



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 117603724 B

(45) 授权公告日 2024.09.24

(21) 申请号 202311477875.6 C07C 11/04 (2006.01)
 (22) 申请日 2023.11.08 C07C 11/06 (2006.01)
 (65) 同一申请的已公布的文献号 C07C 11/08 (2006.01)
 申请公布号 CN 117603724 A C07C 15/04 (2006.01)
 (43) 申请公布日 2024.02.27 C07C 15/06 (2006.01)
 C07C 15/08 (2006.01)

(73) 专利权人 中国石油大学(华东) (56) 对比文件
 地址 266580 山东省青岛市黄岛区长江西 CA 2738011 A1,2011.10.28
 路66号中国石油大学(华东) CN 101186838 A,2008.05.28

(72) 发明人 田原宇 乔英云 王敬贤 田一良 审查员 姚明
 崔若彤 叶智刚 张金弘

(51) Int. Cl.
 C10G 1/00 (2006.01)
 C10G 47/00 (2006.01)
 C10G 67/02 (2006.01)
 C07C 4/06 (2006.01)

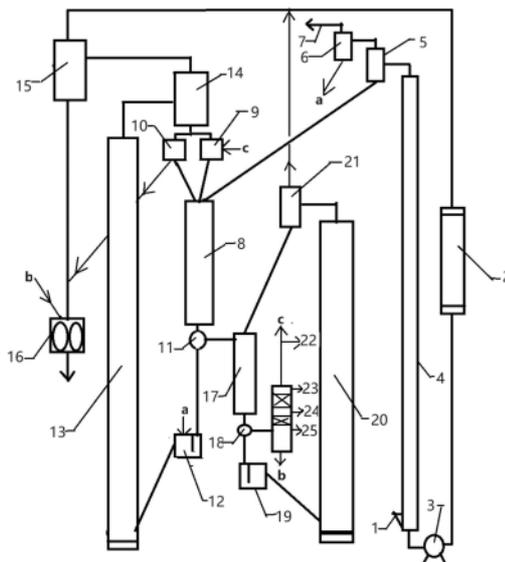
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

富油煤分级气相催化裂解制取化工原料的工艺

(57) 摘要

本发明提供富油煤分级气相催化裂解制取化工原料工艺,将小于6mm的富油煤粉经烟气提升管提升干燥和气固分级分离,烟气外排,煤粉在下行热解反应器顶端与高温循环半焦实现快速混合升温与快速热解,在下行热解反应器立管下部油气与半焦分离;热解油气直接进入下行催化裂解反应器与高温再生裂解催化剂快速混合升温与催化裂解,在下行催化裂解反应器立管下部油气与待生裂解催化剂分离,裂解油气经分馏塔得到三烯三苯、2-4环稠环芳烃等基本化工原料;半焦进入烧焦提升管燃烧加热,在提升管顶部高温半焦分级分离,烟气经过废热锅炉后被引到烟气提升管底部提升干燥富油煤,部分半焦进入下行热解反应器顶部循环,部分半焦经流化床换热器取热后生产钙焦球团。



1. 富油煤分级气相催化裂解制取化工原料的工艺,其特征是:将小于6mm的富油煤粉利用70-300℃加热再生烟气,通过提升管干燥器提升干燥和气固分级分离,烟气外排,细煤粉返回提升管烧焦加热器燃烧加热,大中颗粒煤粉流入下行热解反应器顶端,与550-1000℃循环半焦载体快速混合和升温,并在被循环半焦载体活化的循环裂解干气强化作用下,在500-580℃下快速热解,最大化生成热解油气;循环半焦载体与大中颗粒富油煤的混合比例为2-10:1,催化裂解催化剂与热解油气的剂油比为4-10:1;在下行热解反应器下部进行热解油气与热解半焦分离,热解半焦返回提升管烧焦加热器在550-1000℃下燃烧加热,并在提升管烧焦加热器顶部分级分离,高温加热烟气经过烟气换热器回收高温余热后,70-300℃加热烟气被引到提升管干燥器底部提升干燥富油煤,部分大中颗粒热解半焦作为循环半焦载体流入下行热解反应器顶部,细焦粉和部分大中颗粒热解半焦经焦粉换热器取热后与雾化的裂解油浆混合,热压成型生产钙焦球团或型焦;催化裂解催化剂为酸性分子筛催化剂、碱性多孔催化剂或酸碱复合催化剂;500-580℃的热解油气直接进入下行催化裂解反应器与650-850℃再生裂解催化剂快速混合升温,在580-700℃下催化裂解,并在下行催化裂解反应器下部裂解油气与待生裂解催化剂分离,裂解油气经分馏塔得到三烯三苯、2-4环稠环芳烃以及裂解油浆和裂解干气,裂解油浆返回作为热解焦粉的粘合剂,部分裂解干气返回作为循环裂解干气;待生裂解催化剂返回提升管烧焦再生器,在650-850℃下燃烧再生,在提升管烧焦再生器顶部气固分离,高温再生烟气经过烟气换热器回收余热后,70-300℃再生烟气被引到提升管干燥器底部提升干燥富油煤,再生裂解催化剂返回下行催化裂解反应器顶部与热解油气混合和反应。

