

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日
2012 年 1 月 12 日 (12.01.2012)

(10) 国际公布号
W O 2012/003806 A I

- (51) 国际分类号 :
C10G 2/00 (2006.01) C07C 1/04 (2006.01)
- (21) 国际申请号 : PCT/CN201 1/077008
- (22) 国际申请日 : 2011 年 7 月 8 日 (08.07.2011)
- (25) 申报语言 : 中文
- (26) 公布语言 : 中文
- (30) 优先权 :
20101022883 1.6 2010 年 7 月 9 日 (09.07.2010) CN
2010105 14370.9 2010 年 10 月 20 日 (20.10.2010) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 神华集团有限责任公司 (SHENHUA GROUP CORPORATION LIMITED) [CN/CN]; 中国北京市东城区西滨河路 22 号神华大厦, Beijing 10001 1 (CN)。中国神华煤制油化工有限公司 (CHINA SHENHUA COAL TO LIQUID AND CHEMICAL CO., LTD.) [CN/CN]; 中国北京市东城区安德路 16 号神华大厦 C 座 9 层, Beijing 10001 1 (CN)。

- (72) 发明人及
(75) 发明人/申请人 (仅对美国): 石玉林 (SHI, Yulin) [CN/CN]; 中国北京市东城区安德路 16 号神华大厦 C 座 9 层, Beijing 10001 1 (CN)。吴秀章 (WU, Xiuzhang) [CN/CN]; 中国北京市东城区安德路 16 号神华大厦 C 座 9 层, Beijing 10001 1 (CN)。公暴 (GONG, Lei) [CN/CN]; 中国北京市东城区安德路 16 号神华大厦 C 座 9 层, Beijing 10001 1 (CN)。林泉 (LIN, Quan) [CN/CN]; 中国北京市东城区安德路 16 号神华大厦 C 座 9 层, Beijing 10001 1 (CN)。吕毅军 (LV, Yijun) [CN/CN]; 中国北京市东城区安德路 16 号神华大厦 C 座 9 层, Beijing 10001 1 (CN)。牛峰 (BU, Yifeng) [CN/CN]; 中国北京市东城区安德路 16 号神华大厦 C 座 9 层, Beijing 10001 1 (CN)。王洪学 (WANG, Hongxue) [CN/CN]; 中国北京市东城区安德路 16 号神华大厦 C 座 9 层, Beijing 10001 1 (CN)。
- (74) 代理人: 北京康信知识产权代理有限公司 (KANGXIN PARTNERS, P.C.); 中国北京市海淀区知春路甲 48 号盈都大厦 A 座 16 层, Beijing 100098 (CN)。

[见续页]

- (54) Title: A FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS PROCESS AND SYSTEM
- (54) 发明名称: 一种费托合成方法及系统

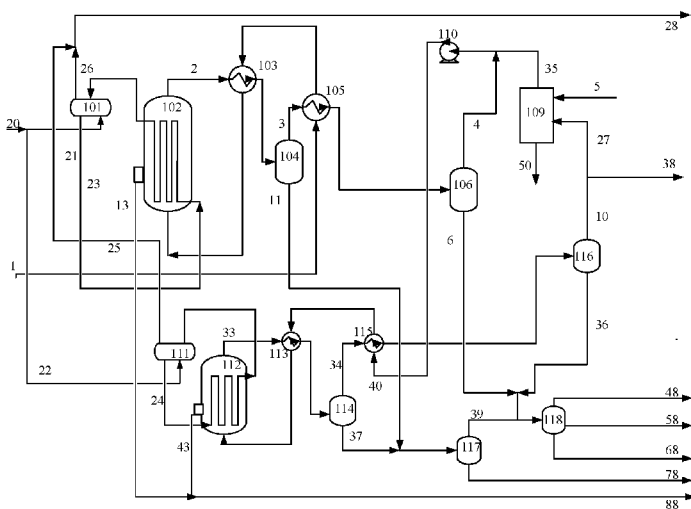


图 1 /Fig.1

(57) Abstract: The present invention relates to a Fischer-Tropsch synthesis process and system. The process comprises: a) introducing a feed gas containing CO and H₂ into the first stage of a Fischer-Tropsch synthesis reactor for carrying out the Fischer-Tropsch synthesis, so as to obtain the first stage reaction products of the Fischer-Tropsch synthesis; b) separating the first stage reaction products of the Fischer-Tropsch synthesis, so as to separate water from unconverted tail gas and to obtain hydrocarbon products and the unconverted tail gas from the first stage of the Fischer-Tropsch synthesis reaction; c) introducing the unconverted tail gas obtained in step b) into the second stage of the Fischer-Tropsch synthesis reactor for carrying out the Fischer-Tropsch synthesis, so as to obtain the second stage reaction products of the Fischer-Tropsch synthesis; and d) separating the second stage reaction products of the Fischer-Tropsch synthesis, so as to separate water from unconverted tail gas and to obtain hydrocarbon products and the second stage unconverted tail gas of the Fischer-Tropsch synthesis reaction, with a portion of the second stage unconverted tail gas of the Fischer-Tropsch synthesis reaction being recycled to the second stage of the Fischer-Tropsch synthesis reactor for recirculated reaction therein. The process and system of the present invention have a simplified processing flow and are suitable for large scale industrialized production.

thesis reaction being recycled to the second stage of the Fischer-Tropsch synthesis reactor for recirculated reaction therein. The process and system of the present invention have a simplified processing flow and are suitable for large scale industrialized production.

(57) 摘要:

[见续页]

WO 2012/003806 A1



(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,

NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

本发明涉及一种费托合成方法及系统。该方法包括: a) 使含有 CO 和 H₂ 的原料气体进入第一段费托合成反应器, 进行费托合成反应, 得到第一段费托合成反应产物; b) 对第一段费托合成反应产物进行分离, 使水与未转化尾气分离, 得到烃产物、第一段费托合成反应的未转化尾气; c) 将步骤 b) 中得到的未转化尾气进入第二段费托合成反应器, 进行费托合成反应, 得到第二段费托合成反应产物; d) 对第二段费托合成反应产物进行分离, 使水与未转化尾气分离, 得到烃产物、第二段费托合成反应的未转化尾气, 第二段费托合成反应的未转化尾气的一部分返回第二段费托合成反应器循环反应。本发明的方法和系统简化了工艺流程, 并适合于大规模工业化生产。

一种费托合成方法及系统

技术领域

本发明涉及一种费托合成方法 (Fischer-Tropsch Synthesis) 及系统, 尤其涉及一种两段式费托合成方法及系统。

5 背景技术

随着近年来石油价格不断攀升, 人们越来越重视开发生产替代油品的技术, 通过煤、天然气或其它物质生产合成气, 再根据费托合成催化剂对合成气的要求, 通过水煤气变换和合成气净化工艺对合成气进行处理, 以处理后合成气为原料通过费托合成生产烃类, 同时副产含氧化合物, 然后采用成熟的石油加工技术进行加工, 生产出高质量的环境友好的油品, 其核心是费托合成技术。可见开发新的费托合成工艺, 对发展替代油品的生产技术具有非常重要的意义。

《煤液化技术》(高晋生、张德祥编著, 化学工业出版社, 2005年3月第1版)介绍了 Sasol 公司成熟的费托合成工艺, 其工艺流程基本为单段工艺, 根据反应器类型的不同有采用固定床的 Arge 工艺、有采用流化床的 Kellogg 工艺和采用浆态床的 Sasol 浆态床费托合成工艺, 在 Sasol I 厂中 Arge 工艺的尾气作为 Kellogg 工艺的原料, 未见有采用相同反应器的两段式工艺流程。

浆态床反应器是一个三相鼓泡塔, 在中等温度下操作, 由原料气(气相)在熔融的费托合成蜡(液相)和催化剂颗粒(固相)中鼓泡。经预热的合成气原料从反应器底部进入反应器, 扩散入由生成的液体蜡和催化剂颗粒组成的淤浆中。在气泡上升的过程中合成气不断地发生费托合成反应, 生成更多的费托合成蜡。反应产生的热由内置式冷却盘管生产蒸汽取出。蜡产品通过在反应器浆态床反应区内置的过滤器中得到分离而抽出反应器, 或者采用抽出浆液后通过外置的固液分离装置将费托合成蜡和催化剂固体颗粒分离的方法得到。从反应器上部出来的尾气冷却后可回收轻质组分和水。获得的烃产品送往下游的产品精炼装置, 水则送往回收装置处理。

浆态床反应器反应物混合好、具有良好的传热性能, 有利于反应温度的控制和反应热的移出, 可等温操作, 从而可用更高的平均操作温度而获得更高的反应速率; 控制简单, 操作成本低; 通过有规律的替换催化剂, 平均催化剂寿

命易于控制；更易于控制过程的选择性，提高粗产品的质量。因此，浆态床费托合成在以生产合成蜡和柴油为主的情况下优越性明显，成为费托合成技术发展趋势。

浆态床反应器的设计有其独特性，为了保持淤浆床特性，首先是把催化剂制造成细小的颗粒以使得能悬浮在液相区内，其二是在特定的反应温度区间操作以使得反应生成的费托合成蜡以液相形式存在而提供浆态化条件外，除此之外，尚需要以一定的气体流速（空塔气速）操作，既避免因气体流速小而造成催化剂颗粒沉积，又避免气体流速过高而将催化剂颗粒携带出反应器。因此，当需要增加费托合成装置生产能力，即增加费托合成原料气体流量时，通常需
5
10

