



(12) PATENT

(19) NO

(11) 339154

(13) B1

NORGE

(51) Int Cl.

B01J 8/02 (2006.01)

B01J 8/04 (2006.01)

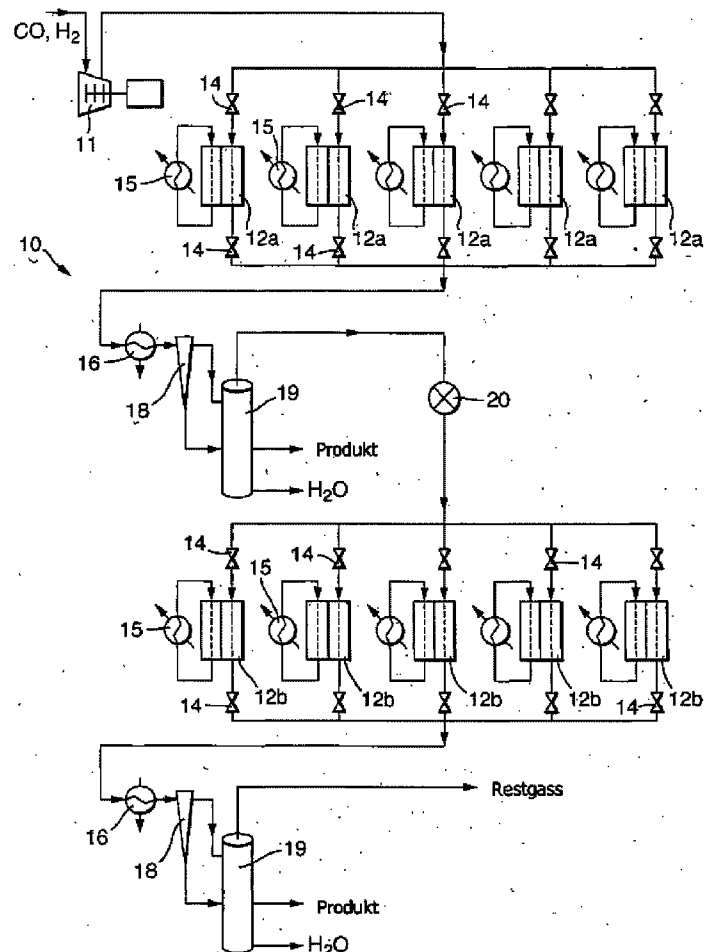
C10G 2/00 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20070094	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2005.05.24 PCT/GB2005/50070
(22)	Inng.dag	2007.01.05	(85)	Videreføringsdag	2007.01.05
(24)	Løpedag	2005.05.24	(30)	Prioritet	2004.06.16, GB, 0413400
(41)	Alm.tilgj	2007.03.16			
(45)	Meddelt	2016.11.14			
(73)	Innehaver	CompactGTL Plc, 19 Blacklands Way, GB-OX141DY ABINGDON, OXFORDSHIRE, Storbritannia			
(72)	Oppfinner	Michael Joseph Bowe, 17 Balmoral Road, New Longton, GB-PR44JJ PRESTON, LANCASHIRE, Storbritannia			
(74)	Fullmektig	Bryn Aarflot AS, Postboks 449 Sentrum, 0104 OSLO, Norge			

(54)	Benevnelse	Katalytisk anlegg og fremgangsmåte for å gjennomføre Fischer-Tropsch syntese
(56)	Anførte publikasjoner	US 2002143075 A1 US 6211255 B1
(57)	Sammendrag	