2. 根据权利要求1所述的富油煤分级气相催化裂解制取化工原料的工艺,其特征是:焦粉换热器是固体移动床取热器或流化态气固外取热器。

富油煤分级气相催化裂解制取化工原料的工艺

技术领域

[0001] 本发明提供富油煤分级气相催化裂解制取化工原料的工艺,属于煤化工领域。

背景技术

[0002] 作为集煤、油、气属性于一体的煤基油气资源,含油率7%-20%的富油煤在我国储量丰富,其热解挥发物所含千亿吨级油气远高于我国现有石油天然气可采储量,是廉价易得的潜在油气资源。以油气为主要产品的热解提质是业界公认的富油煤清洁高效高值化利用技术路线,但因存在焦油收率较低、含灰较高、装置结焦堵塞和含酚废水难处理等瓶颈,目前国内外尚未有能商业化运行的单套百万吨级示范装置。

[0003] 另外,富油煤热解提质所产焦油主要用于加氢生产汽柴油,动力电池技术快速迭代以及汽车排放标准更加严格,新能源汽车呈暴增式发展趋势,必将带来汽柴油消费量快速下降。现在以车用燃料为目标的煤焦油利用技术路线难以满足未来交通能源体系的需求,亟需超前研发富油煤直接清洁高效制取基本化工原料、构建高值化利用产业链的新技术,为富油煤利用产业可持续高质量发展提供保障。

发明内容

[0004] 本发明的目的是为了克服现有煤热解提质技术存在的不足而提出的一种富油煤分级气相催化裂解制取化工原料的工艺,既解决了低阶煤流化床热解提质的油中带灰、含酚废水、焦油收率低等难题,又合理统筹利用余热,还得到了高附加值的三烯三苯、2-4环稠环芳烃、钙焦球团/型焦等化工原料以及燃气,同时解决了细焦粉自燃和钙焦球团/型焦热压成型难题。

[0005] 本发明的技术方案:

[0006] 本发明通过将富油煤和半焦分级分离,大中颗粒煤粉和大中颗粒半焦通过下行热解反应器快速热解,破解油中带灰难题;裂解干气活化强化煤粉下行床快速热解和焦油气相催化裂解,破解焦油收率低难题;细煤粉提升管燃烧加热、部分大中颗粒半焦和细焦粉回收热量后裂解油浆粘合热压成型,破解细焦粉自燃和钙焦球团/型焦热压成型难题;热解油气直接气相催化裂解制取三烯三苯和2-4环稠环芳烃等大宗高值化工原料,充分利用富油煤中低温快速热解油气的族组成特性,破解焦油高值原料化利用难题;高温提升管加热/再生烟气经过废热锅炉回收余热后,用于干燥提升富油煤粉,破解富油煤高活性干燥易自燃、高含水影响热解升温速率和焦油收率以及系统热能利用效率的难题。

[0007] 本发明提供的富油煤分级气相催化裂解制取化工原料的工艺,其特征是将小于6mm的富油煤粉利用70-300℃加热/再生烟气通过提升管干燥器提升干燥和气固分级分离,烟气外排,细煤粉返回提升管烧焦加热器燃烧加热,大中颗粒煤粉流入下行热解反应器顶端,与550-1000℃循环半焦载体快速混合和升温,并在被循环半焦载体活化的循环裂解干气强化作用下,在500-580℃下快速热解,最大化生成热解油气;在下行热解反应器下部进行热解油气与热解半焦分离,热解半焦返回提升管烧焦加热器在550-1000℃下燃烧加热,

并在提升管烧焦加热器顶部分级分离,高温加热烟气经过烟气换热器回收高温余热后,70-300℃加热烟气被引到提升管干燥器底部提升干燥富油煤,部分大中颗粒热解半焦作为循环半焦载体流入下行热解反应器顶部,细焦粉和部分大中颗粒热解半焦经焦粉换热器取热后与雾化的裂解油浆混合,热压成型生产钙焦球团/型焦;500-580℃的热解油气直接进入下行催化裂解反应器与650-850℃再生裂解催化剂快速混合升温,在580-700℃下催化裂解,并在下行催化裂解反应器下部裂解油气与待生裂解催化剂分离,裂解油气经分馏塔得到三烯三苯、2-4环稠环芳烃等基本化工原料以及裂解油浆和裂解干气,裂解油浆返回作为热解焦粉的粘合剂,部分裂解干气返回作为循环裂解干气;待生裂解催化剂返回提升管烧焦再生器,在650-850℃下燃烧再生,在提升管烧焦再生器顶部气固分离,高温再生烟气经过烟气换热器回收余热后,70-300℃再生烟气被引到提升管干燥器底部提升干燥富油煤,再生裂解催化剂返回下行催化裂解反应器顶部与热解油气混合和反应。