要提高反应器直径以维持需要的空塔气速。

但是，当需要提高装置生产费托合成油能力达到 50 万吨/年以上规模时，由于反应器制造工艺、运输条件等限制，目前水平下反应器的直径最大仅能达到 10 米左右，因此需要至少两台以上的浆态床反应器进行加工。目前已工业化生产的百万吨级费托合成装置设计为两套完整的常规单台浆态床反应器费托合成工艺装置并联操作。每台反应器顶部产物均设置油-水-气分离系统，大部分尾气循环回各自的反应器，以获得需要的总碳转化率，少部分尾气放空。
15

中国专利公开号 CN1611565（申请号 CN2003 10108146.X）公开了一种用合成气生产液体燃料的工艺，该工艺方法包括费托合成单元、C₃-C₅回收单元、炼油单元三个部分。其中费托合成单元分为两级，产物均为石蜡和冷凝物；两级费托合成装置分别进行部分尾气循环；第一级费托合成气的剩余尾气作为原料气进入第二级费托合成装置；第二级费托合成装置的剩余尾气进入到 C₃-C₅回收单元。C₃-C₅回收单元是通过深度冷却的方法，回收尾气中绝大部分的 C₃以上组分，这些组分和两级费托合成单元生产的石蜡和冷凝物一起进入炼油单元进行液体燃料的生产。该工艺采用两级装置费托合成，可通过降低单级 CO 转化率的方法，降低 CH₄ 的产率。但是该工艺第一级费托合成装置的部分尾气进行了循环，增加了循环压缩机系统投资和操作费用，降低了整个工艺的经济性。此外，第一级费托合成装置采用了部分尾气循环，降低了反应器加工新鲜合成气原料的负荷，降低了油收率。
20
25

中国专利公开号 CN1948438（申请号 CN2006 10 140020.4）介绍了一种费托合成方法，包括以下步骤：a) 使合成气原料进入第一段费托合成反应器，在催化剂的作用下进行费托合成反应；b) 分离第一段费托合成反应产物，部分尾气返回第一段费托合成反应器循环反应，然后将其余尾气中含有的 C₁~C₄ 烃
30

类转化为合成气；c) 将来自步骤 b) 的转化后的尾气与第二段费托合成反应的循环尾气混合，进入第二段费托合成反应器，在催化剂的作用下进行费托合成反应；d) 分离第二段费托合成反应产物，大部分尾气返回第二段费托合成反应器循环反应，排出其余的尾气。该方法在第一段采用了气体循环流程，设置了
5 气体循环压缩机，降低了反应器加工新鲜合成气的能力，且尾气进入第二段时需采用天然气自热氧化制合成气工艺将 $C_1 \sim C_4$ 轻烃转化为合成气，增加了设备成本。

中国专利公开号 CN100575457C (专利号 ZL200610140019.1) 介绍了一种费托合成方法，包括以下步骤：(1) 使煤制合成气原料进入第一级费托合成反应器，与铁基催化剂接触，并在费托合成反应条件下进行反应；(2) 分离一级反应
10 产物，反应后剩余的尾气脱除 CO_2 后，进入 C_1-C_4 烃类转化装置以生产 CO 和 H_2 ，然后使转化后的尾气进入第二级费托合成反应器，与钴基催化剂接触，并在费托合成反应条件下进行反应；(3) 分离二级反应产物，排出部分尾气，其余的尾气返回第一级费托合成反应器循环使用。该方法第一级反应器采用了浆态
15 床，有部分进料气体为第二级反应的尾气循环气，第二级反应采用钴基催化剂，虽然时空产率较高，但由于反应器为固定床，反应取热较难控制，且固定床工艺难以大规模应用。

发明内容

本发明的目的在于提供一种模费托合成方法和系统，尤其是两段式费托合
20 成方法和系统。

本发明的一个方面涉及一种费托合成方法，包括以下步骤：

a) 第一段费托合成反应

使含有 CO 和 H_2 的原料气体进入第一段费托合成反应器，在催化剂的作用下进行费托合成反应，得到第一段费托合成反应产物；

25 b) 第一段费托合成反应产物的分离

对第一段费托合成反应产物进行分离，使水与未转化尾气分离，得到烃产物、第一段费托合成反应的未转化尾气；

c) 第二段费托合成反应

将步骤 b) 中得到的未转化尾气进入第二段费托合成反应器，在催化剂的作用下进行费托合成反应，得到第二段费托合成反应产物；

d) 第二段费托合成反应产物的分离

对第二段费托合成反应产物进行分离，使水与未转化尾气分离，得到烃产物、第二段费托合成反应的未转化尾气，第二段费托合成反应的未转化尾气的一部分返回第二段费托合成反应器循环反应。

本发明了另一方面涉及费托合成系统，包括：

A) 第一段费托合成反应器，其中容纳有费托合成催化剂，第一段费托合成反应器至少具有：

10 第一段反应器入口，位于第一段费托合成反应器的底部；

第一段反应器顶部出口，位于第一段费托合成反应器的顶部；

第一段费托合成蜡或浆液出口，位于第一段费托合成反应器的浆态床区；

B) 第一段分离系统，用于对来自第一段反应器顶部出口的顶部产物进行分离，使水与未转化尾气分离，得到烃产物、第一段费托合成反应的未转化尾气；第一段分离系统具有：

第一段分离系统入口，与第一段反应器顶部出口相连；

多个第一段分离系统出口，包括：

第一段烃产物出口，和

第一段未转化尾气出口；

20 C) 第二段费托合成反应器，其中容纳有费托合成催化剂，第二段费托合成反应器至少具有：

第二段反应器入口，位于第二段费托合成反应器的底部，并与第一段未转化尾气出口相连；

第二段反应器顶部出口，位于第二段费托合成反应器的顶部；

25 第二段费托合成蜡或浆液出口，位于第二段费托合成反应器的浆态床区；

D) 第二段分离系统，用于对来自第二段反应器顶部出口的顶部产物进行分离，使水与未转化尾气分离，得到烃产物、第二段费托合成反应的未转化尾气，第二段分离系统具有：

第二段分离系统入口，与第二段反应器顶部出口相连；

5 多个第二段分离系统出口，包括：

第二段烃产物出口，和

第二段未转化尾气出口。

10 本发明的方法和系统克服了常规费托合成方法生产液体产品时存在的设备投资和操作费用高、时空产率低、CO 利用率低的缺点，简化了工艺流程，并适合于大规模工业化生产。

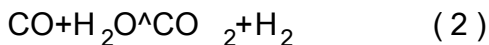
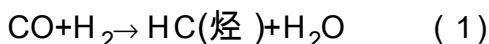
附图说明

图 1 为本发明的两段式大规模费托合成工艺的流程图。

具体实施方式

15 本发明依据于对费托合成反应（尤其铁系催化剂费托合成反应）基本特点的理解进行。

铁系催化剂费托合成反应时主要的反应有两类：



20 其中第二类反应 (2) 为水煤气变换反应 (WGS 反应)，它是一个可逆反应，且其所发生的 CO 转化占总碳转化的 15~35%。

显然，提高费托合成反应速率、增加装置费托合成油的产能，以及提高 CO 利用率的方法是提高反应器入口有效合成气 (CO+H₂) 的流量 (在维持特定的空塔气速下可以用有效合成气的分压表示)，以及降低 WGS 正向反应速率。从 WGS 反应特点可看出，减少 WGS 正向反应速率，提高 CO 的利用率的有效手段有两个：a. 减少系统中的 H₂O 分压；b. 提高系统中 CO₂ 的分压。

25

另一方面，由于铁系催化剂上存在第二类 WGS 反应，因此降低系统中的水分压有利于减少 WGS 正向反应速率，相对地增加了第一类费托合成反应转化为烃的 CO 反应物浓度，有利于提高费托合成反应速率。

5 本发明人发现，当反应器进行分段设置，段中间进行气相脱水时，可以提高费托合成反应速率，增加装置产能。

在钴基催化剂存在时，虽然 WGS 反应几乎不发生，但费托合成反应生产的水的存在同样会影响费托合成反应速率。

根据对费托合成反应性能的理解以及试验，提出了本发明。

10 在本发明中，“与...相连”或“连接至”，既可以是二者直接相连，也可以隔着常见的部件或装置（例如阀、泵、换热器等）相连或连接。

在本发明中，在不矛盾的情况下，本发明的所有实施例、实施方式以及特征可以相互组合。

本发明涉及一种费托合成方法，包括以下步骤：

a) 第一段费托合成反应

15 使含有 CO 和 H₂ 的原料气体进入第一段费托合成反应器，在催化剂的作用下进行费托合成反应，得到第一段费托合成反应产物；

b) 第一段费托合成反应产物的分离

对第一段费托合成反应产物进行分离，使水与未转化尾气分离，得到烃产物、第一段费托合成反应的未转化尾气；

20 c) 第二段费托合成反应

将步骤 b) 中得到的未转化尾气进入第二段费托合成反应器，在催化剂的作用下进行费托合成反应，得到第二段费托合成反应产物；

d) 第二段费托合成反应产物的分离

25 对第二段费托合成反应产物进行分离，使水与未转化尾气分离，得到烃产物、第二段费托合成反应的未转化尾气，第二段费托合成反应的未转化尾气的一部分返回第二段费托合成反应器循环反应。

