



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **314988**

(13) B1

(51) Int Cl⁷

C 01 B 3/34, B 01 J 8/06

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19942277	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	1992.12.16, PCT/US92/10942
(22) Inng. dag	1994.06.16	(85) Videreføringsdag	1994.06.16
(24) Løpedag	1992.12.16	(30) Prioritet	1991.12.19, US, 810251
(41) Alm. tilgj.	1994.06.16		1992.05.26, US, 889035
(45) Meddelt dato	2003.06.23		

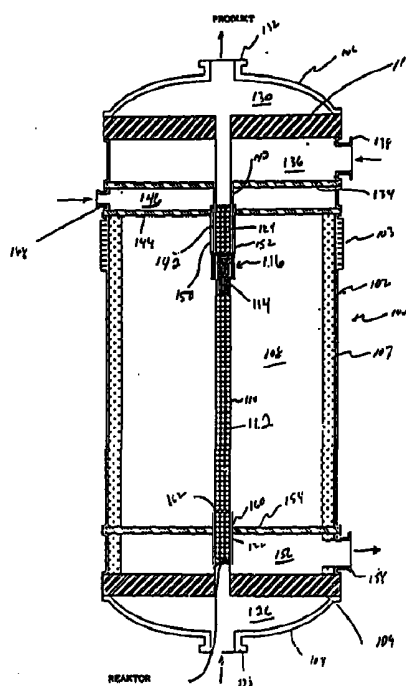
(71) Patenthaver	The Standard Oil Co, 200 Public Square, Cleveland, OH 44114-2375, US
(72) Oppfinner	Robert Charles Ruhl, Cleveland Heights, OH 44106, US Stephen Hardman, Letchworth, Hertfordshire SG6 2DN, England, GB Michael R Kenyon, West Ewell, Surrey KT100 HS, England, GB Roderick Arthur McFarlane, Cheam, Surrey SM2 7DZ, England, GB
(74) Fullmektig	Zacco Norway AS, 0106 Oslo

(54) Benevnelse **Apparat og fremgangsmåte for å utføre en endotermisk reaksjon**

(56) Anførte publikasjoner US 1934836, US 4224298

(57) Sammendrag

Det er beskrevet en endoterm reaksjonsovn (102) innbefattende en eller flere langstrakte rør (110) som der definerer en endoterm reaksjonsstrømningsbane og en forbrenningsstrømningsbane for å tilveiebringe varme for å drive den endoterme reaksjonen. Forbrenningsstrømningsbanen er anordnet slik at brennstoff og forbrenningsluft separat oppvarmes av varmen i ovnen (102) til betydelig over sin selvantennelsestemperatur før de blandes i en forbrenningssone (116) hvor de blandes, selvantenner og brenner.



Den foreliggende oppfinnelse vedrører en endotermisk reaksjonsanordning og en fremgangsmåte for bruken av en slik anordning for å utføre en endotermisk reaksjon. Nærmere bestemt vedrører oppfinnelsen et apparat for å utføre en
5 endotermisk reaksjon, der en endoterm reaktantgass oppvarmes ved forbrenning av luft og en forbrennbar brennstoffgass for derved å medføre at reaktantgassen danner en endoterm produktgass. Oppfinnelsen vedrører også en fremgangsmåte for å utføre en endoterm reaksjon i en endoterm reaksjons-
10 anordning, som angitt i innledningen til det medfølgende fremgangsmåtekrav 8.

US-A-1,934,836 beskriver at i prosessen for å produsere gasser som inneholder hydrogen ved katalytisk rensing av
15 hydrokarboner ved hjelp av damp ved forhøyede temperaturer, kan katalysatorene være anbragt i utvendig oppvarmede lange kamre, hvis vegger består av et materiale med høy varmeledningsevne som kan motstå høye temperaturer. En reaksjonsbeholder tilsvarende en rørkoker kan benyttes og berørings-
20 substansene kan være anbragt enten inne i rørene, i hvilket tilfelle et varmemedium, for eksempel varme brenngasser, føres gjennom rommet som omslutter rørene, eller vice versa. Når uaktiviserte katalysatorer benyttes, og i det tilfellet at man har svært urene initialgasser eller damper, er det
25 fordelaktig å arbeide med hydrokarbonene og varmemediet i en motstrøm. Når aktiviserte katalysatorer benyttes er det best å føre gassene i samme retning som varmemediet.

US-A-4,224,298 beskriver en anordning for reformering av
30 hydrokarboner innbefattende et fluidisert brennkammer i en trykktank som er i stand til å motstå et innvendig trykk som overstiger 2,54 MPa (50 atmosfærer) og hovedsakelig vertikale reformererrør som strekker seg gjennom eller befinner seg i den sonen som opptas av det fluidiserte laget ved operasjonen
35 av brennkammeret.

Vår tidligere publiserte europeiske patentsøknad 0 450 872 A1, tilsvarende søknad USSN 07/504.375, inngitt 3. april 1990, hvis beskrivelse herved innlemmes som referanse, beskriver et endotermt reaksjonsapparat eller ovn for å utføre forskjellige typer endoterme reaksjoner såsom metandamp-reforming, pyrolyse av etan til etylen og lignende. For å drive den endoterme reaksjonen, er det plassert en varmekilde innbefattende et keramisk forbrenningsrør og et brennstoffmaterør inne i forbrenningsrøret. Brennstoff og luft som tilføres separat til henholdsvis brennstoffmaterøret og forbrenningsrøret, blandes, antennes og brenner inne i forbrenningsrøret og danner derved varme. Endoterme reaktanter mates til det indre av ovnen på utsiden av forbrenningsrøret hvor de reagerer på grunn av varmen som dannes inne i røret.

I en foretrukket utførelsesform vil den endoterme reaktanten og produktgassene (heretter "reaksjonsgassene") på den ene siden og forbrenningsbrennstoffet, luft og forbrenningsproduktgassene (heretter "forbrenningsgasser") på den andre siden, strømme motstrøms gjennom ovnen. Som en følge av dette kan separat tilført brennstoff og luft varmes til over sin selvantennelsestemperatur før de blandes, noe som i betydelig grad muliggjør en forenklet utforming av ovnen.

Den nye utformingen har mange fordeler. Keramiske rør kan motstå de meget høye temperaturene som er til stede ved mange endoterme reaksjoner bedre enn de fleste metaller, Keramiske rør kan også gjøres sterkere og derved tynnere ved en ytre påført kompresjonskraft enten på mekaniske måte såsom fastspenning av rørenes ender eller ved å øke trykket på rørenes ytre overflater hvor de endoterme reaksjonene skjer eller begge deler.

