-2
H ₂ /油	SLt/Lt	100-500	100-300
催化剂载体		氧化铝或硅铝	氧化铝或硅铝
催化剂活性金属		VI、VII 或 VIIB 族	Co/Mo 或 Ni/Mo 或 Co/Ni/Mo
加氢裂化			
温度	°C	350-500	350-450
压力	Bar	50-200	80-150
LHSV	h ⁻¹	0.5-5	0.5-2
H ₂ /油	SLt/Lt	500-2500	500-1000
催化剂载体		氧化铝或硅铝或沸石	氧化铝或硅铝
催化剂活性金属		VI、VII 或 VIIB 族	Co/Mo 或 Ni/Mo 或 Co/Ni/Mo
溶剂脱沥青			
温度	°C	溶剂的临界温度以下	溶剂的临界温度以下
压力	Bar	溶剂的临界压力以下	溶剂的临界压力以下
溶剂与油的比例	h ⁻¹	1:20 至 20:1	1:5 至 5:1
吸附剂		活性白土 (attapulugus clay)、氧化铝、二氧化硅、活性炭、用过的沸石、由氧化铝和硅铝构成的用过的催化剂或它们的混合物。	活性白土、氧化铝、二氧化硅、活性炭、用过的沸石、由氧化铝和硅铝构成的用过的催化剂或它们的混合物。
吸附剂与油的比例		20:0.1 W/W, 和优选地 10:1 W/W	5:0.1 W/W, 和优选地 5:1 W/W
吸附剂表面积	m ² /g	10-500	10-500
吸附剂孔径	°A	10-5000	10-750
吸附剂孔体积	cc/g	0.1-0.5	0.1-0.4

[0063] 所述装置和工艺具有显著优点。可有效地生产有价值的氢气和氧气气体以及电力用于现场精炼厂使用。特别是,由水电解池产生的氧气供给至气化反应器,同时从气化反应

器的运行间接地产生的电力被提供至水电解池供电。可完全或部分地消除对昂贵的空气分离单元的需求。当加氢处理需要的氢气和天然气不可用时,实行本发明的工艺具有特别的优点。这通常是这样的情况:精炼厂中当为了满足对更清洁和更轻的产品例如汽油、喷气燃料和柴油运输燃料的需求而要求充分转换时。

实例

[0064] 图 7 所述的装置被用来说明本发明。每天十万桶 (KBPD) 的阿拉伯轻质原油作为原料引入 ADU 并将常压渣油传递至 VDU,阿拉伯轻质原油的特性示于下表 2 中。

表 2- 阿拉伯轻质原油的特性

名称	原油
SG	0.869
API 重力	31.4
硫, W%	1.94
氮, ppmw	842
MCR, W%	5.36
C5- 沥青质, W%	2.45
Ni, ppmw	5
V, ppmw	17

[0065] 从原油获得馏出物和减压瓦斯油,并传递至各自的加氢处理和加氢裂化单元以除去杂质。减压渣油馏分被送至电解气化岛,以产生加氢处理和加氢裂化步骤所需要的氢。表 3 给出了物料平衡。在表 3 中所提到的流编号对应于图 7 中的流。

表 3- 物料平衡

流	流 #	流量, Kg/h
原油	1	331,442
馏出物	2a	184,945
加氢处理馏出物	2b	186,374
常压渣油	3	146,497
减压馏出物	4a	76,342
加氢处理减压馏出物	4b	77,747

减压渣油	6	70, 155
氢气	7	9, 075
加氢裂化的氢气	7a	-1, 469
加氢处理的氢气	7b	-1, 405
功率 (MW)	8	1, 439

