

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 1/02

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00121013.0

[43]公开日 2001年7月25日

[11]公开号 CN 1304913A

[22] 申请日 2000.7.17 [21] 申请号 00121013.0

[71] 申请人 中国科学院山西煤炭化学研究所

地址 030001 山西省太原市 165 信箱

[72]发明人 孙予罕 相宏伟 边定国

王秀芝 陈建刚 李永旺

钟炳 高海燕 张俊岭

[74]专利代理机构 中国科学院山西专利事务所

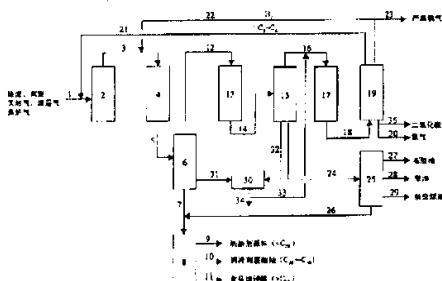
代理人 魏树巍 张承华

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 一种由合成气合成烃的生产方法

[57] 摘要

一种由合成气合成烃的生产方法，由含炭质基原料与空气或富氧空气及循环的 C₁ ~ C₄ 烃共同气化生产含氮的稀释合成气，该合成气在钴基催化剂存在下经费-托反应合成烃类，这种催化剂活性高、选择性好，适用于固定床、浆态床、流化床，产品结构合理，操作稳定。本发明采用变换反应与变压吸附分离技术相结合来处理尾气，氢气返回反应器调节合成气氢碳比，C₁ ~ C₄ 烃返回造气装置，可有效地提高碳利用率。



00·00·17
权 利 要 求 书

1. 一种由合成气合成烃的制备方法，其特征在于包括如下步骤：

(1) 由含碳质基原料与空气或富氧空气下气化生产含 N₂ 的稀释合成气，其中按含碳质基原料的不同分为两种：

a. 由原煤或焦炭与空气或富氧空气、水蒸汽混合于造气装置中气化生产含氮气的稀释合成气；

b. 天然气、煤层气或焦炉气与空气或富氧空气在造气装置中催化部分氧化生产含氮气的稀释合成气；

(2) 将 a、b 步骤生成的任一种含氮气的稀释合成气在钴基催化剂作用下进行第一次费—托反应，生成重质烃和水；

(3) 将步骤 (2) 中的重质烃、水和未反应合成气进行闪蒸，分离出重质烃、水、轻质烃和未反应的合成气，重质烃进行减压蒸馏，生产出润滑剂基础油、食品级硬蜡和洗涤剂原料，轻质烃和未反应的合成气在钴基催化剂作用下进行第二次费—托反应；

(4) 由第二次费—托反应生产的产物经冷却后，分离出水、液态和固态烃及气态混合物的尾气，液态和固态烃进行常压蒸馏生产出柴油、航空煤油、石脑油、重质烃；

(5) 步骤 (4) 生产的重质烃返回到步骤 (3) 进行减压蒸馏；

(6) 步骤 (3) 闪蒸出的水和步骤 (4) 分离出的水经净化后，其中一部分用作和第 (4) 步骤分离出的气态混合物在工业镍催化剂作用下进行变换反应；另一部分达标排放；

(7) 变换反应的生成物进行变压吸附后分离出 H₂、C₁~C₄ 烃、CO₂ 和 N₂，H₂ 一部分返回合成气中，一部分为产品氢，C₁~C₄ 烃返回到步骤 (1)，CO₂ 和 N₂ 作为产品。

2. 根据权利要求 1 所述的一种由合成气合成烃的制备方法，其特征在于所述的由原煤或焦炭生产合成气的工艺条件为：气化温度为 600~1300 °C，气化压力 0.01~6.0 MPa。

