

(43) 国际公布日
2019 年 1 月 3 日 (03.01.2019)

(51) 国际专利分类号:
C07C 1/04 (2006.01) C07C 15/04 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/091068

(22) 国际申请日: 2017 年 6 月 30 日 (30.06.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 华电煤业集团有限公司(HUADIAN COAL INDUSTRY GROUP CO., LTD.) [CN/CN]; 中国北京市昌平区科技园区中兴路10号A303, Beijing 102200 (CN)。 **清华大学(TSINGHUA UNIVERSITY)** [CN/CN]; 中国北京市海淀区清华园, Beijing 100084 (CN)。

园区中兴路10号A303, Beijing 102200 (CN)。 汤效平(TANG, Xiaoping); 中国北京市昌平区科技园区中兴路10号A303, Beijing 102200 (CN)。 王彤(WANG, Tong); 中国北京市昌平区科技园区中兴路10号A303, Beijing 102200 (CN)。 蹇伟中(QIAN, Weizhong); 中国北京市海淀区清华园1号, Beijing 100084 (CN)。 魏飞(WEI, Fei); 中国北京市海淀区清华园1号, Beijing 100084 (CN)。 高长平(GAO, Changping); 中国北京市昌平区科技园区中兴路10号A303, Beijing 102200 (CN)。 王秀林(WANG, Xiulin); 中国北京市昌平区科技园区中兴路10号A303, Beijing 102200 (CN)。 殷作如(YIN, Zuoru); 中国北京市昌平区科技园区中兴路10号A303, Beijing 102200 (CN)。

(72) 发明人: 崔宇(CUL, Yu); 中国北京市昌平区科技园区中兴路10号A303, Beijing 102200 (CN)。黄晓凡(HUANG, Xiaofan); 中国北京市昌平区科技

(74) 代理人: 北京三友知识产权代理有限公司 (BEIJING SANYOU INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY LTD.); 中国北京市金

(54) Title: SYSTEM AND METHOD FOR PREPARING AROMATICS BY USING SYNGAS

(54) 发明名称: 一种合成气制芳烃的系统及方法

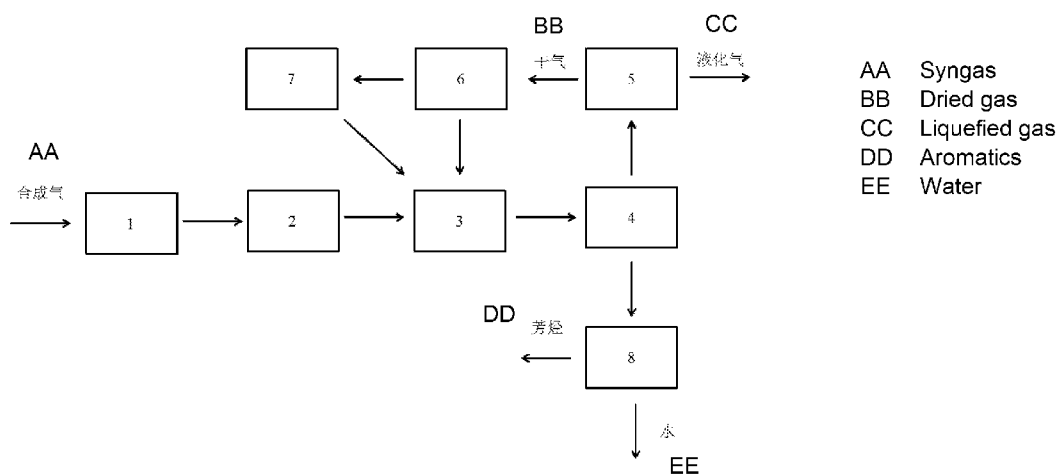


图 1

(S7) Abstract: A system and a method for preparing aromatics by using syngas, the system comprising: a syngas purification unit (1), a syngas conversion unit (2), a syngas to aromatics preparation unit (3), a gas-liquid separation unit (4), a liquefied gas separation unit (5), a dried gas separation unit (6), a dried gas transformation unit (7) and an oil – water separation unit (8). The method reforms the separation of a liquefied gas and dried gas as well as the water vapor of a dried gas so as to produce carbon monoxide and hydrogen, which are returned to a syngas aromatization reaction system as raw materials, thus solving the problem of the utilization of by-products, and reducing the unit consumption of syngas per ton of aromatic product. Starting from the angle of a recycling economy, the system and method solve the problem of the utilization of by-product dry gas, and reduce water consumption during the preparation process, complying with the idea of green chemistry.

融街 35 号国际企业大厦 A 座 16 层,
Beijing 100033 (CN)。

(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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, 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))。

(57) 摘要: 一种合成气制芳烃的系统及方法, 该系统包括合成气净化单元(1)、合成气变换单元(2)、合成气制芳烃单元(3)、气液分离单元(4)、液化气分离单元(5)、干气分离单元(6)、干气转化单元(7)、油水分离单元(8)。该方法通过将液化气、干气的分离和干气的水蒸气重整生成一氧化碳和氢气, 作为原料返回合成气芳构化反应系统, 既解决了副产物的利用问题, 也降低了吨芳烃产品的合成气单耗。该系统及方法从循环经济的角度出发, 同时解决了副产品干气的利用问题, 降低过程中水的消耗, 符合绿色化学的概念。

一种合成气制芳烃的系统及方法

技术领域

本发明涉及一种合成气制芳烃的系统及方法，属于石油化工技术领域。

5 背景技术

“三苯”、“三烯”是石油化工领域的基础化工原料。其中，“三苯”是主要的芳烃类物质，传统上主要来源于石油炼制和煤的干馏过程。目前，70%以上的芳烃是依靠石油路径得到，特别是以石脑油为原料，经过芳烃重整和芳烃联合工艺得到的以苯和对二甲苯为主的芳烃原料，是后续加工各种合成纤维和化学新材料的基础化学原料。但随着石油资源的日益短缺，芳烃的供应持续紧张，价格高居不下，极大地影响了后续化纤和新材料行业的原料供给。

