



## (12) PATENT

(19) NO

(11) 335115

(13) B1

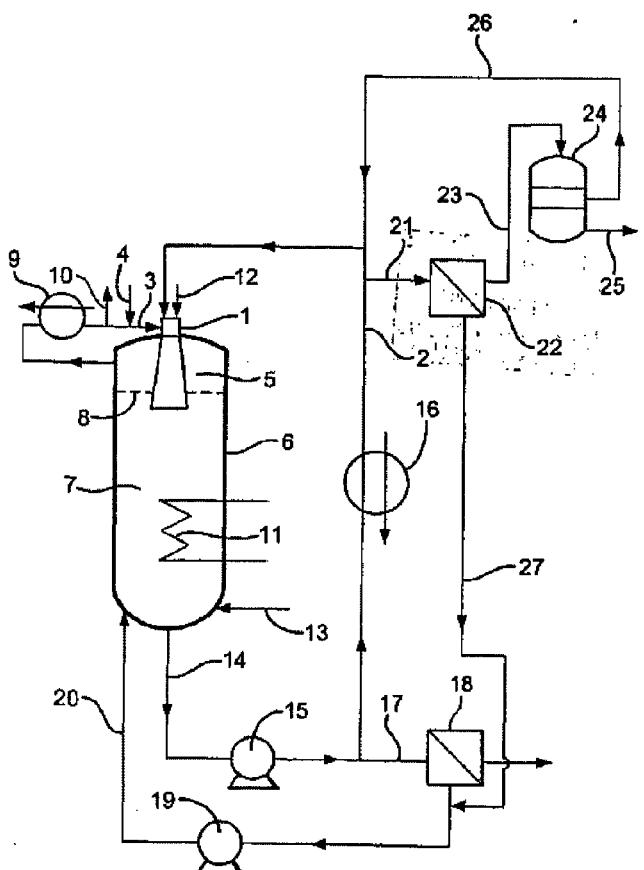
NORGE

(51) Int Cl.  
C07C 1/00 (2006.01)  
C10G 2/00 (2006.01)

## Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20035219	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2002.05.17 PCT/GB2002/02332
(22)	Inng.dag	2003.11.24	(85)	Videreføringsdag	2003.11.24
(24)	Løpedag	2002.05.17	(30)	Prioritet	2001.05.25, GB, 0112787 2001.05.25, GB, 0112788 2001.05.25, GB, 0112795 2001.05.25, GB, 0112798 2001.06.06, GB, 0113786
(41)	Alm.tilgj	2004.01.14			
(45)	Meddelt	2014.09.15			
(73)	Innehaver	BP Exploration Operating Company Ltd, 1 Finsbury Circus, Britannic House, GB-EC2M7BA LONDON , Storbritannia			
(72)	Oppfinner	Davy Process Technology Ltd, 20 Eastbourne Terrace, GB-W26LE LONDON , Storbritannia John Richard Hensman, 29 Brandles Road, Letchworth, Hertfordshire SG6 2JA, England, Storbritannia Josephus Johannes Helena Maria Font Freide, 36 Tormead Road, Guildford, Surrey GU1 2JB, England, Storbritannia Christopher Sharp, 12 Aspen Close, Staines, Middlesex TW18 4SW, England, Storbritannia David Newton, 28 Crondall Lane, GB-GU97BQ FARNHAM, SURREY , Storbritannia Geoffrey Benedict Smith, Near Oaks, Guilford Road, Chobham, Woking, Surrey GU24 8EA, England, Storbritannia			
(74)	Fullmektig	Zacco Norway AS, Postboks 2003 Vika, 0125 OSLO, Norge			
(54)	Benevnelse	<b>Fremgangsmåte for omdannelse av syntesegass til hydrokarboner.</b>			
(56)	Anførte publikasjoner	GB 728543 A			
(57)	Sammendrag				

En fremgangsmåte for omdannelse av syntesegass til hydrokarboner ved å kontakte syntesegassen ved en forhøyet temperatur og trykk med en suspensjon som omfatter en fast partikulær katalysator som er suspendert i et flytende medium, der kontakten foregår i et system som omfatter minst en høyskjærbladesone og en reaktortank, der volumet av suspensjonen i høyskjærbladesonen(e) hovedsakelig er mindre enn volumet av suspensjonen i reaktortanken, suspensjonen blandes med syntesegass i høyskjærbladesonen(e), den oppnådde blandingen av suspensjon og syntesegass føres fra høyskjærbladesonen(e) til reaktortanken, og der kinetisk energi spres til suspensjonen i høyskjærbladesonen(e) ved en hastighet på minst 0,5 kW/m<sup>2</sup> relativt til totalvolumet av suspensjonen i systemet.



Den foreliggende oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte for å omdanne karbonmonoksid og hydrogen (syntesegass) til flytende hydrokarbonprodukter i nærvær av en Fischer-Tropsch katalysator.

- 5 I Fischer-Tropsch syntesreaksjonen reageres en gassformig blanding av karbonmonoksid og hydrogen i nærvær av en katalysator for å gi en hydrokarbonblanding med en relativt bred molekylvektsfordeling. Dette produktet er hovedsakelig rettkjedede hydrokarboner som typisk har en kjedelengde på mer enn 2 karbonatomer, for eksempel mer enn 5 karbonatomer. Reaksjonen er svært eksoterm og derfor er varmeutledning en av de viktigste ulempene ved alle Fischer-Tropsch-fremgangsmåter. Dette har ledet kommersielle fremgangsmåter bort fra fiksert sjikt-drift til slurrysystemer. Slike slurrysystemer benytter en suspensjon av katalysatorpartikler med et flytende medium for derved å tillate at både totaltemperaturkontrollen og den lokale temperaturkontrollen (i nærheten av de individuelle katalysatorpartiklene) forbedres betraktelig sammenlignet med drift med fiksert sjikt.
- 10
- 15

Fischer-Tropsch-fremgangsmåter som benytter slurry boblekolonner der katalysatoren hovedsakelig fordeles og suspenderes i slurrien ved at energien tildeles fra syntesegassen som frembringes fra gassfordelingsinnretningen i bunnen av slurry-boblekolonnen, er kjente, som beskrevet for eksempel i US 5.252.613.

Fischer-Tropsch-fremgangsmåten kan også kjøres ved å føre en strøm av det flytende mediet gjennom et katalysatorsjikt for å støtte og spre katalysatoren, som beskrevet i US 5.776.988. Ved denne tilnærmingen spres katalysatoren mer jevnt gjennom hele det flytende mediet, hvilket gir forbedringer i opererbarheten og produktiviteten av fremgangsmåten som skal oppnås.

GB 728543 vedrører en fremgangsmåte til fremstilling av hydrokarboner med reaksjon av syntesegass i nærvær av en katalysator som kan suspenderes på finfordelt form i hydrokarbonoljen (kontaktolje). En strøm av kontaktolje som beveges mekanisk, sirkulerer etter separasjonen av gassen, og syntesegassen tilføres til reaksjonskammeret under et kjølearrangement som er anbrakt i dette, passende ved hjelp av en eller en serie av dyser. Kjøling av kontaktoljen eller blandingen av kontaktolje og gass i reaksjonskammeret bevirkes i et antall stadier på en slik måte at blandingen av syntesegass og kontaktolje suksessivt strømmer gjennom kjølestadier ved økende temperatur. På grunn av det faktum at de individuelle kjølestadiene har en temperatur

