

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102066526 A

(43) 申请公布日 2011. 05. 18

(21) 申请号 200980119588. X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 05. 07

C10G 2/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C01B 3/12 (2006. 01)

102008025577. 7 2008. 05. 28 DE

C10J 3/00 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 11. 26

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2009/003250 2009. 05. 07

(87) PCT申请的公布数据

W02009/152895 DE 2009. 12. 23

(71) 申请人 犹德有限公司

地址 德国多特蒙德

(72) 发明人 J·门策尔

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 邓毅

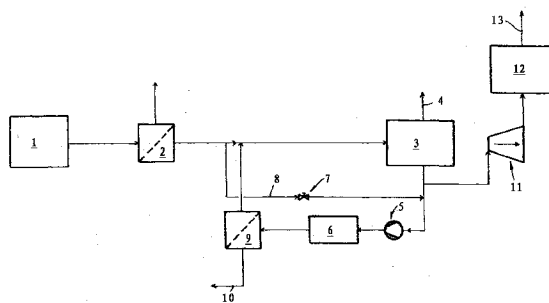
权利要求书 2 页 说明书 3 页 附图 2 页

(54) 发明名称

运行费托合成的方法

(57) 摘要

本发明涉及用于运行费托合成的方法和装置,其中对来自煤炭气化(1)的含有CO和H<sub>2</sub>的粗煤气进行脱硫,随后将其作为原料气输送到费托合成单元(3),在该合成单元中通过催化反应由碳氧化物和氢生成烃。在此,将烃作为液态产物(4)分离出来,并且将离开费托合成单元(3)的含CO和CO<sub>2</sub>的气流压缩并输送到转化段(6),在该转化段中将CO与水蒸汽转化成H<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>。在本发明的方法中将离开转化段的气体在气体处理下游作为富含H<sub>2</sub>的气体与经过脱硫的原料气一起输送回费托合成单元(3)中,在所述气体处理中去除CO<sub>2</sub>和/或除H<sub>2</sub>以外的其它成分。



1. 运行费托合成的方法，

其中对来自煤炭气化的含有 CO 和 H<sub>2</sub> 的粗煤气进行脱硫，随后将其作为原料气输送到费托合成单元 (3)，在该合成单元中通过催化反应由碳氧化物和氢生成烃，

其中将烃作为液态产物 (4) 分离出来，

其中将离开费托合成单元 (3) 的含 CO 和 CO<sub>2</sub> 的气流压缩，并输送到转化段 (6)，在该转化段中将 CO 与水蒸汽转化成 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub>，以及

其中将离开转化段 (6) 的气体在气体处理 (9,14) 下游作为富含 H<sub>2</sub> 的气体与经过脱硫的原料气一起输送回费托合成单元 (3) 中，在所述气体处理中去除 CO<sub>2</sub> 和 / 或除 H<sub>2</sub> 以外的其它成分。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，分流出经过脱硫的原料气的部分流 (8)，并在压缩机 (5) 上游将其输送到循环气流中。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，在输送到费托合成单元 (3) 的气流中，将 H<sub>2</sub> : CO 摩尔比调节为至少 1.5 : 1。

4. 根据权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的方法，其特征在于，离开所述转化段的气流的气体处理由气体洗涤 (9) 构成。

5. 根据权利要求 4 所述的方法，其特征在于，从离开费托合成单元 (3) 的气流中排出部分流，并将其输送到燃气轮机 (11) 以回收能量。

6. 根据权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的方法，其特征在于，使用变压吸附 (14) 对离开转化段的气流进行气体处理，其中在压力侧产生基本上纯净的氢，将氢与原料气混合并输送回费托合成单元 (3) 中，并且其中还以较低的压力水平产生用于在废热锅炉中产生蒸汽的气体混合物。

7. 根据权利要求 6 所述的方法，其特征在于，将离开变压吸附 (14) 的气流压缩，随后输送到燃气轮机 (11)。

8. 用于实施权利要求 1 ~ 7 中任一项所述方法的装置，其具有费托合成单元 (3)，其包括费托合成反应器和液态产物分离，用于对通过煤炭气化 (1) 所产生的含有 CO 和 H<sub>2</sub> 的粗煤气进行脱硫的设置于上游的设备 (2)，