3. 根据权利要求 1 所述的一种由合成气合成烃的制备方法，其特征在于所述的由天然气、煤层气或焦炉气生成合成气的工艺条件为：采用工

工业镍系催化剂，反应温度为 600-1100℃，气化压力 0.1-2.0MPa。

4. 根据权利要求 1 所述的一种由合成气合成烃的制备方法，其特征在于所述的含氮稀释合成气含氮量体积百分比为 5-45%。
5. 根据权利要求 1 所述的一种由合成气合成烃的制备方法，其特征在于所述的在第一费—托合成反应和第二费—托合成反应的反应条件为：
 H_2/CO 比例为 1.3-2.6，反应温度 135-280℃，反应压力为 0.7-8.0MPa，空速为 350-10000NL/L/小时；采用 CN1167134 生产的钴型催化剂。
6. 根据权利要求 1 所述的一种由合成气合成烃的制备方法，其特征在于所述的控制第二费—托反应器出口尾气中 CO 含量低于 4%，两个费—托合成反应器的 CO 总包转化率大于 92%。
7. 根据权利要求 1 所述的一种由合成气合成烃的制备方法，其特征在于所述的闪蒸槽的分离条件为：温度控制在 100-200℃之间。
8. 根据权利要求 1 所述的一种由合成气合成烃的制备方法，其特征在于所述的变换反应的工艺条件为：采用工业镍系催化剂在 200-400℃将尾气中的一氧化碳转化为氢气和二氧化碳。
9. 根据权利要求 1 所述的一种由合成气合成烃的制备方法，其特征在于所述的变压吸附的吸附剂为炭分子筛。
10. 根据权利要求 1 所述的一种由合成气合成烃的制备方法，其特征在于所述的含氮稀释合成气含氮量体积百分比为 5-40%。
11. 根据权利要求 1 所述的一种由合成气合成烃的制备方法，其特征在于所述的 H_2/CO 比为 1.8-2.2。
12. 根据权利要求 9 所述的一种由合成气合成烃的制备方法，其特征在于所述的变压吸附的吸附剂比表面积为大于 1300m²/g 的炭分子筛。

说 明 书

一种由合成气合成烃的生产方法

本发明属于一种合成烃的生产方法，具体地说涉及一种由含氮稀释合成气经费一托反应合成烃的生产方法。

众所周知，一氧化碳和氢气的混合气称为合成气，由合成气在催化剂作用下生成烃类的反应称为费一托合成反应。近年来随着石油资源的日益枯竭，烃类液体马达燃料越来越短缺，寻求由其它碳质基资源如煤、焦炭、天然气、煤层气、焦炉气、等经合成气转化为柴油、汽油、煤油及其它石油化工替代产品的途径已受到广泛重视。世界上一些国家在开发合成气转化为轻类液体燃料的工艺过程已取得了若干新的进展。

在 U.S.P 4,579,986、U.S.P 4,594,468、CN1047275A 专利中及 S.T.Sie 在杂志 Review in Chemical Engineering, 1998, 14(2), 109~157 发表的文章中公开了荷兰国际 Shell 研究有限公司由天然气经合成气合成中间馏份油 (SMDS) 的工艺过程和催化剂制备方法。该公司工艺用纯氧气通过非催化自热部分氧化技术将天然气转化为 H_2/CO 约为 1.7 的合成气，同时由费一托合成过程中生成的 $C_1 \sim C_4$ 烃经水蒸汽重整后生产 H_2 ，其中一部分补给造出的合成气，使合成气进费一托反应器的 H_2/CO 约为 2，另一部分用于重质烃加氢裂解与异构化生产柴油、航空煤油和石脑油。生成的部分高熔点蜡经加氢精制及后处理工序生产商品硬蜡。该工艺费一托合成采用列管式固定床反应器，催化剂为用浸渍法制备的钴基催化剂。

在 U.S.P 4,833,170、CN1036556A 专利中美国 Syntroleum 公司公开了由天然气生产较重质烃类的方法及装置。在该工艺中，采用了天然气与空气及循环回来的二氧化碳进行自热重整反应生产 H_2/CO 约为 2 的含氮气的稀释合成气，然后合成气通过固定床或流化床费一托合成反应生产重质烃，尾气与额外的空气进行催化燃烧，生成含 CO_2 和 N_2 的混合气， CO_2 与 N_2 分离，纯 N_2 作为产品， CO_2 一部分作为产品，一部分再循环至自热重整反应器用于造合成气，该工艺使用的是 Co/SiO_2 或 Co/Al_2O_3 催化剂，原料气一次通过费一托合成反应器。在 U.S.P 6,011,073 专利

中美国 Syntroleum 公司公开了又一新工艺，该工艺在上述造气和合成烃过程不变的情况下，后续步骤将产物烃和水分离，水导入 H₂/O₂ 分离器，水被分解变成 H₂ 与 O₂ 的混合气，进一步分离为 H₂ 流和 O₂ 流，O₂ 导入造气装置中，H₂ 导入合成气原料气中，一并进入合成烃反应器。在 U. S. P 5, 733, 941 专利中美国 Marathon 油品公司在上述自热重整造气和合成反应器工艺的步骤后，增加了一个 Brayton 循环器，反应尾气被加热与压缩空气和水蒸汽一起进入含一个燃烧器、多个透平机和压缩机的 Brayton 循环器，尾气与空气混合燃烧驱动透平机，并进一步驱动空气压缩机，该过程还包括多台从自热重整器出口获得热量的热交换器，用于对天然气、合成气及进入燃烧器的尾气进行预热。