- som øker fra bunnen og oppover, kan reaksjonen forsinkes på steder der reaksjonen av karbonmonoksid og hydrogen er høyest, nemlig i den nedre del av reaksjonstårnet, ved anvendelse av lave temperaturer. I henhold til reduksjonen av konsentrasjonen av reaksjonssubstansene, økes så temperaturen i de høyere sonene av reaksjonstårnet, slik
- 5 at den fullstendige reaksjonen mellom karbonmonoksidet og hydrogenet, hvilket hovedsakelig tilsvarer likevekt, oppnås i nærheten av toppen av reaksjonstårnet. Således vedrører GB 728,543 en pluggstrømreaktortank der reaksjonsbetingelsene varierer i de individuelle kjølestadiene.
- 10 Vi har nylig funnet at en Fischer-Tropsch-fremgangsmåte kan kjøres ved å kontakte syntesegass med en suspensjon av katalysator i et flytende medium i et system som omfatter minst en høyskjærblandingssone og en reaktortank. Suspensjonen føres gjennom høyskjærbladesonen(e) der syntesegassen blandes med suspensjonen under høyskjærbetingelser. Skjærkrefstene som utøves på suspensjonen i
- 15 høyskjærbladesonen(e) er tilstrekkelig høye slik at syntesegassen brytes ned til gassbobler og/eller uregelmessige formede gasshulrom. Suspensjonen med gassbobler og/eller uregelmessig formede gasshulrom som er dispergert deri, blir deretter ledet ut fra høyskjærbladesonen(e) inn i reaktortanken der majoriteten av
- 20 syntesegassomdanningen til flytende hydrokarbonprodukter foregår. Suspensjonen som er i reaktortanken er under slik høyturbulent bevegelse at uregelmessig formede gasshulrom som måtte være dispergert deri, konstant løper sammen og fragmenteres i løpet av en hurtig tidsramme, for eksempel en periode på opp til 500 ms. Den flyktige naturen til disse uregelmessig formede gasshulrommene resulterer i forbedret varmeoverføring og masseoverføring av gass inn i den flytende fasen av suspensjonen
- 25 sammenlignet med en konvensjonell slurryboble kolonnreaktor. Denne fremgangsmåten er beskrevet i WO 0138269 (PCT patentsøknad nr. GB 0004444) som her er innarbeidet ved referanse.
- Det er nå funnet at den katalytiske omdannelsen av syntesegass til
- 30 hydrokarbonprodukter forbedres når den kinetiske energidissipasjonshastigheten i høyskjærbladesonen(e) er minst  $0,5 \text{ kW/m}^3$  relativt til det totale volumet av suspensjonen som finnes i systemet.
- Den foreliggende oppfinnelsen vedrører derfor en fremgangsmåte for å omdanne
- 35 syntesegass til hydrokarboner ved å kontakte syntesegassen ved et forhøyet temperatur og et forhøyet trykk med en suspensjon som omfatter en fast partikulær katalysator som er suspendert i et flytende medium, der kontakten foregår i et system som omfatter

minst en høyskjærbladesone og en reaktortank der volumet av suspensjonen i høyskjærbladesonen(e) hovedsakelig er mindre enn volumet av suspensjonen som finnes i reaktortanken, suspensjonen blandes med syntesegass i høyskjærbladesonen(e), den oppnådde blandingen av suspensjon og syntesegass føres fra høyskjærbladesonen(e) inn i reaktortanken og der kinetisk energi spres i suspensjonen i høyskjærbladesonen(e) ved en hastighet på minst  $0,5 \text{ kW/m}^3$  relativt til totalvolumet av suspensjonen i systemet.

For å unngå tvil initieres omdannelsen av syntesegass til hydrokarboner i høyskjærbladesonen(e) selv om majoriteten av omdannelsen generelt foregår i reaktortanken.

Uten å ønske å være bundet av noen teori, antas det at når kinetisk energi spres i suspensjonen i høyskjærbladesonen(e) ved en hastighet på minst  $0,5 \text{ kW/m}^3$  relativt til totalvolumet av suspensjonen i systemet, økes hastigheten av masseoverføring av syntesegass til suspensjonen. Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er den volumetriske masseoverføringshastigheten passende i området 2 til 10.000, fortrinnsvis 25 til 1000, mer foretrukket 5 til 100 kg-mol/t av karbonmonoksid overført pr.  $\text{m}^3$  av suspensjonen. Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er masseoverføringshastigheten passende i området  $5 \times 10^{-3}$  til  $5 \times 10^{-6} \text{ kg-mol}$  karbonmonoksid overført pr.  $\text{m}^2$  av doble- og/eller uregelmessig formet hulromoverflateareal pr. time.

Fortrinnsvis er den kinetiske energidissipasjonshastigheten i høyskjærblandingssonen i området på fra 0,5 til 25  $\text{kW/m}^3$ , relativt til det totale volumet av suspensjonen i systemet, mer foretrukket fra 0,5 til 10  $\text{kW/m}^3$ , mest foretrukket fra 0,5 til 5  $\text{kW/m}^3$ , og i særdeleshed fra 0,5 til 2,5  $\text{kW/m}^3$ .

Høyskjærbladesonen(e) kan være en del av systemet inne i eller utenfor reaktortanken. Fortrinnsvis stikker høyskjærbladesonen(e) frem gjennom reaktortankveggene slik at høyskjærbladesonen(e) tømmer sitt innhold inn i reaktortanken. Systemet omfatter passende et flertall av høyskjærbladesoner, fortrinnsvis opp til 250 høyskjærbladesoner, mer foretrukket mindre enn 100, mest foretrukket mindre enn 50, for eksempel 10 til 50 høyskjærbladesoner. Flertallet av høyskjærbladesonene kan tømme deres innhold i, eller kan være lokalisert inne i en enkel reaktortank som har en fordel ved å redusere størrelsen av et kommersielt Fischer-Tropsch anlegg betraktelig. Det antas at et mangfold av reaktortankene kan kobles i serie, fortrinnsvis 2 til 4, for

eksempel 2 eller 3, der høyskjærbladesonene er fordelt mellom reaktortankene. Fortrinnsvis kan flertallet av høyskjærbladesoner være jevnt fordelt inne i eller utenfor reaktortanken(e), for eksempel kan høyskjærbladesonene være jevnt fordelt ved eller nær toppen av reaktortanken(e).

5

Reaktortanken har passende en diameter på fra 5 til 15 meter, fortrinnsvis 7,5 til 10 meter, mer foretrukket 7,5 til 8 meter. Reaktortanken har passende en lengde på fra 5 til 30 meter, fortrinnsvis 10 til 20 meter, for eksempel 10 til 20 meter.

- 10 Reaktortanken kan anordnes slik at dens lengdeakse hovedsakelig er vertikal der høyskjærbladesonen(e) kan føre blandingen av sytesegass og suspensjon i en nedadgående retning ("down-shut") eller en oppadgående retning inn i reaktortanken(e) ("up-shot"). Høyskjærbladesonen(e) kan også tømmes inn i reaktortanken (enten oppadgående eller nedadgående) i en vinkel relativt på lengdeaksen av reaktortanken.

15

Det antas også at reaktortanken kan anordnes slik at lengdeaksen av reaktortanken hovedsakelig er horisontal der høyskjærbladesonen(e) kan føre blandingen av sytesegass og suspensjon i en retning langs lengdeaksen av reaktortanken eller en serie av høyskjærbladesone(r) kan anordnes langs reaktortanken og tømme deres innhold 20 radielt innvendig i reaktortanken.

Høyskjærbladesonen(e) kan passende være vinklet fortrinnsvis ved en vinkel på mindre enn  $30^\circ$ , mer foretrukket ved en vinkel på mindre enn  $20^\circ$ , for eksempel mindre enn  $10^\circ$  relativt til lengdeaksen av reaktortanken.

25

Suspensjonsvolumet i høyskjærbladesonen(e) er hovedsakelig mindre enn volumet av suspensjonen som finnes i resten av reaktorsystemet. Volumet av suspensjonen i høyskjærbladesonen(e) er passende mindre enn 20%, fortrinnsvis mindre enn 10% av volumet i suspensjonen i resten av reaktorsystemet.

30

Høyskjærbladesonen(e) kan omfatte en hvilken som helst innretning som er egnet for intensiv blanding eller dispergering av en gasstrøm i en suspensjon av faste stoffer i et flytende medium, for eksempel en rotor-statorinnretning, eller en injektor-blendedyse. Høyskjærbladesonen(e) bryter passende ned sytesegassen til gassbobler og/eller 35 uregelmessig formede gasshulrom og sprer de nevnte boblene og/eller gasshulrommene i suspensjonen.

Injektor-blandedysen(e) kan fordelaktig være utformet som et venturirør (kfr.

"Chemical Engineers' Handbook" av J.H. Perry, 3. utgave (1953), s. 1285, Fig. 61), fortrinnsvis en injektorblander (kfr. "Chemical Engineers' Handbook" av J.H. Perry, 3. utgave (1953), s. 1203, Fig. 2 og "Chemical Engineers' Handbook" av R.H. Perry og C

- 5 H Chilton, 5. utgave (1973), s. 6 - 15, Fig. 6 - 31) eller mest foretrukket som en flytende-jet ejektor (kfr. "Unit Operations" av G G Brown m.fl., 4. utgave (1953), s. 194, Fig. 210). Injektorblandedysen(e) kan også være utført som en venturiplate eller en høyskjærpumpeinnretning som er anbrakt i en kanal der kanalen har et innløp for suspensjonen og et utløp for blandingen av suspensjonen og syntesegass. Alternativt
- 10 kan injektor-blandedysen(e) være utformet som en "gas blast" eller "gas assist" dyse der gassespansjon benyttes til å drive dysen (kfr. "Atomisation and Sprays" av Arthur H Lefebve, Hemisphere Publishing Corporation, 1989). Når injektor-blandedysen(e) er utført som en "gas blast" eller "gas assist" dyse, tilføres suspensjonen til dysen ved et tilstrekkelig høyt trykk til at suspensjonen kan føres gjennom dysen mens syntesegassen
- 15 tilføres til dysen ved et tilstrekkelig høyt trykk til å oppnå høyskjærblanding i dysen.

