



(12) PATENT

(11) 343243

(13) B1

NORGE

(19) NO

(51) Int Cl.

C10G 2/00 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20061191	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2004.09.17 PCT/EP2004/10650
(22)	Inng.dag	2006.03.14	(85)	Videreføringsdag	2006.03.14
(24)	Løpedag	2004.09.17	(30)	Prioritet	2003.09.18, IT, MI03A001776
(41)	Alm.tilgj	2006.06.15			
(45)	Meddelt	2018.12.17			
(73)	Innehaver	ENI SpA, Piazzale Enrico Mattei, 1, 00144 ROMA, Italia IFP ENERGIES NOUVELLES, 1&4, avenue de Bois-Préau, 92500 RUEIL MALMAISON, Frankrike			
(72)	Oppfinner	Giovanni Pederzani, Via E Fermi 12/B, 20097 SAN DONATO MILANESE, Italia Christina Maretto, Via Padre Granata 11, 26900 LODI, Italia			
(74)	Fullmektig	BRYN AARFLOT AS, Stortingsgata 8, 0161 OSLO, Norge			

(54)	Benevnelse	Fremgangsmåte for tilførselen av en katalysator i en bobletårnslurryreaktor i oppstartsfasen.			
(56)	Anførte publikasjoner	WO 03068715 A1			
(57)	Sammendrag				

Fremgangsmåte for tilførsel av en katalysator og for drift av en reaktor hvori reaksjoner finner sted i flerfase-systemer, hvori en gass-fase som hovedsakelig består av CO og H₂ bobles inn i en suspensjon av et faststoff i form av partikler (katalysator) i en væske (vanligvis reaksjonsprodukt), i henhold til Fischer-Tropsch teknologien.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for tilførsel av en katalysator i en reaktor som er egnet for reaksjoner i heterogen fase.

5 Mere spesielt vedrører den foreliggende oppfinnelse en fremgangsmåte for tilførsel av en katalysator i en reaktor hvori reaksjoner finner sted i flerfase-systemer, hvori en gass-fase, som vanligvis består av CO og H₂, bobles inn i en suspensjon av et faststoff i form av partikler (katalysator) i en væske (vanligvis reaksjonsprodukt), i henhold til Fischer-Tropsch-teknologien.

10 Fischer-Tropsch-teknologien er kjent i litteraturen, for fremstilling av hydrokarboner fra blandinger av gass basert på hydrogen og karbonmonoksyd, konvensjonelt kjent som syntesegass. Et dokument som oppsummerer de viktigste arbeider på Fischer-Tropsch-syntesereaksjonen er representert av Sie and Krishna, Appl. Catalysis A: General (1999), 186, 55-70.

15 Fischer-Tropsch-teknologien er generelt basert på bruk av slurryreaktorer, reaktorer som normalt anvendes i forbindelse med kjemiske reaksjoner som gjennomføres i flerfase-systemer hvori en gass-fase bobles inn i en suspensjon av et faststoff i en væske. I tilfellet av Fischer-Tropsch, består gass-fasen av syntesegass med et molart H₂/CO-forhold som er fra 1 til 3, idet væskefasen ved 20 reaksjonstemperaturen vanligvis består av reaksjonsproduktet, dvs. hovedsakelig lineære hydrokarboner med et høyt antall karbonatomer, og den faste fasen er hovedsakelig representert ved katalysatoren.

25 Fischer-Tropsch-reaksjonen er en eksoterm reaksjon som, for industriell anvendelse, krever interne varmevekslingsanordninger, for å fjerne den produserte varmen og for å styre varmeprofilen inne i reaktoren.

Betjeningen av fasene som ikke er inkludert i de normale driftsbetingelser for 30 Fischer-Tropsch-reaksjoner og som er spesielt kritiske for katalysator-yteevnen, er f.eks.:

- tilførsel;
- oppstart/kondisjonering;

- etterfylling (påfølgende tilsetninger av katalysator);
- temporær eller endelig stenging av reaksjonsdelen;
- gjenoppstart etter den temporære stengning.

5 Innen den vitenskapelige litteraturen, som f.eks. i den publiserte australske patentsøknad AU 200066518 A1, er det beskrevet en fremgangsmåte for å behandle, i tilførselsfasen, en katalysator for Fischer-Tropsch-reaksjoner som gjennomføres i fluidiserte flerfase-reaktorer og for å drive disse under fasene med stenging eller gjenoppstart.

10

WO 03068715 vedrører en fremgangsmåte for oppstart av en Fisher-Tropsch reaktor.