在 U. S. P 5, 128, 377、CN1200140A 专利中及 B. Wender 在杂志 Fuel Processing Technology, 1996, 48, 189-297 发表的文章中公开了美国 Exxon 研究工程公司由天然气转化为液体燃料的 AGC-21 工艺过程及催化剂制备方法，该公司工艺主要有三步：首先，天然气、纯 O₂ 和水蒸汽在催化部分氧化反应器中生成 H₂/CO 约为 2 的合成气；然后，合成气在装有该公司开发的钴基催化剂的浆态床反应器内经费—托反应，生成分子量范围很宽的以蜡为主的烃类产物；最后，将中间产品经固定床加氢裂解与异构改质为柴油、喷气燃料等。所使用的钴基催化剂载体为 TiO₂，含有少量的 Re 或 Ru。

以上各工艺过程中经费—托合成生成的 C₁~C₄ 烃没有返回造气装置，使碳的利用率降低；生成合成气的原料是天然气，原料单一；费—托合成的床型单一。

本发明的发明目的是提供一种造气原料品种多、碳利用率高、费—托合成能够适用于多种床型的由合成气合成烃的生产方法。

本发明的发明目的是这样实现的，由含炭质基原料与空气或富氧空气及循环回的低碳烃共同气化生产含氮的稀释合成气，该合成气在气凝胶型钴基催化剂作用下经费—托反应合成烃类和水。将液态烃、重质烃和水分离后，尾气经变换装置使未转化的少量一氧化碳转化为氢气和二氧化碳，再经变压吸附装置分别分离出 H₂、C₁~C₄ 烃和 N₂ 及 CO₂，氢气部分返回到费—托合成反应器前用来调整合成气物料氢碳化，一部分作为

CO₂-H₂合成气制备方法

氢气产品，C₁~C₄ 烃返回气化炉生产合成气。液态烃经常压蒸馏生产柴油、石脑油、航空煤油，重质烃经减压蒸馏生产食品级硬蜡、润滑剂基础油和洗涤剂原料。

本发明的制备方法包括如下步骤：

(1) 由含碳质基原料与空气或富氧空气下气化生产含 N₂ 的稀释合成气，其中按含碳质基原料的不同分为两种：

a. 由原煤或焦炭与空气或富氧空气、水蒸汽混合于造气装置中气化生产含氮气的稀释合成气；

b. 天然气、煤层气或焦炉气与空气或富氧空气在造气装置中催化部分氧化生产含氮气的稀释合成气；

(2) 将 a、b 步骤生成的任一种含氮气的稀释合成气在钴基催化剂作用下进行第一次费—托反应，生成重质烃和水；

(3) 将步骤 (2) 中的重质烃、水和未反应合成气进行闪蒸，分离出重质烃、水、轻质烃和未反应的合成气，重质烃进行减压蒸馏，生产出润滑剂基础油、食品级硬蜡和洗涤剂原料，轻质烃和未反应的合成气在钴基催化剂作用下进行第二次费—托反应；

(4) 由第二次费—托反应生产的产物经冷却后，分离出水、液态和固态烃及气态混合物的尾气，液态和固态烃进行常压蒸馏生产出柴油、航空煤油、石脑油、重质烃；

(5) 步骤 (4) 生产的重质烃返回到步骤 (3) 进行减压蒸馏；

(6) 步骤 (3) 闪蒸出的水和步骤 (4) 分离出的水经净化后，其中一部分用作和第 (4) 步骤分离出的气态混合物在工业镍催化剂作用下进行变换反应；另一部分达标排放；

(7) 变换反应的生成物进行变压吸附后分离出 H₂、C₁~C₄ 烃、CO₂ 和 N₂，H₂ 一部分返回合成气中，一部分为产品氢，C₁~C₄ 烃返回到步骤 (1)，CO₂ 和 N₂ 作为产品。

