



(12) **PATENT**

(19) **NO**

(11) **331811**

(13) **B1**

NORGE

(51) Int Cl.

C10J 3/46 (2006.01)

C10G 2/00 (2006.01)

C10L 1/32 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20025140	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2001.04.06 PCT/US2001/11369
(22)	Inng.dag	2002.10.25	(85)	Videreføringsdag	2002.10.25
(24)	Løpedag	2001.04.06	(30)	Prioritet	2000.04.28, US, 200309
(41)	Alm.tilgj	2002.10.25			
(45)	Meddelt	2012.04.10			
(73)	Innehaver	Texaco Development Corp, 2613 Camino Ramon, US-CA94583-4289 SAN RAMON, USA			
(72)	Oppfinner	Lalit S Shah, 3919 Saint Michael's Court, Sugar Land, TX 77479, USA			
(74)	Fullmektig	Tandbergs Patentkontor AS, Postboks 1570 Vika, 0118 OSLO, Norge			

(54)	Benevnelse	Fremgangsmåte for behandling av avvann fra en hydrokarbonsyntesereaktor og fremgangsmåte for syntetisering av hydrokarboner			
(56)	Anførte publikasjoner	US 3986349 A, US 4481015 A			
(57)	Sammendrag				

Oppfinnelsen angår generelt håndtering av avvannet eller kondensatet fra en hydrokarbon-syntesereaktor. Mer spesielt dreier det seg om en fremgangsmåte hvor avvannet fra en hydrokarbonsyn-tesereaktor, som for eksempel en Fischer-Tropsch-reaktor, føres til en gassgenerator og deretter omsettes med damp og oksygen ved høye temperaturer og trykk for å danne syntesegass. Avannet kan også resirkuleres til et trinn for fremstilling av oppslemning, hvor faste, brennbare organiske materialer oppmales og blandes med prosessvann og med avvannet for å danne en oppslemning, hvorefter oppslemningen føres til en forgasser hvor den omsettes med damp og oksygen ved høye temperaturer og trykk for å danne syntesegass.

BAKGRUNN FOR OPPFINNELSEN

Oppfinnellesområde

Den foreliggende oppfinnelse er generelt rettet på en fremgangsmåte for behandling av avvann fra en hydrokarbonsyntesereaktor og en fremgangsmåte for syntetisering av hydrokarboner. Mer spesielt er denne fremgangsmåte rettet på resirkulering av avvannsproduktet fra en hydrokarbon-syntesereaktor tilbake til tilførselen til gassgeneratoren.

Bakgrunn for oppfinnelsen

Fremgangsmåten for og fordelene med å forgasse hydrokarbonholdig materiale til syntesegass er alminnelig kjent i industrien. Ved høytemperaturforgassingsprosesser fremstilles syntesegass vanligvis av faste, brennbare, organiske brensler som for eksempel kull, restpetroleum, trevirke, tjæresand og skiferolje samt kommunalt avfall, jordbruksavfall eller industriavfall. Forut for forgassingstrinnet blir disse faste, brennbare organiske brensler vanligvis oppmalt og blandet med vann til en oppslemming. De faste, brennbare organiske brensler omsettes så i form av en oppslemming med en reaktiv oksygenholdig gass, som for eksempel luft eller oksygen, i en forgassingsreaktor for dannelselse av syntesegassen.

I en forgassingsreaktors reaksjonssone bringes det faste, brennbare organiske brensel i kontakt med en gass inneholdende fritt oksygen, eventuelt i nærvær av en temperaturmoderator som for eksempel damp. I reaksjonssonen vil bestanddelene vanligvis komme opp i temperaturer i området fra 930 °C til 1650 °C, mer typisk i området fra 1100 °C til 1540 °C. Trykket vil vanligvis være i området fra 100 kPa til 25000 kPa, mer typisk i området fra 1500 kPa til 15000 kPa.

