



(12) **PATENT**

(19) **NO**

(11) **330065**

(13) **B1**

**NORGE**

(51) Int Cl.

*C07C 1/06 (2006.01)*

*B01J 8/22 (2006.01)*

*B01J 19/26 (2006.01)*

*C07C 1/04 (2006.01)*

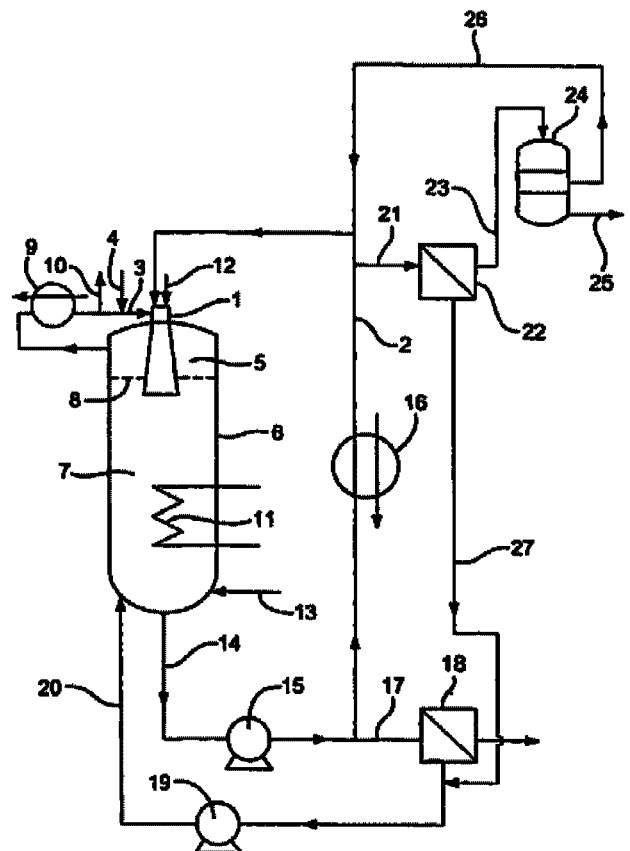
*C10G 2/00 (2006.01)*

## Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20022472	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2000.11.22 PCT/GB2000/04444
(22)	Inng.dag	2002.05.24	(85)	Videreføringsdag	2002.05.24
(24)	Løpedag	2000.11.22	(30)	Prioritet	1999.11.26, GB, 9928132
(41)	Alm.tilgj	2002.06.26			
(45)	Meddelt	2011.02.14			
(73)	Innehaver	BP Exploration Operating Company Ltd, 1 Finsbury Circus, Britannic House, GB-EC2M7BA LONDON , Storbritannia			
(72)	Oppfinner	Barry Nay, "Little Wissett", 2 Ridgeway Gardens, Woking, Surrey GU21 4RB, England, GB-, Storbritannia David Newton, 28 Crondall Lane, GB-GU97BQ FARNHAM, SURREY , Storbritannia Graham Walter Ketley, 963 Creekside Circle, Naperville, IL 60563, US-, USA			
(74)	Fullmektig	Zacco Norway AS, Postboks 2003 Vika, 0125 OSLO, Norge			
(54)	Benevnelse	<b>Fremgangsmåte for omdannelse av syntesegass til høyere hydrokarboner</b>			
(56)	Anførte publikasjoner	GB 728543 A			
(57)	Sammendrag				

Fremgangsmåte for omdannelse av syntesegass til høyere hydrokarbonprodukter i et system innbefattende en høyskjær-blandesone og en etter-blandesone, hvor fremgangsmåten innbefatter:

- føring av en suspensjon av katalysator i et flytende medium gjennom høyskjær-blandesonen hvor suspensjonen blandes med syntesegass;
- føring av en blanding av syntesegass og suspensjon ut fra høyskjær-blandesonen inn i etter-blandesonen;
- omdannelse av i det minste en del av syntesegassen til høyere hydrokarboner i etter-blandesonen til dannelsen av en produktsuspensjon innbefattende katalysator suspendert i det flytende mediet og de høyere hydrokarbonene;
- separering av en gassformig strøm innbefattende uomdannet syntesegass fra produktsuspensjonen;
- resirkulering av den separerte gassformige strømmen til høyskjær-blandesonen; og
- resirkulering av i det minste en del av produktsuspensjonen til høyskjær-blandesonen.



Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte og apparat for omdannelse av karbonmonoksid og hydrogen (syntesegass) til flytende hydrokarbonprodukter i nærvær av en Fischer-Tropsch-katalysator.

I Fischer-Tropsch-reaksjonen blir en gassformig blanding av karbonmonoksid og hydrogen omsatt i nærvær av en heterogen katalysator til oppnåelse av en hydrokarbonblanding som har en relativt bred molekylvektfordeling. Dette produktet er hovedsakelig rettkjedete, mettede hydrokarboner som typisk har en kjedelengde på mer enn 5 karbonatomer. Reaksjonen er sterkt eksoterm og derfor er varmefjerning én av hovedbegrensningene for alle for Fischer-Tropsch-prosesser. Dette har dirigert kommersielle prosesser bort fra drift med fiksert skikt til slamsystemer. Slike slamsystemer benytter en suspensjon av katalysatorpartikler i et flytende medium hvilket gir anledning til at både den totale temperaturreguleringen og den lokale temperaturreguleringen (i nærheten av individuelle katalysatorpartikler) kan betydelig forbedres sammenlignet med fiksetsikt-drift.

Det er kjent Fischer-Tropsch-prosesser som benytter slamboblekolonner hvor katalysatoren hovedsakelig fordeles og suspenderes i slammet ved hjelp av den energi som overføres fra syntesegassen som stiger fra gassfordelingsanordningen ved slamboblekolonnens bunn, som beskrevet i for eksempel US 5,252,613.