优选地，第一段费托合成反应的未转化尾气不返回第一段费托合成反应器循环反应。

优选地，在步骤 a) 中，新鲜合成气作为原料气体单程通过第一段费托合成反应器。

5 优选地，控制第一段费托合成反应器中 CO 转化率在 30%-70%，更优选 40%~65%，进一步优选 50%~60%。

优选地，原料气体中水含量低于 0.05%，优选低于 0.01%，更优选低于 0.005%，最优选低于 0.0001%（体积比）。

10 优选地，进入第二段费托合成反应器的未转化尾气水含量低于 0.05%，优选低于 0.01%，更优选低于 0.005%，最优选低于 0.0001%（体积比）。

优选地，优选控制第一段费托合成反应器中 CO 转化率在 30%~70%，更优选 40%~65%，进一步优选 50%~60%。

步骤 b) 和步骤 d) 中的分离包括：费托合成反应顶部产物的油-水-气分离。优选地，b) 第一段费托合成反应顶部产物的油-水-气分离和/或 d) 第二段费托合成反应顶部产物的油-水-气分离包括以下步骤：

首先，采用热高压分离器（简称“热高分”）进行闪蒸分离，得到热高压分离器液体、热高压分离器气体；

20 然后，将热高压分离器气体采用冷高压分离器（简称“冷高分”）进行闪蒸分离，得到两相：冷高压分离器液体为轻质馏分油和水的混合液相产物，冷高压分离器气体为未转化尾气。

优选地，热高压分离器在 120~220℃ 下，优选在 140~180℃ 下运行。优选地，冷高压分离器在 5~60.c 下，更优选在 10~50.c 下运行。

优选地，本发明的方法进一步包括：

25 e) 将第一段、第二段费托合成反应的热高压分离器液体通入热低压分离器（简称“热低分”），再次闪蒸分离得到重质馏分油产品和热低压分离器气体；以及可选地

f) 将第一段、第二段费托合成反应的冷高压分离器 (简称"冷高分") 的混合液相产物以及可选的热低压分离器气体通入冷低压分离器 (简称"冷低分"), 闪蒸分离得到冷低压分离器气体、轻质馏分油产品、水。

热低压分离器可以在 60 ~ 200 .c、优选 70 ~ 180 .c、更优选 80 ~ 160 .c、
5 最优选 90 ~ 140 .c 下进行。冷低压分离器 (冷低分) 可以在 5 ~ 60 .c、优选 20 ~ 50 .c 下进行。

优选地, 步骤 a) 中第一段费托合成反应在以下反应条件下进行。

优选地, 对于步骤 a) 中第一段费托合成反应, 反应温度为 200 ~ 320 V, 优选为 235 ~ 275 °C, 更优选 245 ~ 265 °C。

10 优选地, 对于步骤 a) 中第一段费托合成反应, 反应压力为 15 ~ 50bar, 优选为 20 ~ 40bar, 更优选 25 ~ 35bar。

优选地, 对于步骤 a) 中第一段费托合成反应, 反应器入口气体空塔气速为 10 ~ 40cm/s, 优选为 15 ~ 35cm/s, 更优选 15 ~ 25 cm/s,。

15 优选地, 对于步骤 a) 中第一段费托合成反应, 原料气体 (反应器入口气体) 的体积流量与催化剂质量的比 (即气剂比) 为 2000 ~ 50000 Nml/g-cat./h, 优选为 5000 ~ 30000 Nml/g-cat./h, 更优选 8000 ~ 20000 Nml/g-cat./h。

优选地, 步骤 c) 中第二段费托合成反应在以下反应条件下进行。

优选地, 对于步骤 a) 中第二段费托合成反应, 反应温度为 200 ~ 320 V, 优选为 235 ~ 275 °C, 更优选 245 ~ 265 °C。

20 优选地, 对于步骤 a) 中第二段费托合成反应, 反应压力为 15 ~ 50bar, 优选为 18 ~ 38bar, 更优选 25 ~ 35bar。

优选地, 对于步骤 a) 中第二段费托合成反应, 反应器入口空塔气速为 10 ~ 40cm/s, 优选为 15 ~ 35cm/s, 更优选 15 ~ 25 cm/s,。

25 优选地, 对于步骤 a) 中第二段费托合成反应, 反应器入口气体流量与催化剂的体积比 (即气剂比) 为 2000 - 50000 Nml/g-cat./h, 优选为 5000 ~ 30000 Nml/g-cat./h, 更优选 8000 ~ 20000 Nml/g-cat./h。

优选地,对于步骤 a)中第一段费托合成反应,原料气体中 CO 和 H₂ 的体积比为 0.67 ~ 2.2, 优选 0.8 ~ 2, 更优选 1 ~ 2, 最优选 1.4 ~ 2。

优选地,步骤 a)中原料气体为合成气,优选经过净化和水煤气变换的合成气。优选将新鲜合成气作为原料气体。

5 优选地,步骤 a)和 c)中所使用的催化剂为铁系催化剂或钴系催化剂。优选地,当采用铁系催化剂时,原料气体的 H₂ 与 CO 的体积比为 1.4 ~ 1.8, 优选 1.4 ~ 1.7, 更优选 1.5 ~ 1.7, 最优选 1.5 ~ 1.6。优选地,当采用钴系催化剂时,原料气体的 H₂ 与 CO 的体积比为 1.8 ~ 2.2, 优选 1.9 ~ 2.1, 更优选 1.95 ~ 2.05, 最优选 2.0。

10 优选地,第一段费托合成反应器的数目等于或多于第二段费托合成反应器数目,更优选第一段费托合成反应器的数目多于第二段费托合成反应器数目。第一段费托合成反应器的数目或第一段费托合成反应器的数目多于 1 个(即,2 个以上)时,该段的费托合成反应器为并联。

15 优选地,第一段费托合成反应器和第二段费托合成反应器为浆态床反应器。优选第一段费托合成反应器为一个或并联的多个浆态床反应器,第二段费托合成反应器为一个浆态床反应器。费托合成反应器还可以是固定床、固定流化床、流化床。

20 优选地,第二段费托合成反应的未转化尾气与全部第一段费托合成反应的未转化尾气混合,然后进入第二段费托合成反应器。优选第二段费托合成反应的未转化尾气与第一段费托合成反应的未转化尾气混合体积比为 0.5 ~ 5, 优选为 1 ~ 3, 更优选 1.5 ~ 2.5。优选地,在混合前,脱除第二段费托合成反应的未转化尾气中的 CO₂。例如,脱除 CO₂ 采用热碳酸钾脱 CO₂ 法或水洗法进行。

25 优选地,步骤 b)中,反应器顶部产物进入热高压分离器(例如,在 120~220 .c 下,优选为 140~180 .c),进行闪蒸分离出气相和重质油相。气相物流进入冷高压分离器(例如,在 5~60 .c 下,优选为 10~50 .c),再次闪蒸分离,得到气体、轻质馏分油和合成水的混合液相产物。

30 优选地,步骤 d)中,反应器顶部产物进入热高压分离器(例如,在 120~220 °C 下,优选为 140~180 .c),进行闪蒸分离得到气相和重质油相。气相物流进入冷高压分离器(例如,在 5~60 .c 下,优选为 10~50 .c),再次闪蒸分离,得到气体、轻质馏分油和合成水的混合液相产物。

尾气的排放量由尾气中 $\text{CO} + \text{H}_2$ 的含量决定，以保证尾气中 $\text{CO} + \text{H}_2$ 的含量不低于 40%，当尾气中 $\text{CO} + \text{H}_2$ 的含量高于 50%，减少排放量；当尾气中 $\text{CO} + \text{H}_2$ 的含量低于 40%，则增加排放量。

本发明另一方面涉及费托合成系统，包括：

- 5 A) 第一段费托合成反应器，其中容纳有费托合成催化剂，第一段费托合成反应器具有：

第一段反应器入口，位于第一段费托合成反应器的底部；

第一段反应器顶部出口，位于第一段费托合成反应器的顶部；

第一段费托合成蜡或浆液出口，位于第一段费托合成反应器的浆态床区；

- 10 B) 第一段分离系统，用于对来自第一段反应器顶部出口的顶部产物进行分离，使水与未转化尾气分离，得到烃产物、第一段费托合成反应的未转化尾气，第一段分离系统具有：

