(19) DANMARK

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **148882 B**

(21) Patentansøgning nr.: **0207/79**

(51) Int.Cl.[4]: **C 01 B 3/32**

(22) Indleveringsdag: **18 jan 1979**

(41) Alm. tilgængelig: **19 jul 1980**

(44) Fremlagt: **04 nov 1985**

(86) International ansøgning nr.: –

(30) Prioritet: –

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

(72) Opfinder: **Haldor Frederik Axel *Topsøe; DK.**

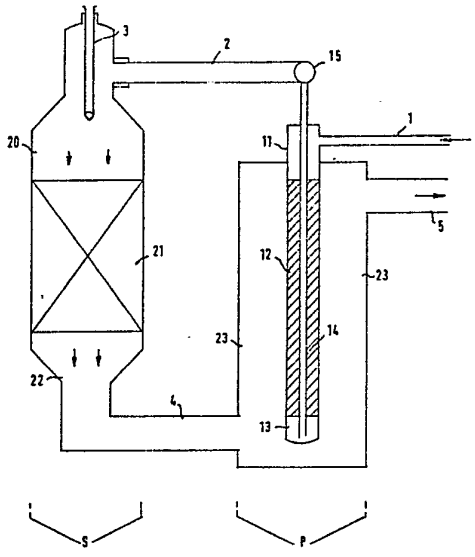
(74) Fuldmægtig: **Kontor for Industriel Eneret**

(54) Fremgangsmåde og anlæg til fremstilling af syntesegas

(57) Sammendrag:

207-79

Ved fremstilling af syntesegas især ammoniak-syntesegas, hvor der sker primær og sekundær reforming af en fødegas indeholdende en eller flere kulbrinter, ved hjælp af især vanddamp, og hvor den til den sekundære reforming nødvendige varme dannes ved indføring af oxygenholdig gas i reaktionsgasblandingen inden den sekundære reforming, kan der opnås høj termodynamisk nyttevirkning og lave anlægsomkostninger, når den ved den sekundære reforming udviklede varmemængde benyttes til at levere den varmemængde, der er nødvendig til at drive den primære reforming. Et anlæg til fremstilling af syntesegassen omfatter en ledning (1) for fødegas, en primær reformingreaktor (P), en ledning (2) til at føre gas fra reaktoren (P) til en sekundær reformingreaktor (S), en tilledning (3) for oxygenholdig gas, en ledning (4) til at lede produktgas fra (S) til (P) for varmeveksling med fødegassen, samt en afgangsledning (5) for produktgas.



DK 148882 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde af den i indledningen til patentkrav 1 angivne art til fremstilling af syntesegas, navnlig ammoniak-syntesegas. Som udgangsmateriale bruges fortrinsvis naturgas, hvis hovedbestanddel som bekendt er metan, eller lavere eller højere kulbrinter såsom LPG (flydendegjort jordoliegas), raffinaderigas eller nafta.

Vanddamp-reforming er den almindeligste fremgangsmåde til omdannelse af naturgas og lette kulbrintefraktioner og de destillater af råolie, der har et kogepunkt på under 250°C og som normalt betegnes nafta, til syntesegas. Under vanddamp-reformingen omsættes kulbrinterne med vanddamp ifølge nedenstående reaktionsligninger, hvor ΔH er entalpien ved 1 bar og 0°C:

(1) $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$ $\Delta H = 205,15$ kJ/mol

(2) $C_nH_m + nH_2O \rightleftharpoons nCO + (m/2 + n)H_2$ $\Delta H > 0$

Derudover optræder en række bireaktioner i afhængighed af temperatur, tryk og den benyttede katalysator:

(3) $CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$ $\Delta H = 246,39$ kJ/mol

(4) $CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2$ $\Delta H = 163,91$ kJ/mol

(5) $C_nH_m + nCO_2 \rightleftharpoons 2nCO + m/2\ H_2$ $\Delta H > 0$

(6) $C_nH_m + 2nH_2O \longrightarrow nCO_2 + (m/2 + 2n)H_2$ $\Delta H > 0$

(7) $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ $\Delta H = -41,24$ kJ/mol

Desuden kan der finde en række reaktioner sted som resulterer i afsætning af kul på katalysatoren. Det dannede kul vil resultere i nedsættelse af katalysatoraktiviteten. Nedenfor er anført de vigtigste af disse skadelige reaktioner:

(8) $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ $\Delta H = -172,24$ kJ/mol

(9) $CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$ $\Delta H = 74,15$ kJ/mol

Tendensen til kuldannelse afhænger af gassammensætning, temperatur, tryk og katalysatoren.