近年来，一些研究者开发了一条以甲醇和二甲醚作为主要原料的醇醚制芳烃的工艺路线，该过程一般以煤为原料，经过气化、变化、甲醇合成和精制，再由甲醇制芳烃。该方法能够在一定程度上缓解芳烃原料对于石油的依赖性，但是该过程具有产品生产路径长、投资大、能耗大的缺点；同时煤制甲醇的过程中需要耗费大量的水，而甲醇制芳烃的过程中又会生成水，导致大量水资源的浪费。

中国专利申请 CN1880288A 公开了一种甲醇/二甲醚芳构化的技术，该技术采用改性的 ZSM-5 催化剂，经冷却将产品分离为气相和油相产品，油相产品经萃取分离得到芳烃和非芳烃，考虑到目前煤制甲醇的工艺路线，该过程的加工路径较长，投资大的缺点显现无疑。

发明内容

为解决上述技术问题，本发明的目的在于提供一种合成气制芳烃的系统及方法，采用合成气一步法合成芳烃，克服了经甲醇制芳烃过程生产路径长、投资大、能耗大的缺点。

为达到上述目的，本发明首先提供了一种合成气制芳烃的系统，其包括：合成气净化单元、合成气变换单元、合成气制芳烃单元、气液分离单元、液化气分离单元、干气分离单元、干气转化单元、油水分离单元；

其中，所述合成气净化单元、合成气变换单元、合成气制芳烃单元、气液分离单元依次连接；

所述气液分离单元分别与所述液化气分离单元、油水分离单元连接；

所述液化气分离单元与所述干气分离单元连接；

所述干气分离单元分别与所述干气转化单元、合成气制芳烃单元连接；

所述干气转化单元与所述合成气制芳烃单元连接。

- 5 在上述系统中，合成气净化单元用于对作为原料的合成气进行净化处理；合成气变换单元用于调整合成气中的氢气与一氧化碳的比例；合成气制芳烃单元用于使气体与催化剂接触反应制备芳烃；气液分离单元用于将制芳烃的产物分离为气相和液相；液化气分离单元用于将气液分离单元分离出的气相分离为液化气和干气，其中，液化气作为产品输出，干气进入干气分离单元；干气分离单元用于将液化气分离单元分离出的干气分离为氢气、一氧化碳以及甲烷、乙烷、乙烯、二氧化碳，其中，甲烷、乙烷可以进入干气转化单元转化成合成气（即氢气和一氧化碳），也可以使一部分甲烷和一部分乙烷以及全部乙烯采出用作其他用途，其余全部甲烷、全部乙烷进入干气转化单元转化成合成气；干气转化单元用于将来自干气分离单元的气体转化成合成气；油水分离单元用于将气液分离单元分离出的液相分离为油相（例如芳烃）和水相，然后分别进入对应的后系
10 统进行处理。

在上述系统中，优选地，液化气分离单元与合成气制芳烃单元连接，用于向合成气制芳烃单元输送液化气、乙烯，使合成气制芳烃单元产出的液化气、乙烯经分离后返回合成气制芳烃单元，进一步增产芳烃。

- 20 本发明还提供了一种合成气制芳烃的方法，其是采用上述系统进行的，该方法包括以下步骤：

a、使原料合成气进入合成气净化单元进行净化；

b、使经过净化的合成气进入合成气变换单元进行变换；

c、使经过变换的合成气、来自干气转化单元的一氧化碳和氢气、来自干气分离单元的一氧化碳和氢气进入合成气制芳烃单元生产芳烃；

- 25 d、将步骤 c 得到的反应产物冷却后，进入气液三相分离单元中分离为气相、液相，其中，气相进入液化气分离单元分离为液化气和干气，液相进入油水分离单元分离为油相和水相；

e、使步骤 d 得到的干气进入干气分离单元分离为氢气、一氧化碳以及甲烷、乙烷、乙烯、二氧化碳；

- 30 f、使步骤 e 得到的甲烷、乙烷进入干气转化单元转化为合成气，即氢气与一氧化碳。

在上述方法中，优选地，在步骤 c 中，在合成气制芳烃单元中生产芳烃采用的催化剂是复合型催化剂。该复合型催化剂包括载体和第一金属组分、第二金属组分。其中，所采用的载体包括 ZSM-5 分子筛、ZSM-11 分子筛和 ZSM-22 分子筛中的一种或多种的组合；第一金属组分为锌、银、镓、镧、铈中的一种或多种的组合，第一金属组分的含量占催化剂总质量的 0.1-10%，以金属计；第二金属组分为铁、钴、铬、锰、铜中的一种或多种的组合，第二金属组分的含量占催化剂总质量的 10-60%，以金属计；作为载体的分子筛的含量占催化剂总质量的 30-90%；载体、第一金属组分、第二金属组分的质量之和为 100%。

在上述方法中，优选地，在步骤 d 中，液化气分离单元分离出的液化气进入合成气制芳烃单元生产芳烃。

在上述方法中，优选地，在步骤 e 中，干气分离单元分离得到的一部分氢气和二氧化碳进入芳烃加工单元。

在上述方法中，优选地，在步骤 f 中，使一部分甲烷、一部分乙烷和全部乙烯采出，其余全部甲烷和全部乙烷进入干气转化单元转化为合成气，即氢气与一氧化碳。

在上述方法中，优选地，在步骤 c 中，合成气制芳烃单元中的反应温度为 300-550°C；优选 380-520°C。

在上述方法中，优选地，在步骤 c 中，合成气制芳烃单元中的体积空速为 100-100000h⁻¹；优选 1000-10000h⁻¹。

在上述方法中，优选地，在步骤 c 中，合成气制芳烃单元中的反应压力为 1.0-10.0MPa。

在上述方法中，优选地，在步骤 c 中，在合成气变换单元的出口处，经过变换的合成气中，一氧化碳与氢气的摩尔比为 1.0-3.5:1；优选 1.5-3.0:1。

在上述方法中，优选地，在步骤 f 中，在干气转化单元中转化生成合成气时，转化压力为 1.5-4.0MPa，转化温度为 800-1000°C。

在上述方法中，气液三相分离单元中分离气相和液相可以采用常规的冷却分离方式；气相进入液化气分离单元分离为液化气和干气可以采用常规的油吸收的分离方式；液相进入油水分离单元分离为油相和水相可以采用常规的油水分离方式；在步骤 e 中，干气在干气分离单元中的分离采用冷却油吸收和吸附剂吸附结合的分离方式。