第一段分离系统入口，与第一段反应器顶部出口相连；

多个第一段分离系统出口，包括：

- 15 第一段烃产物出口，和

第一段未转化尾气出口；

- C) 第二段费托合成反应器，其中容纳有费托合成催化剂，第二段费托合成反应器具有：

- 20 第二段反应器入口，位于第二段费托合成反应器的底部，并与第一段未转化尾气出口相连；

第二段反应器顶部出口，位于第二段费托合成反应器 102 的顶部；

第二段费托合成蜡或浆液出口，位于第二段费托合成反应器的浆态床区；

- 25 D) 第二段分离系统，用于对来自第二段反应器顶部出口的顶部产物进行分离，使水与未转化尾气分离，得到烃产物、第二段费托合成反应的未转化尾气，第二段分离系统具有：

第二段分离系统入口，与第二段反应器顶部出口相连；

多个第二段分离系统出口，包括：

第二段烃产物出口，和

第二段未转化尾气出口。

5 优选地，第一段未转化尾气出口不连接第一段反应器入口。

优选地，B) 第一段分离系统和/或 D) 第二段分离系统包括油-水-气分离装置。

优选地，B) 第一段分离系统和/或 D) 第二段分离系统的油-水-气分离系统包括：

10 热高压分离器，具有：

热高压分离器入口，与第一段分离系统入口或第二段分离系统入口相连，

热高压分离器液体出口，和

热高压分离器气体出口；

冷高压分离器，具有：

15 冷高压分离器入口，与热高压分离器气体出口相连，

冷高压分离器液体出口，和

冷高压分离器气体出口。

优选地，本发明的费托合成系统进一步包括：

热低压分离器，具有：

20 热低压分离器入口，与第一段分离系统和/或第二段分离系统的热高压分离器液体出口相连，

热低压分离器气体出口，

热低压分离器液体出口；

可选地，冷低压分离器，具有：

冷低压分离器入口，相连至热低压分离器液体出口和/或冷高压分离器液体产物出口，

冷低压分离器气体出口，

5 轻质馏分油出口，

费托合成水出口。

优选地，本发明的费托合成系统进一步脱 CO₂ 系统，脱 CO₂ 系统具有：

脱 CO₂ 溶剂入口，

脱 CO₂ 溶剂出口，

10 脱 CO₂ 系统气体入口，与冷高压分离器气体出口相连，

脱 CO₂ 系统气体出口，与第二段反应器入口相连。

优选地，第一段费托合成反应器和第二段费托合成反应器一个或并联的多个浆态床反应器；优选地，第一段费托合成反应器为一个或并联的多个浆态床反应器，第二段费托合成反应器为一个浆态床反应器。

15 优选地，第一段费托合成反应器的数目大于或等于第二段费托合成反应器的数目，优选大于第二段费托合成反应器的数目。

优选地，本发明的费托合成系统进一步包括：蜡过滤器，设置在第一段费托合成反应器和第二段费托合成反应器的内部或外部。

20 优选地，本发明的费托合成系统进一步包括：费托合成蜡出口，设置在第一段费托合成反应器和第二段费托合成反应器中部浆态区。

优选本发明的方法和系统是两段式费托合成方法和系统。

25 本发明工艺的简单描述为，百万吨级大规模工业化装置时，因其需要两台以上反应器，新鲜合成原料气体为单程通过第一段费托合成反应器，第一段费托合成反应器顶部产物经油-水-气分离，得到的未转化尾气进入第二段费托合成反应器，第二段费托合成反应器顶部出口产物再经油-水-气分离后，大部分

尾气循环回第二段费托合成反应器，以获得要求的CO总转化率。该工艺装置高度集成，两段反应的热高压分离器得到的液相产物全部进入同一个热低压分离器进行再次闪蒸分离得到重质馏分油，而两段反应的冷高压分离器液体产物轻质馏分油和合成水混合物全部流入到同一个冷低压分离器进行分离，得到轻质馏分油和费托合成水产物。

在一种优选的实施方式中，本发明提供的两段式大规模费托合成方法包括以下步骤：

- a) 使新鲜合成气原料气体进入第一段费托合成反应器，在催化剂的作用下进行费托合成反应；
- 10 b) 第一段费托合成反应器顶部产物相继采用热高压分离器和冷高压分离器闪蒸分离得到重质油相、轻质油和合成水的混合液相、未转化尾气等第一段费托合成反应产物；
- c) 将第一段费托合成冷高压分离器的气体与第二段费托合成反应的循环尾气混合，进入第二段费托合成反应器，在催化剂的作用下进行费托合成反应；
- 15 d) 相继采用热高压分离器和冷高压分离器闪蒸分离第二段费托合成反应产物，得到重质油相、轻质油和合成水的混合液相、尾气等，大部分尾气返回第二段费托合成反应器循环反应，排出其余的尾气；
- e) 将第一段、第二段费托合成热高压分离器液体同时通入一个热低压分离器，再次闪蒸分离得到重质馏分油产品；
- 20 f) 将第一段、第二段费托合成冷高压分离器的混合液相产物同时通入一个冷低压分离器，再次闪蒸分离得到轻质馏分油、合成水产品。

下面进一步详细说明本发明的两段式费托合成方法，但本发明并不因此而受到任何限制。

上述费托合成方法中步骤 a) 中的新鲜合成气可通过煤、天然气或有机物制取，但必须经过净化脱除其所含的硫等对费托合成催化剂有毒害作用的物质。

《煤液化技术》(化学工业出版社，作者：高晋生、张德祥，出版时间：2005年3月)详细地描述了制备合成气、合成气净化和变换的相关技术。新鲜合成气中H₂与CO的体积比为0.67—2.2，优选0.8~2，更优选1~2，最优选1.4~2。

步骤 a) 中第一段费托合成反应在下述反应体条件下进行：反应温度为 200 - 320 °C，优选为 235 ~ 275 °C；反应压力为 15 ~ 50bar，优选为 20 ~ 40bar；使反应器入口气体空塔气速达到 10 ~ 40cm/s，优选为 15 ~ 35cm/s；新鲜合成气原料与催化剂的体积比为 2000 - 50000，优选为 5000 ~ 30000。本发明属于低温费托合成反应。

步骤 b) 中，反应器顶部产物进入热高压分离器，在 120~220.c 下，优选为 140~180°C，进行闪蒸分离出气相（热高压分离器气体）和重质油相（热高压分离器液体）。气相物流进入冷高压分离器，在 5~60.c 下，优选为 10~50.c，再次闪蒸分离，得到气体、轻质馏分油和合成水的混合液相产物（冷高压分离器液体）。

步骤 c) 中，第二段费托合成反应的循环尾气与来自步骤 b) 的第一段费托合成转化后的冷高压分离器气体以体积比（循环比）以 0.5 ~ 5，优选为 1~3 混合，进入第二段费托合成反应器。第二段费托合成反应在下述反应条件下进行：反应温度为 200 ~ 320 °C，优选为 235 ~ 275 °C；反应压力为 15 ~ 50bar，优选为 18 ~ 38bar；反应器入口空塔气速为 10 ~ 40cm/s，优选为 15 ~ 35cm/s；反应器入口气体流量与催化剂的体积比为 2000 ~ 50000，优选为 5000 ~ 30000。

步骤 d) 中，反应器顶部产物进入热高压分离器，在 120~220.c 下，优选为 140~180.c，进行闪蒸分离得到气相（热高压分离器气体）和重质油相（热高压分离器液体）。气相物流进入冷高压分离器，在 5~60.c 下，优选为 10~50.c，再次闪蒸分离，得到冷高压分离器气体、冷高压分离器液体（轻质馏分油和合成水的混合液相产物）。冷高压分离器气体大部分循环回反应器，部分作为尾气排放。尾气的排放量视气体中 CO + H₂ 的含量而定，通常 CO + H₂ 的含量不低于 40%，优选为不低于 50%。循环返回反应器的气体在与第一段费托合成冷高压分离器气体混合前进行脱除 CO₂。脱除循环气中的 CO₂ 的方法可以采用常用的脱除 CO₂ 的工艺方法，例如，热碳酸钾脱 CO₂ 法或水洗法。热碳酸钾脱 CO₂ 法常用的装置为热碳酸钾脱 CO₂ 吸附塔，生成的碳酸氢钾在再生塔脱除 CO₂，得到的碳酸钾溶液重新返回吸附塔。水洗法只需设水洗罐即可。

本工艺控制第一段费托合成工艺条件的苛刻度，使得第一段费托合成 CO 转化率在 35% ~ 70% 之间，优选为 40% ~ 65%，保证催化剂的时空产率，降低第二段费托合成工艺条件的苛刻度，使得第二段费托合成 CO 的单程转化率低于 50%，保证整个工艺的甲烷的产率低，油品收率高。第一段和第二段费托合成复合后 CO 总转化率达到 90% 以上。

步骤 a) 和 c) 中的费托合成反应器采用浆态床反应器。第一段费托合成的反应器可以是一个或多个浆态床反应器，第二段只设一个浆态床反应器。

步骤 a) 和步骤 c) 中所使用的催化剂可以为铁系或钴系浆态床催化剂。铁系催化剂时，新鲜合成气的 H_2 与 CO 的体积比为优选为 1.4 ~ 1.8。钴系催化剂时，新鲜合成气的 H_2 与 CO 的体积比为优选为 2.0。加工天然气基合成气宜采用钴系催化剂，加工煤基合成气宜采用铁系催化剂。