[0008] 循环半焦载体与大中颗粒富油煤的混合比例为2-10:1,热解油气与催化裂解催化剂的剂油比为4-10。

[0009] 催化裂解催化剂为酸性分子筛催化剂、碱性多孔催化剂或酸碱复合催化剂。

[0010] 焦粉换热器是固体移动床取热器或流化态气固外取热器。

[0011] 本发明将实施例来详细叙述本发明的特点。

附图说明

[0012] 附图1为本发明的工艺示意图。附图的图面说明如下:

[0013] 1、富油煤加料口 2、烟气换热器 3、引风机 4、提升管干燥器 5、煤粉一级气固分离器 6、煤粉二级气固分离器 7、加热烟气排出口 8、下行热解反应器 9、裂解干气活化器 10、半焦分配返料器 11、热解油气气固分离器 12、焦粉返料器 13、提升管烧焦加热器 14、半焦一级气固分离器 15、半焦二级气固分离器 16、热压成型机 17、下行催化裂解反应器 18、裂解油气气固分离器 19、待生裂解催化剂返料器 20、提升管烧焦再生器 21、再生烟气气固分离器 22、裂解干气出口 23、三烯出口 24、三苯出口 25、2-4环稠环芳烃出口 a、细焦粉 b、裂解油浆 c、循环裂解干气。

[0014] 下面结合附图和实施例来详述本发明的工艺特点。

具体实施方式

[0015] 实施例,将大量小于6mm的富油煤经富油煤加料口1进入提升管干燥器4,被经过烟气换热器2回收高温余热和引风机3加压后的70-300℃加热/再生烟气提升干燥,并在提升管干燥器4顶部进行气固分级分离;煤粉一级气固分离器5分离得到的大中颗粒煤粉流入下行热解反应器8顶端,与550-1000℃循环半焦载体快速混合和升温,并在循环裂解干气通过裂解干气活化器9被循环半焦载体活化产生的氢和小分子烃自由基强化作用下,在500-580℃下快速热解,最大化生成热解油气;煤粉二级气固分离器6分离得到的细煤粉返回提升管烧焦加热器13燃烧加热,烟气通过烟气排出口7排出;在下行热解反应器8下部通过热解油气气固分离器11进行热解油气与热解半焦分离,热解半焦通过焦粉返料器12与细煤粉a一起返回提升管烧焦加热器13在550-1000℃下燃烧加热,并在提升管烧焦加热器13顶部分级分离;半焦一级气固分离器14分离得到的部分大中颗粒热解半焦经过半焦分配返料器10作

为循环半焦载体流入下行热解反应器8顶部,部分大中颗粒热解半焦流入裂解干气活化器9活化循环裂解干气用于强化粉煤快速热解反应增油提质,部分大中颗粒热解半焦和经过半焦二级气固分离器15得到的细焦粉经焦粉换热器取热后与雾化的裂解油浆b混合,经过热压成型机16热压成型生产钙焦球团/型焦;半焦二级气固分离器15分出的加热烟气经过烟气换热器回收高温余热后,70-300℃加热烟气被引到提升管干燥器4底部提升干燥富油煤;500-580℃的热解油气直接进入下行催化裂解反应器17与再生烟气气固分离器分离得到的650-850℃再生裂解催化剂快速混合升温,在580-700℃下催化裂解,并在下行催化裂解反应器17下部通过裂解油气气固分离器18裂解油气与待生裂解催化剂分离,裂解油气经分馏塔从三烯出口23和三苯出口24得到三烯三苯,从2-4环稠环芳烃出口25得到2-4环稠环芳烃等基本化工原料,塔底得到裂解油浆b,塔顶的裂解干气部分从裂解干气出口22排出、部分裂解干气返回作为循环裂解干气a,裂解油浆b返回热压成型机16作为热解焦粉的粘合剂;从裂解油气气固分离器18分离出的待生裂解催化剂经过待生裂解催化剂返料器19返回提升管烧焦再生器20,在650-850℃下燃烧再生,在提升管烧焦再生器20顶部气固分离,高温再生烟气经过烟气换热器2回收余热后,70-300℃再生烟气被引风机3加压引到提升管干燥器4底部提升干燥富油煤,经过再生烟气气固分离器分离得到的再生裂解催化剂返回下行催化裂解反应器17顶部循与热解油气混合和反应。