Selve vanddamp-reformingen foregår typisk i rørene i en reformer, der er en kasseformet ovn med rørene anbragt lodret i ovnrummet. Rørene er fyldt med katalysator. Som katalysator anvendes et aktivt metal på en bærer. Alle metaller fra det periodiske systems gruppe 8 kan anses som aktive i forbindelse med vanddamp-reforming. Som kompromis mellem aktivitet og kostbarhed benyttes normalt nikkel som det aktive metal. Den anvendte bærer består normalt hovedsagelig af et ildfast oxid eller en blanding af ildfaste oxider såsom aluminiumoxid Al_2O_3, eventuelt tilsat større eller mindre mængder kalciumoxid CaO, magnesiumoxid MgO, titanoxid TiO_2 eller zirkoniumoxid ZrO_2. Indholdet af nikkel i katalysatoren er som regel i området 5-50 vægt%, regnet som oxidet. Eventuelt tilsættes andre metaller i mindre mængder som promotorer.

Da selve vanddamp-reformingen ifølge reaktionsligningerne (1) og (2) er endoterm er det nødvendigt at tilføre varme. Fødegassen forvarmes ofte, men varmetilførslen herudover foregår som regel ved, at brændere i bunden og/eller i toppen og/eller på siden af ovnkammeret opvarmer dette til høje temperaturer. Den totale mængde varme, der skal tilføres procesgassen fra ovenrummet, er relativt mindre ved vanddamp-reforming af nafta end ved vanddamp-reforming af naturgas. Det skyldes bl.a. at det ved vanddamp-reforming af nafta ifølge reaktion (2) udviklede karbonmonoxid og hydrogen til en vis grad vil reagere med hinanden og ifølge den omvendte reaktion (1) danne metan under varmeudvikling.

Den procesgas der forlader vanddamp-reformeren, vil have en kemisk sammensætning der, såfremt katalysatoren har en rimelig aktivitet, ikke adskiller sig væsentligt fra den termodynamisk givne. Den anvendte temperatur i katalysatorlejet varierer mellem ca. 350°C og 1000°C. Normalt anvendes af praktiske grunde tryk i området mellem ca. 5 atm. og 40 atm. Den procesgas der forlader vanddamp-reformeren vil, uafhængigt af den benyttede kulbrintekilde, men stærkt afhængigt af tryk og temperatur, regnet på tørgasbasis hovedsagelig bestå af hydrogen 50-80%, karbonmonoxid 1-10%,

karbondioxid 5-20% og metan 0,5-35%. Dertil kommer mindre mængder nitrogen og argon som muligvis kan være til stede i kulbrintekilden, samt vanddamp. Den mængde vanddamp der tilsættes kulbrintekilden, varierer mellem ca. 1 og ca. 7 mol vand pr. mol (gramatom) kulstof i afhængighed af hvad den dannede syntesegas skal bruges til. Som eksempel kan nævnes oxo-syntesegas hvor der tilstræbes et forhold på 1 mol vand pr. mol kulstof, og hydrogen-syntesegas, hvor forholdet er mellem 5 og 7 mol vand pr. mol kulstof. Ved fremstilling af syntesegas til ammoniaksyntese benyttes typisk 3,5-4,0 mol vanddamp pr. mol kulstof i føde-kulbrinteblandingen.