I en typisk forgassingsprosess vil syntesegassen hovedsakelig omfatte hydrogen, karbonmonoksid og mindre mengder forurensninger som for eksempel vann, karbondioksid, hydrogensulfid, karbonylsulfid, ammoniakk og nitrogen. Syntesegassen blir vanligvis behandlet for å fjerne eller i vesentlig grad redusere mengden av forurensninger før den benyttes i en nedstrømsprosess.

Kanskje den mest kjente av disse prosesser er Fischer-Tropsch-prosessen, hvor det foretas katalytisk hydrogenering av karbonmonoksid for fremstilling av et bredt utvalg av produkter som i størrelse og funksjonalitet varierer fra metan til forbindelser med høyere molekylvekt. Hovedproduktstrømmen fra en Fischer-Tropsch-reaksjon eller annen hydrokarbonsynteseprosess vil vanligvis inneholde hydrokarbon, alkoholer, andre oksygenerte hydrokarboner og et avvannsprodukt eller kondensat. Dette kondensat vil i typiske tilfeller omfatte vann og hydrokarboner, alkoholer, andre oksygenater, alt etter hva deres oppløselighetsgrenser tillater, idet vann vil være den dominerende bestanddel. Det ønskede hydrokarbonprodukt kan vanligvis skilles fra den gjenværende væskefase, respektive det gjenværende kondensat, ved metoder som

er kjent i faget. Separasjonen blir dog vanligvis ikke helt fullstendig, og ofte vil det i kondensatet være til stede noen av de lavmolekylære hydrokarboner og oksygenater i væskefasen. Dette forurensede kondensat har liten eller ingen kommersiell verdi. Oksygenatene er kjent for å forårsake korrosjon, mens hydrokarbonene kan forårsake skumming. Derfor føres kondensatet normalt til en kostnadskreven vannbehandlingsenhet, hvor det gjennomgår typiske vannbehandlingstrinn, som for eksempel avstripping av alkohol, anaerob digerering og biologisk oksidasjon, for å skille forurensningene fra det rene vannet. Denne vannbehandlingsprosess medfører høye kapital- og driftskostnader, men i lys av de eksisterende miljøvernreguleringer er behandlingen nødvendig og kan således ikke sløyfes.

SAMMENFATNING AV OPPFINNELSEN

Den foreliggende oppfinnelse er generelt rettet på behandling av avvann eller kondensat fra en hydrokarbonsyntesereaktor. Mer spesielt blir i henhold til oppfinnelsen avvannet ført til en gassgenerator og deretter omsatt med organisk brensel, damp og oksygen ved høyere temperaturer og trykk for omdannelse av avvannet til syntesegass.

Med den foreliggende oppfinnelse tilveiebringes således en fremgangsmåte for behandling av avvann fra en hydrokarbonsyntesereaktor, kjennetegnet ved at (a) avvann fra hydrokarbonsyntesereaktoren blandes, oppstrøms i forhold til en gassgenerator, med et fast, brennbart organisk brensel og med prosessvann for å danne en oppslemming, (b) oppslemmingen forgasses i gassgeneratoren for å danne syntesegass, og (c) en andel av avvannet føres direkte til gassgeneratoren.

Med oppfinnelsen tilveiebringes også en fremgangsmåte for syntetisering av hydrokarboner, kjennetegnet ved at (a) et fast, brennbart organisk brensel blandes, oppstrøms i forhold til en gassgenerator, med et avvann fra en hydrokarbonsyntesereaktor og med prosessvann for å danne en oppslemming, (b) det dannes en syntesegass ved forgassing av oppslemmingen i gassgeneratoren, (c) syntesegassen bringes i kontakt med en hydrokarbonsyntesekatalysator for å danne reaksjonsprodukter og avvann, (d) avvannet skilles fra reaksjonsproduktene, (e) avvannet resirkuleres for å blandes med det brennbare, organiske brensel for å danne oppslemmingen, og (f) en andel av avvannet føres direkte til gassgeneratoren.