Når injektorblandedysen(e) er utformet som en venturiplate som er anbrakt i en kanal, er venturiplaten fortrinnsvis anbrakt nær ved utløpet av kanalen, for eksempel innenfor 1 meter, fortrinnsvis innenfor 0,5 meter fra utløpet. Suspensjonen tilføres til kanalen

- 20 gjennom innløpet med tilstrekkelig høyt trykk for at suspensjonen skal føres gjennom åpningen i venturiplaten mens syntesegassen dras inn i kanalen gjennom minst en åpning(er), fortrinnsvis to til fem åpninger, i kanalveggene. Åpningen(e) er fortrinnsvis anbrakt i kanalveggene nedstrøms for venturiplaten, mer foretrukket umiddelbart nedstrøms for venturiplaten, for eksempel innenfor 1 meter, fortrinnsvis innenfor 0,5
- 25 meter fra venturiplaten. Suspensjonen med gassbobler og/eller uregelmessig formede gasshulrom (heretter "gasshulrom") som er disperget deri, føres inn i reaktortanken gjennom utløpet av kanalen.

Når injektorblandedysen(e) er utført som en høyskjærpumpeinnretning anbrakt i en

- 30 kanal, er høyskjærpumpeinnretningen fortrinnsvis en hjulskovl eller propell med høyskjærblader. Høyskjærpumpeinnretningen er passende anbrakt nær utløpet av kanalen, for eksempel innenfor 1 meter, fortrinnsvis innenfor 0,5 meter fra utløpet. Syntesegassen sprøytes inn i kanalen for eksempel via en spreder, som er lokalisert enten umiddelbart oppstrøms eller umiddelbart nedstrøms for
- 35 høyskjærpumpeinnretningen, for eksempel innenfor 1 meter, fortrinnsvis innenfor 0,5 meter fra høyskjærpumpeinnretningen. Syntesegassen injiseres fortrinnsvis i kanalen umiddelbart oppstrøms for høyskjærpumpeinnretningen. Uten å ønske å være bundet av

noen teori, brytes den innsprøytede syntesegassen ned til gassbobler og/eller gasshulrom av fluidskjærbladet som tildeles til suspasjonen av høyskjærpumpeinnretningen. Den oppnådde suspasjonen som inneholder innblandede gassbobler og/eller gasshulrom, føres deretter inn i reaktortanken gjennom utløpet av kanalen.

5

- Når injektorblandedySEN(e) er utformet som en venturidySE(r) (enten som et venturiør eller som en venturiplate) er trykkfallet i suspasjonen over venturidysen(e) typisk i området på fra 1 til 40 bar, fortrinnsvis 2 til 15 bar, mer foretrukket 3 til 7 bar, mest foretrukket 3 til 4 bar. Forholdet av gassvolumet ( $Q_g$ ) til væskevolumet ( $Q_l$ ) som føres gjennom venturidysen(e) er passende i området 0,5:1 til 10:1, mer foretrukket 1:1 til 5:1, mest foretrukket 1:1 til 2,5:1, for eksempel 1:1 til 1,5:1 (der forholdet av gassvolumet ( $Q_g$ ) til væskevolumet ( $Q_l$ ) bestemmes ved den ønskede reaksjonstemperatur og trykk).
  
- 15 Når injektorblandedySEN(e) er utført som en "gas blast" eller "gas assist" dySE(r), er gasstrykkfallet over dysen(e) fortrinnsvis i området 3 til 100 bar og suspasjonstrykkfallet over dysen(e) er fortrinnsvis i området fra 1 til 40 bar, fortrinnsvis 4 til 15 bar, mest foretrukket 4 til 7 bar. Forholdet av gassvolumet ( $Q_g$ ) til væskevolumet ( $Q_l$ ) som føres gjennom "gas blast" eller "gas assist" dysen(e) er fortrinnsvis i området 0,5:1 til 50:1, fortrinnsvis 1:1 til 10:1 (der forholdet av gassvolumet ( $Q_g$ ) til væskevolumet ( $Q_l$ ) bestemmes ved den ønskede reaksjonstemperatur og trykk).

- 25 Skjærkraftene som utøves på suspasjonen i høyskjærbladesonen(e) er passende tilstrekkelig høye slik at minst en porsjon av syntesegassen brytes ned til gassbobler med diameter i området på fra 1  $\mu\text{m}$  til 10 mm, fortrinnsvis fra 30  $\mu\text{m}$  til 3000  $\mu\text{m}$ , mer foretrukket fra 30  $\mu\text{m}$  til 300  $\mu\text{m}$ .

- Uten å ønske å være bundet av noen teori, antas det at ethvert uregelmessig formet gasshulrom er midlertidig ved at de løper sammen og fragmenteres i en hurtig tidsskala, for eksempel i løpet av en periode på opp til 500 ms. Gasshulrommene har en bred størrelsesfordeling med mindre gasshulrom som har en gjennomsnittsdiameter på 1 til 2 mm og større gasshulrom som har en gjennomsnittsdiameter på 10 til 15 mm.
  
- 35 Suspasjonen kan trekkes ut fra reaktortanken og kan resirkuleres til reaktortanken etter å ha vært ført gjennom høyskjærbladesonen(e). Suspasjonen som resirkuleres til høyskjærbladesonen(e) (heretter referert til som "suspensionsresirkuleringsstrøm") kan

avkjøles utenfor høyskjærbladesonen(e) og reaktortanken for å assistere utledningen av eksoterm varme av reaksjonen fra systemet, for eksempel ved å føre suspensjonsresirkuleringsstrømmen gjennom en ekstern varmeveksler.

Suspensjonsresirkuleringsstrømmen avkjøles fortrinnsvis til en temperatur på 1 til 30°C

- 5 under, fortrinnsvis ikke mer enn 12°C under temperaturen til suspasjonen i reaktortanken. Alternativt kan avkjøling frembringes i reaktortanken ved hjelp av en indre varmeveksler, for eksempel varmeoverføringsrør, coiler eller plater, som er anbrakt i suspasjonen i reaktortanken. Det antas også at suspasjonen kan avkjøles ved hjelp av både en ekstern og en intern varmeveksler.

10

En gassformig fase som omfatter uomdannet syntesegass, kan separeres fra suspasjonen enten inne i reaktortanken og/eller i en ekstern gasseparasjonssone. Den separerte gassformige fasen kan deretter resirkuleres til høyskjærbladesonen(e).

Denne gassformige resirkuleringsstrømmen kan omfatte karbondioksid, inerte gasser

- 15 som nitrogen, fordampede eller lavtkokende flytende hydrokarboner, fordampet vannbiprodukt og gassformige hydrokarboner med for eksempel fra 1 til 3 karbonatomer slik som metan, etan og propan, i tillegg til uomdannet syntesegass.

Den gassformige resirkuleringsstrømmen kan avkjøles før den resirkuleres til

- 20 høyskjærbladesonen(e), for eksempel ved å føre den gassformige resirkuleringsstrømmen gjennom en varmeveksler, for å medvirke til utledningen av den eksoterme varmen av reaksjon fra systemet. Når den gassformige resirkuleringsstrømmen kjøles til under dens duggpunkt, vil ethvert fordampet lavtkokende flytende hydrokarbon og ethvert vannbiprodukt kondenseres ut av den
- 25 gassformige resirkuleringsstrømmen og disse kondenserte væskene fjernes fortrinnsvis fra systemet ved å benytte et egnet separasjonsmiddel, for eksempel kan varmeveksleren være utstyrt med en væskefelle. Vannbiprodukt kan deretter separeres fra de kondenserte lavtkokende flytende hydrokarbonproduktene ved å benytte et egnet separasjonsmiddel, slik som en dekanteringsinnretning. De lavtkokende

- 30 hydrokarbonproduktene kan deretter resirkuleres til høyskjærbladesonen(e) og/eller reaktortanken. Frisk syntesegass kan tilføres til den gassformige resirkuleringsstrømmen, enten oppstrøms eller nedstrøms for varmeveksleren. Når den friske syntesegassen ikke er forhåndsavkjølt, er det foretrukket at den friske syntesegassen tilføres til den gassformige resirkuleringsstrømmen oppstrøms for 35 varmeveksleren. Den gassformige strømmen som resirkuleres til høyskjærbladesonen, omfatter fortrinnsvis fra 5 til 50 volum-% av frisk syntesegass.