针对煤经醇醚芳构化过程产品生产路径长、投资大、能耗大的缺点，以及煤制甲醇过程需要耗费大量的水，同时需要浪费大量一氧化碳进行水煤气转化提供甲醇合成所需

要的氢气，而在甲醇制芳烃过程中又重新生成水、导致大量水资源的浪费的问题，本发明提供的合成气制芳烃的系统及方法采用合成气一步法合成芳烃即克服了经甲醇制芳烃过程生产路径长、投资大、能耗大的缺点，投资降低 15%以上，能耗降低 20%以上。

本发明提供一种合成气芳构化过程副产干气的利用方法，通过将干气的分离和干气的水蒸气重整，生成一氧化碳和氢气，作为返回合成气芳构化反应系统，既解决了副产物的利用问题，也降低了吨芳烃产品的合成气单耗。

另一方面，由于合成气芳构化反应产品中水的生成量小，相比于现有的煤制芳烃系统，反应进料的氢碳比要求低，合成气变换的负荷大幅度下降，过程的水耗低。

同时，本发明也提供了一种将合成气制芳烃中副产的液化气返回合成气制芳烃反应系统来增产芳烃的方法，解决了液化气的利用问题，提高了芳烃的产率。

本发明从循环经济的角度出发，同时解决了副产品干气的利用问题，降低过程中水的消耗，符合绿色化学的概念。

附图说明

图 1 为实施例 1 提供的合成气制芳烃的系统及方法的工艺流程图。

图 2 为实施例 5 提供的合成气制芳烃的系统及方法的工艺流程图。

图 3 为实施例 6 提供的合成气制芳烃的系统及方法的工艺流程图。

主要组件符号说明：

1 合成气净化单元、2 合成气变换单元、3 合成气制芳烃单元、4 气液分离单元、5 液化气分离单元、6 干气分离单元、7 干气转化单元、8 油水分离单元

具体实施方式

本发明提供了一种煤制芳烃的系统及方法，下面结合附图对本发明做进一步说明。

实施例 1

本实施例提供了一种合成气制芳烃的系统，其结构如图 1 所示。该系统包括：合成气净化单元 1、合成气变换单元 2、合成气制芳烃单元 3、气液分离单元 4、液化气分离单元 5、干气分离单元 6、干气转化单元 7、油水分离单元 8；

其中，合成气净化单元 1、合成气变换单元 2、合成气制芳烃单元 3、气液分离单元 4 依次连接；

气液分离单元 4 的出口分别与液化气分离单元 5、油水分离单元 8 连接；

液化气分离单元 5 的出口与干气分离单元 6 连接；

干气分离单元 6 的出口分别与干气转化单元 7、合成气制芳烃单元 4 连接；

干气转化单元 7 的出口与合成气制芳烃单元 4 连接。

采用本实施例的系统利用合成气制芳烃时，可以按照以下步骤进行（工艺流程如图

5 1 所示）：

使原料合成气进入合成气净化单元 1 进行净化；

净化后的合成气进入合成气变换单元 2，变换后的气体比例为 $H_2:CO=1.5:1$ ；

使气体进入合成气制芳烃单元 3 进行反应，所采用的催化剂的载体为 ZSM-5 分子筛，
第一金属为锌、铈，第二金属为铁、钴、锰，ZSM-5 分子筛、金属锌、金属铈、金属铁、
10 金属钴、金属锰的质量比为 ZSM-5：锌：铈：铁：钴：锰=55:3:1:1:3:36，反应温度 $475^{\circ}C$ ，
反应压力 2.5MPa，体积空速为 $5000h^{-1}$ ，气体在催化剂的作用下生成气相、水相、非芳
烃、苯、甲苯、 C_8 芳烃、 C_9 芳烃、 C_{10} 芳烃和重芳烃等油相组分，其组成如表 1 所示。
反应后的产品物料进入气液分离单元 4 分离为气相产品和液相产品，其中，液相产品进
入油水分离单元 8 分离为油相和水相，油相和水相分别进入对应的后系统处理；

15 气液分离单元 4 分离的气相产品进入液化气分离单元 5 分离为液化气及部分乙烯和
干气，其中，液化气和乙烯作为产品，干气进入干气分离单元 6 分离为氢气、一氧化碳
和甲烷、乙烷、乙烯及二氧化碳，其中，氢气、一氧化碳返回合成气制芳烃单元 3 进行
反应，甲烷、乙烷进入干气转化单元 7 转化为合成气，即氢气与一氧化碳，转化温度为
900 $^{\circ}C$ ，转化压力为 3.0MPa，然后返回合成气制芳烃单元 3。

20 表 1 合成气制芳烃的反应产物

产品	烃基选择性 %
干气	11
液化气	22
油相非芳烃	9
芳烃	55
CO 转化率 (不含转化为 CO_2)	25

实施例 2

本实施例提供了一种合成气制芳烃的方法，其是实施例 1 的系统进行，该方法包括
以下步骤：

使原料合成气进入合成气净化单元 1 进行净化；

25 净化后的合成气进入合成气变换单元 2，变换后的气体比例为 $H_2:CO=2.0:1$ ；

使气体进入合成气制芳烃单元 3 进行反应，所采用的催化剂的载体为 ZSM-11 分子筛，第一金属为锌、镧，第二金属为铁、钴、铜，ZSM-11 分子筛、金属锌、金属镧、金属铁、金属钴、金属铜的质量比为 ZSM-11：锌：镧：铁：钴：铜=55:3:1:1:4:36，反应温度 300°C，反应压力 10MPa，体积空速为 10000 h⁻¹，气体在催化剂的作用下生成气相、水相、非芳烃、苯、甲苯、C₈ 芳烃、C₉ 芳烃、C₁₀ 芳烃和重芳烃等油相组分，其组成如表 2 所示。反应后的产品物料进入气液分离单元 4 分离为气相产品和液相产品，其中，液相产品进入油水分离单元 8 分离为油相和水相，油相和水相分别进入对应的后系统处理；