用于将离开费托合成单元 (3) 的气流输送回输送到费托合成单元 (3) 中的经过脱硫的原料气中的回收装置，

其中所述用于回收气流的回收设备具有压缩机 (5)、用蒸汽运行的将 CO 转化成 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的转化器 (6)、以及用来从循环气流中去除 CO<sub>2</sub> 的设备 (9,14)。

9. 根据权利要求 8 所述的装置，其特征在于，所述用于回送气流的设备通过分支管路 (8) 与输送经过脱硫的原料气的管路相连，其中所述分支管路 (8) 在流动方向上在压缩机 (5) 上游连接到回送设备上。

10. 根据权利要求 8 或 9 所述的装置，其特征在于，用来去除 CO<sub>2</sub> 的设备具有气体洗涤器 (9)。

11. 根据权利要求 10 所述的装置，其特征在于，所述气体洗涤器 (9) 采用物理溶剂运行。

12. 根据权利要求 8 ~ 11 中任一项所述的装置，其特征在于，用于去除 CO<sub>2</sub> 的设备具有交替运行的用于变压吸附的吸附器 (14)。

13. 根据权利要求 12 所述的装置,其特征在于,在变压吸附上游设置有气体洗涤器,由此可以分离出  $\text{CO}_2$  以便将  $\text{CO}_2$  隔离。

## 运行费托合成的方法

[0001] 本发明涉及一种运行费托合成的方法。

[0002] 用于生成烃的费托合成法 (FTS) 数十年来已为人所知, 并且例如在 ULLMANN'S **Encyklopädie** der Technischen Chemie, 第 4 版 14,329ff, Verlag Chemie, Weinheim(1977) 中有详细描述。在这种方法中, 通过非均相催化将粗煤气转化成液态烃, 所述粗煤气通常至少是来自煤炭气化的合成气, 其在炼焦煤部分氧化之后主要由一氧化碳 (CO) 和氢 (H<sub>2</sub>) 组成。除了剩余的 FTS 残留气体之外, 作为液态产物还产生尤其是脂肪烃和烯烃。鉴于近年来精炼原油产品成本不断攀升, FTS 法又重新得到重视。

[0003] 在当今运行的配备有费托合成单元 (FTS-单元) 的装置中, 在 FTS 单元的反应器中使用主要含铁的催化剂时, 力求达到在产率方面最佳的 H<sub>2</sub> : CO 摩尔比为约 2 : 1 的气体组合物。为了进一步充分利用原料气中所含的 CO 和 H<sub>2</sub> 成分, 可将部分 FTS 产物气压缩并输送回原料气流中。在此, 这样选择回送比例, 以便使最高至原料气两倍的量再循环。回送比例会受到以下情况限制: 由于反复回送, 惰性气体如氮气、氩气和二氧化碳 (CO<sub>2</sub>) 的份额逐渐提高, 由此进一步回送在经济上并不合算。尤其是在工艺气体中 CO<sub>2</sub> 份额过分增加, 因为在费托合成中将一部分所使用的 CO 转化成 CO<sub>2</sub>。这会将所用粗煤气的产率限制到小于 2.5 的回送比例, 其中从工艺流程中排出仍然含有 CO 和 H<sub>2</sub> 的剩余残留气体。

[0004] 从煤炭气化获得的合成气的 H<sub>2</sub> : CO 摩尔比为大约 1 : 3, 因此原则上不适合直接输送到费托合成反应器之中。因此, 在现今的装置设计方案中, 在输送到 FTS 单元中之前对粗煤气的部分流进行处理, 其中工艺气体预处理主要由脱硫段和 CO 转化段组成。在此, 含硫转化 (Sweet-Shift) 不同于脱硫转化 (Sour-Shift)。在这两种情况下, 如此调整工艺气体中 H<sub>2</sub> : CO 摩尔比, 使得部分所含 CO 与水蒸汽反应生成 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub>。

