



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **324214**

(13) **B1**

NORGE

(51) Int Cl.

C07C 1/04 (2006.01)

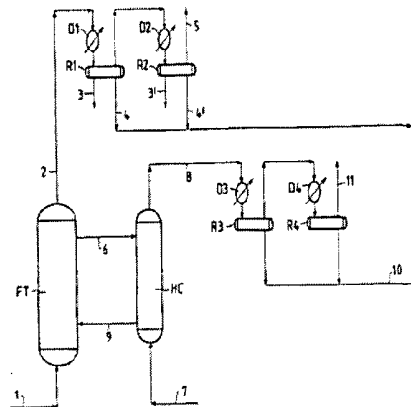
C10G 2/00 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	19993133	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	
(22)	Inng.dag	1999.06.23	(85)	Videreføringsdag	
(24)	Løpedag	1999.06.23	(30)	Prioritet	1998.06.25, IT, MI98A001451
(41)	Alm.tilgj	1999.12.27			
(45)	Meddelt	2007.09.10			
(73)	Innehaver	Agip Petroli SpA, Via Laurentina, 449, I-00142 Roma, IT Institut Francais du Petrole, 1 & 4, avenue de Bois-Préau, 92852 RUEIL MALMAISON CEDEX, FR			
(72)	Oppfinner	Giuseppe Belmonte, San Giuliano Milanese, IT Vincenzo Piccolo, Paullo, IT Paul Broutin, 6, rue des Bouvreuils, 69630 CHAPONOST, FR Gabriele Carlo Ettore Clerici, Via Morgagni 11 MILANO, IT François Hugues, Charly, IT			
(74)	Fullmektig	JK Thorsens Patentbureau AS, Postboks 9276 Grønland, 0134 OSLO			
(54)	Benevnelse	Fremgangsmåte for fremstilling av hydrokarboner fra syntesegass			
(56)	Anførte publikasjoner	EP A1 147873			
(57)	Sammendrag				

Fremgangsmåte for fremstilling av hydrokarboner fra syntesegass som omfatter:

- å tilføre til en reaktor for Fischer-Tropsch reaksjoner, inneholdende en katalysator basert på båret kobolt, en syntesegass i molare forhold H_2/CO i området fra 1 til 3,
- å tømme ut fra reaktoren en flytende hydrokarbonfase som inneholder katalysatoren, i suspensjon,
- å tilføre suspensjonen til en hydrokrakkingsreaktor som arbeider ved en temperatur i området fra 200 til 500°C,
- å tømme en dampfase ut fra toppen av hydrokrakkingsreaktoren og fra bunnen en suspensjon som inneholder tyngre produkter som resirkuleres til Fischer-Tropsch reaktoren,
- å avkjøle og kondensere dampfasen.



Den foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av hydrokarboner fra syntesegass.

Mer spesielt vedrører den foreliggende oppfinnelse en fremgangsmåte for fremstilling av hydrokarboner, som er flytende ved romtemperatur og atmosfærisk trykk, fra syntesegass ved hjelp av Fischer-Tropsch prosessen.

Fischer-Tropsch teknologien for fremstilling av hydrokarboner fra blandinger av gass basert på hydrogen og karbonmonoksyd, alminnelig kjent som syntesegass, er kjent i den vitenskapelige litteratur. En oppsummering av hovedverkene vedrørende Fischer-Tropsch syntesereaksjonen er gitt i Bureau of Mines Bulletin, 544 (1955) med tittelen "Bibliography of the Fischer-Tropsch Synthesis and Related Processes" H.C. Anderson, J.L. Wiley og A. Newell.

Fischer-Tropsch teknologien er generelt basert på anvendelsen av en reaktor for kjemiske reaksjoner som utføres i trefase-systemer hvor en gassfase bobles inn i en suspensjon av et faststoff i en væske. Gassfasen består av syntesegass, med et molart forhold H_2/CO som varierer fra 1 til 3, den dispergerende væskefase representerer reaksjonsproduktet, dvs. lineære hydrokarboner hovedsakelig med et høyt antall karbonatomer, og den faste fasen representeres ved katalysatoren.