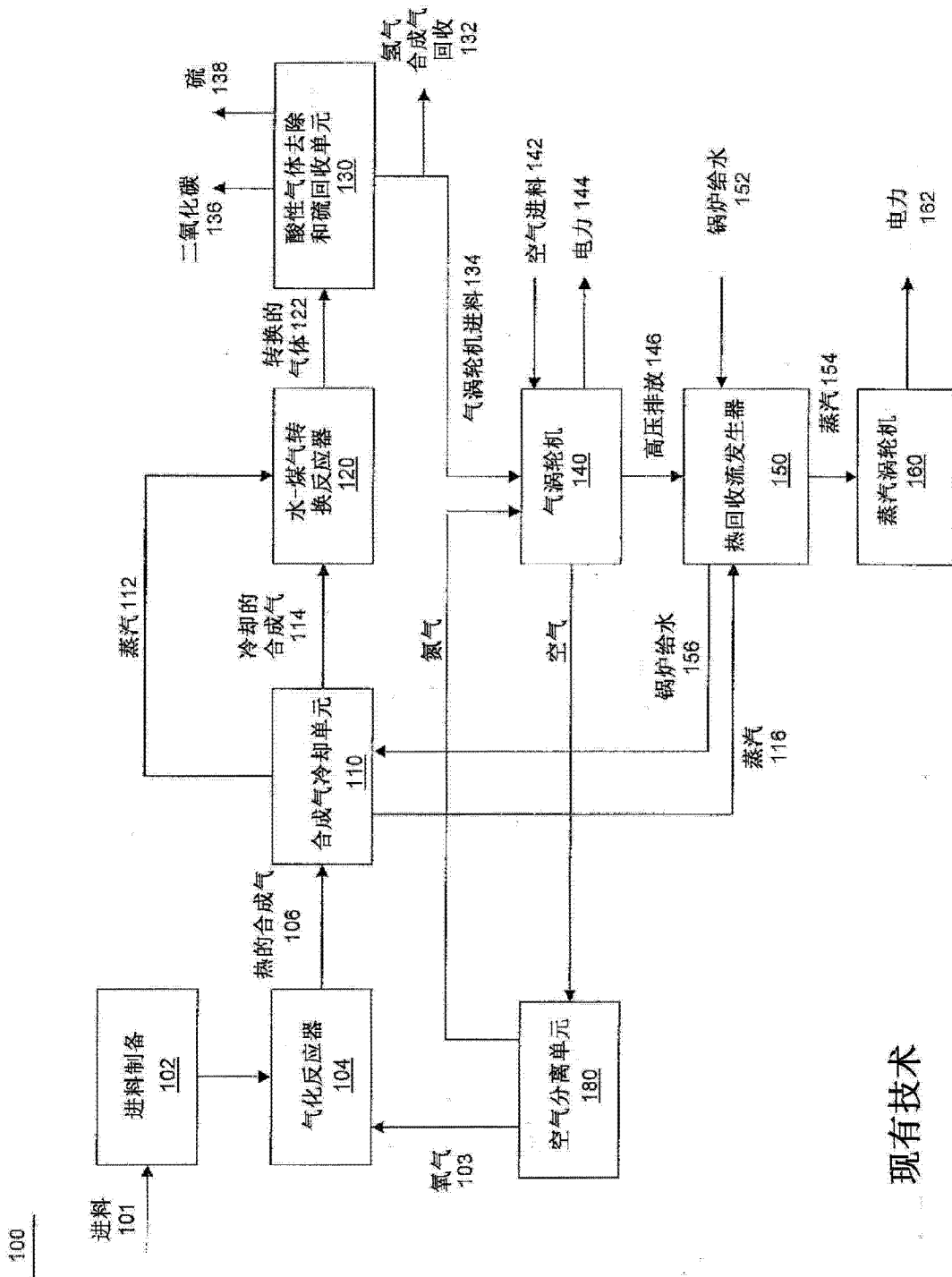
[0066] 表 4 总结了电解气化岛中的物料平衡。在表 4 中提到的流编号对应于图 7 中的流。

表 4- 电解气化岛物料平衡

流 #	流 #	流量, Kg/h
水	201	81, 107
氧气	202	72, 095
氢气	203	9, 075
减压渣油	204	70, 155
功率 (MW)	207	1, 944, 640