Fischer-Tropsch syntese utføres på en CO/H₂ tilførselsgass ved anvendelse av et flertall av kompakte katalytiske reaktormoduler (12) som hver definerer katalytiske reaksjonskanaler og kjølemiddelkanaler, i to suksessive trinn, med det samme antall av reaktormoduler for hvert trinn. Gasstrømningshastigheten i det første trinnet er tilstrekkelig høy slik at ikke mer enn 75 % av CO undergår omdanning. Gassene avkjøles (16) mellom suksessive trinn for å fjerne vandamp, og trykket reduseres (20) før de underkastes det andre trinnet. I tillegg er reaksjonstemperaturen for det andre trinnet lavere enn for det første trinnet, slik at ikke mer enn 75 % av det gjenværende karbonmonoksid undergår omdanning under det andre trinnet også. Den skadelige effekten av vandamp på katalysatoren undertrykker således, mens den totale kapasitet til anlegget (10) kan justeres ved å avstenge moduler i hvert trinn mens antallene opprettholdes likt.



Denne oppfinnelsen vedrører en kjemisk fremgangsmåte, og et katalytisk reaktorbygg som er egnet for anvendelse i utførelse av fremgangsmåten.

5 En fremgangsmåte er beskrevet i PCT/GB 03/05198 (GTL Microsystems AG) hvori Fischer-Tropsch syntese utføres i to suksessive trinn, idet trinnene enten foregår i en enkelt reaktormodul som kan ha forskjellige antall kanaler, eller idet der alternativt er forskjellige antall moduler for de to
10 trinnene. En forbedret måte for å utføre denne fremgangsmåten er nå blitt funnet.

US 2002143075 beskriver reaktorsystemer, apparat og prosesser som kan anvendes for å utføre kjemiske reaksjoner som kan
15 utføres i et trefase-oppslemningsystem. US 6211255 beskriver et reaksjonssystem for en Fischer-Tropsch syntese som har høye masseoverføringskarakteristikker ved katalysatoren.

I samsvar med den foreliggende oppfinnelse tilveiebringes det
20 en fremgangsmåte for å utføre Fischer-Tropsch syntese på en tilførselsgass omfattende karbonmonoksyd og hydrogen for å frembringe et hydrokarbonprodukt ved anvendelse av et flertall av kompakte katalytiske reaktormoduler hver omfattende
25 Fischer-Tropsch syntesen hvori det er utbyttbare gasspermeable katalysatorstrukturer, og nabo-strømningskanaler for et varmeoverføringsmedium, hvori Fischer-Tropsch syntesen utføres i minst to suksessive trinn, idet hvert trinn utføres i et flertall av reaktormoduler gjennom hvilke strømmer av
30 reaktantgasser er i parallell, og der er det samme antall reaktormoduler for hvert av de suksessive trinn, idet alle reaktormodulene tilveiebringer identiske strømningskanaler, idet gasstrømningshastigheten i det første trinn er tilstrekkelig høy og temperaturen tilstrekkelig lav slik at ikke mer
35 enn 75% av karbonmonoksydet undergår omdanning, idet gassene avkjøles mellom suksessive trinn for å kondensere vanddamp og noe av hydrokarbonproduktet, og underkastes deretter det andre trinn.

Ytterligere utførelsesformer av fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen fremgår av de uselvstendige patentkrav 2-5.

5 Temperaturen og trykket i det andre trinnet kan være forskjellig fra den/det i det første trinnet for å opprettholde akseptable nivåer av selektivitet for C5+, og av CO-omdanning. Trykket i det andre trinnet kan f.eks. være lavere som et resultat av trykktap; dette ville redusere selektivitet, og temperaturen kan derfor reduseres i det andre trinnet sammenlignet med det første trinnet, for å oppnå den ønskede selektivitet. Fremgangsmåten kan derfor også involvere og redusere trykket av reaktantgassene mellom suksessive trinn, og reaksjonstemperaturen for det andre trinnet er lavere enn for det første trinnet. Fremgangsmåten kan utføres slik at 15 ikke mer enn 85% av det gjenværende karbonmonoksyd undergår omdanning under det andre trinnet.

