



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **309518**

(13) B1

(51) Int Cl⁷ C 01 B 3/38, C 07 C 29/151

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19922906	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	1992.07.22	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	1992.07.22	(30) Prioritet	1991.09.14, DE, 4130718
(41) Alm. tilgj.	1993.03.15		
(45) Meddelt dato	2001.02.12		

(71) Patenthaver	Metallgesellschaft AG, Reuterweg 14, D-60323 Frankfurt am Main, DE
(72) Oppfinner	Emil Supp, Dietzenbach, DE
	Rainer Morgenroth, Friedrichsdorf, DE
(74) Fullmektig	Bryns Zacco AS, 0106 Oslo

(54) **Benevnelse** Fremgangsmåte for fremstilling av syntesegass for metanolsyntese og reaksjon av syntesegassen for å danne metanol

(56) **Anførte publikasjoner** EP A 376419

(57) **Sammendrag**

Metanoholdig hydrokarbongass blir omsatt med oksygen og vanddamp i en katalytisk autoterm reformeringsreaktor ved temperaturer ved reaksjonsutslippet fra 800 til 1300°C ved trykk fra 10 til 100 bar, hvor man i reformeringsreaktoren leder en ytterligere hydrogenrik gass som inneholder fritt hydrogen. Fra reformeringsreaktoren trekker man ut en rå syntesegass hvis komponenter hovedsakelig er hydrogen, karbonmonooksyd og karbondioksyd. Uten å fjerne karbondioksyd fra den rå syntesegassen blir det fremstilt en egnet syntesegass for metanolsyntesen, hvor konsentrasjonen av komponentene H₂, CO og CO₂ har et som støkiometriantall betegnet molart forhold på (H₂-CO₂):(CO+CO₂) på fra 1,97 til 2,2 . Hvis nødvendig kan den rå syntesegassen som kommer fra reformeringsreaktoren bli tilført hydrogen for innstilling av støkiometritallet.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling av en syntesegass for metanolsyntese og omsetting av syntesegassen på en katalysator til en metanolrik produktstrøm, hvor man omsetter en metanolholdig hydrokarbon-

5 gass med oksygen og vanndamp i en katalytiske autoterm reformeringsreaktor ved temperatur ved reaksjonsutløpet fra 800 til 1300°C og et trykk fra 10 til 100 bar og lekker ut fra reformeringsreaktoren en rå syntesegass hvis komponenter hovedsakelig er hydrogen, karbonmonooksyd og karbondioksyd.

10 En slik fremgangsmåte er beskrevet i EP-PS 0.067.491. Enkeltheter fra katalytisk autotermt arbeidende reformeringsreaktorer finnes i Ullmanns Encyclopedia av Industrial Chemistry, 5. opplag, bind A12, sidene 202-204. Som den

15 ideelle sammensetningen av en metanolsyntesegass blir det informert i det samme bindet på sidene 173 og 174.

Målet ved foreliggende oppfinnelse er å finne en så kostnadseffektiv vei som mulig for fremstilling av syntesegassen

20 som er egnet for syntesen. Fremskrittet ved oppfinnelsen overfor kjente fremgangsmåter er at man inn i reformeringsreaktoren leder inn en hydrogenrik gass for katalytisk autoterm omsetning, som inneholder fritt hydrogen, og at man uten fjerning av karbondioksyd oppnår en syntesegass som er

25 egnet for metanolsyntesen, hvor konsentrasjonen av komponentene H_2 , CO og CO_2 er gitt som støkiometritallet beregnet ved det molare forholdet $(H_2-CO_2):(CO+CO_2)$ på 1,97 til 2,2.

For beregning av støkiometritallet blir den foranstående

30 kjente ligningen for de molare konsentrasjonene av hydrogen, karbonmonooksyd og karbondioksyd i syntesegassen som er kjent for fagmannen, benyttet.

Når en tilstrekkelig stor mengde av hydrogenrik gass står

35 tilgjengelig for innføring i reformeringsreaktoren lyktes det å få ut av reformeringsreaktoren en rå syntesegass som det passende støkiometritallet som derfor uten videre behandling

kunne bli tilført metanolsyntesen. Dersom den rå syntesegassen ikke har det riktige støkiometritallet, tilfører man den syntesegassen så mye hydrogen at det ønskede støkiometritallet blir oppnådd.

5

Ved den kjente metanolsyntesen dannes en fri hydrogen og karbonoksydinneholdende restgass som må bli fjernet fra syntesen. Det er hensiktsmessig å lede denne restgassen i det minste delvis inn i reformeringsreaktoren. På den annen side kan man bearbeide restgassen og delvis rense ut hydrogenet av denne. Dette hydrogenet er egnet for blanding med den rå syntesegassen som kommer ut av reformeringsreaktoren for å innstille støkiometritallet.

