

(19) **DANMARK**



(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **149529 B**



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(21) Patentansøgning nr.: 2105/83

(51) Int.Cl.⁴: **C 07 C 1/04**

(22) Indleveringsdag: 11 maj 1983

(41) Alm. tilgængelig: 12 nov 1984

(44) Fremlagt: 14 jul 1986

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: -

(71) Ansøger: **HALDOR *TOPSØE A/S; Lyngby, DK.**

(72) Opfinder: **Allan *Skov; DK, Jens Richard *Rostrup-Nielsen; DK.**

(74) Fuldmægtig: **Kontor for Industriel Eneret**

(54) **Fremgangsmåde til fremstilling af syntetiske carbonhydrider ud fra syntesegas**

(57) Sammen drag:

temperatur på 410-440°C, fortrinsvis 420-430°C, idet forskellen mellem indgangs- og udgangstemperatur samtidig skal være mindst 30°C større end den temperaturstigning, der forårsages af varmeudviklingen ved den kemiske reaktion. Andet trin gennemføres fortrinsvis i en reaktor for tilførsel af varme ved indirekte varmeveksling med råproduktstrømmen.

Der opnås lav deaktiveringshastighed for den i andet trin anvendte katalysator samt et carbonhydridprodukt af god kvalitet.

2105-83

Syntetiske carbonhydrider fremstilles ved katalytisk omsætning i to trin af en syntesegas indeholdende hydrogen og carbonoxider. Første trin gennemføres under tilstedeværelse af en katalysator og ved et tryk på 10-80 bar og en temperatur på 200-300°C til dannelsen af et mellemprodukt indeholdende methanol og/eller dimethylether. Andet trin gennemføres under tilstedeværelse af en katalysator og ved i det væsentlige samme tryk til omsætning af hele mellemproduktet fra første trin under dannelsen af en råproduktstrøm af carbonhydrider, som afkøles og derved opdeles i en udkondenseret produktstrøm og en gasformig recirkulationsstrøm, som uden yderligere opdeling recirkuleres til indgangen af første trin, hvorved andet trin gennemføres under anvendelse af en indgangstemperatur på 300-340°C, fortrinsvis 320-330°C, og under tilførsel af varme til opnåelse af en udgangs-

DK 149529 B

Den foreliggende opfindelse angår fremstilling af syntetiske carbonhydrider ved katalytisk omsætning i to trin af en syntesegas indeholdende hydrogen og carbonoxider.

Opfindelsen angår især fremstilling af syntetisk højoktanbenzin.

Der er allerede, bl.a. i patentlitteraturen, beskrevet en lang række fremgangsmåder til fremstilling af forskellige petroleumsfraktioner ud fra forskellige fossile brændstoffer.

Det er endvidere kendt at fremstille carbonhydridblandinger, herunder højoktanbenzin, direkte ud fra lavere alkoholer og/eller tilsvarende ethere ved katalytisk omsætning over syntetiske zeolitkatalysatorer. Fremgangsmåden og katalysatorerne er beskrevet bl.a. i US patentskrifterne 3.702.886, 3.709.979, 3.832.449, 3.899.544 og 3.911.041. De som udgangsmateriale anvendelige alkoholer og/eller ethere kan være fremstillet i separate anlæg. Det har imidlertid vist sig fordelagtigt at integrere processen for fremstilling af carbonhydrider ved hjælp af zeolitkatalysatorer med en proces til fremstilling af de nævnte alkoholer og/eller ethere ud fra et egnet råmateriale, såsom naturgas eller kul. Sådanne integrerede processer er allerede beskrevet, og især to af disse har været genstand for interesse. Ved den ene omsættes en syntesegas indeholdende hydrogen og carbonoxider via methanol (MeOH) til carbonhydrider, og ved den anden sker omsætningen til carbonhydrider via methanol/dimethylether (MeOH/DME).

En sådan proces til omsætning via MeOH er f.eks. beskrevet i DE-OS 2.846.693. Ved fremgangsmåden ifølge dette offentliggørelsesskrift omsættes en gasblanding hovedsageligt bestående af carbonoxider og hydrogen i et første trin under anvendelse af en methanolsyntesekatalysator til et methanolholdigt mellemprodukt. Hele mellemproduktet omsættes derefter videre i et andet trin under anvendelse af en zeolitkatalysator til dannelsen af en carbonhydridholdig produktstrøm. Produkt-

strømmen afkøles, og en fraktion bestående af carbonhydrider med mindst 5 C-atomer pr. molekyle fraskilles, medens den resterende del af produktstrømmen recirkuleres til indgangen af første trin. Andet trin af processen gennemføres fortrinsvis i en kølet reaktor ved en temperatur på 250-400°C.