图 1 是本发明的工艺流程图。

为了使本发明易于让人理解，现将本发明的制备方法结合工艺流程图具体描述如下：

本工艺原料气为含氮稀释合成气，由含碳质基原料与空气或富氧空

气及循环回来的 C₁-C₄ 烃共同气化获得，含碳质基原料包括原煤、焦炭、天然气、煤层气、焦炉气等。因原料来源不同，具体气化方法为：（1）原煤或焦炭与空气或富氧空气、水蒸汽经过管道 1 混合于造气装置 2 中气化生产含氮气体积百分数为 5-45% 的稀释合成气，含氮气体积百分数最好为 5-40%，合成气中 H₂/CO 比例为 1.3~2.4，气化温度为 600~1300 °C，气化压力 0.01-6.0 MPa；（2）天然气、煤层气或焦炉气为原料造气前需经脱硫净化后与空气或富氧空气经过管道 1 进入造气装置 2 中催化部分氧化生产含氮气体积百分数 5-45% 的稀释合成气，含氮气体积百分数最好为 5-40%，合成气中 H₂/CO 比例为 1.7-2.6，采用工业镍系催化剂，反应温度为 600-1100 °C，气化压力 0.1-2.0 MPa。

在造气装置 2 中出来的含氮合成气经洗涤、除尘、脱硫、脱氧和压缩等常规过程经管道 3 与管道 22 返回的部分氢气混合调配为含氮气体积百分数为 5-45%、H₂/CO 比例为 1.3-2.6，最好为 1.8-2.2 的合成气进入第一费-托合成反应器 4，反应器 4 形式为固定床、浆态床或流化床，反应温度 135-280 °C，反应压力为 0.7-8.0 MPa，空速为 350-10000 NL/L/h，采用中国专利 CN1167134 生产的 Co/ZrO₂-SiO₂ 或 Co/ZrO₂ 催化剂，催化剂形状为球形、柱形、片状、粉状等，固定床选择球形、柱形或片状，颗粒直径为 0.5-5 mm；浆态床或流化床选择球形或粉状，颗粒直径为 0.01-2 mm。第一费-托合成反应器 CO 转化率控制在 60-95%。在固定床反应器中合成气中含部分稀释氮气可有效地带出反应放热，防止催化剂床层出现过热从而避免飞温。在浆态床或流化床中，原料气中含部分氮气，既有很好的分散作用阻止催化剂颗粒的团聚，又能有效地带出反应放热。

反应物流经管道 5 进入闪蒸槽 6，温度控制在 100-200 °C 之间进行分离，分离出重质烃、水、气态烃和轻组份，重质烃经管道 7 进入减压蒸馏装置 8，根据减压蒸馏塔中出口位置的不同，分别生产出洗涤剂原料 9、润滑剂基础油 10 和食品级硬蜡 11。

从闪蒸槽 6 中分离出的含气体烃和轻组份的含氮合成气预热后经管道 12 进入第二费-托合成反应器 13 进一步反应，催化剂及工艺条件与第一反应器相同，使管道 14 的出口气中 CO 体积百分含量小于 4%，第一

和第二反应器总转化率达到 92~98%。

从第二反应器 13 中出来的反应物流经管道 14 进入冷却塔 15，物流经冷凝、冷却后，分离出水、液态和固态烃及气态混合物，从冷却塔 15 分离出的液态和固态烃用管道 24 导入常压蒸馏装置 25 中，根据常压蒸馏塔中出口位置的不同分别生产出石脑油 27、柴油 28 和航空煤油 29，釜底的重质烃由管道 26 送到减压蒸馏 8 中进一步精制。柴油 28 可作为柴油产品，也可作为改质剂添加到石油加工获得的柴油中，以提高柴油品质。从闪蒸槽 6 分离出的水 31 和经冷却塔 15 分离出的水 32 进入净化器 30 进行净化，净化后的一部分水 34 达标排放，一部分水经管道和气体混合物经管道 16 进入变换装置 17，采用工业镍系催化剂在 200~400 °C 将气态混合物中的一氧化碳转化为氢气和二氧化碳，冷却后由管道 18 输送到变压吸附装置 19 中。

在变压吸附装置 19 中采用比表面 $>1300\text{m}^2/\text{g}$ 的炭分子筛吸附剂将 H_2 、 CO_2 、 N_2 、 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 烃及微量 CO 进行变压吸附分离，分离出的氢气纯度达到 99.95%，一部分经管道 22 送到第一反应器 4 前，调节含氮合成气的氢碳比，另一部分作为产品氢气 23 输出。变压吸附分离出的 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 烃经管道 21 返回管道 1 进入造气装置 2 中，以提高碳的利用率，降低工艺成本。变压吸附的尾气体积百分含量 96% 的氮气 20 和少量二氧化碳 35，经管道可排入大气，无环保问题，也可作为产品使用。

本发明与现有技术相比具有如下优点：

1. 采用变换反应与变压吸附分离技术相结合处理尾气，分离出的氢气可调节合成气的 H_2/CO 比例，提高了装置的可操作性。
2. 尾气中 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 烃返回造气装置，可有效地提高碳利用率，降低工艺成本。
3. 含 N_2 的合成气可有效带出反应热，使工艺操作稳定。
4. 采用的气凝胶型专利钴基催化剂活性高，选择性好，过程简单。
5. 费-托合成采用的催化剂适用于固定床、浆态床、流化床，产品结构合理。