Uheldigvis utviser keramiske rør for store termiske spenninger ved mange anvendelser, spesielt dersom de er for tykke. Keramiske rør som både er lange og tynne, noe som

spesielt er ønskelig for store volumanvendelser hvor det er nødvendig med et stort antall rør pakket nær hverandre, er også vanskelig å fremstille. Keramer er generelt sprø og fører til mulige pålitelighetsproblemer.

5

En hensikt med foreliggende oppfinnelse er derfor å tilveiebringe et forbedret endotermt reaksjonsapparat eller ovn som anvender metallrør i stedet for keramiske rør, men som fremdeles kan anvendes ved meget endoterme reaksjonstemperaturer, spesielt ved store volumanvendelser hvor det er nødvendig med et stort antall rør pakket nær hverandre.

10

Disse og andre hensikter oppnås ved foreliggende oppfinnelse hvor en endotermisk reaksjonsovn er utformet slik at den endoterme reaksjonen utføres inne i et eller flere metalliske reaksjonsrør tilveiebragt med tilhørende varmedannelsesorgan for å danne varme ved selvantennelse av brennstoff og luft. Strømningsbanene til reaksjonsgassene på den ene siden og forbrenningsgassene på den andre siden er anordnet slik at luft og brennstoff separat oppvarmes til over sine selvantennelsestemperaturer før de blandes og også slik at alle produktgassene er betydelig avkjølt før de kommer ut av ovnen.

15

20

Med denne konstruksjonen holdes den indre og ytre veggtemperaturen til reaksjonsrørene ved akseptable lave nivåer selv om flammtemperaturen til forbrenningsgassene når et meget høyt nivå. Dette gjør det mulig å bruke metalliske rør i stedet for keramiske rør. Selvantennelsen av forbrenningsgassene utelater også behovet for separate antennesesanordninger og/eller flammeholdere for å starte og/eller stabilisere forbrenningen. Disse trekkene er spesielt verdifulle ved storskala, fler-rørsreformingsovner siden de tillater nær pakking av forbrenningsrørene og eliminerer kostbare driftsavbrudd og reparasjoner som er nødvendig for å vedlikeholde uvirksomme tennanordninger.

30

35

Ifølge oppfinnelsen er det således tilveiebragt en anordning av den ovenfor beskrevne typen og som inngitt i innledningen til det medfølgende krav 1. Anordningen eller apparatet for å utføre en endotermisk reaksjon er således kjennetegnet ved:

- 5 a) en beholder,
- b) et flertall metalliske reaksjonsrør i beholderen som oppdeler beholderens indre inn i et flertall adskilte reaksjonsstrømningsbaner som sammen definerer en reaksjonsstrømningsbane for å utføre den endotermiske reaksjonen og et flertall adskilte forbrenningsstrømningsbaner utenfor reaksjonsrørene som sammen definerer en forbrenningsstrømningsbane, der reaksjonsstrømningsbanen og forbrenningsstrømningsbanen er i termisk forbindelse med hverandre slik at varmen i forbrenningsstrømningsbanen kan overføres til reaksjonsstrømningsbanen,
- 15 c) adskilte varmegenereringsanordninger assosiert med hver av de metalliske reaksjonsrørene for å generere varme ved forbrenning av brennstoffgass og luft,
- d) første tilførselsanordninger for å medføre at reaktantgassen strømmer inn i reaksjonsstrømningsbanen og første uttrekningsanordninger for å trekke ut endotermisk produktgass fra reaksjonsstrømningsbanen, og
- 20 e) andre tilførselsanordninger tilpasset for separat å tilføre luft og brennstoffgass til hver av de varmegenererende anordningene, der de varmegenererende anordningene er anbragt i beholderens indre, hvorved luft og brennstoffgass kan oppvarmes til over deres selvantennelsestemperatur forut for at de når varmegenereringsanordningene, og andre uttrekningsanordninger
- 25 for å trekke ut brenngass fra forbrenningsstrømningsbanen.
- 30

Foretrukne trekk ved anordningen ifølge oppfinnelsen fremgår av de medfølgende krav 2 - 7.

- 35 Ifølge oppfinnelsen er det også tilveiebragt en fremgangsmåte av den ovenfor beskrevne typen og som inngitt i innledningen til det medfølgende krav 8. Fremgangsmåten for å utføre en

endoterm reaksjon i en endoterm reaksjonsanordning, hvis reaksjonsanordning er anordningen ifølge oppfinnelsen, kjennetegnes ved at fremgangsmåten innbefatter:

- I) via første tilførselsanordninger å bevirke at reaktanten
5 strømmer langs reaktantstrømningsbanene,
- II) via andre tilførselsanordninger separat å tilføre
luften og brennstoffgassen til hver av varmegenererings-
enhetene, der brennstoffgassen og luften varmes til over
deres selvantennelsestemperatur forut for at de når
10 varmegenereringsenhetene slik at luften og brennstoff-
gassen selvantenner og forbrenner for å produsere varme i
forbrenningsstrømningsbanen, der varmen overføres til
reaksjonsstrømningsbanen for derved å bevirke at den
endoterme reaksjonen skjer,
- 15 III) via første uttrekningsanordninger å trekke ut
endotermisk produktgass fra reaksjonsstrømningsbanen, og
- IV) via andre uttrekningsanordninger å trekke ut for-
brenningsgass fra forbrenningsstrømningsbanen.

20 Foretrukne trekk ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen
fremgår av de medfølgende krav 9 - 13.

Figur 1 er et tverrsnitt av reformingsapparatet i henhold til
foreliggende oppfinnelse.

25

Figur 2 er en grafisk representasjon av temperaturprofilene
til reaksjons- og forbrenningsgassene og også
reaksjonsrørveggen til apparatet i figur 1 når har
likevektsbetingelser.

30

Foreliggende oppfinnelse vil bli beskrevet mer detaljert med
henvisning til den etterfølgende foretrukne utførelsesformen.

Som vist i figur 1 innbefatter reaksjonsapparatet 100 i
35 henhold til oppfinnelsen en langstrakt beholder 102 med
ekspansjonskobling 103 og som definerer en første ende eller
"hode" 104 og en andre ende eller hode 106, isolasjon 107 og

et indre 108. For kald starter anvendes en ytre brenner (ikke vist) for å forvarme den innkommende luften til en temperatur i størrelsesorden 550°C for å forvarme reaktoren til over selvantennelsestemperaturene. Denne brenneren skrus av etter
5 antennelse av brennstoffet.