本发明的费托合成装置生产的主要产品（烃产物）为烃类气体（含低碳烯烃）、轻石脑油和重石脑油、柴油组分、蜡和合成水，尤以石脑油、柴油组分和蜡主要产物。

10 费托合成反应器中生产的蜡通过反应器内设置的过滤器与催化剂分离后作为产物排出，也可以通过抽出反应器内的浆液通过外置的固液分离装置与催化剂颗粒进行分离后得到。外置过滤器情况下，分离得到的催化剂颗粒重新循环回反应器继续参与反应。

15 与现有技术相比，本发明所提供的两段式费托合成方法具有以下有益效果：

A. 本发明的两段工艺与已有技术相比减少了第一段费托合成的循环气压缩机系统，减少了设备投资和相关操作费用。

B. 在第一段：

20 (1) 总转化率（也就是单程转化率）适中，产品分布比较合理，甲烷选择性低；

(2) 反应器入口气体全部为新鲜合成气，干燥不含水分，且第一段费托合成 CO 总转化率控制在 35% ~ 75% 之间，所以反应器内气相水汽分压低于并联状态下 CO 总转化率达到 90% 以上的情况，WGS 反应速率低于并联时状态， CO_2 产量下降、选择性降低；

25 (3) 反应器入口有效气分压达到 100%，在浆态床反应器条件下最大限度地新鲜合成气高空速下操作，非常有利于费托合成反应，最大限度地获得时空产率。

C. 在第二段：

(1) 第一段费托合成冷高压分离器气体作为第二段的新鲜合成气进料，相当于并联法中单台反应器工艺反应到一半时进行了气相冷凝脱水，可理解为第二段费托合成反应器中的气相水分压低于单台反应器时 CO 总转化率达到 65% 以上反应部分（可视作为并联法单台反应器工艺时的反应器的后半段），因此，有利于提高费托合成反应速率；

(2) 因为是在第一段费托合成反应器上叠加转化率达到 90% 以上，因此第二段费托合成相对于并联时单程转化率可以低一些操作，产品分布也可以得到改善。

本发明通过新鲜合成气高空速单程通过第一段费托合成反应器，然后气相物流冷凝脱水后进入第二段费托合成反应器，合理调控两段工艺参数的苛刻度，可在节省一台循环气压缩机、大大降低循环气压缩操作费用的情况下，提高催化剂的单位时空产率，降低甲烷的产率，实现整个工艺流程短、投资低、操作能耗小、以及较高催化剂时空产率、较低甲烷产率的目的。

下面结合附图对本发明所提供的方法予以进一步的说明，但本发明并不因此而受到任何限制。为了突出本发明的工艺思想，图中省略了工业应用时许多必要的设备，如加热炉、泵、阀门和换热器等。

如图 1 所示，经净化和调整 CO 和 H₂（例如，体积比为 0.67 - 2.2）的新鲜合成气原料 1 经换热器 105 和 103 与费托合成产物换热后，进入第一段费托合成反应器 102，在费托合成催化剂的作用下发生费托合成反应，由于费托合成反应是强放热反应，采用蒸汽盘管将反应热取出，整个反应器的温度由蒸汽包 101 的压力控制，副产水蒸汽 26，生成的蜡通过反应器内置的过滤器与催化剂分离，得到产物蜡 13，反应后的原料气和部分费托合成产物的轻馏分的混合物（即，顶部产物）2 从反应器 102 的顶部出来，与原料气在换热器 103 换热后在热高压分离器 104 进行气液分离，分离出热高压分离器液体（热高压分离器液相产物）11 和热高压分离器气体 3，热高压分离器气体 3 再与原料气换热后，将其温度降到 50℃ 左右，在冷高压分离器 106 进行气液分离，分离出冷高压分离器气体（未转化尾气）4 和冷高压分离器液体（轻质馏分油和水的混合液相产物）6。从冷高压分离器 106 顶部排出的冷高压分离器气体 4 与第二段循环尾气 35 混合，混合气 40 经循环气压缩机升压，通过第二段换热器 115 和换热器 113 与第二段费托合成反应器顶部产物 33 换热后，进入第二段费托合成反应器 112 进行费托合成转化。与第一段费托合成反应器 102 一样，第二段费托合成反应器 112 的反应温度由蒸汽包 111 控制，副产水蒸汽 25，第二段费

托合成生成的蜡经反应器内置的过滤器与催化剂分离，得到费托合成蜡 43，其与第一段费托合成蜡 13 混合后得到蜡 88 作为产品出装置。第二段费托合成反应器顶部产物 33 经换热器 113 与原料气换热后在热高压分离器 114 进行气液分离，分离出热高压分离器液体 37 和热高压分离器气体 34，热高压分离器气体 34 再经换热器 115 与原料气换热后，将其温度降到 50℃ 左右，在冷高压分离器 116 进行气液分离，分离出冷高压分离器液体 36 和冷高压分离器气体 10。冷高压分离器气体 10 的一部分作为尾气 38 排放，排放量由尾气中 CO + H₂ 的含量决定，以保证尾气中 CO + H₂ 的含量不低于 40%，当尾气中 CO + H₂ 的含量高于 50%，减少排放量；当尾气中 CO + H₂ 的含量低于 40%，则增加排放量。

10 剩余的大部分冷高压分离器气体 27 进入脱碳系统（即脱 CO₂ 系统）109，气体在脱碳系统 109 与脱碳溶剂 5 进行接触，气体中的大部分 CO₂ 进入脱碳溶剂形成碱渣 50 排出脱碳系统 109，脱除 CO₂ 后的气体作为循环气 35 与来自第一段费托合成冷高压分离器气体 4 混合后进入循环气压缩机 110 升压，升压后的混合气体 40 经换热后返回第二段费托合成反应器入口。一、二段的冷高压分离器液体 6 和 36 混合后，再与热低压分离器气体 39 混合后进入冷低压分离器 118，分离为含有含氧化合物的费托合成水 68、费托合成冷低压分离器产物（轻质馏分油）58 和冷低压分离器气体 48 出装置；一、二段热高压分离器液体 37 和 11 混合后进入热低压分离器 117 分离为热低压分离器液体（重质馏分油）78 和热低压分离器气体 39，其中的重质馏分油 78 作为产品出装置，热低压分离器气体 39 经降温后（例如，降温到 5 ~ 50℃）与冷高压分离器液体 6、36 混合进入冷低压分离器 118 进行分离。

费托合成反应是强放热反应。为保持费托合成反应器浆态床区在恒温下操作，采用在反应器浆液区设置蒸汽盘管，使得浆液与蒸汽盘管内流动通过的热水进行换热，部分热水吸热后同温汽化的方式将反应热排出。第一段费托合成反应器 102 的反应热通过与热水交换后产生付产水蒸汽 26 的方式从反应器内移出。来自蒸汽包 101 的热水 23 与第一段费托合成反应器内浆液进行热交换后，形成部分热水同温汽化的蒸汽与热水混合物返回蒸汽包 101，其中的水蒸汽 26 通过蒸汽包 101 压力控制后排放，蒸汽包的液位通过补充热水 21 进行维持。同样地，第二段费托合成反应器 112 的反应热通过与热水交换后产生副产水蒸汽 25 的方式从反应器内移出。来自蒸汽包 111 的热水 24 与第二段费托合成反应器内浆液进行热交换后，形成部分热水同温汽化的蒸汽与热水混合物返回蒸汽包 111，其中的水蒸汽 25 通过蒸汽包 111 压力控制后排放，蒸汽包的液位通过补充热水 22 进行维持。两个蒸汽包所需的补充热水 20 由装置外提供，

经过压力控制排放出的水蒸气汇总成为装置的副产水蒸汽 28 排出费托合成装置，或作为热源利用。

本领域技术人员理解，图 1 中示出的第一段费托合成反应器 102 可以是一个，也可以并联的多个 (2 个以上)，例如 2 个、3 个、4 个；同样，第二段费托合成反应器 112 可以是一个，也可以并联的多个 (2 个以上)，例如 2 个、3 个、4 个。

本发明的方法克服以合成气为原料通过常规费托合成方法生产液体产品时存在的设备投资和操作费用高、时空产率低、CO 利用率低的缺点，同时整合了工艺，简化了工艺流程，并适合于大规模工业化生产。

10 实验部分

1. 入口有效气分压试验

发明人利用搅拌釜浆态床反应装置和铁系催化剂对不同反应器入口有效气分压下的费托合成反应性能进行了试验，结果见表 1。

表 1 不同反应器入口有效气分压试验结果

条件编号	条件 1	条件 2
工艺条件:		
新鲜气气剂比, Nml/g/h	8400	7140
新鲜气 H ₂ /CO 比, v/v	1.7	1.7
新鲜气氮气含量, mol%	8	8
尾气循环比, v/v	2.33	2.75
反应器入口空塔气速, cm/s	基准	基准
反应温度, °C	基准	基准
反应压力, MPa	基准	基准
试验结果:		
CO 总转化率, %	75	81
CO ₂ 选择性, mol%	13.3	14.7
CH ₄ 选择性, mol%	3.6	4.4
CO 单程转化率, %	30	32
C ₅ ⁺ 时空产率, g/g-cat/h	1.0	0.9
循环气中氮气含量, mol%	18	21