Fischer-Tropsch-prosessen kan også drives ved føring av en strøm av det flytende mediet gjennom et katalysatorskikt for å understøtte og dispergere katalysatoren, som beskrevet i US 5,776,988. I denne metoden blir katalysatoren jevnere dispergert gjennom hele det flytende mediet hvilket gjør at det kan oppnås forbedringer i prosessens opererbarhet og produktivitet.

GB 728,543 beskriver en fremgangsmåte for å fremstille hydrokarboner fra karbonmonoksid og hydrogen i nærværet av syntesekatalysator som er fordelt i en hydrokarbonolje (kontaktolje). Syntesegassen introduseres ved bunnen av en kolonne av nevnte olje som beveges i samme retning som gassen, der oljen som sirkuleres etter separasjon fra hydrokarboner og restgass, og syntesegassen introduseres i reaksjonskammeret (et tårn) under kjøleanordninger arrangert deri.

Det er imidlertid stadig behov for ytterligere forbedringer i driftsmåten når det gjelder en Fischer-Tropsch-prosess.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for omdannelse av syntesegass til flytende hydrokarbonprodukter ved anbringelse av syntesegassen ved en temperatur på 180-280°C og et trykk på 5-50 bar i kontakt med en suspensjon innbefattende katalysator suspendert i et flytende medium, i et system innbefattende en tankreaktor som ved dens topp er utstyrt med i det minste én injektorblandedyse, særpreget ved at fremgangsmåten innbefatter:

- a) føring av suspensjonen innbefattende katalysator suspendert i det flytende mediet gjennom injektorblandedysen hvor syntesegass blandes med suspensjonen;
- b) føring av en blanding innbefattende syntesegass og suspensjon ut fra injektorblandedysen i en nedoverretning inn i tankreaktoren;
- c) omdannelse av i det minste en del av syntesegassen til flytende hydrokarbonprodukter i tankreaktoren for dannelse av en produktsuspensjon innbefattende katalysator suspendert i det flytende mediet og de flytende hydrokarbonproduktene;
- d) separering av en gassformig strøm innbefattende uomdannet syntesegass fra produktsuspensjonen;
- e) resirkulering av den separerte gassformige strømmen til injektorblandedysen; og
- f) resirkulering av i det minste en del av produktsuspensjonen til injektorblandedysen.

Oppfinnelsen vedrører også et apparat, særpreget ved at det innbefatter et flertall injektorblandedyser, en tankreaktor, en gassresirkuleringsledning som har en første ende og en annen ende og en slurry-resirkuleringsledning som har en første ende og en annen ende, hvor:

- a) flertallet av injektorblandedyser er anordnet ved tankreaktorens topp,
- b) hver injektorblendedyse har et første innløp for en suspensjon av en katalysator i et flytende medium, i det minste ett annet innløp for syntesegass og et utløp som er posisjonert inne i tankreaktoren for føring av en blanding av syntesegass og suspensjonen ut fra injektorblendedysene i en nedoverretning inn i tankreaktoren,
- c) tankreaktoren har et første utløp for tømning av en produktsuspensjon ved dens bunn og et annet utløp for en gassformig resirkuleringsstrøm ved dens topp;

- d) slurry-resirkuleringsledningens første ende er i kommunikasjon med tankreaktorens første utløp og slurry-resirkuleringsløyvens andre ende er i kommunikasjon med injektorblandedysenes første innløp; og
- e) gassresirkuleringsledningens første ende er i kommunikasjon med tankreaktorens andre utløp og gassresirkuleringsledningens andre ende er i kommunikasjon med det andre innløpet(ene) til injektorblandedysene.

En fordel ved foreliggende fremgangsmåte i forhold til konvensjonelle Fischer-Tropsch-prosesser er at forøket masseoverføring i høyskjær-blandesonen og etter-blandesonen forbedrer kontakten mellom syntesegassen (de gassformige reaktantene), det flytende mediet og den faste katalysatoren og således fremmer den katalytiske omdannelsen av syntesegassen (de gassformige reaktantene) til flytende hydrokarbonprodukter. For å unngå tvil, blir omdannelsen av syntesegassen (de gassformige reaktantene) til flytende hydrokarbonprodukter initiert i høyskjær-blandesonen selv om størstedelen av omdannelsen generelt foregår i etter-blandesonen.

Syntesegassen (de gassformige reaktantene) innbefatter en blanding av karbonmonoksid og hydrogen (syntesegass). Forholdet for hydrogen til karbonmonoksid i syntesegassen er fortrinnsvis 2:2 beregnet på volum.

Syntesegassen kan fremstilles ved anvendelse av hvilken som helst av fremgangsmåtene som er kjent innen teknikken inkludert partiell oksidasjon av hydrokarboner, dampreforming, og autotermisk reformering. En omtale av disse syntesegassproduksjonsteknologiene er gitt i "Hydrocarbon Processing" V78, N.4, 87-90, 92-93 (april 1999) og "Petrole et Techniques", N. 415, 86-93 (juli-august 1998). Det er også aktuelt at syntesegassen kan oppnås ved katalytisk partiell oksidasjon av hydrokarboner i en mikrostrukturert reaktor som eksemplifisert i "IMRET 3: Proceeding of the Third International Conference on Microreaction Technology", editor " Ehrfeld, Springer Verlag, 1999, sider 187-196. Syntesegassen kan alternativt oppnås ved katalytisk korttid-partialoksidasjon av hydrokarbonholdige råmaterialer som beskrevet i EP 0303438. Syntesegassen oppnås fortrinnsvis via en "Compact Reformer" prosess som beskrevet i "Hydrocarbon Engineering", 2000, 5, (5), 67-69; "Hydrocarbon Processing", 79/9, 34 (september 2000); "Today's Refinery", 15/8, 9 (august 2000); WO 99/02254; og WO 200023689.