I både det første trinnet og det andre trinnet er romhastigheten foretrukket over 1000/t, men foretrukket ikke mer enn 20 15000/t. Romhastigheten i det andre trinnet er åpenbart mindre enn den i det første trinnet, på grunn av omdanningen til væske under det første trinnet. Foretrukket opereres reaktoren slik at vanndamp dannet ved reaksjonen ikke overstiger 26 mol% i det ene eller det andre trinnet. I det 25 første trinnet undergår foretrukket ikke mer enn 65% av karbonmonoksydet omdanning.

Romhastigheten, i denne beskrivelsen, er definert som volumstrømningshastigheten av gassene tilført til reaktoren (målt ved STP), dividert med hulromsvolumet i reaktoren. Hvis 30 reaktoren er ved 210°C og et trykk på 2,5 MPa, tilsvarer en romhastighet på 5000/t således en gasstrøm (ved driftsbetingelser) på omtrent 354 ganger hulromsvolumet pr. time, og således til en oppholdstid på omtrent 10 s.

35

Oppfinnelsen tilveiebringer også et anlegg for å utføre en slik Fischer-Tropsch syntese.

I samsvar med den foreliggende oppfinnelse tilveiebringes det således også et anlegg for å utføre Fischer-Tropsch syntese på en tilførselsgass omfattende karbonmonoksyd og hydrogen for å frembringe et hydrokarbonprodukt, omfattende et

5 flertall av kompakte katalytiske reaktormoduler som hver omfatter en stabel av plater som definerer strømningskanaler for Fischer-Tropsch syntesen hvori det er utbyttbare gasspermeable katalysatorstrukturer, og nabo-

10 strømningskanaler for et varme-overføringsmedium, idet reaktormodulene er anordnet slik at Fischer-Tropsch syntesen finner sted i minst to suksessive trinn, idet der er et flertall av de nevnte reaktormoduler anordnet for parallelle strømmer av reaktantgasser for hvert trinn, med det samme antall av reaktormoduler for hvert av de suksessive trinn,

15 idet alle reaktormodulene tilveiebringer identiske strømningskanaler, idet anlegget omfatter midler for å avkjøle reaktantgassene mellom suksessive trinn for å kondensere vanndamp og noe av hydrokarbonproduktet.

20 Ytterligere utførelsesformer av anlegget i henhold til oppfinnelsen fremgår av de uselvstendige patentkrav 7-8.

Kondensasjonstrinnet mellom suksessive trinn har som mål å avkjøle gassene til en temperatur i området 40°C til 100°C,

25 avhengig av blakningspunktet for hydrokarbonproduktet, for å unngå avsetning av voks på varmeoverføringsoverflatene.

Temperaturen i syntesekanalene er foretrukket over 190°C, i hvert trinn. Ved temperaturer lavere enn omtrent 204°C er

30 der imidlertid en større tendens til dannelselse av voks (dvs. et produkt med lang kjede) og dette har en tendens til å klebe til overflaten av katalysatoren, som begrenser diffusjon av reagenser til katalysatoren og nedsetter reaksjonshastigheten. Omvendt, har reaksjonen ved temperaturer over

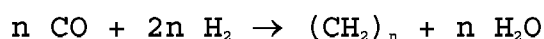
35 omtrent 225°C en tendens til å danne produkt med kort kjede og danner således et høyere forhold av metan. Dette materialet med lavere molekylvekt på katalysatoroverflaten tillater

raskere diffusjon av reagenser til overflaten av katalysator-
en, og dette akselererer reaksjonshastigheten og frembringer
således mer varme og enda høyere temperaturer. Temperaturene
for suksessive trinn kan således være forskjellige, men bør
5 foretrukket ligge i området mellom omtrent 204°C og 225°C, og
mer foretrukket mellom omtrent 204°C og 210°C.

Oppfinnelsen vil nå beskrives ytterligere og mer spesielt,
kun eksemplmessig, og med referanse til den ledsagende
10 tegning:

Figur 1 viser et flytdiagram for et anlegg for utførelse av
Fischer-Tropsch syntese.