En væsentlig ulempe ved vanddamp-reformingen er at kun ca. halvdelen af den i brænderne udviklede varme overføres til procesgassen. Den resterende varmemængde forlader ovnrummet og søges udnyttet i en såkaldt spildvarmesektion, hvor den varme forbrændingsgas benyttes til forvarmning af forskellige gasstrømme samt overophedning og udvikling af damp. Betydelige varmemængder går dog til spilde, idet forbrændingsgassen forlader spildvarmesektionen gennem en skorsten med en temperatur på mellem 150 og 250^{o}C. Dertil kommer, at spildvarmesektionen er en stor investeringsomkostning og ofte kan være årsag til besvær under driften af anlægget. Som omtalt omsættes kulbrinterne med vanddamp under tryk typisk 30 atm. Da der i ovnrummet i det væsentlige hersker atmosfæretryk, er det nødvendigt at fremstille de katalysatorfyldte reformerrør med stor godstykkelse, typisk 2-4 cm. På grund af de høje temperaturer, der arbejdes ved, samt de reaktive gasser er det nødvendigt at lave rørene af temmelig kostbart materiale.

Et særligt problem ved vanddamp-reformingen er at der som nævnt i udgangsgassen fra reformeren er en vis mængde metan til stede. Den er uønskelig i en række syntesegasser, fx i syntesegas til ammoniakfremstilling, af hvilken grund procesgassen i ammoniakanlæg underkastes en såkaldt sekundær katalytisk reforming. Ved den sekundære reforming omsættes hovedparten af det resterende metan, så restkoncentrationen i gassen efter den sekundære reforming normalt er af størrelsesordenen 0,05-0,2 rumfangs%. Den nødvendige varmemængde til

den sekundære reforming fremkommer bl.a. ved at en del af det producerede hydrogen omsættes med oxygen ifølge reaktionen:

(10) $H_2 + 1/2\ O_2 \rightleftharpoons H_2O$ $\Delta H = -241{,}75$ kJ/mol

Den benyttede katalysator adskiller sig ikke væsentligt fra katalysatoren fra primær reforming udover at den ikke indeholder promotorer og at indholdet af nikkel generelt er noget mindre.

Den til varmereguleringen nødvendige oxygenmængde opnås ved at iblande procesgassen atmosfærisk luft, oxygenberiget luft eller rent oxygen inden den ledes gennem lejet af den sekundære reformingkatalysator. Hvilken af de tre metoder, der anvendes, afhænger især af om og i hvilket omfang der er rent oxygen til rådighed og af de processer syntesegassen skal gennemgå senere, fx omdannelse til ammoniak. Sekundær reforming anvendes især i forbindelse med ammoniaksyntese, og ved anvendelse af luft eller oxygenberiget luft indføres på simpel måde den for ammoniaksyntesen nødvendige mængde nitrogen i procesgassen.

Den sekundære reforming gennemføres almindeligvis ved i det væsentlige samme tryk som vanddamp-reformingen, der i denne sammenhæng oftest betegnes primær reforming. Ved omsætning af bl.a. en del af det i den primære reforming dannede hydrogen med oxygen stiger temperaturen i procesgassen til 1000-1400°C. Ved kontakt med den sekundære reformingkatalysator vil det resterende metan reagere med vanddamp under samtidig varmeforbrug. Udgangstemperaturen i produktgassen fra den sekundære reformer vil normalt være i området 900-1050°C. Denne varme produktgas afkøles almindeligvis i en varmeveksler under samtidig generering af damp. Almindeligvis efterfølges den sekundære reforming i ammoniakanlæg af en såkaldt shift-proces, hvor karbonmonoxid omsættes med vanddamp ifølge reaktionsligning (7). I sådanne tilfælde vil det være passende at køle procesgassen ned til ca. 370°C.

En ulempe ved den sekundære reforming er, at den store varmemængde i gassen i reaktoren befinder sig ved og går ud med en meget høj temperatur. Dette gør det vanskeligt at kon-

struere en varmeveksler, der er i stand til at modstå den termiske ekspansion. Det kan således ofte være nødvendigt at konstruere i det mindste kritiske dele af en sådan varmeveksler af kostbart materiale.

En anden ulempe ved den høje temperatur er, at det af praktiske årsager kun kan lade sig gøre at fremstille mættet damp med den varmemængde i procesgassen, der befinder sig ved temperaturer over i hvert tilfælde 600°C. Almindeligvis benyttes hele varmemængden, der befinder sig over den ønskede temperatur (fx ca. 370°C) til fremstilling af mættet damp. Som bekendt egner mættet damp i modsætning til overophedet damp sig ikke til at udføre arbejde i en turbine. Anvendelse i en proces af varme ved høj temperatur til andet end opvarmning af media til tilnærmelsesvis samme høje temperatur eller til fremstilling af overophedet damp egnet til afspænding i dampturbiner, vil oftest give en termodynamisk ringe nyttevirkning.