De flytende hydrokarbonproduktene innbefatter fortrinnsvis en blanding av hydrokarboner som har en kjedelengde på over 5 karbonatomer. De flytende hydrokarbon-

produktene innbefatter hensiktsmessig en blanding av hydrokarboner som har kjedelengder fra 5 til 90 karbonatomer. En større mengde, for eksempel over 60 vektprosent, av hydrokarbonene, har fortrinnsvis kjedelengder fra 5 til 30 karbonatomer.

Det flytende mediet innbefatter hensiktsmessig ett eller flere av de flytende hydrokarbonproduktene hvilket har den fordel at det ikke er noe behov for å separere de flytende hydrokarbonproduktene fra det flytende mediet.

Høyskjær-blandesonen kan være del av systemet inne i eller delvis utenfor etter-blandesonen, for eksempel kan høyskjær-blandesonen rage gjennom veggene i etter-blandesonen slik at høyskjær-blandesonen tømmer sitt innhold inn i etter-blandesonen. Systemet kan innbefatte et flertall høyskjær-blandesoner, fortrinnsvis opp til 250 høyskjær-blandesoner, mer foretrukket mindre enn 100, mest foretrukket mindre enn 50, for eksempel 10-50 høyskjær-blandesoner. Flertallet av høyskjær-blandesonene leder fortrinnsvis inn i en enkelt etter-blandesone hvilket er en fordel ved at det oppnås betydelig reduisering av størrelsen på et kommersielt Fischer-Tropsch-anlegg. Flertallet av høyskjær-blandesoner kan fortrinnsvis være anbragt i jevn avstand fra hverandre inne i eller delvis utenfor etter-blandesonen, for eksempel kan høyskjær-blandesonene være anbragt i jevn avstand fra hverandre ved eller nær etter-blandesonens topp. Høyskjær-blandesonene fremmer blandingen av syntesegassen (de gassformige reaktantene) og suspensjon i en nedoverretning inn i etter-blandesonen.

Høyskjær-blandesonen(e) kan innbefatte en hvilken som helst anordning som er egnet for intensiv blanding eller dispergering av en gassformig strøm i en suspensjon av faste stoffer i et flytende medium, for eksempel en rotor-stator-anordning eller en injektor-blandedyse.

Injektor-blandedysen(e) kan fordelaktig utformes som venturirør (krf. "Chemical Engineers' Handbook" av J.H. Perry, 3. utgave (1953), side 1285, fig. 61), fortrinnsvis en injektorblander (krf. "Chemical Engineers' Handbook" av J.H. Perry, 3. utgave (1953), side 1203, fig. 2 og "Chemical Engineers' Handbook" av R.H. Perry og C.H. Chilton 5. utgave (1973) sider 6-15, fig. 6-31) og mest foretrukket som en væskestrålejektor (krf. "Unit Operations" av G.G. Brown et al., 4. utgave (1953), side 194, fig. 210). Injektor-blandedysen(e) kan alternativt være "trykk-gass"- eller "gassassisterte" dyser hvor gassekspansjon benyttes for å drive dysen (krf. "Atomisation and Sprays" av Arthur H. Lefebvre, Hemisphere Publishing Corporation, 1989). Når injektor-blandedysen(e) er en "trykk-gass"- eller "gassassistert" dyse blir suspensjonen av

katalysator matet til dysen ved et tilstrekkelig høyt trykk for å sørge for at suspensjonen passerer gjennom dysen mens den gassformige reaktantstrømmen mates til dysen ved tilstrekkelig høyt trykk til å oppnå høyskjær-blanding inne i dysen.

Den gassformige reaktantstrømmen mates hensiktsmessig til høyskjær-blandesonen ved et trykk på minst 20 bar, fortrinnsvis minst 30 bar. Suspensjonens trykkfall over høyskjær-blandesonen er typisk i området fra 1 til 6 bar, fortrinnsvis 2 til 5 bar, mer foretrukket 3 til 4 bar. En fordel ved foreliggende fremgangsmåte er at når den gassformige reaktantstrømmen innbefatter syntesegass oppnådd via en "Compact Reformer"-prosess, så er syntesegassen generelt ved et trykk på over 20 bar. Det er følgelig intet behov for å senke syntesegassens trykk før mating av syntesegassen til fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, idet det derved tilveiebringes energieffektiv integrert reformering/Fischer Tropsch-prosess. Spesielt er trykket til syntesegassen som oppnås via en "Compact Reformer"-prosess generelt tilstrekkelig høyt til å oppnå høyskjær-blanding inne i en "trykk-gass"- eller "gassassistert" dyse.

Skjærkreftene som utøves på suspensjonen i høyskjær-blandesonen(e) er hensiktsmessig tilstrekkelig høye slik at den gassformige reaktantstrømmen brytes ned til gassbobler som har diametre i området fra 30  $\mu$  til 10 mm, fortrinnsvis fra 30  $\mu$  til 3000  $\mu$ , mer foretrukket fra 30  $\mu$  til 300  $\mu$ .

Produktsuspensjonen som resirkuleres til høyskjær-blandesonen (i det følgende referert til som "suspensjon-resirkuleringsstrømmen") avkjøles fortrinnsvis utenfor høyskjær-blandesonen og etter-blandesonen, for å hjelpe fjerningen av eksoterm reaksjonsvarme fra systemet, for eksempel ved føring av suspensjon-resirkuleringsstrømmen gjennom en varmeveksler. Suspensjon-resirkuleringsstrømmen blir fortrinnsvis avkjølt til en temperatur på ikke mer enn 12 °C under suspensjonens temperatur i etter-blandesonen.

Ytterligere avkjøling blir fortrinnsvis tilveiebragt inne i etter-blandesonen ved hjelp av en varmeveksler, for eksempel varmeoverføringsrør, anordnet inne i suspensjonen i etter-blandesonen.