本发明的实施例如下：

实施例 1 一：催化剂的制备

按中国专利 CN1167134A 中权利要求 2 制备气凝胶型钴基催化剂，得到含 15% 钴的 $\text{Co/ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 催化剂。

二：经费-托合成反应生成烃

28Nm³/h 的天然气物料与 67Nm³/h 的空气及来自于管道 21 返回的 C₁~C₄ 烃 1.2Nm³/h 混合经预热后通过管道 1 进入催化部分氧化固定床反应器 2，在 900℃、1.0MPa、南京化学工业公司研究院生产的镍系催化剂作用下产生出 140Nm³/h 的含 N₂ 的稀释合成气，N₂ 体积百分含量为 39%，H₂/CO 比约为 1.90。

从造气装置 2 中出来的稀释合成气与来自于管道 22 返回的 1.8Nm³/h 的 H₂ 混合，使稀释合成气中的 H₂/CO 比约为 2.0，合成气经压缩和预热后进入第一费-托合成反应器 4 中，反应器 4 中装有上述气凝胶型 Co/ZrO₂-SiO₂ 催化剂，在反应温度 210℃、反应压力 4.0MPa、空速 2000NL/L/h 条件下反应。从第一费-托合成反应器 4 出来的反应物流经管道 5 进入闪蒸槽 6，在温度 150℃下进行分离，分离得到水约 6Kg/h，约 3.01Kg/h 的重质烃，3.01Kg/h 的重质烃经管道 7 进入减压蒸馏装置 8 中。

从闪蒸槽 6 中分离出来的含气态烃和轻质轻的含氮合成气预热后经管道 12 进入第二费-托合成反应器 13，第二费-托合成反应器 13 中装有与第一费-托合成反应器相同的钴基催化剂，反应压力 3.8MPa，从第二反应器 13 出口尾气中的 CO 含量来调整反应温度，在 210℃下反应，尾气中的 CO 含量 2.35%。从第二反应器 13 出来的反应物流经管道 14 进入冷却塔 15，在 0~5℃下冷凝、冷却后，分离出的水约 12Kg/h，液态和固态烃及气态混合物，其中液态和固态烃用管道 24 导入常压蒸馏装置 25 中，根据常压蒸馏塔 25 中出口位置的不同分别生产出不同的液体燃料产品，石脑油 27 在 <150℃ 沸点范围，收约 1.48Kg/h；航空煤油 29 在 150~250℃ 沸点范围，收约 2.50Kg/h；柴油 28 在 250~360℃ 沸点范围，收约 4.80Kg/h；釜底的重质烃约 0.7Kg/h 由管道 26 送到减压蒸馏装置 8 中。从闪蒸槽 6 分离出的水经管道 31 和冷却塔 15 分离出的水经管道 32 进入净化器 30 进行净化，净化后的一部分水 34 排放，一部分水经管道 33 和气态混合物经管道 16 进入变换装置 17，采用上海化工研究院生产

的工业镍系催化剂在 360℃下将气态混合物中的一氧化碳转化为氢气和二氧化碳，冷却后由管道 18 输送到变压吸附装置 19 中。

在变压吸附装置 19 中采用比表面为 $1400\text{m}^2/\text{g}$ 炭分子筛吸附剂将 H_2 、 CO_2 、 N_2 、 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 气态烃及微量 CO 进行变压吸附分离，分离出的氢气纯度达到 99.95%，其中约 $1.8\text{Nm}^3/\text{h}$ 氢气经管道 22 送到第一反应器 4 前，调节含氮合成气的氢碳比，剩余约 $4.2\text{Nm}^3/\text{h}$ 氢气 23 作为产品氢气输出。变压吸附分离出的 $1.2\text{Nm}^3/\text{h}$ $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 气态烃经管道 21 返回管道 1 中重新进入造气装置 2 中，分离出的 N_2 20 和 CO_2 35 等混合气约 $57\text{Nm}^3/\text{h}$ ，其中 N_2 约含 96%。分离出的 N_2 气作为产品， CO_2 气放空。