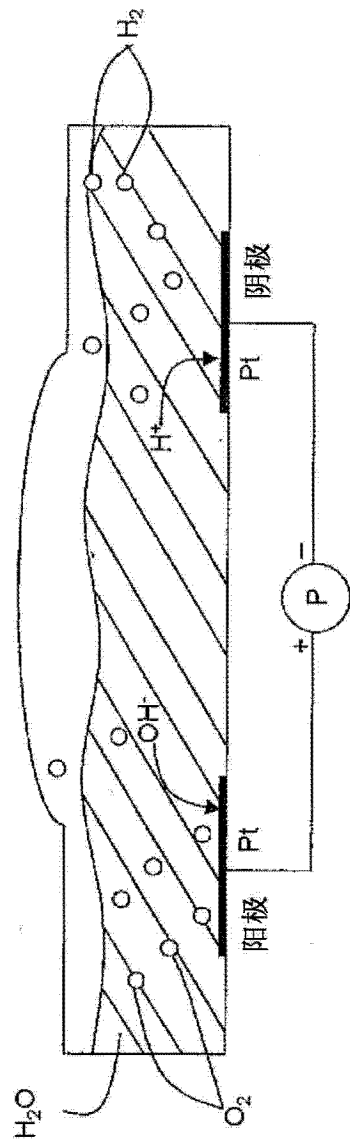
[0067] 该气化反应器在 1045°C 和 28bar 下运行。蒸汽 - 碳的重量比为 1:1, 氧 - 碳的重量比为 1 :1。水电解池在 25°C 和大气压下运行。

[0068] 已经在上文和在附图中描述了本发明的方法和系统;然而,本领域的普通技术人员可从本说明书中衍生的修改将是显而易见的并且本发明的保护范围由所附的权利要求确定。