15 Oppfinnelsen vedrører Fischer-Tropsch syntese, som kan ut-
gjøre en del av en fremgangsmåte for omdanning av metan til
hydrokarboner med lengre kjede. Fischer-Tropsch syntese er
en reaksjon mellom karbonmonoksyd og hydrogen, og denne gass-
blandingen kan f.eks. frembringes ved damp/metan-reformering.
20 I Fischer-Tropsch syntese reagerer gassene til å frembringe
et hydrokarbon med lengre kjede, dvs.:



25 som er en eksoterm reaksjon, som foregår ved en forhøyet
temperatur, typisk mellom 190°C og 350°C, f.eks. 210°C, og et
forhøyet trykk typisk mellom 2 MPa og 4 MPa, f.eks. 2,5 MPa,
i nærvær av en katalysator slik som jern, kobolt eller smelt-
et magnetitt, med en kalium-promotor. Den nøyaktige naturen
30 av de organiske forbindelsene dannet ved reaksjonen avhenger
av temperaturen, trykket og katalysatoren, så vel som for-
holdet av karbonmonoksyd til hydrogen.

En foretrukket katalysator omfatter et belegg av lantan-
35 stabilisert gamma-alumina med spesifikt overflateareal 140 -
450 m²/g med omtrent 10-40% (på vektbasis sammenlignet med
vekten av alumina) kobolt, og med en rutenium/platina-
promotor, idet promotoren er mellom 0,01% til 10% av vekten

av koboltet. Der kan også være en basisitetspromotor slik som gadoliniumoksyd. Aktiviteten og selektiviteten av katalysatoren avhenger av dispergeringsgraden av koboltmetall på bæreren, idet det optimale nivå av koboltdispergering typisk er i området 0,1 til 0,2, slik at mellom 10% og 20% av koboltmetallatomene som er tilstede er ved overflaten. Desto høyere dispergeringsgrad, desto mindre er det klart at koboltmetall-krystallinstørrelsen må være, og denne er typisk i området 5-15 nm. Koboltpartikler av en slik størrelse tilveiebringer et høyt nivå av katalytisk aktivitet, men kan oksyderes i nærvær av vanddamp, og dette fører til en dramatisk reduksjon i deres katalytiske aktivitet. Omfanget av denne oksydasjonen avhenger av forholdene av hydrogen og vanddamp grensende til katalysatorpartiklene, og også deres temperatur, idet høyere temperaturer og høyere forhold av vanddamp begge øker oksydasjonsomfanget.

En reaktormodul som er egnet for anvendelse i et Fischer-Tropsch anlegg omfatter en stabel av plater som definerer kjølemiddelkanaler som alternerer med reaksjonskanaler, og med gasspermeable katalysatorstrukturer (slik som korrugert folie, filt eller trådduk) i reaksjonskanalene. Platene kan være flate, og kanalene definert ved spor; enkelte av platene kan alternativt være korrugerte eller kastellerte for å definere kanaler. Platene er bundet sammen typisk ved diffusjonsbinding eller hardlodding, og er forsynt med egnede samleledninger for reaktantgassene og kjølemiddelet. Korrugerte Fecralloy-legeringsfolier som er 50 μm tykke og belagt med et keramisk belegg impregnert med et katalysatormaterial kan deretter innføres i reaksjonskanalene før samlerledningene fastgjøres, og kan erstattes hvis katalysatoren blir utbrukt. I et praktisk anlegg er det ønskelig at alle reaktormodulene har den samme struktur og størrelse, slik at de er identiske. En fordel ved standardisering er faktisk at det kan redusere kapitalkostnaden for anlegget.

Idet det nå refereres til figur 1, mottar et Fischer-Tropsch anlegg 10 en gasstrøm av karbonmonoksyd og hydrogen tilført

via en kompressor 11 ved et trykk på 2,1 MPa. Anlegget omfatter 10 identiske reaktormoduler: fem moduler 12a gjennom hvilke strømmene er parallelle, idet disse utgjør det første trinnet, og ytterligere fem moduler 12b gjennom hvilke strømmene er parallelle og som utgjør det andre trinnet. Ventilene 14 gjør det mulig at strømmen gjennom hver modul 12a eller 12b skrues på eller av, og modulene 12a eller 12b isoleres.