15

Søkerne har nå funnet en alternativ fremgangsmåte til den som er beskrevet innen teknikken for å tilføre en katalysator i en bobletårn-slurryreaktor og fremgangsmåter for å drive nevnte reaktor utenfor de normale driftsbetingelsene. Beskrivelsen av disse fremgangsmåter er gjennomført med hjelp av den vedlagte figur 1.

20

Den foreliggende oppfinnelse vedrører derfor en fremgangsmåte for tilførsel av en katalysator i en bobletårn-slurryreaktor (B) i oppstartsfasen som omfatter:

25

a) innlemmelse av katalysatoren, som på forhånd er redusert, i en matriks (1) av paraffiniske vokser, f.eks. i form av pelleter, tabletter eller granuler, som er faste ved romtemperatur;

30

b) smelting og samling av den paraffiniske matriksen (1) i en beholder (A), som holdes ved en høy temperatur, sammen med en fortynningsmiddel (2) som er blandbart med den smeltede paraffiniske matriksen og som er i flytende form både under betingelsene tilstede i beholderen og ved romtemperatur, idet en strøm av inert gass (3) fordeles i nevnte beholder (A) fra bunnen for å oppnå en tilstrekkelig homogen suspensjon;

c) beholderen (A) settes under trykk, hvori den fullstendige smelting av den paraffiniske matriksen er blitt gjennomført, ved et trykk som er høyere enn det i

reaktoren (B) idet systemet holdes fluidisert ved den kontinuerlige tilførsel av inert gass fra bunnen av beholderen;

d) overføring, på grunn av trykkforandringen, av den fortynnede oppløsningen (4) fra beholderen (A) under trykk til reaktoren (B), som initialt er tom, holdt ved en
5 temperatur som er høyere enn eller lik den tilstede i beholderen (A) og som i sin tur er spylt fra bunnen med inert gass (5);

e) gjentakelse av trinn (b) til (d) inntil det er oppnådd et suspensjonsnivå i reaktoren (B) som er tilstrekkelig for å anordne det eventuelle eksterne utstyr (E) som er tenkt anvendt for behandlingen av suspensjonen (f.eks.
10 avgassingsanordning, væske-faststoffseparator, pumpe, osv.);

f) gjentakelse av trinn (b) til (d) inntil det normale driftssuspensjonsnivået er nådd i reaktoren (B) og i det eventuelle eksterne utstyret (E) som er tenkt anvendt for behandlingen av suspensjonen;

g) tilførsel av syntesegassen (6) fortynnet med en inert gass til bunnen av
15 reaktoren (B).

Ifølge den foreliggende oppfinnelse kan den inerte gassen f.eks. bestå av nitrogen eller foretrukket rensset naturgass.

20 Katalysatoren er innesluttet i paraffiniske vokser i form av sylindriske blokker, hvori mengden av voks er fra 30 til 70 vekt%. En hvilken som helst katalysator som er i stand til å være aktiv i Fischer-Tropsch-reaksjoner kan anvendes ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen. Den foretrukne katalysator er basert på Co dispergert i en fast bærer bestående av minst ett oksyd valgt fra ett eller flere av
25 de etterfølgende elementer: Si, Ti, Al, Zr, Mg. Foretrukne bærere er silika, aluminiumoksyd eller titanoksyd og deres blandinger.

Kobolten er tilstede i katalysatoren i mengder fra 1 til 50 vekt%, generelt fra 5 til 35% med hensyn til den totale vekten.

30

Katalysatoren som anvendes ved fremgangsmåten som er formålet med den foreliggende oppfinnelse kan videre omfatte ytterligere elementer. Den kan f.eks. omfatte, med hensyn til den totale sammensetning, fra 0,05 til 5 vekt%, foretrukket

fra 0,1 til 3%, rutenium og fra 0,05 til 5 vekt%, foretrukket fra 0,1 til 3%, av minst et tredje element valgt fra dem som tilhører gruppe 3 (IUPAC-regulering).

Katalysatorer av denne typen er kjent innen litteraturen og er beskrevet i europeisk patent 756 895 sammen med deres fremstilling.

5

Ytterligere eksempler på katalysatorer er igjen basert på kobolt, men inneholder, som promoterelement, tantal i mengder fra 0,05-5 vekt% med hensyn til den totale vekten, foretrukket fra 0,1-3%. Disse katalysatorene fremstilles ved først å avsette et koboltsalt på den inerte bæreren (silika eller alumina), f.eks. ved hjelp av en tørrimpregneringsteknikk, etterfulgt av et kalsineringstrinn og eventuelt et reduksjons- og passiveringstrinn av det kalsinerte produktet.