En rensestrøm tas fortrinnsvis fra den gassformige resirkuleringsstrømmen for å forhindre akkumulering av gassformige biprodukter, for eksempel metan, eller en hvilken som helst inert gass, for eksempel nitrogen i systemet. Om ønskelig kan et hvilket som helst gassformig intermediært produkt (gassformige hydrokarboner, for 5 eksempel med 2 eller 3 karbonatomer) separeres fra rensestrømmen. Slike gassformige intermediære produkter kan resirkuleres til systemet der de kan omdannes til flytende hydrokarbonprodukter.

- Rensestrømmen kan føres til en kraftgenerator der forbrenning av uomdannet 10 syntesegass, gassformige hydrokarboner og eventuelle fordampede lavtkokende flytende karbonatomer benyttes til å generere elektrisitet. Minst en porsjon av den nevnte elektrisiteten kan benyttes i driften av reaktorsystemet som anvendes ved fremgangsmåten ifølge den foreliggende oppfinnelsen.
- 15 Kraftgeneratoren omfatter vanligvis en eller flere kraftmaskiner. Kraftmaskinen kan passende være en gassturbin, en dampturbin eller en vekselvirkende indre forbrenningsmaskin eller en kombinasjon derav. Kraftmaskinen er fortrinnsvis en gassturbin og drives vanligvis av damp som frembringes fra varmen som genereres ved forbrenning av rensestrømmen.
- 20 Elektrisiteten som genereres fra rensestrømmen kan for eksempel benyttes for å operere det tilhørende utstyret på reaktorsystemet, for eksempel kompressorer, slurrypumper eller varmevekslere.
- 25 Som diskutert nedenfor, er syntesegassen som anvendes i fremgangsmåten ifølge den foreliggende oppfinnelsen fortrinnsvis utledet fra en naturgasstrøm. Det antas at en første porsjon av en naturgasstrøm kan benyttes for å frembringe syntesegass og en andre porsjon av naturgasstrømmen kan føres til en flytendegjøringsenhet for å frembringe flytende naturgass. Minst en porsjon av elektrisiteten som genereres fra 30 rensestrømmen kan fortrinnsvis benyttes ved driften av flytendegjøringsenheten for eksempel for å drive kjølekompressorene.

En strøm som omfatter et fordampbart lavtkokende hydrokarbon(er) (for eksempel pentaner, heksaner eller heksener) kan fortrinnsvis tilføres til høyskjærbladesonen(e) 35 og/eller reaktortanken og/eller inn i suspensionsresirkuleringsstrømmen. Uten å ønske å være bundet av noen teori, antas det at fordampning av dette lavtkokende hydrokarbon(ene) (heretter referert til som "lavtkokende løsningsmiddel") i

- høyskjærbladesonen(e) og/eller reaktortanken hjelper og øker blandingen av syntesegassen, flytende medium og den faste partikulære Fischer-Tropsch katalysatoren for derved å øke omdanningen av syntesegassen til flytende hydrokarbonprodukter.
- Videre vil også fordampning av lavtkokende løsningsmiddel hjelpe til ved utledning av
- 5 noe av den eksoterme reaksjonsvarmen for derved å gi mer kontroll over produktselektivitetene og å minimalisere produksjonen av gassformige produkter, for eksempel metan. For å unngå tvil antydes det at det lavtkokende løsningsmidlet kan fordampe i både reaktortanken og høyskjærbladesonen(e). Den gassformede resirkuleringsstrømmen og rensestrømmen kan derfor omfatte fordampet lavtkokende
- 10 løsningsmiddel i tillegg til fordampede lavtkokende flytende hydrokarboner, fordampede vandige produkter, ikke-omdannet syntesegass og gassformige hydrokarboner med fra 1 til 3 karbonatomer. Som diskutert over, kan den gassformige resirkuleringsstrømmen avkjøles før den resirkuleres til høy- skjærbladesonen(e).
- 15 Et hvilket som helst fordampet lavtkokende løsningsmiddel kan kondensere, sammen med et hvilket som helst fordampet lavtkokende flytende hydrokarbonprodukt og et hvilket som helst fordampet vannbiproduct, ved avkjøling av den gassformige resirkuleringsstrømmen til under dens duggpunkt. De kondenserte væskene fjernes fortrinnsvis fra systemet, som beskrevet over, og vannbiproductene kan deretter
- 20 separeres fra de kondenserte væskene ved å benytte et egn separatjonsmiddel, og som beskrevet over. De gjenværende kondenserte væskene kan deretter resirkuleres til høyskjærbladesonen(e) og/eller reaktortanken og/eller til suspensjonsresirkuleringsstrømmen.
- 25 Av praktiske årsaker trenger ikke reaktortanken å være fullstendig oppfylt med suspensjon under fremgangsmåten ifølge den foreliggende oppfinnelsen, slik at det over et visst suspensjonsnivå finnes en gasskappe som omfatter uomdannet syntesegass, metan, karbondioksid, inerte gasser, gassformige hydrokarbonprodukter, fordampede lavtkokende flytende hydrokarbonprodukter og fordampede lavtkokende løsningsmidler
- 30 ved toppen av reaktortanken. Gasskammervolumet er fortrinnsvis ikke mer enn 40%, fortrinnsvis ikke mer enn 30% av reaktortankvolumet. Høyskjærbladesonen(e) kan tømmes inn i reaktortanken enten over eller under suspensjonsnivået i reaktortanken eller kan senkes fullstendig ned under nivået for suspensjonen. En fordel ved å tømme høyskjærbladesonen(e) under suspensjonsnivået er at dette forbedrer kontakten
- 35 mellom syntesegassen og suspensjonen i reaktortanken. Det antydes at høyskjærbladesonen(e), for eksempel venturidysen(e), kan anbringes fullstendig under nivået av suspensjonen i reaktortanken, der syntesegassen tilføres til

høyskjærbladesonen(e) via en gassledning som føres gjennom reaktortankveggene og henger sammen med et innløp i høyskjærbladesonen(e).

Når reaktortanken har en gasskappe, kan den gassformige resirkuleringsstrømmen

- 5 trekkes ut fra gasskappen. Det antydes også at reaktortanken kan utstyres med en luftkjøler eller kjøler for å fjerne varme fra gassene i gasskappen. Når reaktortanken er utstyrt med en luftkjøler eller kjøler, kan den gassformede resirkuleringsstrømmen trekkes ut fra luftkjøleren eller kjøleren (dvs. trekkes ut indirekte fra reaktortanken). Alle lavkokende flytende hydrokarbonprodukter og lavkokende løsningsmidler som
- 10 kondenserer i kjølerne, kan samles opp og resirkuleres til høyskjærbladesonen(e), reaktortanken eller suspensjonsresirkuleringsstrømmen (etter separasjon av eventuelle vannbiprodukter).

Ved en foretrukket utførelsesform utføres fremgangsmåten ved å benytte minst en

- 15 injektor-blandedyse. Det er funnet at intensiv blanding av sytesegassen, det flytende mediet og den faste partikulære Fischer-Tropsch katalysatoren kan oppnås i injektor-blandedyse(n), hvilket fører til høy omdannelse av sytesegass til flytende hydrokarbonprodukter i reaktortanken. Injektor-blandedyse(n) kan dra sytesegassen inn gjennom minst en åpning i dens sidevegg (en venturidyse). Alternativt, som
- 20 beskrevet over, kan sytesegassen tilføres ved høyt trykk til injektor-blandedyse(n) gjennom minst en åpning i dens sidevegg (en "gas blast" eller "gas assist" dyse). En fordel ved å benytte en "gas blast" eller "gas assist" dyse som høyskjærbladesonen(e) er at det er et redusert trykk på slurrypumpen.

- 25 Mer enn en injektor-blandedyse, fortrinnsvis opp til 150, mer foretrukket mindre enn 100, mest foretrukket mindre enn 50, for eksempel 10 til 50 injektor-blandedyser kan lede inn i en enkelt reaktortank.