Reaksjonsproduktet som tømmes ut fra reaktoren består følgende av en suspensjon som må behandles for å separere faststoffet (katalysatoren) fra væskefasen. Mens katalysatoren resirkuleres til syntesereaktoren blir væsken underkastet etterfølgende behandling, f.eks. hydrokrakkings- og/eller hydroisomerisasjonsbehandling, for å oppnå hydrokarbonfraksjoner av industriell interesse.

Publisert europeisk patentsøknad 609 079 beskriver en reaktor for Fischer-Tropsch reaksjoner som består av en gassboblekolonne som inneholder en suspensjon bestående av partikler av katalysator suspendert i det flytende hydrokarbon. Synte-

segassen tilføres til bunnen av reaktoren mens det syntetiserte hydrokarbon utvinnes ved toppen.

For å unngå at katalysatorpartikler medrives er reaktoren utstyrt med sylindriske filtreringsinnretninger som er anordnet inne i reaktoren i den øvre del.

Publisert internasjonal patentsøknad WO 97/31693 beskriver en metode for separering av en væske fra en suspensjon av faste partikler som omfatter, i en første fase, avgassing av suspensjonen og, i en andre fase, filtrering av suspensjonen gjennom et tangentialstrømningsfilter. Særlig kommer suspensjonen fra en Fischer-Tropsch reaktor og består av syntetiserte tunge hydrokarboner som medriver katalysatorpartiklene.

Andre eksempler på metoder for separering av katalysatoren oppnådd i suspensjonen som forlater en Fischer-Tropsch reaktor er beskrevet i publisert europeisk patentsøknad 592 176, i publisert internasjonal patentsøknad WO 94/16807, i UK patent 2 281 224, i US patenter 4 605 678 og 5 324 335 og i tysk patent 3 245 318.

Det filtrerte flytende hydrokarbon som kommer fra Fischer-Tropsch syntesen består generelt av blandinger av paraffiner med en høy molekylvekt, f.eks. blandinger omfattende paraffiner som har opp til, og over, 100 karbonatomer eller som har et gjennomsnittlig kokepunkt høyere enn 200°C. Dette er følgelig et produkt som ikke er av noen spesiell praktisk industriell anvendelse men som må underkastes ytterligere behandling, f.eks. hydrokrakkings- og/eller hydroisomerisjonsbehandling, til å gi en blanding som gjør at den får en mer praktisk anvendelse, f.eks. som en komponent for brennstoffer for veitransport. Publisert europeisk patentsøknad 753 563 beskriver en prosess for hydroisomerisasjon av paraffiniske vokstyper, særlig Fischer-Tropsch vokstyper ved behandling med en katalysator basert på et metall fra gruppene IB, VIB og/eller VIII, båret på silika-alumina, ved temperaturer i området fra 200 til 400°C.

Det er i oppfinnelsens sammenheng nå funnet en fremgangsmåte for fremstilling av flytende hydrokarboner som tillater en kombinasjon av Fischer-Tropsch prosessen med en etterfølgende hydrokrakkingsprosess av den fremstilte hydrokarbonfase idet
5 det som beskrevet ovenfor samtidig muliggjøres eliminering av separasjonstrinnet for katalysatoren fra den fremstilte suspensjon. Dette operasjonstrinnet, som vist i den store mengden patentlitteratur på dette området, er en alvorlig ulempe for Fischer-Tropsch prosessen og er fullstendig unngått i fremgangsmåten i henhold til den foreliggende oppfinnelse.
10

Dette resultatet er mulig siden det er blitt funnet en katalysator som har vist seg å være katalytisk aktiv både for Fischer-Tropsch syntesen og for den etterfølgende hydrokrakkingsreaksjon.
15

Med fremgangsmåten i henhold til den foreliggende oppfinnelse oppnås i tillegg et andre vesentlig resultat som vedrører regenereringen av katalysatoren. Når den etterfølgende hydrokrakkingsreaksjon utføres i nærvær av et overskudd av hydrogen, blir oksydene som er dannet på overflaten av katalysatoren etter sekundære reaksjoner forbundet med Fischer-Tropsch reaksjonen redusert til metall.
20