10

Et tantalderivat (særlig tantalalkoholater) avsettes på den således oppnådde katalysator-forløperen, foretrukket med våtimpregneringsteknikken etterfulgt av kalsinering og eventuelt reduksjon og passivering.

15

Katalysatoren, uansett hva dens kjemiske sammensetning måtte være, anvendes i form av et fint oppdelt pulver med en gjennomsnittlig granulldiameter fra 10 til 250 μm .

20

Katalysatoren som er innesluttet i den paraffinske matriks bringes til en temperatur som er høyere enn eller lik 150°C, f.eks. fra 150 til 220°C, og fortynnes med en fortynningsvæske ved disse temperaturer, og også ved romtemperatur, f.eks. med en oligomer av C₆-C₁₀ α -olefiner, inntil en konsentrasjon av faststoff fra 10 til 50 vekt% er oppnådd. Etter at smeltingen av den paraffinske matriks er avsluttet, overføres suspensjonen til reaktoren (B), holdt ved en temperatur som er høyere enn eller større enn den til smeltebeholderen (A), ved hjelp av en intern varmeveksler. Under normale driftsbetingelser tjener varmeveksleren til å fjerne reaksjonsvarmen som produseres og til å opprettholde betingelser som er mere eller mindre isoterme i hele reaksjonsvolumet.

25

30

Under overføringen av suspensjonen er reaktoren (B) ved et trykk som er lavere enn det som er tilstede i tilførselsbeholderen (A) for å favorisere passeringen av

suspensjonen fra beholderen til reaktoren som skyldes trykkforskjellen. Trykket i tilførselsbeholderen (A) er generelt høyere enn det som er tilstede i reaktoren (B) med omtrent 0,2-0,4 MPa mens trykket inne i reaktoren holdes ved omtrent 0,1-1 MPa. Under hele overføringsprosessen, holdes en strøm av inert gass (5) i bunnen av reaktoren (B) for å garantere suspensjonen av katalysatoren, og således forhindre dens sedimentering.

Både temperatur og trykk tilstede inne i reaktoren (B) under tilførselsfasen er lavere enn verdiene som er tilstede under system-syntesebetingelser. Fischer-Tropsch-reaksjonen gjennomføres i realiteten ved temperaturer som er lik eller høyere enn 150°C, f.eks. fra 200 til 350°C, med opprettholdelse av et trykk som er fra 0,5 til 5 MPa inne i reaktoren. Mere signifikante detaljer om Fischer-Tropsch-reaksjoner er tilgjengelige i "Catalysis Science and Technology", vol. 1, Springer-Verlag, New York, 1981.

For å nå det normale driftsnivå inne i reaktoren (B) og alle de eventuelle apparater (E) som tenkes anvendt for behandlingen av suspensjonen, vil smelting, fortykning og overføring fra tilførselsbeholderen (A) til reaktoren (B) gjentas flere ganger. Med hensyn til konsentrasjonen av den ønskede katalysatoren og produksjonskapasiteten for anlegget, kan denne operasjonen f.eks. gjentas fra 2 til 30 ganger.

Under det første og de påfølgende tilførselstrinn, holdes reaktoren (B) isolert fra det eventuelle utstyr (E) som tenkes anvendt for behandlingen av suspensjonen, inntil et passende suspensjonsnivå er oppnådd i selve reaktoren som gjør den i stand til å være anordnet med det nevnte utstyr (E). Tilførselstrinnene fullføres deretter inntil det normale driftsnivå er nådd. Beholderne (A) og (B) har utløp (13) for utvinning av dampfasen (inert gass og/eller ikke-reagert syntesegass, og/eller syntesereaksjonsprodukter i dampfase under reaksjonsbetingelsene).