由第一合成反应器获得的约 $3.01\text{Kg}/\text{h}$ 的重质烃与第二合成反应器物流经常压蒸流后釜底的约 $0.7\text{Kg}/\text{h}$ 重质烃分别经管道 7 和管道 26 一起进入减压蒸馏装置 8，根据减压蒸馏塔中出口位置的不同分别生产出洗涤剂原料 9 约 $0.2\text{Kg}/\text{h}$ 、润滑剂基础油 10 约 $2.06\text{Kg}/\text{h}$ 和食品级硬蜡 11 约 $1.45\text{Kg}/\text{h}$ 。

实施例 2 一：催化剂的制备

按中国专利 CN1167134A 中权利要求 4 的制备气凝胶型钴型催化剂，含钴为 15% 的 Co/ZrO_2 催化剂。

二：经费-托合成反应生成烃

焦炭加空气及水蒸汽和循环管道 21 中 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 烃 $1.2\text{Nm}^3/\text{h}$ 在造气装置 2 中造气，造出 $140\text{Nm}^3/\text{h}$ 的含 N_2 的稀释合成气， N_2 体积百分含量为 39%， H_2/CO 比约为 1.90，经洗涤、除尘、脱硫、脱氧和压缩经管道 3 与来自于管道 22 返回的 $1.8\text{Nm}^3/\text{h}$ 的 H_2 混合，使稀释合成气中的 H_2/CO 比约为 2.0，合成气经预热后进入第一费-托合成反应器 4 中，反应器 4 中装有上述气凝胶型 Co/ZrO_2 催化剂，在反应温度 210°C 、反应压力 4.0MPa 、空速 2000NL/L/h 条件下反应。第二费-托合成反应器 13，反应温度 210°C ，反应压力 3.8MPa ，其余同实施例 1。

实施例 3 一：催化剂的制备

按中国专利 CN1167134A 中权利要求 3 的制备 SiO_2 小球型钴型催化剂，制备出含钴 15% $\text{Co/ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 催化剂。

二：经费-托合成反应生成烃

60Nm³/h 的焦炉气物料与 50Nm³/h 的空气及来自于管道 21 返回的 C₁~C₄ 烃 1.3Nm³/h 混合经预热后通过管道 1 进入催化部分氧化固定床反应器 2，在 900℃、0.7MPa、南京化学工业公司研究院生产的镍系催化剂作用下产生出 140Nm³/h 的含 N₂ 的稀释合成气，N₂ 体积百分含量为 34%，H₂/CO 比约为 2.2。合成气经压缩和预热通过管道 3 进入第一费—托合成反应器 4 中，反应器 4 中装有小球型 Co/ZrO₂-SiO₂ 催化剂，在反应 210℃、反应压力 3.3MPa、空速 2000NL/L/h 条件下反应。从第一费—托合成反应器 4 出来的反应物流经管道 5 进入闪蒸槽 6，在温度 150℃下进行分离，分离得到水约 6Kg/h，约 3.0Kg/h 的重质烃，3.0Kg/h 的重质烃经管道 7 进入减压蒸馏装置 8 中。

从闪蒸槽 6 中分离出来的含气态烃和轻质烃的含氮合成气预热后经管道 12 进入第二费—托合成反应器 13，第二费—托合成反应器 13 中装有与第一费—托合成反应器相同的钴基催化剂，反应压力 3.1MPa，从第二反应器 13 出口尾气中的 CO 含量来调整反应温度，在 210℃下反应，尾气中的 CO 含量 3.0%。从第二反应器 13 出来的反应物流经管道 14 进入冷却塔 15，在 0~5℃下冷凝、冷却后，分离出的水约 12Kg/h，液态和固态烃及气态混合物，其中液态和固态烃用管道 24 导入常压蒸馏装置 25 中，根据常压蒸馏塔 25 中出口位置的不同分别生产出不同的液体燃料产品，石脑油 27 在 <150℃ 沸点范围，收约 1.48Kg/h；航空煤油 29 在 150~250℃ 沸点范围，收约 2.5Kg/h；柴油 28 在 250~360℃ 沸点范围，收约 4.8Kg/h；釜底的重质烃约 0.6Kg/h 由管道 26 送到减压蒸馏装置 8 中。从闪蒸槽 6 分离出的水经管道 31 和冷却塔 15 分离出的水经管道 32 进入净化器 30 进行净化，净化后的一部分水 34 排放，一部分水经管道 33 和气态混合物经管道 16 进入变换装置 17，采用上海化工研究院生产的工业镍系催化剂在 360℃ 下将气态混合物中的一氧化碳转化为氢气和二氧化碳，冷却后由管道 18 输送到变压吸附装置 19 中。