气液分离单元 4 分离的气相产品进入液化气分离单元 5 分离为液化气及部分乙烯和干气，其中，液化气和乙烯作为产品，干气进入干气分离单元 6 分离为氢气、一氧化碳和甲烷、乙烷、乙烯及二氧化碳，其中，氢气、一氧化碳返回合成气制芳烃单元 3 进行反应，甲烷、乙烷进入干气转化单元 7 转化为合成气，即氢气与一氧化碳，转化温度为 1000°C，转化压力为 2.0MPa，然后返回合成气制芳烃单元 3。

表 2 合成气制芳烃的反应产物

产品	烃基选择性 %
干气	12
液化气	21
油相非芳烃	13
芳烃	49
CO 转化率 (不含转化为 CO ₂)	22

实施例 3

本实施例提供了一种合成气制芳烃的方法，其是实施例 1 的系统进行，该方法包括以下步骤：

使原料合成气进入合成气净化单元 1 进行净化；

净化后的合成气进入合成气变换单元 2，变换后的气体比例为 H₂:CO=3.5: 1；

使气体进入合成气制芳烃单元 3 进行反应，所采用的催化剂的载体为 ZSM-22 分子筛，第一金属为锌、镓，第二金属为铁、钴，ZSM-22 分子筛、金属锌、金属镓、金属铁、金属钴的质量比为 ZSM-22：锌：镓：铁：钴=44:3:1:22:30，反应温度 550°C，反应压力 1.0MPa，体积空速为 100000 h⁻¹，气体在催化剂的作用下生成气相、水相、非芳烃、苯、甲苯、C₈ 芳烃、C₉ 芳烃、C₁₀ 芳烃和重芳烃等油相组分，其组成如表 3 所示。反应后的产品物料进入气液分离单元 4 分离为气相产品和液相产品，其中，液相产品进入油

水分离单元 8 分离为油相和水相，油相和水相分别进入对应的后系统处理；

气液分离单元 4 分离的气相产品进入液化气分离单元 5 分离为液化气及部分乙烯和干气，其中，液化气和乙烯作为产品，干气进入干气分离单元 6 分离为氢气、一氧化碳和甲烷、乙烷、乙烯及二氧化碳，其中，氢气、一氧化碳返回合成气制芳烃单元 3 进行反应，甲烷、乙烷进入干气转化单元 7 转化为合成气，即氢气与一氧化碳，转化温度为 800°C，转化压力为 2.0MPa，然后返回合成气制芳烃单元 3。

表 3 合成气制芳烃的反应产物

产品	烃基选择性 %
干气	15
液化气	12
油相非芳烃	13
芳烃	56
CO 转化率 (不含转化为 CO ₂)	35

实施例 4

本实施例提供了一种合成气制芳烃的系统，其结构如图 2 所示。该系统包括：合成气净化单元 1、合成气变换单元 2、合成气制芳烃单元 3、气液分离单元 4、液化气分离单元 5、干气分离单元 6、干气转化单元 7、油水分离单元 8；

其中，合成气净化单元 1、合成气变换单元 2、合成气制芳烃单元 3、气液分离单元 4 依次连接；

气液分离单元 4 的出口分别与液化气分离单元 5、油水分离单元 8 连接；

液化气分离单元 5 的出口与干气分离单元 6 和合成气制芳烃单元 3 连接；

干气分离单元 6 的出口分别与干气转化单元 7、合成气制芳烃单元 4 连接；

干气转化单元 7 的出口与合成气制芳烃单元 4 连接。

采用本实施例的系统利用合成气制芳烃时，可以按照以下步骤进行（工艺流程如图 2 所示）：

使原料合成气进入合成气净化单元 1 进行净化；

净化后的合成气进入合成气变换单元 2，变换后的气体比例为 H₂:CO=2.5:1；

使气体进入合成气制芳烃单元 3 进行反应，所采用的催化剂的载体为 ZSM-5 分子筛，第一金属为锌、镧，第二金属为铁、钴，ZSM-5 分子筛、金属锌、金属镧、金属铁、金属钴的质量比为 ZSM-5: 锌: 镧: 铁: 钴=54:3:1:15:27，反应温度 450°C，反应压力 4.0MPa，体积空速为 10000 h⁻¹，气体在催化剂的作用下生成气相、水相、非芳烃、苯、

甲苯、C₈芳烃、C₉芳烃、C₁₀芳烃和重芳烃等油相组分，其组成如表4所示。反应后的产品物料进入气液分离单元4分离为气相产品和液相产品，其中，液相产品进入油水分离单元8分离为油相和水相，油相和水相分别进入对应的后系统处理；

气液分离单元4分离的气相产品进入液化气分离单元5分离为液化气及部分乙烯和干气，其中，液化气和乙烯作为原料返回合成气制芳烃单元3，干气进入干气分离单元6分离为氢气、一氧化碳和甲烷、乙烷、乙烯及二氧化碳，其中，氢气、一氧化碳返回合成气制芳烃单元3进行反应，甲烷、乙烷进入干气转化单元7转化为合成气，即氢气与一氧化碳，转化温度为800°C，转化压力为2.0MPa，然后返回合成气制芳烃单元3。

表4 扣除进料液化气的合成气制芳烃的反应产物

产品	烃基选择性 %
干气	8
液化气	13
油相非芳烃	7
芳烃	67
CO 转化率 (不含转化为CO ₂)	26

实施例5

本实施例提供了一种合成气制芳烃的系统，其结构如图2所示。该系统包括：合成气净化单元1、合成气变换单元2、合成气制芳烃单元3、气液分离单元4、液化气分离单元5、干气分离单元6、干气转化单元7、油水分离单元8；