现有技术

图 1



现有技术

图 2

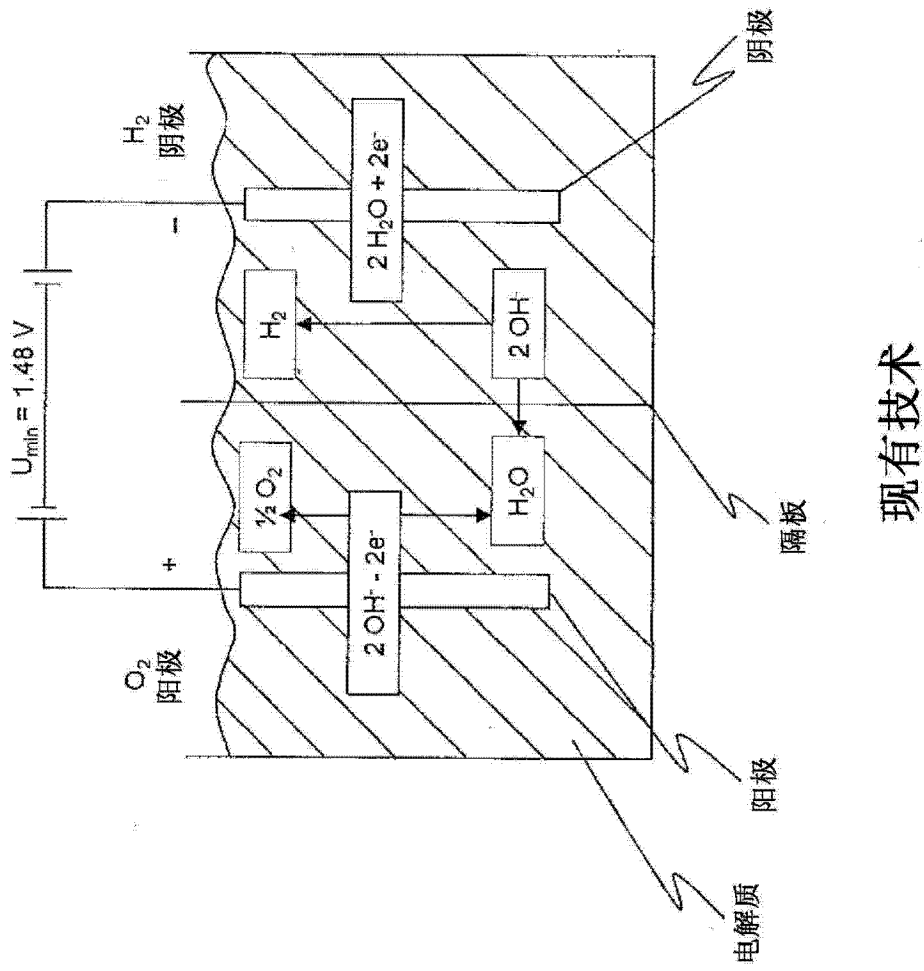