25 Den foreliggende oppfinnelse vedrører derfor en fremgangsmåte for fremstilling av hydrokarboner fra syntesegass, kjennetegnet ved at den omfatter:

- a) å tilføre kontinuerlig til bunnen av en reaktor for Fischer-Tropsch reaksjoner, inneholdende en katalysator basert på båret kobolt, en syntesegass som hovedsakelig består av hydrogen og karbonmonoksyd, i molare forhold H_2/CO i området 1 til 3,
30
- b) å kontinuerlig tømme ut fra reaktoren Fischer-Tropsch reaksjonsproduktet som hovedsakelig består av en hydrokarbon-væskefase inneholdende katalysatoren, i suspensjon,
35
- c) å tilføre Fischer-Tropsch reaksjonsproduktet, sammen med en hydrogenstrøm, til en hydrokrakkingsreaktor som arbeider ved en temperatur i området fra 200 til 500°C,

- d) å tømme ut en dampfase som hovedsakelig består av lette hydrokarboner fra toppen av hydrokrakkingsreaktoren og fra bunnen en suspensjon som inneholder tyngre produkter, som resirkuleres til Fischer-Tropsch reaktoren,
- 5 e) å avkjøle og kondensere dampfasen som forlater hydrokrakkingsreaktoren.

I samsvar med en utførelsesform av fremgangsmåten i henhold til den foreliggende oppfinnelse er reaktoren for Fischer-Tropsch-type reaksjoner en boblereaktor som består av en beholder, som generelt er vertikal, f.eks. en kolonne, hvori kjemiske reaksjoner aktiveres, som foregår i trefasesystemer hvor en gassfase bobles inn i en suspensjon av et faststoff i en væske. I det foreliggende tilfellet består gassfasen av syntesegass, med et molart forhold H_2/CO som varierer fra 1 til 3, den dispergerende væskefase representerer reaksjonsproduktet, dvs. lineære hydrokarboner hovedsakelig med høyt antall karbonatomer, og den faste fasen representeres ved katalysatoren.

20

Syntesegassen kommer foretrukket fra dampreforming eller fra delvis oksydasjon av naturgass eller andre hydrokarboner, på basis av reaksjonene som er beskrevet f.eks. i US patent 5 645 613. Alternativt kan syntesegassen komme fra andre produksjonsteknikker slik som f.eks. fra "autotermisk reformering" eller fra forgassing av karbon med vanndamp ved høy temperatur, som beskrevet i "Catalysis Science and Technology", Vol. 1, Springer-Verlag, New York, 1981.

30 To faser blir i alt vesentlig fremstilt fra Fischer-Tropsch reaksjonen, en lettere fase, i dampfase, som hovedsakelig består av lette hydrokarboner, vanndamp, inerte produkter etc., som tømmes ut ved toppen sammen med den ikke-reagerte gass, idet den andre tyngre fasen hovedsakelig består av paraffiniske vokstyper, som er flytende ved reaksjonstemperatur, og som omfatter blandinger av mettede lineære hydrokarboner med et høyt antall karbonatomer. Disse hydrokarbonblandingene har generelt et kokepunkt som overstiger 150°C.

Fischer-Tropsch reaksjonen utføres i en utførelsesform ved temperaturer i området fra 150 til 400°C, foretrukket fra 200 til 300°C, under opprettholdelse av et trykk inni reaktoren på 0,5 til 20 MPa. Mere spesielle detaljer vedrørende
5 Fischer-Tropsch reaksjonen er tilgjengelig i "Catalysis Science and Technology" nevnt ovenfor.

Til sist er katalysatoren tilstede inne i reaktoren, suspendert i den flytende hydrokarbonfase. Katalysatoren er i en
10 utførelsesform basert på kobolt, i metallform eller i form av oksyd eller (u)organisk salt, dispergert på en fast bærer bestående av minst ett oksyd valgt fra ett eller flere av de følgende elementer: Si, Ti, Al, Zn og Mg. Foretrukne bærere er silika, alumina eller titania.