其中，合成气净化单元1、合成气变换单元2、合成气制芳烃单元3、气液分离单元4依次连接；

气液分离单元4的出口分别与液化气分离单元5、油水分离单元8连接；

液化气分离单元5的出口与干气分离单元6和合成气制芳烃单元3连接；

干气分离单元6的出口分别与干气转化单元7、合成气制芳烃单元4连接；

干气转化单元7的出口与合成气制芳烃单元4连接。

采用本实施例的系统利用合成气制芳烃时，可以按照以下步骤进行（工艺流程如图2所示）：

使原料合成气进入合成气净化单元1进行净化；

净化后的合成气进入合成气变换单元2，变换后的气体比例为H₂:CO=2:1；

使气体进入合成气制芳烃单元3进行反应，所采用的催化剂的载体为ZSM-11分子筛，第一金属为锌、银，第二金属为铁、铜，ZSM-11分子筛、金属锌、金属银、金属

铁、金属铜的质量比为 ZSM-11：锌：银：铁：铜=65:3:2:12:18，反应温度 475°C，反应压力 2.5MPa，体积空速为 5000 h⁻¹，气体在催化剂的作用下生成气相、水相、非芳烃、苯、甲苯、C₈ 芳烃、C₉ 芳烃、C₁₀ 芳烃和重芳烃等油相组分，其组成如表 5 所示。反应后的产品物料进入气液分离单元 4 分离为气相产品和液相产品，其中，液相产品进入油水分离单元 8 分离为油相和水相，油相和水相分别进入对应的后系统处理；

气液分离单元 4 分离的气相产品进入液化气分离单元 5 分离为液化气及部分乙烯和干气，其中，液化气和乙烯作为原料返回合成气制芳烃单元 3，干气进入干气分离单元 6 分离为氢气、一氧化碳和甲烷、乙烷、乙烯及二氧化碳，其中，氢气、一氧化碳返回合成气制芳烃单元 3 进行反应，甲烷、乙烷进入干气转化单元 7 转化为合成气，即氢气与一氧化碳，转化温度为 900°C，转化压力为 3.0MPa，然后返回合成气制芳烃单元 3。

表 5 扣除进料液化气的合成气制芳烃的反应结果

产品	选择性 %
干气	10
液化气	11
油相非芳烃	4
芳烃	73
CO 转化率	40

实施例 6

本实施例提供了一种合成气制芳烃的系统，其结构如图 3 所示。该系统包括：合成气净化单元 1、合成气变换单元 2、合成气制芳烃单元 3、气液分离单元 4、液化气分离单元 5、干气分离单元 6、干气转化单元 7、油水分离单元 8；

其中，合成气净化单元 1、合成气变换单元 2、合成气制芳烃单元 3、气液分离单元 4 依次连接；

气液分离单元 4 的出口分别与液化气分离单元 5、油水分离单元 8 连接；

液化气分离单元 5 的出口与干气分离单元 6 连接；

干气分离单元 6 的出口分别与干气转化单元 7、合成气制芳烃单元 4 连接；

干气转化单元 7 的出口与合成气制芳烃单元 4 连接。

采用本实施例的系统利用合成气制芳烃时，可以按照以下步骤进行（工艺流程如图 3 所示）：

使原料合成气进入合成气净化单元 1 进行净化；

净化后的合成气进入合成气变换单元 2，变换后的气体比例为 H₂:CO=1.5: 1；

使气体进入合成气制芳烃单元 3 进行反应，所采用的催化剂的载体为 ZSM-5 分子筛，第一金属为锌、铈，第二金属为铁、铜，ZSM-5 分子筛、金属锌、金属铈、金属铁、金属铜的质量比为 ZSM-5：锌：铈：铁：铜=70:3:2:12:13，反应温度 475℃，反应压力 2.5MPa，体积空速为 5000 h⁻¹，气体在催化剂的作用下生成气相、水相、非芳烃、苯、

- 5 甲苯、C₈ 芳烃、C₉ 芳烃、C₁₀ 芳烃和重芳烃等油相组分，其组成如表 6 所示。反应后的产品物料进入气液分离单元 4 分离为气相产品和液相产品，其中，液相产品进入油水分离单元 8 分离为油相和水相，油相和水相分别进入对应的后系统处理；

- 气液分离单元 4 分离的气相产品进入液化气分离单元 5 分离为液化气及部分乙烯和干气，其中，液化气和乙烯作为产品，干气进入干气分离单元 6 分离为氢气、一氧化碳和甲烷、乙烷、乙烯及二氧化碳，其中，一部分氢气、一氧化碳被抽出作为后续芳烃加工的原料，剩余的氢气、一氧化碳返回合成气制芳烃单元 3 进行反应，甲烷、乙烷进入干气转化单元 7 转化为合成气，即氢气与一氧化碳，转化温度为 900℃，转化压力为 3.0MPa，然后返回合成气制芳烃单元 3。
- 10

表 6 合成气制芳烃的反应产物

产品	烃基选择性 %
干气	8
液化气	18
油相非芳烃	8
芳烃	62
CO 转化率 (不含转化为 CO ₂)	27

权利要求书

1. 一种合成气制芳烃的系统，其包括：合成气净化单元（1）、合成气变换单元（2）、合成气制芳烃单元（3）、气液分离单元（4）、液化气分离单元（5）、干气分离单元（6）、干气转化单元（7）、油水分离单元（8）；

其中，所述合成气净化单元（1）、合成气变换单元（2）、合成气制芳烃单元（3）、气液分离单元（4）依次连接；

所述气液分离单元（4）分别与所述液化气分离单元（5）、油水分离单元（8）连接；

所述液化气分离单元（5）与所述干气分离单元（6）连接；

所述干气分离单元（6）分别与所述干气转化单元（7）、合成气制芳烃单元（3）连接；

所述干气转化单元（7）与所述合成气制芳烃单元（3）连接。

2. 根据权利要求1所述的系统，其中，所述合成气变换单元（2）用于调整合成气中的氢气与一氧化碳的比例。

3. 根据权利要求1所述的系统，其中，所述液化气分离单元（5）与所述合成气制芳烃单元（3）连接。

4. 一种合成气制芳烃的方法，其是采用权利要求1-3任一项所述的系统进行的，该方法包括以下步骤：

a、使原料合成气进入合成气净化单元（1）进行净化；

b、使经过净化的合成气进入合成气变换单元（2）进行变换；

c、使经过变换的合成气、来自干气转化单元（7）的一氧化碳和氢气、来自干气分离单元（6）的一氧化碳和氢气进入合成气制芳烃单元（3）生产芳烃；

d、将步骤c得到的反应产物冷却后，进入气液三相分离单元（4）中分离为气相、液相，其中，气相进入液化气分离单元（5）分离为液化气和干气，液相进入油水分离单元（8）分离为油相和水相；