En proces til omsætning via MeOH/DME er f.eks. beskrevet i US patentskrift nr. 3.894.102. Ved fremgangsmåden ifølge dette patentskrift bringes en blanding af carbonmonoxid og hydrogen i kontakt med en katalysatorblanding bestående af en methanolsyntesekatalysator og en sur dehydratiseringskatalysator i et første trin til dannelse af et mellemprodukt med højt indhold af DME. Mellemproduktet eller en del deraf omsættes derefter i et andet trin over en zeolitkatalysator til dannelse af et produkt indeholdende højoktanbenzin.

Uanset hvilken af de beskrevne, kendte procesveje der benyttes, har det i praksis ikke vist sig muligt at gennemføre det zeolitkatalyserede procestrin uden procesmæssige problemer som forklaret i det følgende.

Omsætningen af MeOH og/eller DME til carbonhydrider forløber ved eksoterme reaktioner og gennemføres under kontrollerede temperaturbetingelser. Temperaturen styres således ifølge kendt teknik ved anvendelse af kølede reaktorer eller ved anvendelse af en eller flere adiabatisk reaktorer evt. kombineret med recirkulation af en del af produktgassen til begrænsning af den adiabatisk temperaturstigning.

Det er vigtigt at kontrollere temperaturen såvel af hensyn til katalysatoren som af hensyn til sammensætningen af det opnåede produkt.

Anvendelse af en relativt lav temperatur bevirker således langsom deaktivering af katalysatoren, men der opnås samtidig et produkt af ringe kvalitet (højt indhold af uønskede bestanddele, især duren).

En relativt høj temperatur bevirker derimod hurtig deaktivering af katalysatoren men under opnåelse af et produkt af god kvalitet.

Deaktiveringen skyldes dannelse af højmolekylære forbindelser og eventuelt kul, som afsættes på katalysatorens overflade og i dens poresystem og derved blokerer katalysatorens aktive centre med nedsat katalytisk aktivitet til følge.

Det har hidtil ikke vist sig muligt samtidig at opnå langsom deaktivering og ønsket produktsammensætning, og man har derfor været henvist til enten

- 1) hyppig regenerering/udskiftning af katalysatoren eller
- 2) efterbehandling af produktet til opnåelse af et slutprodukt med den ønskede sammensætning.

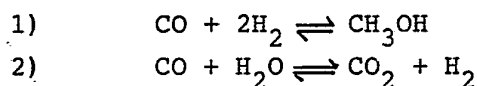
Det har nu overraskende vist sig, at det ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen er muligt at opnå lav deaktiveringshastighed for zeolitkatalysatoren og samtidig, uden kompliceret fraktionering, at opnå et produkt med den ønskede sammensætning.

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af syntetiske carbonhydrider ved katalytisk omsætning i to trin af en syntesegas indeholdende hydrogen og carbonoxider, hvorved der i det første trin under tilstedeværelse af en katalysator og ved et tryk på 10-80 bar, fortrinsvis 30-60 bar, og en temperatur på 200-300°C, fortrinsvis 240-270°C, gennemføres en omsætning af en fødestrøm af syntesegas til et mellemprodukt indeholdende methanol og/eller dimethylether, hvorefter der i andet trin under tilstedeværelse af en katalysator og ved i det væsentlige samme tryk gennemføres en omsætning af hele mellemproduktet fra første trin til dannelse af en råproduktstrøm af carbonhydrider, som

afkøles og derved opdeles i en udkondenseret produktstrøm og en gasformig recirkulationsstrøm, som uden yderligere opdeling recirkuleres til indgangen af første trin, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at andet trin gennemføres under anvendelse af en indgangstemperatur på 300-340°C, fortrinsvis 320-330°C og under tilførsel af varme til opnåelse af en udgangstemperatur på 410-440°C, fortrinsvis 420-430°C, idet forskellen mellem indgangs- og udgangstemperatur samtidig skal være mindst 30°C større end den temperaturstigning, der forårsages af varmeudviklingen ved den kemiske reaktion.

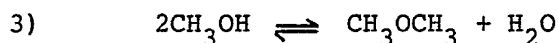
Den omhandlede fremgangsmåde kan som angivet gennemføres med MeOH og/eller DME som mellemprodukt. Hvilken af disse procesveje der anvendes afhænger af en række faktorer.

Omsætningen af carbonoxider og hydrogen i første trin under dannelse af MeOH som det væsentlige mellemprodukt forløber efter reaktionerne



Reaktionen 1) er stærkt trykafhængig, og det vil derfor være nødvendigt at gennemføre omsætningen ved relativt højt tryk for at opnå en god omsætningsgrad.