图 3

200

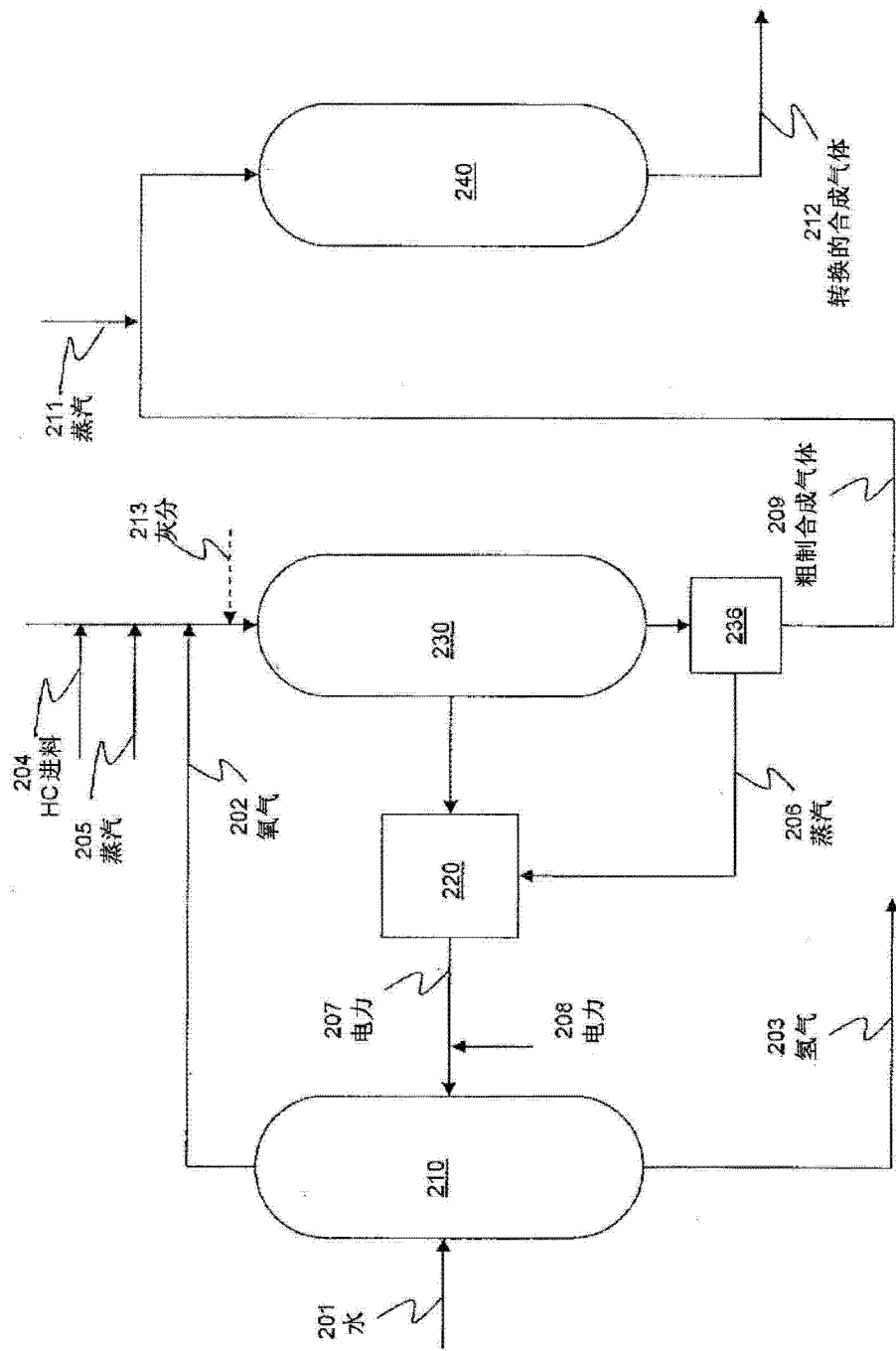


图 4