- 30 Selv om injektor-blandedyse(n) kan være plassert i en hvilken som helst posisjon på veggene av tanken (for eksempel på toppen, bunnen eller sideveggene) kan svært god blanding oppnås når injektor-blandedyse(n) er anbrakt ved eller nær toppen av reaktortanken og suspasjonen fjernes fra reaktortanken ved eller nær dens bunn. Derfor er reaktortanken fortrinnsvis utstyrt med minst en injektor-blandedyse ved dens topp, og suspensjonsresirkuleringsstrømmen trekkes fortrinnsvis ut ved eller nær bunnen av reaktortanken. Suspensjonsresirkuleringsstrømmen resirkuleres fortrinnsvis i det minste delvis via en ekstern kanal (slurry-resirkuleringslinje) til toppen av injektor-blandedyse(n) hvor gjennom den injiseres inn i toppen av reaktorkaret, sytesegassen

tilføres gjennom en eller flere åpninger i sideveggen av injektor-blendedysen(e). En mekanisk pumpeinnretning, for eksempel en slurrypumpe, er passende anbrakt i den eksterne kanalen. Krafttilførselen i slurrypumpen er passende ekvivalent med energidissipasjonshastigheten på minst  $0,5 \text{ kW/m}^3$ , fortrinnsvis  $0,5$  til  $25 \text{ kW/m}^3$ , mer foretrukket  $0,5$  til  $10 \text{ kW/m}^3$ , mest foretrukket  $0,5$  til  $2,5 \text{ kW/m}^3$  basert på totalvolumet av slurrysystemet. En ekstern varmeveksler er fortrinnsvis anbrakt på den eksterne kanalen for å fjerne reaksjonsvarmen. Den eksterne varmeveksleren er fortrinnsvis anbrakt nedstrøms i forhold til den mekaniske pumpeinnretningen. Reaktortanken kan også være utstyrt med en indre varmeveksler som er anbrakt under nivået av suspensjonen i reaktortanken. Det antydes også at den eksoterme reaksjonsvarmen kan fjernes fra systemet fullstendig ved hjelp av en indre varmeveksler.

Forholdet av volumet i den eksterne kanalen til volumet av reaktortanken (unntatt volumet av en eventuell ekstern varmeveksler) er fortrinnsvis i området fra  $0,005:1$  til  $0,2:1$ .

Fortrinnsvis opp til 50 volum-%, mer foretrukket opp til 20 volum-% av hydrogenkomponenten i syntesegassen (heretter "hydrogenkomponent") tilføres til suspensionsresirkuleringsstrømmen for eksempel i den eksterne kanalen.

Uten å ønske å være bundet av noen teori, antas det at den uomdannede syntesegassen som finnes i suspensionsresirkuleringsstrømmen kan være utarmet med hensyn til hydrogen. En fordel ved å injisere hydrogenkomponenten i suspensionsresirkuleringsstrømmen er at dette vil opprettholde forholdet av hydrogen til karbonmonoksid i syntesegassen i en optimal verdi for derved å forbedre omdanningen av syntesegass til høyere hydrokarboner. En ytterligere fordel ved å injisere hydrogenkomponenten i suspensionsresirkuleringsstrømmen er at dette også kan stabilisere katalysatoren.

Det forutses også at opp til 50 volum-%, fortrinnsvis opp til 20 volum-% av karbonmonoksidkomponenten i syntesegassen (heretter "karbonmonoksidkomponent") kan tilføres i suspensionsresirkuleringsstrømmen.

Hydrogenkomponenten og/eller karbonmonoksidkomponenten tilføres passende til den eksterne kanalen enten oppstrøms eller nedstrøms for den mekaniske pumpeinnretningen, fortrinnsvis nedstrøms for den mekaniske pumpeinnretningen. Hydrogenkomponenten og/eller karbonmonoksidkomponenten tilføres fortrinnsvis til

## 12

den eksterne kanalen oppstrøms for den eksterne varmeveksleren.

Hydrogenkomponenten og/eller karbonmonoksidkomponenten kan tilføres til den eksterne kanalen ved mer enn en posisjon langs lengden av den ytre kanalen.

- 5 Hydrogenkomponenten og/eller karbonmonoksidkomponenten tilføres fortrinnsvis til den eksterne kanalen via en gassdyse. Trykkfallet over gassdysen er fortrinnsvis minst 0,1 bar, mer foretrukket minst 0,5 bar, for eksempel minst 1 bar.

Der det er nødvendig kan forholdet av hydrogen til karbonmonoksid i den uomdannede

- 10 syntesegassen i reaktortanken reguleres ved tilførsel av ytterligere hydrogen og/eller karbonmonoksid direkte inn i reaktortanken, for eksempel via en gasspreder.

Når hydrogenkomponenten tilføres til suspensjonsresirkuleringsstrømmen i

hovedsakelig fravær av karbonmonoksid, kan hydrogenet skaffes fra syntesegass, for

- 15 eksempel kan hydrogenet separeres fra syntesegass ved trykksvingningsadsorpsjon eller ved diffusjon gjennom et membransystem.

Som diskutert over, kan systemet omfatte et flertall av reaktortanker som er seriekoblet, fortrinnsvis 2 til 4, for eksempel 2 eller 3 reaktortanker. Når 2 reaktortanker er

- 20 forbundet i serie, kan en suspensjonsresirkuleringsstrøm føres tilbake til den samme reaktortanken etter at den har blitt ført gjennom injektor-blandedyse(n) mens den gassformige strømmen som innbefatter uomdannet syntesegass kan trekkes ut fra den første reaktortanken og kan resirkuleres til den andre reaktortanken i serien via minst en injektor-blandedyse. Dette arrangementet forbedrer omdanningen av syntesegass til 25 flytende hydrokarbonprodukter. Alternativt kan det være fordelaktig å trekke suspensjonen fra den første reaksjonstanken og å føre suspensjonen inn i den andre reaktortanken etter å ha ført suspensjonen gjennom høyskjærbladesonen(n). Suspensjonen fra den andre reaktoren i serien kan deretter resirkuleres tilbake til den 30 første reaktoren i serien via høyskjærbladesonen(n).

Når reaktortanken har en gasskappe, trekkes fordelaktig den gassformige

resirkuleringsstrømmen fra gasskappen, gjennom reaktortankveggene og resirkuleres til injektor-blandedyse(n). Det forutses også at når injektorblandedyse(n) i det minste delvis er anbrakt over suspensjonsnivået i reaktortanken, så kan den gassformige

- 35 resirkuleringsstrømmen resirkuleres direkte fra gasskappen til injektorblandedyse(n). En fordel ved å trekke syntesegassen fra gasskappen gjennom reaktortankveggene, er at på denne måten kan temperaturen i suspensjonen i tanken fordelaktig kontrolleres ved å

kjøle den gassformige resirkuleringsstrømmen i en varmeveksler som er anbrakt utenfor reaktortanken. Denne temperaturkontrollen kan videre forbedres dersom frisk syntesegass tilsettes til den gassformige resirkuleringsstrømmen før den avkjøles (oppstrøms for varmeveksleren) eller forhåndskjøles. Forholdet av hydrogen til 5 karbonmonoksid i syntesegassen som benyttes ved fremgangsmåten ifølge den foreliggende oppfinnelsen, er fortrinnsvis i området på fra 20:1 til 0,1:1 basert på volum, spesielt 5:1 til 1:1 basert på volum, typisk 2:1 basert på volum. Ytterligere komponenter slik som metan, karbondioksid, nitrogen og vann kan være tilstede i syntesegassen.

10

Syntesegassen kan fremstilles ved å benytte en hvilken som helst fremgangsmåte som er kjent innenfor fagområdet inkludert delvis oksidasjon av hydrokarboner, dampreforming, gassvarmet reformering, mikrokanalreforming (som beskrevet i for eksempel US 6.284.217), plasmareforming, autotermisk reformering og enhver 15 kombinasjon derav. En diskusjon av et antall av disse syntesegassproduksjonsteknologiene er gitt i "Hydrocarbon Processing" V78, N.4, 87-90, 92-93 (april 1999) og "Petrole et Techniques", N. 415, 86-93 (juli-august 1998). Det antydes også at syntesegassen kan oppnås ved katalytisk deloksidasjon av hydrokarboner i en mikrostrukturert reaktor som for eksempel i "IMRET 3: Proceedings 20 of the Third International Conference on Microreaction Technology", Forlagsredaktør W Ehrfeld, Springer Verlag, 1999, s. 187-196. Alternativt kan syntesegassen oppnås ved kort kontakttid-katalytisk deloksidasjon av hydrokarbonråmateriale som beskrevet i EP 0303438. Syntesegassen oppnås fortrinnsvis via en "Compact Reformer"-prosess som beskrevet i "Hydrocarbon Engineering", 2000, 5, (5), 67-69; "Hydrocarbon Processing", 79/9, 34 (september 2000); "Today's Refinery", 15/8, 9 (august 2000); 25 WO 99/02254; og WO 200023689. En fordel ved fremgangsmåten ifølge den foreliggende oppfinnelsen er at når syntesegassen oppnås via en "Compact Reformer"-prosess, er syntesegassen generelt ved et trykk på over 20 bar. Følgelig er det intet behov for å senke trykket i syntesegassen før den føres inn i injektor-blandedyse(n) for 30 derved å frembringe en energieffektiv integrert reformerings-/Fischer Tropsch fremgangsmåte. I særdeleshet er syntesegasstrykket oppnådd via en "Compact Reformer"-prosess generelt tilstrekkelig høyt til å oppnå høyskjærblanding i en "gas blast" eller "gas assist" dyse. Syntesegassen utvinnes fortrinnsvis fra naturgass.