Ved slutten av tilførselsfasen, før systemet bringes til de normale reaksjons- og produksjonsbetingelser (14), aktiveres en kondisjoneringsfase av katalysatoren. Mere spesifikt, har reaktoren (B) på slutten av tilførselen, temperatur-betingelser

fra 150 til 220°C og et trykk fra 0,1 til 1 MPa, og får kontinuerlig tilført inert gass. Kondisjoneringsfasen for katalysatoren omfatter:

- 5 a) regulering av temperaturen og trykk til verdier som er egnet for kondisjoneringsfasen, dvs. innen området fra 200-230°C og fra 0,5 til 1,5 MPa;
- b) gradvis erstatning av den inerte gassen med syntesegass, opp til en konsentrasjon av inert gass fra 5 til 50 volum% og opprettholdelse av et delvis vanndamptrykk (ko-produkt i Fischer-Tropsch-syntesereaksjonen) som er lavere enn 1,0 MPa, foretrukket lavere enn 0,5 MPa, mere foretrukket lavere enn 0,3 MPa;
- 10 c) opprettholdelse av betingelsene i punkt (b) i 24-72 timer;
- d) gradvis økning av trykket inne i reaktoren (B) opp til systemverdier (0,5-5 MPa);
- e) gradvis redusering av konsentrasjonen av inert gass til null inntil systembetingelser; og deretter
- 15 f) gradvis økning av reaksjonstemperaturen inntil oppnåelse av systemverdier (200-350°C).

Syntesegass består hovedsakelig av CO og H₂, eventuelt blandet med CH₄, CO₂ og inerte gasser generelt; den har også et H₂/CO molart forhold fra 1 til 3 og er generelt avledet fra dampreformering og/eller delvis oksydasjon av naturgass eller andre hydrokarboner, på grunnlag av reaksjoner som f.eks. beskrevet i US patent 20 5 645 613. Alternativt kan syntesegassen være avledet fra andre produksjonsteknikker som f.eks. autoterm reformering, C.P.O. (Catalytic Partial Oxidation) eller fra gassifisering av kull med vanndamp ved en høy temperatur som beskrevet i "Catalysis Science and Technology", vol 1, Springer-Verlag, New York, 1981.

25 Når reaktoren (B) er under systembetingelser, ser man for seg periodisk etterfylling av katalysatoren for å kompensere for tap (i aktivitet og materiale) under den totale produksjonssyklus, f.eks. som skyldes spylinger gjennomført i væske/faststoffseparasjonsdelen.

30 For å gjennomføre etterfyllingen av katalysatoren, er det ikke bare nødvendig å gjennomføre smeltingen av pelletene og deres eventuelle fortykning med et

løsningsmiddel, men det er også foretrukket å fortsette med kondisjoneringen av den ubrukte katalysatoren før innføring derav inn i reaksjonsmiljøet. Der er derfor en spesifikk smelte- og kondisjoneringsdel for denne funksjonen som i alt vesentlig er basert på:

5

- en beholder (C) utstyrt med et innløp for inert gass (3'), hvori katalysatorpelletene, etter tilsetningen av et løsningsmiddel (8), tilføres (7) og smeltes, tilsvarende det som er tatt i bruk for den initiale tilførselen, som foretrukket har mindre dimensjoner, som drives under de samme betingelser som dem for hovedtilførselsbeholderen (A);

10

- en reaksjonsbeholder (D), utstyrt med innløp for inert gass (5') og syntesegass (6'), hvor suspensjonen overføres (9) etter smelting, hvori katalysatoren gjennomgår den samme kondisjoneringsprosess som tenkes anvendt for den ubrukte katalysator anvendt under den initiale tilførsel; idet beholderen (D) er utformet for å oppnå høyere trykk enn dem i reaktoren (B) under normale driftsbetingelser; og etter komplettering av kondisjoneringsprosedyren overføres faktisk suspensjonen (10) fra reaksjonsbeholderen (D) til hovedreaktoren (B) som et resultat av trykkforandringen.

15

Beholderne (C) og (D) har utløp (13') for utvinningen av dampfasen (inert gass og/eller ikke-reagert syntesegass, og/eller produkter fra syntesereaksjonen i dampfase under reaksjonsbetingelsene).

20

Ved slutten av kondisjoneringsfasen til katalysatoren og når syntesereaktoren (B) er blitt bragt til systembetingelser, kan drift av den sistnevnte omfatte ytterligere to trinn: stans (eller stenging), med derav følgende reaktivering, og en temporær stopp-fase, bedre kjent som stand-by.

25

Stengingen av en reaktor (B) i hvilken reaksjoner gjennomføres som finner sted i flerfasesystemer, hvori en gass-fase, som vanligvis består av CO og H₂, bobles inn i en suspensjon av et faststoff i form av partikler (katalysator) i en væske (vanligvis reaksjonsprodukt), krever de etterfølgende operasjonsfaser:

30

- i. gradvis stans av tilførsel av syntesegass (6) og dens gradvise substituering med inert gass (5);
- ii. eventuell reduksjon av driftstrykk og temperatur inne i reaktoren (B) til verdier nær dem i kondisjoneringsfasen;
- 5 iii. fjerning (4) av suspensjonen inneholdt i reaktoren (B) og (11) i enhetene assosiert dermed (E) og dens gjenvinning i beholderen (A) oppvarmet og spylt med inert gass (3); overføringen gjennomføres ved hjelp av trykkforskjellen, idet beholderen (A) på forhånd er blitt bragt til et trykk som er minst 3 bar lavere enn reaktoren (B).