I henhold til et aspekt ved oppfinnelsen behandles avvannet fra en hydrokarbonsyntesereaktor som befinner seg på nedstrømssiden av en gassgenerator. Gassgeneratoren befinner seg på nedstrømssiden av et trinn for tilberedelse av en oppslemming av fast, brennbart organisk brensel. Avvannet tilbakeføres til trinnet for tilberedelse av oppslemmingen, hvor de faste, brennbare organiske materialer oppmales og blandes med prosessvann og avvannet for å danne en oppslemming. Slurrien blir så tilført til gassgeneratoren, hvor den omsettes med damp og oksygen

ved høye temperaturer og trykk for overføring av avvannet, sammen med det faste, brennbare organiske brensel, til syntesegass. Oksygenatene i avvannet tilveiebringer ytterligere oksygen til gassgeneratoren, og hydrokarboner i avvannet øker mengden av organisk brensel som brennes i gassgeneratoren for å danne syngass (et annet uttrykk
 5 for syntesegass). Dette reduserer de totale kostnader, samtidig som det i betydelig grad reduserer omfanget av potensielle miljømessige forpliktelser.

Med den foreliggende oppfinnelse elimineres så å si behovet for etterfylling av friskt vann og prosessvann til trinnet for tilberedelse av oppslemmingen, samt en enhet for uttømming/behandling av avvann, når tilberedelsen av slurry, gassgenereringen og
 10 hydrokarbonsynteseprosessen kombineres som angitt i den etterfølgende del av beskrivelsen. Disse og andre trekk ved den foreliggende oppfinnelse beskrives mer inngående i den etterfølgende beskrivelse av illustrerende utførelsesformer av oppfinnelsen.

KORT BESKRIVELSE AV TEGNINGENE

15 I beskrivelsen henvises til den vedføyde tegning, hvor Fig. 1 viser en utførelsesform av oppfinnelsen i skjematisk form. Spesielt viser den resirkulering av Fischer-Tropsch-vannet til enheten for tilberedelse av kullopslemming for å danne oppslemmingen.

BESKRIVELSE AV ILLUSTRERENDE UTFØRELSESFORMER

20 De følgende anvendte betegnelser og uttrykk i beskrivelsen skal anses å ha følgende mening:

Med "fast, brennbart organisk brensel" menes ethvert fast, brennbart organisk materiale, som for eksempel kull, restpetroleum, trevirke, tjæresand, skiferolje, kom-
 25 munalt avfall, jordbruksavfall eller industriavfall. Denne definisjon skal innbefatte ethvert fast, brennbart organisk brensel som kan anvendes i en gassgenereringsprosess for dannelsen av syntesegass.

Med "prosessvann" menes ethvert vann som benyttes for fremstilling av oppslemmingen, annet enn avvannet fra en hydrokarbonsyntesereaktor. Betegnelsen
 30 "prosessvann" skal innbefatte alle sammensatte materialer hvor vann utgjør den overveiende bestanddel.

Med "oppslemming" menes en kombinasjon av fast, brennbart organisk brensel og vann, hvor vannet utgjøres av prosessvann eller avvann fra en hydrokarbonsyntesereaktor, se US 4 887 383, US 4 722 740, US 4 477 259 og US 8 242 098
 35 hvor det beskrives mange fremgangsmåter som i faget er kjent for fremstilling av oppslemminger.

Med uttrykket "gassgenerering" menes fremgangsmåte hvor forskjellige karbonholdige brensler kan overføres til syntesegass gjennom partiell oksidasjon ved forhøyet reaksjonstemperatur og trykk. I den typiske gassgenereringsprosess bringes

det karbonholdige brensel i kontakt med en gass inneholdende fritt oksygen, som for eksempel luft eller oksygen, eventuelt i nærvær av en temperaturmoderator som for eksempel damp. I reaksjonssonen vil bestanddelene vanligvis nå opp til temperaturer i området fra ca. 930 °C til ca. 1650 °C, mer typisk i område fra 1100 °C til 1540 °C.