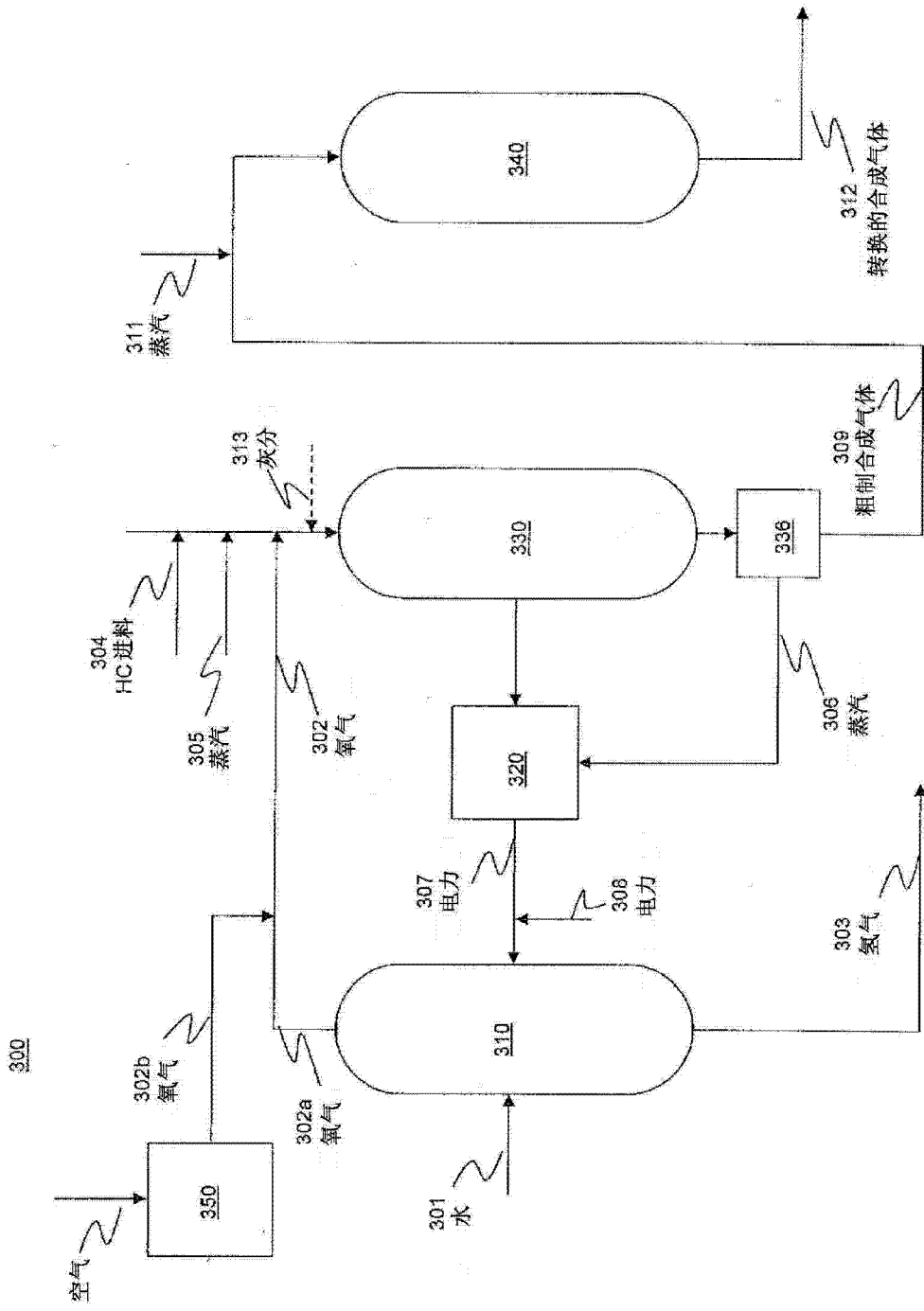


图 5

400