e、使步骤d得到的干气进入干气分离单元（6）分离为氢气、一氧化碳以及甲烷、乙烷、乙烯、二氧化碳；

f、使步骤e得到的甲烷、乙烷进入干气转化单元（7）转化为合成气，即氢气与一氧化碳。

5. 根据权利要求4所述的方法，其中，在步骤d中，所述液化气分离单元（5）分

离出的液化气、乙烯进入合成气制芳烃单元（3）生产芳烃。

6. 根据权利要求4所述的方法，其中，所述干气分离单元（6）分离得到的一部分氢气和一氧化碳进入芳烃加工单元。

7. 根据权利要求4所述的方法，其中，在步骤c中，合成气制芳烃单元（3）中生产芳烃采用的催化剂是复合型催化剂；该复合型催化剂包括载体和第一金属组分、第二金属组分；

所述载体包括 ZSM-5 分子筛、ZSM-11 分子筛和 ZSM-22 分子筛中的一种或多种的组合；所述载体的含量占所述复合型催化剂总质量的 30-90%；

所述第一金属组分为锌、银、镓、镧、铈中的一种或多种的组合，所述第一金属组分的含量占所述复合型催化剂总质量的 0.1-10%；

所述第二金属组分为铁、钴、铬、锰、铜中的一种或多种的组合，所述第二金属组分的含量占所述复合型催化剂总质量的 10-60%；

所述载体、第一金属组分、第二金属组分的质量之和为 100%。

8. 根据权利要求4所述的方法，其中，在步骤f中，使一部分甲烷、乙烷与乙烯采出，其余全部甲烷、乙烷进入干气转化单元（7）转化为合成气，即氢气与一氧化碳。

9. 根据权利要求4所述的方法，其中，在步骤c中，合成气制芳烃单元（3）中的反应温度为 300-550°C。

10. 根据权利要求9所述的方法，其中，在步骤c中，合成气制芳烃单元（3）中的反应温度为 380-520°C。

11. 根据权利要求4所述的方法，其中，在步骤c中，合成气制芳烃单元（3）中的体积空速为 100-100000h⁻¹。