Den gassformige strømmen som innbefatter uomdannete gassformige reaktanter kan separeres fra produktsuspensjonen enten inne i etter-blandesonen eller i en utvendig gass-væske-separeringssone. Den separerte gassformige strømmen kan innbefatte fordampete lavtkokende, flytende hydrokarbonprodukter, fordampete vandig produkt og

gassformige hydrokarboner som har fra 1 til 3 karbonatomer slik som metan, etan og propan, i tillegg til uomdannede gassformige reaktanter.

Den separerte gassformige strømmen (i det følgende referert til som "gassformig resirkuleringsstrøm") kan avkjøles før den resirkuleres til høyskjær-blandesonen, for eksempel ved føring av den gassformige resirkuleringsstrømmen en varmeveksler, for å hjelpe fjerningen av den eksoterme reaksjonsvarmen fra systemet. Når den gassformige resirkuleringsstrømmen avkjøles til under dens duggpunkt, vil eventuelle fordampete lavtkokende flytende hydrokarbonprodukter og eventuelt fordampet vanndig produkt utkondenseres fra den gassformige resirkuleringsstrømmen og disse kondenserte væskene blir fortrinnsvis fjernet fra systemet ved bruk av en egnet separeringsanordning, for eksempel kan varmeveksleren utstyres med en væskefelle. Vanndig produkt kan deretter separeres fra de kondenserte lavtkokende flytende hydrokarbonproduktene ved bruk av en egnet separeringsanordning, slik som en dekanteringsinnretning. De lavtkokende hydrokarbonproduktene kan deretter resirkuleres til høyskjær-blandesonen og/eller etter-blandesonen. Friske gassformige reaktanter kan mates til den gassformige resirkuleringsstrømmen, enten oppstrøms eller nedstrøms for varmeveksleren. Når de friske gassformige reaktantene ikke har blitt forhåndsavkjølt, er det foretrukket at de friske gassformige reaktanene mates til den gassformige resirkuleringsstrømmen oppstrøms for varmeveksleren. Den gassformige strømmen som resirkuleres til høyskjær-blandesonen innbefatter fortrinnsvis fra 5 til 50 volumprosent friske gassformige reaktanter.

En spylestrøm blir fortrinnsvis tatt fra den gassformige resirkuleringsstrømmen for å hindre akkumulering av gassformige biprodukter, for eksempel metan, i systemet. Hvilke som helst gassformige mellomprodukter (gassformige hydrokarboner med 2 eller 3 karbonatomer) kan, om ønsket, separeres fra spylestrømmen. Slike gassformige mellomprodukter blir fortrinnsvis resirkulert til systemet når de kan omdannes til flytende hydrokarbonprodukter.

En strøm innbefattende lavtkokende hydrokarbon(er) (for eksempel pentaner, heksaner eller heksener) kan fortrinnsvis innføres i høyskjær-blandesonen og/eller etter-blandesonen. Uten ønske om å være bundet av noen teori så antas det at fordampning av det lavtkokende hydrokarbonet (hydrokarbonene) (i det følgende referert til som "lavtkokende oppløsningsmiddel") i høyskjær-blandesonen og/eller etter-blandesonen hjelper og forøker blandingen av de gassformige reaktantene, det flytende mediet og den faste katalysatoren og øker dermed omdannelse av de gassformige reaktantene til

flytende hydrokarbonprodukter. Fordampning av det lavkokende oppløsningsmiddelet vil dessuten også hjelpe fjerning av noe av den eksoterme reaksjonsvarmen hvilket gir adgang til mer regulering av produktselektivitetene og minimalisering av produksjonen av gassformige biprodukter, for eksempel metan. For å unngå tvil, det er aktuelt at det lavtkokende oppløsningsmiddelet kan fordampe i både etter-blandesonen og høyskjær-blandesonen. Den gassformige resirkuleringsstrømmen kan derfor innbefatte fordampet lavtkokende oppløsningsmiddel i tillegg til fordampet lavtkokende flytende hydrokarbonprodukter, fordampet vandig produkt, uomdannede gassformige reaktanter og gassformige hydrokarboner med 1 til 3 karbonatomer. Som omtalt i det ovenstående kan den gassformige resirkuleringsstrømmen avkjøles for den resirkuleres til høyskjær-blandesonen. Eventuelt fordampet lavtkokende oppløsningsmiddel kan kondensere, sammen med eventuelle fordampete lavkokende flytende hydrokarbonprodukter og eventuelt fordampet vandig produkt, ved avkjøling av den gassformige resirkuleringsstrømmen til under dens duggpunkt. De kondenserte væskene blir fortrinnsvis fjernet fra systemet, som beskrevet ovenfor, og vandig produkt kan deretter separeres fra de kondenserte væskene ved bruk av en egnet separeringsanordning, som også beskrevet ovenfor. De gjenværende kondenserte væskene kan deretter resirkuleres til høyskjær-blandesonen og/eller etter-blandesonen.

Av praktiske grunner kan etter-blandesonen ikke totalt fylles med suspensjon under foreliggende fremgangsmåte slik at over et bestemt suspensjonsnivå er et gasslokk inneholdende uomdannede gassformige reaktanter til stede i toppen av etter-blandesonen. Gasslokkets volum er hensiktsmessig ikke over 40%, fortrinnsvis ikke over 30% av etter-blandesonens volum. Høyskjær-blandesonen kan lede inn i etter-blandesonen enten over eller under suspensjonsnivået i etter-blandesonen. En fordel med at høyskjær-blandesonen munner ut under suspensjonsnivået er at dette forbedrer kontakten mellom de gassformige reaktantene og suspensjonen i etter-blandesonen.

Når etter-blandesonen har et gasslokk kan den gassformige resirkuleringsstrømmen fjernes fra gasslokket. Det er også aktuelt at etter-blandesonen kan utstyres med en toppkondensator eller kjøler for fjerning av varme fra gassene i gasslokket. Når etter-blandesonen er utstyrt med en toppkondensator eller kjøler kan den gassformige resirkuleringsstrømmen fjernes fra toppkondensatoren eller kjøleren (dvs. fjernes indirekte fra etter-blandesonen). Eventuelle lavtkokende flytende hydrokarbonprodukter og lavtkokende oppløsningsmiddel som kondenserer i kondensatoren eller kjøleren kan oppsamles og resirkuleres til høyskjær-blandesonen eller etter-blandesonen (etter at eventuelt vandig produkt er separert).