15 I katalysatoren er koboltet i en utførelsesform tilstede i mengder i området fra 1 til 50 vekt%, generelt fra 5 til 35 vekt%, med hensyn til den totale vekten.

20 Katalysatoren som benyttes i fremgangsmåten i henhold til den foreliggende oppfinnelse kan også inneholde ytterligere elementer. Med hensyn til den totale vekt, kan den f.eks. omfatte fra 0,05 til 5 vekt%, foretrukket fra 0,1 til 3 vekt% rutenium og fra 0,05 til 5 vekt%, foretrukket fra 0,1 til
25 3 vekt% av minst et tredje element valgt fra slike som tilhører gruppe IIIB. Katalysatorer av denne typen er kjent i litteraturen og er beskrevet, sammen med deres fremstilling, i publisert europeisk patentsøknad 756 895.

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

Et derivat av tantal (særlig tantalalkoholater) avsettes på den således oppnådde katalytiske forløper, foretrukket med våtimpregneringsteknikken etterfulgt av kalsinering og eventuelt reduksjon og passivering.

5

Uansett hva dens kjemiske sammensetning måtte være, anvendes katalysatoren i en utførelsesform i form av et finoppdelt pulver med en gjennomsnittlig diameter av granulene i området fra 10 til 700 mikrometer.

10

Det flytende produktet fra Fischer-Tropsch reaksjonen, som omfatter både den tyngre hydrokarbonfase og katalysatoren, tømmes kontinuerlig ut fra syntesereaktoren, bringes til driftsbetingelser for hydrokraking ved hjelp av vanlige metoder, og tilføres til hydrokrakkingsreaktoren, som arbeider ved temperaturer i området fra 200 til 500°C, foretrukket mellom 300 og 450°C, og trykk i området fra 0,5 til 20 MPa. En strøm av hydrogen tilføres også samtidig til hydrokrakkingsreaktoren, som er av en type som er analog med Fischer-Tropsch reaktoren.

20

Fischer-Tropsch reaksjonsproduktet tilføres foretrukket til toppen av hydrokrakkingsreaktoren mens hydrokarbonet tilføres i overskudd til bunnen og danner en strøm i motstrøm til det nedadstigende produkt.

25

En dampfase som i en utførelsesform hovedsakelig består av C₅-C₂₅₊ paraffiner tømmes ut fra toppen av reaktoren og kondenseres deretter. Den således oppnådde sluttblanding har et kokepunkt som er lavere enn temperaturen i hydrokrakkingsreaktoren.

30

Det tyngre produktet, som fremdeles er flytende ved arbeidstemperaturen til hydrokrakkingsreaksjonen, samles på bunnen av reaktoren og resirkuleres kontinuerlig til Fischer-Tropsch syntesen. Denne kontinuerlige strømmen av suspensjon i et lukket kretsløp, fra en reaktor til den andre, garanterer også et andre resultat som er den kontinuerlige regenerering av katalysatoren som ellers sakte ville deaktiveres av de

35

sekundære oksydative reaksjoner som oppstår i Fischer-Tropsch reaksjonen.

5 Fremgangsmåten for fremstilling av hydrokarboner fra syntese-
gass i henhold til den foreliggende oppfinnelse kan forstås
bedre ved referanse til prosessen i den vedlagte figur 1 som
representerer en illustrerende utførelsesform.

Med referanse til figur 1, omfatter prosesskjemaet: en
10 Fischer-Tropsch reaktor (FT), en hydrokrakkingsreaktor (HC),
kondensatorer (D1)-(D4) med de tilsvarende samlebeholdere for
kondensatet (R1)-(R4).

Virkemåten til den foreliggende fremgangsmåte er åpenbar fra
15 det vedlagte skjema og den tidligere beskrivelse. Syntese-
gassen (1) tilføres til reaktoren (FT) hvori der er suspen-
sjonen som består av flytende paraffiniske vokstyper og kataly-
satoren. To strømmer tømmes ut fra toppen av reaktoren
(FT).