35 Hydrokarboner som fortrinnsvis fremstilles ved fremgangsmåten ifølge den foreliggende oppfinnelsen (heretter "hydrokarbonprodukter") omfatter en blanding av hydrokarboner med en kjedelengde på mer enn 2 karbonatomer, typisk større enn 5

## 14

karbonatomer. Hydrokarbonproduktene omfatter passende en blanding av hydrokarboner med kjedelengder på fra 5 til omtrent 90 karbonatomer. Fortrinnsvist har en hovedmengde, for eksempel mer enn 60 vekt-%, av hydrokarbonproduktene kjedelengder på fra 5 til 30 karbonatomer.

5

Det flytende mediet omfatter passende et eller flere av hydrokarbonproduktene som er flytende under betingelsene ved forhøyet temperatur og trykk. Dette har den fordel at det ikke er noe behov for å separere det flytende mediet fra hydrokarbonproduktene.

- 10 Den faste partikulære katalysatoren som kan benyttes ved fremgangsmåten ifølge den foreliggende oppfinnelsen, er en hvilken som helst katalysator som er kjent for å være aktiv ved Fischer-Tropsch syntese. For eksempel er Gruppe VIII metaller, enten støttede eller ustøttede, kjente Fischer-Tropsch katalysatorer. Av disse er jern, kobolt og ruthenium foretrukket, særlig jern og kobolt, mest foretrukket kobolt.

15

- En foretrukket katalysator er støttet på en bærer slik som en elementkarbonbærer, for eksempel grafitt eller et uorganisk oksid, fortrinnsvist ildfast uorganisk oksidbærer. Foretrukne bærere inkluderer silika, alumina, silika-alumina, Gruppe IVB oksider, titania (primært på rutilform) og sinkoksid. Bærere har generelt et overflateareal på mindre enn omtrent  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ , fortrinnsvist mindre enn  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ , mer foretrukket mindre enn  $25 \text{ m}^2/\text{g}$ , for eksempel omtrent  $5 \text{ m}^2/\text{g}$ .

- 20 Det katalytiske metallet foreligger i katalytisk aktive mengder på vanligvis omtrent 1 - 100 vekt-%, den øvre grensen oppnås ved tilfellet av jernbaserte katalysatorer, fortrinnsvist 2 - 40 vekt-%. Aktivatorer kan tilsettes til katalysatoren og er velkjente innenfor Fischer-Tropsch katalysatorområdet. Aktivatorer kan inkludere ruthenium, platina eller palladium (når det ikke er det primære katalysatormetallet), rhenium, hafnium, cerium, lanthanum, aluminium og zirkonium, og er vanligvis til stede i mengder som er mindre enn det primære katalytiske metallet (bortsett fra ruthenium som kan foreligge i ko-like mengder), men aktivator:metallforholdet bør være minst 1:10. Foretrukne aktivatorer er rhenium og hafnium.

25 En foretrukket katalysator er kobolt båret på et uorganisk oksid, fortrinnsvist sinkoksid.

- 30 Den faste partikulære Fischer-Tropsch katalysatoren har fortrinnsvist en partikelstørrelse på fra 5 til 500 mikrometer, fortrinnsvist 5 til 100 mikrometer, for eksempel i området 5 til 30 mikrometer.

Suspensjonen av katalysatoren som føres inn i reaktortanken, omfatter fortrinnsvis mindre enn 40 vekt-% av katalysatorpartikler, mer foretrukket 10 til 30 vekt-% katalysatorpartikler, mest foretrukket 10 til 20 vekt-% av katalysatorpartikler.

5

- Det forutses også at inerte partikler kan tilsettes til suspensjonen av den faste partikulære Fischer-Tropsch katalysatoren i det flytende mediet. Uten å ønske å være bundet av noen teori, antas det at disse inerte partiklene kan forbedre dispersjonen av den faste partikulære Fischer-Tropsch katalysatormediet, absorbere minst en porsjon av den eksoterme reaksjonsvarmen ved å virke som et kjølelegeme, forbedre blandingen av suspensjonen og syntesegassen ved å redusere de kohesive kreftene mellom katalysatorpartiklene, modifisere tettheten i slurrien, eller kontrollere skumming.

- De inerte partiklene er passende stabile i suspensjonen under betingelser innenfor reaktorsystemet. De inerte partiklene kan fortrinnsvis dannes fra et materiale valgt fra gruppen bestående av uorganiske materialer, keramiske materialer, polymerer, karbon, metaller og legeringer. Typiske eksempler på keramiske materialer inkluderer silika, alumina, zirkonia, titania, sinkoksid og glass. Egnede polymerer kan velges fra for eksempel polyetylen, polypropylen og polystyren. Egnede metaller og legeringer inkluderer for eksempel aluminiumlegeringer og rustfritt stål. Inerte partikler kan fortrinnsvis være dannet fra et materiale benyttet som bærer for Fischer-Tropsch katalysatoren. Alternativt kan de inerte partiklene innbefatte brukte eller deaktiverte katalysatorpartikler, i særdeleshet brukte eller deaktivert partikulær Fischer-Tropsch katalysator.

25

- De inerte partiklene har generelt et overflateareal på mindre enn omtrent  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ , fortrinnsvis mindre enn  $40 \text{ m}^2/\text{g}$ , mer foretrukket mindre enn  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ , for eksempel omtrent  $2 \text{ m}^2/\text{g}$ .
- De inerte partiklene har fortrinnsvis en gjennomsnittlig partikelstørrelse i området 0,05 mikrometer til 5 millimeter, vanligvis 1 til 1000 mikrometer og spesielt 5 til 500 mikrometer, for eksempel 10 - 200 mikrometer. Den partikulære Fischer-Tropsch katalysatoren og den inerte partikkelen(e) kan ha forskjellige gjennomsnittlige partikelstørrelser slik at suspensjonen har en bimodal partikelstørrelsesfordeling. Alternativt kan den partikulære Fischer-Tropsch katalysatoren og den inerte partikkelen(e) ha hovedsakelig den samme gjennomsnittlige partikelstørrelsen, hvilket gir suspensjonen en unimodal partikelstørrelsesfordeling. Når mer enn en type av

inerte partikler benyttes, kan den partikulære Fischer-Tropsch katalysatoren og de forskjellige inerte partiklene fordelaktig ha forskjellige gjennomsnittlige partikelstørrelser (multimodal partikelstørrelsесfordeling).

- 5 Vektforholdet av den faste partikulære Fischer-Tropsch katalysatoren til de inerte partiklene er fortrinnsvis i området fra 100:1 til 1:100, fortrinnsvis 20:1 til 1:2, fordelaktig 10:1 til 1:1 og spesielt 5:1 til 2:1.

Fremgangsmåten ifølge oppfinneren utføres fortrinnsvis ved en temperatur på 180 - 10 380°C, mer foretrukket 180 - 280°C, mest foretrukket 190 - 240°C.

Fremgangsmåten ifølge oppfinneren utføres fortrinnsvis ved et trykk på 5 - 50 bar, mer foretrukket 15 - 35 bar, generelt 20 - 30 bar.

- 15 Fremgangsmåten ifølge oppfinneren kan kjøres satsvis eller på kontinuerlig måte, der sistnevnte er foretrukket.

Ved en kontinuerlig prosess, i den hensikt å oppnå en tilstrekkelig høy produktivitet, bør den flytende komponenten av suspensjonen være tilstede i reaktortanken i en viss 20 tidsperiode. Det er funnet at den gjennomsnittlige oppholdstiden av den flytende fasen (dvs. den flytende komponenten av suspensjonen) i reaktortanken fordelaktig er i området fra 10 minutter til 50 timer, fortrinnsvis 1 til 30 timer.

Gassoppoldstiden i høyskjærbladesonen(e) (for eksempel injektor-bladedysen(e)) er 25 passende i området 20 millisekund til 2 sekunder, fortrinnsvis 50 til 250 millisekunder.

Gassoppoldstiden i reaktortanken er passende i området 10 til 240 sekunder, fortrinnsvis 20 til 90 sekunder.

- 30 Gassoppoldstiden i den eksterne kanalen er passende i området 10 til 180 sekunder, fortrinnsvis 25 til 60 sekunder.

Fremgangsmåten ifølge den foreliggende oppfinneren kjøres passende med en gassromhastighet pr. time (GHSV) i området  $100 \text{ til } 40000 \text{ t}^{-1}$ , mer foretrukket 1000 til 35 30000  $\text{t}^{-1}$ , mest foretrukket 2000 til 15000, for eksempel 4000 til 10000  $\text{t}^{-1}$  ved en normal temperatur og trykk (NTP) basert på tilførselsvolumet av syntesegass ved NTP.