[0005] 因为在所述方法中尤其通过必需的压缩机功率而产生相对高的能量需求, 为了改善能量平衡通常将 FTS 剩余气体的部分流输送到能量回收段。在此, 借助一台或多台燃气轮机与一台或多台发电组合来产生电流, 该电流又供处于运行中的装置使用。

[0006] 鉴于该背景技术, 本发明的任务在于阐述一种方法, 采用该方法能够改善所使用的来自煤炭气化的气体的产率, 而设备费用并不明显高于现有技术所需的费用。

[0007] 本发明的主题和该任务的解决方案是权利要求 1 所述的方法。在本发明的方法中, 对来自煤炭气化的含有 CO 和 H<sub>2</sub> 的粗煤气进行脱硫, 随后将其作为原料气输送到费托合成单元, 在该合成单元中通过催化反应由碳氧化物和氢生成烃。将烃作为液态产物分离出来。将离开 FTS-合成单元的含 CO 和 CO<sub>2</sub> 的气流压缩并输送到转化段, 在该转化段中将 CO 与水蒸汽转化成 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub>。离开转化段的气体在气体处理下游作为富含 H<sub>2</sub> 的气体与经过脱硫的原料气一起输送回费托合成单元中, 在所述气体处理中去除 CO<sub>2</sub> 和 / 或除 H<sub>2</sub> 以外的其它成分。在此证明有利的是, 通过直接输送经过脱硫的粗煤气来降低脱硫费用, 因为只有未转化的气体要脱硫。此外, 由方法条件决定, 在进入转化段时, 工艺气体的 CO 含量低于 20%。因此, 给转化段配置仅一个反应器就足够。在传统方法中, 进入转化段时 CO 份额高于 50%, 因而在那里为了转化需要第二个反应器以及一个热交换器。

[0008] 如果在输送回的气体中存在的氢的份额不足以对用于费托合成的原料气组合物

进行所期望的调节,则可以按照权利要求 2 所述的方法变化方案,分流出经过脱硫的原料气的部分流,并在压缩机上游将其输送到循环气流中。以这种方式可以提高输送到 FTS 反应器的气流中的  $H_2$  份额。

[0009] 在该气流中调节出至少 1.5 : 1 的  $H_2$  : CO 摩尔比。考虑到 FTS 产物产率,2 : 1 的摩尔比是优选的。

[0010] 对于气体处理而言有各种不同的方法用于从回送的气体中去除  $CO_2$ 。离开转化段的气流的气体处理可以由气体洗涤构成。本发明所述的这种方法能够实现更高的粗煤气产率,因为几乎能够完全从 FTS 回收气中去除 FTS 单元中所产生的  $CO_2$ ,由此循环气流减少。这使得与迄今为止的方案相比在工艺气体中可以更高程度地富集惰性气体成分,这又导致要从费托合成中排出的剩余气体中的 CO 和  $H_2$  浓度明显低于迄今为止的方案。

[0011] 在所述方法的另一个变化方案中设计,从离开合成单元的气流中排出部分流,以避免轻质烃和惰性气体成分过度富集。将排出的部分流输送到燃气轮机以回收能量。

[0012] 通过本发明所述的工序安排,要么在原料气流量相同的情况下提高反应器中的 FTS 产物产率,要么在 FTS 产物产率相同的情况下减小 FTS 反应器的尺寸,这最终导致成本降低。较小的反应器尺寸也可使得回收气流较小,以及使得压缩机较小。