在变压吸附装置 19 中采用比表面为 1450m²/g 炭分子筛吸附剂将 H₂、CO₂、N₂、C₁~C₄ 气态烃及微量 CO 进行变压吸附分离，分离出的氢气纯度达到 99.95%，氢气 23 流量约为 7Nm³/h 全部以产品输出。变压吸附分离出约 1.3 Nm³/h 的 C₁~C₄ 气态烃经管道 21 返回管道 1 中重新进入造气装

置 2 中，分离出的 N₂ 20 和 CO₂ 35 等混合气约 60Nm³/h，其中 N₂ 约含 96%。分离出的 N₂ 气作为产品，CO₂ 气放空。

由第一合成反应器获得的约 3.0Kg/h 的重质烃与第二合成反应器物流经常压蒸流后釜底的约 0.6Kg/h 重质烃分别经管道 7 和管道 26 一起进入减压蒸馏装置 8，根据减压蒸馏塔中出口位置的不同分别生产出洗涤剂原料 9 约 0.2Kg/h、润滑剂基础油 10 约 2.0Kg/h 和食品级硬蜡 11 约 1.40Kg/h。

实施例 4 一：催化剂的制备

按中国专利 CN1167134A 中权利要求 2 制备气凝胶型钴型催化剂，得到含 15% 钴的 Co/ZrO₂-SiO₂ 催化剂。

二：经费-托合成反应生成烃

将无烟煤、空气、水蒸汽以及来自于管道 21 返回的 C₁~C₄ 轻质烃 48Nm³/h 混合经预热后通过管道 1 进入造气装置 2 中，造出 1500 Nm³/h 的含 N₂ 体积百分含量为 6%，的合成气，造气压力 0.05MPa，CO₂ 含量为 5%，H₂/CO 比约为 1.8。经除尘洗涤、脱硫脱氧和压缩后通过管道 3 与来自于管道 22 返回的 96Nm³/h 的 H₂ 混合，使稀释合成气中的 H₂/CO 比约为 2.0，合成气经预热后进入第一费-托合成反应器 4 中，反应器中装有气凝胶型 Co/ZrO₂-SiO₂ 催化剂，在反应温度 210℃、反应压力 2.5MPa、空速 2000NL/L/h 条件下反应。从第一费-托合成反应器 4 出来的反应物流经管道 5 进入闪蒸槽 6，在温度 150℃下进行分离，约 50Kg/h 的重质烃经管道 7 进入减压蒸馏装置 8 中。分离得到水约 90Kg/h 的重质烃经管道 7 进入减压蒸馏装置 8 中。