Mellom det første trinnet og det andre trinnet føres gassblandingen gjennom en varmeveksler 16 anordnet til å kondensere vanndamp og hydrokarboner med lengre kjede, og således fjerne den fra strømningsgassene. Den avkjølte gassblandingen føres deretter gjennom en separator, slik som en cyclonseparator 18, etterfulgt av et separasjonskammer 19 hvori de tre fasene vann, hydrokarboner og ureagerte gasser separeres. Gassene føres videre til det andre trinnet i anlegget gjennom en trykkreduksjonsventil 20 slik at reaksjonstrykket i det andre trinnet kan reduseres, typisk til et trykk i området 1,6-2,0 MPa.

Reaksjonstemperaturen reguleres ved tilveiebringelse av kjølemiddel til kjølemiddelkanalene i hver modul 12, idet kjølemiddelet i hvert tilfelle resirkuleres gjennom en respektiv varmeveksler 15. Strømningshastigheten av kjølemiddelet justeres for å sikre at kjølemiddeltemperaturen endres med ikke mer enn 10°C ved passering gjennom modulen 12. Reaksjonstemperaturen i det andre trinnet kan reguleres til å være lavere enn i det første trinnet. Dette kan oppnås ved anvendelse av forskjellige kjølemiddelkretser 15 for hver modul 12a eller 12b, som vist. Alternativt kan det samme kjølemiddelet tilveiebringes suksessivt igjennom begge trinnene, men få sin temperatur redusert mellom ett trinn og det neste. Reaksjonstemperaturen i det andre trinnet er foretrukket omtrent 5°C eller 10°C lavere enn den i det første trinnet.

Etter det andre trinnet føres gasstrømmen gjennom en annen varmeveksler 16 anordnet til å kondensere vanndamp og hydrokarboner med lengre kjede. Den kalde gassblandingen føres deretter gjennom en separator, f.eks. en andre cyclonseparator 5 18, etterfulgt av et andre separasjonskammer 19 hvori de tre fasene vann, hydrokarboner og ureagerede gasser separeres. De resulterende restgasser er typisk rike på hydrogen, og kan avfakles, eller anvendes til å tilveiebringe brennstoff for en katalytisk forbrenningsprosess, eller brennstoff for en 10 gassturbin (ikke vist).

Ved bruk av anlegget 10 tilføres blandingen av karbonmonoksyd og hydrogen til det første trinns reaktormoduler 12a ved et trykk på f.eks. 2,1 MPa, hvori Fischer-Tropsch syntese finner 15 sted. Kjølemiddelet strømmer medstrøms gjennom kjølemiddelkanalene i hver modul 12, for å opprettholde temperaturen innen hver reaktormodul 12a ved en verdi i området mellom 205°C og 220°C, idet temperaturen varierer med ikke mer enn $\pm 5^\circ\text{C}$ langs lengden av reaktorkanalen. (I praksis kan kjølemiddelet 20 følge et serpentinspor langs en rekke av tverrgående kanaler, idet serpentinsporet nærmer seg medstrøm.) Inten- sjonen er å nærme seg isoterme betingelser gjennom hele reaktoren 10; dette har fordelen med å minimalisere risikoen for at noe voks (dvs. hydrokarbon med svært lang kjede) blokkerer 25 strømningskanalene mot utløpet fra reaksjonskanalene. Strømningshastigheten (romhastigheten) til de reagerende gassene i reaktormodulene 12a er i området 4000-7000/t, f.eks. omtrent 6500/t, som sikrer at omdanningen av karbonmonoksyd er i området 35% til 70% ved det tidspunkt gassene forlater det 30 første trinnet.