15 由表 1 数据可见，在维持相同的反应器入口空塔气速、反应温度和反应压力下，当新鲜合成气气剂比从条件 1 的 8400Nml/g-cat/h 下降到条件 2 的 7140Nml/g-cat/h 时，虽然 CO 总转化率可以得到提高，但由于反应器入口有效

为了更好地说明本发明的有益之处，选择目前大规模工业化实施的两套单台反应器费托合成装置并联法作对比。并联法时的工艺条件见表3最后一列。

表3 实施例1和比较例1费托合成反应的工艺条件

工艺方法	实施例1(本发明)		比较例1 (已有技术)
	第一段	第二段	每台反应器*
工艺条件			
反应温度, °C	255	255	255
反应压力, MPa	2.8	2.8	2.8
新鲜合成气原料气剂比, Nml/g-cat./h	4000	0	2000
反应器入口气剂比, Nml/g-cat./h	4000	4000	4000
循环比, v/v	0	0.73	1:1
反应器入口空塔气速, cm/s	15	15	15
热高压分离器温度, °C	160	160	160
冷高压分离器温度, °C	45	45	45
热低压分离器温度, °C	120	120	120
冷低压分离器温度, °C	40	40	40
循环至第二费托合成反应器中的 未转化尾气的水含量(%)	-	0.005	0.005

*注: 1) 比较例1中两台反应器工艺条件相同;

5 2) 气剂比是单位时间内进料气体体积流量与反应器内催化剂质量的比。

本发明工艺的实际效果的具体数据见表4。

表4 实验结果

工艺方法	实施例1(本发明)			比较例1 (已有技术)
	第一段	第二段	一段+二 段	2台反应器并联
结果				
CO单程转化率, %	54.7	64.8		59.7
CO总转化率, %	54.7	81.4	91.7	83.6
CO ₂ 选择性(占转化的 CO摩尔数比), %	24.7	27.8	25.3	23.5
CH ₄ 选择性(占总烃类产 品摩尔数比), %	5.1	9.1	6.7	6.6
烃时空产率, g/g-cat./h	0.445	0.290	0.735	0.705
总循环气量占新鲜合成 气量比, v/v	0	0.42	0.42	1

实施例 1 中，第一段费托合成时新鲜合成气原料一次通过，CO 转化率为 54.6%。经过第一段费托合成反应后，气体收缩，为满足第二段费托合成反应器入口空塔气速，需要补充第二段费托合成的循环气，循环比为 0.76v/v。第二段费托合成的 CO 单程转化率为 61.8%，总转化率达到 81.4%。一、二段集成后总反应结果为：CO 总转化率达到 91.7%，CO₂ 选择性（占转化的 CO 摩尔数比）为 25.3%，CH₄ 选择性（占总产生烃的摩尔数比）为 6.7%，烃时空产率达到 0.735g/g-cat./h。

在相同的催化剂和反应器入口空塔气速、反应温度和反应压力等条件下，并联法时两套单台反应器装置的集成结果为：CO 单程转化率为 59.7%，总转化率为 83.6%，CO₂ 选择性（占转化的 CO 摩尔数比）为 23.5%，CH₄ 选择性（占总产生烃的摩尔数比）为 6.6%，烃时空产率为 0.705g/g-cat./h。本对比实施例时，每台反应器的循环比均为 1.0v/v，即需要两台循环气压缩机，且循环气体总量达到了新鲜合成气量。通常，为了提高 CO 利用率，需要将 CO 总转化率提高到 90% 以上操作，此时需要降低新鲜合成气量，提高循环比到 1.5 以上。

由实施例结果可见，本发明工艺与已有常规工艺相比较，相同新鲜合成气加工量情况下，CO₂ 和 CH₄ 选择性相当；CO 总转化率高 8 个百分点；装置生产烃类产品产量（时空产率）相对提高 4%；减少一台循环气压缩机；需要的循环气量下降 58%，气体循环压缩系统操作费用可大幅度降低。

20 实施例 2

本实施例采用图 1 所示的工艺流程，新鲜原料气为煤气化后，经净化和水煤气变换得到的 H₂ 与 CO 的体积比为 1.8 的合成气。

本实施例的一、二段均采用铁系催化剂，催化剂与实施例 1 相同。工艺条件列于表 5 中。

25 实施例 3

本实施例采用图 1 所示的工艺流程，新鲜原料气为由天然气得到的 H₂ 与 CO 的体积比为 2 的合成气。

本实施例的一、二段均采用钴系催化剂，催化剂的组成为 15Co:5Zr: 100Al₂O₃。制备方法为预先在空气中 500.c 焙烧过的氧化铝中按照初

润湿的方法倒入硝酸钴水溶液，然后用转鼓蒸发脱水、干燥，按照初润湿方法再加入 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液，干燥后再次浸渍硝酸钴的水溶液，如上共反复三次，直到催化剂前驱物中钴含量符合要求，加入一定量粘结剂、经济条、切粒、干燥、焙烧，经还原处理后得到合格的钴系催化剂。工艺条件列于表 5 中。

5

表 5 实施例 2 和 3 的工艺条件

工艺方法	实施例 2 (本发明)		实施例 3 (本发明)	
	第一段	第二段	第一段	第二段
反应温度, °C	240	270	260	210
反应压力, MPa	2.3	2.3	2.3	2.3
新鲜合成气原料气剂比, Nml/g-cat./h	7200	0	50000	0
反应器入口气剂比, Nml/g-cat./h	7200	4000	50000	7667
循环比, v/v	0	0.91	0	1.50
反应器入口空塔气速, cm/s	10	10	40	40
热高压分离器温度, °C	140	140	220	220
冷高压分离器温度, °C	5	5	60	50
热低压分离器温度, °C	60	60	80	80
冷低压分离器温度, °C	5	5	40	30
循环至第二费托合成反应器中的未转化尾气的水含量 (%)	-	0.003	-	0.01

表 6 实施例 2 和 3 的实验结果

工艺方法	实施例 2 (本发明)			实施例 3 (本发明)		
	第一段	第二段	一段+二段	第一段	第二段	一段+二段
CO 单程转化率, %	64.9	43.8		60.0	37.7	
CO 总转化率, %	64.9	75.0	91.2	60.0	70.1	88.0
CO ₂ 选择性 (占转化的 CO 摩尔数比), %	33.3	38.6	34.8	0	0	0
CH ₄ 选择性 (占总烃类产品摩尔数比), %	3.57	4.12	3.7	7.2	8.4	7.58
烃时空产率, g/g-cat./h	0.752	0.165	0.917	0.620	0.405	1.025
总循环气量占新鲜合成气量比, v/v	0	0.45	0.45	0	0.66	0.66

常规工艺要达到与本发明相同的 CO 总转化率，则需要降低新鲜合成气加工量，增加循环比。装置产能进一步下降，循环气体压缩能耗进一步增加。

以上实施例是以浆态床反应器为例对本发明进行描述，本领域技术人员明了，上述工艺和系统经过适当的调整后也适用于固定床、固定流化床、流化床。

当然，本发明还可有其他具体实施方式，以上所述仅为本发明的优选实施方式，并非用来限定本发明的保护范围；在不背离本发明精神的情况下，本领域普通技术人员凡是依本发明内容所做出各种相应的变化与修改，都属于本发
5 明的权利要求的保护范围。

权 利 要 求 书

1. 一种费托合成方法，包括以下步骤：

a) 第一段费托合成反应

使含有 CO 和 H₂ 的原料气体进入第一段费托合成反应器 (102)，在催化剂的作用下进行费托合成反应，得到第一段费托合成反应产物；

b) 第一段费托合成反应产物的分离

对所述第一段费托合成反应产物进行分离，使水与未转化尾气分离，得到烃产物、第一段费托合成反应的未转化尾气 (4)；

c) 第二段费托合成反应

将步骤 b) 中得到的所述未转化尾气 (4) 进入第二段费托合成反应器 (112)，在催化剂的作用下进行费托合成反应，得到第二段费托合成反应产物；

d) 第二段费托合成反应产物的分离

对所述第二段费托合成反应产物进行分离，使水与未转化尾气分离，得到烃产物、第二段费托合成反应的未转化尾气 (10)，所述第二段费托合成反应的未转化尾气的一部分 (27) 返回所述第二段费托合成反应器 (112) 循环反应。

2. 根据权利要求 1 所述的费托合成方法，其中，所述第一段费托合成反应的未转化尾气 (4) 不返回所述第一段费托合成反应器 (102) 循环反应。

3. 根据权利要求 1 至 2 任一项所述的费托合成方法，其中，步骤 b) 和步骤 d) 中的所述分离包括费托合成反应的顶部产物 (2; 33) 的油-水-气分离；优选所述 b) 第一段费托合成反应的顶部产物 (2) 的油-水-气分离和/或所述 d) 第二段费托合成反应的顶部产物 (33) 的油-水-气分离包括以下步骤：