Betragtninger af denne art ligger antagelig bag den opfindelse der er beskrevet i US patentskrift nr. 4.079.017. Det angår en lavenergiproces til fremstilling af en hydrogenrig gas ved primær og sekundær reforming, hvor man udnytter den udviklede sensible varme udviklet i den sekundære, altså den autoterme katalytiske reforming til delvis opvarmning af fødegassen til den primære reforming. Det bemærkes at der ved "sensibel varme" her i overensstemmelse med sædvanlig sprogbrug menes den varme der afgives ved afkøling, med andre ord befinder sig i mediet ved højere temperatur (modsætning: latent, fx kemisk bundet varme).

Ved den i US-skriftet beskrevne lavenergiproces er det imidlertid kun en del af fødestrømmen til den primære reforming, der opvarmes ved varmeveksling med udgangsgassen fra den sekundære. Af skriftets to figurer viser den ene to, den anden tre primære reformere, og i begge tilfælde sker der kun varmeveksling i den ene deraf med udgangsstrømmen fra den sekundære reformer. Resten af fødegassen underkastes den primære reforming uden varmeveksling med gas som udgår fra den sekundære reformer.

Det er opfindelsens formål at tilvejebringe en frem-

gangsmåde af den i indledningen til krav 1 angivne art, hvor man opnår en yderligere forbedret varmeøkonomi. Det opnås hvis man ifølge opfindelsen fører hele mængden af procesgas under den primære reforming i indirekte varmeveksling med udgangsgassen fra den sekundære reforming.

Foruden den umiddelbare nedgang i varmetab, forbedrede termodynamiske nyttevirkning og kapitalbesparelse ved at spildvarmesektionen kan undværes, opnås der ved den foreliggende fremgangsmåde en række andre fordele, der alle bidrager til at forbedre processens driftsøkonomi og/eller kapitaløkonomi.

Som nævnt gennemføres både den primære og den sekundære reforming ved høje tryk, typisk 15-40 atm. I den traditionelle primære reforming med reaktorrørene anbragt i en fyret reaktorovn, hersker der stort set atmosfæretryk i denne, altså på rørenes yderside. Det nødvendiggør at reaktorrørene har stor godstykkelse. Ved den foreliggende fremgangsmåde kan den fra den sekundære reforming udgående gasblanding holdes på uændret tryk under varmeafgivelsen til gasserne i den primære reformer, således at der vil herske i hovedsagen samme tryk på begge sider af rørvæggene. Herved kan godstykkelsen nedsættes, hvilket betyder en væsentlig besparelse, ikke mindst fordi det på grund af de anvendte høje temperaturer og tryk og gassernes korroderende virkning på mange materialer er nødvendigt at bruge ret kostbare legeringer til reaktorrørene i den primære reformer i dennes helhed.

Når man har i hovedsagen samme tryk på begge sider af rørvæggen, lettes desuden varmeoverførslen til katalysatoren (varmefluxen øges), hvorved den maximale rørvægstemperatur nedsættes; netop den maximale rørvægstemperatur er bestemmende for hvilke materialer (legeringer) der skal anvendes, og det bliver derfor muligt at bruge billigere materialer end ellers. Endelig forenkles ved den foreliggende fremgangsmåde dampreformingen ved forhøjet tryk betydeligt. Det har især betydning i tilfælde hvor den endelige syntese af de reformede gasser foregår ved forhøjet tryk, fx ammoniakanlæg, idet man fra reformingens begyndelse til syntesens slutning kan arbejde ved stort set samme tryk, hvorved kompressionsarbejde undgås.

En yderligere fordel er at varmeovergangstallet forbedres betydeligt når udgangsgassen fra den sekundære reformer bruges som varmeoverføringsmedium i hele den primære reformer. Det skyldes at procesgassen i begge reformere har højt indhold af hydrogen og lavt indhold af kuldioxid, hvorimod rørgassen i ovnrummet i traditionelle reformere til vanddampreforming ikke indeholder hydrogen, men har højt indhold af kuldioxid som hæmmer varmestrålingen.