[0013] 按照本发明所述方法的一种另选的实施方式在于,为了对离开转化段的气流进行气体处理使用变压吸附,其中在压力侧产生基本上纯净的氢,这样就可以忽略不期望的成分的富集,因此不需要进一步的排出流。将如此获得的、几乎纯净的氢与原料气混合,并且输送回合成单元之中。在此,还以较低的压力水平产生气体混合物,其用于在废热锅炉中产生蒸汽。将如此产生的蒸汽输送到蒸汽轮机以回收能量。以这种方式除了可以省去昂贵的气体洗涤外,还省去了一个或多个成本不菲的燃气轮机,如在传统工艺方案中应用的那些。采用在其上游设有废热锅炉和蒸汽发生器的蒸汽轮机产生电流的另一个优势在于,在煤炭气化中断时,可通过使用具有高可用性的替代燃料保证通过能量回收段进行供电。此外,在这种方法变化方案中在不直接产生 FTS 剩余气体时,省去了在传统工艺方案中用于产生  $H_2$  从而对重费托合成产物进行氢化所需的小型变压吸附装置。还可以设计,将离开变压吸附的气流压缩,并随后输送到燃气轮机。

[0014] 本发明还涉及一种用于运行费托合成的装置。属于该装置的基本构造的有费托合成单元,其包括费托合成反应器、液态产物分离,以及重质尾馏分回收单元。属于本发明所述装置的还有用于对通过煤炭气化产生的、含有 CO 和  $H_2$  的粗煤气进行脱硫的设置于上游的设备,以及用于将离开费托合成单元的气流输送回输送到费托合成单元的、经过脱硫的原料气中的回送设备。该回送设备具有用于回送气流的压缩机、采用水蒸汽运行的用于将 CO 转化成  $H_2$  和  $CO_2$  的转化器、以及用于从循环气流中去除  $CO_2$  的设备。

[0015] 在本发明所述装置的一个有利的实施形式中,用于回送气流的设备通过分支管路与输送经过脱硫的原料气的管路相连,其中所述分支管路在流动方向上在压缩机上游连接到回送设备上。该设备例如在装置启动时,允许将来自经过脱硫的粗煤气中的小部分流直接导入转化段中,直至存在足够的 FTS 产物气。

[0016] 按照本发明所述装置的另一个实施形式设计,用来去除  $CO_2$  的设备具有气体洗涤器,其中所述气体洗涤器可以选择性地采用物理溶剂运行。在所述装置的一个优选的实施方式中,用于去除  $CO_2$  的设备具有交替运行的用于变压吸附的吸附器。在此,可以这样设计:

在变压吸附上游布置气体洗涤,由此可以分离出  $\text{CO}_2$  以便将  $\text{CO}_2$  隔离 (Sequestrierung)。

[0017] 以下依据仅描绘一个实施例的附图,对本发明进行解释。所述附图示意性地示出:

[0018] 附图 1 具有一个  $\text{CO}_2$  洗涤的工艺示意图,

[0019] 附图 2 具有一个用于变压吸附的吸附器的工艺示意图。

[0020] 原则上属于在附图中所示的本发明所述方法的有,首先在一个脱硫设备 2 中对来自煤炭气化 1 的含有  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$  的粗煤气进行脱硫,随后将其作为  $\text{H}_2$ :  $\text{CO}$  比例为至少 1.5 : 1 的原料气输送到费托合成单元 3,在该合成单元中通过催化反应生成烃,将烃作为液态产物 4 分离出来。在压缩机 5 中对离开费托合成单元 3 的含  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  的气流进行压缩,然后将其输送到转化器 6,在转化器中按照 Sweet-Shift 法将  $\text{CO}$  与水蒸汽转化成  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}_2$ 。从这里将气流输送到气体处理,在该气体处理中去除  $\text{CO}_2$ 。从所述气体处理将富含  $\text{H}_2$  的工艺气体与经过脱硫的原料气一起输送回费托合成单元 3 中。此外,在附图所示的方法中,还通过配备有阀门 7 的分支管路 8 分流出经过脱硫的原料气的部分流,并且在压缩机 5 上游将其输送到循环气流中。

[0021] 在附图 1 中示意性描绘的方法中,离开转化段的气流的气体处理由气体洗涤器 9 构成。将  $\text{CO}_2$  从工艺流程中作为废气 10 排出。从离开费托合成单元 3 的气流中排出部分流,并将其输送到燃气轮机 11 以回收能量,燃气轮机连接到发电机模块 12 上。在所述装置的变化方案中,也可以在该燃气轮机上游设置重质尾馏分回收单元。将留在所述能量回收单元中的气体作为工艺废气 13 排出。