20 Den første strømmen (2) er i dampfase og består hovedsakelig
av ikke-reagerte syntesegasser, reaksjons-biprodukter (hoved-
sakelig vann), inerte produkter og "lette" paraffiner, f.eks.
C₁₃-. Denne strømmen tilføres til kondensatorene (D1) og
25 (D2), anordnet i serie, hvorfra reaksjons-biproduktene (3) og
(3') og de kondenserbare hydrokarboner (4) og (4') utvinnes,
mens de gjenværende produkter, hovedsakelig syntesegasser,
inerte produkter og lettere hydrokarboner (hovedsakelig
metan), uttømmes i dampfase ved hjelp av (5) og sendes for
30 ytterligere behandling.

Den andre strømmen (6), bestående av paraffiniske vokstyper
som er flytende under arbeidsbetingelsene, og katalysatoren,
tilføres til toppen av hydrokrakkingsreaktoren (HC) hvortil
35 basis-hydrogen tilføres ved hjelp av (7). Sammen med det
ikke-reagerte hydrogen tømmes krakkingsproduktet ut gjennom
(8) mens det tunge produktet, som fremdeles er flytende,
sammen med katalysatoren, samles ved bunnen av reaktoren (HC)

og resirkuleres til bunnen av reaktoren (FT) ved hjelp av ledningen (9).

Dampene (8) kondenseres i kondensatorene (D3) og (D4), anordnet i serie, hvorfra hydrokarbonfraksjonen (10) utvinnes. De ukondenserbare produkter, hovedsakelig hydrogen og metan, uttømmes ved hjelp av ledningen (11) og sendes for etterfølgende behandling.

Noen få illustrerende eksempler gis for en bedre forståelse av den foreliggende oppfinnelse.

Eksempel 1

En aluminabærer (100 % gamma-krystallfase, overflateareal 175 m²/g, spesifikt porevolum 0,5 m³/g, gjennomsnittlig pore-radius 40 Å, partikkelstørrelse mellom 20 og 150 µm, spesifikk vekt 0,86 g/ml) tørrimpregnere med en salpetersyreoppløsning av Co(NO₃)₂·6H₂O ved pH = 5 i slike mengder at det oppnås en prosentandel av Co som er lik 14 vekt% med referanse til den totale vekt. Den impregnerte alumina tørkes ved 120°C i 16 timer og kalsineres ved 400°C i luft i 4 timer.

En oppløsning av Ta(EtO)₅ 0,01 M i etanol tilsettes til det således oppnådde produkt i et slikt volum at det oppnås en slutt-vektprosentandel av tantal som er lik 0,5 vekt%.

Suspensjonen får deretter stå under omrøring i 2 timer og tørkes deretter under vakuum ved 50°C. En kalsineringsfase utføres deretter i luft ved 350°C i 4 timer.

63 g av den således fremstilte katalysatoren fylles i en mekanisk omrørt "slurry" reaktor som har en diameter på 120 mm og en høyde på 180 mm og til bunnen av denne tilføres 100 Nl/t syntesegass (H₂/CO i molart forhold lik 2).

Temperaturen inne i reaktoren opprettholdes, ved styring, ved 250°C og trykket ved 2 MPa.

Etter reaksjon i 10 timer stanses strømmen av syntesegass, temperaturen heves til 350°C og 100 Nl/t hydrogen tilføres for å aktivere hydrokrakkingsreaksjonen som er fullført etter 5 timer.

5

Diagrammet i fig. 2 angir kurvene som vedrører molekylvektfordelingen i de fremstilte fraksjoner.

Den prikkede kurven representerer sammensetningen av den paraffiniske voks som oppnås ved slutten av Fischer-Tropsch reaksjonen. Kurven med kryssene refererer til sammensetningen av den flytende voks som blir tilbake etter hydrokrakkingen. Kurven med firkantene representerer sammensetningen av de omdannede lette paraffiner etter hydrokrakkingen.

15

Eksempel 2

Katalysatoren fremstilt i eksempel 1 anvendes i en reaktor/kolonne for Fischer-Tropsch reaksjoner (FT).