Hovedreaktionen (1) er, som det fremgår, stærkt endoterm. Den nødvendige varme til dens gennemførelse, både i den primære og den sekundære reforming, udvikles i den sekundære reformer i overensstemmelse med reaktionsligning (10). Derudover kan varme tilføres den primære reforming som sensibel varme ved forvarmning af de tilførte fødegasser, og eventuelt den sekundære reforming ved forvarmning af den oxygenholdige gas til den sekundære reformer. Den nødvendige varme kan dog altid opnås ved at sætte tilstrækkelig meget oxygen til gasserne ved den sekundære reforming-operation. Beregninger viser imidlertid at det ved anvendelse af alene atmosfærisk luft uden oxygenberigelse ved den sekundære reforming, i mængder svarende til at der opnås det støkiometriske forhold hydrogen:nitrogen på 3:1 i den endelige ammoniaksyntesegas, er nødvendigt at tilføre store mængder varme som sensibel varme i de nævnte fødestrømme, altså at forvarme fødestrømmen til den primære reforming og/eller den oxygenholdige gas (luft) til den sekundære reforming til høje temperaturer. Det

kan indebære visse ulemper. For det første kan det herved blive nødvendigt at udføre tilførselsledningerne for fødestrømmen og/eller den oxygenholdige gas i stærkt varmetålende og dermed kostbare materialer. Og for det andet er det på grund af den høje temperatur af den gasstrøm der udgår fra den primære reforming/at udgangsgassen fra den sekundære reforming nødvendigt afgiver sin varme i den primære reformer i modstrøm mod gasstrømmen i denne. Herved sættes der en øvre grænse for den sensible varmemængde der kan afgives til den primære reforming fra den sekundære, og dermed også for forvarmningstemperaturen af den til den primære reforming førte fødegas; den temperatur der opnås i den endelige udgangsgas, dvs. temperaturen af produktgassen fra den sekundære reforming efter at den har afgivet varme til den primære reforming, er en tilnærmelse til temperaturen af fødegassen til den primære reforming.

For at løse dette problem kan man ifølge opfindelsen forud for den katalytiske primære reforming med vanddamp og tilført varme foretage en adiabatisk reforming med vanddamp ved relativt høj indgangstemperatur af fødegassen. Da reaktionerne i den adiabatiske reforming - der i princippet er de samme som i den primære reforming - kræver varme, vil en del af den i fødegassen tilstedeværende sensible varme blive omsat til kemisk energi (latent varme). Den til høj temperatur forvarmede fødegas vil derfor forlade den adiabatiske reaktor ved noget lavere temperatur og delvis reformet, og dermed er det nævnte specielle temperaturproblem løst. Denne udførelsesform egner sig især til reforming af de lavestkogende kulbrinter. Som katalysator anvendes samme type katalysator som i den primære vanddampreforming. Omsætning ved den adiabatiske reforming sker i henhold til reaktionsligning (1) eller (6).

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen har samme anvendelsesområde som almindelig primær og sekundær reforming, hvilket af økonomiske grunde hovedsageligt vil sige i forbindelse med fremstilling af ammoniaksyntesegas. Det må dog fremhæves, at

fremgangsmåden teknisk set også egner sig til fremstilling af bl.a. oxo-syntesegas, metanolsyntesegas og hydrogensyntesegas.

Opfindelsen angår også et anlæg til udøvelse af den beskrevne fremgangsmåde. Det er af den i indledningen til krav 3 angivne art og ifølge opfindelsen ejendommeligt ved at afgangsledningen for produktgas fra den sekundære reformer er ført ind igennem den primære reformer til produktgassens varmeveksling med den til behandling værende gas i den primære reformer.

En ofte fordelagtig udførelsesform for anlægget ifølge opfindelsen er ejendommelig ved at der forud for den primære reformer, regnet i gassens strømningsretning, er indskudt en adiabatisk reaktor. Herved opnår man en mulighed for mere effektiv varmeudnyttelse af den sensible varme i udgangsgassen fra den sekundære reformer, nemlig af de foran forklarede grunde.