Katalysatoren som kan benyttes i foreliggende fremgangsmåte er en hvilken som helst katalysator som er kjent for å være aktiv i Fischer-Tropsch-syntese. Gruppe VIII-metaller for eksempel, enten bårerte eller ikke-bårerte er kjente Fischer-Tropsch-katalysatorer. Av disse foretrekkes jern, kobolt og ruthenium, fortrinnsvis jern og kobolt, mest foretrukket kobolt.

En foretrukket katalysator er båret på et uorganisk tungtsmeltelig oksid. Foretrukne bærere inkluderer silicium dioksid, aluminium oksid, silicium oksid-aluminium oksid, gruppe IVB-oksidene, titanoksid (hovedsakelig i rutilformen) og mest foretrukket sinkoksid. Bærerne har generelt et overflateareal på mindre enn  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ , fortrinnsvis mindre enn  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ , mer foretrukket mindre enn  $25 \text{ m}^2/\text{g}$ , for eksempel ca.  $5 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Det katalytiske metallet er til stede i katalytisk aktive mengder vanligvis ca. 1-100 vektprosent, idet den øvre grensen oppnås i tilfelle for jernbaserte katalysatorer, fortrinnsvis 2-40 vektprosent. Promotorer kan tilsettes til katalysatoren og er velkjente innen Fischer-Tropsch-katalysatorteknikken. Promotorer kan inkludere ruthenium, platina eller palladium (når det ikke er hovedkatalysatormetallet), renium, hafnium, cerium, lantan og zirkonium, og er vanligvis til stede i mengder mindre enn det katalytiske hovedmetallet (unntatt for ruthenium som kan være til stede i likestilte mengder), men promotor:metall-forholdet bør være minst 1:10. Foretrukne promotorer er renium og hafnium.

En ytterligere fordel med foreliggende fremgangsmåte er at intensiv blanding av den gassformige reaktantstrømmen og suspensjonen av katalysator i høyskjær-blandesonen gjør at mindre katalysatorpartikkelstørrelser kan benyttes sammenlignet med en konvensjonell slurry-prosess. Katalysatoren kan således ha en partikkelstørrelse på mindre enn  $50 \mu\text{m}$  (micron), fortrinnsvis mindre enn  $40 \mu\text{m}$ , for eksempel i området fra 5 til  $30 \mu\text{m}$ . I motsetning til dette vil en konvensjonell slurry-prosess typisk anvende en katalysator som har en partikkelstørrelse større en  $40 \mu\text{m}$ . Fordeler med mindre katalysatorpartikkelstørrelser inkluderer reduisering av foreliggende fremgangsmåtes selektivitet til metan (et gassformig biprodukt) og også reduisering av dannelsen av tyngre hydrokarbonprodukter. Uten ønske om å være bundet av noen teori så antas det at katalysatorpartikler med den foretrukne partikkelstørrelsen på mindre enn  $40 \mu\text{m}$  kan bli dannet in situ i systemet ved nedsliting av katalysatorpartikler med større partikkelstørrelse, for eksempel ved nedsliting av en katalysator som har en partikkelstørrelse på over  $50 \mu\text{m}$ .

Suspensjonen av katalysator som tømmes ut i etter-blandesonen innbefatter fortrinnsvis mindre enn 40 vektprosent katalysatorpartikler, mer foretrukket 10-30 vektprosent katalysatorpartikler, mest foretrukket 10-20 vektprosent katalysatorpartikler.

Ifølge oppfinnelsen foretas fremgangsmåten ved anvendelse av en injektorblandedyse. Det har blitt funnet at intensiv blanding av den gassformige reaktantstrømmen, det flytende mediet og den faste katalysatoren kan oppnås i injektorblandedysen og lede til høye omdannelser av gassformige reaktanter til flytende hydrokarbonprodukter i etter-blandesonen. Suspensjonen som føres av injektorblandedysen inn i etter-blandesonen blir i det minste delvis resirkulert til injektorblandesonen, for eksempel via en slurry-pumpe. Injektorblandedysen kan trekke inn gassformig reaktantstrøm gjennom i det minste en åpning i dens sidevegg (en venturidyse). Som beskrevet ovenfor kan den gassformige reaktantstrømmen alternativt avleveres ved høyt trykk til injektorblandedysen gjennom i det minste en åpning i dens sidevegg (en "trykk-gass"- eller "gassassistert" dyse). En fordel ved bruk av en "trykk-gass"- eller "gassassistert" dyse som høyskjær-blandesonen er at slurry-pumpens arbeid reduseres.

Mer enn en én injektorblandedyse, fortrinnsvis opp til 150, mer foretrukket færre enn 100, mest foretrukket færre enn 50, fortrinnsvis 10 til 50 injektorblandedyser kan munne ut i en enkelt etter-blandesone.

Etter-blandesonen innbefatter fortrinnsvis en beholder, for eksempel en tankreaktor eller en rørledningssløyfe og injektorblandedysen kan plasseres ved en hvilken som helst posisjon på beholderens vegger (for eksempel ved toppen, bunnen eller sideveggene til en tankreaktor).