首先，采用热高压分离器 (104; 114) 进行闪蒸分离，得到热高压分离器液体 (11; 37)、热高压分离器气体 (3; 34)；

然后，将所述热高压分离器气体（3；34）采用冷高压分离器（106；116）进行闪蒸分离，得到两相：冷高压分离器液体为轻质馏分油和水的混合液相产物（6；36），冷高压分离器气体为未转化尾气（4；10）。

4. 根据权利要求3所述的费托合成方法，其中，进一步包括：

e) 将所述第一段、第二段费托合成反应的所述热高压分离器液体（11；37）通入热低压分离器（117），闪蒸分离得到重质馏分油产品作为热低压分离器液体（78）和热低压分离器气体（39）；以及

f) 可选地，将所述第一段、第二段费托合成反应的所述冷高压分离器液体（6；36）以及可选的所述热高压分离器气体（39）通入冷高压分离器（118），闪蒸分离得到冷高压分离器气体（48）、轻质馏分油产品（58）、水（68）。

5. 根据权利要求3所述的费托合成方法，其中，

所述热高压分离器（104；114）在120~220℃，优选在140~180℃下运行；

所述冷高压分离器（106；116）在5~60℃下，更优选在10~50℃下运行。

6. 根据权利要求4所述的费托合成方法，其中，

所述热低压分离器（117）在60~200℃、优选70~180℃、更优选80~160℃、最优选90~140℃下运行；

所述冷低压分离器（118）在5~60℃、优选20~50℃下运行。

7. 根据权利要求1至5任一项所述的费托合成方法，其中，控制所述第一段费托合成反应器（102）中CO转化率为30%~70%，更优选40%~65%，进一步优选50%~60%。

8. 根据权利要求1至7任一项所述的费托合成方法，其中，步骤a)中所述第一段费托合成反应和/或步骤c)中所述第二段费托合成反应在以下反应条件下进行：

反应温度为200~320V，优选为235~275V，更优选245~265V；

反应压力为15~50bar，优选为20~40bar，更优选25~35bar；

反应器入口气体空塔气速为 10 ~ 40cm /s, 优选为 15 ~ 35cm /s, 更优选 15 ~ 25 cm/s;

反应器入口气体体积流量与催化剂质量之比 (即气剂比) 为 2000 ~ 50000 Nml /g-cat./h, 优选为 5000 ~ 30000 Nml /g-cat./h, 更优选 8000 ~ 20000 Nml /g-cat./h。

9. 根据权利要求 1 至 8 任一项所述的费托合成方法, 其中, 所述第一段费托合成反应器 (102) 和所述第二段费托合成反应器 (112) 为一个或并联的多个浆态床反应器; 优选所述第一段费托合成反应器 (102) 的数目等于或多于所述第二段费托合成反应器 (112) 的数目; 例如, 所述第一段费托合成反应器 (102) 为一个浆态床反应器或并联的多个浆态床反应器, 所述第二段费托合成反应器 (112) 为一个浆态床反应器。
10. 根据权利要求 1 至 9 任一项所述的费托合成方法, 其中, 所述原料气体中 CO 和 H₂ 的体积比为 0.67 ~ 2.2, 优选 0.8 - 2, 更优选 1 ~ 2, 最优选 1.4 ~ 2。
11. 根据权利要求 1 至 10 任一项所述的费托合成方法, 其中, 步骤 a) 和 c) 中所使用的催化剂为铁系催化剂或钴系催化剂; 优选地, 当采用铁系催化剂时, 原料气体的 H₂ 与 CO 的体积比为 1.4 ~ 1.8, 优选 1.4 ~ 1.7, 更优选 1.5 ~ 1.7, 最优选 1.5 ~ 1.6; 优选地, 当采用钴系催化剂时, 原料气体的 H₂ 与 CO 的体积比为 1.8 ~ 2.2, 优选 1.9 ~ 2.1, 更优选 1.95 ~ 2.05, 最优选 2.0。
12. 根据权利要求 1 至 11 任一项所述的费托合成方法, 其中, 所述第二段费托合成反应的未转化尾气与全部所述第一段费托合成反应的未转化尾气混合, 然后进入所述第二段费托合成反应器 (112), 优选所述第二段费托合成反应的未转化尾气与所述第一段费托合成反应的未转化尾气混合体积比为 0.5 ~ 5, 优选为 1 ~ 3, 更优选 1.5 ~ 2.5; 优选在混合前, 脱除所述第二段费托合成反应的未转化尾气中的 CO₂; 例如, 脱除 CO₂ 采用热碳酸钾脱 CO₂ 法或水洗法进行。
13. 根据权利要求 1 至 12 任一项所述的费托合成方法, 其中, 步骤 a) 中所述原料气体为合成气, 优选新鲜合成气, 进一步优选经过净化和水煤气变换的合成气。

14. 根据权利要求 1 至 13 任一项所述的费托合成方法，其中，进入所述第二段费托合成反应器 (112) 的所述未转化尾气水含量以体积计低于 0.05%，优选低于 0.01%，更优选低于 0.005%，最优选低于 0.0001%。
15. 费托合成系统，包括：
- A) 第一段费托合成反应器 (102)，其中容纳有费托合成催化剂，所述第一段费托合成反应器 (102) 至少具有：
- 第一段反应器入口，位于所述第一段费托合成反应器 (102) 的底部；
- 第一段反应器顶部出口，位于所述第一段费托合成反应器 (102) 的顶部；
- 第一段费托合成蜡或浆液出口，位于所述第一段费托合成反应器 (102) 的浆态床区；
- B) 第一段分离系统，用于对来自所述第一段反应器顶部出口的顶部产物 (2) 进行分离，使水与未转化尾气分离，得到烃产物、第一段费托合成反应的未转化尾气；所述第一段分离系统具有：
- 第一段分离系统入口，与所述第一段反应器顶部出口相连；
- 多个第一段分离系统出口，包括：
- 第一段烃产物出口，和
- 第一段未转化尾气出口；
- C) 第二段费托合成反应器 (112)，其中容纳有费托合成催化剂，所述第二段费托合成反应器 (112) 至少具有：
- 第二段反应器入口，位于所述第二段费托合成反应器 (112) 的底部，并与所述第一段未转化尾气出口相连；
- 第二段反应器顶部出口，位于所述第二段费托合成反应器 (112) 的顶部；
- 第二段费托合成蜡或浆液出口，位于所述第二段费托合成反应器 (102) 的浆态床区；
- D) 第二段分离系统，用于对来自所述第二段反应器顶部出口的顶部产物 (33) 进行分离，使水与未转化尾气分离，得到烃产物、第二段费托合成反应的未转化尾气，所述第二段分离系统具有：

第二段分离系统入口，与所述第二段反应器顶部出口相连；

多个第二段分离系统出口，包括：

第二段烃产物出口，和

第二段未转化尾气出口。

16. 根据权利要求 15 所述的费托合成系统，其中，所述第一段未转化尾气出口不连接所述第一段反应器入口。

17. 根据权利要求 15 所述的费托合成系统，其中，所述 B) 第一段分离系统和/或所述 D) 第二段分离系统包括油-水-气分离装置。

18. 根据权利要求 17 所述的费托合成系统，其中，所述 B) 第一段分离系统和/或所述 D) 第二段分离系统的油-水-气分离系统包括：

热高压分离器 (104; 114)，具有：

热高压分离器入口，与所述第一段分离系统入口或所述第二段分离系统入口相连，

热高压分离器液体出口，和

热高压分离器气体出口；

冷高压分离器 (106; 116)，具有：

冷高压分离器入口，与所述热高压分离器气体出口相连，

冷高压分离器液体出口，和

冷高压分离器气体出口。

19. 根据权利要求 18 所述的费托合成系统，进一步包括：

热低压分离器 (117)，具有：

热低压分离器入口，与所述第一段分离系统和/或所述第二段分离系统的所述热高压分离器液体出口相连，

热低压分离器气体出口，

热低压分离器液体出口；

可选地，冷低压分离器 (118)，具有：

冷低压分离器入口，与所述热低压分离器液体出口和/或所述冷高压分离器液体出口相连，

冷低压分离器气体出口，

轻质馏分油出口，

费托合成水出口。

20. 根据权利要求 18 或 19 所述的费托合成系统，进一步包括脱 CO₂ 系统 (109)，所述脱 CO₂ 系统 (109) 具有：

脱 CO₂ 溶剂入口，

脱 CO₂ 溶剂出口，

脱 CO₂ 系统气体入口，与所述冷高压分离器气体出口相连，

脱 CO₂ 系统气体出口，与所述第二段反应器入口相连。

21. 根据权利要求 15 至 20 任一项所述的费托合成系统，其中，所述第一段费托合成反应器 (102) 和所述第二段费托合成反应器 (112) 为一个或并联的多个浆态床反应器；优选所述第一段费托合成反应器 (102) 的数目大于或等于所述第二段费托合成反应器 (112) 的数目；优选地，所述第一段费托合成反应器 (102) 为一个或并联的多个浆态床反应器，所述第二段费托合成反应器 (112) 为一个浆态床反应器。