[0022] 从附图 2 所描绘的方法可以看出,对离开转化段 6 的气流进行的气体处理由变压吸附构成,其中在吸附器 14 的压力侧产生基本上纯净的氢,将氢与原料气混合,并输送回费托合成单元 3 中。在此,还以较低的压力水平产生混合气体,该混合气体用于在废热锅炉中产生蒸汽,采用蒸汽驱动连接到发电机模块 12 上的蒸汽轮机以产生电流。从能量回收段排出工艺废气 13。

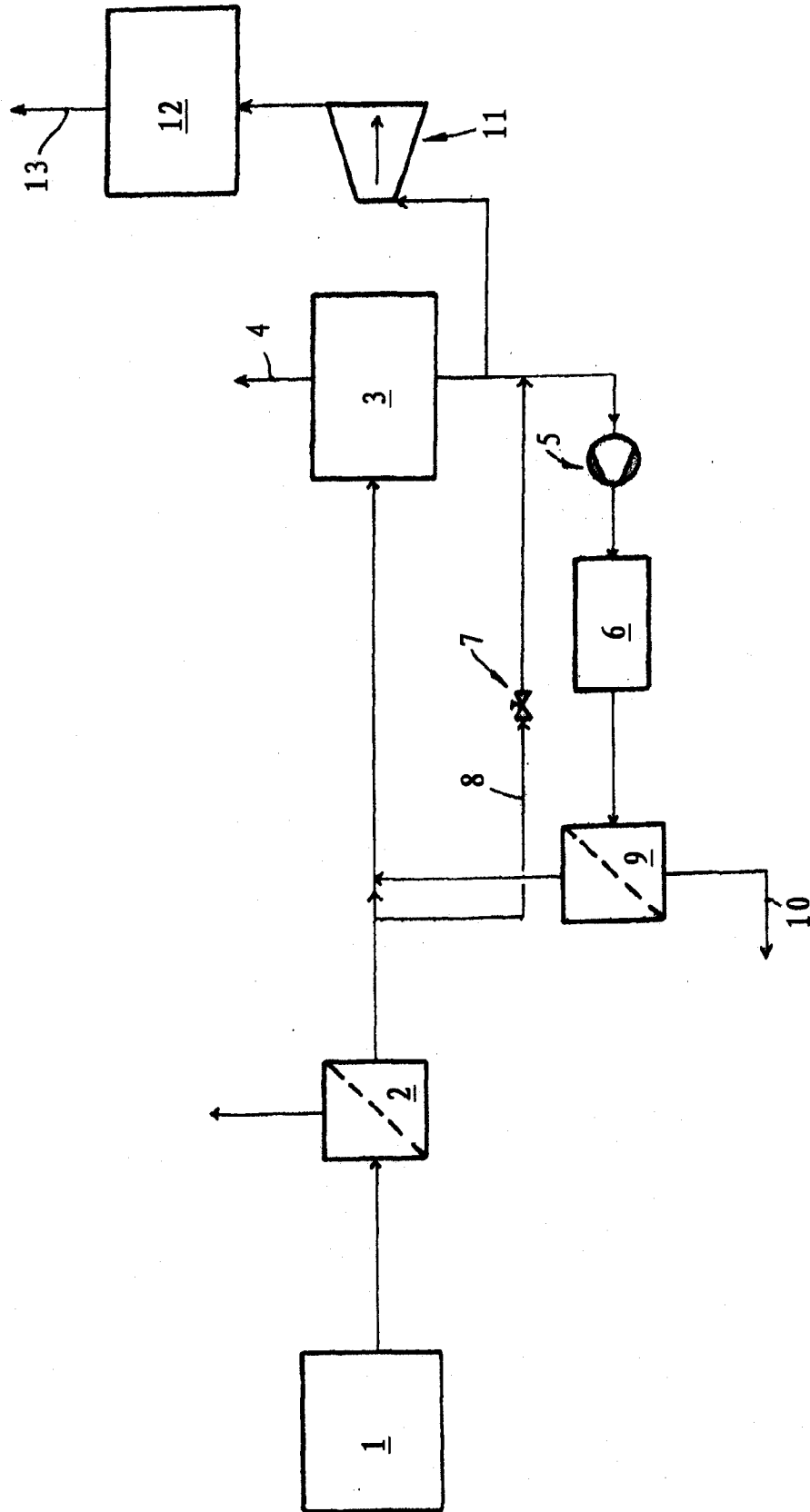


图 1

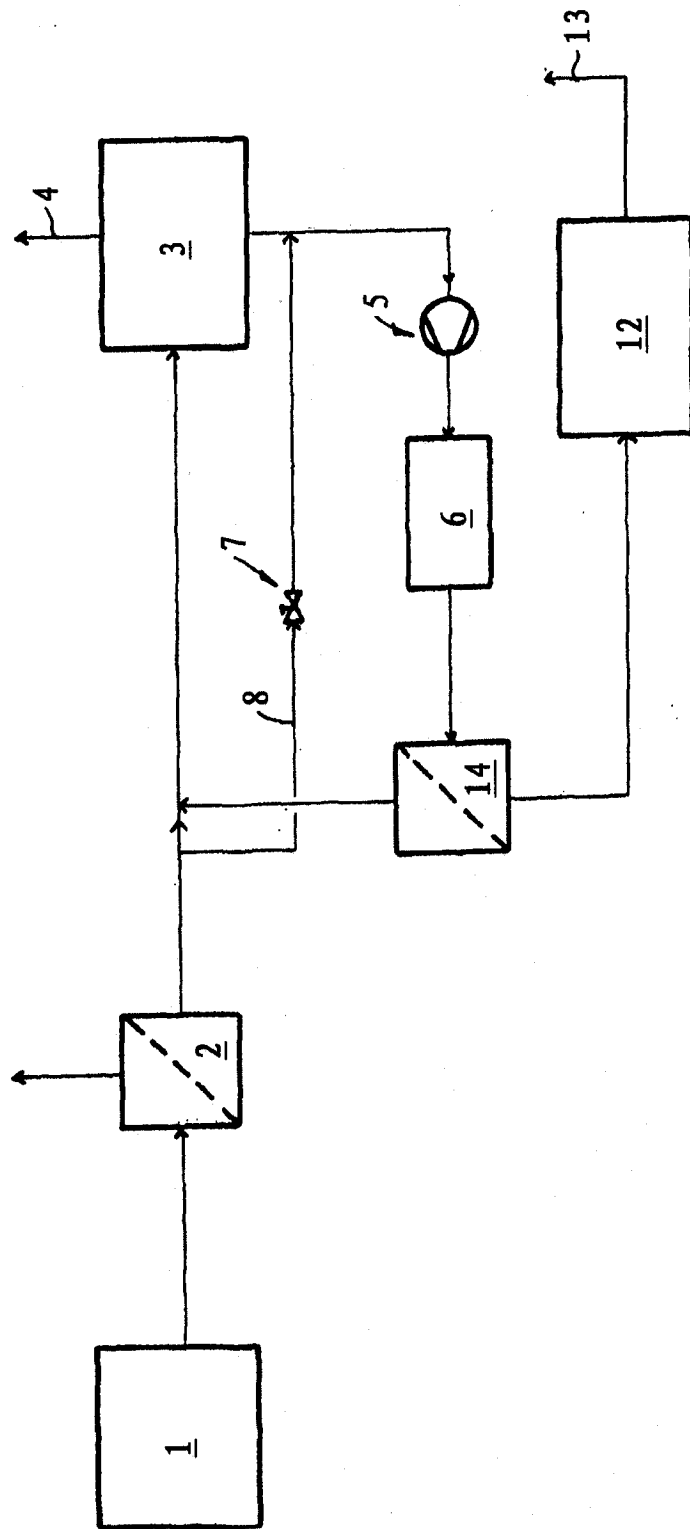


图 2