20

Etter aktivering av reaksjonen tilføres på en styrt måte 100 l/t av en strøm av syntesegass med et molart forhold $H_2/CO = 2$ til bunnen av reaktoren. Reaksjonen utføres ved 225°C og ved et trykk på 3 MPa.

25

Omtrent 47 l/t av en strøm i dampfase med en gjennomsnittlig molekylvekt på omtrent 25 tømmes ut fra toppen av reaktoren FT. Omtrent 0,44 l/t voks med 30 volum% faststoff (katalysator) fjernes kontinuerlig fra toppen av reaktoren og tilføres til toppen av en hydrokrakkingsreaktor som arbeider ved 400°C og ved det samme trykk som syntesereaktoren. Omtrent 11 l/t hydrogen tilføres til bunnen av hydrokrakkingsreaktoren.

35

Omtrent 12 l/t damper tømmes ut fra toppen av hydrokrakkingsreaktoren mens omtrent 0,3 l/t flytende vokstyper utvinnes fra bunnen, som resirkuleres, sammen med katalysatoren, til Fischer-Tropsch reaktoren.

324214

10

De paraffiniske damper gir etter kondensasjon en væske med et kokepunkt på 300°C .

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåte for fremstilling av hydrokarboner fra syntesegass,
5 k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter:
 - a) å tilføre kontinuerlig til bunnen av en reaktor for Fischer-Tropsch reaksjoner, inneholdende en katalysator basert på båret kobolt, en syntesegass som hovedsakelig består av hydrogen og karbonmonoksyd, i molare forhold
10 H_2/CO i området fra 1 til 3,
 - b) å kontinuerlig tømme ut fra reaktoren Fischer-Tropsch reaksjonsproduktet som hovedsakelig består av en hydrokarbon-væskefase inneholdende katalysatoren, i suspensjon,
 - 15 c) å tilføre Fischer-Tropsch reaksjonsproduktet, sammen med en hydrogenstrøm, til en hydrokrakkingsreaktor som arbeider ved en temperatur i området fra 200 til 500°C,
 - d) å tømme ut en dampfase som hovedsakelig består av lette hydrokarboner fra toppen av hydrokrakkingsreaktoren og
20 fra bunnen en suspensjon som inneholder tyngre produkter, som resirkuleres til Fischer-Tropsch reaktoren,
 - e) å avkjøle og kondensere dampfasen som forlater hydrokrakkingsreaktoren.
- 25 2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, hvori reaktoren for Fischer-Tropsch-type reaksjoner er en vertikal boblereaktor.
3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1 eller 2, hvori Fischer-Tropsch reaksjonsproduktet i væskefase hovedsakelig
30 består av paraffiniske vokstyper som har et kokepunkt høyere enn 150°C.
4. Fremgangsmåte som angitt i ett eller flere av de foregående krav, hvori Fischer-Tropsch reaksjonen utføres ved
35 temperaturer i området fra 150 til 400°C og ved et trykk i området fra 0,5 til 20 MPa.
5. Fremgangsmåte som angitt i ett eller flere av de foregående krav, hvori katalysatoren er basert på kobolt båret på

et faststoff bestående av minst ett oksyd av ett eller flere av de følgende elementer: Si, Ti, Al, Zn og Mg og hvori koboltet er til stede i mengder i området fra 1 til 50 vekt%.

- 5 6. Fremgangsmåte som angitt i ett eller flere av de foregående krav, hvori katalysatoren omfatter fra 0,05 til 5 vekt% rutenium og fra 0,05 til 5 vekt% av minst et tredje element valgt fra slike som tilhører gruppe IIIB.
- 10 7. Fremgangsmåte som angitt i ett eller flere av kravene 1 til 5, hvori katalysatoren omfatter 0,05 til 5 vekt% tantal.
8. Fremgangsmåte som angitt i ett eller flere av de foregående krav, hvori katalysatoren anvendes i form av et
15 finoppdelt pulver med en gjennomsnittlig partikkeldiameter i området fra 10 til 700 mikrometer.
9. Fremgangsmåte som angitt i ett eller flere av de foregående krav, hvori hydrokrakkingsreaktoren arbeider ved
20 temperaturer i området fra 200 til 500°C og ved trykk i området fra 0,5 til 20 MPa.
10. Fremgangsmåte som angitt i ett eller flere av de foregående krav, hvori en dampfase hovedsakelig bestående av C₅-
25 til C₂₅₊ paraffiner tømmes ut fra hydrokrakkingsreaktoren.