22. 根据权利要求 15 至 21 任一项所述的费托合成系统，进一步包括：

蜡过滤器，设置在所述第一段费托合成反应器 (102) 和所述第二段费托合成反应器 (112) 的内部或外部。

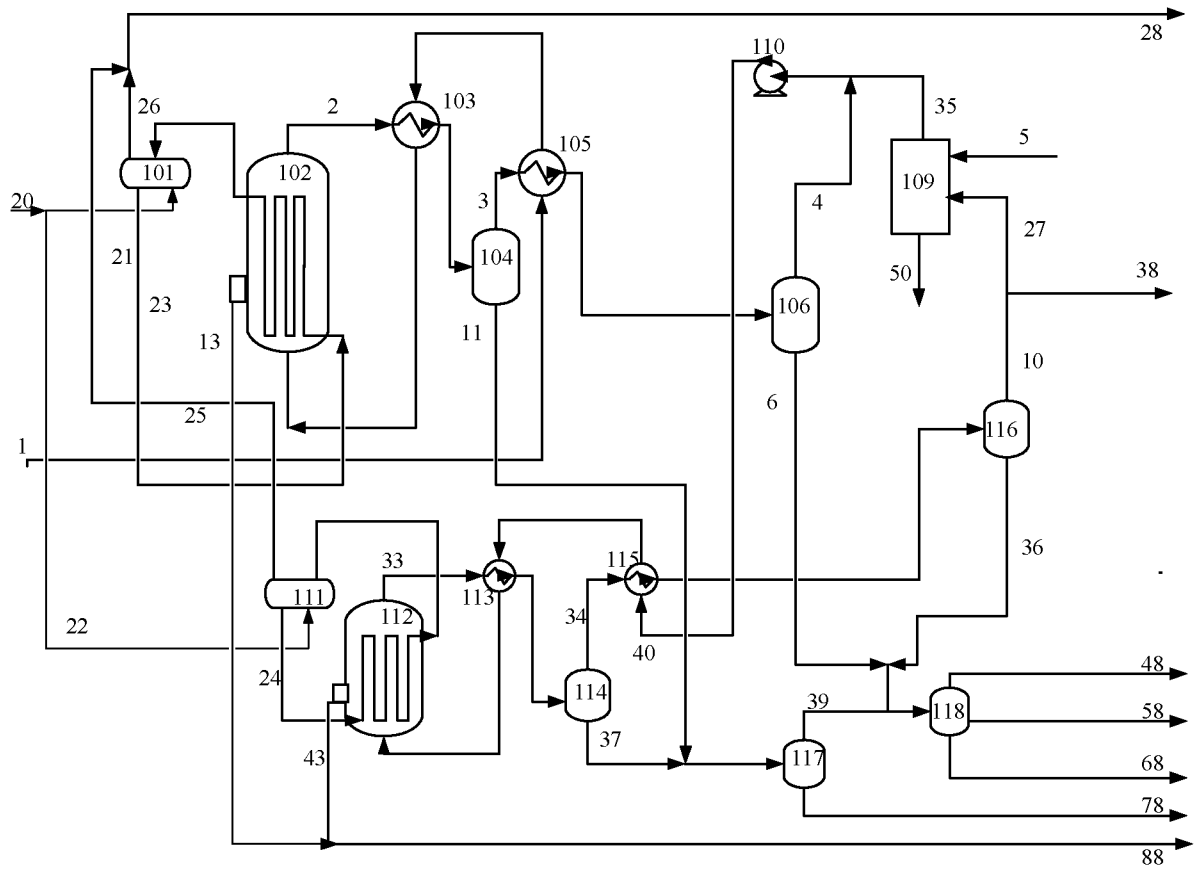


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application Number

PCT/CN2011/077008

A.CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER	
See the extra sheet.	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC	
B.FIELDS SEARCHED	
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)	
IPC: C10G2/-;C07C1/-	
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched	
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)	
CNKI, CNPAT, WPI, EPODOC: Tropsch, synthesis gas, carbon oxide, hydrogen, CO, H2, hydrocarbons, tail gas, two, Fischer, Syngas	
C.DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages
	Relevant to claims
X	CN1977032A (SASOL TECHNOLOGY (HOLDING) CO., LTD.) 6 June 2007 (06.06.2007) Paragraphs 42 to 48, 17, 19 to 27, 59, 61, 66 in the description, Claim 9
Y	
Y	CN1948438A (SHENHUA GROUP CORPORATION LTD., et al.) 18 April 2007 (18.04.2007) Line 9 of Page 5 to Line 12 of Page 6 in the description
X	CN101381616A (SHANGHAI YAN MINE ENERGY TECHNOLOGY RESEARCH CO., LTD.) 11 March 2009 (11.03.2009) Claims 1 to 9
PX	CN101892063A (SHENHUA GROUP CORPORATION LTD., et al.) 24 November 2010 (24.11.2010) Claims 1 to 22
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> X See patent family annex.	
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the prior art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" ,earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" ,later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" ,document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>	
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
23 September 2011 (23.09.2011)	20 October 2011 (20.10.2011)
Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
The State Intellectual Property Office ,the P.R. China 6 Xitucheng Rd, Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. (86-10) 62019451	WANG, Suyan Telephone No. (86-10)62084746

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application Number

Information on patent family members

PCT/CN201 1/077008

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 1977032 A	06.06.2007	WO 2005019384 A I	03.03.2005
		EP 1658354 A I	24.05.2006
		AU 2004267251 A I	03.03.2005
		JP 2007503503 T	22.02.2007
		IN MUMNP200600231 E	23.03.2007
		US 2007142481 A I	21.06.2007
		US 7432310 B 2	07.10.2008
		EP 1658354 B I	17.12.2008
		DE 602004018513 E	29.01.2009
		AU 2004267251 B 2	28.05.2009
		IN 213496B	25.01.2008
		CN 1977032 B	14.04.2010
		GC716B	30.09.2008
		CA2536584 A	03.03.2005
		ZA200601652A	25.04.2007
		UA 8 106 5 C	26.11.2007
		AT417911T	15.01.2009
CN1948438A	18.04.2007	CN1948438B	30.06.2010
CN101381616A	11.03.2009	None	
CN101892063A	24.11.2010	None	

Continuation: Page 2, A . CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:

C10G 2/00 (2006. 01) i

C07C 1/04 (2006. 01) i

A. 主题的分类		
见附加页		
按照国际专利分类(IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
IPC: C10G2/-;C07C1/-		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用))		
CNKI,CNPAT,WPI,EPODOC: 费托,合成气,一氧化碳,氢气,CO, H2, 烃, 尾气, 二, Fischer, Tropsch, synthesis gas, syngas, carbon oxide, hydrogen, hydrocarbons, tail gas		
C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN1977032A (萨索尔技术(控股)有限公司)06.6月2007 (06.06.2007) 说明书 42-48, 17, 19-27, 59, 61, 66 段, 权利要求 9	1-2, 7-17, 21-22
Y		3-6, 18-20
Y	CN1948438A (神华集团有限责任公司等) 18.4月2007 (18.04.2007) 说明书第5页9行-第6页12行	3-6, 18-20
X	CN101381616A (上海尧矿能源科技研发有限公司) 11.3月2009 (11.03.2009) 权利要求 1-9	1, 8-11, 13-15, 17, 21-22
PX	CN101892063A (神华集团有限责任公司等) 24.11月2010 (24.11.2010) 权利要求 1-22	1-22
<input type="checkbox"/> 其余文件在 C 栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型:		"τ" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件
"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件		"X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性
"E" 在国际申请日的 %%% ≥ 后公布的 %E 先申请或专利		"Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性
"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)		"&" 同族专利的文件
"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件		
"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件		
国际检索实际完成的日期 23.9月2011 (23.09.2011)	国际检索报告邮寄日期 20.10月2011 (20.10.2011)	
ISA/CN 的名称和邮寄地址: 中华人民共和国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 10008S 传真号: (86-10)62019451	受权官员 王孝莼 电话号码: (86-10) 62084 746	

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN20 11/077008

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN 1977032 A	06.06.2007	WO 2005019384 A 1	03.03.2005
		EP 1658354 A 1	24.05.2006
		AU 200426725 1 A 1	03.03.2005
		JP 2007503503 T	22.02.2007
		IN MUMNP20060023 1 E	23.03.2007
		US 2007142481 A I	21.06.2007
		US 74323 10 B 2	07. 10.2008
		EP 1658354 B I	17. 12.2008
		DE 602004018513 E	29.01.2009
		AU 200426725 1 B 2	28.05.2009
		IN 213496 B	25.01.2008
		CN 1977032 B	14.04.2010
		GC 716 B	30.09.2008
		CA2536584 A	03.03.2005
		ZA200601652 A	25.04.2007
		UA81065 C	26. 11.2007
		AT41791 1 T	15.01.2009
CN1948438A	18.04.2007	CN1948438B	30.06.2010
CN101381616A	11.03.2009	无	
CN101892063A	24. 11.2010	无	

续：第2页，A. 主题的分类

C10G 2/00 (2006. 01) i

C07C 1/04 (2006. 01) i