5 Trykket vil i typiske tilfeller være i området fra 100 kPa til 25000 kPa, mer typisk i området fra 1500 kPa til 15000 kPa, se US 3 945 942, hvor det beskrives et brenneranlegg for partiell oksidasjon, og US 5 656 044, hvor det beskrives en fremgangsmåte og en apparatur for forgassing av organiske materialer. Se også US 5 435 940, US 4 851 013, og US 4 159 238, hvor det beskrives noen få av de mange gassgenereringsprosesser som er kjent i faget.

Med "syntesegass" menes en gassblanding bestående hovedsakelig av hydrogen og karbonmonoksid, sammen med mindre mengder forurensninger som for eksempel vann, karbondioksid, hydrogensulfid, karbonylsulfid, ammoniakk og nitrogen. Innenfor rammen av denne definisjon faller enhver syntesegass som er blitt
15 behandlet for å fjerne eller redusere mengden av hvilket som helst av forurensningene, såfremt hovedbestanddelene er hydrogen og karbonmonoksid.

Med "hydrokarbonsyntesekatalysator" menes en katalysator som overfører syntesegass til hydrokarbonprodukter, som for eksempel en Fischer-Tropsch-katalysator. Vanlige katalysatorer er kobolt og jern på en aluminiumoksid-bærer.
20 Andre metaller av gruppe VIII, som for eksempel ruthenium og osmium, er også aktive. Andre enkeltmetaller som er blitt testet som katalysatorer, innbefatter rhenium, molybden og krom. Aktiviteten av disse katalysatorer forsterkes vanligvis gjennom tilsetning av forskjellige metaller, blant dem kobber, cerium, rhenium, mangan, platina, iridium, rhodium, molybden, wolfram, ruthenium og zirkonium. Også mange
25 andre metaller kan benyttes, og det faller innenfor rammen av oppfinnelsen å inkludere alle katalysatorer som overfører syntesegass til hydrokarbonprodukter, se US 5 780 391, US 5 162 284, US 5 102 581, US 4 801 573 og US 4 686 238 hva angår eksempler på noen av de forskjellige typer katalysator som kan anvendes for fremstilling av hydrokarboner fra syntesegass.

30 Med "avvann" eller "avvann fra en hydrokarbonsyntesereaktor" menes kondensatet, eller andelen vann, i en produktstrøm fra en hydrokarbonsyntesereaktor. Dette avvann vil i typiske tilfeller omfatte vann som den overveiende bestanddel, samt andre vannoppløselige forbindelser som produseres i hydrokarbonsyntesereaktoren, for eksempel hydrokarboner, alkoholer, karboksylsyrer og andre oksygenater, bestemt av
35 deres individuelle oppløselighetsgrenser. Med "reaksjonsprodukter" menes ethvert produkt fra en hydrokarbonsyntesereaktor, bortsett fra avvannet. Typiske produkter av Fischer-Tropsch-reaksjonen innbefatter hydrokarboner fra C₁ til C₂₀₀ eller høyere, med hovedmassen av de produserte hydrokarboner i området fra C₁ til C₅₀. I typiske tilfeller er fra 40 % til 80 % av de fremstilte hydrokarboner rettkjedede olefiner og parafiner.

Ved Fischer-Tropsch-reaksjonen produseres også forskjellige mengder karbondioksid og oksygenerte bestanddeler, deriblant syrer som for eksempel eddiksyre, maursyre og propionsyre; alkoholer som for eksempel metylalkohol, etylalkohol, propylalkohol og høyere alkoholer; aldehyder, ketoner og estere. I typiske tilfeller omfatter disse
5 oksygenerte bestanddeler fra 1 til 20 vekt % av Fischer-Tropsch-reaksjonsproduktet, og som følge av deres vannoppløselige karakter kan de finnes i avvannet.