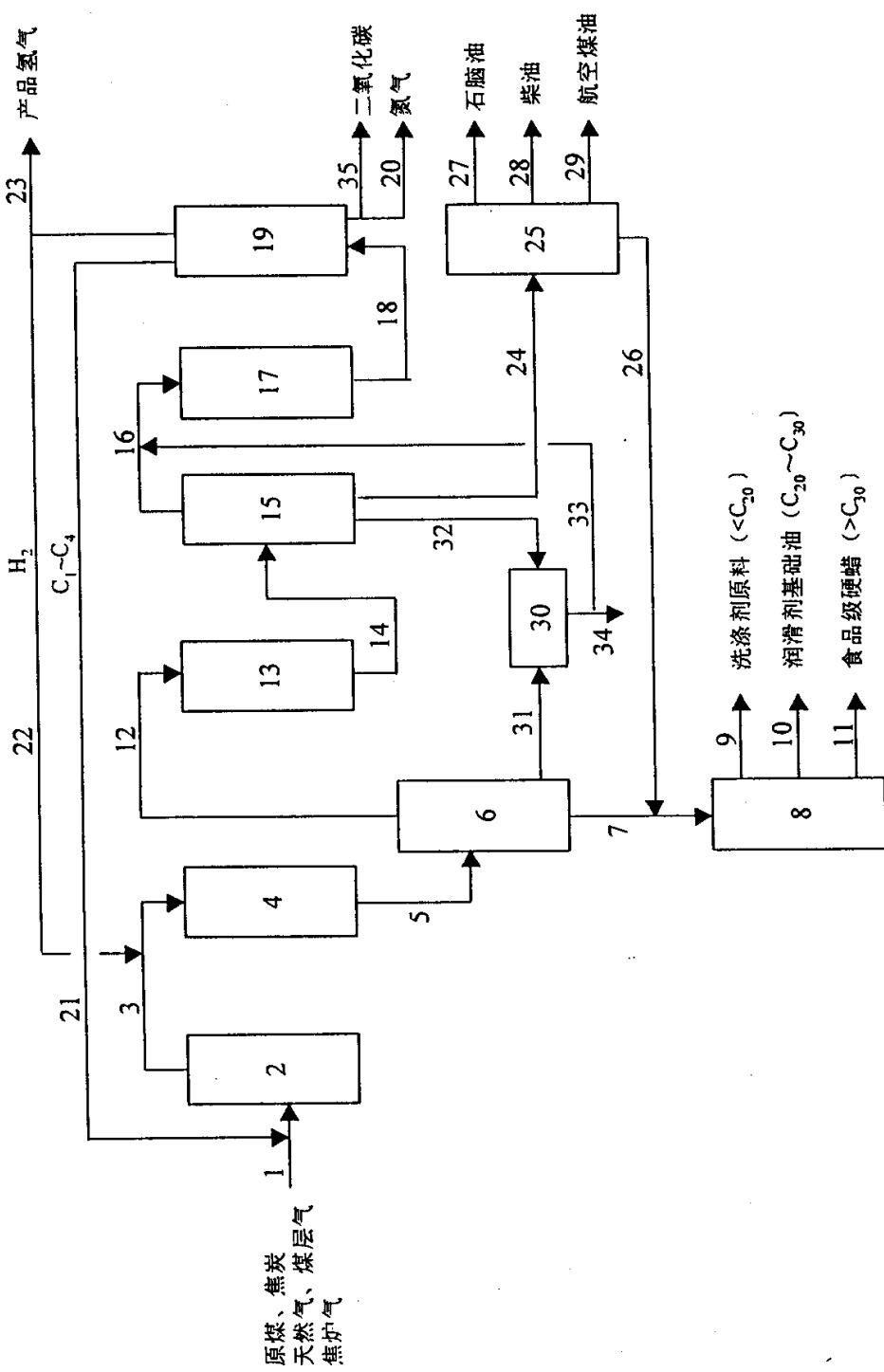
从闪蒸槽 6 中分离出来的含气态烃和轻质烃的含氮合成气预热后经管道 12 进入第二费-托合成反应器 13，第二费-托合成反应器 13 中装有与第一费-托合成反应器相同的钴基催化剂，反应压力 2.4MPa，从第二反应器 13 出口尾气中的 CO 含量来调整反应温度，在 215℃下反应，尾气中的 CO 含量小于 4%。从第二反应器 13 出来的反应物流经管道 14 进入冷却塔 15，在 0~5℃下冷凝、冷却后，分离出的水约 175Kg/h，液态和固态烃和气态混合物，其中液态和固态烃用管道 24 导入常压蒸馏装置 25 中，根据常压蒸馏塔 25 中出口位置的不同分别生产出不同的液体。

燃料产品，石脑油 27 在<150℃沸点范围，收约 24.5Kg/h；航空煤油 29 在 150–250℃沸点范围，收约 41.5Kg/h；柴油 28 在 250–360℃沸点范围，收约 80Kg/h；釜底的重质烃约 11.5Kg/h 由管道 26 送到减压蒸馏装置 8 中。从闪蒸槽 6 分离出的水经管道 31 和冷却塔 15 分离出的水经管道 32 进入净化器 30 进行净化，净化后的一部分水 34 排放，一部分水经管道 33 和气体混合物经管道 16 进入变换装置 17，采用上海化工研究院生产的工业镍系催化剂在 360℃下将气态混合物中的一氧化碳转化为氢气和二氧化碳，冷却后由管道 18 输送到变压吸附装置 19 中。

在变压吸附装置 19 中采用比表面为 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 炭分子筛吸附剂将 H_2 、 CO_2 、 N_2 、 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 气态烃及微量 CO 进行变压吸附分离，分离出的氢气纯度达到 99.95%，流量约为 $96 \text{Nm}^3/\text{h}$ ，全部经管道 22 送到第一反应器 4 前，调节含氮合成气的氢碳比。变压吸附分离出的 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 气态烃 $48 \text{Nm}^3/\text{h}$ 经管道 21 返回管道 1 中重新进入造气装置 2 中，分离出的 N_2 20 和 CO_2 35 等混合气约 $185\text{Nm}^3/\text{h}$ ，其中 N_2 约含 96%。分离出的 N_2 气作为产品， CO_2 气放空。

由第一合成反应器获得的约 50Kg/h 的重质烃与第二合成反应器物流经常压蒸流后釜底的约 11.5Kg/h 重质烃分别经管道 7 和管道 26 一起进入减压蒸馏装置 8，根据减压蒸馏塔中出口位置的不同分别生产出洗涤剂原料 9 约 3.5Kg/h、润滑剂基础油 10 约 35.0Kg/h 和食品级硬蜡 11 约 23Kg/h。

说 明 书 附 图



附圖 1