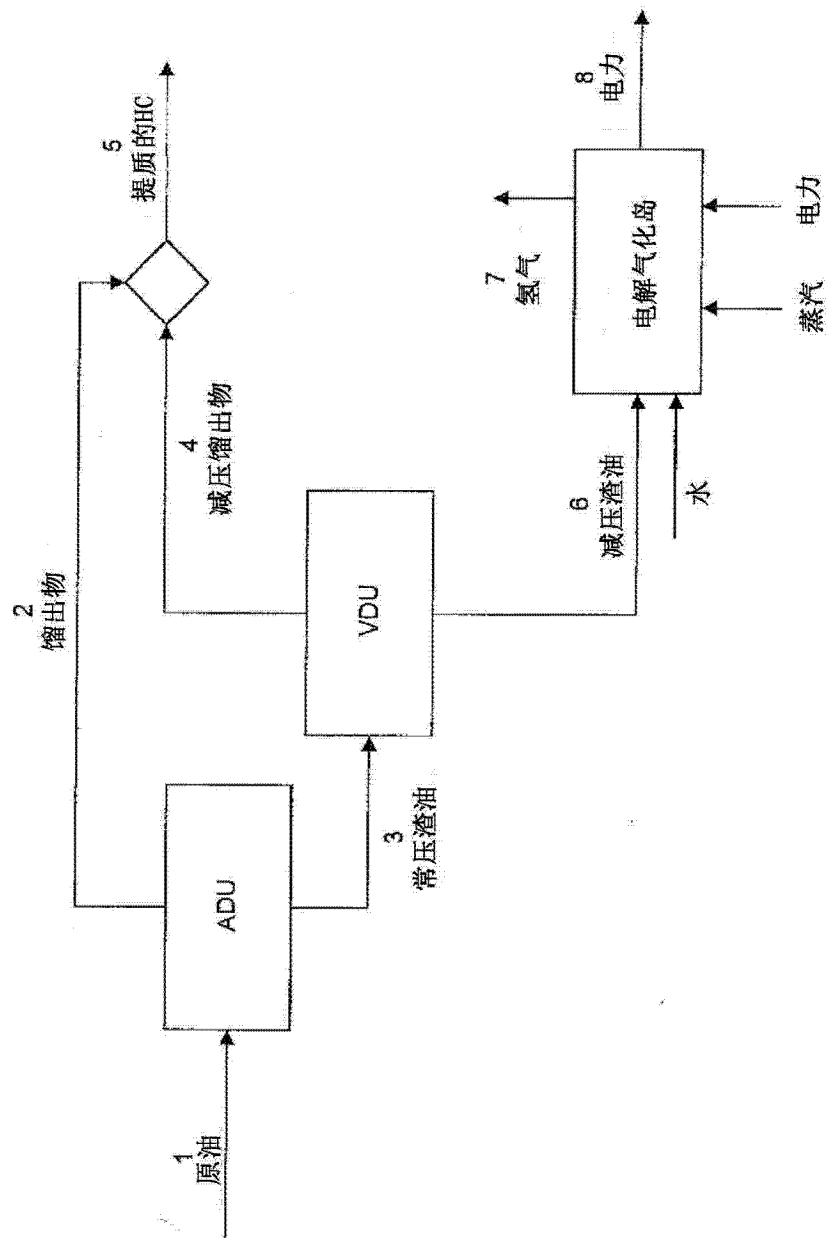


图 6

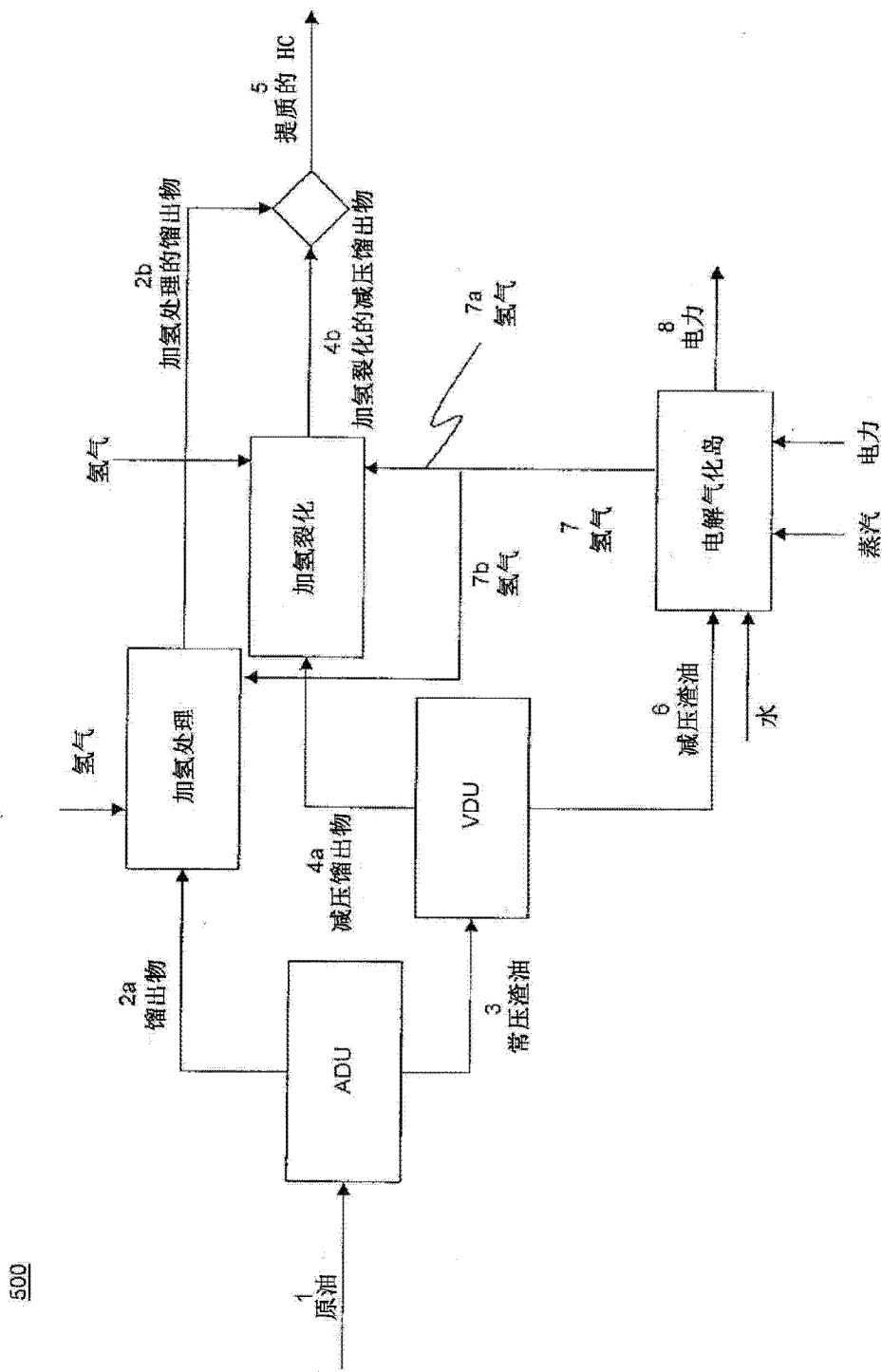