Ved en kontinuerlig prosess fjernes deler av suspensjonen kontinuerlig fra systemet og føres til en egnert væske-faststoffseparasjonsinnretning, der minst en porsjon av det flytende mediet og flytende hydrokarboner separeres fra katalysatoren. En gassseparasjonsinnretning kan anordnes oppstrøms for væske-

- 5 faststoffseparasjonsinnretningen for å fjerne eventuelt innblandede gasser, for eksempel kan den eksterne varmeveksleren som er anbrakt på den eksterne kanalen, innbefatte en gasseparasjonsinnretning. Innblandet gass kan også separeres fra suspensjonen i væske-faststoffseparasjonsinnretningen. Eksempler på egnede væske-faststoffseparasjonsinnretninger inkluderer hydrosykloner, filtre, gravitasjonsseparatører
- 10 og magnetiske separatører. Alternativt kan flytende medium og flytende hydrokarboner separeres fra katalysatoren ved fordampning. De separerte væskene blir deretter ført til et produktrensetrinn der vann-biprodukter og flytende medium fjernes fra de flytende hydrokarbonene. Som diskutert over, kan rensetrinnet forenkles ved å benytte et eller flere av hydrokarbonproduktene (som er flytende under betingelser med forhøyet
- 15 temperatur og trykk) som det flytende mediet der det ikke er noe krav til å separere flytende medium fra hydrokarbonproduktene. Katalysatorene kan resirkuleres som en konsentrert slurry til reaktortanken. Frisk aktivert katalysator kan tilsettes enten til den resirkulerte slurrien eller direkte i reaktortanken.
- 20 For å hindre akkumulering av vannbiprodukt i systemet, er det foretrukket at minst en porsjon av vann-biproduktet fjernes fra suspensjonsresirkuleringsstrømmen. Dette kan oppnås ved å ta en sidestrøm fra suspensjonsresirkuleringsstrømmen nedstrøms for varmeveksleren. De flytende komponentene i sidestrømmen separeres fra katalysatoren (som beskrevet over) og vann-biproduktet fjernes fra de separerte væskene (også som
- 25 beskrevet over) før resirkulering av de gjenværende separerte flytende komponentene tilbake til høyskjærbladesonen. Den separerte katalysatoren kan resirkuleres til reaktortanken som en konsentrert slurry (som beskrevet over).

- Det forutses at fjerning av vann-biprodukt fra systemet kan innarbeides i produktseparasjonstrinnet, ved å resirkulere en porsjon av de separerte væskene, hvorfra vann er fjernet, tilbake til høyskjærbladesonen.

- Hydrokarbonproduktene fra rensetrinnet kan tilføres til et hydrospaltingstrinn, for eksempel et katalytisk hydrospaltingstrinn som benytter en katalysator som omfatter et metall valgt fra gruppen bestående av kobolt, molybden, nikkel og wolfram båret på et bærermateriale slik som alumina, silika-alumina eller en zeolitt.

Katalysatoren omfatter fortrinnsvis kobolt/molybden eller nikkel/molybden båret på alumina eller silika-alumina. Egnede hydrospaltningskatalysatorer inkluderer katalysatorer som er tilgjengelige fra Akzo Nobel, Criterion, Chevron eller UOP.

- 5 Oppfinnelsen vil nå bli illustrert ved hjelp av en figur.

En suspensjon av en katalysator i et flytende medium resirkuleres til en injektorblandedyse (1) via en rørledning (2). Gjennom en eller flere åpninger i sideveggen av injektorblandedysen (1) trekker suspasjonen inn syntesegass, som 10 tilføres til injektorblandedysen (1) via en rørledning (3). Frisk syntesegass tilføres via en rørledning (4) inn i rørledning (3) hvorigjennom uomdannet syntesegass resirkuleres fra gasskappen (5) som finnes i den øvre delen av en tank (6), den nedre delen av tanken inneholder en suspasjon (7) av katalysatoren i en blanding av det flytende mediet og flytende hydrokarbonprodukter. En stiplet linje (8) i figuren betegner det øvre nivået av 15 suspasjonen (7) i tanken (6).

Ved hjelp av kjøling i en varmeveksler (9) holdes den gassformige resirkuleringsstrømmen som føres gjennom rørledningen (3), ved den riktige driftstemperaturen. Varmeveksleren (9) er passende en kjøler med en vannfelle for å 20 fjerne vann-biprodukt fra systemet.

En rensestrøm (10) tas inn fra rørledning (3) for å hindre oppbygning av gassformige biprodukter eller inert gass i gasskappen (5). Eventuelt er en varmeveksler (11), for eksempel kjølerør, anbrakt under nivået av suspasjonen (7) i tanken (6) for å bistå 25 utledningen av den eksoterme reaksjonsvarmen.

Eventuelt kan en strøm av lavkokende hydrokarbonvæske(r) (lavkokende løsningsmiddel) tilføres til injektorblandedysen (1) via rørledning (12) eller alternativt til tanken (6), via rørledning (13). Når lavkokende løsningsmiddel tilføres til systemet, 30 kan dette kondensere i varmeveksleren (9). Det kondenserte lavkokende løsningsmidlet kan separeres fra det kondenserte vann-biproduktet i en dekanteringsinnretning (ikke vist). Det separerte lavkokende løsningsmidlet kan deretter resirkuleres til systemet.

- 35 Via en nedre utløpsåpning i injektorblandedysen (1) føres en blanding av katalysator, flytende medium, flytende hydrokarbonprodukter og uomdannet syntesegass inn i

tanken (6) under nivået (8) av suspensjonen (7). Den uomdannede syntesegassen separeres så inn i gasskappen (5).

- Via en rørledning (14) trekkes suspensjonen (7) ut fra bunnen av tanken (6) og minst en porsjon av suspensjonen resirkuleres til injektorblandedySEN (1) ved hjelp av en mekanisk pumpe (15) og rørledningen (2). Kraften i pumpen er ekvivalent med en energidissipasjons hastighet på minst  $0,5 \text{ kW/m}^3$  basert på det totale volumet av suspensjonen i systemet. Ved hjelp av kjøling i en varmeveksler (16) holdes den resirkulerte suspensjonen i rørledningen (2) ved den korrekte driftstemperaturen.
- Via en rørledning (17) trekkes en porsjon av suspensjonen (7) fra systemet. Ved en egen separasjonsinnretning (18), for eksempel en hydrosyklon, filter, gravitasjonsseparatOr eller magnetisk separator, eller alternativt ved destillasjon, kan det flytende mediet og flytende hydrokarbonproduktet separeres fra den suspenderte katalysatoren. Separert katalysator kan føres tilbake til tanken (6) som en slurry via en slurrypumpe (19) og en rørledning (20). Det separerte flytende mediet og flytende hydrokarbonprodukter kan føres fra separasjonsinnretningen (18) til en rensesone (ikke vist).
- En suspensjonsporsjon kan trekkes ut fra rørledning (2) og kan føres langsmed rørledningen (21) til en separasjonsinnretning (22) der de flytende komponentene i suspensjonen separeres fra katalysatoren (for eksempel som beskrevet over). De separerte væskene føres deretter langs rørledning (23) til en dekanteringsinnretning (24) der vann-biprodukter fjernes fra systemet via rørledning (25). De gjenværende væskene blir deretter igjen tilført til rørledning (2) via rørledning (26). Den separerte katalysatoren tilføres fra dekanteringsinnretningen (24) som en slurry inn i rørledning (20) via en rørledning (27).

P a t e n t k r a v

1.

Fremgangsmåte for omdannelse av syntesegass til hydrokarboner ved å kontakte  
5 syntesegassen ved en forhøyet temperatur og et forhøyet trykk med en suspensjon som  
omfatter en fast partikulær katalysator som er suspendert i et flytende medium,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at kontakten foregår i et system som  
omfatter minst en høyskjærbladesone og en reaktortank (6) der volumet av  
suspensjonen i høyskjærbladesonen(e) hovedsakelig er mindre enn volumet av  
10 suspensjonen i reaktortanken (6), suspensjonen blandes med syntesegass i  
høyskjærbladesonen(e), den oppnådde blandingen av suspensjon og syntesegass føres  
fra høyskjærbladesonen(e) inn i reaktortanken, og der kinetisk energi spres i  
suspensjonen i høyskjærbladesonen(e) ved en hastighet på minst 0,5 kW/m<sup>3</sup> relativt til  
totalvolumet av suspensjonen i systemet.