10

Den inerte gassen kan f.eks. bestå av nitrogen eller foretrukket av rensset naturgass.

15

Når suspensjonen er blitt fjernet fra reaktoren (B) og fra utstyret (E) som kan anvendes for behandlingen av suspensjonen, slik som avgassingsbeholder og/eller dekanteringsinnretninger og/eller filtre og andre apparater slik som resirkuleringspumper, og når virkningene som er nødvendige for stengningsfasen er ferdige, kan reaktoren reaktiveres i henhold til metoden beskrevet over, f.eks. for tilførselsfasen.

20

Beholderen (A) er utformet til å ha en kapasitet som er slik at den inneholder volumet av suspensjon tilstede i reaktoren (B) og i andre enheter (E), assosiert med behandlingen av suspensjonen, på tidspunktet for stenging.

25

Skulle det være nødvendig å tømme reaktoren (B) i stengningsfasen, i tilfellet av f.eks. en temporær stand-by-fase, omfatter den sistnevnte:

30

1. gradvis stans av tilførselen av syntesegassen (6) og gradvis substituering med inert og/eller reduserende gass, f.eks. hydrogen (5) for å holde faststoffasen tilstrekkelig dispergert i suspensjonen, og samtidig minimere eventuelle mulige deaktiveringsfenomener;
2. eventuell reduksjon i driftstemperatur og trykk til verdier nær dem for kondisjoneringsfasen.

I denne fasen kan reaktoren (B) holdes in-line med behandlingsdelen av suspensjonen (E) som resirkuleres fullstendig, (11) og (12), til reaktoren uten ekstrahering av produkter. Alternativt kan reaktoren tas vekk fra linjen fra enhetene (E) etter fjerning av suspensjonen fra utstyret (E) direkte forbundet med reaktoren (B). Sistnevnte er foretrukket utformet til å ha en kapasitet som er slik at også volumet av suspensjon tilstede i enhetene (E) er inneholdt deri på tidspunktet for temporær stand-by.

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåte for tilførselen av en katalysator i en bobletårn-slurryreaktor (B) i oppstartsfasen,

5 k a r a k t e r i s e r t v e d a t d e n o m f a t t e r :

a) innlemmelse av katalysatoren, som på forhånd er redusert i en matriks av paraffiniske vokser, i fast form ved romtemperatur;

10 b) smelting og samling av den paraffiniske matriksen (1) i en beholder (A), holdt ved en høy temperatur, sammen med et fortynningsmiddel (2) som er blandbart med den smeltede paraffiniske matriksen og som er i flytende form både under betingelsene tilstede i beholderen og ved romtemperatur, idet en strøm av inert gass (3) fordeles i nevnte beholder (A) fra bunnen for å oppnå en tilstrekkelig homogen suspensjon;

15 c) beholderen (A) hvori den fullstendige smelting av den paraffiniske matriksen er blitt gjennomført settes under trykk ved et trykk som er høyere enn det til reaktoren (B) med opprettholdelse av systemet i fluidisert tilstand ved den kontinuerlige innføringen av inert gass fra bunnen av den nevnte beholder;

20 d) overføring, på grunn av trykkforandringen, av den fortynnede oppløsningen (4) fra beholderen (A) under trykk til reaktoren (B), som initialt er tom, holdt ved en temperatur som er høyere enn eller lik den som er tilstede i beholderen (A) spylt i sin tur fra bunnen med inert gass (5);

e) gjentakelse av trinn (b) til (d) inntil et suspensjonsnivå er nådd i reaktoren (B) som er tilstrekkelig for å anordne det eventuelle eksterne utstyr (E) som er tenkt anvendt for behandlingen av suspensjonen;

25 f) gjentakelse av trinn (b) til (d) inntil den normale driftssuspensjonsnivået er nådd i reaktoren (B) og i det eventuelle eksterne utstyr (E) som er tenkt anvendt for behandlingen av suspensjonen;

g) tilførsel av syntesegassen (6) fortynnet med en inert gass til bunnen av reaktoren (B).