4g

324214
PATENTSTYRET
27.0KT99 993133

Fig.1

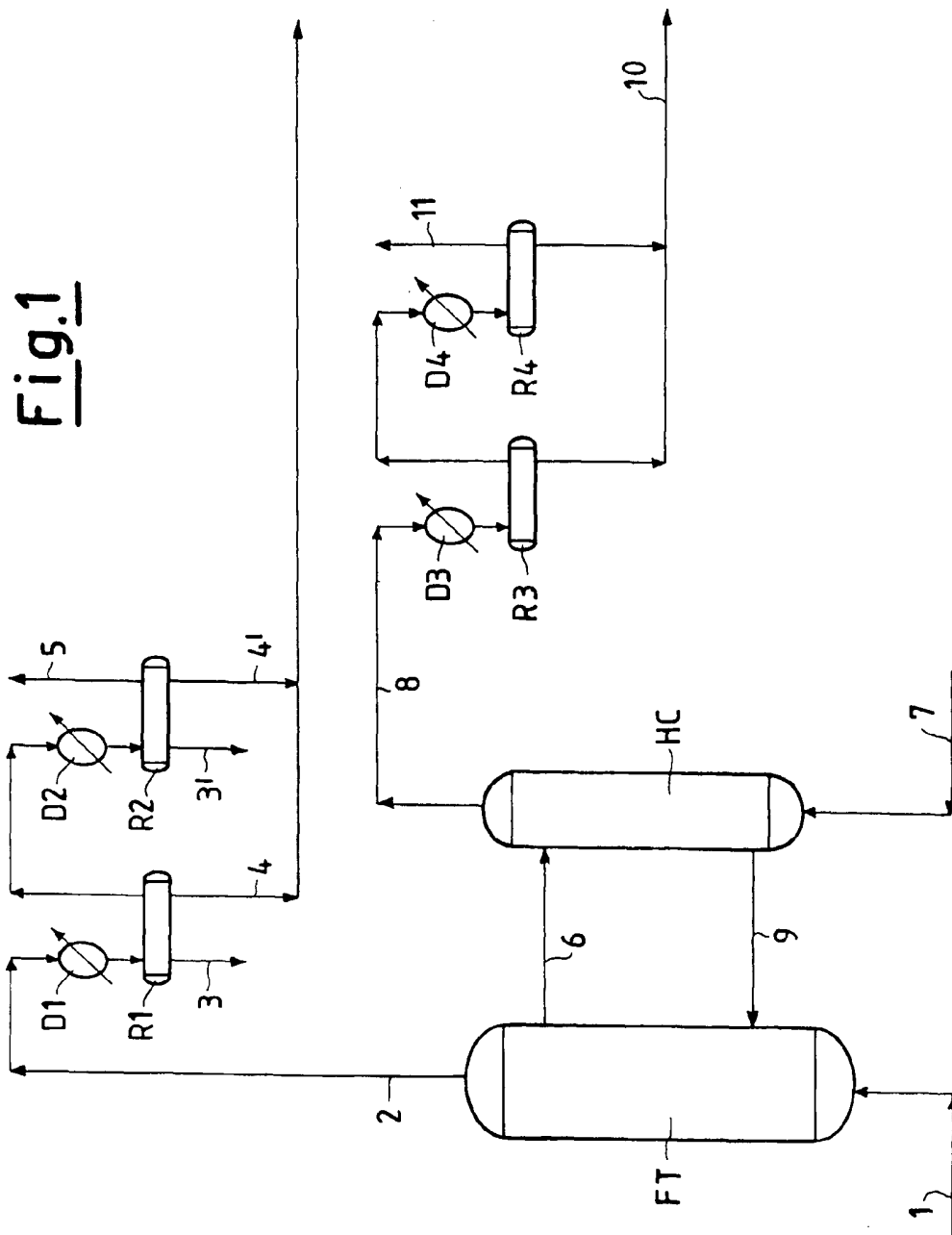
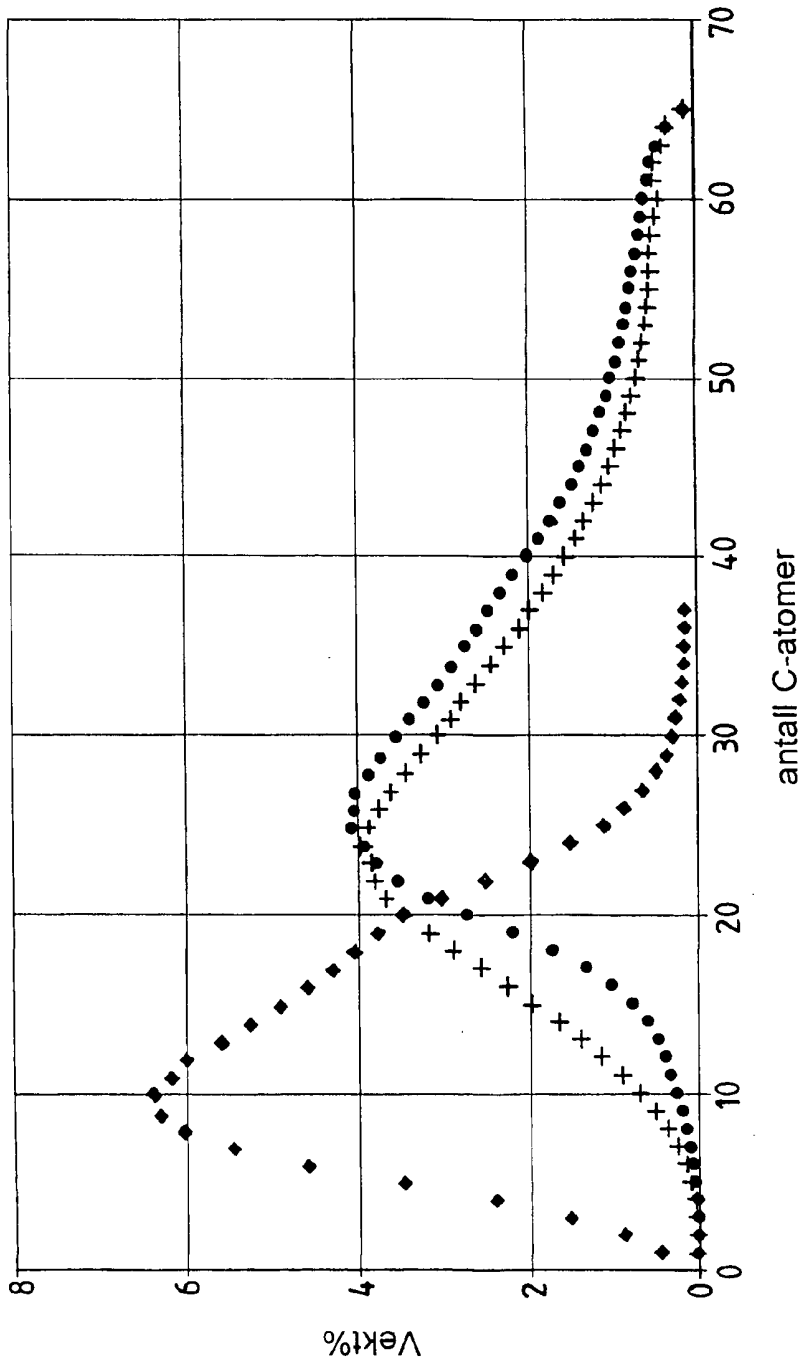


Fig.2



- Fischer-Tropsch voks
- + Resterende voks
- ◆ Lette paraffiner

4h

324214
PATENTSTYRET
27. OKT 99 993133