图 7

500

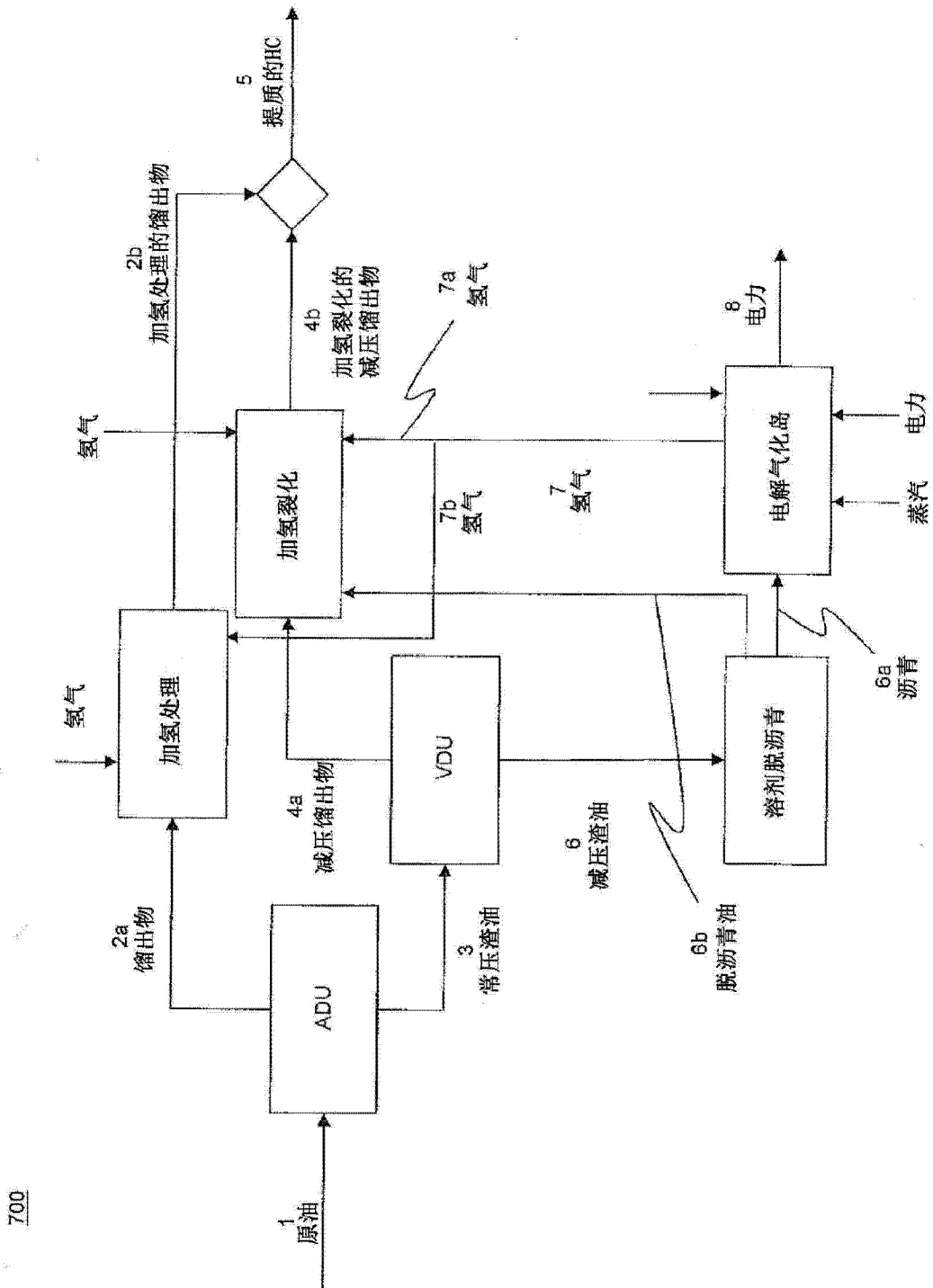


图 9

700