I én utførelsesform av den foreliggende oppfinnelse føres avvannet fra en hydrokarbonsyntesereaktor til en forgassingsreaktor for overføring til syntesegass. Ved at dette gjøres oppnås mange prosessrelaterte og økonomiske fordeler. For det første,
10 og kanskje viktigst, kan avvannet gå til avløp uten uheldige miljømessige virkninger. Med den foreliggende oppfinnelse tilveiebringes en løsning på avvannsproblemet ved at det tilveiebringes en hydrokarbonsynteseprosess med total intern resirkulering av vannet. De store kapital- og driftskostnader som er forbundet tradisjonelle vann-behandlingsenheter kan reduseres drastisk eller sågar elimineres. I tillegg kan
15 oksygenatene i avvannet også redusere gassgeneratorens oksygenbehov, hvorved også driftskostnadene for gassgeneratoren reduseres.

I en andre utførelsesform av oppfinnelsen foretas resirkulering av avvannet fra en hydrokarbonsyntesereaktor tilbake til trinnet for tilberedelse av oppslemming, hvor det faste, brennbare organiske brensel, som for eksempel kull, restpetroleum, trevirke,
20 tjæresand, skiferolje, kommunalt avfall, jordbruksavfall eller industriavfall, oppmales og blandes med vann for å danne en oppslemming. Oppslemmingen tilføres så til gassgeneratoren, hvor den omsettes med damp og oksygen ved høye temperaturer og trykk. I tillegg til besparelsene med hensyn til miljøvern, vannbehandlingskapital og driftskostnader, foruten de ovenfor omtalte besparelser i driftskostnadene for gassgeneratoren, kan denne utførelsesform også redusere behovet for prosessvann i trinnet for
25 tilberedelse av oppslemming. Således kan også de kostnader som er forbundet med tilberedelsen av det faste, karbonholdige materiale for gassgenerering reduseres.

Den andre utførelsesform av oppfinnelsen er illustrert på Fig. 1. Tallene i denne beskrivelse refererer seg til tallene på Fig. 1. I den følgende utførelsesform
30 dreier det seg om kull som fast, organisk brensel, men generelt er oppfinnelsen anvendelig også med andre faste, organiske brenslere som for eksempel restpetroleum, trevirke, tjæresand, skiferolje, kommunalt avfall, avfall fra jordbruket og idustriavfall samt andre faste, organiske brenslere som er kjent i faget.

Fast kull tilføres til en innretning 6 for tilberedelse av oppslemming via rørledning 2. Innretningen 6 for tilberedelse av kulloppslemming kan være basert på en
35 hvilken som helst kjent fremgangsmåte i faget for oppmaling av kull og dispergering av de resulterende finkelte kullpartikler i et vandig medium for dannelselse av en vandig kulloppslemming 8. I den her beskrevne utførelsesform utgjøres det vandige medium av vann i form av prosessvann tilført via rørledning 4 og/eller Fischer-Tropsch-avfall

tilført via rørledning 26. Den vandige kulloppslemming 8 tilføres så til gassgeneratoren 14.

I gassgeneratoren 14 omsettes kulloppslemming 8 med oksygen 10 og damp 12 ved høy temperatur og høyt trykk slik at tilførselen oksideres partielt til syntesegass 18. Sur gass 16, omfattende karbondioksid (CO_2) og hydrogensulfid (H_2S), fjernes fra syntesegassen 18 ved hjelp av gassrense- og bearbeidingssystemer som er kjent i faget. Dette gjøres fordi virkningsgraden av den påfølgende Fischer-Tropsch-reaktor 20 kan forbedres dersom den urene syntesegass renses ved fjerning av forurensninger som for eksempel karbondioksid og hydrogensulfid, og en relativt ren blanding av hydrogen og karbonmonoksid tilføres til reaktoren.