Omsætningen af carbonoxider og hydrogen i første trin under dannelse af DME som det væsentlige mellemprodukt forløber efter reaktionerne 1) og 2) samt reaktionen



Denne omsætning viser kun ringe trykafhængighed og er derfor fordelagtig, hvis man ønsker at arbejde ved relativt lave tryk. Omsætningen via DME er endvidere fordelagtig i de tilfælde, hvor den som udgangsmateriale anvendte syntese-gas har et relativt højt CO/H₂-molforhold.

Første trin i fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan som nævnt gennemføres ved et tryk på 10-80 bar, fortrinsvis 30-60 bar, og en temperatur på 200-300°C, fortrinsvis 240-270°C. Hvilket tryk, der anvendes i et givet tilfælde, vil afhænge af en række faktorer. Generelt vil man foretrække at gennemføre omsætningen ved det tryk, hvor syntesegassen er til rådighed. Hvis syntesegassen f.eks. er opnået ved kulforgasning, vil trykket ved nuværende teknik være af størrelsesordenen 30 bar. Det kan imidlertid forventes, at fremtidig teknik vil muliggøre højere tryk, f.eks. 70 bar eller derover. Selv om forøget tryk medfører nogen forøgelse af omsætningsgraden, vil man generelt foretrække at arbejde ved forgasningstrykket, da der derved spares kompressionsarbejde. Også den valgte temperatur vil afhænge af den praktiske udførelse, således primært af om der arbejdes i adiabatisk eller kølet reaktor. Ved anvendelse af en adiabatisk reaktor må man således acceptere en højere udgangstemperatur og dermed en lavere omsætningsgrad, idet indgangstemperaturens nedre grænse bestemmes af den anvendte katalysators aktivitet. Alternativt er det muligt at anvende flere adiabatisk reaktorer i serie med køling af gasstrømmen mellem reaktorerne, hvorved det er muligt at begrænse den totale temperaturstigning. Ved store anlæg er det især fordelagtigt at anvende en reaktor med radial strømningsretning, hvorved der kan opnås det mindst mulige trykfald. Ved anvendelse af en kølet reaktor er det muligt at holde temperaturen i hele reaktoren inden for et snævert temperaturinterval, og der er således mulighed for at optimere temperaturen efter de øvrige procesparametre. Der kan herved anvendes en hvilken som helst form for kølet reaktor. En særlig foretrukket kølet reaktor er imidlertid en reaktor indeholdende katalysatorfyldte rør omgivet af kogende vand som kølemedium. Ved anvendelse af en sådan reaktor er der således mulighed for at udnytte den i første trin i fremgangsmåden frigjorte varme til frembringelse af damp.

Andet trin i fremgangsmåden ifølge opfindelsen gennemføres fortrinsvis ved i det væsentlige samme tryk som det i første trin anvendte.

Den til gennemførelse af omsætningen i andet trin nødvendige varmetilførsel kan tilvejebringes på flere måder. Således kan andet trin f.eks. gennemføres i en reaktor indeholdende varmelegemer, som opvarmes af udefra tilført varme, eller der kan anvendes i og for sig kendte reaktorudformninger, som muliggør varmetilførsel til den kolde del af reaktoren ved indirekte varmeveksling med råproduktstrømmen.

Såvel første som andet trin gennemføres under tilstedeværelse af egnede katalysatorer. Der stilles ikke særlige krav til katalysatorerne, og disse kan være af konventionel art udvalgt blandt kendte katalysatorer egnede for de pågældende reaktioner.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen vil i det følgende blive nærmere belyst ved hjælp af eksempler og under henvisning til tegningen, som i skematisk form viser et anlæg til gennemførelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen. Eksemplerne er udarbejdet på grundlag af tre pilotforsøg, der hver havde en varighed på 500 timer.

Eksempel 1

En strøm 1 af syntesegas på $5,6 \text{ Nm}^3/\text{h}$ og en recirkulationsstrøm 11 på $25,0 \text{ Nm}^3/\text{h}$ føres sammen som en fødestrøm 2 til en første, kølet reaktor 3, hvor omsætning til MeOH gennemføres ved et tryk på 60 bar og en temperatur på 240°C .

Der opnås en mellemproduktstrøm 4 på $23,0 \text{ Nm}^3/\text{h}$, som føres til en anden reaktor 5, hvor omsætning til carbonhydrider gennemføres ved en indgangstemperatur på 330°C og under tilførsel af varme ved hjælp af elektriske varmelegemer til en udgangstemperatur på 430°C .