Vanndamp (og noe av hydrokarbonene med lengre kjede) kondenserer ved passering gjennom varmeveksleren 16, og alle væske- 35 dråper fjernes fra gassfasen ved passeringen gjennom separatoren 18 og kammeret 19. Dette reduserer betydelig partialtrykket av vanndamp i gassblandingen som strømmer videre inn i det andre trinnet.

De gjenværende gassene kan reduseres i trykk ved hjelp av ventilen 20 før tilførsel til reaktormodulene 12b i det andre trinnet. I modulene 12b undergår gassene igjen Fischer-Tropsch syntese, men kjølemiddeltemperaturen er anordnet til å opprettholde temperaturen i hver modul 12b ved en temperatur som kan være noen få grader, f.eks. omtrent 5°C til 10°C, under den i det første trinnet. Det vil forstås at fordi et betydelig forhold av gassene er blitt hydrokarboner ved passering gjennom det første trinnets moduler 12a, vil romhastigheten uunngåelig være mindre i det andre trinnet, typisk i området 2000 - 4000/t. Ikke desto mindre, ved å redusere trykket og å redusere reaksjonstemperaturen i modulen 12b (sammenlignet med dem i det første trinnet), opprettholdes omdanningen av karbonmonoksyd ved passering gjennom modulene 12b og selektiviteten for C5+ opprettholdes slik at det totale omdanning av CO er over 85% (over de to trinnene) og den totale selektivitet for C5+ opprettholdes i området 75-95%. Omdanningen i det første trinnet kan f.eks. være 40%, hvilket frembringer omtrent 11% vanndamp; og omdanningen i det andre trinnet kan være 82% (av det gjenværende CO), hvilket gir omtrent 25% vanndamp.

Fjerning av vanndampen og hydrokarbonene med lavere kokepunkt ved passering gjennom separatoren 18 og kammeret 19 før de andre trinnets moduler 12b nås nedsetter ikke bare partialtrykket av vanndamp og således undertrykker oksydasjonen av katalysatoren, men har den ytterligere fordel med å fjerne minst noen av de hydrokarboner som ville danne et væskelag på katalysatorstrukturen. Ethvert slikt væskelag inhiberer kontakt av gassblandingen med katalysatorpartiklene og inhiberer diffusjon av produkt-hydrokarbonene bort fra katalysatorpartiklene, slik at fjerning av væsken av hydrokarboner minimaliserer disse diffusjonsmotstander.

Hvis strømningshastigheten av tilførselsgass avtar, kan reaksjonsbetingelsene (det vil si romhastigheten, temperaturen og trykket) opprettholdes hovedsakelig konstant i hvert av trinnene ved å stenge det samme antall moduler 12a og 12b i hvert

trinn, ved anvendelse av ventilene 14. Antallet av første trinns reaktormoduler 12a som er i bruk bør alltid være lik antallet av andre trinns reaktormoduler 12b som er i bruk. Anlegget 10 kan således reduseres med hensyn til kapasitet
5 ned til 20% sin dimensjonerte kapasitet uten noen betydelig endring i driftsbetingelsene. Dette gjør det mulig å variere fremgangsmåten for å stemme overens med variasjonene i tilførselen av naturgass over tid, uten å forstyrre driftsbetingelsene i Fischer-Tropsch modulene; slike forstyrrelser
10 kan føre til katalysatorskade, siden overdrevent lav romhastighet fører til overomdanning av CO og derav følgende høyt vanndamp-partialtrykk, og katalysatoren kan rammes av oksydasjon eller en irreversibel reaksjon med den keramiske bæreren i nærvær av vanndamp.