12. 根据权利要求11所述的方法，其中，在步骤c中，合成气制芳烃单元（3）中的体积空速为 1000-10000h⁻¹。

13. 根据权利要求4所述的方法，其中，在步骤c中，合成气制芳烃单元（3）中的反应压力为 1.0-10.0MPa。

14. 根据权利要求4所述的方法，其中，在步骤c中，在合成气变换单元（2）的出口处，经过变换的合成气中，一氧化碳与氢气的摩尔比为 1.0-3.5: 1。

15. 根据权利要求14所述的方法，其中，所述一氧化碳与氢气的摩尔比为 1.5-3.0:1。

16. 根据权利要求4所述的方法，其中，在步骤f中，在干气转化单元（7）中转化生成合成气时，转化压力为 1.5-4.0MPa，转化温度为 800-1000°C。

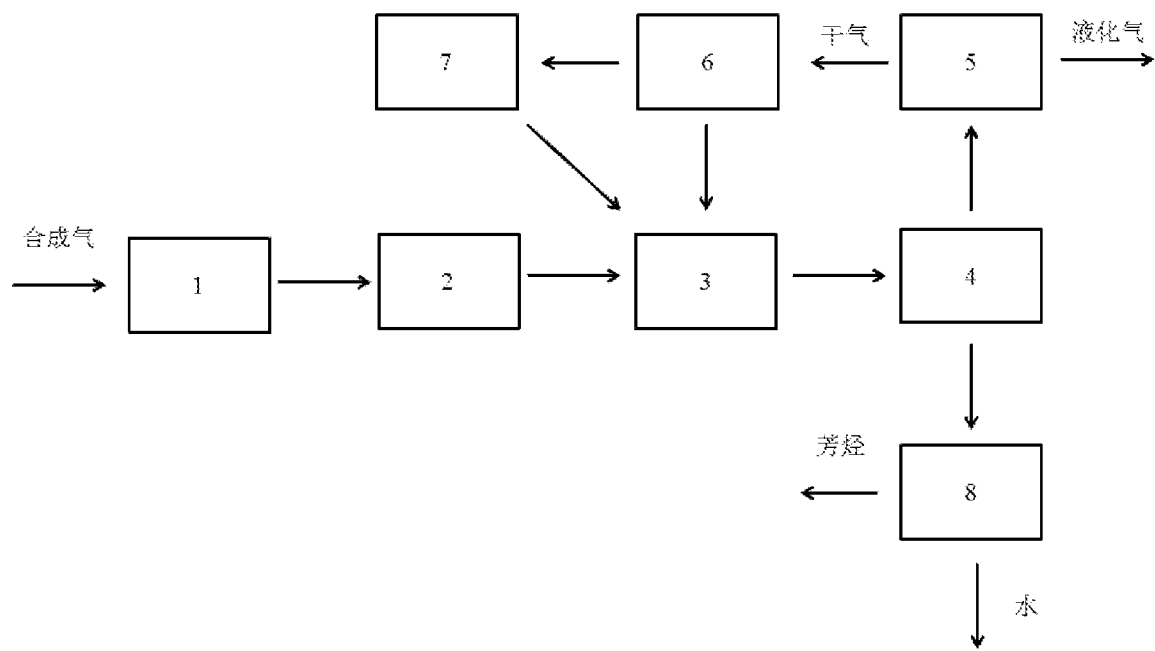


图 1

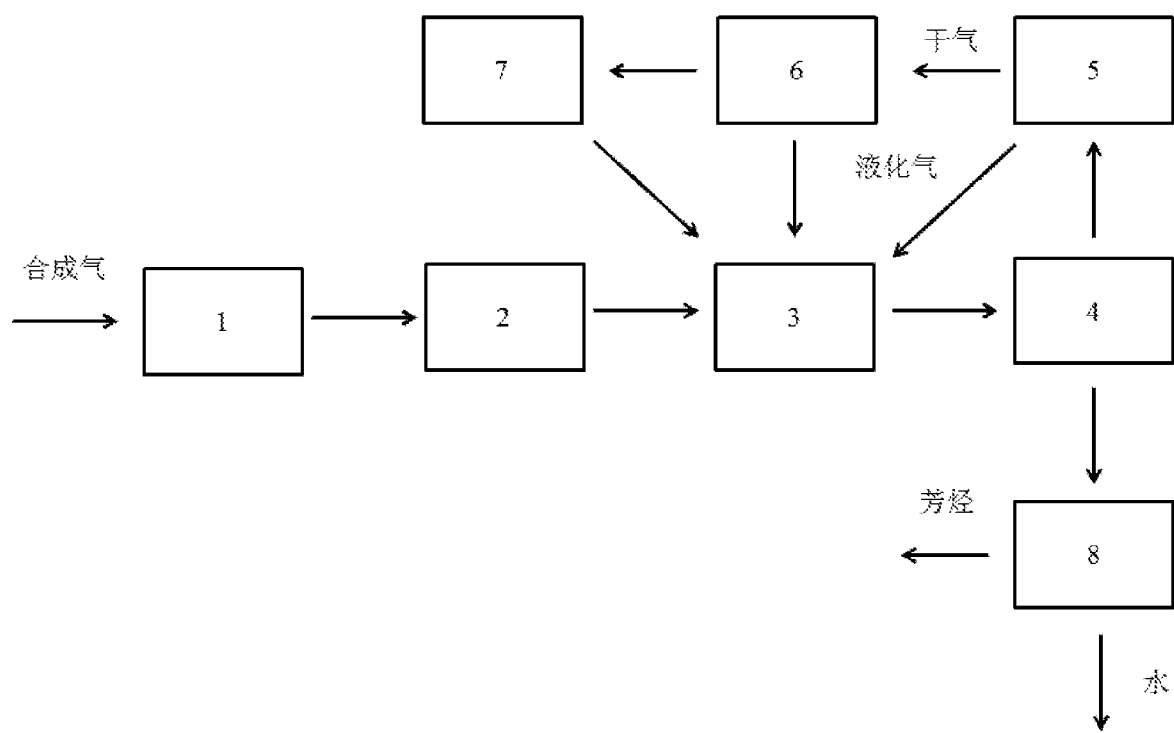


图 2

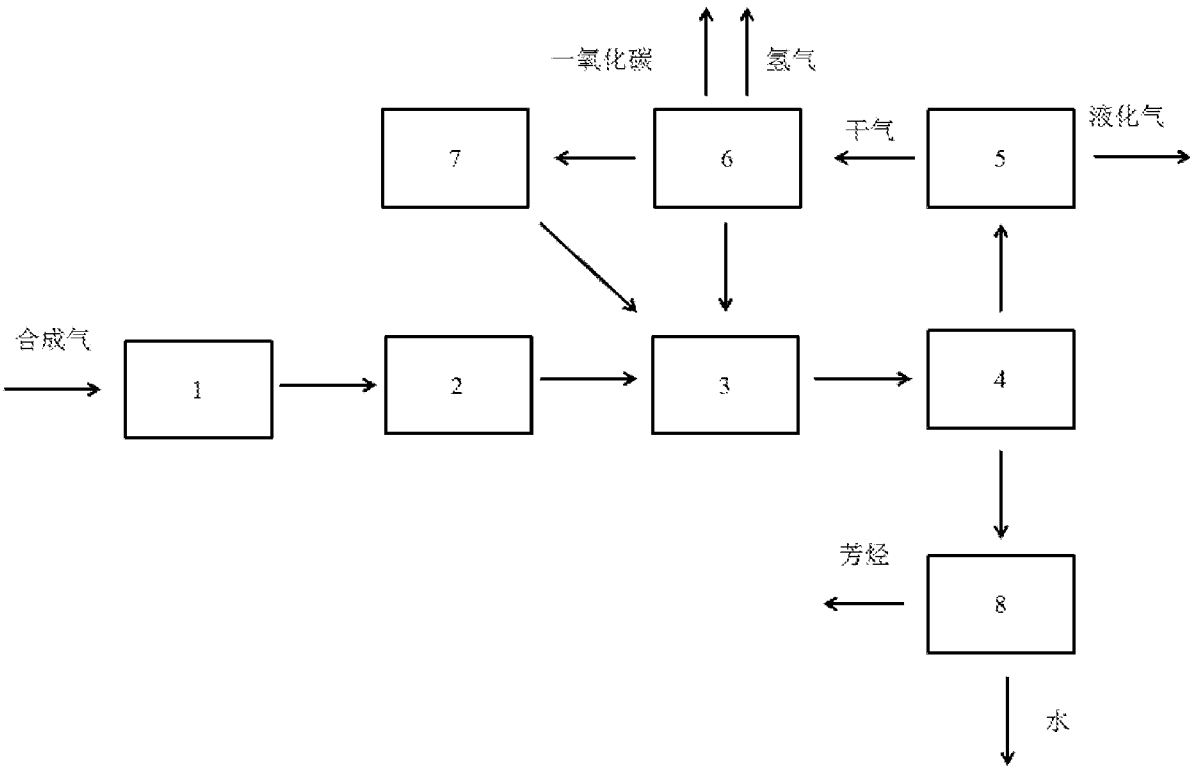


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/091068

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 1/04 (2006.01) i; C07C 15/04 (2006.01) i

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)

C07C 1, C07C 15

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)