Ifølge oppfinneslen er beholderen i etter-blandesonen en tankreaktor der produkt-suspensjonen blir fjernet fra tankreaktoren og blir i det minste delvis resirkulert til injektorblandedyse(e). Meget god blanding kan oppnås når injektorblandedyse(e) befinner seg ved reaktorens topp og suspensjonen fjernes fra tankreaktoren ved dens bunn. Tankreaktoren er derfor fortrinnsvis ved sin topp utstyrt med minst én injektorblandedyse og suspensjon-resirkuleringsstrømmen blir fortrinnsvis fjernet fra tankreaktorens bunn. Suspensjon-resirkuleringsstrømmen blir fortrinnsvis i det minste delvis resirkulert via en sløyfeledning (slurry-resirkuleringsledning) til toppen av injektorblandedyse(e) gjennom hvilken det deretter injiseres inn i tankreaktorens topp, idet den gassformige reaktantstrømmen innføres gjennom en eller flere åpninger i

injektorblandedyse (-dysenes) sidevegg. En varmeveksler er fortrinnsvis anordnet på ledningssløyfen for å fjerne reaksjonsvarmen.

Når beholderen i etter-blandingssonen er en rørformet ledningssløyfe kan en enkelt injektorblandedyse munne ut i rørformede ledningssløyfen. Suspensjon kan resirkuleres til injektorblandedyse, for eksempel via en pumpe eller skrue anordnet i den rørformede ledningssløyfen. En varmeveksler kan anordnes langs i det minste en lengde av den rørformede ledningssløyfen, fortrinnsvis langs i det vesentlige hele den rørformede ledningssløyfens lengde og derved sørge for temperaturregulering. En serie injektorblandedyser kan alternativt anordnes rundt den rørformede ledningssløyfen. I dette arrangementet munner hver injektorblandedyse ut i en seksjon av den rørformede ledningssløyfen, og denne seksjonen resirkulerer suspensjonen til den neste injektorblandedyse i sløyfen, for eksempel via en pumpe eller skrue som er anordnet i den rørformede ledningssløyfens seksjon. En varmeveksler kan anordnes langs i det minste en del av hver seksjon av den rørformede ledningssløyfen, fortrinnsvis langs i det vesentlige hele lengden av hver seksjon av den rørformede ledningssløyfen og derved gi temperaturregulering. Det er aktuelt at blanding av de gassformige reaktantene og suspensjonen av katalysator i den rørformede ledningssløyfen kan være så effektiv at det ikke er behov for et gasslokk. Når et gasslokk sløyfes blir produktsuspensjon sammen med medrevne og/eller oppløste gasser (uomdannede gassformige reaktanter, gassformige hydrokarboner med 1 til 3 karbonatomer, fordampede lavtkokende flytende hydrokarbonprodukter, fordampet vandig produkt og eventuelt fordampet lavtkokende oppløsningsmiddel) fjernet fra den rørformede ledningssløyfen og en gassformig resirkuleringsstrøm innbefattende de medrevne og/eller oppløste gassene separeres fra produktsuspensjonen i en utvendig gass-væske-separeringssone.

Når beholderen i etter-blandesonen (for eksempel tankreaktor eller rørformet ledningssløyfe) har et gasslokk blir den gassformige resirkuleringsstrømmen fordelaktig fjernet gjennom beholderveggen fra gasslokket og resirkulert til injektorblandedyse(e). Som nevnt ovenfor er en fordel med resirkulering av de gassformige reaktantene fra gasslokket til injektorblandedyse(e) at suspensjonens temperatur i beholderen på denne måten fordelaktig kan reguleres ved avkjøling av den gassformige resirkuleringsstrømmen i en varmeveksler utenfor høyskjær-blandesonen og beholderen i etter-blandesonen. Denne temperaturreguleringen kan ytterligere forbedres dersom friske gassformige reaktanter tilsettes til den gassformige resirkuleringsstrømmen før den avkjøles (oppstrøms for varmeveksleren) eller forhåndsavkjøles. Suspensjonens temperatur i en tankreaktor kan også reguleres ved hjelp av en varmeveksler, for

eksempel varmeoverføringsrør, anordnet under suspensjonens nivå i tankreaktoren og ved hjelp av utvendig avkjøling av suspensjons-resirkuleringsstrømmen.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen utføres ved en temperatur på 180-280 °C, mer foretrukket 190-240 °C.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen utføres fortrinnsvis ved et trykk på 5-50 bar, mer foretrukket 15-35 bar, generelt 20-30 bar.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan utføres på sansvis eller kontinuerlig måte, idet den sistnevnte er foretrukket.

I en kontinuerlig prosess blir en del av produktsuspensjonen kontinuerlig fjernet fra systemet og føres til en egnet separeringsanordning, hvor flytende medium og flytende hydrokarbonprodukter separeres fra katalysatoren. Eksempler på egnede separeringsanordninger inkluderer hydroykloner, filtere, tyngdekraftseparatorer og magnetiske separatorer. Det flytende mediet og de flytende hydrokarbonproduktene kan alternativt separeres fra katalysatoren ved destillasjon. De separerte væskene føres deretter til et produktrensingstrinn hvor vandig produkt og flytende medium fjernes fra de flytende hydrokarbonproduktene. Som omtalt i det ovenstående kan rensingstrinnet forenkles ved bruk av ett eller flere av de flytende hydrokarbonproduktene som flytende medium og i dette tilfellet er det ikke noe behov for å separere det flytende mediet fra de flytende hydrokarbonproduktene. Katalysatoren kan resirkuleres som en konsentrert slurry til etter-blandesonen. Frisk katalysator kan tilsettes enten til den resirkulerte slurry eller direkte inn i etterblandesonen.

For å hindre akkumulering av vandig produkt i systemet er det foretrukket at i det minste en del av vandig produktet fjernes fra suspensjon-resirkuleringsstrømmen. Dette kan oppnås ved å ta en sidestrøm fra suspensjon-resirkuleringsstrømmen nedstrøms for varmeveksleren. De flytende komponentene i sidestrømmen separeres fra katalysatoren (som beskrevet ovenfor) og vandig produkt fjernes fra de separerte væskene (også som beskrevet ovenfor) før resirkulering av de gjenværende separerte flytende komponentene tilbake til høyskjær-blandesonen. Den separerte katalysatoren kan resirkuleres til etter-blandesonen som en konsentrert slurry (som beskrevet ovenfor).