I det indre 108 er det anbragt et endotermt reaksjonsrør 110 som er festet til endeplater eller "rørplater" 109 og 111 med passende tetninger som f.eks. sveising (ikke vist). Som vist
10 i figur 1 er rørplatene 109 og 111 stivt festet til beholderens 102 sidevegger slik at rørplatene ikke er aksielt bevegelige i beholderen i forhold til den delen av beholderen som de er festet til og dette er kjent som "festet rørplatekonstruksjon". Videre i den spesielle utførelsesformen er det
15 ingen støttekonstruksjoner såsom stenger eller plater på skallsiden av beholderens indre for å understøtte reaksjonsrøret 110 ved en mellomliggende posisjon (dvs. ved en posisjon mellom dets to ender) slik det brukes ved konvensjonelle utforminger for å forhindre sideveis bevegelse av
20 rørene og derved utbøying under forskjellige kompressive belastninger.

Innsiden av reaksjonsrøret 110 definerer en endoterm reaksjonsstrømningsbane for å utføre den endoterme reaksjonen, mens volumet på utsiden av reaksjonsrøret 110
25 definerer en forbrenningsstrømningsbane for å utføre forbrenningen. Reaksjonsrøret 110 er fylt med en endoterm reaksjonskatalysator 112 med passende form og størrelse. I den viste utførelsesformen består katalysatoren 112 av kuler
30 med en diameter på ca. 5 mm. For å fremme varmeoverføringen og derved redusere den termiske nedbrytningen av reaksjonsrøret 110, har den endoterme katalysatoren 114 som støter opp mot forbrenningssonen 116 mindre størrelse, f.eks. en diameter på 3 mm. Inert materiale 122 og 124 er tilveiebragt
35 på hver side av den endoterme katalysatoren 112/114 for å forbedre varmeoverføringen.

Hodet 104 og rørplaten 109 definerer sammen en innløpsmanifold 126 for å motta endoterm reaktantføde fra innløpet 128. Hodet 106 og rørplaten 111 definerer sammen en utløpsmanifold 130 for utløp av endotermt produkt gjennom utløpet 132.

Luftmanifolden 134 sammen med rørplaten 111 definerer luftmanifolden 136 for å motta luft fra innløpet 138. Luftrør 140 som er konsentrisk med reaksjonsrøret 110 kommuniserer med luftmanifolden 136 for å føre luft inn i forbrenningssonen 116 via ringrommet 142. Brennstoffmanifolden 144 sammen med luftmanifolden 134 definerer brennstoffmanifolden 146 for å motta gassformig brennstoff fra brennstoffinnløpet 148. Brennstoffrøret 150 som også er konsentrisk med reaksjonsrøret 110 og luftrøret 140 kommuniserer med brennstoffmanifolden 146 for tilførsel av brennstoff til forbrenningssonen 116 via brennstoffringrommet 152. Forbrenningsgassmanifolden 154 sammen med rørplaten 109 definerer forbrenningsgassmanifolden 156 for utløp av forbrenningsgass som dannes ved forbrenningen av luft og brennstoff i beholderens indre 108 gjennom forbrenningsgassringrommet 162, som er dannet av reaksjonsrøret 110 og utløpsrøret 160 konsentrisk med dette, og forbrenningsgassutløpet 158. Som vist i figur 1, er luftrøret 140 og brennstoffrøret 150 også utformet slik at forbrenningssonen 116 er anordnet i det indre av beholderen 102 og som ytterligere beskrevet under tilstrekkelig avstand fra reaksjons- og forbrenningsgassutløpene slik at både de endoterme produktgassene og forbrenningsproduktgassene i betydelig grad vil være avkjølt før de kommer ut av beholderen.

Med en gang det er oppnådd likevekt, blir den endoterme reaktanten såsom en blanding av metan og vanndamp, ført inn i innløpet 28 og det endoterme produktet fjernes fra utløpet 132, brennstoff og luft føres inn i henholdsvis brennstoffinnløpet 148 og luftinnløpet 138 og forbrenningsgassene fjernes via forbrenningsutløpet 158. Dette setter opp en

motstrøm mellom reaksjonsgassene som strømmer gjennom
forbrenningsrøret 110 og forbrenningsgassene som strømmer
gjennom det indre 108 av beholderen 102. Strømningsmengdene
av de forskjellige reaktantene og produktene og størrelsen og
5 former til de forskjellige rørene er også valgt slik at når
luft og brennstoff blandes i forbrenningssonen 116, vil de
være ved eller over sin selvantennelsestemperatur. På denne
måten vil de blandes, antennes og forbrennes uten behov for
en separat tenner såsom en glødeplugg, tennplugg eller
10 lignende. Motstrømmen av endoterm reaktantgasser og forbren-
ningsgasser vil også forbedre varmeoverføringen mellom
reaktantgassene og forbrenningsgassene på motsatte sider av
reaksjonsrørveggene. De vil i sin tur normalisere hot spots
og føre til en lengre levetid for rørene.

15 Denne fordelaktige virkningen er vist i figur 2 som er en
grafisk representasjon av temperaturen til forskjellige
prosessgasser og også til rørveggoverflatene til reaksjons-
røret 110 til apparatet i figur 1. I figur 2 er abscissen et
20 mål på avstanden fra forbrenningssonen 116 hvor null er
starten på forbrenningssonen 116. Ordinaten er et mål på
temperaturen til forskjellige gasser og rørveggen som måles.
I denne figuren indikerer 164 den endoterme reaktanttempe-
raturprofilen, 166 indikerer den endoterme produkttemperatur-
25 profilen, 172 flammentemperaturprofilen, 174 forbrennings-
gasstemperaturprofilen, 178 reaksjonsrør-ytterveggtemperatur-
profilen og 180 reaksjonsrør-innerveggtemperaturprofilen. 182
indikerer grenselinjen mellom inert 122 og endoterm katalysa-
tor, mens 184 indikerer selvantennelsestemperaturen til
30 brennstoff/luft-blandingen.

Som et fremgår av figuren, selv om flammentemperaturen til
forbrenningsgassene når et meget høyt nivå, vil temperaturen
til de indre og ytre rørveggene til reaksjonsrøret 110 forbli
35 relativt lav og derved i betydelig grad forlenge levetiden
til disse rørene og muliggjør bruk av metalliske rør i stedet
for keramiske rør ved høy-temperaturanvendelser. Samtidig

blir de forskjellige gassene som kommer ut av anordningen både endoterme produktgasser og forbrenningsgasser avkjølt til rimelige temperaturer, mens de er inne i ovnen i henhold til oppfinnelsen, hvor forbrenningsgassene oppvarmes til over sin selvantennelsestemperatur og samtidig tilveiebringes varme til de endoterme reaktantene for å drive den ønskede endoterme reaksjonen. Også problemet med høy termisk spenning som i enkelte tilfeller kan være til stede med keramiske rør, er blitt unngått.

Reaksjonsapparatet i henhold til oppfinnelsen er ideelt anpasset for storskala-operasjon såsom kommersiell produksjon av syntesegass ved dampreforming av gassformig hydrokarboner spesielt metan. Dampreformingsoperasjoner er favorisert av høyere temperaturer såsom f.eks. 800 til 1000°C, mer foretrukket 870 til 920°C, mens de fleste nedstrøms-anvendelser av syngass, f.eks. metanolsyntese og Fischer-Tropsch-syntese, er favorisert av høyt trykk og som f.eks. minst 10 atmosfærer, fortrinnsvis 20 til 60 atmosfærer, og mer foretrukket 30 til 50 atmosfærer. Det er derfor ønskelig å operere ved disse høye trykkene i det minste på skallsiden og ved høye temperaturer når man utfører denne typen reaksjon.

Reaksjonsrøret med stor diameter for at storskala-ovner skal kunne opereres ved disse høye temperaturer og trykk, enten disse rørene er fremstilt av keramer er kostbare metalllegeringer som er nødvendige for å motstå slike høye temperaturer, krever meget tykke vegger og har dårlige indre temperaturprofiler. De er også meget kostbare. Storskala-ovner for å utføre dampreforming ved disse høye temperaturer og trykk må derfor bli fremstilt av et stort antall lange tettpakkede rør med liten diameter for å være økonomisk. Tett pakking av et stort antall rør med en liten diameter er muliggjort ved foreliggende oppfinnelse ved denne utførelsesformen fordi rørene er av metall og reaksjonen skjer inne i rørene og selvantennelsen av forbrenningsgassene eliminerer

behovet for tennere og/eller flammeholdere for å sikre stabile forbrenningsflammer. Fraværet av en rørstøttekonstruksjon inne i beholderen på skallsiden som er et foretrukket, men ikke nødvendig trekk ved oppfinnelsen, vil
5 også hjelpe.

I denne forbindelsen er det viktig å legge merke til når apparatet i henhold til oppfinnelsen opereres ved et trykk som er høyere enn atmosfæretrykket på rørsiden, så ved en
10 integrert prosess som medfører metanreforming som et første trinn etterfulgt av ytterligere nedstrøms høytrykksbehandling, vil rørene holdes spent. Grunnen til dette er at trykket på rørsiden danner en aksial kraft som har tendens til å skyve hodene 104 og 106 og derved innløps- og utløps-
15 manifoldene 126 og 130 fra hverandre og videre fordi ekspansjonskoblingen 103 forhindrer at beholderens vegger 102 danner en motvirkende trekraft. Spenningen på rørene er et viktig trekk ved denne utførelsesformen av oppfinnelsen, fordi rørene spesielt når lange, tynne rør brukes for å oppnå
20 en økonomisk drift, har forholdsvis liten kompresjonsstyrke og derfor vil enhver betydelig kompressiv belastning, aksial eller lateral, gjøre rørene ubrukbare på grunn av utbøyning og ødeleggelse. Spenning på rørene vil imidlertid gi rørene ytterligere styrke for å unngå utbøyingsproblemet og derved
25 gjøre det mulig å fremstille rørene tynnere og derved rimeligere.

Videre ved de høye temperaturene ved de fleste endoterme reaksjoner, vil det skje en kryping av rørene, dvs. høy-
30 temperaturdeformasjon, primært i aksialretningen. F.eks. er det beregnet at rør med en lengde på ca. 25 ft vil gjennomgå en forlengelse på ca. 3" i et typisk metanreformingsmiljø. Aksial krypdeformasjon av rørene gjør at rørene automatisk fordeler den aksielle belastningen jevnt blant alle rørene, noe som er til forskjell fra konvensjonelle faste rørplate-
35 skall og rørvarmevekslere hvor bøyning av rørplaten medfører at de aksielle belastningene på rørene i betydelig grad

varierer over rørplaten. Denne automatiske fordelingen av den aksielle belastningen jevnt over rørene bidrar til lengre levetid for hele apparatet, siden man unngår ødeleggelse av røret som utsettes for ujevne høye aksielle belastninger slik tilfellet er med kjente utforminger.

I en foretrukket utførelsesform av foreliggende oppfinnelse tilveiebringes derfor forbrenningsovner med minst 100, fortrinnsvis minst 500, mer foretrukket minst 1000 eller også 5000 forbrenningsrør som hver har et forhold mellom indre diameter til lengden på 50 til 1000, fortrinnsvis 150 til 500, og mer foretrukket 250 til 350.

Spesielt er foreliggende oppfinnelse godt anpasset for konstruksjon av høykapasitetsovner med stort volum med minst 100 forbrenningsrør, som hver har et forhold mellom lengde og indre diameter på minst 100. Slike ovner er anvendelige for høy temperatur (minst 850°C) og høytrykks (minst 10 atm) drift. Mer foretrukket er det at ovnene har minst 500 forbrenningsrør hver med et forhold mellom lengden til indre diameter på minst 200. Mer foretrukket for høyvolumoperasjoner er ovner som har minst 1000 rør som hver har et forhold mellom lengde og indre diameter på minst 250. Disse siste ovnene er spesielt anvendelige for høyvolumoperasjoner som utføres ved forhøyet trykk, f.eks. minst ca. 500 psi og høye temperaturer, f.eks. minst ca. 875°C.

Bestemmelse av den beste utformingen og driftsbetingelsene til ovnen i henhold til oppfinnelsen for en spesiell anvendelse avhenger av mange faktorer diskutert under. For eksempel er damp-metan-reforming (og de fleste andre endoterme reaksjoner av interesse) favorisert av høye temperaturer og av lave trykk. Imidlertid krever de fleste anvendelser av produksyngassen at syngassen er ved et høyt trykk. Bruk av kompressorer for å komprimere syngassen er både kostbart både med hensyn til kapital og energi.

Foreliggende oppfinnelse gjør det praktisk mulig å produsere syngass ved ethvert ønsket trykk opptil ca. 60 atm. Det foretrukne trykket vil være det som er lavest mulig for de følgende bruk av produktgassen som selvfølgelig betyr at
5 syngasskompressoren som er nødvendig i kjente arrangementer fullstendig kan utelates.

Trykket til luft, brennstoffet og forbrenningsproduktene i forbrenningsstrømbanen kan være omgivende på konvensjonell
10 måte. Når den endoterme reaksjonen utføres ved høyt trykk, er det imidlertid ønskelig å opprettholde trykket til forbrenningssgassene ved et høyere trykk, f.eks. 2 til 10 atmosfærer eller mer, siden dette reduserer belastningene på reaksjonsrørene og derved muliggjør at reaksjonsrørene kan
15 være tynnere.

Det foretrukne forholdet mellom indre diameter og lengde til reaksjonsrørene avhenger av den valgte utførelsesformen, de ønskede temperaturene og det tillatelige gasstrykkfallet ved
20 en spesiell anvendelse. F.eks. vil utførelsesformen i figur 1 fortrinnsvis benytte et L/D-forhold på 250 til 350.

Den foretrukne indre diameter til reaksjonsrørene er forholdsvis liten, f.eks. 5 til 50 mm, fortrinnsvis 15 til 30
25 mm, av økonomiske årsaker, selv om det kan anvendes rør med enhver indre diameter. En mindre diameter krever en tynnere vegg enn en stor diameter for samme temperatur og differensialtrykk og er derfor mindre kostbart. Dersom rørene imidlertid er for små, vil rørantallet bli meget stort og
30 kostnadene til øke igjen. Meget små diametere kan også medføre katalysatorpakkeproblemer, noe som fører til lokalt dårligere varmeoverføring. Større rør vil ha uønskede radialtemperaturgradienter.

35 Den foretrukne rørseparasjonsavstanden i tilfelle med en flerrørsutforming er forholdsvis liten. Fortrinnsvis er senterlinjeavstanden mellom nærliggende rørgrupper (dvs.

føderør 150, luftrør 140 og reaksjonsrør 110) 1,25 ganger med den ytre diameteren til føderøret 150. Små avstander fører til mindre beholderstørrelser. I foreliggende oppfinnelse kan også rør fremstilt av keramer eller andre materialer brukes i stedet for metall. Metalliske rør er imidlertid foretrukket fremfor keramiske rør på grunn av at de kan ha et større lengde til diameterforhold, duktilitet, lett forsegling (ved sveising), pålitelighet, lavere kostnad og motstand mot termiske spenninger.

Ved bestemmelse av det foretrukne rørantallet, må det foretas et valg mellom en enkelt, meget stor reaktor og flere små reaktorer, spesielt for industrielle prosesser som er ment å behandle meget store volumer prosessgass. Generelt er det små totale kostnadsfordeler ved å bruke mer enn flere tusen rør i en enkelt reaktor. Det foretrukne minimale rørantallet er det som er nødvendig for å behandle det ønskede gassgjennomløpet. Ved å bruke utførelsesformen i figur 1 med et reaksjonsrør med indre diameter på 0,8", er syntesegassproduksjonen pr. rør i et eksempel ca. 2,7 kg-mol/time.

Foretrukne metallegeringer for bruk i ovnen i henhold til foreliggende oppfinnelse må ha en høy varmestyrke (bestandig mot kryping og krypsprekking) og høy motstand både mot oksydasjon og korrosjon fra prosessgassen. Blant legeringer som er anvendelige for typiske anvendelser er forskjellige nikkel-baserte, høytemperaturlegeringer. F.eks. dersom ovnen i henhold til foreliggende oppfinnelse er tenkt brukt for dampreforming av metan, er det foretrukket med høytemperatur, nikkel-baserte legeringer inneholdende krom, wolfram og molybden, såsom Haynes® 230 (22% Cr, 14% W, 2% Mo, resten Ni) fra Haynes International, Inc., Kokomo, Indiana. Om ønskelig kan metallrørene være tilveiebragt med passende belegg for å forhindre metallstøving og andre inngrepsformer. Slike belegg er vel kjent innen området, hvor alonisering er et eksempel.

Den foretrukne topp-prosesstemperaturen avhenger av det valgte trykket, rørmaterialet, fødeblandingssammensetningen og kravene til ytre prosesser. Det er ofte ønskelig å operere ved den høyeste temperaturen som vil gi en akseptabel levetid for røret under de valgte betingelsene. I disse tilfellene kan metallrørene fortrinnsvis opereres i området fra ca. 850°C til 1000°C. I andre tilfeller vil det oppnås en overlegen prosessvarmebalanse og totale kostnadsbesparelser ved noe lavere temperaturer enn ovenfor, hvor den foretrukne topptemperaturen for metallrør er fra ca. 875 til 925°C.

I en spesielt foretrukken utførelsesform av oppfinnelsen er ovnen i henhold til foreliggende oppfinnelse utformet og operert slik at under drift ved likevekt er differansen mellom temperaturen til hvilken brennstoff og luft er oppvarmet før blanding i forbrenningssonen og den maksimale endoterme reaksjonstemperaturen som er angitt med temperaturdifferansen Δ i figur 2, mindre enn 200°C. Fortrinnsvis er denne differansen 50 til 100°C. Siden mesteparten av de vanlige gassformige brennstoffene selvantenner med luft ved temperaturer på ca. 400 til 450°C, og siden de fleste endoterme reaksjoner av interesse her skjer ved tilnærmet 850°C til 950°C, betyr dette at ved normal operasjon i henhold til denne foretrukne utførelsesformen vil driften og gassbrennstoffet i betydelig grad være oppvarmet (400 til 500°C) over sin selvantennelsestemperatur før de blandes i forbrenningssonen 116. Denne sterke oppvarmingen resulterer i en utstrakt avkjøling av de endoterme produktgassene.

På samme måte er det ønskelig å konstruere og operere ovnen slik at forbrenningsproduktgassene i betydelig grad er avkjølt før de kommer ut av ovnen. Ved tilfredsstillende konstruksjon og drift av ovnen, er det mulig å sikre at både forbrennings- og endoterme produktgasser kommer ut av ovnen ved moderate temperaturer, f.eks. under 500°C. Dette gir en høy termisk effektivitet og moderate temperaturer for tilkoblingsrør og utstyr.

Foreliggende oppfinnelse kan brukes for å utføre en lang rekke forskjellige endoterme reaksjoner, såsom dampreforming av lette hydrokarboner, spesielt metan, etan og naturgass, pyrolyse av alkaner såsom etan og propan til deres korresponderende alkener, etylen og propylen, osv. Slike prosesser er vel kjent.

Noen av disse prosessene kan utføres uten katalysator, mens andre krever eller vanligvis anvender en passende katalysator. Når det brukes katalysator, bør den opprettholde tilstrekkelig aktivitet over en lang tidsperiode med den høye sjikttemperaturen som forekommer. Den bør være sterk nok til å understøtte sjiktmassen over den. Den bør ha en partikkelstørrelse som er liten nok til å fylle rommene mellom rørene tilfredsstillende, men stor nok til å minimalisere trykkfallet gjennom sjiktet til en akseptabel verdi. Den bør ikke sintre seg i vesentlig grad til seg selv eller til rørene ved lang eksponering ved høy temperatur. En passende form av nikkel på alumina er en mulig kandidat, men andre katalysatorer er også rapportert å være tilfredsstillende.

For hydrogenproduksjon kan enten en høytemperatur-skiftkatalysator og/eller en lavtemperatur-skiftkatalysator eventuelt plasseres i reaktoren i sonen hvor prosessgassen blir avkjølt og dette vil medføre at mesteparten av CO reagerer med overskudd av H_2O og danner mer H_2 med CO_2 som et biprodukt (den såkalte varmgass-skiftreaksjonen).

Etterfølgende hypotetiske eksempel er gitt for å illustrere foreliggende oppfinnelse nærmere.

Eksempel

En føde med sammensetningen vist under tilføres apparatet i figur 1 ved $350^{\circ}C$ og ved det angitte trykk og strømningsmengde. Produktgass-sammensetningen ble beregnet basert på kjemisk likevektstermodynamikk ved tilnærmet $893^{\circ}C$ og 522 psia. Produktutløpstemperaturen er $490^{\circ}C$. Luftfødemengden er

2139 kmol/time ved 120°C og 131 psia. Brenngassen inneholder 82% H₂ og resten flere andre gasser. Brennstoffets og luftens forvarmingstemperaturer er nær 850°C, og utløpstemperaturen er ca. 495°C.

5

	<u>Mol-%</u>	<u>Fødegass</u>	<u>Produktgass</u>
	H ₂	1,19	45,28
	CO	-	14,93
	CO ₂	8,18	5,66
10	CH ₄	30,86	6,86
	N ₂	6,29	4,35
	H ₂ O	53,57	22,90
	Trykk (psia)	638	508
15	Strømningsmengde (kmol/time)	3222	4583

Reformer prosesstopptemperatur: 900°C

Forbrenningsrør antall: 1700

indre diameter: 19,8 mm

20

total lengde: 7260 mm

lengde/diameter: 367

25

Dette viser at det kan oppnås en høy metanomsetning til syngass ved ønsket høyt trykk og også ved temperaturer lave nok til å være tilpasset mange kommersielt tilgjengelige høytemperaturlegeringer. Dette betyr at ovnen i henhold til oppfinnelsen kan fremstilles med metallrør i stedet for keramiske rør og at disse metallrørene vil gi lang levetid selv om de anvendes for å tilveiebringe høy omsetning av metan til syngass ved høye trykk.

30

35

Det kan gjøres mange modifikasjoner av den foretrukne utførelsesformen av oppfinnelsen beskrevet over. For eksempel kan strømningsbanene til brennstoff og luft endres, om ønskelig. Disse strømningsbanene behøver ikke å være ringrom konsentriske med reaksjonsrørene som vist, men kan være ethvert arrangement som gjør det mulig å oppvarme brennstoff

og luft separat til over selvantennelsestemperaturene før de blandes i forbrenningssonen. Det er heller ikke nødvendig med en separat varmedannende anordning for hvert reaksjonsrør, da det er tilstrekkelig at nok varme tilføres fra en eller flere varmedannende anordninger i det indre av ovnen for å drive den endoterme reaksjonen. I tillegg kan forbrenningsgassene på den ene siden og de endoterme reaksjonsgassene på den andre siden strømme medstrøms i stedet for motstrøms, om ønskelig.

Det er også mulig med andre modifikasjoner. For eksempel kan prosessfluidumstrømmen være av mange forskjellige typer, innbefattende gasser, kokende væsker, væsker eller oppslemminger inneholdende finfordelt faststoff. Det kan også være ønskelig med en gass-til-væske-kondensasjon i den kaldeste sonen til reaktoren. I tillegg kan forvarming av kald reaktor ved oppstart alternativt oppnås på andre måter enn med en elektrisk motstandsoppvarmer. For eksempel kan varme forbrenningsgasser føres inn gjennom supplementære dyser i reaktoren og sirkuleres gjennom det ønskede området. Det kan også brukes mange forskjellige typer termisk isolasjon i trykkbeholderen. I tillegg kan den maksimale temperaturen til forbrenningsgassene på utsiden av rørene varieres ved å justere brennstoffsammensetningen og brennstoff- og luftstrømmengdene. Ved å øke luftstrømmengden progressivt over det støkiometriske forholdet vil de maksimale, lokale temperaturene senkes progressivt. Damptilsetning til brennstoffet kan også redusere maksimaltemperaturene.

Dersom syngass er ønskelig for ammoniakksyntese, kan en passende mengde (vanligvis liten) komprimert luft tilsettes naturgass og dampen, slik at produktsyngassen vil inneholde det ønskede forholdet av H_2 til N_2 (vanligvis 3:1). Denne tilførte luften vil reagere i katalysatorsjiktet under oppvarmingen, men vil være lavt nok til ikke å danne store lokale temperaturøkninger i sjiktet. Den totale reaksjonen vil forbli endoterm. Denne metoden for fremstilling av

ammoniakksyngass krever ikke tilsetning av noe oksygen bortsett fra selve luften, noe som er ønskelig ut fra kostnadsbesparelser i motsetning til enkelte konkurrerende prosesser som krever separasjon av oksygen fra luften.

5

Alle slike modifikasjoner er ment å innbefattes i foreliggende oppfinnelses beskyttelsesomfang, som kun er begrenset av de etterfølgende krav.

10

15

20

25

30

35

P a t e n t k r a v

1.

Apparat (100) for å utføre en endotermisk reaksjon der en
5 endoterm reaktantgass oppvarmes ved forbrenning av luft og en
forbrennbar brennstoffgass for derved å medføre at reaktant-
gassen danner en endoterm produktgass, k a r a k t e r i -
s e r t v e d:

a) en beholder (102),

10 b) et flertall metalliske reaksjonsrør (110) i beholderen
som oppdeler beholderens indre inn i et flertall adskilte
reaksjonsstrømningsbaner som sammen definerer en reak-
sjonsstrømningsbane for å utføre den endotermiske
reaksjonen og et flertall adskilte forbrennings-
15 strømningsbaner utenfor reaksjonsrørene som sammen
definerer en forbrenningsstrømningsbane, der reaksjons-
strømningsbanen og forbrenningsstrømningsbanen er i
termisk forbindelse med hverandre slik at varmen i
forbrenningsstrømningsbanen kan overføres til reaksjons-
20 strømningsbanen,

c) adskilte varmegenereringsanordninger (116) assosiert med
hver av de metalliske reaksjonsrørene (110) for å
generere varme ved forbrenning av brennstoffgass og
luft,25 d) første tilførselsanordninger (126) for å medføre at
reaktantgassen strømmer inn i reaksjonsstrømningsbanen
og første uttrekningsanordninger (130) for å trekke ut
endotermisk produktgass fra reaksjonsstrømningsbanen, oge) andre tilførselsesanordninger (136) tilpasset for separat
30 å tilføre luft (140) og brennstoffgass (150) til hver av
de varmegenererende anordninger, der de varmegenererende
anordninger er anbragt i beholderens indre hvorved luft
og brennstoffgass kan oppvarmes til over deres selv-
antennelsestemperatur forut for at de når varme-
35 genereringsanordningene, og andre uttrekningsanord-
ninger (156) for å trekke ut brenngass fra forbrennings-
strømningsbanen.

2.

Anordning ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at de andre tilførselsanordningene definerer en brennstoffgasstilførselskanal (150) og en lufttilførselskanal (140) for
5 hvert rør, der tilhørende lufttilførselskanal og brennstoffgasstilførselskanal for hvert rør er konsentrisk.

3.

Anordning ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at de varmegenererende enheter er anbragt med tilstrekkelig
10 mellomrom fra de første og andre uttrekningsanordningene slik at både den endotermiske produktgassen og forbrenningsgassen kan avkjøles før de forlater beholderen.

15 4.

Anordning ifølge et hvilket som helst av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at de endotermiske reaksjonsrørene inneholder endotermisk reaksjonskatalysator.

20 5.

Anordning ifølge et hvilket som helst av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at anordningen har form av en skall- og rørvarmeveksler med en fast rørplatekonstruksjon.

25

6.

Anordning ifølge et hvilket som helst av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at reaksjonsrørene ikke er understøttet mellom sine respektive ender.

30

7.

Anordning ifølge et hvilket som helst av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at reaksjonsrørene i det alt vesentlige er rette og hovedsakelig parallelle.

35

8.

Fremgangsmåte for å utføre en endoterm reaksjon i en endoterm reaksjonsanordning der en endoterm reaktant oppvarmes ved forbrenning av luft og en forbrennbar brennstoffgass for derved å omdanne reaktanten til et endotermt produkt, der anordningen innbefatter:

- a) en beholder (102),
- b) et flertall metalliske reaksjonsrør (110) i beholderen som oppdeler beholderens indre inn i et flertall adskilte reaksjonsstrømningsbaner som sammen definerer en reaksjonsstrømningsbane for å utføre den endotermiske reaksjonen og et flertall adskilte forbrenningsstrømningsbaner utenfor reaksjonsrørene som sammen definerer en forbrenningsstrømningsbane, der reaksjonsstrømningsbanen og forbrenningsstrømningsbanen er i termisk forbindelse med hverandre slik at varmen i forbrenningsstrømningsbanen kan overføres til reaksjonsstrømningsbanen,
- c) adskilte varmegenereringsanordninger (116) assosiert med hver av de metalliske reaksjonsrørene (110) for å generere varme ved forbrenning av brennstoffgass og luft,
- d) første tilførselsanordninger (126) for å medføre at reaktantgassen strømmer inn i reaksjonsstrømningsbanen og første uttrekningsanordninger (130) for å trekke ut endotermisk produktgass fra reaksjonsstrømningsbanen, og
- e) andre tilførselsanordninger (136) tilpasset for separat å tilføre luft (140) og brennstoffgass (150) til hver av de varmegenererende anordninger, der de varmegenererende anordninger er anbragt i beholderens indre hvorved luft og brennstoffgass kan oppvarmes til over deres selvantennelsestemperatur forut for at de når varmegenereringsrøringsanordningene, og andre uttrekningsanordninger (156) for å trekke ut brenngass fra forbrenningsstrømningsbanen, k a r a k t e r i s e r t v e d at fremgangsmåten innbefatter:
 - 1) via første tilførselsanordninger bevirke at reaktanten strømmer langs reaktantstrømningsbanene,

II) via andre tilførselsanordninger separat å tilføre luften og brennstoffgassen til hver av varmegenereringsenhetene, der brennstoffgassen og luften varmes til over deres selvantennelsestemperatur forut for at de når

5 varmegenereringsenhetene slik at luften og brennstoffgassen selvantenner og forbrenner for å produsere varme i forbrenningsstrømningsbanen, der varmen overføres til reaksjonsstrømningsbanen for derved å bevirke at den endoterme reaksjonen skjer,

10 III) via første uttrekningsanordninger trekke ut endotermisk produktgass fra reaksjonsstrømningsbanen, og IV) via andre uttrekningsanordninger trekke ut forbrenningsgass fra forbrenningsstrømningsbanen.

15 9.

Frengangsmåte ifølge krav 8, k a r a k t e r i s e r t v e d at reaksjonsrørene inneholder en endotermisk reaksjonskatalysator.

20 10.

Frengangsmåte ifølge kravene 8 eller 9, k a r a k t e r i s e r t v e d at den endoterme reaktant er en blanding av et gassaktig hydrokarbon og damp hvorved det endoterme produkt er en syntesegass.

25 11.

Frengangsmåte ifølge krav 10, k a r a k t e r i s e r t v e d at det gassaktige hydrokarbon er metan.

30 12.

Frengangsmåte ifølge krav 10 eller 11, k a r a k t e r i s e r t v e d at den endoterme reaktant oppvarmes til en temperatur i området 800 til 1000°C.

35

13.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 10 - 12,
k a r a k t e r i s e r t v e d at trykket i reaksjons-
strømningsbanen er minst 0.508 MPa (10 atm).

5

10

15

20

25

30

35

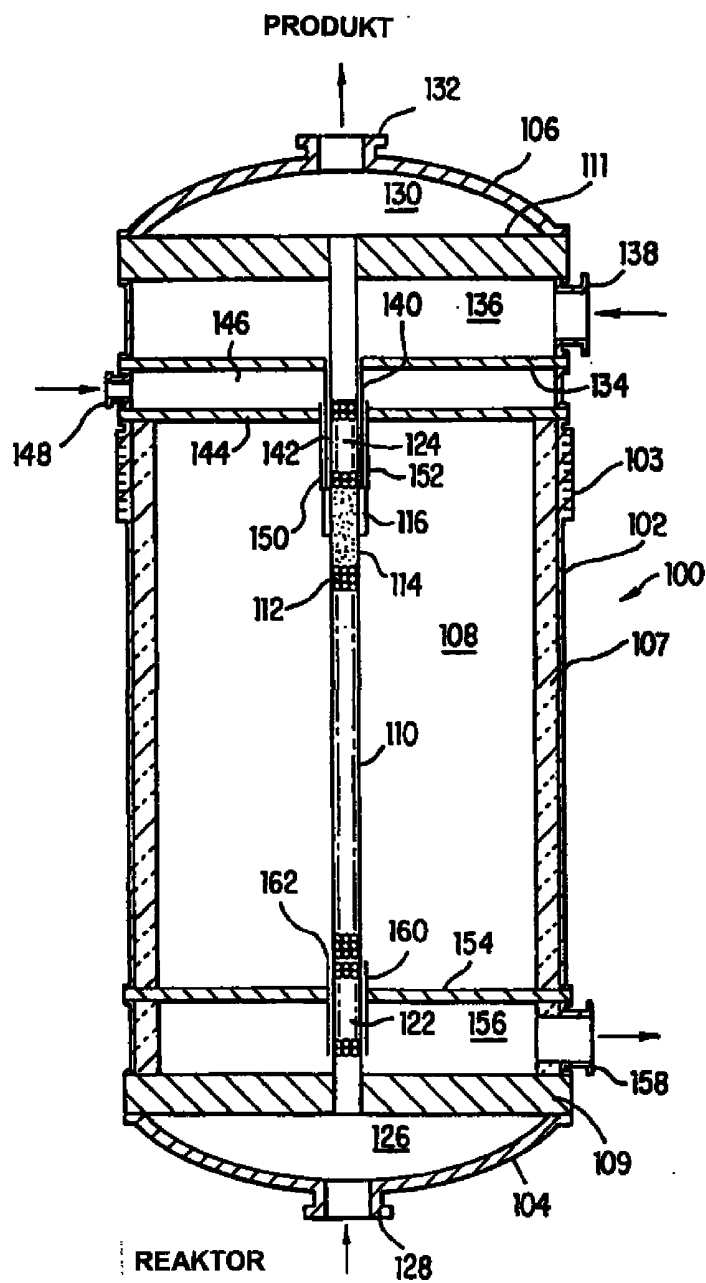
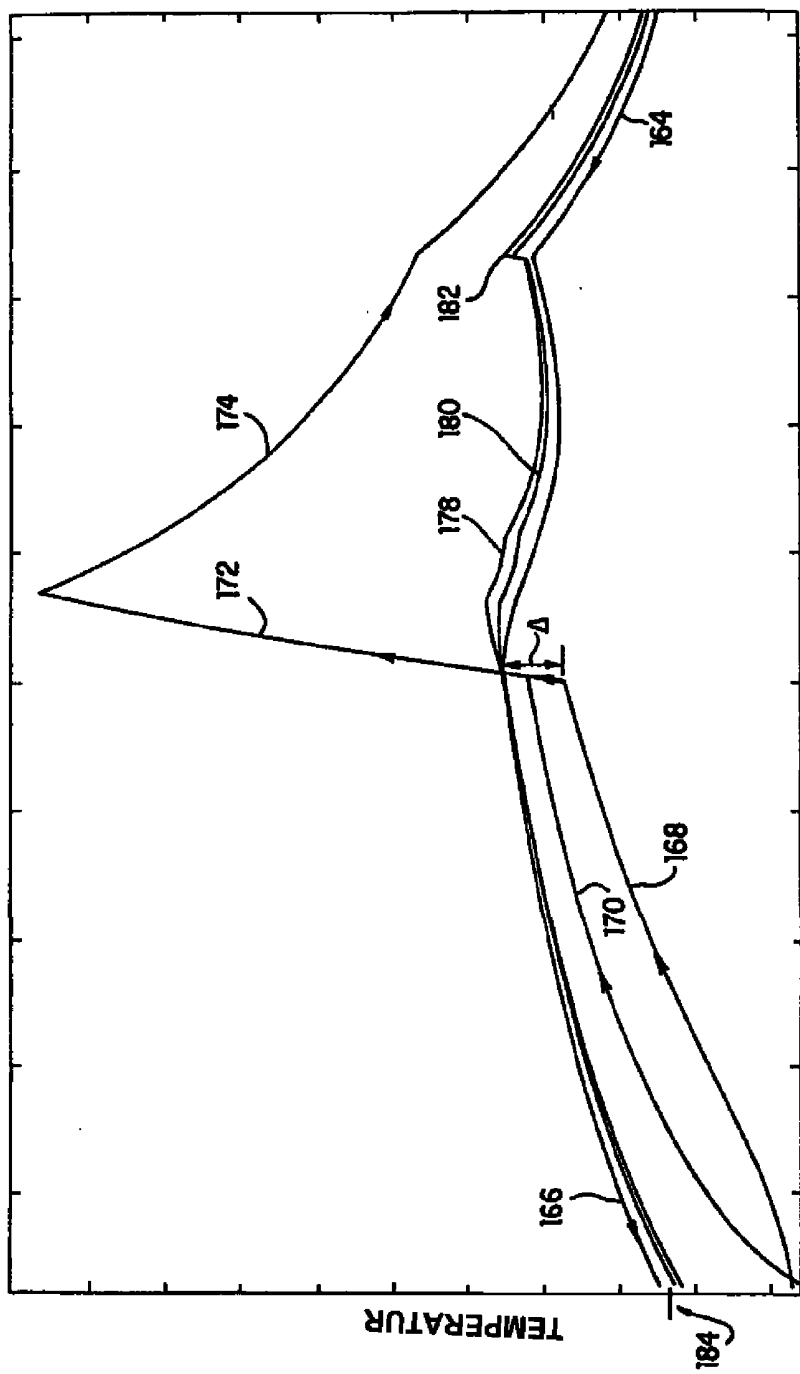


FIG. 1



AVSTAND
FIG. 2