Syntesegass 18 føres så til Fischer-Tropsch-reaktoren 20 hvor den overføres til avløpsgass 22, Fischer-Tropsch-væsker 24 og Fischer-Tropsch-avvann 26. Fischer-Tropsch-væskene 24 og Fischer-Tropsch-avvannet 26 inneholder vanligvis C_5 -hydrokarboner, vann, oksygenerte forbindelser og små mengder oppløst avgass. Fischer-Tropsch-væskene 24 og Fischer-Tropsch-avvannet 26 skilles så fra hverandre ved hjelp av hvilken som helst kjent metode i faget, for eksempel ved kjøling og væskefaseseparasjon for adskillelse av hydrokarboner fra vannet. Fischer-Tropsch-avvannet 26 omfatter i typiske tilfeller vann og hydrokarboner, alkoholer og andre oksygenater i den grad deres oppløselighetsgrenser tillater det, idet vannet utgjør den dominerende bestanddel. Avløpsgassen 22 og Fischer-Tropsch-væskene 24 inneholder til sammen "reaksjonsproduktene", slik de er definert ovenfor, og de anvendes, lagres eller bearbeides videre etter metoder utenfor rammen av den foreliggende oppfinnelse.

Fischer-Tropsch-avvannet tilbakeføres så til innretningen 6 for tilberedelse av kulloppslemming som blandes med fast kull 2 og prosessvann 4 for dannelselse av oppslemming 8. Et ytterligere alternativ til tilbakeføring av Fischer-Tropsch-vaskevannet til trinnet for tilberedelse av suspensjon består i å tilbakeføre alt eller en del av avvannet direkte til gassgeneratoren, som vist ved strøm 27. Tilbakeføring av avvannet direkte til gassgeneratoren kan kreve en kostbar høytrykkspumpe og større modifikasjoner av gassgeneratorens innsprøytningsdyse for tilpasning til den ytterligere væskestrøm. Etter å ha vurdert hvert enkelt tilfelle vil en fagmann på området erkjenne at den foretrukne utførelsesform av den foreliggende oppfinnelse innebærer resirkulering av avvannet til trinnet for tilberedelse av oppslemming.

I lys av det ovenstående vil en gjennomsnittsfagmann på området forstå at man i en illustrerende utførelsesform av den foreliggende oppfinnelse vil forgasse avvannet fra en hydrokarbonsyntesereaktor. Dette kan innebære resirkulering av avvannet til en gassgenerator anordnet på oppstrømssiden av hydrokarbonsyntesereaktoren, eller det kan innebære at avvannet føres til en gassgenerator som ikke er forbundet med hydrokarbonsyntesereaktoren.

I henhold til en annen utførelsesform av den foreliggende oppfinnelse anvendes avvannet for fremstilling av en oppslemmingstilførsel for en forgassingsreaktor. Dette vil innebære blanding av avvannet med fast, brennbart organisk brensel og prosessvann, om nødvendig, for å danne oppslemmingen og deretter behandle oppslemmingen i en forgassingsreaktor.

I en annen utførelsesform av den foreliggende oppfinnelse er denne en forbedret fremgangsmåte for hydrokarbonsyntese. Ved denne fremgangsmåte foretas blanding av fast, brennbart organisk brensel med avvann og om nødvendig prosessvann for dannelselse av en oppslemming. Oppslemmingen overføres så til syntesegass ved at oppslemmingen omsettes med damp og oksygen ved en forhøyet temperatur i en forgassingsreaktor. Syntesegassen bringes så i kontakt med en hydrokarbonsyntesekatalysator for å danne reaksjonsprodukter og avvann. Avvannet fraskilles fra reaksjonsproduktene og resirkuleres for å blandes med det faste, brennbare organiske brensel og prosessvannet for å danne oppslemmingen.

Andre illustrerende utførelsesformer av den foreliggende oppfinnelse er en sammensatt tilførsel for en forgassingsreaktor og fremgangsmåten for blanding av bestanddelene for å oppnå den sammensatte tilførsel. Den sammensatte tilførsel omfatter fast, brennbart organisk brensel og avvann. Den sammensatte tilførsel kan også, om nødvendig, innbefatte prosessvann.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for behandling av avvann fra en hydrokarbonsyntesereaktor,
5 k a r a k t e r i s e r t v e d a t:

(a) avvann fra hydrokarbonsyntesereaktoren blandes, oppstrøms i forhold til
en gassgenerator, med et fast, brennbart organisk brensel og med prosessvann for å
danne en oppslemming,

(b) oppslemmingen forgasses i gassgeneratoren for å danne syntesegass, og

10 (c) en andel av avvannet føres direkte til gassgeneratoren.