10

15

Således angår oppfinnelsen en fremgangsmåte for fremstilling av syntesegass for metanolsyntese og reaksjon av syntesegassen på en katalysator for å danne en metanolrik produktstrøm, hvor en metaninneholdende hydrokarbongass blir reagert katalytisk og autotermisk med oksygen og vanndamp i en reformeringsreaktor ved temperaturer ved reaktorutløpet på 800 til 1300°C, og et trykk på 10 til 100 bar, og hvor det fra reformeringsreaktoren blir tatt ut en rå syntesegass som hovedsakelig består av hydrogen, karbonmonoksyd og karbondioksyd, kjennetegnet ved at en gass rik på fritt hydrogen ytterligere blir innført fra et annet anlegg inn i reformeringsreaktoren for den katalytiske autoterme reaksjon i tillegg til hydrokarbongassen, oksygen og vanndamp, hvor 1,2 til 2,0 molekyler H_2O , 0,4 til 0,8 molekyler O_2 og 0,2 til 0,5 molekyler H_2 , blir tilført til reformeringsreaktoren pr. C-atom, at en rå syntesegass med et metaninnhold på maksimalt 3 mol-% blir tatt ut fra reformeringsreaktoren og en syntesegass som passer for metanolsyntese blir produsert derfra med eller uten tilsetning av hydrogen og med eller uten fjerning av karbondioksyd, i hvilken gasskonsentrasjonen av bestanddelene H_2 , CO og CO_2 gir et molart forhold $(H_2-CO_2):(CO+CO_2)$, kalt det støkiometriske nummer, på 1,97 til 2,2.

20

25

30

35

Ifølge en utførelse av oppfinnelsen blir det således mulig å finne spesielt kostnadsgunstige fremgangsmåter for fremstillingen av syntesegassen, når også en annen kilde er tilgjengelig for en hydrogenrik gass, som man kan lede inn i reformeringsreaktoren. Eksempelvis kommer det inn tekniske anlegg for dehydrering av slike hydrogenrike gasser som på denne måten blir anvendbare.

Et spesielt gunstig eksempel på en annen fremgangsmåte som lar seg koble med oppfinnelsens fremgangsmåte, er fremstillingen av metyl-tertiær-butyleter (MTBE). Her går man vanligvis ut fra butan som blir isomerisert til isobutan, isobutanen blir omdannet gjennom dehydrering til isobutylene og isobutylene blir omsatt med metanol til MTBE. Den ved dehydreringen oppståtte hydrogenrike avgassen blir i det minste delvis innledet i reformeringsreaktoren. Fra dette får man en spesielt kostnadsgunstig fremgangsmåtekobling, da man på den ene siden kan anvende den nitrogenrike avgassen fra dehydreringen og da det på den andre siden står til rådighet metanol fra metanolsyntesen formesetting av isobutylene til MTBE.

For oppfinnelsens fremgangsmåte anvender man en metanholdig hydrokarbongass, for eksempel jordgass eller jordoljeavledet gass. Vanligvis er gassblandinger med C₁-C₅-hydrokarboner egnet. Hydrokarbongassen blir på kjent måte avsvovlet før reformeringsreaktoren, for eksempel ved ledning over sink-oksyd.

Reformeringsreaktoren blir tilført så mye oksygen at den ønskede temperaturen ved utløpet av reaktoren blir oppnådd gjennom partiell oksydasjon. Denne utslippstemperaturen ligger vanligvis i området fra 800 til 1300°C og fortrinnsvis 850 til 1100°C. Temperaturen på den innstrømmende gassen i reformeringsreaktoren er vanligvis fra 300 til 650°C.

Reformeringsreaktoren blir også på kjent måte tilført vanndamp, for å undertrykke sotdannelsen. Det blir tilstrebet at temperaturen som innstiller seg på slutten av reaktoren, ligger mer enn 100°C over grensetemperaturen for sotdannelse etter Boudouir-reaksjonen ($2\text{CO}=\text{C}+\text{CO}_2$). Fordelaktig ifølge fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen klarer man seg med lite vanndamp. Vanligvis kommer det fra et C-atom i innsatsblanding 1,2 til 2 molekyler H_2O , 0,4 til 0,8 molekyler O_2 og 0,2 til 0,5 molekyler H_2 . I rå syntesegass ligger metaninnholdet under 5 mol-% og fortrinnsvis under 3 mol-%.