Der opnås en råproduktstrøm 6 på $23,1 \text{ Nm}^3/\text{h}$, som efter afkøling til en temperatur på 15°C i en separator 7 opdeles i en sidestrøm 8 på $26,3 \text{ Nm}^3/\text{h}$, en produktstrøm 9 på $0,52 \text{ kg/h}$ og en sidestrøm 10 på $1,2 \text{ kg/h}$ (hovedsageligt be-

stående af vand). Størstedelen af sidestrømmen 8 tilbageføres som recirkulationsstrømmen 11, og resten bortledes som en slipstrøm 12 (purge) på 1,3 Nm³/h.

Tabel 1

Gassammensætninger i mol. %

Strøm	1	2	11
H ₂	76,2	85,0	86,8
CO	15,3	3,2	0,6
CO ₂	7,2	1,9	0,9
CH ₄	0,6	5,7	6,7
C ₂	0,4	1,6	1,7
C ₃	-	1,4	1,7
C ₄	-	1,0	1,2
C ₅	-	0,3	0,3

Eksempel 2

Fremgangsmåde som i Eksempel 1, men uden varmetilførsel til reaktoren 5 og med en indgangstemperatur på 360°C og en udgangstemperatur på 430°C.

Strømmene 1, 2 og 11 har i det væsentlige samme sammensætning som i Eksempel 1.

Eksempel 3

Fremgangsmåde som i Eksempel 1, men uden varmetilførsel til reaktoren 5 og med en indgangstemperatur på 320°C og en udgangstemperatur på 390°C .

Strømmene 1, 2 og 11 har i det væsentlige samme sammensætning som i Eksempel 1.

Der blev i alle tre forsøg udtaget en række prøver fra produktstrømmen 9 til bestemmelse af produktsammensætningen. Der blev endvidere foretaget en række målinger af temperaturprofilen ned gennem reaktoren 5 til bestemmelse af katalysatorens deaktiveringshastighed. Ud fra kendskabet til ændring af temperaturprofilen pr. tidsenhed samt reaktorens geometri kan mængden af deaktiveret katalysator pr. tidsenhed bestemmes. Da mængden af omsat MeOH pr. tidsenhed endvidere er kendt, er det muligt at beregne det såkaldte modstandstal R , der udtrykker den mængde (kg) MeOH, der er omsat, pr. mængde (g) katalysator, der er deaktiveret.

De typiske produktsammensætninger samt modstandstallene ifølge Eksemplerne 1-3 er angivet i den følgende Tabel 2.

Tabel 2Typisk produktsammensætning og modstandstal

Eksempel Nr.	Typisk Produktsammen- sætning, Vægt-%	Modstandstal kg/g
1	Duren 4 Andre C ₇ -C ₁₀ - aromater 36 Andre C ₅ + 60	15
2	Duren 4 Andre C ₇ -C ₁₀ - aromater 36 Andre C ₅ + 60	2,7
3	Duren 17 Andre C ₇ -C ₁₀ - aromater 40 Andre C ₅ + 43	12

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåde til fremstilling af syntetiske carbonhydrider ved katalytisk omsætning i to trin af en syntesegas indeholdende hydrogen og carbonoxider, hvorved der i det første trin (3) under tilstedeværelse af en katalysator og ved et tryk på 10-80 bar og en temperatur på 200-300°C gennemføres en omsætning af en fødestrøm af syntesegas til et mellemprodukt (4) indeholdende methanol og/eller dimethylether, hvorefter der i andet trin (5) under tilstedeværelse af en katalysator og ved i det væsentlige samme tryk gennemføres en omsætning af hele mellemproduktet (4) fra første trin (3) til dannelse af en råproduktstrøm (6) af carbonhydrider, som afkøles og derved opdeles i en udkondenseret produktstrøm (9) og en gasformig recirkulationsstrøm (11) som uden yderligere opdeling recirkuleres til indgangen af første trin (3), k e n d e t e g n e t ved at andet trin (5) gennemføres under anvendelse af en indgangstemperatur på 300-340°C og under tilførsel af varme til opnåelse af en udgangstemperatur på 410-440°C, idet forskellen mellem indgangs- og udgangstemperatur samtidig skal være mindst 30°C større end den temperaturstigning, der forårsages af varmeudviklingen ved den kemiske reaktion.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved at den i andet trin (5) anvendte indgangstemperatur er 320-330°C og udgangstemperaturen 420-430°C.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved at andet trin (5) gennemføres i en reaktor under tilførsel af varme ved indirekte varmeveksling med råproduktstrømmen (6).

Fremdragne publikationer:

