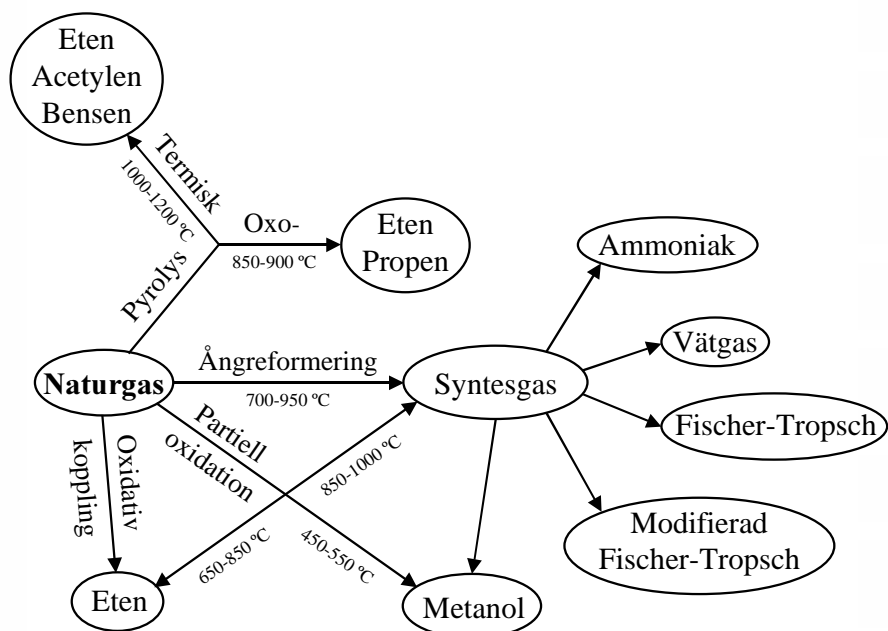


NATURGAS SOM RÅVARA FÖR KEMIKALIER OCH BRÄNSLEN

©Svenskt Gastekniskt Center - Januari 2002



Mikaela E. Bergh & Lars J. Pettersson
INSTITUTIONEN FÖR KEMITEKNIK
KEMISK TEKNOLOGI, KTH

SGC:s FÖRORD

FUD-projekt inom Svenskt Gastekniskt Center AB avrapporteras normalt i rapporter som är fritt tillgängliga för envar intresserad.

SGC svarar för utgivningen av rapporterna medan uppdragstagarna för respektive projekt eller rapportförfattarna svarar för rapporternas innehåll. Den som utnyttjar eventuella beskrivningar, resultat och dyl i rapporterna gör detta helt på eget ansvar. Delar av rapport får återges med angivande av källan.

En förteckning över hittills utgivna SGC-rapporter finns på SGC's hemsida www.sgc.se.

Svenskt Gastekniskt Center AB (SGC) är ett samarbetsorgan för företag verksamma inom energigasområdet. Dess främsta uppgift är att samordna och effektivisera intressenternas insatser inom områdena forskning, utveckling och demonstration (FUD). SGC har följande delägare: Svenska Gasföreningen, Sydgas AB, Sydkraft AB, Göteborg Energi AB, Lunds Energi AB och Öresundskraft AB.

Följande parter har gjort det möjligt att genomföra detta utvecklingsprojekt:

Sydgas AB
Öresundskraft AB
Lunds Energi AB
Kemikontoret
Birka Energi AB
Nova Naturgas AB
Statens Energimyndighet

SVENSKT GASTEKNISKT CENTER AB



Johan Rietz

SAMMANFATTNING

Naturgas har en hög potential som råvara för kemikalier och drivmedel. En intensiv teknikutveckling pågår runt om i världen, vilket avspeglas i denna rapport. Föreliggande rapport utgör en litteraturstudie av teknikläget för produktion av kemikalier och bränslen utgående från naturgas som råvara. Förbränning av naturgas ingår inte i rapporten utan finns väl täckt i tidigare rapporter från Svenskt Gastekniskt Center. Den första delen av materialet beskriver produktion av syntesgas (en blandning av vätgas, kolmonoxid och koldioxid) som normalt är det första steget i en naturgasbaserad kemikalieprocess. Såväl användning av ångreforming, koldioxidreforming, autoterm reformering som partiell oxidation för framställning av syntesgas beskrivs i rapporten. Nästa del omfattar en redogörelse för användningsområden för syntesgas innefattande produktion av ren vätgas, metanol och ammoniak. En gemensam nämnare för de flesta processer är att de innehåller olika katalytiska steg. Vi har därför gett ordentligt utrymme för beskrivningen av olika specifika katalysatormaterial och reaktionsmekanismer för respektive process.

Genom sitt höga väteinnehåll är naturgas en utmärkt råvara för vätgasframställning. Vätgasbehovet i samhället ökar ständigt och dagens oljeraffinaderier har blivit nettokonsumenter av vätgas från att tidigare ha varit nettoproducenter. En viktig pådrivande faktor i denna utveckling är de strängare bränslespecifikationer som ständigt introduceras i Europa och USA. Svensk dieselolja av kvalitet Miljöklass 1 innehåller till exempel mindre än 10 ppm svavel.

En viktig del av rapporten utgörs av exempel där syntesgas används som råvara för olika typer av Fischer-Tropsch-processer. Denna typ av högtrycksprocesser kännetecknas av ett brett produktspektrum av kolväten och oxygenerade ämnen där mättade kolväten med rak kolkedja dominerar. Speciellt intressanta är de skraddarsydda dieselbränslen med låg halt av aromater och svavel som kan framställas genom denna process. Designade bränslen för bränslecellsbilar skulle av samma anledning vara intressant, på grund av lågtemperaturbränslecellens höga känslighet för förgiftning av bland annat svavel.

Naturgasbaserad etan används mer och mer som råvara för petrokemisk industri. Borealis har tecknat ett avtal om leveranser av etan från Nordsjögas till sin kracker i Stenungsund. Nova Chemicals har i Joffre, Alberta, Kanada nyligen startat upp världens största anläggning för produktion av eten från naturgas där man räknar med att producera 1,3 Mton/år.

Oxidativ koppling av metan är en lovande väg att omvandla naturgas till huvudsakligen eten, som sedan kan användas för framställning av kemikalier, drivmedel och plaster. Naturgasens genomslagskraft som kemikalieråvara inom kemiindustrin kommer till stor del att vara avhängig av vidden av de forsknings- och utvecklingsinsatser som görs inom området.

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

1	Inledning	3
2	Produktion av syntesgas	5
2.1	Ångreforming av naturgas	6
2.1.1	Katalysatormaterial	7
2.1.2	Reaktionsmekanism	7
2.1.3	Processutveckling.....	8
2.2	Koldioxidreforming	10
2.2.1	Katalysatormaterial	11
2.2.2	Reaktionsmekanism	11
2.2.3	Processutveckling.....	12
2.2.4	Användningsområden	13
2.3	Autoterm reformering	14
2.3.1	Process och reaktor	15
2.3.2	Sekundär reformering.....	16
2.4	Partiell oxidation	17
2.4.1	Katalysatormaterial	18
2.4.2	Mekanism.....	18
3	Användningsområden för syntesgas	20
3.1	Produktion av vätgas	22
3.2	Ammoniaksyntesen	23
3.2.1	Termodynamik	24
3.2.2	Process för framställning av ammoniak.....	24
3.3	Metanolsyntesen och Fischer-Tropsch-processen.....	26
3.4	Metanolsyntesen.....	27
3.4.1	Nuvarande teknik	27
3.4.2	Mekanism.....	29
3.4.3	Brookhavens vätskeformiga lågtemperaturprocess.....	30
3.4.4	Konkurrerande metanol/metylformatsyntes.....	31
3.4.5	Metanolsyntes i vätskefas (LPMEOH)	31
3.4.6	Avlägsna metanol för att höja omsättningen.....	32
3.4.7	Direkt syntes av dimetyleter.....	33
3.4.8	Metanol som bränsle och syntes av oktantalshöjaren MTBE	33
3.4.9	Syntes av högre alkoholer från syntesgas (HAS).....	34
3.5	Fischer-Tropsch-processen	35
3.5.1	Kemin bakom Fischer-Tropsch-processen.....	36
3.5.2	Mekanism.....	39
3.5.3	Kringgå kedjetillväxtkinetiken – Användning av zeoliter	42
3.5.4	Sasols Fischer-Tropsch-processer	42
3.5.5	Shell Middle Distillate Synthesis (SMDS)	45
3.5.6	Isosyntesen	47
4	Andra processer.....	49
4.1	Produktion av eten från naturgasbaserad etan.....	49
4.2	Oxidativ koppling till eten	51
4.2.1	Katalysatormaterial	51

4.2.2	Reaktionsmekanism	52
4.2.3	Process.....	53
5	Sammanfattande kommentarer och visioner för framtiden.....	55
5.1	Behov av forskning, utveckling och demonstration.....	58
6	Referenser	59

1 INLEDNING

Naturgas består till största del av metan. Halterna av övriga ämnen såsom etan, propan och kolväten med högre molekylvikt, koldioxid, kvävgas och eventuell svaveldioxid eller svavelväte beror på från vilken gasfyndighet gasen härstammar (se Tabell 1.1). I den här rapporten kommer tyngdpunkten att läggas på naturgas av den så kallade våta typen, det vill säga gas med en betydande mängd etan och högre kolväten. Denna naturgastyp är den mest förekommande i Nordsjön. Torr naturgas innehåller huvudsakligen metan, vilken är vanligast i Ryssland.

Tabell 1.1. Exempel på sammansättning av nordsjögäs [1]

Ämne		Genomsnitt	Min	Max
Metan	[mol%]	86,95	85,44	89,62
Etan	[mol%]	7,04	6,03	7,68
Propan	[mol%]	3,37	2,25	3,99
I-butan	[mol%]	0,45	0,36	0,52
N-butan	[mol%]	0,63	0,52	0,74
I-pentan	[mol%]	0,10	0,08	0,14
N-pentan	[mol%]	0,07	0,05	0,15
Hexan + tyngre kolväten	[mol%]	0,02	0,01	0,03
Kvävgas	[mol%]	0,33	0,28	0,41
Koldioxid	[mol%]	1,04	0,67	1,70
Svavelhalt	[mg/Nm ³]	2,85	1,69	3,90
Övre värmevärdet	[MJ/Nm ³]	44,63	43,70	45,19
Nedre värmevärdet	[MJ/Nm ³]	40,40	39,52	40,92
Wobbe index	[MJ/Nm ³]	55,22	54,62	55,64
Norm. Dens.	[kg/Nm ³]	0,84	0,82	0,86

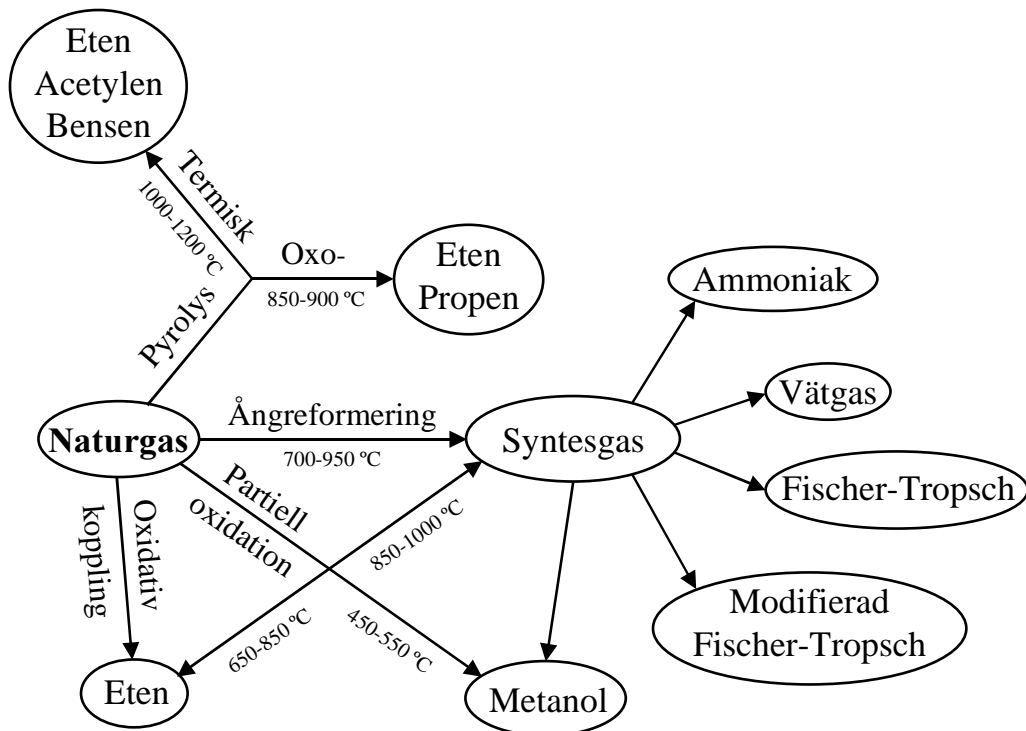
Enligt färskas uppgifter i norsk dagspress är Statoil på väg att teckna ett avtal med Polen om gasleveranser (se figur 1.1) [2]. Avtalet löper på 16 år och är värt 100 miljarder NOK. Rörledningen planeras löpa från Kårstø i södra Norge längs norsk sockel in i Östersjön till Niechorze i nordvästra Polen. Beroende på hur gasledningen dras kan den antingen löpa via Danmark eller Sverige. Oavsett hur rörledningen läggs kommer tillgängligheten av naturgas att påverkas i Skandinavien.



Figur 1.1. Möjlig framtida naturgasledning [2]

Naturgas används till största del i förbränning för att exempelvis tillföra processer värme eller elektricitet via generering i turbiner. Vid oljefyndigheter facklas en stor del dessutom bort för att motverka explosionsrisken. En ytterst liten del går till framställning av kemikalier även om intresset för detta användningsområde har ökat stort under de senaste åren. Detta har delvis påverkats av de stigande oljepriserna och minskande oljereserverna i Nordsjön.

De kemikalier som idag i första hand framställs är metanol och ammoniak, men det finns många ytterligare processer som är under utveckling [3]. De viktigaste finns sammanställda i figur 1.2.



Figur 1.2. Kemiska omvandlingsprocesser av naturgas. Efter [3]

2 PRODUKTION AV SYNTESGAS

Syntesgas är huvudsakligen en blandning av främst vätgas (H_2) och kolmonoxid (CO), men även koldioxid (CO_2) [4]. Beroende på källan till syntesgasen är förhållandet mellan ämnena olika [5].

Från naturgas – $H_2/CO \approx 3:1$:



Från oljefraktioner – $H_2/CO \approx 2:1$:



Från kol – $H_2/CO \approx 1:1$:



Syntesgasen har ett högt värmevärde vilket gör att den är användbar i många förbränningstillämpningar, men är också en viktig reaktant för många kemikalieprocesser [5]. De främsta kemikalieprocesserna är framställning av vätgas, och de mer förädlade produkterna metanol och ammoniak.

Till en början framställdes syntesgas genom förgasning av kol [4]. Efter andra världskriget började även fossila bränslen, olja och naturgas, att användas för framställning av syntesgas i och med att de är lätthanterligare och lättåtkomligare än kol och dessutom ger en vätgasrikare syntesgas. På senare tid har kolförgasningen kommit tillbaka allt mer, främst på grund av Sasols Fischer-Tropsch-anläggningar i Sydafrika. Alternativa både fossila och icke-fossila bränslen (torv respektive trä och annan biomassa) undersöks också i hög grad liksom avfallsmaterial och plaståtervinning, men har ännu inte fått ett betydande genombrott.

Syntesgas kan användas till många processer, kommersialiserade, på väg att kommersialiseras och icke-kommersialiserade. De främsta kommersialiserade processerna idag är Fischer-Tropsch-processen (se avsnitt 3.5), metanol-tillverkningen (se avsnitt 3.4) och framställningen av vätgas (se avsnitt 3.1). Fischer-Tropsch producerar tyngre kolväten, till exempel dieselbränslen. Metanol kan användas som den är eller uppgraderas till många andra kemikalier och bränslen, till exempel formaldehyd, ättiksyra, metyltertbutyleter (MTBE) och syntetisk bensin. Vätgas har slutligen många betydande tillämpningar. Vätgas används som grundmaterial i ammoniakprocessen, olika hydreringsprocesser ("hydrotreating") och som reduktionsmedel vid metallurgiska processer, såsom råjärnreducering. Andra mindre processer där syntesgas används är produktion till exempel av oxoalkoholer, klormetaner och metylaminer.

Det finns huvudsakligen tre sätt att omvandla naturgas till syntesgas; ångreformer (se avsnitt 2.1), koldioxidreformer (se avsnitt 2.2) och partiell oxidation (se avsnitt 2.4). Ångreformer är i nuläget den mest använda trots att den är mest energikrävande i och med att reaktionen är endoterm. Koldioxidreformer är också endoterm och används mest i kombination med ångreformer för att få ett visst H_2/CO -förhållande på den producerade

syntesgasen. Partiell oxidation har fördelen av att vara exoterm, men bildar högre halter av CO₂ genom fullkomlig förbränning. Partiell oxidation används också främst i kombination med reformering.

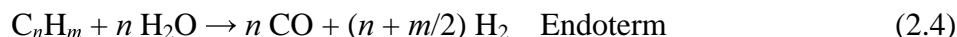
2.1 ÅNGREFORMERING AV NATURGAS

Ångreforming av naturgas är i stort sett ångreforming av metan eftersom naturgas till ca. 7/8 består av metan. Ångreforming av metan är som tidigare nämnts en endoterm reaktion och därför mycket energikrävande [6].



Fördelen med att använda naturgas som råvara för syntesgas är att H₂/CO-förhållandet blir 3:1 eller mer, vilket är mycket fördelaktigt för processer som kräver ett vätgasrikt tillflöde. Ett exempel på en vätgaskrävande process är ammoniakprocessen.

De tyngre kolvätena reagerar på liknande sätt som metan, men irreversibelt [7].



Vid sidan av huvudreaktionen (2.1) sker även den svagt exoterma WGS-reaktionen (water-gas skift).



Ångreformeringsreaktionerna (2.1 och 2.4) sker vid övertryck (10-40 bar [8]) och hög temperatur (400-800 °C [6]), medan WGS-reaktionen (2.5) oftast sker vid moderata tryck (1-4 bar) och i två steg – ett högttemperatursteg (200-400 °C) och ett lågttemperatursteg (180-200 °C [9]). Alla reaktioner är katalyserade, ångreformeringsreaktionerna vanligtvis med nickel och WGS med järn-krom respektive koppar-zink [9].

Vid ångreforming av metan över en nickelkatalysator kan depositioner av kol – koks bildning – på katalysatormaterialet förekomma [7]. Reaktion (2.6) kallas vanligtvis för Boudouardreaktionen.



Denna koks bildning sätter igen katalysatormaterialet och medför att regenerering måste utföras ofta genom en förbränning med luft [6]. Vid denna regenerering kan ytterligare syntesgas bildas, troligtvis via reaktion (2.3).



Vid höga temperaturer kan även koks bildas genom termisk krackning (pyrolys eller ångkrackning) av tyngre kolväten parallellt med ångreformerings-

reaktionerna. Kolväterna krackas till olefiner som omvandlas till polymerer och därefter till koks (2.9).



Syntesgasen som produceras genom ångreforming är rik på vätgas, det vill säga har ett H_2/CO -förhållande = 3 eller mer. Denna syntesgas lämpar sig främst till vätgasintensiva processer som ammoniaksyntesen, hydreringsprocesser och reducerande miljö för metallindustrin. Vanligtvis uppgraderas syntesgasen för sådana processer ytterligare genom en vattengasskift-reaktor för ökad utvinning av vätgas.

2.1.1 Katalysatormaterial

Det mest undersökta katalysatormaterialet är nickel eller nickeloxid beroende på tillämpning [8-9]. Nickel har dock som tidigare nämnts problem med att förorsaka kolutskiljning och därigenom en deaktivering av katalysatorn. Ifall det finns mycket andra tyngre kolväten än metan kan katalysatormaterialet promteras med alkalimetaller.

På grund av koksdeaktiveringen hos nickelkatalysatorn har även andra material undersökts. Hegarty et al. [6] fann att platina och palladium på zirkoniumoxid-bärare har en mycket god katalyserande förmåga. Platina deaktiverade dessutom inte på grund av koldeponering utan förblev aktiv när de flesta andra materialen deaktiverades. Även Tikhov et al. [10] har undersökt alternativa katalysatormaterial där grunden är en aluminiumoxidmatris. En bärare gjord av Al_2O_3 kan med liten svårighet belägga rör. Detta är också huvudorsaken till denna undersökning, där tubreaktors väggar ska beläggas med material och ändå omsätta lika mycket naturgas som en katalysatorbädd. Största fördelarna med denna typ av reaktor är att tryckfallet över reaktorn minskas drastiskt och att värmeväxling mellan värmande medium och katalysatorytan optimeras.

Rent allmänt kan koldeaktiveringen minimeras genom att alltid hålla sig över den så kallad Boudouard-temperaturen [7], vilket motsvarar den temperatur då Boudouard-reaktionen (2.7) börjar göra sig gällande. Denna temperatur blir högre ju större partialtrycket av kolmonoxid är. Ifall processen dock måste befinna sig vid den temperaturen får produktgasen inte ha någon kontakt med en metallisk yta.

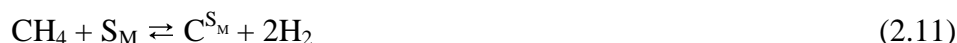
2.1.2 Reaktionsmekanism

Al-Ubaid et al. [11] har studerat kinetiken hos ångreformeringsreaktionen. De kom fram till att två mekanismvägar är möjliga beroende på vilken sorts katalysatormaterial som använts.

1. Bärare med starkt sura aktiva säten

- Både aktiva säten på bäraren (S_S) och metallen (S_M) används för omvandlingen av metan och ånga. Det synes inte vara någon konflikt mellan de båda.
- Den effektiva reaktionshastigheten har inget område som är negativt.





2. Bärare med svagt sura aktiva säten

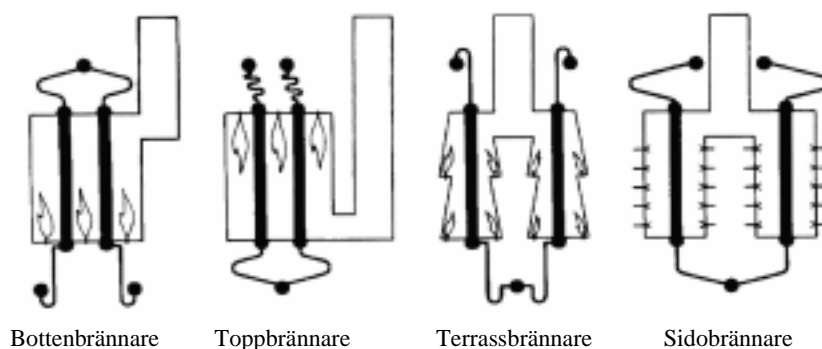
- Bara de aktiva sätena på metallen (S_M) är fyllda. Konflikt uppstår mellan de olika reaktanterna.
- Den effektiva reaktionshastigheten är positiv i vissa områden och negativ i andra för samma aktiva säte.



2.1.3 Processutveckling

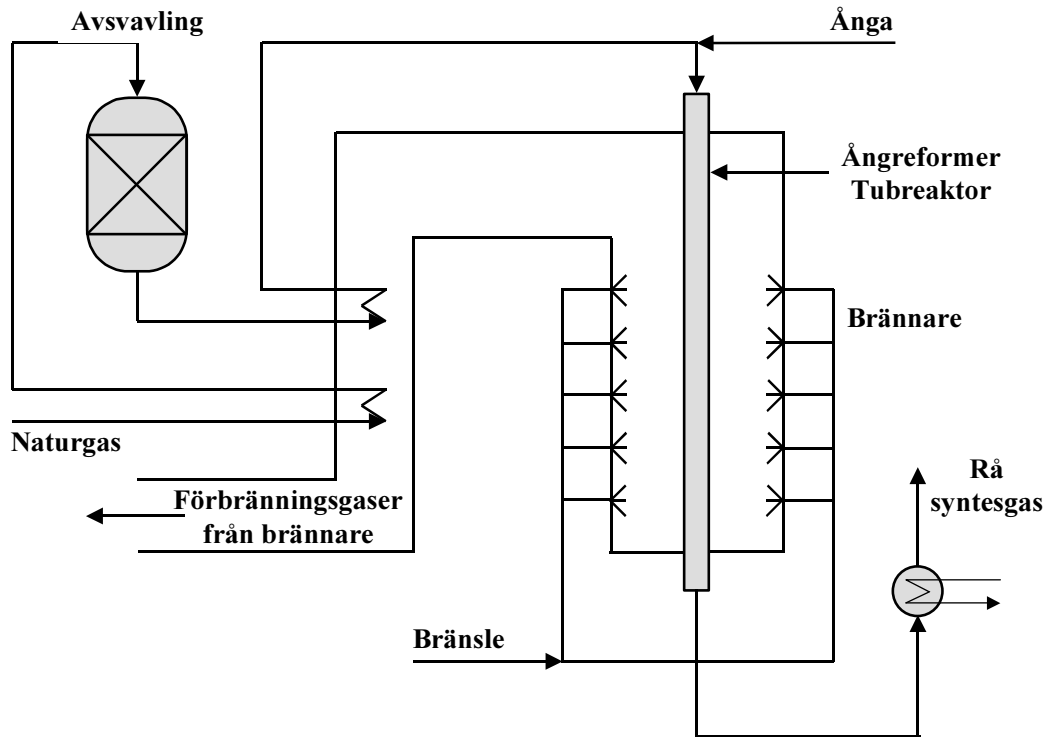
På 1920-talet utvecklade Badische Anilin und SodaFabrik (BASF) en katalytisk process för endoterm omvandling av gasformiga kolväten med tillsats av ånga i överskott [8]. Vanligtvis är ånga/ CH_4 -förhållandet mellan 2,5 och 4,0 för att förhindra koks bildning och öka omvandlingen av metan [12]. Reaktorerna som användes var tubreaktorer med utvändigt upphettning och nickel som katalyserande material. I och med ett samarbete mellan Standard Oil och Imperial Chemical Industries (ICI) kom under 1930-talet den första kommersiella tillämpningen av denna process – vätgasproduktion för hydrering och ammoniaksyntes. Processen arbetade vid atmosfärstryck med låg effektivitet. Genom förbättrade materialtillgångar för reaktorerna kunde senare processen trycksättas med en stor verkningsgradsökning som följde.

Reaktorerna till ångreformeringen är för det mesta tubreaktorer fyllda med katalytiskt material i form av partiklar [7,13]. Tubreaktorerna har fördelen att vara lätta att värma upp vilket är en förutsättning för den endoterma ångreformeringsreaktionen. Utformningen av dessa värmande brännare är olika, men tillhör i flesta fall någon av de konfigurationer angivna i figur 2.1 [7].



Figur 2.1. Utformningar för uppvärmning av ångreformeringsreaktorer [7]

Ångreformeringsprocessen av naturgas till syntesgas är oftast ett försteget till en annan process, t.ex. ammoniaksyntesen (se avsnitt 3.2) eller metanolsyntesen (se avsnitt 3.4). Ett typfall av en ångreformeringsprocess visas i figur 2.2 [7,13]. Första steget är avsvavlingen. Den är nödvändig eftersom metaller såsom nickel förgiftas av svavel det vill säga förlorar sin aktivitet. Naturgasen värmeväxlas med avgaskanalen från brännarna till reformern och omvandlas sedan i tubreaktorn.



Figur 2.2. Ångreformeringsprocess [7,13]

För att göra processen mer effektiv har förslag till modifieringar lagts fram. Exempelvis kan en adiabatisk förreformers placeras innan den riktiga reformern [7]. Reaktorn är fylld med högaktiv katalysator som omvandlar de tyngre kolvätena i naturgasen till en blandning av kolmonoxid, koldioxid, vätgas och metan. Arbetstemperaturen för förreformern är relativt låg vilket medför att kemisk adsorption av svavel är gynnsam. Detta betyder att eventuellt svavel som finns kvar i gasen efter avsvavlingen adsorberas i förreformern och därmed genererar en helt svavelfri gas till huvudreformern. Vidare sjunker energikravet för huvudreformern och uppkomsten av "hot spots" reduceras. Förreformering diskuteras närmare i [7]

Vidare kan tubreaktorerna bytas ut mot membranreaktorer vilket är speciellt fördelaktigt vid utvinning av vätgas [14]. Vätgasen passerar membranet, medan resten av gasen fortsätter i reaktorrummet. Därigenom drivs reaktionerna mot mer produktion av vätgas och därmed även större omvandling av naturgasen. Vätgasen är inte förorenad av andra icke reagerade ämnen eller koloxider och därför lämpad för till exempel ammoniaksyntesen eller annan vätgaskrävande syntes. Det finns också membranreaktorer som kan släppa igenom både vätgas, kolmonoxid och koldioxid vilket gör att alla reaktioner drivs till fullständig omvandling av naturgasen [15].

Ytterligare en reaktordesign är värmeväxlarreformern [7]. Denna reaktor får sin värmeförsörjning av processgas, dvs. den kräver tillgång till upphettad processgas

från senare processteg. På grund av att värmeväxlarreformrar i allmänhet är kompakta, har hög effektivitet och god belastningsförmåga, har de använts vid design av vätgas till bränslecellanläggningar. En variant av dessa reformerer är HER-reaktorn (Heat Exchange Reformer), som är lämpad för bränslecelltillämpningar i och med att den arbetar vid lågt tryck och har en kapacitetsvariation på 50-4.000 Nm³ H₂/h [16]. En annan utformning är den konvektiva reformern, som lämpar sig för högtrycksprocesser med stora kapacitetskrav (500-10.000). En fullskalig demonstrationsanläggning byggdes av Haldor Topsøe i Houston (HTCR) med en kapacitet på 840 Nm³ H₂/h. Anläggningen var i drift i mer än 2000 h [17]. En konvektiv reformer består av bajonettliknande reformeringstuber som blir utvändigt uppvärmda av uppåtgående processgas medan reformeringsgasen flödar uppåt i bajonetten [7].

Det största problemet med ångreformerering är dess stora energibehov. Det effektivaste sättet att värma processen vore att tillföra energi inuti reaktorn. Detta kan åstadkommas genom tillsats av syre dvs. en kombination av ångreformerering och partiell oxidation (se avsnitt 2.4).

Ett annat sätt att öka omsättningen är att tillsätta koldioxid. CO₂-reformerering är mer endoterm än ångreformereringen själv, men har visat kunna höja omsättningen på ångreformeringsreaktionen, dock med reduktion av H₂/CO-förhållandet.

2.2 KOLDIOXIDREFORMERING

Koldioxidreformerering av metan har visat sig vara ett sätt att höja omsättningen av naturgas till syntesgas vid ångreformerering [18]. Naturgas innehåller i allmänhet till en del koldioxid, varvid ett flertal undersökningar har visat att ytterligare tillsats av koldioxid till färkinmatningen ökar omsättningen av naturgas och bildningen av syntesgas även om reaktionen är mer endoterm än ångreformeringsreaktionen.

Enda skillnaden mot vanlig ångreformerering är CO₂-reformeringsreaktionen (reaktion (2.19)).



Torr CO₂-reformerering producerar en syntesgas med lägre H₂/CO-förhållande (≈ 1) än vanlig ångreformerering vilket kan vara gynnsamt för processer som är kolmonoxidintensiva. Förutom produktion av ren kolmonoxid används koldioxidreformerering tillsammans med ångreformerering för att reglera H₂/CO-förhållandet till önskat värde för till exempel metanolsyntesen, som behöver ett H₂/CO-förhållande = 2. Koldioxidreformerering kan också anses vara en miljövänlig process, eftersom den koldioxid som produceras vid kemikalieutvinningen efter reformeringen kan återanvändas [18].

CO₂-reformerering sker normalt under samma förhållanden som ångreformereringen och med liknande katalysatorer. Deposition av koks är också här ett problem, men enligt Fraenkel et al. [19] finns det en gräns vid 700-900 °C (beroende på tryck och CO₂/CH₄-förhållande) där ingen koks bildning förekommer och som dessutom är optimal med avseende på omsättningen.

2.2.1 Katalysatormaterial

Redan 1928 fann Fischer och Tropsch att metaller ur grupp VIII hade en förmåga att katalysera koldioxidreforming av metan [20]. Sedan dess har många forskare studerat dessa metaller: Ni, Ru, Rh, Pd, Ir och Pt [21-26]. Deras resultat är sammanfattade i Edwards och Maitra [18]. Liksom för ångreforming visar nickel en mycket bra katalyserande förmåga, både vad det gäller omsättning och selektivitet, men även de andra metallerna påvisar bra resultat. Vilken metall som är effektivast är beroende på reaktionsbetingelser och bärarmaterial.

Det finns en uppsjö undersökta bärarmaterial för CO₂-reforming [18]. För platina har oxider av aluminium, magnesium och europium undersökts med goda resultat. För nickel har kiseloxid, titanoxid och andra blandade oxider undersökts med goda resultat, liksom kisel-aluminium, magnesium-aluminium och kalcium-magnesium. Tillsats av magnesium till nickelkatalysatorns aluminiumoxidbärare har visats minska uppkomsten av koks bildning, vilket leder till förbättrad katalysatorstabilitet. Detta kan anses som en indikation på att bärarmaterialet kan vara orsaken till koks bildningen. Dock är det oklart om eventuell interaktion mellan bärare och metall kan vara orsaken. Edwards och Maitra [18] argumenterar att bärarens ytmorfologi skulle kunna vara en orsak till varierande resultat i omsättning för samma katalysatormaterial med olika tillverkningsmetoder. Även kalcineringsstemperatur och sintring anses kunna vara orsak till de varierande resultaten.

Mängden katalysatormetall applicerad på bäraren har visats kunna vara mycket låg (1 vikt%) med bibehållen effektivitet [18]. Generellt sett är katalysatormaterial med liten mängd katalysatormetall mer känslig mot interaktioner mellan metallbärare än katalysatormaterial med större applicerad mängd. Trolig interaktion i koldioxidreforming är aktivering av CO₂, som skulle kunna förklara den bibehållna effektiviteten vid låga mängder katalytiskt material. Det anses att basiska säten på bäraren har en förstärkande effekt på adsorptionen av CO₂ på katalysatorytan (i form av karbonat eller format). Därifrån migrerar CO₂-molekylen utmed katalysatorytan till den aktiva metallytan. Detta har till följd att reaktionen gynnas av bärare med basiska säten.

2.2.2 Reaktionsmekanism

Försök att förstå reaktionsmekanismen för koldioxidreforming har genomförts av många, men är ändå relativt oklar [18]. Ändå har två modeller framtagits.

I den första modellen reagerar metan genom att producera kortlivade CH_x-fraktioner enligt reaktion (2.20-2.22) och kol enligt reaktion (2.23) adsorberade till katalysatorns yta (indexerat med (a)) [22, 25, 27-29].



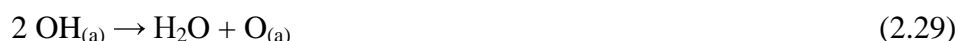
Koldepositionen som kan bildas på katalysatorytan i och med reaktion (2.23) kan vara mycket olika till form och reaktivitet [30-32]. De vanligaste kolformerna är adsorberat atomärt kol (mycket reaktiv ytkarbid), amorft kol, maskformigt kol, nickelkarbid i bulken och kristallint, grafitiskt kol. Vilken typ av kolform som

bildas på katalysatorytan är beroende på katalysatormaterial, reaktionsbetingelser och på hur länge katalysatormaterialet utsätts för termisk bearbetning. Liknande resonemang gäller för kolutskiljning som härstammar från kolmonoxid (2.24).

Koldioxid reagerar enligt reaktion (2.25) under bildning av ytadsorberad kolmonoxid [18]. Kolmonoxiden kan i sin tur reagera till ytadsorberat kol som tidigare nämnts.



Vidare reagerar metan och koldioxid kombinatoriskt med respektive ytadsorberat ämne enligt reaktionerna (2.26-2.29).



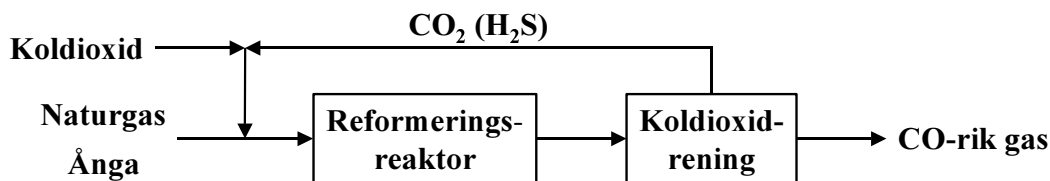
I och med bildandet av vatten i reaktion (2.29) blir även ångreformeringsreaktionerna gällande fastän CO₂-reformeringsreaktionerna sker torrt. Ångreformeringsreaktionerna är snabbare än CO₂-reformeringsreaktionerna vilket indikerar att katalysatorns effektivitet gentemot CO₂-reformeringsreaktionerna beror på katalysatormaterialets förmåga att aktivera CO₂.

En alternativ reaktionsmekanism är presenterad av Mark och Maier [33] och Erdöhelyi et al. [29]. De föreslog en Eley-Rideal-mekanism, där metan adsorberas och sönderdelas på metallen till H₂ och adsorberat kol. Det adsorberade kolet reagerar direkt med gasfasens koldioxid och bildar kolmonoxid.

2.2.3 Processutveckling

Tillsats av koldioxid till ångreformeringsreaktionerna har skett i många år. Den första kommersiella koldioxidreformeringsanläggningen invigdes 1987 av Sterling Chemical Inc. i Texas, USA [34]. Den kom att bli kallad SPARG-processen (Sulphur Passivated Reforming). Den utvecklades på grund av att man ville sänka H₂/CO-förhållandet på den producerade syntesgasen från 2,7 (erhållen från ren ångreformeringsreaktion) till 1,8 utan att behöva bygga om ångreformeringsanläggningen. För att minimera den ökade kolutskiljningsrisken med medföljande deaktivering av katalysatorn introducerades en delvis svavelförgiftad nickelkatalysator med förmågan att arbeta kolfritt under processbetingelser som annars skulle gynna kolbildning. Svavel sätts till naturgasen så att en kemisorption av svavel på katalysatorn uppgår till 40-50 % av mättnadskoncentrationen. Detta gör att bildning av kol inhiberas [32-36].

SPARG-processen är i princip uppbyggd som en vanlig ångreformeringsprocess (se figur 2.2) med skillnaderna att koldioxid tillsätts naturgastillflödet, att ingen svavelrening finns och att en koldioxidrecirkulationsslinga är lagd utanpå processen (se figur 2.3) [34-35]. SPARG-processen arbetar vanligen vid 900-1000 °C, vilket minskar andelen icke omsatt metan till 2,7 mol% [20]. Om kolmonoxiden ska användas för att producera polykarbonat måste omsättningen



Figur 2.3. SPARG-processen [34-35]

av metan minimeras eftersom föroreningar (främst metan och vätgas) orsakar undermåliga mekanistiska egenskaper hos polykarbonaterna.

I och med att metan oftast orsakar problem för efterkommande process, gör även tyngre kolväten detta, men de orsakar även problem för processen i sig. Vid de förhållanden som råder under SPARG-processen blir tyngre kolväten termiskt krackade till pyrolytiskt kol. För att förhindra detta omvandlas de i ett förreformeringssteg och eventuella kvarvarande kolväten separeras bort innan processen. Dock innehåller processen svavel, vilket för de flesta processkatalysatorer utgör ett gift. Svavelreningen är kostsam och ett katalysatormaterial som kan arbeta kolfritt utan svavel är att föredra.

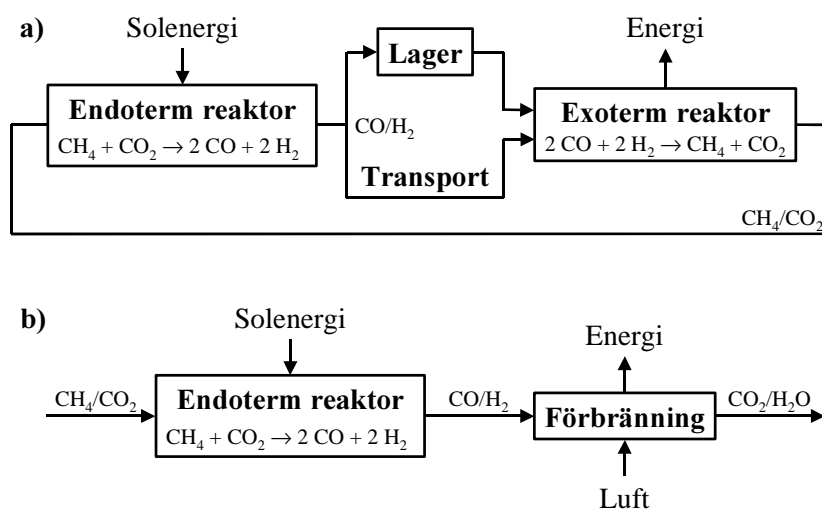
Torr koldioxidreforming används industriellt för att framställa ren kolmonoxid genom den s.k. CALCOR-processen [20]. Processen utvecklades för att överbrygga problem vid transport av den giftiga kolmonoxiden och för att täcka behovet av hög produktkvalitet.

CALCOR-processen arbetar under torra CO₂-reformeringsbetingelser med överskott av koldioxid [37-38]. För att förhindra koldeaktivering används katalysatorer med olika aktiviteter och form i ett särskilt arrangemang utefter reaktorns längd. Producerad kolmonoxid innehåller mindre än 0,1 % metan och kan renas från vätgas och koldioxid antingen genom membranrening eller lågtemperaturadsorption. Membranseparation ger en CO-renhet på $\approx 98,9$ % medan lågtemperaturadsorptionen ger $\approx 99,4$ %.

2.2.4 Användningsområden

De två största användningsområdena för koldioxidreforming är, som tidigare beskrivits, framställning av koldioxid med hög renhet och reducering av H₂/CO-förhållandet vid ångreforming. De processer som därigenom blir intressanta är t.ex. metanolprocessen och framställning av dimetyleter (DME). Av metanol och dimetyleter kan sedan framställas en uppsjö olika ämnen, som syntetisk bensin och isobutanol, som kan omvandlas till metyltertbutyleter (MTBE), för att nämna några [18].

Det finns dock ytterligare en intressant och något udda användning av koldioxidreforming, nämligen att använda den som energireserv [18]. I stort sett sker detta genom att låta reformeringsreaktionen (2.19) slå fram och tillbaka. Det betyder att den syntesgas som produceras i CO₂-reformeringssteget förbränns i en exoterm reaktor till koldioxid och metan som sedan kan reformeras igen. I och med att reformeringssteget behöver energi för att kunna fungera är denna process endast intressant då en förnybar energikälla kan användas för uppvärmningen, t.ex. solenergi. Förutsatt att denna transmission mellan solenergi och reformer fungerar, kan detta vara ett effektivt sätt att utvinna energi och använda efter behov. Reformeringen kan ske vid dess mest gynnsamma förhållanden och sparas tills behov uppstår. Dessutom skulle koldioxidutsläppen kunna minska i och med detta.



Figur 2.4. Princip för termokemiska värmerör a) slutet och b) öppen loop [19,39]

Det finns två utförande av dessa så kallade termokemiska värmerör (TCHP): öppen eller slutet loop (se figur 2.4) [19,39]. Öppen loop kräver en billig koldioxidkälla, medan systemet i en slutet loop bildar ett slutet kretslopp, utan annan från- eller tillförsel än energi (idealt sett) [18].

Det finns dock en hel del hinder som måste överbyggas för att denna process ska bli kommersiellt intressant. Katalysatormaterialet ska helst vara sådant att reaktionssystemet tillåter jämviktsförhållanden. Därtill måste utveckling av en effektiv värmetransportmekanism hittas, som antingen verkar direkt genom t.ex. fokusering av solenergi eller indirekt via ett passande värmetransportmedium [19, 36, 40-42]

2.3 AUTOTERM REFORMERING

Autoterm reformering av metan används om billigt syre finns att tillgå och är ett specialfall av partiell oxidation, ångreforming och koldioxidreforming [43]. Processen är både katalyserad och icke-katalyserad och den produktgas som erhålls består av CO, CO₂ och H₂ (2.30-2.31, 2.1, 2.19, 2.5). Autoterm reformering används oftast som ett för- eller eftersteg till normal ångreforming på grund av energieffektivitet och möjlighet att ändra H₂/CO-förhållandet i syntesgasen till önskat värde [20].

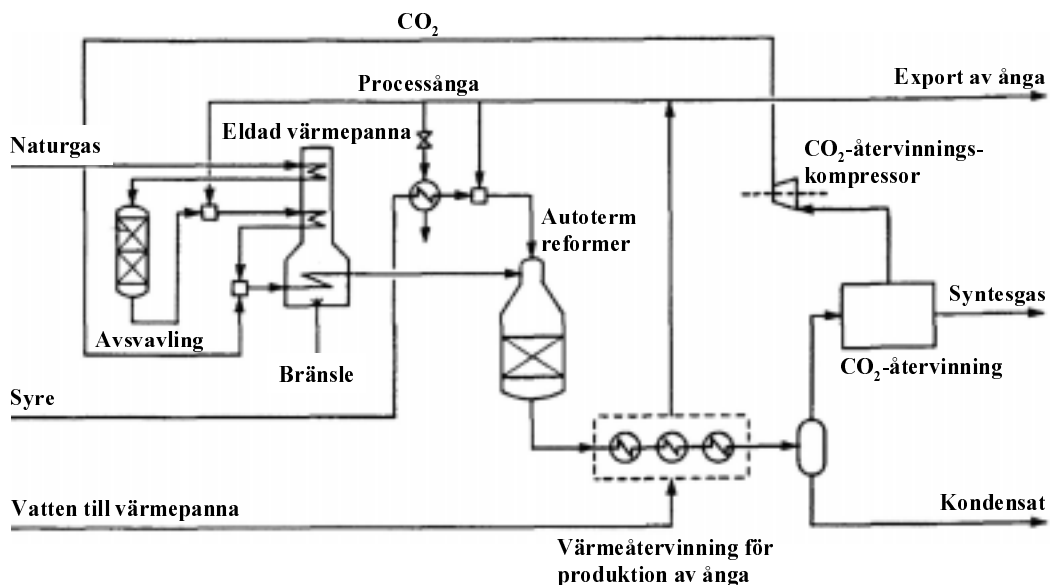


Autoterm reformering utvecklades av Haldor Topsøe för att en reaktor skulle kunna arbeta med både partiell oxidation och reformering [20,44]. Denna duallitet gör att produktgassammansättningen är lättstyrd och att värmningsproblemet för

ångreforming löses. Vilket också betyder att denna reformeringstyp kan användas till många olika processer, både vätekrävande och koldioxidkrävande. Reglering av produktsammansättningen sker genom mängden syre och mängd koldioxid. Vid tillsats av koldioxid övergår reformeringen från huvudsakligen ångreforming till kombinerad ång- och koldioxidreforming. Processer som kan ha autoterm reformering som syntesgaskälla är till exempel metanolsyntes, vätegasproduktion och ammoniaksyntes.

2.3.1 Process och reaktor

En autoterm reformeringsprocess består i huvudsak av en förvärmingssektion av tillflödet, reaktorn, återvinning av värme och en gasseparationsenhet (se figur 2.5) [7]. Avsvavling är vanligen inte nödvändig vid användning av naturgas i och med dess låga svavelinnehåll.

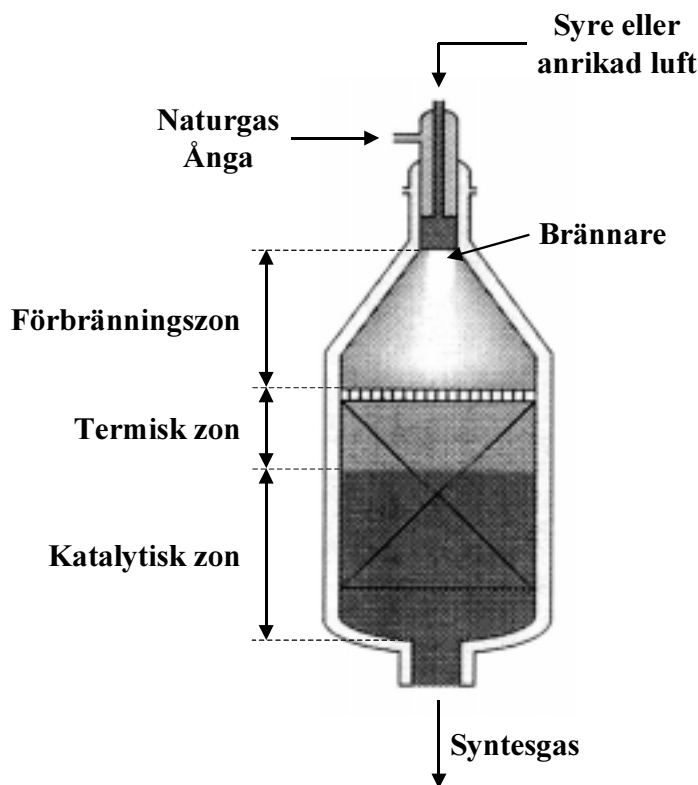


Figur 2.5. Typisk autoterm reformeringsprocess [7]

Reaktorutrymmet är i princip uppdelat i tre zoner – en förbränningszon, en termisk zon och en katalytisk zon – med olika förhållanden (se figur 2.6) [7].

Förbränningszonen börjar med en brännare, som värmer det förvärmade tillflödet till förbränningstemperaturen, startar förbränningsreaktionerna och underlättar god omblandning av kolväte och syre. Brännaren är vanligtvis en turbulent diffusionsflamma, där tillflödet introduceras i mitten av flaman och måste passera genom densamma för att nå reaktorutrymmet. Förbränningszonen håller en temperatur på ca. 2000 °C, där de exoterma förbränningsreaktionerna (2.30-31) äger rum tills syret är förbrukat ($O_2/CH_4 = 0,55-0,6$), det vill säga då ungefär en fjärdedel av kolvätena har förbränts.

När syret tagit slut tar den *termiska zonen* vid. Här sker huvudsakligen homogena gasfasreaktioner såsom termisk ångreforming av metan (reaktion (2.1)), vattengasskift (reaktion (2.5)) och pyrolys av tyngre kolväten.



Figur 2.6. En autoterm reformer i genomskärning [7,43]

Temperaturen sjunker i denna sektion ned till ca. 1100-1400 °C i och med de endoterma reaktioner som sker.

Gränsen mellan termisk och katalytisk zon utgörs av ytan på en packade bädd som fyller den *katalytiska zonen*. Här sker i huvudsak heterogena katalytiska gasfasreaktioner – katalytisk ångreforming av metan (2.1) och vattengasskift (2.5) – av de kolväten som ej blivit förbrända i förbränningsutrymmet (förbränningszon och termisk zon). Temperaturen har här sjunkit till ca. 1000-1200 °C och den syntesgas som lämnar reaktorn anses ha jämviktssammansättning med avseende på ångreforming och vattengasskift. På toppen av katalysatorbädden måste katalysatormaterialet vara termiskt stabilt för temperaturer kring 1100-1400 °C, vanligtvis nickel på magnesiumaluminiumbärare. Katalysatormaterialet kan därför vara olika vid olika djup i bädden. Katalysatorbäddens yta fungerar dessutom effektivt för att förstöra eventuellt sot som bildats i förbränningskammaren.

Den katalytiska bädden är vanligtvis en fast bädd, vilket betyder låg belastning och högt tryckfall. Exxon har dock tagit fram en fluidiserad autoterm reformer, som därigenom klarar högre belastning med lågt tryckfall [45].

2.3.2 Sekundär reformering

Sekundär reformering är en form av autoterm reformering, där kvarvarande kolväten från vanlig ångreforming i tubreaktorer förbränns med invändig förbränning [7]. Reaktorn är i stort sett uppbyggd på samma sätt som en reaktor för autoterm reformering och används till exempel vid ammoniaksyntes (luftmatad) och vid metanolsyntes (syrematad). Dess exoterma värme används sedan för att värma tillflödet till ångreformingsreaktorn.

2.4 PARTIELL OXIDATION

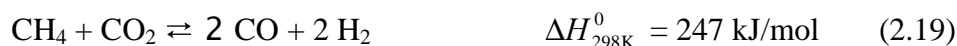
Partiell oxidation är till skillnad från ångreforming en exoterm reaktion [3]. Detta gör att processen är energieffektiv, kompakt och enkel i jämförelse med ångreformeringsprocessen. I partiell oxidation reagerar metan med syre i underskott till en syntesgas med ett H₂/CO-förhållande på 2 och används huvudsakligen om det finns en billig syrekälla eller om brist på vatten råder i området.



Det finns tre sorters partiell oxidation: icke-katalyserad högtemperatur-, katalyserad lågttemperatur- och en sur icke-katalytisk högtemperaturprocess [46]. Den icke-katalyserade högtemperaturprocessen används mest då tunga oljor ska spjälkas och håller en temperatur på ca 1400 °C. Den katalyserade lågttemperaturvarianten är den vanligaste och används vid syntesgasomvandling av lättare kolväten som naturgas och håller en temperatur på ca 1000 °C. Den sura icke-katalytiska högtemperaturprocessen är inte så känd, men kan användas då svavelrik naturgas ska omvandlas och gås väl igenom i Abdel-Aal et al [46]. Intressantast för denna sammanställning är katalyserad partiell oxidation vid låg temperatur.

Forskningen på katalytisk partiell oxidation började år 1946 med att Prettre et al. [47] undersökte katalytisk omvandling av CH₄/O₂ blandningar över en nickelkatalysator. De fann att vid underskott av syre skedde först exoterma reaktioner och sedan endoterma. De antog att de exoterma reaktionerna i huvudsak var total oxidation (2.32) och de endoterma ångreforming (2.1) och koldioxidreforming (2.19). Denna undersökning initierade en rad forskningsarbeten på många olika håll i världen. Till exempel undersökte Huszar et al. 1970 [48] diffusionsbetingelser för syre, tändningskaraktäristika och katalysatordeaktivering i oxiderande miljö och Gavalas et al. [49] studerade 1984 katalysatorns påverkan av kalcineringsstemperatur, förreduktion, tillflödesförhållandet, temperatur och aktivitetspåverkan vid långtidskörning. De flesta undersökningar som gjorts har varit i laboratorieskala med antingen packade bäddar, monolitreaktorer eller fluidiserade bäddar [45].

Vid torr partiell oxidation sker reaktionen enligt ovan (reaktion (2.30)) med minimal åtgång av vatten [45]. Den ger ett H₂/CO-förhållande = 2, vilket är perfekt för processer som metanolsyntes och Fischer-Tropsch. Processen arbetar vid ca 900-1100 °C beroende på totaltrycket och med syre i underskott. Selektiviteten påverkas dock av det vatten och den kolmonoxid och koldioxid som bildas vid förbränning (2.31 och 2.32). Dessa reaktioner är mycket exoterma och måste därför undertryckas, vilket är orsaken till att processen arbetar med syreunderskott.



Den största fördelen med partiell oxidation jämfört med reformering är att processen är energieffektiv i och med de exoterma reaktionerna involverade. Oxidationsreaktioner är dessutom i regel snabba och genom att de avger värme finns möjligheten till att bygga processen i ett steg. Vidare betyder den direkta värmeöverföringen att mindre reaktorer behövs, som dessutom kan klara högre genomflöden.

Den största nackdelen med partiell oxidation är att den ännu inte har blivit kommersialiserad, det vill säga informationen är bristande för stor fullskalig produktion. En annan viktig nackdel med partiell oxidation är hanteringen av syre. Syre kan lätt orsaka självantändning av brännbart material och eftersom naturgas och syre måste förblandas innan introduktion i reaktorn kan explosiva blandningar erhållas. Vidare bidrar syre till lokal antändning i reaktorn, vilket orsakar lokalt mycket höga temperaturer – ”hot spots”. Dessa lokalt förhöjda temperaturer ger en ojämn reaktortemperatur och en ökad förekomst av homogena reaktioner som bildar sot och koldeponering hjälpt av den reducerande miljön i reaktorn.

2.4.1 Katalysatormaterial

Många undersökningar har gjorts av olika katalysatormaterial, även om de mest undersökta är övergångsmetaller (Pt, Rh, Ru, Ni, Ir, Pd) på Al_2O_3 -bärare [23-24, 50-59], men även SiO_2 och ZrO_2 har undersökts [54-55]. Vanligaste katalysatormaterialet är dock $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, vilket också är det mest undersökta. Betingelserna varierar från studie till studie (temperatur = 750-1100 °C, tryck ca 1 bar), men ger i genomsnitt selektiviteter på 75-85 % för vätgas och 75-95 % för kolmonoxid och metanomsättningar på 85-97 % [23-24, 50-53, 57-59]. Ashcroft med medarbetare [23-24, 51-53] fann att det aktiva katalytiska materialet är katalysatormetallen i reducerat tillstånd, vilket var styrkt av Poirer et al. [60] och att omsättning och selektivitet reagerar negativt på ökat tryck.

Dissanayake et al. [61] undersökte oxidationstal och fastillstånd med hjälp av röntgendiffraktion hos en packad bädd med $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -katalysator. De fann att katalysatormaterialet ändrar karaktär i tre skikt genom bädden beroende på vilket sorts reaktionssystem som katalyseras. Först befinner sig katalysatormaterialet i ett komplextillstånd, NiAl_2O_4 , som måttligt bra katalyserar total oxidation. Därefter befinner sig katalysatormaterialet i oxiderat tillstånd, $\text{NiO}+\text{Al}_2\text{O}_3$, vilket är bra katalyserande för total oxidation (exoterm reaktion påvisad av en temperaturhöjning på 50 °C). Slutligen befinner sig katalysatormaterialet i reducerat tillstånd, $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, vilket katalyserar reformering till termodynamisk jämvikt. De fann också att vid tillräckligt korta uppehållstider sker en nedbrytning av oreagerat syre, vilket totaloxiderar hela katalysatormaterialet till det måttligt aktiva katalysatorkomplexet, NiAl_2O_4 .

2.4.2 Mekanism

De flesta forskare har enats om att partiell oxidation av metan i en *packad bädd* sker i två steg [45]. Först oxideras en del av metanet totalt till koldioxid och vatten tills dess att allt syre är slut. Detta sker i början av reaktorbädden med störst koncentration strax innanför ingången. Därefter omvandlas resterande metan via ångreforming och vattengasskift. Mekanismen är dock oklar. Bhattacharya et al. [54] har föreslagit en mekanism där metan adsorberas på ytan och bildar CH_3 -molekyler, som antingen desorberar för att reagera till CO_2 i gasfasen eller reagerar på ytan till CO via CH_x -intermediärer. Vid höga temperaturer ($T > 750$ °C)

antas reaktionshastigheten på ytan överstiga desorptionshastigheten av CH₃ vilket har till följd att bara CO produceras. En annan möjlighet är att CO₂ reagerar med ytadsorberade CH_x molekyler.

Lapszewicz och Jiang [62] hävdar att antingen CO eller CO₂ kan vara den primära produkten. De baserar sina argument på att kolmonoxidselektiviteten för vissa katalysatormaterial ökar vid förkortad uppehållstid medan den för andra minskar. Dessutom hävdar de att vissa katalysatormaterial till synes bara är aktiva för partiell oxidation medan andra är aktiva för både partiell oxidation och ångreformeringsreaktion (mätt med ökad vattenandel i tillflödet). De antar därför en mekanism som bygger på homolytisk sönderdelning av reaktanterna på katalysatorytan (2.33-2.34). Därefter kan antingen CO eller CO₂ vara den primära produkten bildade från [•CH_x]_{ads}- och [•O]_{ads}-intermediärer på katalysatorytan. De menar också att reformeringsreaktioner med H₂O och CO₂ sker liksom vattengasskift, men att dessa reaktioner är sekundära. Slutligen anser de att det hastighetsbestämmande steget är aktivering av CH₄, vilket bevisats genom ökad omsättning av CH₄ och CO-produktion vid högre metallbelastning på katalysatorn.



Mekanismen för partiell oxidation i en *monolitisk* reaktor skiljer sig från den packade bäddens enligt Hickman och hans medarbetare [63-66]. De hävdar att mekanismen involverar direkt bildning av H₂ på katalysatorns yta. Detta initieras genom att metan pyrolyseras till ytbundna kol- och väteintermediärer (2.35). Väteatomerna dimeriserar och desorberar (2.37) medan kolatomerna reagerar med syreatomerna och desorberar som kolmonoxid (2.38). Ifall syreatomer kombinerar med väteatomer bildas OH (2.39), vilket oundvikligen leder till bildning av H₂O (2.40). Koldioxid antas bildas genom reaktion mellan ytadsorberat CO och syreatomer (2.41). Hickman et al. visade att H₂ och CO är de primära produkterna både genom experiment och datorsimulering.



3 ANVÄNDNINGSSOMRÅDEN FÖR SYNTESGAS

Syntesgas används som utgångsmaterial för ett stort antal processer [5]. Därbland är de viktigaste framställning av vätgas, metanolsyntesen och Fischer-Tropsch-syntesen. Vätgas används därefter främst i ammoniaksyntesen medan metanol kan användas till många processer, till exempel MTG-processen (Methanol-to-gasoline), framställning av klormetan och ättiksyra. I tabell 3.1 är de flesta möjliga produkter från syntesgas listade, i tabell 3.2 från metanol och i tabell 3.3 övriga processer som involverar syntesgas eller metanol.

Tabell 3.1. Produkter erhållna genom syntes av syntesgas [5]

Ämne
Vätgas
Metanol
Ammoniak
Kolmonoxid
Medium BTU gas
Metan
Tyngre alkoholer (C ₁ -C ₆)
Bensin
Diesel
Isobutanol
Isobutan

Tabell 3.2. Produkter erhållna genom syntes av metanol [5]

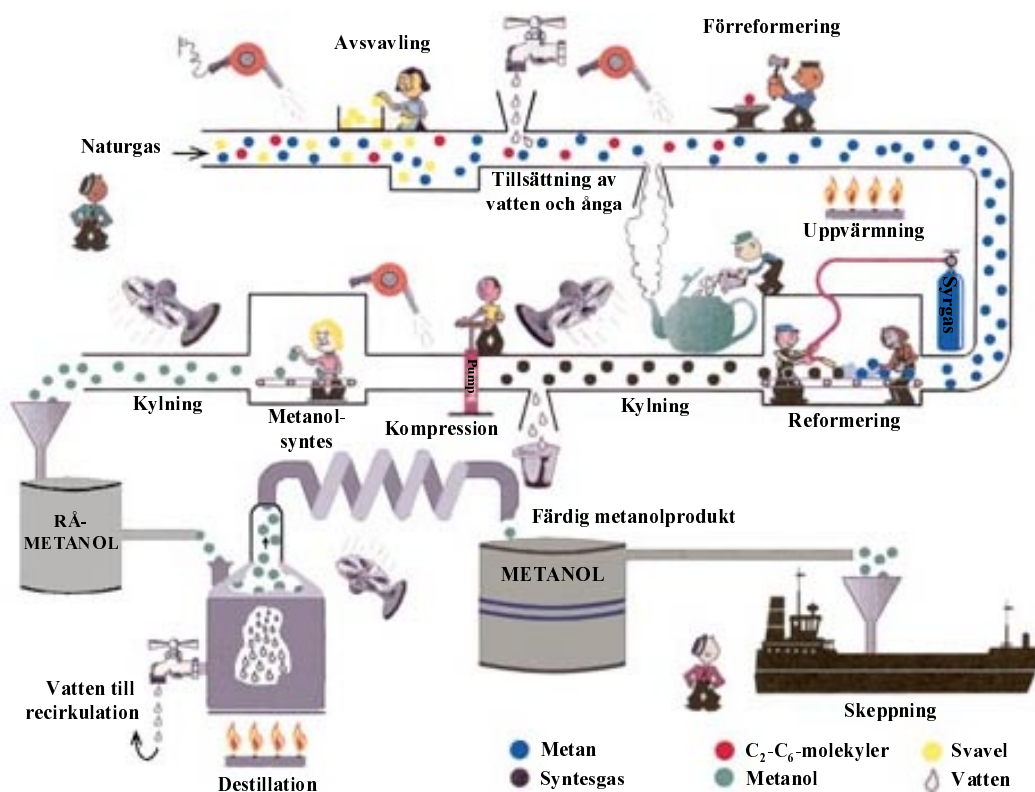
Ämne
Formaldehyd
Ättiksyra
Metylacetat
Ättiksyraanhydrid
Vinylacetat
Metylformat
Myrsyra
Etanol
Dimetylkarbonat
Dimetyloxalat
Bensin
Diesel
Eten
Propen
BTX (Bensen, Toluen, Xylen)
Klormetaner
Metylaminer
Metylglykolat
Etenglykol

Tabell 3.3. Övriga processer som involverar syntesgas eller metanol [5]

Huvudreaktion	Tillsatskemikalie	Katalysator
Olefiner → aldehyder, alkoholer	Syntesgas	Co/Rh
Isobutan → MTBE	Metanol	H ⁺
Acetylen → akrylsyra	Kolmonoxid	Ni
Olefiner → flergrenade syror	Kolmonoxid	H [±]
RCOOH → RCH ₂ COOH	Syntesgas	RuO ₂ /HI
Nitroaromater → Isocyanater	Kolmonoxid	Pd
Tereftalsyra → dimetyltereftalat	Metanol	

Det finns redan ett antal kommersialiserade processer som är baserade på syntesgas [5]. Syntesgas används främst till framställning av vätgas, som till största del konsumeras av ammoniaksyntesen. Därefter kommer syntes av

metanol, som ökat på grund av metyltertbutyletersyntesen (MTBE). Ett exempel på en metanolanläggning ligger i Tjeldbergodden i Norge, som byggdes och drivs av Statoil (se figur 3.1) [67]. Anläggningen, som är Europas största metanolfabrik och bygger på gasfassyntes enligt Lurgiprocessen, har varit i drift sedan 1997. Samma år byggdes en demonstrationsanläggning för en metanolanläggning som opererar i flytande fas (slurryreaktor) i Kingsport, Tennessee genom ett samarbete mellan Eastman Chemical Company och Air Products and Chemicals. Denna process har dock ännu inte kommersialiserats.



Figur 3.1. Förenklad skiss av Statoils metanolsyntes vid Tjeldbergodden [67]

Det tredje största användningsområdet av syntesgas är produktion av kemikalier och bränslen via Fischer-Tropsch-processer (FT). Sasol är här det ledande företaget med sina FT-anläggningar i Sydafrika, som katalyseras av järnmaterial. 1993 startade Shell sin första SMDS-process (Shell Middle Distillate Synthesis) för produktion av huvudsakligen bensin och diesel från naturgas. Exxon har byggt och kört en stor FT-demonstrationsprocess baserad på en multifas-slurryreaktor. Både Shells och Exxons processer är koboltkatalyserade och producerar högmolekylära paraffiner (vaxer) som sedan blir väteisomeriserade och krackade till flytande produkter för att passa ett raffinaderi eller en kemisk anläggning. Samtidigt med Exxon utvecklade Sasol en slurryfas FT-process, SPD (Slurry-phase distillate), som kommersialiserades och producerar i huvudsak paraffiner men också diesel av hög kvalitet.

Det fjärde största användningsområdet av syntesgas är hydroformylering (eller oxosyntes) av olefiner till aldehyder och alkoholer med ett kol mer än de ursprungliga olefinerna. Den stora variationsmöjligheten av denna process har blivit betydande för syntes av plaster, läkemedel och hundratals andra kemikalier.

Andra kommersialiserade processer är IGCC-processen (Integrated gasification combined cycle) för produktion av elektricitet; Mobils MTG-process (Methanol-To-Gasoline) på Nya Zeeland för produktion av både metanol och högoktanig bensin; produktion av etylenglykol via etylenoxid; produktion av ättiksyra och ättiksyraanhydrid från metanol och produktion av metyleter som t ex MTBE via metanol. De finns också många som är nära att kommersialiseras eller har potential att kommersialiseras [5].

3.1 PRODUKTION AV VÄTGAS

Produktion av vätgas är som tidigare nämnts det största användningsområdet för syntesgas [5]. Detta beror främst på att syntesgas innehåller väldigt låga halter föroreningar (främst koldioxid, vatten och spår av icke omsatta kolväten), vilket är mycket fördelaktigt för ammoniaksyntesen på grund av ammoniakkatalysatorns höga känslighet för föroreningar. Den högkvalitativa vätgasen används dock i väldigt många andra processer:

- Raffinering – för produktion av högkvalitativ bensin och förbättrad diesel
- Tillverkning av metanol
- Hydroformylering av olefiner till alkoholer och aldehyder (oxoreaktionen)
- Hydrering vid tillverkning av organiska intermediärer (aminer, cyklohexaner, alifatiska alkoholer, naturliga fetter och oljor)
- Reduktionsmedel för metallindustrin (främst järnindustrin)
- Skyddsgas för reducerade material
- Petroleumprocesser (vätekrackning, vätedealkylering, vätedenitrifiering, väteavsvavling och väteraffinering)
- Fischer-Tropsch-synteser
- Metanisering
- Kolhydrering
- Råoljehydrering
- Raketbränsle
- Elgenerering (bränsleceller)
- Värmegenerering (förbränning)

Syntesgasen för vätgasproduktion är naturligtvis helst vätgasrik. Därför används med fördel ångreformeringsprocesser av naturgas som syntesgaskälla (ger $H_2/CO > 3$). Denna är dock en mycket energikrävande process, som tidigare diskuterats, även om många reaktorförbättringar har skett de senaste åren behövs fortfarande optimering på detta område. Syntesgas framställs också via partiell oxidation av kolväten, kolförgasning och i mycket små kvantiteter genom elektrolys av vatten. Intresse har visats för partiell oxidation av naturgas i och med dess energieffektivitet (ger $H_2/CO \approx 2$), men har ännu inte kommersialiserats.

Syntesgasen omvandlas därefter genom vattengasskiftreaktionen (2.5), där kolmonoxiden i syntesgasen omvandlas tillsammans med vatten till koldioxid och mer vätgas.



Vätgasen renas vanligtvis från koldioxid genom att skrubbas med etanolaminlösningar, men kan också renas genom processer som Rectisol, Selexol, Sulfinol eller het natriumkarbonatskrubbning. Kvarvarande koloxider omvandlas till metan genom metanisering över metanisierande nickelkatalysatorer. Vätgasen kan också renas genom "Pressure Swing Adsorption" (PSA), varvid alla komponenter utom vätgas avlägsnas samtidigt som reformerns produktgas passerar genom adsorptionsbädden. En annan möjlighet är kryogen rening där färskinmatningen är kyld genom indirekt värmeväxling så att föroreningar kondenserar ut och kan avlägsnas som flytande biprodukter.

3.2 AMMONIAKSYNTESEN

Ammoniak är en av de största produkterna från kemisk industri [68]. Redan i början av 1800-talet gjordes det forskning på syntesen på grund av att industrialiseringen och den ökade folkmängden krävde stora mängder kvävehaltiga gödningsmedel. I början av detta sekel producerades ammoniak som en biprodukt till koksugnar och gasverk, där ammoniak bildades vid pyrolys av kol. Behovet av gödningsmedel hade ökat ytterligare och dessutom behövdes en billig råvara för sprängämnesindustrin under första världskriget. Försök gjordes att producera ammoniak från luftens kvävgas, vilket är mycket svårt på grund av kvävgasens stabilitet. För att klara delning av kvävgas krävs höga temperaturer och höga tryck. Ammoniaksyntesen blev därmed den första storskaliga, kemiska processen som arbetade under högt tryck (> 100 bar) och hög temperatur (670-870 K) och bygger på hydrering av kvävgas [69].



En avgörande fråga utgjorde termodynamiken, i och med att termodynamiska data saknades för de reaktionsbetingelser utvalda för syntesen [68]. Jämviktsstudier visade att i en blandning av kvävgas och vätgas ($\text{N}_2:\text{H}_2 = 1:3$) vid 1290 K bildades bara 0,01 % ammoniak. Detta gjorde att forskare inledningsvis förkastade idén att framställa ammoniak via hydrering av kvävgas.

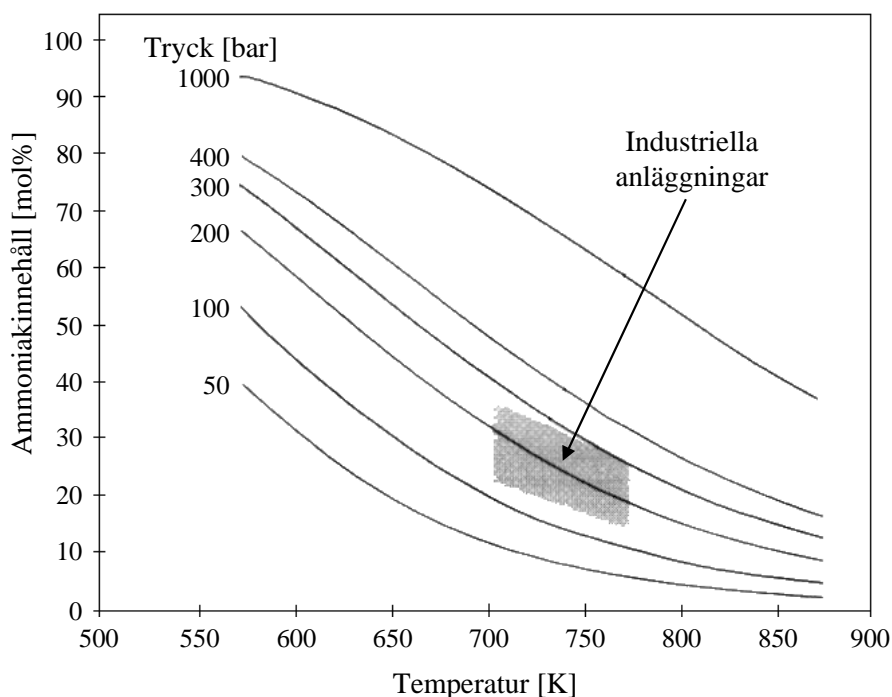
Haber påstod dock att om en passande katalysator kunde hittas fanns det möjlighet att hitta reaktionsbetingelser passande ammoniaksyntesen [68]. Han ansåg också att en industriell process är möjlig trots att inte fullständig omsättning uppnås. Han föreslog en trycksatt recirkulationsslinga och användning av värmeväxling mellan tillflöde och produkt. Dessa åsikter är grunden till dagens ammoniakanläggningar.

Under loppet av fem år utvecklade Haber tillsammans med BASF (Bosch och Mittasch) en kommersiell process, efter att ha provat över 6500 katalysatormaterial. Katalysatormaterialet som användes var järnbaserat och skiljer sig väldigt lite från dagens katalysatorer även om en ruteniumkatalysator nyligen har blivit kommersialiserad av Kellogg [70].

Moderna ammoniakanläggningar har mycket hög kapacitet (ca 1500 ton/dygn) och kräver en färskinmatning med ett H_2/N_2 -förhållande = 3. Kvävgasen kommer uteslutande från luften, medan vätegasen kommer från syntesgas. Syntesgasen framställs till 80 % genom ångreformerings av naturgas kombinerat med autoterm reformering med luft [71].

3.2.1 Termodynamik

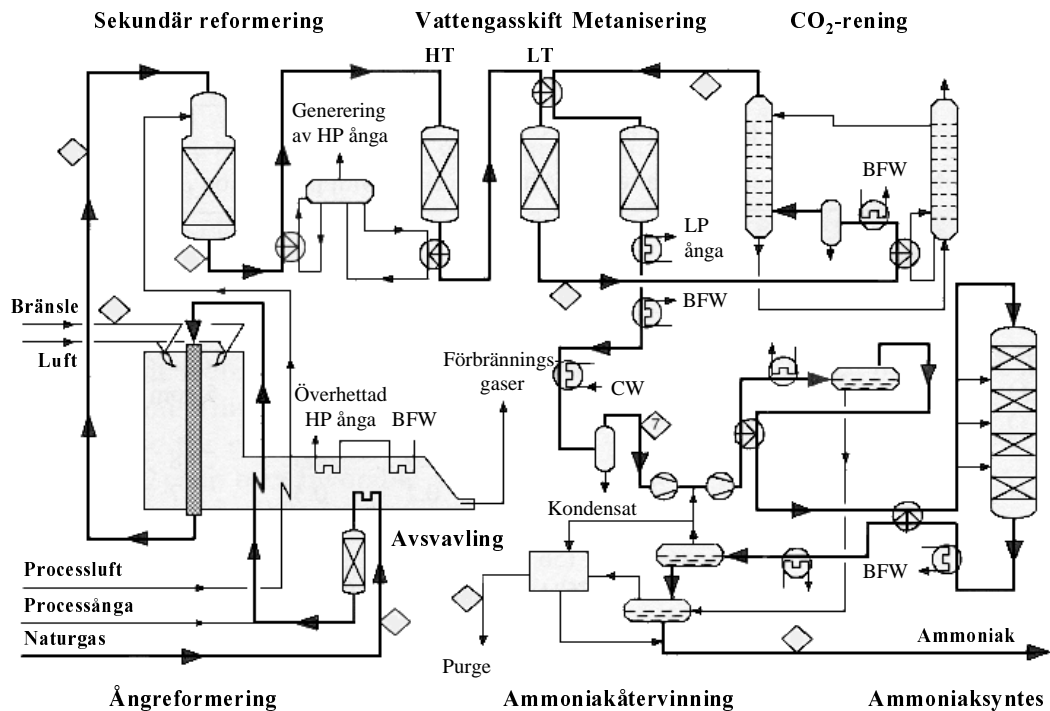
Eftersom termodynamiken är så viktig för ammoniaksyntesen finns det numera tillgång till många tillförlitliga data (se figur 3.2) [68]. Naturligtvis är det mest fördelaktigt med låg temperatur och högt tryck, men på grund av att ammoniakreaktionen är kinetiskt begränsad under 670 K (reaktionshastigheten är mycket låg), krävs höga temperaturer. Valet av tryck blir en kompromiss mellan termodynamisk gynnsamhet och investeringskostnader. Typiska reaktionsbetingelser är 675 K ingångstemperatur, 720-770 K utgångstemperatur och 100-250 bars tryck.



Figur 3.2. Ammoniaks jämviktsförhållande i $H_2:N_2$ -gas (=3) som funktion av tryck och temperatur [68]

3.2.2 Process för framställning av ammoniak

En modern ammoniakanläggning är en så kallad enkeltågsprocess, vilket betyder att varje processteg består av en enhet. Fördelarna är låga investeringskostnader och enkel process, medan nackdelen är att bortfall av en enhet medför avstängning av anläggningen. Trots detta är en ammoniakanläggning till över 90 % i drift per år och producerar i genomsnitt 1360 ton/dygn [68]. Figur 3.3 visar ett exempel på ett processschema för en ammoniakanläggning.



Figur 3.3. Flödesschema för en integrerad ammoniakprocess [71]

Efter det att naturgasen renats från svavel sker syntesgasframställningen med en primär reformer (ångreformer) och en sekundär reformer (autoterm reformer). Luften som tillsätts den autoterma reformern är också källan till kvävgasen för ammoniaksyntesen. Därefter omvandlas kolmonoxiden i syntesgasen till koldioxid genom vattengasskift, eftersom den utgör ett gift för ammoniakkatalysatorn. Detta producerar också ytterligare vätgas. Den producerade koldioxiden avlägsnas genom skrubbing (lut), varvid återstående CO och CO₂ avlägsnas genom återbildning av metan (metanisering), samt diverse absorptionssteg (se avsnitt 3.1). Slutligen komprimeras processgasen och omvandlas till ammoniak i ammoniaksyntesreaktorn.

Temperaturstyrning är mycket viktigt vid ammoniaksyntes, eftersom reaktionen är exoterm och värme därför måste bortföras. Reaktorerna kräver därför en effektiv kylteknik. Det finns två sätt att göra detta på:

1. I så kallade quench-reaktorer tillsätts kall gas på olika nivåer i reaktorn. Exempel: ICI:s quench-reaktor [71-72], Kelloggs horisontella och vertikala quenchreaktor [71-73], Haldor Topsøes reaktor med radiellt flöde [71, 73]
2. Värme förs bort med hjälp av värmeväxlare mellan katalysatorbäddarna, vilket gör att värme kan återvinnas vid högsta möjliga temperatur. Exempel: Multibäddsreaktor med indirekt kylning [70-71]

Ammoniaksyntesen har en mycket låg omsättning per genomgång (ca. 15-30 %), vilket gör att ej omsatt processgas recirkuleras [70-71]. Detta åstadkommes genom att ammoniak kondenseras ut efter varje genomgång.

3.3 METANOLSYNTESEN OCH FISCHER-TROPSCH-PROCESSEN

Metanolsyntesen och Fischer-Tropschprocessen är de viktigaste processerna där syntesgas omvandlas direkt till kemikalier och bränslen. De båda processerna har mycket gemensamt. De första patenten innehades båda av BASF i Tyskland och utfärdades samma år, 1913 [74-75]. Den första kommersiella metanolanläggningen byggdes av BASF 1923 och den första FT-processen startades i Tyskland 1935. I tabell 3.4 är en inledande jämförelse mellan metanolsyntesen och Fischer-Tropschsyntesen sammanställd.

Tabell 3.4. Jämförelse mellan metanolsyntesen och Fischer-Tropsch-syntesen [5]

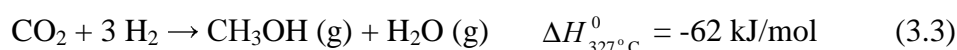
	Metanolsyntesen	Fischer-Tropsch-syntesen
H ₂ /CO	2	2
Syntesbegränsning	Jämviktsbegränsad	Anderson-Schulz-Flory selektivitet- och kinetikbegränsad
Kommersiell produktion	Metanol > 99 %	Flytande bränslen (ej metanol), kemikalier och paraffiner
Katalysatormaterial	Övergångsmetaller från högra sidan av periodiska systemet	Övergångsmetaller från vänstra sidan av periodiska systemet
Katalysatorns inverkan på kolmonoxid	Adsorberar, men bryter ej C–O-bindningen	Adsorberar och dissocierar C–O-bindningen
Omvandling av syntesgas	Metanol ≈ 100 %	Varje (–CH ₂ –) bildad ger även H ₂ O eller CO beroende på katalysator och arbetstemperatur
Råvara för ytterligare syntes	Stort antal kemikalieprocesser och tillverkning av bränsle (se tabell 3.2)	Huvudsakligen raffinaderier och kemikalietillverkare
Troliga kommande användningsområden	Tillverkning av oxygenerade oktantalshöjare som MTBE (metyltertbutyleter)	Syntes av högmolekylära produkter, som sedan krackas till högkvalitetsdiesel och bensin

3.4 METANOLSYNTESEN

Metanol används idag i mycket stora kvantiteter – år 1995 nära 24 miljoner ton – och är en av de mest tillverkade organiska kemikalierna i världen [5]. Metanol används som bränsle, oktantalshöjare, i framställning av andra bränslen, värdefulla kemikalier och polymerer.

Syntesgasen till metanolsyntesen är oftast tillverkad genom ångreforming av naturgas, men även i små kvantiteter från ångreforming av nafta och förgasning av kol.

Metanolsyntes från syntesgas är en exoterm syntes (3.2-3.3) och sker samtidigt som vattengasskiftreaktionen (2.5) och processen är tekniskt välkänd.



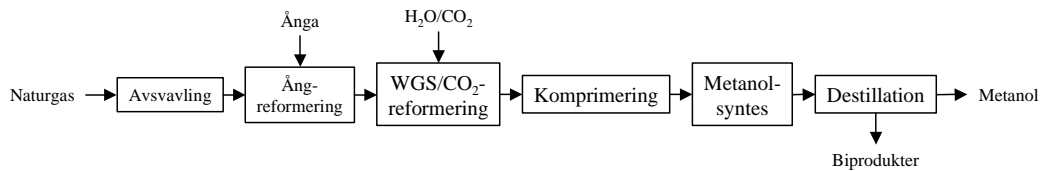
Första kommersiella högtrycksanläggningen för metanoltillverkning från syntesgas byggdes 1923 av BASF, som tidigare nämnts [5]. Processen katalyserades av zink-krom-katalysator och drevs vid temperaturer och tryck omkring 350-400 °C respektive 25-35 MPa. Stora forskningsinsatser initierades och 1966 introducerade ICI en mer aktiv koppar-zink-baserad katalysator (Cu/ZnO/Al₂O₃) och utvecklade och kommersialiserade därmed en lågtrycks- (< 10 MPa) och lågtemperaturprocess (220-270 °C). Moderna lågtrycksanläggningar producerar i regel 1 kg metanol per liter katalysator och timme, vilket anses vara ”den magiska siffran” för lågtrycksanläggningar, och producerar med hög selektivitet – > 99,5 % syntesgasomvandling till metanol.

3.4.1 Nuvarande teknik

Nutida metanolproducerande anläggningar baseras på ångreforming av naturgas i gasfas i tubreaktorer och anses vara kapitalintensiva, men mycket väl utvecklade [5]. Mycken forskning har gjorts på förbättring av ångreformeringssteget, som anses vara den dyraste enheten. De senaste åren har intresse för en flytande metanolprocess ökat, vilket har resulterat i att den första slurry-bubbelkolonnen för metanoltillverkning byggdes 1997 av Eastman Chemical Company tillsammans med Air Products and Chemicals [76]. I och med att det är en fluidiserad reaktor har den bättre styrning av reaktortemperaturen så att ”cold spots” undviks.

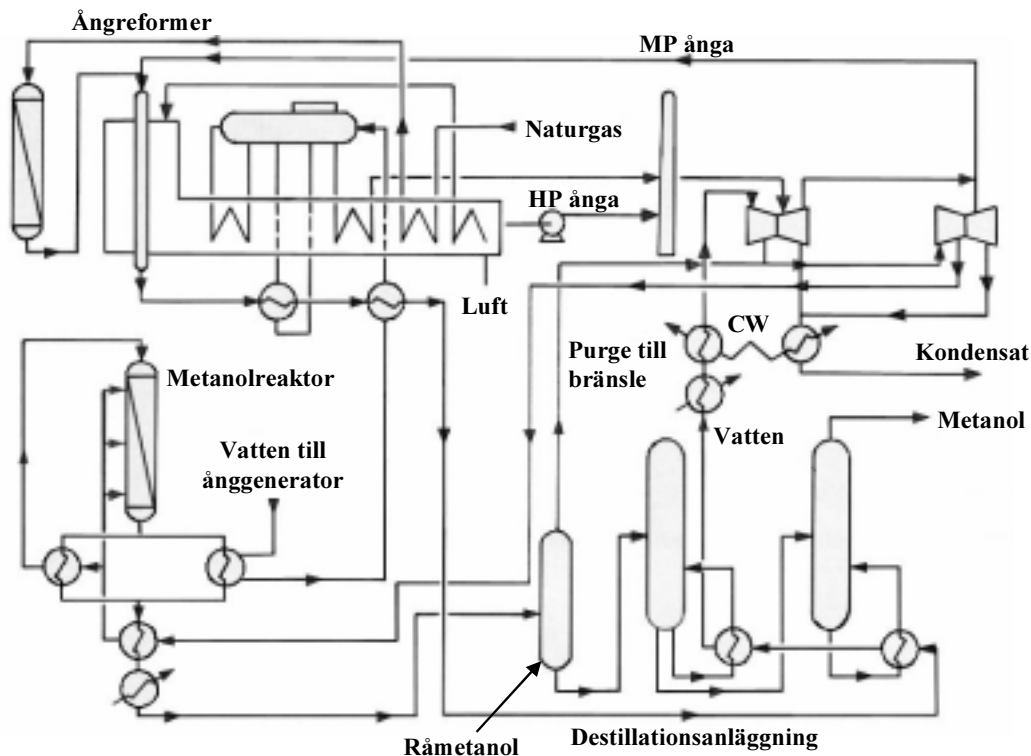
En modern ICI-katalysator (Cu/ZnO/Al₂O₃) håller för 3-4 års kontinuerlig drift och det finns anläggningar i drift som producerar mellan 50 000-600 000 ton per år beroende på reaktorvolym [77].

En metanolanläggning består i stort sett av sex steg visade i figur 3.4 [78]. Eftersom koppar är mycket känslig mot svavelförgiftning är första processteget avsvavling av processgasen. Detta sker oftast genom en reningsprocess som bygger på fysikalisk eller kemisk adsorption av sura gaser följt av ett katalytiskt reningssteg. Därefter ångreformas gasen till syntesgas. För att ändra syntesgasen till önskat H₂/CO förhållande följs ångreformeringssteget av en vattengasskiftreaktor eller en koldioxidreformer, beroende på om förhållandet måste höjas eller sänkas. Efter naturgasreforming är syntesgasen vätgasrik, vilket gör att



Figur 3.4. Processteg i en metanoltillverkning [78]

koldioxidreforming används. Koldioxidreformingen sker antingen samtidigt med ångreformingen genom att naturgasens koldioxidhalt ökas till önskat värde eller efteråt i en sekundär reformer. Syntesgasen komprimeras därefter och tillförs metanolsyntes anläggningen. Den syntes anläggning som ICI utarbetat består av en recirkulationsenhet, en metanolreaktor och en värmeväxlare (se figur 3.5). Metanolreaktorn består av en katalysatorbädd, där syntesgasen tillsätts på olika djup i bädden för att uppnå bra gasmixning och temperaturfördelning. Det sista steget är destillationsanläggningen, där metanolen renas från flyktiga biprodukter (dimetyleter, estrar, ketoner och järnkarbonyl) och ämnen med högre kokpunkt än metanol (vatten och tyngre alkoholer).



Figur 3.5. Processchema för metanolframställning med en modern ICI-anläggning [78]

Trycket i en ICI-anläggning är idag 10 MPa och har kolverkningsgrad som bestäms enligt $(\text{mol producerad metanol})/(\text{mol CO} + \text{CO}_2 \text{ i syntesgasen})$, vilket dock endast gäller för syntesgaser från naturgas och nafta med hög vätgashalt [5]. En ICI-anläggning, som arbetar vid låga tryck, är dock relativt adapterbar och kan drivas vid 5-10 MPa, 220-280 °C, GHSV 5000-60 000 och $\text{H}_2/(2\text{CO} + 3\text{CO}_2)$ förhållanden ≥ 1 , men kan anpassas till < 1 .

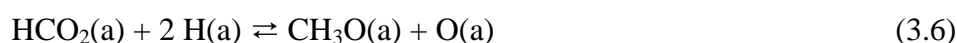
Även om $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ katalysatorer har optimerats med hänsyn till maximal selektivitet, omsättning per katalysatorvolym och livslängd, deaktiveras

fortfarande materialet efter en viss tid [5]. Fullständiga data gällande tidsrymd för denna deaktivering finns inte att tillgå. Troligtvis beror dock deaktiveringen på kemisk förgiftning av föroreningar (t.ex. spår av järnkarbonyl).

Efter ICI utvecklade Lurgi också en metanolprocess som bygger på kopparkatalysatorer – huvudsakligen Cu/ZnO/Cr₂O₃ – och multitubsreaktorer [5]. Reaktorerna arbetar vid 240-270 °C och kyls med en mantel av trycksatt kokande vatten på utsidan som samtidigt producerar ånga. De producerar metanol till ungefär 1 kg råmetanol per liter katalysator och timme, varvid råmetanolen destilleras till en metanol med 99,9 % renhet. Reaktortypen kallas kvasi-isoterm, på grund av dess jämna temperaturprofil längs reaktortuberna. Katalysatormaterialet har en livslängd på 3-4 år. Ett exempel på en sådan anläggning är Statoils Tjeldbergodden i Norge [67].

3.4.2 Mekanism

Mekanismen för metanolframställning är fortfarande omtvistad. För syntes över Cu/ZnO/Al₂O₃ hävdar några forskare att metanol är produkten av kolmonoxid och vätgas, medan andra hävdar att koldioxid är den reagerande parten [5]. I och med att vattengasskiftreaktionen (WGS) sker samtidigt som metanolsyntesreaktionen är det svårt att finna ett definitivt svar. Chinchén et al. [78-79] använde sig av C¹⁴-märkning för att försöka utröna vilket ämne som är huvudreaktanten. De visar att koldioxid är den primära reaktanten och att kolmonoxid omvandlas till koldioxid via WGS-reaktionen under de premisser som rådde vid deras försök. Detta understöddes senare av Waugh [80] i hans sammanställning av många års arbete vid ICI. Han visade att koldioxid är huvudreaktanten och att den adsorberar på den delvis oxiderade kopparmetallens yta som ett symmetriskt karbonat för att sedan hydreras till ytadsorberade formatintermediärer (HCO₂(a)). Dessa intermediärer är troligen de mest långlivade intermediärerna involverade i metanolsyntesen, vilket gör att hydreringen av dessa formatintermediärer antas vara det hastighetsbestämmande steget (3.6). Den mekanism som presenterats av Chinchén och Spencer [81] ser ut enligt följande:



Den specifika aktiviteten hos koppar vid metanolsyntesen påverkas uppenbarligen inte nämnvärt av den oxiderade bäraren, vilket gör att ingen unik blandning av Cu/ZnO har bättre resultat än andra [5]. Dock måste kopparmetallen befinna sig i reducerat tillstånd för att vara aktiv, vilket upprätthålls bättre då kolmonoxid är närvarande. Zinkoxid har dock uppvisat andra fördelar som bärarmaterial gentemot bärare som CrO₃, SiO₂ eller MnO, vilka finns listade i Chinchén et al. [78]. Zinkoxid hjälper till att ge katalysatorn en hög specifik ytarea, är refraktoriskt passande och hindrar kopparpartiklarna från att agglomerera. Vidare

fungerar zinkoxid som en svavel och kloriduppfångare, vilka verkar som gift på kopparmetallen och begränsar på bildningen av dimetyleter tillsammans med aluminiumoxiden. Metanolreaktionen över en kopparkatalysator anses okänslig vad det gäller specifik aktivitet ("turnover frequency") under de förhållanden som gäller vid modern metanolsyntes [82]. Detta betyder att processen är relativt okänslig mot katalysatorparametrar såsom sammansättning, storlek på metallkristallerna, bärarmaterial, katalysatorns framställningsmetod, promotorer och föroreningar etc.

Metanolsyntesens kinetik är mycket komplex och påverkas av parametrar som katalysatormaterial, fysikaliska ändringar som katalysatormaterialet genomgår under det att reaktionen fortlöper, den momentana gassammansättningen, reaktortemperatur och tryck [5]. En modern lågtrycksprocess med kopparszinkkatalysator fortlöper snabbt till termodynamisk jämvikt, vilket gör att kinetiken i sig inte har så stor betydelse. Dessutom är kinetiken hos kommersiella katalysatorer mer eller mindre känd.

Vid framställning av en metanolkatalysator är det mycket viktigt att den inte förorenas av metaller som katalyserar Fischer-Tropschprocessen eftersom dessa verkar vid ungefär samma förhållanden. Vidare får inte nickel och järn få kontakt med den syntesgasen under metanolprocessens reaktionsbetingelser på grund av deras förmåga att bilda flyktiga karbonyler ($\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$). Dessa karbonyler bildas vid låga temperaturer och faller ut som metaller vid höga temperaturer i till exempel värmeväxlare, etc. Metanolreaktorer är därför oftast täckta invändigt med koppar även om invändiga detaljer oftast är gjorda av rostfritt 18/8 stål.

För att motverka bildning av högre alkoholer bör alkalimetaller uteslutas från katalysatormaterialet. Dimetyleter bildas genom dehydrering av metanol eller genom hydrering av kolmonoxid i närvaro av Al_2O_3 , vilket är den vanligaste bäraren. Dock är detta tillskott försumbart för Cu/ZnO-katalysatorn, som innehåller ca 7,5 % Al_2O_3 . Även om allt pekar på att ren kopparmetall är det bästa alternativet för framställning av ren metanol, har Nonneman och Ponec [83] visat att ren kopparmetall är inaktiv och att en liten mängd alkalimetaller behövs för att sätta igång processen.

Boudouardreaktionen, som resulterar i koldeponering på katalysatorytan, sker inte nämnvärt om temperaturen i reaktorn hålls under kontroll trots att den är termodynamiskt gynnad vid metanolsyntesens reaktions betingelser.

För att höja den relativt låga omsättningen per genomgång (ca 20 %) kan metanol under reaktionens gång avlägsnas från reaktorn för att pressa jämvikten åt mer metanolproduktion [84-85]. I nuläget separeras metanol vid varje genomgång och resterande gas recirkuleras [67]. Förhållandet färskinmatad syntesgas/recirkulerad gas ligger därför omkring 0,2.

Andra katalysatormaterial som kan katalysera metanolsyntesen är exempelvis Cu/ ThO_2 [86-88]; $\text{CuCe}_{0,5}$, $\text{CuLa}_{0,45}$, $\text{CuPr}_{0,5}$ [88]; Cu/ ZrO_2 [89] och Pd/ SiO_2 [90-91], men de har visat sig vara mycket känsliga för koldioxiddeaktivering.

3.4.3 Brookhavens vätskeformiga lågtemperaturprocess

Brookhavens vätskeformiga lågtemperaturprocess är ursprungligen baserad på NaH/RONa/ $\text{M}(\text{OAc})_2$ katalysatorer utvecklade vid Brookhaven National Laboratory [92-93], där RONA vanligtvis är en alkalimetoxid, KOCH_3 , och $\text{M}(\text{OAc})_2$ ett nickelsalt. Katalysatormaterialet är helt löst i ett lösningsmedel, oftast trietylenglykol-dimetyleter (triglym). Syntesen sker vid 80-120 °C och ger

en syntesgasomsättning på > 90 % per genomgång med > 95 % selektivitet gentemot metanol. Man kan också nå en selektivitet på upp till 78 mol% för metylformat med samma system [94]. Vid användning av nickel som katalysatormaterial måste bildning av den giftiga nickelkarbonylen hindras, som tidigare nämnts. Systemet är mycket koldioxidkänsligt, vilket gör att inget kommersiellt införande av denna process är aktuellt i nuläget [85]. Ett annat homogent metanolsyntessystem har undersökts av Marchionna et al. [95-96], som bygger på ett katalysatorsystem bestående av Ni(CO)₄/NaOCH₃.

3.4.4 Konkurrerande metanol/metylformatsyntes

Metanol kan också framställas via en tvåstegsprocess med metylformat som intermediär [97].



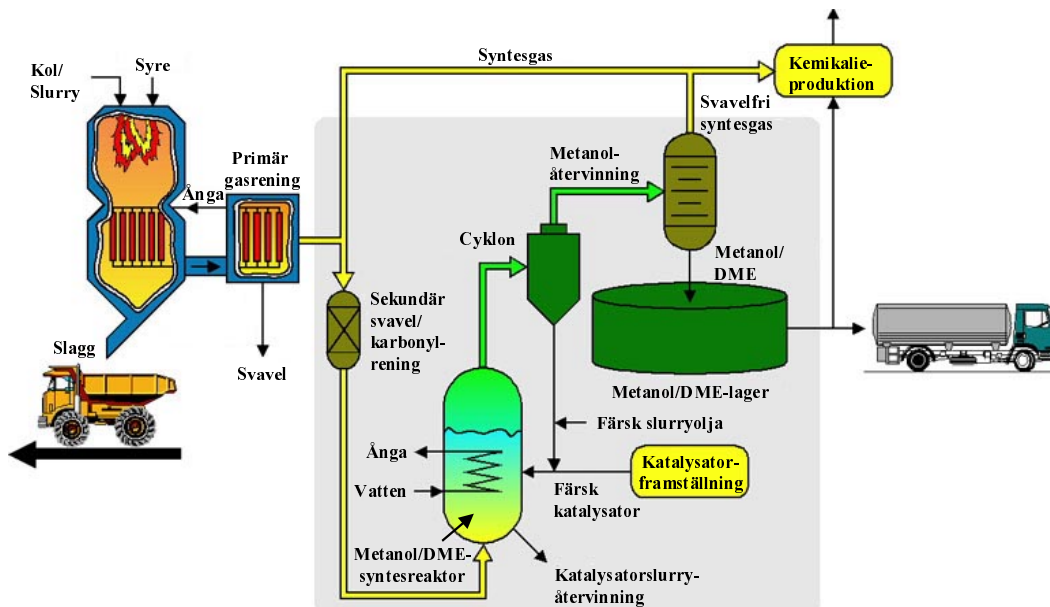
Reaktion (3.10) katalyseras av alkalialkoxider (NaOCH₃, KOCH₃, etc.) och hydreringsreaktionen (3.11) av kopparkromit. Alkoxiderna reagerar med vatten och koldioxid under bildning av alkaliformater och alkalimetylkarbonater, vilket betyder att dessa ämnen måste separeras från reaktantströmmen [98-99]. Detta sker i en slurryreaktor vid 10-180 °C och 50-65 atm, där höga omsättningar metanol per genomgång kan nås med katalysatormängder som är jämförbara med kommersiellt bruk [98-103].

3.4.5 Metanolsyntes i vätskefas (LPMEOH)

Sherwin och Frank [104] utvecklade 1976 en metanolsyntes som arbetar i vätskefas (LPMEOHTM). Fördelarna med denna process är att den kan ske med kolmonoxidrik syntesgas erhållen från moderna förgasare, har en förhöjd överföring av det exoterma reaktionsvärmets och ger hög omsättning per genomgång [75,105]. Ett av de största problemen med konventionella gasfasprocessen är att transportera bort det höga reaktionsvärmets och samtidigt säkerställa en exakt temperaturstyrning för att erhålla hög reaktionshastighet och optimal livslängd på katalysatorn. LPMEOHTM-processen använder katalysatorpartiklar av liten storlek som är suspenderade i ett vätskeformigt kolväte, vanligtvis en mineralolja. Oljan verkar som en temperaturutjämnare och ett värmetransportmedium, som överför reaktionsvärmets från katalysatorytan via vätskeslurryn till kokande vatten i en intern tubvärmeväxlare. Man hävdar att slurryreaktorerna kan uppnå betydligt högre omsättning av syntesgasen per genomgång än sina motsvarigheter bland gasfasreaktorerna [106]. Processen katalyseras av Cu/ZnO/Al₂O₃ och kan arbeta med syntesgas rik på vätgas, rik på kolmonoxid, fri från koldioxid eller fri från kolmonoxid. Processen utvecklades främst för att tillverka ett bränsle från kol som kan brinna rent och därmed öka elproduktionen vid en Integrated Gasification Combined-Cycle (IGCC).

1981 började US Department of Energy att stödja forskning på den flytande metanolprocessen utförd av Air Products and Chemicals Inc (se figur 3.6) [76]. Detta resulterade i att en demonstrationsanläggning byggdes i Kingsport, Tennessee i samarbete med Eastman Chemical Company, som redan hade en IGCC-anläggning på platsen. Denna metanolanläggning togs i bruk 1997 och har

sedan dess producerat mellan 300 och 350 m³/dygn och har inte påvisat några begränsningar uppåt. Processen har bekräftat att LPMEOH™ har en kontinuerlig och jämn produktion av metanol och på grund av detta har demonstrationsperioden förlängts för att ytterligare tester ska kunna utföras för ytterligare förbättring.



Figur 3.6. Flödesdiagram för Air Products LPMEOH™-process [76]

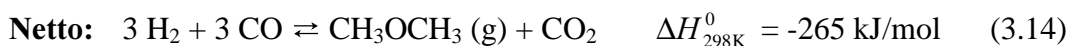
3.4.6 Avlägsna metanol för att höja omsättningen

Metanolsyntesen är jämviktsbegränsad, vilket gör att mängden producerad metanol per genomgång är relativt låg. För att höja denna måste man få jämvikten att drivas mot tillverkning av metanol. Det mest effektiva sättet att åstadkomma detta är att avskilja metanol så fort det producerats. Berty et al. [107] utvecklade just en sådan metod kallad "Beating the equilibrium". Detta uppnåddes genom att låta ett högkokande inert lösningsmedel – tetraetylglykol-dimetyleter (tetraglym) – flöda i motsatt riktning mot syntesgasen genom den packade reaktorbädden och absorbera den metanol som bildats. Detta resulterade i en ökad syntesgasomsättning och att syntesgasrecirkulation i det närmaste eliminerades. Detta kan visa sig lönsamt i framtida metanolanläggningar. Dock betyder introduktion av lösningsmedel ytterligare separation med eventuell föroreningsrisk.

Ett annat sätt att separera bort metanol är genom selektiv adsorption [108] eller så kallad "interstage removal" [109-110]. I selektiv adsorption adsorberas metanolen på en amorf krackerkatalysator – SiO₂/Al₂O₃ – för att sedan desorberas vid andra reaktionsbetingelser. Detta kräver dock antingen två reaktorer som alternerande adsorberar/desorberar eller en cirkulerande fluidiserad katalysatorbädd som desorberas i ett utrymme utanför reaktorn för kontinuerlig produktion. "Interstage removal" betyder att metanolen absorberas mellan två eller flera reaktorer lagda i serie i en motströmsabsorption med tetraglym som lösningsmedel. Detta betyder dock separation av lösningsmedel och eventuell föroreningsrisk, som tidigare påpekats.

3.4.7 Direkt syntes av dimetyleter

Ytterligare ett sätt att höja omsättningen av syntesgas till metanol är att omvandla metanolen *in situ* ytterligare till en annan kemikalie och därigenom driva jämvikten mot metanoltillverkning. En sådan kemikalie är dimetyleter (DME), som bildas genom dehydratisering av metanol i närvaro av en sur katalysator – γ - Al_2O_3 [5]. Metanoldehydratisering till DME är inte jämviktsbegränsad, vilket gör att en mycket hög omvandling av syntesgasen möjlig – metanoldehydratiseringen driver metanolsyntesen. Direkt syntes av DME (3.14) är sammansatt av metanolsyntes (3.12), dehydratisering av metanol (3.13) och vattengasskiftreaktionen (2.5).



En fördel förutom den höjda omsättningen är att systemet kan arbeta vid mycket lägre tryck [111]. Metanol/DME-processen når sin maximalomsättning (ca 60 % syntesgasomsättning) redan vid 2 MPa. DME kan användas som motorbränsle, energilagrare, drivmedel till aerosolsprayer, i ”Topsøe Integrated Gasoline Synthesis”-processen (TIGAS) och som intermediär till kemikaliesyntes [112]. TIGAS är en modifierad metanol-to-gasoline-process (MTG). MTG-processen utformades av Mobil (numera ExxonMobil) och blev kommersialiserad av Synthetic Fuels Corporation på Nya Zeeland [113]. Denna anläggning innehas numera av Methanex. För att förbättra ekonomin hos MTG-processen utvecklade Haldor Topsøe en modifierad MTG-process – TIGAS – där processen sker i tre steg: syntesgasproduktion, metanolsyntes och omvandling av metanol till bensin. Här kan även dimetyleter användas som bas för bensin.

Brown et al. [114] och Gogate et al. [115] har undersökt en direkt syntes av DME i flytande fas (LPDME) och jämför den med LPMEOH och en vanlig metanolsyntesprocess. De har visat att LPDME har en nästan dubbelt så hög omvandling av syntesgas som LPMEOH och även en mycket högre omvandling än vanlig metanolsyntes liksom att en enreaktor-DME-process driven med syntesgas från kol har högre omsättning än LPMEOH. Ytterligare forskning erfordras för att denna process ska kunna kommersialiseras, framför allt måste optimala reaktionsbetingelser fastställas.

3.4.8 Metanol som bränsle och syntes av oktantalshöjaren MTBE

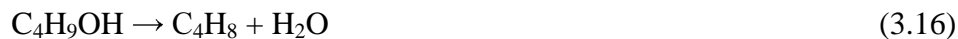
Sedan bensinbriserna har höjts och miljökraven på utsläpp från bilar skärpts har forskning på alternativa fordonsbränslen och oktantalshöjare varit intensiv [5]. Metanol är i sig ett mycket rent bränsle och brinner vid lägre temperaturer än bensin och diesel vilket medför lägre emissioner av kväveoxider [116]. Vid användning av metanol som bränsle i förbränningsmotorer är verkningsgraden jämfört med bensin högre eftersom det optimala luft/bränsleförhållandet medger drift vid 30 % luftöverskott [117]. Utsläppen av kolväten och kolmonoxid är också lägre för metanol än för andra jämförbara bränslen. Ozonbildnings-

potentialen för metanol är också lägre beroende på bränslets lägre fotokemiska aktivitet. Därför har försök utförts att introducera metanoldrivna fordon. Metanol har dock nackdelar i att vara giftig, relativt lättflyktig och kan verka korrosivt på olika delar i motorfordon. Därför har fokus riktats mer på etanol i de delar av världen där man anser sig ha potential att kunna tillverka billig biobaserad etanol.

På vårt laboratorium på KTH har vi bedrivit forskning rörande användning av sönderdelad metanol ($2 \text{ H}_2 + \text{CO}$) som motorbränsle [118]. Metanol används i detta fall som vätgaslagrare och vätgas medger mycket mager drift, dvs höga luftöverskott. Detta driftsförhållande ger hög verkningsgrad och mycket låga emissioner av de reglerade komponenterna kolväten, kväveoxider och kolmonoxid. På grund av vätgasens höga flamhastighet kan man använda fullt öppet spjäll i en stor del av motorns driftområde. Detta leder till sänkta pumpförluster i motorn, vilket leder till en betydligt ökad verkningsgrad jämfört med konventionella bränslen, speciellt i stadstrafik. Dessutom är emissionerna av kväveoxider mycket låga. Systemverkningsgraden ökar genom att avgasvärmets utnyttjas för sönderdelningen av metanol. Sönderdelad metanol är även ett intressant bränsle för att sänka de höga emissionerna av oförbränt bränsle under kallstart [119].

Metanol har dock fått ett starkt förnyat intresse på senare år genom utvecklingen av bränsleceller som kan drivas med vätgas från reformerad metanol. Inom transportsektorn finns det en hög potential för att minska emissionerna genom användning av fordon utrustade med bränsleceller [120-121]. Även om detta fortfarande är på utvecklingsnivå, konkurrerar många biltillverkare om att först kunna lansera den första helt fungerade bränslecellsbilen [122]. Problemet med införandet av ett nytt bränsle är distributionen vid tankstationer, etc, även om infrastrukturen kan modifieras om ett beslut tas att introducera stora volymer av bränslecellsbilar [123].

Av metanol kan man också göra oktantalshöjande substanser, även om metanol i sig kan användas som en, eftersom researchoktantalet (RON) är ca 114 [124]. Ett exempel på en sådan är metylterbutyleter (MTBE) som är oktantalshöjaren i Reformulated Gasoline (RFG) [5]. RFG introducerades i USA under mitten av 1980-talet på grund av höga halter kolmonoxid i vissa städer, vilket MTBE hjälper till att reducera. MTBE syntetiseras från isobuten och metanol och är en syrakatalyserad reaktion (3.17). Syntesen innebär dehydratisering av dimetyleter till isobutanol (3.15) och vidare till isobuten (3.16) för att slutligen syntetiseras tillsammans med metanol till MTBE (3.17) [18].



3.4.9 Syntes av högre alkoholer från syntesgas (HAS)

Syntes av metanol plus högre alkoholer från syntesgas (HAS) är ett gammalt forskningsområde, som fastän många undersökningar har utförts och ett ökat behov finns, aldrig kommersialiserats. Några bra sammanställningar har gjorts av Forzatti et al. [125] och Mills [84]. HAS producerar en blandning av C_1 - C_6 -alkoholer och kan katalyseras av många olika material (se tabell 3.5) som alla ger olika förhållanden mellan alkoholerna.

Tabell 3.5. Några framtagna katalysatormaterial för syntes av högre alkoholer från syntesgas [5]

Alkohol [%]	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	Katalysator
MAS (SEHT)	69	3	4	1	9	K/Zn/Cr
Substifuel (IFP)	64	25	6	2	2,5	K/Cu/Co/Al
Octamix (Lurgi)	62	7	4	8	19	Alkali/Cu/Zn/Cr
HAS (Dow)	26*	48	14	3,5	0,5	CoS/MoS ₂ /K

* Metanol kan bli eliminerad genom recirkulation, vilket ökar etanolhalten

Dow: Raka alkoholer

Lurgi: Isobutanol utgöt 70 % av C₄ alkoholerna

SEHT = Snamprogetti / Enichem

IFP = Institut Français du Petrole

3.5 FISCHER-TROPSCH-PROCESSEN

Det första patentet på Fischer-Tropsch-processen togs av BASF 1913, som tidigare nämnts [5,74]. Patentet behandlade omvandling av kolväten till oxygenerade ämnen genom hydrering av kolmonoxid över mestadels oxidkatalysatorer vid högt tryck. 1923 erhöll Fischer och Tropsch en stor mängd oxygenerade produkter från syntesgas genom att använda alkaliserat järn och andra katalysatorer. Produkten kallades Synthol. Samma år syntetiserade Fischer och Tropsch tyngre kolväten med hjälp av nickel- och koboltkatalysatorer vid atmosfärstryck. (De patent som BASF innehade rörde högre tryck.) Därefter initierades stora forskningsinsatser i flera länder, bland annat i USA, England och Japan. Fischer och hans medarbetare vid Kaiser Wilhelm Institut für Kohlenforschung i Mühlheim (KWIK – numera Max-Planck-Institut für Kohlenforschung) utvecklade Ni-ThO₂-kiselgur- och Co-ThO₂-kiselgurkatalysatorer för FT-syntes. Nickelkatalysatorerna visade sig producera för höga halter av metan. Under andra världskriget drevs FT-synteser i Tyskland, som katalyserades av kobolt under 0,2-2,0 MPa tryck. Detta katalysatormaterial byttes ut mot alkaliserat järn efter krigets slut på grund av att kobolt var dyrt och svårt att få tag på.

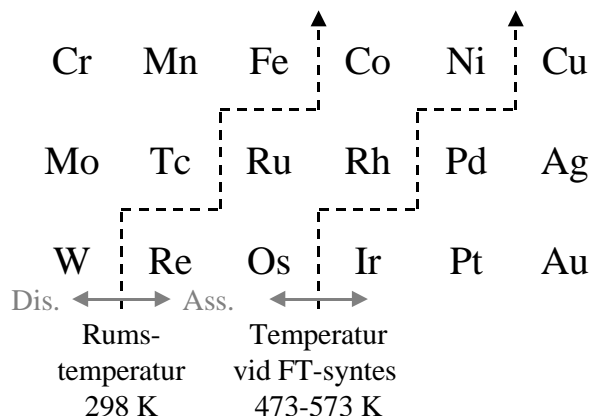
Många olika upptäckter följde genom forskningen på FT-processen under efterkrigstiden. Pichler producerade högmolekylära kolvätevaxer med hjälp av ruteniumkatalysatorer vid höga tryck [126]. Fischer och Pichler utvecklade en process kallad isosyntesen under det att de undersökte nya katalysatormaterial och mekanismer för FT-syntesen [127]. Roelen upptäckte den homogent katalyserade hydroformyleringsreaktionen, oxoreaktionen, som idag används över hela världen för att producera aldehyder och alkoholer av olefiner och syntesgas, när han gjorde mekanismstudier på FT-processen [128].

Under efterkrigstiden utvecklade också Ruhrchemie och Lurgi den process som sedermera kommersialiserades genom Sasol 1 i Sydafrika. Processen baserades på järnkatalysatorer i fasta bäddar vid medeltryck och blir senare kallad Arge-processen. Sasol 1 startades 1955. Två år innan togs en FT-process baserad på en fluidiserad reaktor innehållande en järnkatalysator i bruk, vilken strax därpå lades ned på grund av ökade naturgaspriser.

3.5.1 Kemin bakom Fischer-Tropsch-processen

Fischer-Tropsch-processen (FT) är heterogent katalyserad av metaller där kolmonoxid kemisorberar och som är extremt känsliga mot svavelförgiftning. Dessa metaller har en tendens att bilda karbonyler vid höga tryck, men vid temperaturer som är för låga för FT-syntesen.

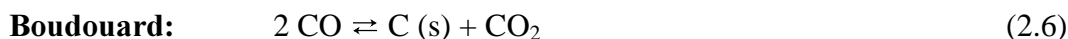
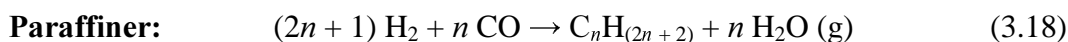
Vid hydroformylering av kolväten adsorberar kolmonoxiden dissociativt på några katalysatormaterial och under speciella reaktionsbetingelser medan den på andra adsorberar associativt. Ytterligare andra kan adsorbera enligt båda mekanismerna. En förklaring ges i figur 3.7 [129].



Figur 3.7. Metaller som adsorberar kolmonoxid dissociativt och associativt vid rumstemperatur och Fischer-Tropsch-syntesens temperatur [129]

De streckade linjerna representerar delningen mellan dissociativ och associativ adsorption vid respektive temperatur [129]. Till vänster om linjerna dissocierar kolmonoxiden på katalysatorytan medan den associerar för ämnen till höger om linjen vid angiven temperatur. Vid ökad temperatur flyttar sig linjen till höger, det vill säga fler metaller har dissociation som mekanism. Det är relativt vedertaget att metaller till vänster om linjerna (tillåter dissociativ adsorption) katalyserar FT-syntesen, medan metaller till höger (tillåter associativ adsorption) katalyserar metanolsyntesen [130-132].

Fischer-Tropsch-syntesen producerar ett brett spektrum olika kolväten och oxygenerade ämnen. Merparten av kolvätena är paraffiner och olefiner, där paraffiner med rak kolkedja och några 2-metyl-paraffiner respektive primära olefiner med rak kolkedja dominerar, medan primära alkoholer är de oxygenerade huvudämnena. Detta gör att ett stort antal reaktioner sker samtidigt vid FT-syntes. De främsta är reaktionerna (2.5-2.6) och (3.18-20) listade nedan [5].



För katalysatorer som katalyserar vattengasskiftreaktionen (2.5) bra (alkaliserat järn) reagerar det vatten som bildas i reaktionerna (3.18-3.20) med kolmonoxid under bildning av vätgas. Detta resulterar i att en lägre H₂/CO-omsättning registreras än vad som verkligen är fallet. För katalysatorer som inte katalyserar WGS (kobolt) är vatten den största produkten.

På grund av den stora spridningen av producerade kolväten har stor forskning utövats för att hitta sätt att göra Fischer-Tropsch-syntesen mer selektiv för ämnen som bensen, diesel, C₂-C₄-olefiner och alkoholer. Glykoler kan inte produceras med FT-syntes och aromater blir bara betydande vid höga reaktionstemperaturer.

När flera produkter kan produceras från samma utgångsmaterial bestäms de individuella mängderna av deras respektive reaktionshastigheter och reaktionsmekanismer. Vid driftstemperaturen för FT-syntesen skiljer sig de termodynamiskt förutsagda produkterna stort från de verkligt producerade [74]. Anderson [74] och Frohning et al. [133] påpekade att reaktionsentalpin har stor betydelse för vilka produkter som bildas i och med att FT-syntesen är starkt exoterm. Temperaturstyrning är troligtvis också det största problemet vid praktisk användning eftersom ungefär 25 % av energin i syntesgasen omvandlas till värme. För stora temperaturökningar kan ge upphov till oönskade produkter, kolutskiljning, deaktivering av katalysatorn eller det mekaniska sönderfallet av densamma.

Reaktionsvärmets per kolatom hos produkten varierar mycket lite med temperaturen [5]. Det ökar med ökande kolkedjelängd hos paraffiner och minskar hos olefiner. Entalpiändringar för de reaktioner som ger kolväten och koldioxid är högre än för motsvarande reaktioner som producerar vatten. Detta beror på vattengasskiftreaktionen. Reaktionsvärmens för bildning av alkoholer är också relativt oberoende av temperatur och ökar med ökande kolkedjelängd.

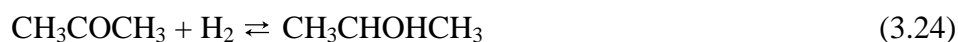
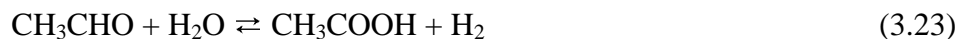
FT-syntesen sker vanligtvis under 0,1-4 MPa tryck med ca 425 °C som övre temperaturgräns. I och med att FT-reaktioner medför minskning i molantal ökar omsättningen av syntesgas snabbt vid ökat tryck vid angiven temperatur. Reaktionsbetingelserna begränsas dock av produktvalet i och med att selektiviteten är både tryck- och temperaturberoende. Likaså kan katalysatorns nedbrytningshastighet spela in vid val av reaktionsbetingelser.

Vid jämviktsstudier visar det sig att primära alkoholer med rak kolkedja utom metanol kan produceras till stor mängd genom FT-syntesen [134]. Metanol produceras till väldigt liten mängd i FT-syntesen.

I och med att FT-syntesen är mer kinetikstyrd än styrd av jämviktsförhållanden kan man bara få begränsad information från termodynamiken [5]. Vissa slutsatser kan dock dras:

- Metanproduktion gynnas starkt
- Den relativa stabiliteten hos somliga ämnen varierar med FT-processens temperatur (25-425 °C) – paraffiner > olefiner > alkoholer
- För olefiner gynnas produktion av ämnen med högsta kolantalet under FT-betingelser till skillnad från paraffinerna där lägsta kolantal är mest gynnad (metan). Över 425 °C vid 0,1 MPa blir detta förhållande omvänt och lätta olefiner blir gynnsammast.
- För alkoholerna är de alkoholer med högst kolantal mest gynnade.

- Jämviktsomsättningen av syntesgas ökar vid ökat tryck på grund av dess påverkan av katalysatorns aktivitet och selektivitet (liksom temperatur). Den övre användningsgränsen för järnkatalysatorer är 3-4 MPa och ca. 400 °C.
- Vattengasskiftreaktionen är gynnad under FT-reaktionsbetingelser. Järn katalyserar reaktionen extra bra.
- Koelbel-Engelharth-reaktionen där kolmonoxid och vatten producerar kolväten är termodynamiskt mer gynnad än FT-syntesens reaktioner
- Koncentrationerna av n-paraffiner och primära olefiner med rak kolkedja överstiger jämviktskoncentrationerna betydligt vid FT-syntesbetingelser. Detta betyder att isomeriseringsreaktioner inte har stor betydelse.
- Reaktion mellan eten och syntesgas, respektive etanol och syntesgas är termodynamiskt möjligt. Reaktion mellan tyngre olefiner eller tyngre alkoholer med syntesgas är mindre gynnad. Termodynamiskt är reaktion mellan metanol och syntesgas mer sannolik än mellan etanol och syntesgas.
- Mängden oxygenerade ämnen (alkoholer, aldehyder, syror och ketoner) produceras till mycket större mängd än givet av termodynamiska beräkningar. De påverkar dock varandra vid FT-syntesbetingelser (3.22-24) [135].



- Hydrering av olefiner och dehydrering av alkoholer är termodynamiskt gynnade. Olefiner och paraffiner kan därför också bildas genom dessa reaktioner utöver deras primära reaktioner.
- Boudouard-reaktionen (2.6) är gynnad under alla FT-syntesbetingelser, men kan dock undertryckas.

Försök att fastställa en allmän reaktionshastighetsekvation för FT-syntesen har misslyckats på grund av katalysatorparametrarnas för stora kinetiskpåverkan (framställningsmetod, sammansättning och åldrande) liksom påverkan av reaktionsbetingelser och diffusionsfenomen som involverar katalysatorn och reaktanter, intermediärer och produkter. Sammanställningar av kinetiska undersökningar av nickel-, kobolt-, järn- och ruteniumkatalysatorer finns i referenserna [74, 134, 136-139]. Undersökningarna är dock oftast utförda i laboratorieskala vid låg omsättning.

Dry [139-140] undersökte reaktionskinetiken för järnkatalysatorer i pilotskala, med ett stort antal varierade reaktionsbetingelser och hög omsättning (även kommersiella reaktionsbetingelser). Han fann att reaktionshastigheten var direkt proportionell endast med vätgasens partialtryck vid låga omsättningar och att vatten hade en negativ inverkan på reaktionshastigheten vid höga omsättningar. Koldioxid hade dock mycket liten påverkan på kinetiken. Enligt dessa observationer ställde han upp reaktionshastighetsuttryck enligt ekvation 3.25-3.26.

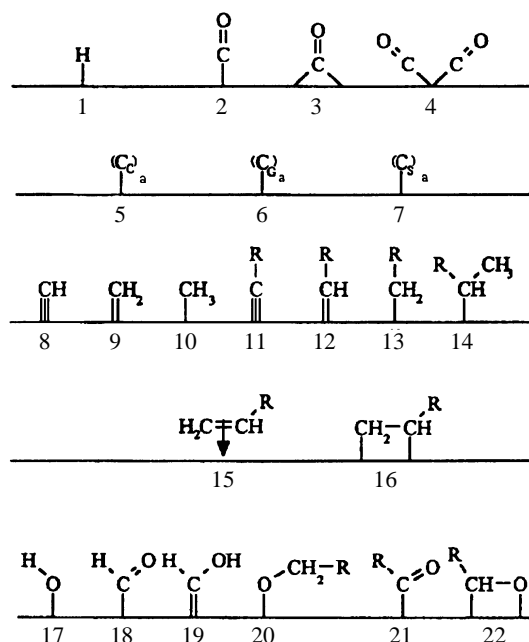
$$r = mP_{H_2} \quad (3.25)$$

$$r = \frac{mP_{CO}P_{H_2}}{P_{CO} + P_{H_2O}} \quad (3.26)$$

Ekvation 3.25 liknar den uppställd av Anderson [134] och passar de resultat som Sasol erhållit. Med detta uttryck tillsammans med vattenshiftreaktionen har pilotanläggningar och kommersiella anläggningar med både fasta och fluidiserade bäddar kunnat simuleras [139]. En något annorlunda reaktionsmodell har ställts upp av Satterfield [141].

3.5.2 Mekanism

Den inre reaktionsmekanismen i Fischer-Tropsch-syntesen är stegvis kedjeökning – polymerisation av $-CH_2-$ grupper på katalysatorns yta. Detta gäller oavsett vilken produkt som bildas. Många undersökningar har gjorts på kemisorberade intermediärer på katalysatorytan av vilka några visas i figur 3.8 [142].



Figur 3.8. Några ytadsorberade intermediärer vid Fischer-Tropschsyntesen [142]

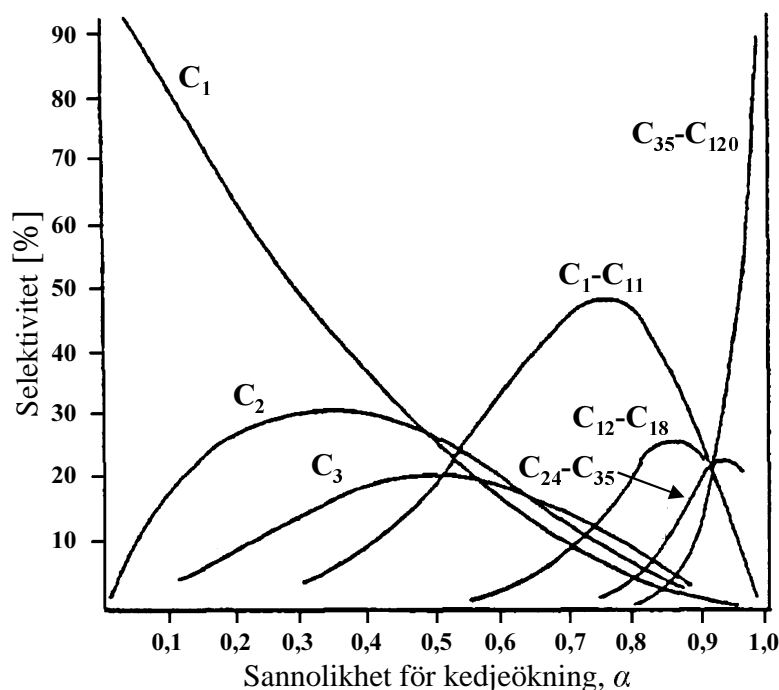
På grund av detta stora antal intermediärer har många olika mekanismer föreslagits [74, 132, 134, 136, 139, 143]. Det har dock blivit vedertaget att kedjeökning sker genom stegvis polymerisation. Anderson med medarbetare [74, 134, 144] analyserade produktspridningen för olika katalysatorer i fasta bäddar. De fann att grafer av $\log W_n/n$ mot kolantalet n gav räta linjer för ett stort antal produkter (W_n = viktsfraktion av en specifik produkt). Detta betydde att sannolikheten för kedjeökning α är mer eller mindre konstant och gav uttryck (3.27). I de flesta FT-mekanismer antas monomerer väga lika mycket oavsett var i kolkedjan de befinner sig.

$$W_n = n(1 - \alpha)^2 \alpha^{(n-1)} \quad (3.27)$$

Detta uttryck är ekvivalent med Schulz-Flory-ekvationen, där FT-syntesen behandlas som en polymerisationsprocess [145-146]. Därför kallas ekvation (3.26) numera för Anderson-Schulz-Flory-ekvationen (ASF) och är oftast skriven i logaritmisk form (3.28).

$$\log \frac{W_n}{n} = n \log \alpha + \frac{(1-\alpha)^2}{\alpha} \quad (3.28)$$

Följden av ASF-ekvationen är att metan kan syntetiseras till 100 % selektivitet medan alla andra produkter har väldefinierade selektivitetsmaxima (se figur 3.9) [84]. Sannolikheten för kedjeökning, α , är förhållandet mellan hastighetskonstanten för propagering och summan av hastighetskonstanterna för propagering och terminering.



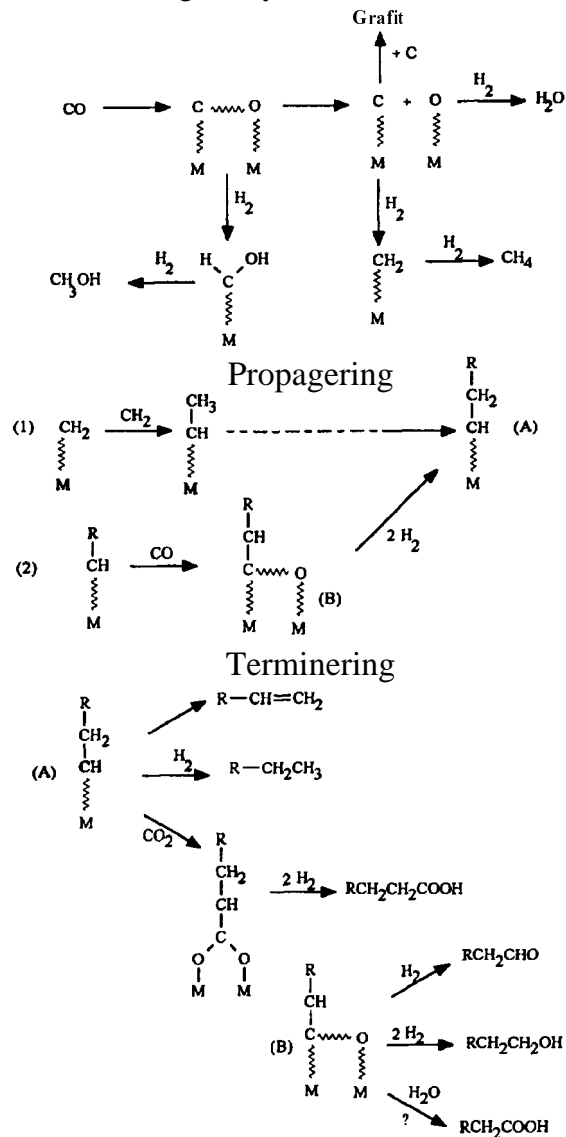
Figur 3.9. Kurva beskrivande beräknade selektiviteter produktutnitt som en funktion av sannolikheten för kedjeökning [84]

Flertaliga undersökningar understryker att ASF-ekvationen kan förutsäga mängden producerbar metan, bensin, diesel respektive vaxer genom FT-syntesen. De högsta selektiviteterna, uttryckt i vikt%, som kan erhållas med FT-syntes är metan 100, eten 30, C₂-C₄-olefiner 56 och bensin 48.

Vid produktion av vax med FT-syntes i fasta bäddar finns det en märkbar ändring i lutningen hos α -plotter kring C₁₀, vilket ger två α -värden där det sista alltid är högre än det första [140]. Resultatet är att en ökning av högmolekylära produkter sker. Detta har tydligt observerats vid slurryprocesser.

Mycket forskning har utförts på FT-syntesens mekanism genom tiderna, varvid Biloen et al. 1979 [148] presenterade bevis för stegvis infogande av CH_x-enheter producerade från syntesgas. Ponc [148] och Rofer-DePoorter [149] påpekade dock att olika vägar med samma intermediärer kan ge olika produkter och att olika intermediärer kan leda till samma produkter. En trolig mekanism för FT-syntesen är avbildad i figur 3.10 [140].

Initiering och ytadsorberade ämnen



Figur 3.10. Möjlig mekanism för Fischer-Tropsch-syntesen [140]

Initiering sker huvudsakligen genom dissociation av kolmonoxid, som kanske underlättas av kemisorption av vätgas. Det adsorberade kolet kan således tillsammans med vätgas bilda CH_x-isomerer på katalysatorytan (främst CH₂).

Propageringen – kolkedjetillväxten – sker huvudsakligen genom stegvis inympning av CH₂-enheter i ytadsorberade kolvätekedjor, men kan också ske genom adsorbering av kolmonoxid tillsammans med reaktion med vätgas.

Termineringen sker antingen genom alkylbildning, reaktion med vätgas eller oxygenatbildning med kolmonoxid. Alkyleringen ger omättade kolväten, vätgasterminering mättade kolväten och oxygeneringen aldehyder, alkoholer och syror. Oxygenering sker genom att kolmonoxid infogas i en ytadsorberad kolvätekedja och tillsammans med vätgas bildas aldehydgrupper, OH-grupper och COOH-grupper (syra involverar även vatten). Alkoholselektivitet hos järnkatalysatorer är direkt proportionell med partialtrycket av vätgas, vilket också olefin/paraffin-förhållandet är. Syraselektiviteten däremot antas vara beroende av koldioxidhalten.

Kolutskiljning – bildning av grafitiskt kol på katalysatorytan – sker genom agglomerering av adsorberade kolatomer från kolmonoxidens dissociation.

De bärrmaterial som används för Fischer-Tropsch-syntes är oxider som är svåra att reducera (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ThO_2 , La_2O_3 och ZnO) [5]. Dessutom används kemiska promotorer för att undertrycka hydrering, öka kolmonoxid-dissociationen, öka bildning av långkedjade kolväten och minska omsättningsaktiviteten av kolmonoxid. Dessa kemiska promotorer utgörs oftast av alkalimetaller och dess salter (K_2O).

FT-katalysatorer kan förlora sin aktivitet av flera olika skäl, sintring (ökad kristallstorlek orsakar minskar aktiv katalysatoryta), omvandling av aktivt material till ett inaktivt (metalloxidation), kolutskiljning eller kemisk förgiftning av katalysatorytan (svavelförgiftning) [5].

3.5.3 Kringgå kedjetillväxtkinetiken – Användning av zeoliter

Ett sätt att minska produktspridningen hos en Fischer-Tropsch-process är att introducera krackningskatalysatorer – zeoliter [5]. Antingen introducerar man zeolitiskt material i själva FT-reaktorn eller använder ett eller flera efterkommande krackersteg. Tillförsel i reaktorn sker antingen genom att FT-katalysatorn är lagd på zeolitbärare eller blandad med separat zeolitiskt material. Även om många zeolitiska material har undersökts, har Mobils formselektiva ZSM-5-katalysator använts vid de flesta undersökningar. FT-katalysatorers optimala arbetstemperaturer är oftast lägre än för ZSM-5, vilket gör att enreaktormodeller arbetar vid intermediära temperaturer. På grund av detta används helst flerreaktormodellen i och med att optimala temperaturer kan användas för respektive katalysator.

Nijs et al. [150] var de första som använde sig av zeoliter för att begränsa kolkedjetillväxten i en Fischer-Tropsch-process. FT-syntesen utfördes katalyserad av Ru/SiO_2 och gav en ASF-spridning med 60 % av produkten tyngre än C_{12} . Efter att en RuNa -zeolit blandats med FT-katalysatorerna erhöles en produkt med mindre än 1 % över C_{12} , men med en oönskad ökning av metanselektiviteten.

Den effekt som zeoliterna har på produkterna beror främst på krackning av tyngre kolväten till lättare på grund av formselektivitet. Detta betyder att stora kolvätemolekyler fastnar i zeoliternas hålrum, varvid de spjälkas upp till mindre, medan mindre kolvätemolekyler passerar obehindrat.

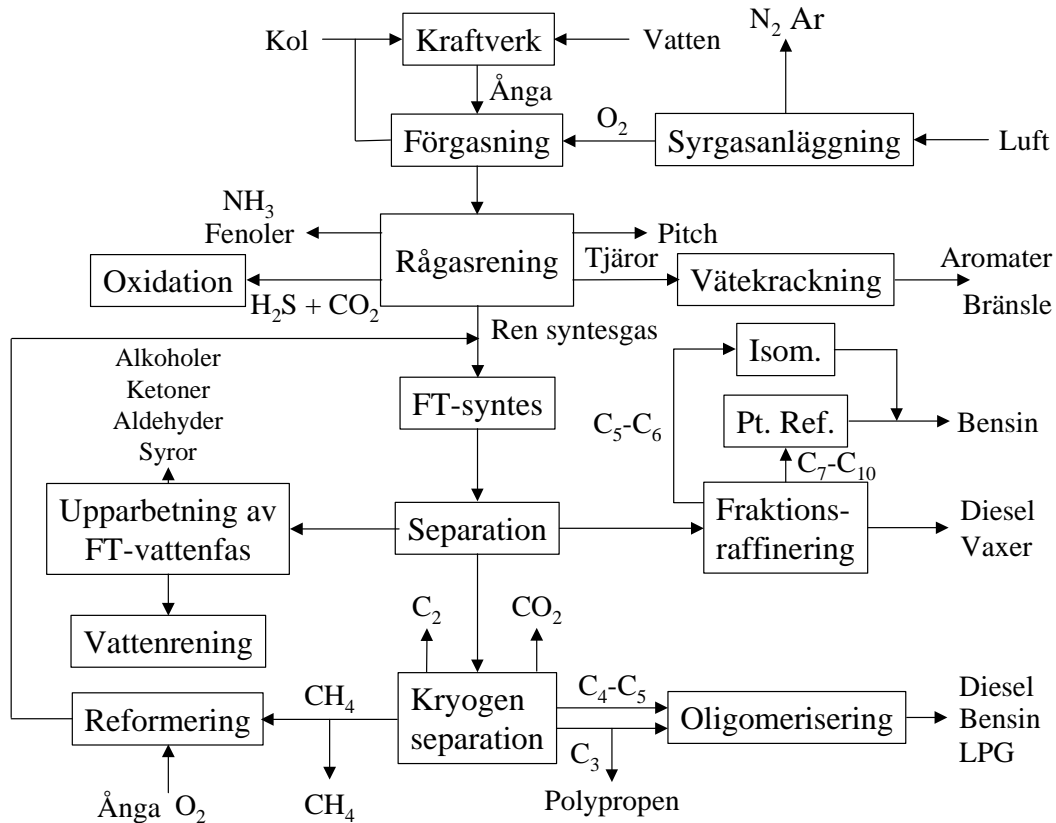
Mobil har utvecklat en FT/ZSM-5-slurry-process i två steg, som består av en kombination av en FT-slurryreaktor med en fast bädd ZSM-5-reaktor [151]. Den baserades på en undersökning av en pilotanläggning och är utformad för bensintillverkning. Produkten är dock något annorlunda mot normal FT-syntes i och med dess höga aromatinnehåll.

3.5.4 Sasols Fischer-Tropsch-processer

1955 startades Sasols första Fischer-Tropsch-anläggning i Sasolburg Sydafrika, Sasol 1 [5]. Sasol 2 startades 1980 och Sasol 3 1983 i Secunda. Syntesgasen till Sasols anläggningar kommer från förgasning av kol med Lurgi-processen, vilket ger en syntesgas med H_2/CO -förhållande på omkring 2.

Sasol 1 använde sig ursprungligen av två typer av reaktorer – en tubreaktor med fast bädd (ARGE-reaktorn) och en cirkulerande fluidiserad bäddreaktor (Synthol-reaktorn). ARGE-reaktorn katalyserades av en järnkatalysator promoterad med koppar och kaliumsalt (K_2CO_3) medan Synthol-reaktorn

katalyserades av järnsvamp med alkalipromotor. Sasol 2 och 3 använder dock bara Synthol-reaktorer och konsumerar ungefär 40 000 ton kol per dygn. Sasol 2 är den största anläggningen i världen som bara har ett användningsområde och värderas till flera miljarder dollar. Sasol 3 är i huvudsak en tvillinganläggning som ligger strax intill Sasol 2. Sasols Fischer-Tropsch-process finns avbildad i blockformat i figur 3.11 [140].



Figur 3.11. Sasols Fischer-Tropsch-process i blockformat [140]

ARGE-reaktorerna arbetar vid ungefär 225 °C och 25 atm och kyls med cirkulerande vatten på utsidan av reaktorn, medan Synthol-reaktorernas reaktionsbetingelser är ca. 350 °C och 25 atm [5]. I tabell 3.6 visas en något mer detaljerad produktbild med avseende på reaktor som används [152].

Tabell 3.6. Procentuell fördelning av produkter producerade av Sasol för respektive reaktor [152]

Produkt	ARGE-reaktorn (fast bädd)	Synthol-reaktorn (fluidiserad bädd)
CH ₄	4	7
C ₂ -C ₄ -olefiner	4	24
C ₂ -C ₄ -paraffiner	4	6
Bensin	18	36
Medeldestillat	19	12
Tunga oljor och vaxer	48	9
Vattenlösliga oxygenater	3	6

På grund av att en Synthol-reaktor är fluidiserad har den en tre gånger så stor kapacitet som ARGE-reaktorn, som är fast. Synthol-reaktorn har dock ett antal begränsningar [152]:

- Fysisk komplexitet
- Tonvis av katalysatormaterial måste cirkuleras, vilket resulterar i stort kompressionsarbete av recirkulerad gas
- Kolutskiljning ökar vid ökad temperatur och minskat H₂/CO-förhållande, vilket orsakar deaktivering av katalysatormaterialet
- Märkbar erosion uppträder i reaktorbojor
- Ytterligare uppskalning anses inte genomförbar

Sasol har därför utvecklat en förbättrad reaktormodell, som bygger på Synthol-reaktorn – Sasol Advanced Synthol (SAS) [152]. SAS är en konventionell fluidiserad bädd, det vill säga katalysatormaterialet cirkuleras inte. En SAS-reaktor används i Sasol 2. Fördelarna med SAS gentemot den ursprungliga Synthol är:

- Lägre kostnad (hälften jämfört med de gamla reaktorerna)
- Högre termisk verkningsgrad
- Lägre tryckförluster över katalysatorbädden, vilket medför lägre kompressionskostnader
- Uppför sig isotermt
- Större flexibilitet
- Betydligt lägre drifts- och underhållskostnader
- Hög selektivitet för tunga oljor
- Högre omsättning
- Ytterligare uppskalning anses inte vara några problem

Sasol har utvecklat ytterligare en reaktortyp – Sasol Slurry Bed Process (SSBP) – som är den första i sitt slag att bli kommersialiserad och togs i drift 1993 [153]. Den liknar SAS-reaktorn, med skillnaden att katalysatorn är löst i en vätska (oftast ett FT-vax). Den används främst till att framställa FT-vaxer, även om den skulle kunna anpassas till annan produktion. Målet är att kunna framställa diesel av hög kvalitet, även om vaxerna kan krackas till ett sådant bränsle. SSBP har ett antal fördelar [154]:

- Lågt tryckfall
- Isotherma betingelser
- Hög potential för uppskalning
- Katalysatorbyte är möjligt on-line
- Förbättrad katalysatorekonomi
- God tillförlitlighet

Den produkt som Sasols anläggningar producerar innehåller i genomsnitt $\approx 20\%$ metan, som Sasol tvingades återreformera till syntesgas på grund av att produktionen översteg Sydafrikas konsumtionsbehov. Därför har Sasols anläggningar bara en termisk verkningsgrad på ca 40% , istället för möjliga 60% [155]. (Termisk verkningsgrad = lägre värmevärdet (LHV) för produkterna delat med LHV för använt kol)

På grund av det arabiska oljeembargot 1973 inriktades forskningen på FT-syntesen mer på förbättrad produktion av bensin och diesel [5]. Många förbättringar hade gjorts på Sasols Lurgi-förgasare, vars syntesgas renades effektivare från koldioxid och svavel, och mycket bra separationsmetoder till specifika produkter hade utvecklats. De lyckades maximera produktionen av bensin och diesel genom att separera ämnen som eten och propen och oxygenerade ämnen (etanol, ättiksyra, aceton, etc). År 2000 producerade Sasol totalt 7,11 miljoner ton produktmaterial, varav 70% bränslen (bensin, diesel, etc), 21% petrokemiska utgångsmaterial (eten, propen, oxygenater) och 9% övrigt (kolprodukter, kvävehaltiga gödningsmedel och sprängämnen) [156]. Produktionen av bränslen täcker ungefär en tredjedel av Sydafrikas bränsleförbrukning.

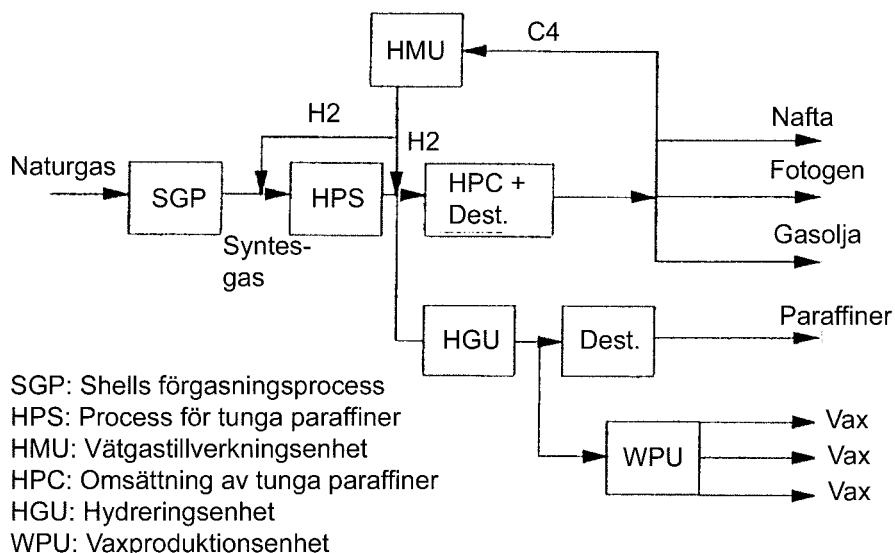
Vid sidan av syntesgasproduktionen till FT-processen ger Lurgi-förgasarna också ammoniak, svavel, fenoler, kresoler, anodrent kol och metallurgiskt rent kol.

3.5.5 Shell Middle Distillate Synthesis (SMDS)

Royal Dutch/Shell Group har sedan 1940-talet intresserat sig för forskning och utveckling på vägar att omvandla kol och naturgas till flytande bränslen [5]. De utvecklade "Shell Coal Gasification"-processen (SGP) för elproduktion med syntesgas, vilken startades 1993 av Dutch Electricity Generation Board. 1993 startades också världens första "Shell Middle Distillate Synthesis" (SMDS) i Bintulu, Sarawak, i Malaysia med syfte att omvandla naturgas till flytande transportbränslen.

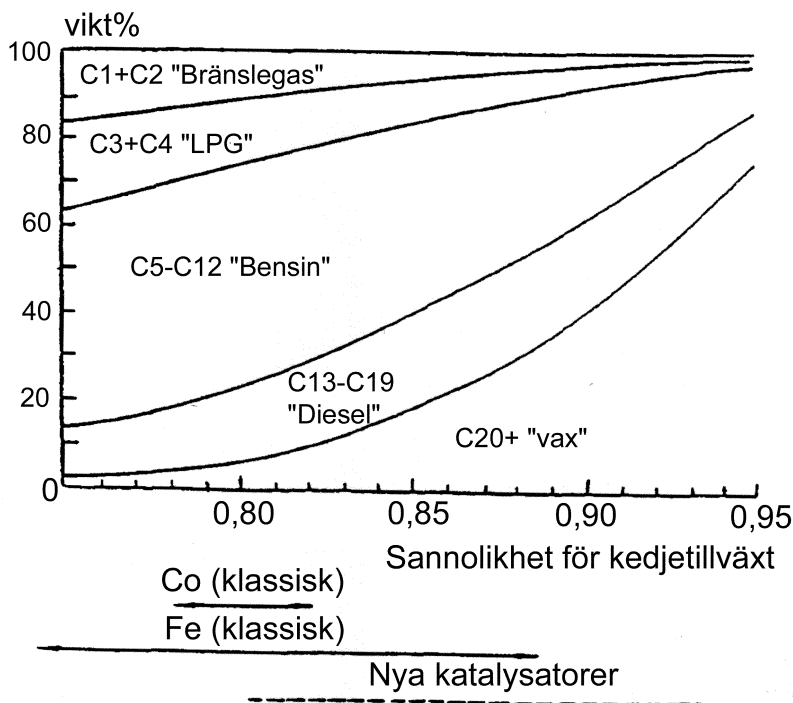
SMDS-processen består huvudsakligen av tre steg: produktion av syntesgas, Fischer-Tropsch-syntesen "Heavy Paraffin Synthesis" (HPS) och "Heavy Paraffin Conversion" (HPC). Ett blockschema av SMDS-processen ges i figur 3.12 [5]. Slutprodukter är diesel med hög renhet, fotogen, nafta och specialprodukter som råvaror för rengöringsmedel och specialvaxer.

Syntesgasproduktionen sker genom en kombination av ångreforming och icke-katalytisk autoterm partiell oxidation [5]. Den partiella oxidationen omvandlar metan från naturgas till syntesgas, medan ångreformingens huvudsakligen drivs med de tyngre komponenterna i naturgasen och C_1 - C_4 -produkter från Fischer-Tropsch-syntesen. Den partiella oxidationen sker vid 1300 - $1500\text{ }^\circ\text{C}$ och 70 atm och den producerade syntesgasen har det önskade H_2/CO -förhållandet = 2. Eventuell justering av förhållandet görs med hjälp av gas från ångreformern.



Figur 3.12. Blockschema av SMDS-processen [5]

Fischer-Tropsch-reaktorn (HPS) följer ASFs produktspridning och katalyseras av koboltmaterial med ädla metaller (Ru, Rh). Den önskade produkten är vaxer med långa kolkedjor. Reaktionen sker i tubreaktorer innehållande fast katalysatorbädd med effektiv värmeåtervinning, som arbetar vid 570-620 K och 30-50 bar [68]. Katalysatormaterialet ska kunna användas i ett år och kan regenereras. Reaktionsbetingelserna är så valda att produkten innehåller tunga kolväten med ett högt α -värde (se figur 3.13 och avsnitt 3.5.2), det vill säga produktion av lågmolekylära kolväten minimeras [157].



Figur 3.13. Uppdelning av molekylmassa i rå produkt beroende på sannolikheten för kedjetillväxt, α [157]

Därefter omvandlas de tunga alkenerna till önskade produkter i en reaktor med kombinerad väteisomerisering och vätekrackning. Slutligen separeras produkterna genom destillation [68].

Det finns två huvudsakliga driftslägen i SMDS-processen: optimal fotogenframställning eller optimal gasoljeframställning. Genom att ändra reaktionsbetingelserna vid vätekrackningen och efterkommande destillation kan man ändra mellan dessa driftslägen allt eftersom marknadens behov [68]. För att få en uppfattning om skillnaden mellan dessa driftslägen har några data sammanställts i tabell 3.7 [158]. Det förtjänar att påpekas att cetantalet 75 är betydligt högre än cetantalet för den dieselloja som säljs på marknaden (ca 45), vilket innebär att den är av mycket hög kvalitet. SMDS framställer också specialvaxer direkt.

Tabell 3.7. Produktvariation och några andra ledande processparametrar för de två driftslägena i en SMDS-process [158]

Produkt		Gasoljeläge	Fotogenläge
Nafta	[vikt%]	15	25
Fotogen	[vikt%]	25	50
Gasolja	[vikt%]	60	25
Egenskap		Gasolja	Fotogen
Kokpunktsintervall	[°C]	250-360	150-250
Densitet	[kg/m ³]	780	750
”Pour point”	[°C]	-10	
Cetantal		75	
Frys punkt	[°C]		-47

3.5.6 Isosyntesen

Isosyntesen är en del av Fischer-Tropsch-syntesens generaliserade reaktionssystem [5]. Den upptäcktes av Pichler och Ziesecke [159] under andra världskriget och hade det primära målet att tillverka isobutan och isobuten – råmaterial i syntet av högoktanig bensin [126].

Isosyntesen är en katalytisk omvandling av syntesgas till huvudsakligen förgrenade kolväten genom att använda svårreducerade oxider som katalysatormaterial (ThO₂, ZnO₂) [5]. Även om både Fischer-Tropsch-syntesen och isosyntesen använder syntesgas som utgångsmaterial skiljer sig processerna åt på flera sätt som visas i tabell 3.8 [158].

Tabell 3.8. Skillnader mellan isosyntesen och Fischer-Tropsch-syntesen [158]

	Isosyntesen	FT-syntesen
Dominerande paraffiner	Isoparaffiner	Raka paraffiner
Katalysatormaterial	Svårreducerade oxider	Övergångsmetaller
Reaktionstemperatur	350-500 °C	25-425 °C
Svavelförgiftning	Okänslig	Mycket känslig
Produktspridning	Skiljer sig stort från ASF	Följer ASF

Thoriumoxid (ThO_2) är en bra katalysator för isosyntesen, som dessutom kan regenereras med luft i intervaller (några veckor) så att hög katalysatoraktivitet kan bibehållas [5]. Även om svavelförgiftning inte är något problem vid isosyntes, borde reaktorer kläs invändigt med koppar eller förkromat stål för att motverka närvaro av ämnen som katalyserar FT-syntesen. Zirkoniumoxid (ZrO_2) och i viss mån ceriumdioxid (CeO_2) är också aktiva material för isosyntes.

Den syntesgas som konsumeras vid en genomgång har ett H_2/CO -förhållande = 1,2 [5]. Vid temperaturer $< 375\text{ °C}$ är alkoholer och dimetyleter huvudprodukterna och $> 500\text{ °C}$ är lågmolekylära kolväten dominerande. Vid 450 °C produceras 25 % iso- C_4 -ämnen (mest isobutan), ca. 16 % metan och 46 % vätskeformiga produkter innehållande mestadels grenade alifater, några aromater och några naftener. Den katalytiska aktiviteten hos ThO_2 kan förstärkas med tillsats av Al_2O_3 , vilket resulterar i att mer isobutan produceras, medan tillsats av ZrO_2 ger mer vätskeformiga produkter. Optimala tryck för produktion av flytande kolväten ligger mellan 30 och 60 MPa. Vid högre tryck produceras främst metan och dimetyleter.

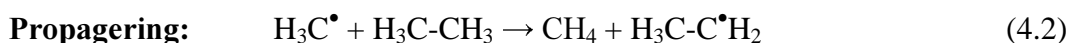
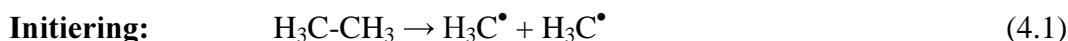
Fram tills nu har intresset för isosyntesen varit lågt. Det nyvunna intresset beror på ökat behov av isobutan och andra förgrenade kolväten. Processen kan visa sig ha betydelse i framtiden.

4 ANDRA PROCESSER

4.1 PRODUKTION AV ETEN FRÅN NATURGASBASERAD ETAN

Det finns en avsevärd ekonomisk drivkraft i kemiindustrin för att konvertera billiga och vanligt förekommande råvaror till kemikalier med högt förädlingsvärde. I den petrokemiska industrin framställs en hel rad nyttiga kemikalier från eten. Enbart i USA konsumerades 24 miljoner ton eten 1998 [160]. Den vanligaste råvaran för framställning av eten i Europa är nafta, en lågkokande fraktion från råoljedestillationen som är en viktig beståndsdel i bensin. I takt med stigande råoljepriser och minskande oljereserver har naturgas blivit mer och mer intressant som råvara. Nova Chemicals har i Joffre, Alberta, Canada nyligen byggt världens största anläggning för produktion av eten från naturgas där man räknar med att producera 1,3 Mton/år. Borealis i Stenungsund har investerat 1,7 miljarder SEK för att öka produktionskapaciteten av eten från 400 till 610 kton/år [161]. Tidigare har man använt nafta som huvudsaklig råvara för krackern. Borealis är Europas ledande tillverkare av polyolefinplaster och den femte största i världen. Företaget har tecknat ett avtal om leveranser av 300 kton etan/år. Etanet kommer från separation av naturgas i en anläggning i Kårstø i Norge. I Kårstø norr om Stavanger produceras ca 600 kton etan/år där naturgasen kommer från Trollfältet som ägs av Statoil, Shell, Norsk Hydro, Saga Petroleum, Elf, Conoco och Total.

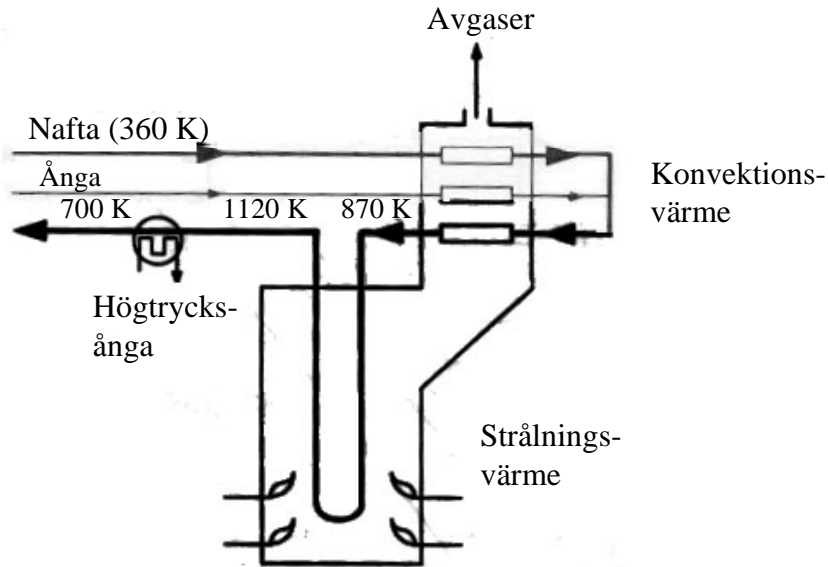
Den vanligaste metoden för storskalig framställning av eten är icke-katalytisk ångkrackning av en petroleumfraktion. Mekanismen för krackning av kolväten kan förenklat beskrivas genom att använda sig av specialfallet etan. Krackning av etan fortgår genom reaktioner mellan fria radikaler. Reaktionen initieras genom klyvning av kol-kolbindningen i en etanmolekyl som resulterar i bildningen av två metylradikaler. Mekanismen presenteras nedan [68].



etc.

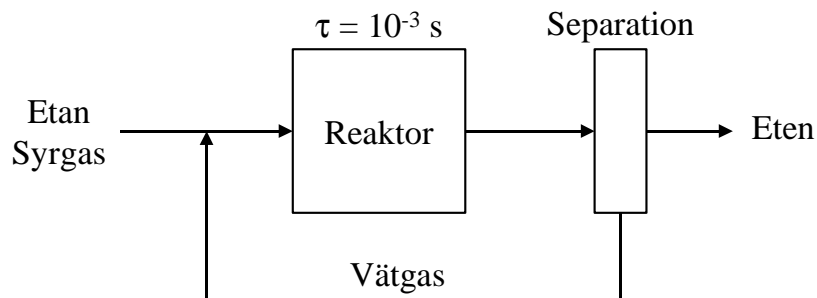
I industriella reaktorer tillsätts ofta ånga för att begränsa partialtrycket av kolväten och därigenom undertrycka kolutskiljning. Ändå måste krackningsenheter ibland stängas ned för att bränna bort ackumulerat kol. Processen arbetar vid ca 800 °C där de mättade kolvätena (alkaner) omvandlas till omättade (alkener) genom homogen pyrolys i tuber placerade i en uppvärmd ugn. En blandning av kolväten och ånga leds genom rör placerade på insidan av ugnar som är upphettade av naturgas, gasol (LPG) eller brännolja (se figur 4.1) [68]. Kolvätena pyrolyseras

och därefter kyls produkterna snabbt för att förhindra fortsatt reaktion. Därigenom konserveras den rådande gassammansättningen. Biprodukter leds tillbaka till reaktorn och förbränns för att underhålla den endoterma reaktionen. En nackdel med processen är att mer än 10 % av de mättade kolvätena omsätts till koldioxid, som är en växthusgas. Uppehållstiden ligger ofta i storleksordningen 1 s och processen ger ca 85 % selektivitet till eten vid 60 % omsättning av etan [162]. Temperaturen sätts så högt som möjligt och bestäms av materialets temperaturbeständighet. Eftersom temperaturen i ugnen är så hög kommer en hel del kväveoxider att bildas.



Figur 4.1. Förenklat flödesschema över en ångkracker. Efter [68].

Lanny Schmidt och hans medarbetare på University of Minnesota har presenterat en ny processlösning som bygger på partiell oxidation av etan (se figur 4.2) [162].



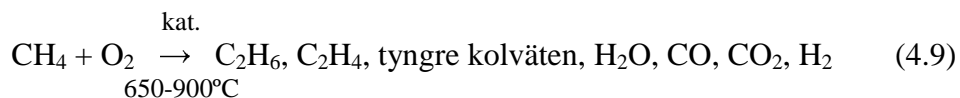
Figur 4.2. Oxidativ dehydrering av etan. Efter [162].

Man använder en höggradigt porös keramisk monolit belagd med platina som aktivt material. Eftersom oxidationsreaktioner är mycket snabbare än krackningsreaktioner är processens uppehållstid endast ca 1 ms vid en reaktortemperatur av 950 °C. Dessutom behövs ingen extern uppvärmning eftersom summareaktionen är exoterm. Tidigare har författarna rapporterat att katalysatorn ger en 65 % selektivitet till eten vid en omsättning av etan på 70 %

och en samtidig omsättning av syre uppgående till mer än 99 %. I en färsk undersökning hävdar man att man genom användning av platina och tenn som aktivt material uppnått en selektivitet med avseende på eten över 85 % [162]. Bildad och icke omsatt vätgas recirkuleras och förbränns internt i reaktorn. Arbetet bedrivs ännu i laboratorieskala och många frågetecken återstår att rätta ut. Nästa steg blir att utvärdera processen i pilotskala. Katalysatorns stabilitet är en viktig fråga eftersom processen arbetar vid mycket hög temperatur. Lokala temperaturgradienter kan förorsaka mekanisk nedbrytning och sintring av den aktiva metallen. Ett annat viktigt spørsmål är processsäkerheten eftersom man använder en blandning av vätgas och syrgas i förhållandet 2/1, som borde vara antingen brännbar eller explosiv. Reaktorn arbetar på gränsen till vad materialet klarar av och därför bör omblandning och processtyrning ägnas speciell uppmärksamhet innan man går upp till full skala och processen kommersialiseras.

4.2 OXIDATIV KOPPLING TILL ETEN

Oxidativ koppling av metan är en lovande väg att omvandla naturgas till huvudsakligen eten som sedan kan användas till framställning av kemikalier, bränslen och plaster [3, 163]. Den katalyserade reaktionen sker vid 650-850°C, men vanligtvis till låg selektivitet och låg omsättning [163]. Den huvudsakliga reaktionen som sker är att metan reagerar med syre under bildning av etan, eten och små mängder tyngre kolväten (se ekvation 4.9).




4.2.1 Katalysatormaterial

Generellt kan metaller ur grupp VIII, sura metalloxider (t ex sura zeoliter) och många icke modifierade oxider av övergångsmetaller (t ex Cr₂O₃, Fe₂O₃, NiO) katalysera reaktionen antingen ensamma eller i kombination. Ett sätt att klassificera katalysatormaterialen är angivet av Lunsford [163] och presenterat i tabell 4.1. En mer utförlig sammanfattning av katalysatormaterialen och deras respektive omsättning och selektivitet är utförd av Maitra [164]. Enligt Maitra är basiska oxider de bäst lämpade materialen att använda som katalysatormaterial. Nackdelen med basiska oxider är att de bildar karbonater med hög termisk stabilitet och därmed förlorar aktivitet. Detta betyder att ämnen med destabiliserande effekt på dessa karbonater måste tillföras basiska oxider för att bibehålla deras aktivitet.

Det största problemet med de katalysatormaterial med förmågan att katalysera oxidativ koppling av metan är som redan nämnts låg selektivitet och låg omsättning. Omsättningen ligger vanligtvis mellan 10-40 och selektiviteten för eten mellan 20-50 % [164]. En trend är att låg omsättning visar hög selektivitet och vice versa. De bästa katalysatormaterialen är därför de som ligger i mitten av detta intervall exempelvis Li⁺/MgO [165]. Ytterligare svårigheter bereder de extrema förhållanden under vilka katalysatorerna är verksamma och deras begränsade livslängd [163].

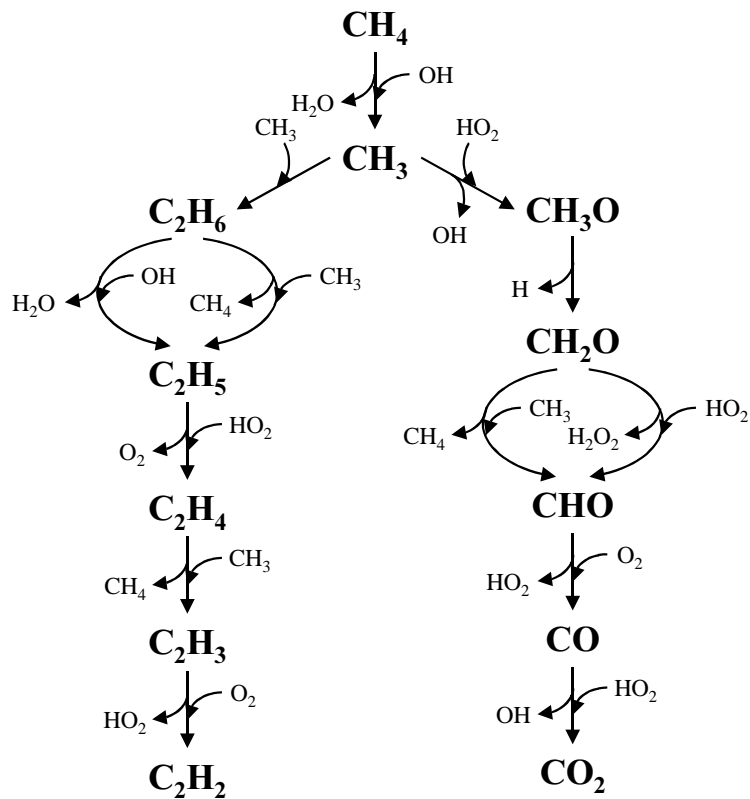
Tabell 4.1. Klassificering av katalysatorer för oxidativ dimerisering av metan [163]

Generell typ	Exempel	Troligt aktivt centrum
Gr IA jon i Gr IIA oxid	Li^+/MgO , Na^+/CaO	$[\text{M}^+\text{O}^-]$ centrum $\rightleftharpoons \text{O}_s^-$
Specifika lantanoxider	La_2O_3 , Sm_2O_3	O^{2-} eller O_2^{2-}
Gr IA oxid/karbonat på basisk oxid	$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{MgO}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CeO}_2$	O_2^{2-}
Gr IIA oxid på basisk oxid	BaO/CaO	O_2^{2-}
Modifierad oxid av övergångsmetall	$\text{NaMnO}_4/\text{MgO}$, ($\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Mg}_6\text{MnO}_8$)	O_2^{2-}
Monofasoxid	BaPbO_3 , LiNiO_2 , $\text{LiCa}_2\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}_6$	

Det har utförts omfattande forskning på förbättring av katalysatormaterialens förmåga med tillsatser av andra material. Gong et al. [166] visade att såväl omsättning som selektivitet kan ökas vid tillsats av La och Mn vilket beror på det oxidationstillstånd som bärarmaterialet befinner sig i och dispersionen av katalyserande material på katalysatorytan. Ying-Li et al. [167] har funnit att alkalisulfater har en positiv inverkan på såväl omsättning som etenselektivitet. Orsaken anses vara den ökade alkalimetalljonaktiviteten (Li^+ , Na^+) i dessa strukturer. Enligt Vermeiren et al. [168] och Anshits et al. [169] kan selektiviteten hos katalysatormaterial med mycket ordnad kristallstruktur förbättras genom att störa denna kristallstruktur med tillsatser av liknande ligander. Därmed orsakas vakanser i syregittret som leder till att de aktiva syrejonerna kan bildas mycket lättare på katalysatorns yta.

4.2.2 Reaktionsmekanism

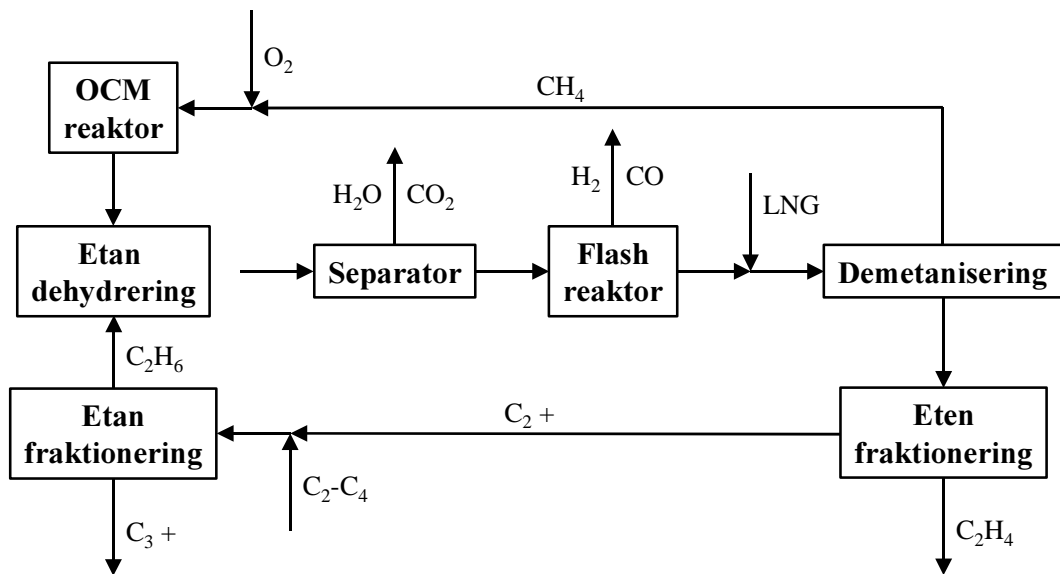
Reaktionsmekanismen för oxidativ koppling av metan är ett omtvistat område. Pyatnitski et al. [170] har presenterat en teori om ett parallellt reaktionsschema framtaget genom datorsimulering (se figur 4.3). Experiment genomfördes med katalysatormaterialen TiSi_2 och CoSi_2 , varvid optimala förhållanden uppnåddes vid 823 K och 0,35 MPa.



Figur 4.3. Parallell reaktionsmekanism baserad på radikalkemi [170]

4.2.3 Process

En omvandlingsprocess baserad på oxidativ koppling av metan består av tre huvudsteg – demetanisering av naturgasen, reaktorn för oxidativ koppling av metan (OCM) och dehydrering av etan – och diverse separeringssteg (se figur 4.4) [171]. Det största problemet med oxidativ koppling av metan är dess låga omsättning av naturgas till eten per genomgång. Vereshchagin et al. [171] har funnit att om halten etan ökas i processen ökar även omsättningen markant. De fann också att det är fördelaktigt ur energisynpunkt att använda flytande naturgas (LNG) som tillflöde istället för gas i och med att det går åt så mycket energi till att komprimera respektive kyla cirkulerande gaser i systemet. Denna process har dock ännu inte slagit igenom kommersiellt, men kommer enligt många forskare att bli betydande inom de närmaste decennierna.



Figur 4.4. Förenklad processbild av en process med oxidativ koppling av metan med flytande naturgas och tillsats av etan för att förhöja etenproduktionen [171]

5 SAMMANFATTANDE KOMMENTARER OCH VISIONER FÖR FRAMTIDEN

Det finns många synteser som kan omvandla naturgas till kemikalier och motorbränslen, många fler än som tagits upp i denna rapport. Denna litteratursammanställning behandlar främst de stora kommersiella processerna, men det finns många nya processer som ännu inte nått denna mognadsgrad. Dessutom finns det kommersiella processer i relativt liten skala som framställer specifika specialkemikalier, som till exempel petroprotein, vilket vid sidan av metanoltillverkningen produceras vid Tjeldbergodden i Norge av Norferm DA. Det finns även många processer som ännu bara nått forskningsstadiet. Om man skulle referera alla dessa processer skulle det vara svårt att tillgodogöra sig denna rapport på grund av dess omfattning. För en heltäckande bild av forskningsfronten inom området omvandling av naturgas hänvisas till de böcker som innehåller konferensdokumentationen från International Natural Gas Conversion Symposium [172-177].

Är det då ekonomiskt försvarbart att omvandla naturgas till kemikalier och bränslen? Det beror naturligtvis på naturgaspriset och marknadens behov, men i stort sett blir svaret ja. Oljepriset kommer på sikt att öka och i sinom tid kommer oljefyndigheterna att sina (speciellt i Nordsjön). På grund av detta kommer man även att behöva utvinna råolja som innehåller höga andelar av högmolekylära komponenter, svavel och metaller. Alltså är behovet av en alternativ bränsleframställning akut. Även om nya tekniker, som bränsleceller slår igenom, kommer även de att behöva bränsle. Naturgas från Nordsjön är relativt ren och lämpar sig därför väl som bränsleråvara för dessa. Den typ av bränsleceller som dominerar idag (polymerelektrolytbränslecellen, PEFC) kräver bränslen av hög renhet.

Vätgasbehovet hos oljeraffinaderierna kommer att öka i framtiden på grund av att strängare drivmedelsspecifikationer införts, speciellt vad det gäller svavel och aromater. Raffinaderierna är numera nettokonsumenter av vätgas från att tidigare ha varit nettoproducenter. Det mesta av denna vätgas produceras idag från oljefraktioner, vilka mestadels innehåller relativt höga halter föroreningar. Naturgas har därför en hög potential som vätgasråvara för framtidens drivmedelsförsörjning.

Vidare ger processer som SMDS bensin och diesel av hög kvalitet, vilket blir mer och mer viktigt genom strängare miljökrav. Huvuddelen av dieselbränslet som säljs i Sverige idag har en svavelhalt understigande 10 ppm. På grund av de ökande råoljepriserna kommer alternativa inhemska bränsle- och kemikaliefremställningsmetoder att bli mer och mer intressanta. År 2000 importerades 21 miljoner ton råolja och 5,4 miljoner ton bensin och diesel till Sverige, vilka har ett värde av 39,3 miljarder respektive 14,5 miljarder SEK [178]. Samtidigt exporterades bland annat 10,5 miljoner ton bensin och diesel till ett värde av 23,5 miljarder.

Vad gäller kemikalier finns det exempelvis ingen produktion av metanol och ammoniak i Sverige, men konsumtionen är hög inte bara i Sverige utan i hela världen. År 2000 importerades ca 162 000 ton metanol till ett värde av 340 miljoner SEK till Sverige och 248 000 ton ammoniak motsvarande 410 miljoner kronor [178].

5.1 BEHOV AV FORSKNING, UTVECKLING OCH DEMONSTRATION

Även om många av de processer som behandlas i denna rapport redan är kommersiella finns det fortfarande mycket att utveckla. Nedan har vi lyft fram några viktiga insatsområden, som man bör satsa resurser på inom det närmaste decenniet. I detta sammanhang är det viktigt att betona att såväl forskning, som utveckling och demonstration bör ske i samspel mellan näringsliv och universitet. Riktade insatser bör även ge avtryck såväl i forskarutbildning som i relevanta specialiserade kurser inom grundutbildningen vid de tekniska universiteten i Sverige.

Ångreformeringsprocessens energibehov är ett bra exempel på ett viktigt problem. Även om ett antal nya reaktorkonfigurationer har sett dagens ljus så är just den höga energiförbrukningen en black om foten för processen och det finns utrymme för innovativa lösningar. Reaktorer för endoterma reaktioner är ett synnerligen intressant område som borde ägnas större uppmärksamhet såväl i liten som stor skala. Värmeöverföringen kopplad med effektiva katalysatorer är helt avgörande för processens ekonomi. Ett annat exempel är metanolsyntesreaktorns låga omsättning per genomgång. Detta har också sedan länge varit ett utvecklingsområde med många upptäckter, men anses ännu inte fullt optimerat och där finns det fortfarande utrymme för tekniska landvinningar. Detsamma gäller även ammoniaksyntesen som är behäftad med samma problem och där intressant forskning pågår främst avseende synteskatalysatorn. Utvecklingen av mer aktiva katalysatorer som fungerar bra även vid lägre tryck är här en intressant utmaning.

Det ökade behovet av väte i samhället gör att det finns ett stort behov av effektivare vätgasprocesser. Naturgas kommer att vara den viktigaste vätgasråvaran för användning i stationära bränsleceller. I detta fall är kraven på vätgasens renhet mycket höga, speciellt om man använder polymerelektrolytbränsleceller (PEFC). Det finns ett behov av grundläggande studier avseende naturgasreformeringssteget i ett stationärt bränslecellssystem. Detta bör då paras med olika typer av demonstrationsprogram där processparametrarna kan studeras i detalj under kontrollerade betingelser och det sker en ordentlig återkoppling till forskarsamhället. Det finns unik kompetens i Sverige inom detta område som bör tas till vara för att stärka svenskt näringslivs möjligheter att hålla jämna steg i den internationella konkurrensen.

Småskalig väteproduktion i allmänhet är ett område som kommer att få större betydelse i framtiden. Ett steg som ofta glöms bort när man diskuterar vätgasproduktion är vattengasskiftsteget, som används för att minska kolmonoxidproduktionen och samtidigt öka vätgasutbytet. Detta görs ofta i två steg med två olika typer av katalysatorer och är ganska utrymmeskrävande och därigenom kostsamt. Stora krav ställs även på processintegrationen för att minimera värmeväxlingskostnaderna.

Fischer-Tropsch-processen är intressant på grund av dess möjligheter att skraddarsy svavelfria produkter utifrån speciella behov. Denna typ av designat svavelfritt bränsle skulle vara intressant för mobila bränslecellstillämpningar på grund av att man kan styra processen så att den ger mycket låga halter av aromater och olefiner. Processen är energikrävande och har ett stort behov av aktiva och selektiva katalysatorer för att få ett stort genomslag. Katalysatorutveckling är förmodligen det viktigaste området för denna process för att reducera

kolutskiljning och producera rätt produktsegment under så gynnsamma betingelser som möjligt.

Det finns ett generellt intresse för att utveckla svaveltåliga katalysatorer eftersom en del naturgasfyndigheter innehåller höga koncentrationer av svavel, bland annat i Alberta, Kanada, där det finns exempel på fyndigheter med så höga halter av vätesulfid som 25 vol%. Effektivare och mer tåliga katalysatorer i allmänhet öppnar även för andra råvaror, såsom hushållssopor, industriavfall och biomassa, vilket är Sveriges största inhemska kolväteresurs.

Dimetyleter har en hög potential som bränsle för dieselmotorer på grund av ämnets höga cetantal och ger betydligt lägre partikelutsläpp än dieselbränsle. Utvecklingen av en ekonomisk enstegsprocess från syntesgas skulle bana vägen för nya miljövänliga lösningar för tunga fordon. Dimetyleter testas för närvarande i full skala i Danmark och framtiden får utvisa om man kan uppnå den mycket lovande miljöpotentialen.

Denna rapport visar att naturgas är en mycket stark kandidat som en framtida ekonomisk och miljövänlig råvara för både bränslen och kemikalier. Naturgasens genomslagskraft inom denna industrisektor kommer till stor del att bero på hur stora forsknings- och utvecklingsinsatser som görs inom området. Dessutom utgör en utbyggnad av naturgasnätet i Skandinavien en förutsättning för en storskalig användning av naturgas för bränsle- och kemikalieproduktion i hela Sverige. I annat fall är det stor risk att naturgasen kommer att få en relativt marginell betydelse för att minska de totala emissionerna av koldioxid, kolväten, kolmonoxid, kväveoxider och partiklar.

TACK

Vi vill rikta ett stort tack till Lena Skogly och Bjarte Baug för givande studiebesök och diskussioner vid Statoils produktionsanläggning för metanol i Tjeldbergodden, Norge.

6 REFERENSER

- [1] Dong, Gaskvalitet, Månad for månad, Gaskvalitet maj 2001, 2001-06-21, www.dong.dk
- [2] Ask, O., "Gassavtale til 100 mrd. snart i land", Aftenposten, 1 augusti, 2001, 17
- [3] Zaman, J., Fuel Process. Tech., 1999, 58, 61-81
- [4] Weissermel, K. och Arpe, H.-J., "Industrial Organic Chemistry", 3rd Ed., VCH, Weinheim, 1997
- [5] Wender, I., Fuel Process. Tech., 1996, 48, 189-297
- [6] Hegarty, M.E.S., O'Connor, A.M. och Ross, J.R.H., Catal. Today, 1998, 42, 225-232
- [7] Dybkjær, I., Fuel Process. Tech., 1995, 42, 85-107
- [8] Renner, H.-J. och Marschner, F., "Gas production", i Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., vol. A 12, ka 2, VCH, Weinheim, 1986
- [9] Kroschwitz, J.I. och Howe-Grant, M., "Hydrogen energy", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Ed., vol. 13, John Wiley & Sons, New York, 1995
- [10] Tikhov, S.F., Sadykov, V.A., Bobrova, I.I., Potapova, Yu.V., Fenelonov, V.B., Tsybulya, S.V., Pavlova, S.N., Ivanova, A.S., Kruglyakov, V.Yu. och Bobrov, N.N., "Composite steam reforming catalysts prepared from Al₂O₃/Al matrix", i Iglesia, E., Spivey, J.J. och Fleisch, T.H., Proceedings of the 6th Natural Gas Conversion Symposium, Alaska, USA, 17-22 juni, 2001, 105-110
- [11] Al-Ubaid, A.S., Elnashaie, S.S.E.H. och Abbashar, M.E.E., "The influence of the support on the effective order of the steam reforming reaction", i Bibby, D.M., Chang, C.D., Howe, R.F. och Yurchak, S., Proceedings of a Symposium on the production of Fuels and Chemicals from Natural Gas", Auckland, april 27-30, 1987, 83-87
- [12] Ridler, D.E. och Twigg, M.V., "Steam reforming", i Twigg, M.V. (Ed.), Catalyst Handbook, 2nd ed., Wolfe Publishing Ltd., London, 1989 kap. 5, 225-282
- [13] Solbakken, Å. "Synthesis gas production", i Holmen, A., Jens K.-J., och Kolboe, S., Proceedings of the Natural Gas Conversion Symposium, Oslo, augusti 12-17, 1990, 447-455
- [14] Sogge, J. och Strøm, T., "Membrane reactors – a new technology for production of synthesis gas by steam reforming", i de Pontes, M., Espinoza, R.L., Nicolaidis, C., Scholz, J.H. och Scurrrell, M.S., Proceedings of the 4th International Natural Gas Conversion Symposium, Kruger Park, South Africa, november 19-23, 1995, 561-566
- [15] Nataraj, Sh. och Russek, S.L., "Synthesis gas production by ion transport membranes", US Patent 6,214,066, 2001
- [16] Stahl, H., Rostrup-Nielsen, J.R. och Udengaard, N.R., "High efficiency heat exchange reformer", i Proc. Fuel Cell Seminar, Tucson, Arizona, 1985, 83-88

- [17] Haldor Topsøe, Equipment, Convection reformer, HTCR, www.haldortopsoe.com, 2001-06-12
- [18] Edwards, J.H. och Maitra, A.M., Fuel Process. Tech., 1995, 42, 269-289
- [19] Fraenkel, D., Levitan, R. och Levy, M., Int. J. Hydrogen Energy, 1986, 11, 267-277
- [20] Bitter, J.H., "Platinum based bifunctional catalysts for carbon dioxide reforming of methane", ISBN 90-365-0963, Enschede, 1997
- [21] Takayasu, O., Hirose, E., Matsuda, N. och Matsuura, I., Chemistry Express, 1991, 6, 447-450
- [22] Solymosi, F., Kutsan, G., och Erdöhelyi, A., Catal. Lett, 1991, 11, 149-156
- [23] Ashcroft, A.T., Cheetham, A.K., Green, M.L.H. och Vernon, D.F., Nature, 1991, 352, 225-226
- [24] Vernon, D.F., Green, M.L.H., Cheetham, A.K. och Ashcroft, A.T., Catal. Today, 1992, 13, 417-426
- [25] Rostrup-Nielsen, J.R. och Bak Hansen, J.-H., J. Catal., 1993, 144, 38-49
- [26] Fischer, V.F. och Tropsch, H., Brennst.-Chem., 1928, 3(9), 39-46
- [27] Alstrup, I. och Tavares, M.T., J. Catal., 1992, 135, 147-155
- [28] Solymosi, F., J. Mol. Catal., 1991, 65, 337-358
- [29] Erdöhelyi, A., Cserenyi, J. och Solymosi, F., J. Catal., 1993, 141, 287-298
- [30] Solymosi, F., Erdöhelyi, A. och Cserenyi, J., Catal. Lett., 1992, 16, 399-405
- [31] McCarty, J.G. och Wise, H., J.Catal., 1979, 57, 406-416
- [32] Bartholomew, C.H., Catal. Rev. Sci. Eng., 1982, 24, 67-112
- [33] Mark, M.F. och Maier, W.F., J. Catal., 1996, 164, 122-130
- [34] Udengaard, N.R., Hansen, J.B., Hanson, D.C. och Stal, J.A., Oil & Gas J., 1992, 62(9)
- [35] Dibbern, H.C., Olesen, P., Rostrup-Nielsen, J.R., Tottrup, B., och Udengaard, N.R., Hydroc. Proc., 1986, 65(1), 71-74
- [36] Hanson, D.C. och Stal, J.A., "The first commercial sulphur passivated reforming (SPARG) plant", i Haldor Topsøe Seminar of Synthesis Gas Technologies, Houston, USA, november, 1990
- [37] "Gas Processing Handbook '92", Hydroc. Proc., 1992, 71, 140
- [38] Teuner, S., Hydroc. Proc., 1985, 64, 106
- [39] Hashimoto, Y., Takayasu, O. och Matsuura, I., Chem. Express, 1991, 6, 81-84
- [40] Levitan, R., Levy, M. och Rosin, H., Solar Energy, 1989, 42, 267-272
- [41] Levy, M., Levitan, R., Meirovitch, E., Segal, A., Rosin, H., och Rubin, R., Solar Energy, 1992, 48, 395-402
- [42] Levitan, R., Levy, M., Rosin, R. och Rubin, R., Solar Energy Mat., 1991, 24, 464-477
- [43] Rostrup-Nielsen, J.R., "Aspects of CO₂-reforming of methane", i Curry-Hyde, H.E. och Howe, R.F., Proceedings of the 3rd Natural Gas Conversion Symposium, Sydney, juli 4-9, 1993, 25-41
- [44] Haldor Topsøe A/S och Soc. Belge de l'Azote, Hydroc. Proc., 1986, 65(1), 71-74
- [45] Bharadwaj, S.S. och Schmidt, L.D., Fuel Process. Tech., 1995, 42, 109-127

- [46] Abdel-Aal, H.K., Shalabi, M.A., Al-Harbi, D.K. och Hakeem, T., *Int. J. Hydrogen Energy*, 1998, 23, 457-462
- [47] Prettre, M., Eichner, C. och Perrin, M., *Trans. Faraday Soc.*, 1946, 43, 335-340
- [48] Huszar, K., Racz, G. och Szekely, G., *Acta Chim. Acad. Sci., Hungar.*, 1971, 70, 287-299
- [49] Gavalas, G.R., Phichitcul, C. och Voecks, G.E., *J. Catal.*, 1984, 88, 54-64
- [50] Banks, R.F., Wittig, T.S. och Peterson, D.A., *Chem. Eng. Sci.*, 1990, 45, 2407-2413
- [51] Ashcroft, A.T., Cheetham, A.K., Foord, J.S., Green, M.L.H, Gray, C., Murrell, A.J. och Vernon, D.F., *Nature*, 1990, 344, 319-321
- [52] Vernon, D.F., Green, M.L.H, Cheetham, A.K. och Ashcroft, A.T., *Catal. Lett.*, 1990, 6, 181-186
- [53] Jones, R.H., Ashcroft, A.T., Waller, D., Cheetham, A.K. och Thomas, J.M., *Catal. Lett.*, 1991, 8, 169-174
- [54] Battacharya, A.K., Breach, J.A., Chand, S., Ghorai, D.K., Hartridge, A., Keary, J. och Mallick, K.K., *Appl. Catal.*, 1992, 80, L1
- [55] Nakamura, J., Umeda, S., Kubushiro, K. och Kunimori, K., *J. Japan Pet. Inst.*, 1993, 36(2), 97-104
- [56] Hochmuth, J.K., *Appl. Catal. B*, 1992, 1, 89-100
- [57] Torniaainen, P., Chu, X. och Schmidt, L.D., *J. Catal.*, 1994, 146, 1-10
- [58] Brophy, J.H. och Telford, C.D., "Conversion process", US Patent 4,758,375, 1988
- [59] Brophy, J.H. och Manning, R., "Conversion process", US Patent 4,726,913, 1988
- [60] Poirier, M.G., Jean, G. och Poirier, M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1992, 73, 359-366
- [61] Dissanayake, D., Rosynek, M. och Lunsford, J.H., *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 3644-3646
- [62] Lapszewicz, J.A. och Jiang, X., "Investigation of the mechanism of the partial oxidation of methane to synthesis gas", *Preprints - Division of Petroleum Chemistry, Amer. Chem. Soc.*, 1992, 37(1), 252-260
- [63] Hickman, D.A. och Schmidt, L.D., *J. Catal.*, 1992, 138, 267-282
- [64] Hickman, D.A. och Schmidt, L.D., *Science*, 1993, 259, 343-346
- [65] Hickman, D.A., Haupfer, E.A. och Schmidt, L.D., *Catal. Lett.*, 1993, 17, 223-237
- [66] Hickman, D.A. och Schmidt, L.D., *AIChE J.*, 1993, 29(7), 1164-1177
- [67] Personlig kontakt, Lena Skogly, Statoil, Tjeldbergodden, Norge, 1 augusti, 2001
- [68] Moulijn, J.A., Makkee, M. och van Diepen A., "Chemical Process Technology", John Wiley & Sons, Chichester, England, 2001
- [69] Mittasch, A., "Geschichte der Ammoniaksynthese", Verlag Chemie GmbH, Frankfurt a.M., 1951
- [70] Appl, M., "Ammonia. Principles and Industrial Practice", Wiley-VCH, Weinheim, 1999
- [71] Bakemeier, H., Huberich, T., Krabetz, R., Liebe, W., Schmuck, M. och Mayer, D., "Ammonia", i *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol. A2, 5th ed., VCH, Weinheim, 1985, 143-242

- [72] Jennings, R.J. och Ward, S.A., "Ammonia synthesis", I Twigg, M.V. (Ed.), Catalyst Handbook, 2nd ed., Wolfe Publishing Ltd., London, 1996, kap. 8, 384-440
- [73] Chauvel, A. och Lefebvre, G., "Petrochemical processes 1. Synthesis gas derivatives and major hydrocarbons", Technip, Paris, 1989, kap 1
- [74] Anderson, R.B., "The Fischer-Tropsch synthesis", Academic Press, New York, 1984
- [75] Lee, S., "Methanol synthesis technology", CRC Press, Boca Raton, 1990
- [76] Clean Coal Technology Compendium, Fact sheets, CCT demos by technology types, Coal processing for clean fuels, Commercial-scale demonstration of the liquid-phase methanol (LPMEOH) Process, Department of Energy, www.lanl.gov/projects/cctc, 2001-07-03
- [77] LeBlanc, J.R. , Jr. och Rovner, J.M., Hydroc. Proc., 1990, 69(3), 51
- [78] Chinchin, G.C., Mansfield, K. och Spencer, M.S., Chemtech, 1990, 20, 692-699
- [79] Chinchin, G.C., Denny, J., Parker, G., Spencer, M.S. och Whan, D.A., Appl. Catal., 1987, 30, 333
- [80] Waugh, K.C., "Methanol synthesis", Catal. Today, 1992, 15, 51-75
- [81] Chinchin, G.C. och Spencer, M.S., Catal. Today, 1991, 10, 293
- [82] Burch, R., Golunski, S.E. och Spencer, M.S., Catal. Lett., 1990, 5, 55
- [83] Nonneman, L.E.Y. och Ponec, V., Catal. Lett., 1990, 7, 213
- [84] Mills, G.A., "Status and future opportunities for conversion of synthesis gas to liquid energy fuels", Final report, National Renewable Energy Laboratory (NREL), US Department of Energy, DE-AC02-85CH10093, 1993
- [85] Trimm, D.L. och Wainwright, M.S., Catal. Today, 1990, 6, 261
- [86] Baglin, E.G., Atkinson, G.B. och Nicks, L.J., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1981, 20, 87
- [87] Daly, F., J. Catal., 1984, 89, 131
- [88] Owen, G., Hawkes, G.M., Lloyd, D., Lambert, R.M. och Nix, R.M., Appl. Catal., 1987, 333, 405
- [89] Shibata, M., Ohbayashi, Y., Kawata, N., Masumoto, T. och Aoki, K., J. Catal., 1984, 95, 296
- [90] Poutsma, M.L., Elek, L.F., Ibarbia, A., Risch, A. och Rabo, J.A., J. Catal., 1978, 52, 157
- [91] Van der Lee, G., Schuller, B., Post, H., Favre, T.L. och Ponec, V., J. Catal., 1986, 98, 522
- [92] Slegier, W., Sapienza, R., O'Hare, T., Mahajan, D., Foran, M. och Skaperdas, G., 9th EPRI Contractors meeting, Palo Alto, CA, maj 1984
- [93] Sapienza, R.A., Slegier, W.A., O'Hare, T.W. och Mahajan, D., US Patent 4,614,749, 1986
- [94] Mahajan, D. och Mattas, L., Proc. 16th Annual EPRI Conference on Fuel Science, Palo Alto, CA, april 1992
- [95] Marchionna, M., Lami, M., Ancilloti, F. och Ricci, R., Italian Patent 200281A, 1988
- [96] Marchionna, M., Basini, L., Aragno, A., Lami, M. och Ancilloti, F., J. Mol. Catal., 1992, 75, 147
- [97] Tonner, S., Wainwright, M.S., Trimm, D.L. och Cant, N.W., J. Mol. Catal., 1983, 18, 215

- [98] Liu, Z., Tierney, J.W., Shah, Y.T. och Wender, I., Fuel Process. Tech., 1988, 18, 185
- [99] Liu, Z., Tierney, J.W., Shah, Y.T. och Wender, I., Fuel Process. Tech., 1989, 23, 149
- [100] Onsager, O.T., Canadian Patent 1,175,798, 1984
- [101] Aker Engineering, "Petroleum Informations", www.aker.engineering.no, 2001-05-13
- [102] Palekar, V.M., Jung, H., Tierney, J.W. och Wender, I., Appl. Catal. A, 1993, 102(1), 13-34
- [103] Palekar, V.M., Tierney, J.W. och Wender, I., Appl. Catal. A, 1993, 103, 105
- [104] Sherwin, M.S. och Frank, M.E., Hydroc. Proc., 1976, 55, 122
- [105] Lee, S., Gagate, M.R. och Vijayaraghavan, P., Proceedings of the 16th Annual EPRI Conference on Fuel Science, april 1992
- [106] Brown, W.R., Drown, D. och F.S. Frenduto, F.S., 'Commercial-Scale Demonstration of the Liquid Phase Methanol (LPMEOH™) Process', Public Design Report, United States Department of Energy, DE-FC22-92PC90543, 2000
- [107] Berty, J.M., Krishnan, C. och Elliot, J.R. jr, Chemtech, 1990, 20, 624
- [108] Westerterp, K.R. och Kuczynski, M., Hydroc. Proc., 1986, 65, 80
- [109] Westerterp, K.R., Bodewes, T.N., Vrijand, M.S.A. och Kuczynski, M., Hydroc. Proc., 1988, 67, 69
- [110] Westerterp, K.R., Kuczynski, M. och Kamphuis, C.H., Ind. Eng. Chem. Res., 1989, 28, 763
- [111] Hansen, J.B. och Joensen, F., "High conversion of sythesis gas into oxygenates", i Holmen, A., Jens K.-J., och Kolboe, S., Proceedings of the Natural Gas Conversion Symposium, Oslo, augusti 12-17, 1990, 457-467
- [112] Rostrup-Nielsen, J.R., Catal. Today, 1994, 21, 257
- [113] Chem Systems, "Stranded gas utilization: Methane refineries of the future", jan. 2001
- [114] Brown, D.M., Bhatt, B.L., Hsiung, T.H., Lewnard, J.J. och Waller, F.J., Catal. Today, 1991, 8, 279
- [115] Lee, S., "Dimethyl Ether Synthesis and Conversion to Value-Added Chemicals", www.missouri.edu/~leesu/dme_n.html, 2001-05-02, uppdaterad 2001-02-15
- [116] Pettersson, L.J., "Alcohol Fuels for Internal Combustion Engines. Onboard Catalytic Treatment of Fuel and Emissions", PhD thesis, Royal Institute of Technology, Department of Chemical Engineering and Technology, Chemical Technology, Stockholm, Sweden. ISRN KTH/KET/R--4—SE, 1994
- [117] Pettersson, L. och Sjöström, K., Combust. Sci. and Tech., 1990, 71, 129-143
- [118] Pettersson, L. och Sjöström, K., Combust. Sci. and Tech., 1991, 80, 265-303
- [119] Pettersson, L. och Sjöström, K., Int. J. Hydrogen Energy, 1991, 16, 671-676
- [120] Lindström, B. och Pettersson, L.J., Catal. Lett., 2001, 74, 27-30
- [121] Lindström, B. och Pettersson, L.J., Int. J. Hydrogen Energy, 2001, 26, 923-33

- [122] Agrell, J., Lindström, B., Pettersson, L.J. och Järås, S.G., *Catalysis*, 16, 2001, in press
- [123] Pettersson, L.J. och Westerholm, R., *Int. J. Hydrogen Energy*, 2001, 26, 243-264
- [124] Naegeli, D.W., Yost, D.M., Moulton, D.S., Owens, E.C., och Chui, G.K., SAE Paper 892038, 1989
- [125] Forzatti, P., Tronconi, E. och Dasquon, I., *Catal. Rev. – Sci. Eng.*, 1991, 33, 109
- [126] Pichler, H., *Adv. Catal.*, 1952, 4, 272
- [127] Cohn, E.M., "The isosynthesis", i Emmett, H. (Ed.), *Catalysis*, vol. IV, Reinhold Publishing Cor, New York, 1956, 443
- [128] Roelen, O., US Patent 2,327,066, 1943
- [129] Brodén, G., Rhodin, T.N., Bruckner, C., Benbow, R. och Hurych, A., *Surf. Sci.*, 1976, 59, 593
- [130] Kellner, C.S. och Bell, A.T., *J. Catal.*, 1981, 71, 288
- [131] Katzer, J.R., Sleight, A.W., Gajardo, P., Michel, J.B., Gleason, E.F. och McMillan, S., *Faraday Discuss.*, 1981, 72
- [132] Biloen, och Sachtler, W.M.H., *Adv. Catal.*, 1981, 30, 165
- [133] Frohning, C.D., Koebel, H., Ralek, M., Rottig, W., Schnur, F. och Shulz, H., "Fischer-Tropsch process. Chemical feedstocks from coal", John Wiley & Sons, New York, 1982, 300
- [134] Anderson, R.B., i Emmett, H. (Ed.), *Catalysis*, vol. IV, Reinhold Publishing Cor, New York, 1956, 1
- [135] Weitkamp, A.W. och Frye, C.G., *Ind. Eng. Chem.*, 1953, 45, 363
- [136] Storch, H.H., Golumbic, N. och Anderson, R.B., "The Fischer-Tropsch and related synthesis", John Wiley & Sons, New York, 1951
- [137] Kuo, J.C.W., i Cooper, B.R. och Ellingson, W.A. (Eds.), "Gasification and indirect liquefaction science and technology of coal and coal utilization", Plenum Press, New York, 1984
- [138] Vannice, M.A., "Catalytic activation of carbon monoxide on metal surfaces", i Anderson, J.R. och Boudart, M. (Eds.), *Catalysis-Science and Technology*, vol. 3, Springer-Verlag, Berlin, 1982, 139
- [139] Dry, M.E., "The Fischer-Tropsch Synthesis", i Anderson, J.R. och Boudart, M. (Eds.), *Catalysis-Science and Technology*, vol. 2, Springer-Verlag, Berlin, 1981, kap. 4
- [140] Dry, M.E., *Appl. Catal. A*, 1996, 138, 319
- [141] Satterfield, C.N., "Heterogeneous Catalysis in Practice", 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1991, 446
- [142] Schulz, H., *C1 Mol. Chem.*, 1985, 1, 231
- [143] Fischer, F. och Tropsch, H., *Brennst.-Chem.*, 1926, 7, 97
- [144] Friedel, R.A. och Anderson, R.B., *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, 72, 1212
- [145] Flory, J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, 58, 1877
- [146] Schulz, G.V., *Z. Phys. Chem.*, 1935, 30, 379
- [147] Biloen, P., Helle, J.N. och Sachtler, W.M.H., *J. Catal.*, 1979, 58, 95
- [148] Ponc, V., i Gorbaty, M.L., Larsen, J.W. och Wender, I. (Eds.), *Coal Science*, vol. 3 Academic Press, Orlando, 1984, 1
- [149] Rofer-DePoorter, C.K., *Chem. Rev.*, 1981, 81, 447
- [150] Nijs, N.H., Jacobs, A. och Uytterhoeven, J.B., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1979, 180

- [151] Kuo, J.C.W., "Slurry Fischer-Tropsch/Mobil two stage process of converting syngas to high octane gasoline. Final report", DE-AC22-80PC30022, jun. 1983
- [152] Jager, B., Dry, M.E., Shingles, T. och Steynberg, A., *Catal. Lett.*, 1990, 7, 293
- [153] Geertsema, A., *Proceedings of the 10th Annual International Meeting, Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh PA*, se 1993
- [154] Jager, B., Kelfkens, R.C. och Steynberg, A., "A slurry bed reactor for low temperature Fischer-Tropsch", i *Proceedings of the 3rd Natural Gas Conversion Symposium, Sydney*, 4-9 jul. 1993, 419-425
- [155] Eisenlohr K.H. och Gaensslen, H., *Fuel Process. Tech.*, 1981, 4, 43
- [156] Sasol, Investor information, Annual report 2000, www.sasol.com, 2001-07-26
- [157] Tijm. J.A., Wechem, H.M.H. och Senden, M.M.G., "The Shell middle distillate project. New opportunities for marketing natural gas", *Proceedings of the Alternate Energy '93, Colorado Springs*, 27-30 apr. 1993
- [158] Sie, S.T., Senden, M.M.G. och Wechem, H.M.H, *Catal. Today*, 1991, 8, 317
- [159] Pichler, H. och Ziesecke, K.H., *Brennst.-Chem.*, 1949, 30, 13
- [160] Pereira, C.J., *Science*, 1999, 285, 670-671
- [161] Askaner, M., *Kemisk Tidskrift*, 1999, No 9, 16-18
- [162] Bodke, A.S., Olschki, D.A., Schmidt, L.D. och Ranzi, E., 1999, 285, 712-715
- [163] Lunsford, J.H., "The catalytic conversion of methane to higher hydrocarbons", i Holmen, A., Jens K.-J., och Kolboe, S., *Proceedings of the Natural Gas Conversion Symposium, Oslo*, augusti 12-17, 1990, 3-13
- [164] Maitra, A.M., *Appl. Catal. A*, 1993, 104, 11-59
- [165] Choudhury, V.R., Rane, V.H. och Pandit, Y.M., *J. Chem. Tech. Biotech.*, 1997, 68, 177-186
- [166] Gong, M.-C., Zhou, J.-L., Xu, Z.-H., Chen, Y.-Q. och Chen, Y., *Catal. Today*, 1995, 24, 259-261
- [167] Ying-Li, Bi, Li-Tao, Li och Kai-Ji, Zh., *Catal. Today*, 1995, 24, 245-248
- [168] Vermeiren, W.J.M., Lenotte, I.D.M.L, Martens, J.A. och Jacobs, A., "Perovskite-type complex oxides as catalysts for the oxidative coupling of methane", i Holmen, A., Jens K.-J., och Kolboe, S., *Proceedings of the Natural Gas Conversion Symposium, Oslo*, augusti 12-17, 1990, 33-40
- [169] Anshits, A.G., Voskresenskaya, E.N. och Shigapov, A.N., "Prediction of the oxide systems catalytic properties in methane oxidative coupling", i Holmen, A., Jens K.-J., och Kolboe, S., *Proceedings of the Natural Gas Conversion Symposium, Oslo*, augusti 12-17, 1990, 49-55
- [170] Pyatnitski, Yu.I., Ilchenko, N.I. och Pavlenko, M.V., *Catal. Today*, 1998, 42, 233-240
- [171] Vereshchagin, S.N., Gupalov, V.K., Ansimov, L.N., Terekhin, N.A., Kovrigin, L.A., Kirik, N., Kondratenko, E.V. och Anchits, A.G., *Catal. Today*, 1998, 42, 361-365
- [172] Bibby, D.M., Chang, C.D., Howe, R.F. och Yurchak, S., "Methane conversion", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 36, Elsevier, Amsterdam, 1988
- [173] Holmen, A., Jens, K.-J. och Kolboe, S., "Natural gas conversion", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 61, Elsevier, Amsterdam, 1991

- [174] Curry-Hyde, H.E. och Howe, R.F., "Natural gas conversion II", Stud. Surf. Sci. Catal., vol. 81, Elsevier, Amsterdam, 1994
- [175] de Pontes, M., Espinoza, R.L., Nicolaidis, C., Scholtz, J.H. och Scurrrell, M.S., "Natural gas conversion IV", Stud. Surf. Sci. Catal., vol. 107, Elsevier, Amsterdam, 1997
- [176] Parmaliana, A., Sanfilippo, D., Frusteri, F., Vaccari, A., Arena, F., "Natural gas conversion V", Stud. Surf. Sci. Catal., vol. 119, Elsevier, Amsterdam, 1998
- [177] Iglesia, E., Spivey, J.J. och Fleisch, T.H., "Natural gas conversion VI", Stud. Surf. Sci. Catal., vol. 136, Elsevier, Amsterdam, 2001
- [178] Statistiska centralbyrån, statistikdatabaser, handel med varor och tjänster, varuimport från samtliga länder efter varugrupp KN 8-siffernivå och handelsparter, år 2000, www.scb.se



SE-205 09 MALMÖ • TEL 040-24 43 10 • FAX 040-24 43 14
Hemsida www.sgc.se • epost info@sgc.se