Det til reformeringsreaktoren tilførte frie hydrogenet ble kanalisert sammen med oksygenet til tinneren i reformasjonsreaktorens øvre del, slik at temperaturen der på ønsket måte stiger raskt og en ytterligere tennkatalysator eller en hjelptennbrenner blir unødvendig. Derigjennom kan man i innstrømningsområdet for hydrogen og oksygen i reformeringsreaktoren ha et katalysatorfritt rom, som utgjør 10 til 30% av det totale katalysatorvolumet.

Ytterligere enkeltheter ved oppfinnelsen blir forklart ved hjelp av figuren.

Matanholdig hydrokarbongass, for eksempel jordgass, blir innført i ledningen (1), dannet med vanndamp fra ledningen (2) og ledet inn i en reformeringsreaktor (3). Reaktoren (3) inneholder en fylling av kornet nikkelkatalysator. Oksygen, for eksempel fra et ikke fremstilt luftspaltingsanlegg, blir tilført reaktoren (3) gjennom ledningen (4) og en hydrogenrik gass kommer ut av ledningen (5). I reaktoren (3) er et trykk fra 10 til 100 bar og fortrinnsvis 20 til 50 bar. Som produkt fra den katalytiske autoterme omsetningen i reformeringsreaktoren (3) blir det gjennom ledningen (7) utsugd en rå syntesegass, som har en temperatur på fra 800 til 1300°C og fortrinnsvis 850 til 1100°C og inneholder maksimalt 3 mol-% metan. Konsentrasjonen av hovedkomponentene hydrogen,

karbonmonooksyd og karbondioksyd gir et støkiometritall på maksimalt 2,2.

Dersom støkiometritallet til syntesegassen i ledningen (7) ikke er i det ønskede området fra 1,97 til 2,2 og må bli hevet, utføres dette ved tilblending av en hydrogenrik gass som kommer ut av ledningen (8). Den ferdige syntesegassen blir, uten at en behandling for fjerning av CO₂ er nødvendig, etter avkjøling i en kjøleinnretning (9) til omkring omgivelsestemperaturer ført gjennom kondensatoren (10) til metanolsyntesen (11), som blir gjennomført på kjent måte. En metanolrik produktstrøm tar man av i ledningen (12) og fører den til rensing gjennom en destillasjon (13), ut fra hvilken den ferdige etanolen blir ført ut i ledningen (14).

For fremstillingen av den hydrogenrike gassen, som står til rådighet i ledningene (5) og (8), er det tallrike varianter fra hvilke kun noen kan bli beskrevet her. Butan kommer ut av ledningen (17) og blir omsatt i en isomeriseringsanretning (18) med hydrogen fra ledningen (19) til isobutan, som i ledningen (20) ble gitt videre til en dehydrering (21). Under dehydreringen blir det fremstilt isobutylen som gjennom ledningen (22) blir ført til en omsetning (23) med metanol fra ledningen (24). Man oppnår derigjennom MTBE som blir ført bort i ledningen (25). Vannrik metanol, som oppstår i omsetningen (23) blir gjennom ledningen (26) ført til destillasjon (13).

Ved dehydreringen (21) oppstår en hydrogenrik avgass, som blir ført bort i ledningen (30) og helt eller delvis ledet gjennom ledningen (5) til reformeringsreaktoren (3). En del av disse avgassene kan gjennom ventilen (31) og ledningen (8) bli blandet med den rå syntesegassen i ledningen (7).

Fra metanolsyntesen (11) må en restgass bli fjernet i ledningen (15), som man kan anvende på forskjellige måter. En mulighet er å tilblende den gjennom ventilen (33) og

ledningen (34) til gassen i ledningen (5) og lede den inn i reformeringsreaktoren (3). Man kan også helt eller delvis føre denne gjennom ledningen (16) til et renseanlegg (35), hvor man utvinner en hydrogenrik gass. Renseanlegget (35) kan
5 for eksempel arbeide etter prinsippet ved trykkvekslingsadsorpsjon. Den der utvundne H_2 -rike gassen kan på den ene siden bli tatt ut gjennom ledningen (19) eller også helt eller delvis ledet gjennom den stiplede ledningen (36) tilblandes gassen i ledningen (8). En metanholdig gass blir
10 ført ut i ledningen (38).

Omdanningen fra butan til MTBE er kjent, enkelthetene er beskrevet i DE-PS 753.753 og i Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 3. opplag, bind 10, sidene 114-120.

15

De etterfølgende eksemplene, som delvis er beregnet, refererer til en mol CH_4 som hydrokarbongass.

Eksempel 1

20 Pr. mol CH_4 blir det ledet 0,28 mol H_2 , 1,6 mol H_2O , 0,556 mol O_2 og 0,0028 mol N_2 til reformeringsreaktoren (3), som inneholder en nikkelholdig katalysator. Fra den autoterme omsetningen med et trykk på 65 bar og en utslippstemperatur på 995°C oppnår man en rå syntesegass med den følgende
25 sammensetning:

CO_2	8,86 mol-%
CO	20,27 mol-%
H_2	67,81 mol-%
30 CH_4	2,97 mol-%
N_2	0,09 mol-%

Støkiometritallet til denne syntesegassen var 2,024, det vil si at syntesegassen er optimalt egnet for metanolsyntesen.