15

Det vil forstås at oppfinnelsen ikke er begrenset til en to-trinns fremgangsmåte, siden fremgangsmåten kan anordnes til å tilveiebringe tre eller flere Fischer-Tropsch reaksjonstrinn, med et tilsvarende økt antall av kjøle- og separasjonsenheter
20 mellom trinn. Der kan f.eks. være fire suksessive trinn hver med si fem reaktormoduler 12; fordi der er flere trinn kan omdanningen i ett enkelt trinn være begrenset til en lavere verdi, slik som 20%, mens det likevel oppnås en god total omdanning fra anlegget. Denne mye lavere omdanningsverdi reduserer videre konsentrasjonen av vanndamp som katalysatoren
25 eksponeres for, og en mer aktiv katalysator kan følgelig benyttes (som er mer mottakelig fra skade fra forhøyet vanndamptrykk), og en høyere romhastighet kan anvendes. Videre kan trykket økes mellom suksessive trinn (snarere enn å reduseres som beskrevet ovenfor).
30

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåte for å utføre Fischer-Tropsch syntese på en tilførsels-gass omfattende karbonmonoksyd og hydrogen for å frembringe et hydrokarbonprodukt ved anvendelse av et flertall av kompakte katalytiske reaktormoduler hver omfattende en stabel av plater som definerer strømningskanaler for Fischer-Tropsch syntesen hvori det er utbyttbare gasspermeable katalysatorstrukturer, og nabo-strømningskanaler for et varmeoverføringsmedium, hvori Fischer-Tropsch syntesen utføres i minst to suksessive trinn, idet hvert trinn utføres i et flertall av reaktormoduler gjennom hvilke strømmer av reaktantgasser er i parallell, og der er det samme antall reaktormoduler for hvert av de suksessive trinn, idet alle reaktormodulene tilveiebringer identiske strømningskanaler, idet gasstrømningshastigheten i det første trinn er tilstrekkelig høy og temperaturen tilstrekkelig lav slik at ikke mer enn 75% av karbonmonoksydet undergår omdanning, idet gassene avkjøles mellom suksessive trinn for å kondensere vanndamp og noe av hydrokarbonproduktet, og underkastes deretter det andre trinn.
2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, hvori både det første trinnet og det andre trinnet finner sted ved temperaturer i området 204°C til 225°C.
3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1 eller 2, hvori vanndamp ikke overstiger 26 mol%.
4. Fremgangsmåte som angitt i ett av de foregående krav, hvori, i minst det første trinnet, ikke mer enn 65% av karbonmonoksydet undergår omdanning.
5. Fremgangsmåte som angitt i ett av de foregående krav, hvori trykkreduksjonen mellom suksessive trinn er mellom 0,1 MPa og 0,5 MPa.

6. Anlegg for å utføre Fischer-Tropsch syntese på en tilførsels-gass omfattende karbonmonoksyd og hydrogen for å frembringe et hydrokarbonprodukt, omfattende et flertall av kompakte katalytiske reaktormoduler som hver omfatter en

5 stabel av plater som definerer strømningskanaler for Fischer-Tropsch syntesen hvori det er utbyttbare gasspermeable katalysatorstrukturer, og nabo-strømningskanaler for et varmeoverføringsmedium, idet reaktormodulene er anordnet slik at Fischer-Tropsch syntesen finner sted i minst to suksessive

10 trinn, idet der er et flertall av de nevnte reaktormoduler anordnet for parallelle strømmer av reaktantgasser for hvert trinn, med det samme antall av reaktormoduler for hvert av de suksessive trinn, idet alle reaktormodulene tilveiebringer identiske strømningskanaler, idet anlegget omfatter midler

15 for å avkjøle reaktantgassene mellom suksessive trinn for å kondensere vanndamp og noe av hydrokarbonproduktet.

7. Anlegg som angitt i krav 6, hvori der er fem reaktormoduler for hvert trinn.

20

8. Anlegg som angitt i krav 6 eller 7, hvori hver reaktormodul er forsynt med avstengningsventiler hvorved antallet av reaktormoduler benyttet for reaksjonen i hver trinn kan justeres i overensstemmelse med strømningshastigheten av

25 tilførsels-gass.