USTXT; CPRSABS; EPTXT; CNTXT; DWPI; SIPOABS: 华电煤业集团, 清华大学, 赛伟中, 崔宇, 合成气, 芳烃, 芳香烃, 芳构化, 氢气, H₂, 一氧化碳, CO, 干气, 循环, 回收, 返回, synthesis gas, synthetic gas, syngas, aromatic hydrocarbon, aromatic hydrocarbons, aromatichydrocarbon, arene, aromatization reaction, aromatisation, aromatization, aromatize, hydrogen, hydrogenium, inflammable air, carbon monoxide, dry gas, circulating, circulation, cycle, recovering, return

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 104326859 A (HUADIAN COAL GROUP CO., LTD. et al.) 04 February 2015 (04.02.2015), description, paragraphs [0005]-[0009] and [0034]-[0043], and figures 3 and 4	1-6, 8-16
Y	CN 104326859 A (HUADIAN COAL GROUP CO., LTD. et al.) 04 February 2015 (04.02.2015), description, paragraphs [0005]-[0009] and [0034]-[0043], and figures 3 and 4	7
Y	CN 106268924 A (HUADIAN COAL GROUP CO., LTD. et al.) 04 January 2017 (04.01.2017), description, paragraphs [0006] and [0007]	7
A	CN 106588526 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION et al.) 26 April 2017 (26.04.2017), entire document	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&"document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 20 March 2018	Date of mailing of the international search report 04 April 2018
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer KONG, Deming Telephone No. (86-10) 53962928

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/CN2017/091068

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 101270297 A (INSTITUTE OF COAL CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 24 September 2008 (24.09.2008), entire document	1-16
A	US 2010144907 A1 (CHEVRON USA INC.) 10 June 2010 (10.06.2010), entire document	1-16
A	WO 2014001354 A1 (SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION et al.) 03 January 2014 (03.01.2014), entire document	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/091068

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104326859 A	04 February 2015	CN 104326859 B	20 April 2016
CN 106268924 A	04 January 2017	None	
CN 106588526 A	26 April 2017	None	
CN 101270297 A	24 September 2008	CN 101270297 B	17 April 2013
US 2010144907 A1	10 June 2010	AU 2009325047 A1	23 June 2011
		EP 2373598 A4	12 February 2014
		CN 102245541 A	16 November 2011
		BR PI0923230 A2	26 January 2016
		EP 2373598 A2	12 October 2011
		ZA 201103317 B	25 July 2012
		WO 2010068364 A2	17 June 2010
		US 7943673 B2	17 May 2011
		WO 2010068364 A3	29 July 2010
		EP 2866937 A1	06 May 2015
WO 2014001354 A1	03 January 2014	EA 201590105 A1	29 May 2015
		US 2017217851 A1	03 August 2017
		EA 029026 B1	31 January 2018
		US 9545620 B2	17 January 2017
		US 2015321972 A1	12 November 2015
		CN 104602816 A	06 May 2015

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/091068

A. 主题的分类

C07C 1/04(2006.01)i; C07C 15/04(2006.01)i

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)

C07C1, C07C15

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))

USTXT;CPRSABS;EPTXT;CNTXT;DWPI;SIPOABS: 华电煤业集团, 清华大学, 蹇伟中, 崔宇, 合成气, 芳烃, 芳香烃, 芳构化, 氢气, H₂, 一氧化碳, CO, 干气, 循环, 回收, 返回, synthesis gas, synthetic gas, syngas, aromatic hydrocarbon, aromatic hydrocarbons, aromatichydrocarbon, arene, aromatization reaction, aromatisation, aromatization, aromatize, hydrogen, hydrogenium, inflammable air, carbon monoxide, dry gas, circulating, circulation, cycle, recovering, return

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	CN 104326859 A (华电煤业集团有限公司等) 2015年 2月 4日 (2015 - 02 - 04) 说明书[0005]-[0009], [0034]-[0043]段, 图3-4	1-6, 8-16
Y	CN 104326859 A (华电煤业集团有限公司等) 2015年 2月 4日 (2015 - 02 - 04) 说明书[0005]-[0009], [0034]-[0043]段, 图3-4	7
Y	CN 106268924 A (华电煤业集团有限公司等) 2017年 1月 4日 (2017 - 01 - 04) 说明书[0006]-[0007]段	7
A	CN 106588526 A (中国石油化工股份有限公司等) 2017年 4月 26日 (2017 - 04 - 26) 全文	1-16
A	CN 101270297 A (中国科学院山西煤炭化学研究所) 2008年 9月 24日 (2008 - 09 - 24) 全文	1-16
A	US 2010144907 A1 (CHEVRON USA INC.) 2010年 6月 10日 (2010 - 06 - 10) 全文	1-16

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“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)

“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

“T” 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

“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

“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

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2018年 3月 20日

国际检索报告邮寄日期

2018年 4月 4日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

孔德明

电话号码 (86-10)53962928

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
A	WO 2014001354 A1 (SAUDI BASIC IND. CORP. ET AL) 2014年 1月 3日 (2014 - 01 - 03) 全文	1-16

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/091068

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	104326859	A	2015年 2月 4日	CN	104326859	B	2016年 4月 20日
CN	106268924	A	2017年 1月 4日	无			
CN	106588526	A	2017年 4月 26日	无			
CN	101270297	A	2008年 9月 24日	CN	101270297	B	2013年 4月 17日
US	2010144907	A1	2010年 6月 10日	AU	2009325047	A1	2011年 6月 23日
				EP	2373598	A4	2014年 2月 12日
				CN	102245541	A	2011年 11月 16日
				BR	PI0923230	A2	2016年 1月 26日
				EP	2373598	A2	2011年 10月 12日
				ZA	201103317	B	2012年 7月 25日
				WO	2010068364	A2	2010年 6月 17日
				US	7943673	B2	2011年 5月 17日
				WO	2010068364	A3	2010年 7月 29日
WO	2014001354	A1	2014年 1月 3日	EP	2866937	A1	2015年 5月 6日
				EA	201590105	A1	2015年 5月 29日
				US	2017217851	A1	2017年 8月 3日
				EA	029026	B1	2018年 1月 31日
				US	9545620	B2	2017年 1月 17日
				US	2015321972	A1	2015年 11月 12日
				CN	104602816	A	2015年 5月 6日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)