15

2.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, der den kinetiske energidissipasjonshastigheten i  
høyskjærbladesonen er i området på fra 0,5 til 10 kW/m<sup>3</sup>, fortrinnsvis fra 0,5 til 5  
kW/m<sup>3</sup>.

20

3.

Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, der syntesegassen er dispergert i suspensjonen i  
høyskjærbladesonen(e) i form av gassbobler og/eller uregelmessig formede  
gasshulrom.

25

4.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående kravene, der den  
volumetriske masseoverføringshastigheten er i området 2 til 10.000, fortrinnsvis 25 til  
1000, mer foretrukket 5 til 100 kg-mol/t av karbonmonoksid overført pr. m<sup>3</sup> suspensjon.

30

5.

Fremgangsmåte ifølge krav 3 eller 4, der masseoverføringshastigheten er i området 5 x  
 $10^{-3}$  til 5 x  $10^{-6}$  kg-mol karbonmonoksid overført pr. m<sup>2</sup> av boble- og/eller  
uregelmessige formede hulromoverflateareal pr. time.

35

6.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående kravene, der fremgangsmåten er kontinuerlig.

5 7.

Fremgangsmåte ifølge krav 6, der den gjennomsnittlige oppholdstiden for den flytende komponenten i suspensjonen i reaktortanken (6) er i området fra 10 minutter til 50 timer, fortrinnsvis 1 til 30 timer.

10 8.

Fremgangsmåte ifølge krav 6 eller 7, der gassromhastigheten pr. time (GHSV) er i området 100 til  $40000\text{ t}^{-1}$ , mer foretrukket 2000 til 15000 ved normal temperatur og trykk (NTP) basert på tilførselsvolumet av syntesegass ved NTP.

15 9.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående kravene, der høyskjærbladesonen(e) stikker frem gjennom reaktortankveggene eller er lokalisert inne i reaktortanken (6).

20 10.

Fremgangsmåte ifølge krav 9, der systemet omfatter opp til 250 høyskjærbladesoner, fortrinnsvis 10 til 50 høyskjærbladesoner som stikker frem gjennom veggene på en enkelt reaktortank eller er lokalisert inne i en enkelt reaktortank.

25 11.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående kravene, der 2 til 4 reaktortanker er seriekoblet.

12.

30 Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående kravene, der reaktortanken (6) er anordnet slik at dens lengdeakse hovedsakelig er vertikal og der høyskjærbladesonen(e) fører blandingen av syntesegass og suspensjon i en nedadgående retning ("down-shot") eller i en oppadgående retning ("up-shot") inn i reaktortanken(e).

13.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 11, der reaktortanken (6) er anordnet slik at dens lengdeakse hovedsakelig er horisontal og der høyskjærbladesonen(e) fører blandingen av syntesegass og suspensjon i en retning langs lengdeaksen eller radielt innvendig i reaktortanken.

14.

Fremgangsmåte ifølge krav 12 eller 13, der høyskjærbladesonen(e) er stilt i en vinkel på mindre enn  $30^\circ$ , mer foretrukket på mindre enn  $20^\circ$ , mest foretrukket på mindre enn  $10^\circ$  relativt til lengdeaksen av reaktortanken (6).

15.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående kravene, der volumet av suspensjonen i høyskjærbladesonen(e) er mindre enn 20%, fortrinnsvis mindre enn 10% av volumet av suspensjonen i resten av reaktorsystemet.

16.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående kravene, der høyskjærbladesonen(e) omfatter en injektorblandedyse(r) (1).

20

17.

Fremgangsmåte ifølge krav 16, der injektorblandedysen(e) (1) er en venturidyse(r).

18.

25

Fremgangsmåte ifølge krav 17, der trykkfallet av suspensjonen over venturidysen(e) er i området fra 1 til 40 bar, fortrinnsvis 2 til 15 bar og der forholdet av gassvolumet ( $Q_g$ ) til væskevolumet ( $Q_l$ ) som føres gjennom venturidysen(e) er i området 0,5:1 til 10:1, fortrinnsvis 1:1 til 5:1 (der forholdet av gassvolumet ( $Q_g$ ) til væskevolumet ( $Q_l$ ) bestemmes ved den ønskede reaksjonstemperatur og trykk).

30

19.

Fremgangsmåte ifølge krav 16, der injektorblandedysen(e) (1) er en "gas blast" dyse(r).

20.

35

Fremgangsmåte ifølge krav 19, der trykkfallet av gass over dysen(e) er i området 3 til 100 bar, trykkfallet av suspensjon over dysen(e) er i området fra 1 til 40 bar, fortrinnsvis 4 til 15 bar og forholdet av gassvolumet ( $Q_g$ ) til væskevolumet ( $Q_l$ ) som føres gjennom

"gas blast" dysen(e) er i området 0,5:1 til 50:1, fortrinnsvis 1:1 til 10:1 (der forholdet av gassvolumet ( $Q_g$ ) til væskevolumet ( $Q_l$ ) bestemmes ved den ønskede reaksjonstemperaturen og trykket.

5 21.

Fremgangsmåte ifølge krav 16, der injektorblandedySEN (1) er utført som en kanal med et innløp for suspensjonen (12) og et utløp for blandingen av suspensjon og syntesegass der en høyskjærpumpeinnretning er anordnet i kanalen innenfor 1 meter fra utløpet av kanalen og syntesegassen injiseres inn i kanalen umiddelbart oppstrøms eller nedstrøms 10 for høyskjærpumpeinnretningen.

22.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 3 til 21, der gassboblene har diameter i området fra 1  $\mu\text{m}$  til 10 mm, fortrinnsvis fra 30  $\mu\text{m}$  til 3000  $\mu\text{m}$ , mer 15 foretrukket fra 30  $\mu\text{m}$  til 300  $\mu\text{m}$ .

23.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 3 til 22, der gasshulrommene løper sammen for å danne større gasshulrom eller fragmenter for å danne mindre 20 gasshulrom i løpet av en tidsperiode på opp til 50 ms.

24.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående kravene, der suspensjonen trekkes fra reaksjonstanken (6) og i det minste delvis resirkuleres til en 25 høyskjærblANDESone(r) via en ekstern kanal (14).

25.

Fremgangsmåte ifølge krav 24, der suspensjonen som resirkuleres til høyskjærblANDESonen(e) avkjøles utenfor høyskjærblANDESonen(e) og reaktortanken til 30 en temperatur som er 1 til 30°C under temperaturen i suspensjonen i reaktortanken ved hjelp av en ekstern varmeveksler (16) som er anordnet på den eksterne kanalen.

26.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående kravene, der suspensjonen 35 avkjøles inne i reaktortanken ved hjelp av en intern varmeveksler (11).

27.

Fremgangsmåte ifølge krav 25 eller 26, der ytterligere kjøling fremskaffes ved å tilføre minst ett fordampbart lavtkokende flytende hydrokarbon inn i høyskjærbladesonen(e) og/eller reaksjonstanken og/eller eventuelle eksterne kanaler.

5

28.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående kravene, der en gasskappe (5) finnes i toppen av reaktortanken over suspensjonsnivået (8).

10 29.

Fremgangsmåte ifølge krav 28, der høyskjærbladesonen(e) tømmes inn i reaktortanken enten over eller under suspensjonsnivået (8) i reaktortanken.

30.

15 Fremgangsmåte ifølge krav 29, der høyskjærbladesonen(e) senkes ned under nivået av suspensjonen i reaktortanken og syntesegassen tilføres til høyskjærbladesonen(e) via en gassrørledning som føres gjennom veggene i reaktortanken og er i forbindelse med et innløp på høyskjærbladesonen(e).

20 31.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 24 til 30, der suspensjonen resirkuleres til høyskjærbladesonen(e) gjennom den eksterne kanal via en slurrypumpe (15) der krafttilførselen i slurrypumpen er ekvivalent med en energidissipasjonshastighet på minst  $0,5 \text{ kW/m}^3$ , fortrinnsvis  $0,5$  til  $10 \text{ kW/m}^3$ , basert på 25 det totale volumet av slurry i systemet.

32.

Fremgangsmåte ifølge krav 31, der høyskjærbladesonen(e) er anbrakt ved eller nær toppen av reaktortanken og suspensjonen fjernes fra reaktortanken i bunnen av denne.

30

33.

Fremgangsmåte ifølge krav 31 eller 32, der forholdet av volumet av den eksterne kanalen til volumet av reaktortanken (unntatt volumet av eventuelle eksterne varmevekslere) er i området fra 0,005:1 til 0,2:1.

35

25

34.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 31 til 33, der opp til 50 volum-% av hydrogenkomponenten i syntesegassen og/eller opp til 50 volum-% av karbonmonoksidkomponenten i syntesegassen tilføres til den eksterne kanalen.

1/1