Det er aktuelt at fjerning av vanddig produkt fra systemet kan inkorporeres i produktsepareringstrinnet, ved resirkulering av en del av de separerte væskene, hvorfra vann har blitt fjernet, tilbake til høyskjær-blandesonen.

De flytende hydrokarbonproduktene fra rensingstrinnet kan mates til et hydrokrakkings-trinn, for eksempel et katalytisk hydrokrackingstrinn som anvender en katalysator innbefattende et metall fra gruppen bestående av kobolt, molybden, nikkel og wolfram, båret på et bærer materiale slik som aluminiumoksid, silisiumdioksid-aluminiumoksid eller zeolitt. Katalysatoren innbefatter fortrinnsvis kobolt/molybden eller nikkel/molybden båret på aluminiumoksid eller silisiumdioksid/aluminiumoksid. Egnete krakkingskatalysatorer inkluderer katalysatorer som leveres av Akzo Nobel, Criterion, Chevron eller UOP. En foretrukket katalysator er KF 1022<sup>TM</sup>, en kobolt/molybden-på-aluminiumkatalysator, levert av Akzo Nobel.

Oppfinnelsen vil nå bli illustrert ved hjelp av en tegning.

En suspensjon av en katalysator i et flytende medium resirkuleres til en injektorblandedyse (1) via en ledning (2). Gjennom én eller flere åpning i injektorblandedysens (1) sidevegg trekker suspensjonen inn en gassformig reaktantstrøm innbefattende karbonmonoksid og hydrogen, som introduseres i injektorblandedysen (1) via en ledning (3). Friske gassformige reaktanter innføres via en ledning (4) i ledningen (3) gjennom hvilken uomdannede gassformige reaktanter resirkuleres fra et gasslokk (5) som er til stede i den øvre delen av en beholder (6) hvis nedre del inneholder en suspensjon (7) av katalysatoren i en blanding av det flytende mediet og de flytende hydrokarbonproduktene. En stiplet linje (8) på tegningen angir suspensjonens (7) øvre nivå i beholderen (6).

Ved hjelp av avkjøling i en varmeveksler (9) holdes gassblandingen som passerer gjennom ledningen (3) ved den korrekte driftstemperaturen. Varmeveksleren (9) er hensiktsmessig en kondensator som har en vannfelle for fjerning av vanddig produkt fra systemet. En spylestrøm (10) tas fra ledningen (3) for å hindre oppbygging av gassformige biprodukter i gasslokket (5). En varmeveksler (11) for eksempel avkjølingsrør anordnes eventuelt under suspensjonens (7) nivå i beholderen (6) for å hjelpe fjerning av den eksoterme reaksjonsvarmen.

En strøm av lavtkokende hydrokarbonvæske(r) (lavtkokende oppløsningsmiddel) kan eventuelt innføres inn i injektorblandedysen (1) via ledning (12) eller alternativt i

beholderen (6) via ledning (13). Når lavtkokende hydrokarbonvæske(r) innføres i systemet så kan disse kondensere i varmeveksleren (9). Den kondenserte lavtkokende hydrokarbonvæsken(e) kan separeres fra det kondenserte vanndige produktet i en dekanteringsanordning (ikke vist). Den separerte lavtkokende hydrokarbonvæsken(e) kan deretter resirkuleres til systemet.

Blandingen av katalysator, flytende medium, flytende hydrokarbonprodukter og uomdannete gassformige reaktanter passerer via en nedre utløpsåpning i injektorblandedyse (1) inn i beholderen (6) under suspensjonens (7) nivå (8). De uomdannete gassformige reaktantene utskilles deretter inn i gasslokket (5).

Suspensjonen (7) fjernes via en ledning (14) fra beholderens (6) bunn og i det minste en del av suspensjonen resirkuleres til injektorblandedyse (1) ved hjelp av en pumpe (15) og ledningen (2). Ved hjelp av avkjøling i en varmeveksler (16) holdes den resirkulerte suspensjonen i ledningen (2) ved den korrekte driftstemperaturen.

En del av suspensjonen (7) fjernes via en ledning (17) fra systemet. Ved hjelp av en egnet separeringsanordning (18), for eksempel en hydrocyclon, filter, tyngdekraftseparator eller magnetisk separator, eller alternativt ved destillasjon, kan det flytende mediet og de flytende hydrokarbonproduktene separeres fra den suspenderte katalysatoren. Separert katalysator kan returneres til beholderen (6) som en slurry via en slurrypumpe (19) og en ledning (20). Det separerte flytende mediet og de flytende hydrokarbonproduktene kan føres fra separeringsanordning (18) til en rensingsone (ikke vist).

En del av suspensjonen kan fjernes fra ledning (2) og kan føres langs ledning (21) til en separeringsanordning (22) hvor de flytende komponentene i suspensjonen separeres fra katalysatoren (for eksempel som beskrevet ovenfor). De separerte væskene føres deretter langs ledning (23) til en dekanteringsanordning (24) hvor vanndig produkt fjernes fra systemet via ledning (25). De gjenværende væskene gjeninnføres deretter i ledning (2) via ledning (26). Den separerte katalysatoren, fra dekanteringsanordningen (24) innføres som en slurry i ledning (20) via en ledning (27).

P a t e n t k r a v

1.