30

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, hvori katalysatoren er innesluttet i paraffiniske vokser i form av pelleter hvor mengden av voks er fra 30 til 70 vekt%.

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1 eller 2, hvori katalysatoren omfatter Co dispergert på en fast bærer bestående av minst ett oksyd valgt fra ett eller flere av de følgende elementer: Si, Ti, Al, Zr, Mg og deres blandinger.

5 4. Fremgangsmåte som angitt i krav 3, hvori kobolten er tilstede i katalysatoren i mengder fra 1 til 50 vekt% med hensyn til den totale vekten.

10 5. Fremgangsmåte som angitt i ett eller flere av de foregående krav, hvori katalysatoren anvendes i form av et fint oppdelt pulver, med en gjennomsnittlig diameter på granulene fra 10 til 250 μm .

15 6. Fremgangsmåte som angitt i ett eller flere av de foregående krav, hvori katalysatoren som er innesluttet i den paraffinske matriksen bringes til en temperatur som er større enn eller lik 150°C og fortynnes med en fortynningsvæske ved disse temperaturer, og også ved romtemperatur, inntil det er oppnådd en konsentrasjon av faststoff fra 10 til 50 vekt%.

20 7. Fremgangsmåte som angitt i krav 6, hvori fortynningsmidlene består av en oligomer av $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ α -olefiner.

8. Fremgangsmåte som angitt i ett eller flere av de foregående krav, hvori trykket i tilførselsbeholderen (A) er høyere enn det som er tilstede i reaktoren (B) med omtrent 0,2-0,4 MPa mens trykket inne i reaktoren holdes ved omtrent 0,1-1 MPa.

25 9. Fremgangsmåte som angitt i ett eller flere av de foregående krav hvori, for å nå det normale driftsnivå inne i reaktoren (B) og alle de eventuelle utstyrsdeler (E) som er tiltenkt for behandlingen av suspensjonen, blir smeltingen,

30 fortynningen og overføringsoperasjonen fra tilførselsbeholderen (A) til reaktoren (B) gjennomført fra 2 til 30 ganger.

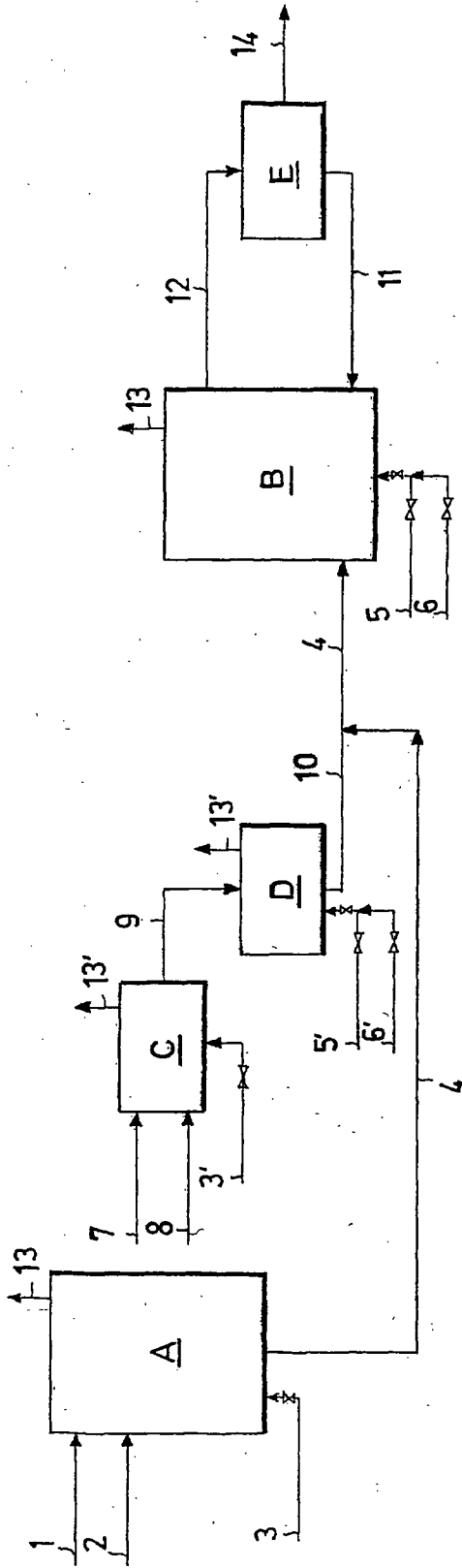


Fig.1