2. Fremgangsmåte for syntetisering av hydrokarboner,
k a r a k t e r i s e r t v e d a t:

(a) et fast, brennbart organisk brensel blandes, oppstrøms i forhold til en
15 gassgenerator, med et avvann fra en hydrokarbonsyntesereaktor og med prosessvann
for å danne en oppslemming,

(b) det dannes en syntesegass ved forgassing av oppslemmingen i gassgenera-
toren,

(c) syntesegassen bringes i kontakt med en hydrokarbonsyntesekatalysator for
20 å danne reaksjonsprodukter og avvann,

(d) avvannet skilles fra reaksjonsproduktene,

(e) avvannet resirkuleres for å blandes med det brennbare, organiske brensel
for å danne oppslemmingen, og

(f) en andel av avvannet føres direkte til gassgeneratoren.

25

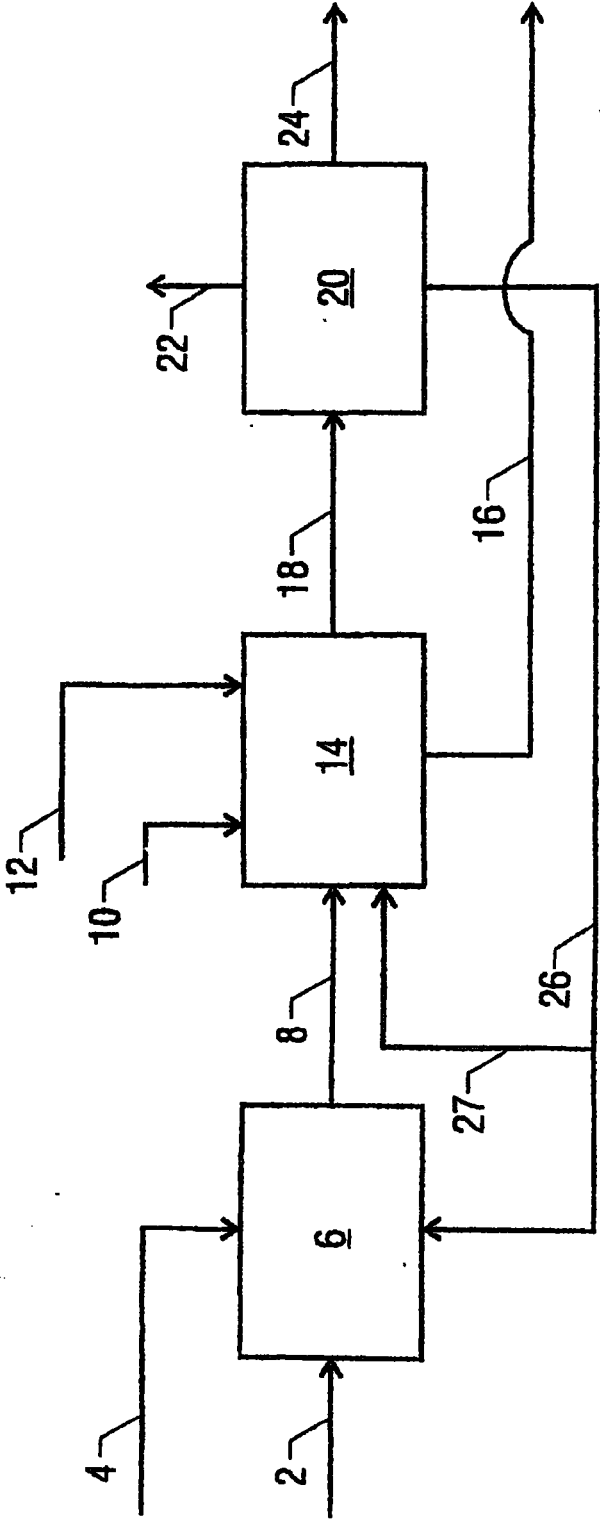


FIG 1