[0016] 本发明所提供的富油煤分级气相催化裂解制取化工原料工艺,通过将裂解干气活化强化的富油煤快速热解和热解油气直接气相催化裂解制取三烯三苯和2-4环稠环芳烃过程耦合,干燥煤粉和半焦分级分离并分类利用,从源头上消除油中带灰,焦油相对收率为理论焦油收率的130%以上,油中杂质含量小于0.1%,并将其最大化转化生产三烯三苯和2-4环稠环芳烃化工原料。以含油13.4%的准东富油煤为原料进行分级气相催化裂解制取化工原料,焦油相对收率提至140%;以焦油计,乙烯、丙烯和丁烯总收率19.5%、烯烷比为15,粗苯15%、二到四环芳烃馏分50.5%,焦油脱氧率45%、脱硫率60%、脱氮率40%。

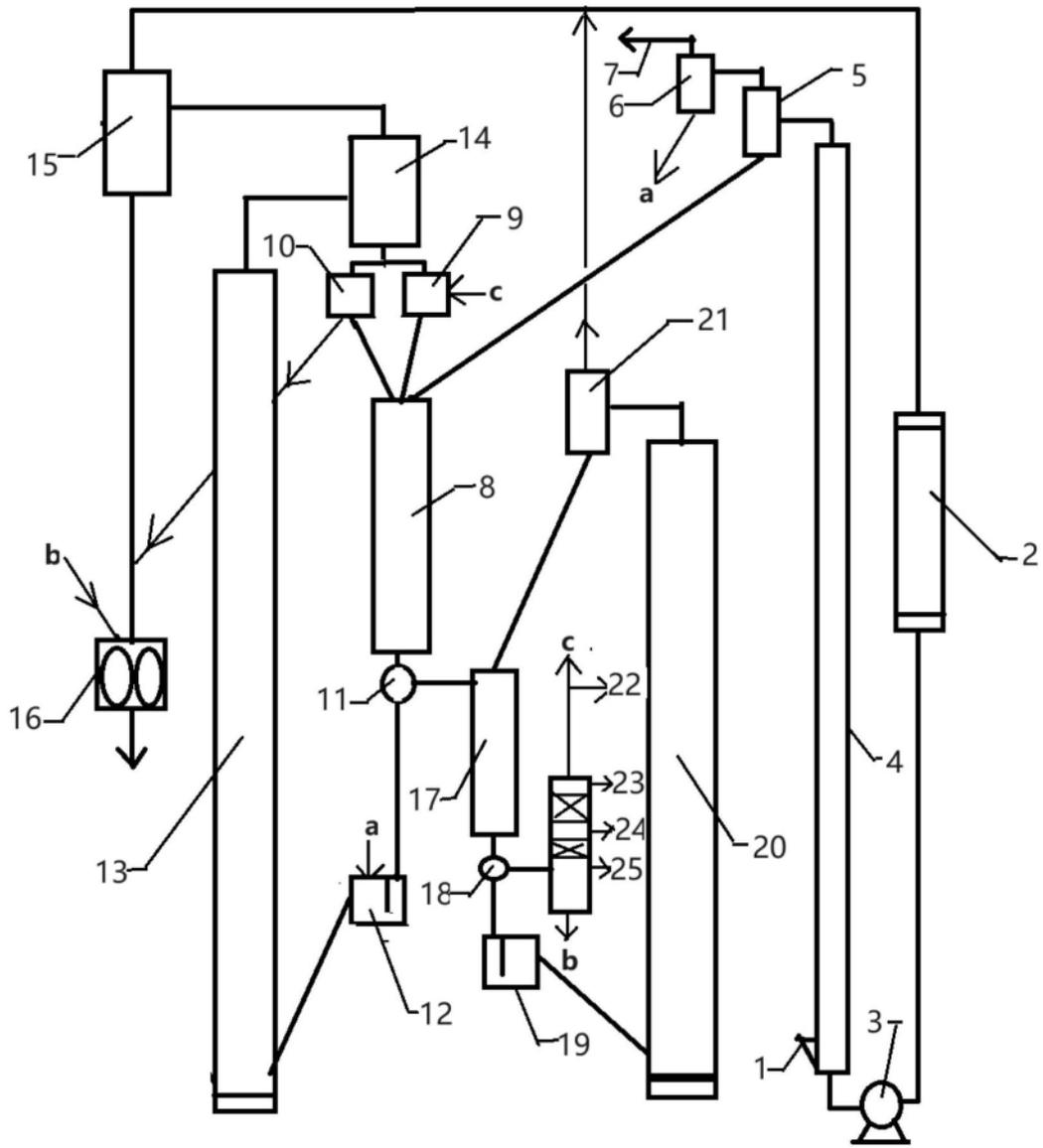


图1