Fremgangsmåte for omdannelse av syntesegass til flytende hydrokarbonprodukter ved anbringelse av syntesegassen ved en temperatur på 180-280 °C og et trykk på 5-50 bar i kontakt med en suspensjon innbefattende katalysator suspendert i et flytende medium, i et system innbefattende en tankreaktor som ved dens topp er utstyrt med i det minste én injektorblandedyse, k a r a k t e r i s e r t v e d a t fremgangsmåten innbefatter:

- a) føring av suspensjonen innbefattende katalysator suspendert i det flytende mediet gjennom injektorblandedysen hvor syntesegass blandes med suspensjonen;
- b) føring av en blanding innbefattende syntesegass og suspensjon ut fra injektorblandedysen i en nedoverretning inn i tankreaktoren;
- c) omdannelse av i det minste en del av syntesegassen til flytende hydrokarbonprodukter i tankreaktoren for dannelse av en produktsuspensjon innbefattende katalysator suspendert i det flytende mediet og de flytende hydrokarbonproduktene;
- d) separering av en gassformig strøm innbefattende uomdannet syntesegass fra produktsuspensjonen;
- e) resirkulering av den separerte gassformige strømmen til injektorblandedysen; og
- f) resirkulering av i det minste en del av produktsuspensjonen til injektorblandedysen.

2.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, der injektorblandedysen er en venturidyse eller en trykkgassdyse.

3.

Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, der syntesegassen nedbrytes i injektorblandedysen til gassbobler som har diametre i området 30  $\mu$  til 10 mm.

4.

Fremgangsmåte ifølge krav 3, der syntesegassen nedbrytes i injektorblandedysen til bobler med diametre i området fra 30  $\mu$  til 3000  $\mu$ .

5.

Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av de foregående krav, der den gassformige resirkuleringsstrømmen avkjøles før den resirkuleres til injektorblandedysen.

6.

Fremgangsmåte ifølge krav 5, der fordampete lavtkokende flytende hydrokarbonprodukter og fordampet vandig produkt utkondenseres fra den gassformige resirkuleringsstrømmen og fjernes derfra.

7.

Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av de foregående krav, der produkt-suspensjonen avkjøles før den resirkuleres til injektorblandedysen.

8.

Fremgangsmåte ifølge krav 7, der ytterligere avkjøling tilveiebringes ved hjelp av en varmeveksler anordnet inne i suspensjonen i tankreaktoren.

9.

Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av de foregående krav, der tankreaktoren inneholder et gasslokk og at injektorblandedysen munner ut enten over eller under suspensjonens nivå i tankreaktoren.

10.

Fremgangsmåte ifølge krav 9, der den gassformige resirkuleringsstrømmen fjernes fra gasslokket og resirkuleres til injektorblandedysen.

11.

Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av de foregående krav, der produkt-suspensjonen fjernes ved tankreaktorens bunn.

12.

Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av de foregående krav, der suspensjonen i det minste delvis resirkuleres til injektorblandedysen via en slurry-resirkuleringsledning og en slurry-pumpe.

13.

Fremgangsmåte ifølge krav 12, der slurry-resirkuleringsledningen er utstyrt med en varmeveksler.

14.

Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av de foregående krav, der syntesegassen mates til injektorblandedysen ved et trykk på minst 30 bar.

15.

Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av de foregående krav, der trykkfallet over injektorblandedysen er i området fra 1 til 6 bar.

16.

Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av de foregående krav, der en strøm innbefattende lavtkokende hydrokarbon(er) introduseres i injektorblandedysen og/eller tankreaktoren.

17.

Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av de foregående krav, der systemet innbefatter et flertall injektorblandedyser som munner ut i en enkelt tankreaktor.

18.

Fremgangsmåte ifølge krav 17, der 150 injektorblandedyser munner ut i en enkelt tankreaktor.

19.

Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av de foregående krav, der de flytende hydrokarbonproduktene innbefatter en blanding av hydrokarboner som har kjedelengder fra 5 til ca. 90 karbonatomer.

20.

Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av de foregående krav, der katalysatoren er jern, kobolt eller ruthenium båret på silisiumdioksid, aluminiumoksid, silisiumdioksid-aluminiumoksid, titanoksid eller sinkoksid.

21.

Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av de foregående krav, der katalysatoren har et partikkelstørrelse på mindre enn 50  $\mu\text{m}$  (mikron).

22.

Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av de foregående krav, der katalysatoren har en partikkelstørrelse i området 5 til 30  $\mu\text{m}$  (mikron).

23.

Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av de foregående krav, der suspensjonen som tømmes ut i tankreaktoren innbefatter 10 til 30 vektprosent katalysatorpartikler.

25.

Apparat, k a r a k t e r i s e r t v e d at det innbefatter et flertall injektorblandedyser, en tankreaktor, en gassresirkuleringsledning som har en første ende og en annen ende og en slurry-resirkuleringsledning som har en første ende og en annen ende, hvor:

- f) flertallet av injektorblandedyser er anordnet ved tankreaktorens topp,
- g) hver injektorblendedyse har et første innløp for en suspensjon av en katalysator i et flytende medium, i det minste ett annet innløp for syntesegass og et utløp som er posisjonert inne i tankreaktoren for føring av en blanding av syntesegass og suspensjonen ut fra injektorblandedysene i en nedoverretning inn i tankreaktoren,
- h) tankreaktoren har et første utløp for tømning av en produktsuspensjon ved dens bunn og et annet utløp for en gassformig resirkuleringsstrøm ved dens topp;
- i) slurry-resirkuleringsledningens første ende er i kommunikasjon med tankreaktorens første utløp og slurry-resirkuleringsløyfens andre ende er i kommunikasjon med injektorblandedysenes første innløp; og
- j) gassresirkuleringsledningens første ende er i kommunikasjon med tankreaktorens andre utløp og gassresirkuleringsledningens andre ende er i kommunikasjon med det andre innløpet(ene) til injektorblandedysene.

26.

Apparat ifølge krav 25, der slurry-resirkuleringsledningen er utstyrt med en slurry-pumpe og en varmeveksler.

27.

Apparat ifølge krav 25 eller 26, der gassresirkuleringsledningen er utstyrt med en varmeveksler.

28.

Apparat ifølge hvilket som helst av kravene 25-27, der apparatet har opp til 150 injektorblandedyser.

29.

Apparat ifølge hvilket som helst av kravene 25-28, der tankreaktoren har en varmeveksler anordnet deri.

1/1