35

Eksempel 2

Den katalytiske autoterme omsetningen som i eksempel 1 igjen gjennomført nå med følgende sammensetning pr. mol CH_4 , 1,65 mol H_2O , 0,686 mol O_2 og 0,0034 mol N_2 , og i tillegg 0,75 mol av en avgass fra en dehydrering. Denne avgassen har den følgende sammensetning:

CO_2	2,15 mol-%
CO	0,95 mol-%
H_2	67,90 mol-%
CH_4	7,15 mol-%
C_2+	9,05 mol-%
N_2	12,80 mol-%

Omsetningen i reaktoren (3) finner sted ved 65 bar, utslippstemperaturen var 985°C . Den rå syntesegassen som kom fra reformeringsreaktoren (3) hadde følgende sammensetning:

CO_2	7,68 mol-%
CO	20,68 mol-%
H_2	65,80 mol-%
CH_4	3,36 mol-%
N_2	2,48 mol-%

Støkiometritallet var 2,049. Syntesegassen er altså direkte anvendbar uten videre behandling for metanolsyntesen.

Dersom man gir avkall på avgassen fra dehydreringen, må man forhøye H_2O -tilsetningen til 2,5 mol for å unngå sotdannelse i reformeringsreaktoren. Gjennom dette blir riktignok støkiometritallet til den rå syntesegassen senket ned til en verdi på 1,775.

P a t e n t k r a v

1.

Fremgangsmåte for fremstilling av syntesegass for metanolsyntese og reaksjon av syntesegassen på en katalysator for å danne en metanolrik produktstrøm, hvor en metaninneholdende hydrokarbongass blir reagert katalytisk og autotermisk med oksygen og vanndamp i en reformeringsreaktor ved temperaturer ved reaktorutløpet på 800 til 1300°C, og et trykk på 10 til 100 bar, og hvor det fra reformeringsreaktoren blir tatt ut en rå syntesegass som hovedsakelig består av hydrogen, karbonmonoksyd og karbondioksyd, k a r a k t e r i s e r t v e d at en gass rik på fritt hydrogen ytterligere blir innført fra et annet anlegg inn i reformeringsreaktoren for den katalytiske autotermiske reaksjon i tillegg til hydrokarbon-gassen, oksygen og vanndamp, hvor 1,2 til 2,0 molekyler H_2O , 0,4 til 0,8 molekyler O_2 og 0,2 til 0,5 molekyler H_2 , blir tilført til reformeringsreaktoren pr. C-atom, at en rå syntesegass med et metaninnhold på maksimalt 3 mol-% blir tatt ut fra reformeringsreaktoren og en syntesegass som passer for metanolsyntese blir produsert derfra med eller uten tilsetning av hydrogen og med eller uten fjerning av karbondioksyd, i hvilken gasskonsentrasjonen av bestanddele-ne H_2 , CO og CO_2 gir et molart forhold $(H_2-CO_2):(CO+CO_2)$, kalt det støkiometriske nummer, på 1,97 til 2,2.

2.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den rå syntesegassen som blir tatt ut fra reformeringsreaktoren har et støkiometrisk tall på 1,97 til 2,2 og blir tilført til metanolsyntesen uten ytterligere behandling.

3.

Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at gjenværende gass inneholdende fritt hydrogen og frie karbonoksyder blir tatt bort fra metanolsyntesen og ledet i det minste delvis inn i reformerings-

reaktoren sammen med gassen som er rik på fri hydrogen som kommer fra et annet anlegg.

4.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at gjenværende gass som inneholder fritt hydrogen og frie karbonoksyder blir tatt bort fra metanolsyntesen, fritt hydrogen blir delvis separert fra den gjenværende gassen og det frie hydrogenet blir blandet med den rå syntesegassen som kommer fra reformeringsreaktoren for å gi det støkiometriske tallet.

5.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at en utslippsgass inneholdende fritt hydrogen blir ledet fra en dehydrogeneringsprosess inn i reformeringsreaktoren.

6.

Fremgangsmåte ifølge krav 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at butan blir isomerisert til isobutan, isobutanet blir omdannet til isobutylen ved dehydrogenering, isobutylen blir reagert med metanol for å danne metyl-tert.butyleter (MTBE) og den hydrogenrike utslippsgassen produsert etter dehydrogeneringen blir ledet i det minste delvis inn i reformeringsreaktoren.