Ifølge opfindelsen kan den primære reformer og den adiabatiske reformer være sammenbygget på den måde at den primære reaktors katalysatorfyldte reaktorrør strækker sig, regnet i strømningsretningen, foran det reaktorrum hvor varmevekslingen med den fra den sekundære reformer kommende produktgas foregår, og her er forsynet med termisk isolationsmateriale. Da gasstrømningen i den primære reformer normalt er i nedadgående retning, betyder det at den adiabatiske reaktor er udformet som en varmeisoleret forlængelse på toppen af den primære reaktor. Herved opnås en meget enkel konstruktion.

Fremgangsmåden og anlægget ifølge opfindelsen skal i det følgende beskrives mere udførligt under henvisning til tegningen. På denne viser

fig. 1 et principdiagram af en udførelsesform for anlægget og dermed principskema for processen,

fig. 2 et principdiagram af og principskema for en anden udførelsesform,

fig. 3 en stærkt skematiseret gengivelse af et anlæg svarende til principskemaet i fig. 1, og

fig. 4 en delgengivelse af en ændret udførelsesform, svarende til et specialtilfælde af udførelsesformen i fig. 2.

Tegningen er skematisk og beskriver det centrale i op-

findelsen. Den specifikke konstruktion og indbyrdes placering af varmevekslere og dampsystem samt den specifikke temperatur-, tryk- og flow-kontrolteknik, der anvendes, udgør ikke en del af opfindelsen og diverse ventiler, pumper, regulatorer og andet standardudstyr, der er nødvendigt for at udøve opfindelsen i praksis, er ikke vist i skitserne. Anvendelse og funktion af sådant udstyr er velkendt, og udeladelsen heraf på skitserne betyder en forenkling, der letter forståelsen for de karakteristiske træk ved fremgangsmåden og anlægget ifølge opfindelsen.

I alle figurerne betegner P en primær, S en sekundær og A en adiabatisk reformer.

Fig. 1 anskueliggør de fundamentale træk ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

En forvarmet procesgas indeholder en eller flere kulbrinter samt vanddamp og ledes som fødegas ved passende temperatur og tryk via en ledning 1 til den primære reformingoperation P. Her foregår en vidtgående omsætning mellem kulbrinte og vanddamp. Den frembragte gasblanding ledes derefter via en ledning 2 til den sekundære reforming-operation S. Oxyderende gas ledes til den sekundære reforming-operation S via en ledning 3. Procesgassen føres fra S via en ledning 4 til P, hvor den afgiver sin varme ved varmeveksling med procesgassen i P uden at undergå nogen kemiske ændringer. Den afkølede procesgas føres fra P via en ledning 5 til viderebehandling.

For at muliggøre højere temperatur i tilførsleslednigen 1 for fødegassen end ellers kan anlægget af de foran forklarede grunde modificeres som vist i fig. 2, der er en principskitse af en foretrukken udførelsesform.

Tal og bogstaver har samme betydning som i fig. 1. Forskellen er den, at fødegassen i fig. 2 med en given temperatur og dermed også en given sensibel varmemængde via en ledning 6 først ledes til en adiabatisk katalytisk vanddamp-reformingoperation A. Som katalysator benyttes med fordel en primær reformingkatalysator. I A vil kulbrinten eller kulbrinterne blive omsat med vanddamp ifølge reaktionsligning (1) eller (6). Da reaktionen kræver varme, vil en del af den i den

forvarmede fødegas værende sensible varme blive omdannet til kemisk energi (latent varme), og den delvis omdannede gas, der forlader A gennem ledningen 1, vil have tilsvarende lavere temperatur.

Fig. 3 viser en skitse af et anlæg ifølge opfindelsen. De dele af reaktorsystemet, der tjener funktioner som vist i fig. 1 og 2, har samme henvisningstal som disse.

For at fremhæve det fundamentale i reaktorsystemet er konstruktionsdele som svejsninger, bafler, bolte, stivere, udmuringer og isoleringer udeladt. For enkelthedens skyld er der i den primære reformersektion kun vist en enkelt række reformerrør. I praksis vil et stort antal rækker af reformerrør være anbragt parallelt i den primære reformingsektion, der således vil få en vis lighed med en rørbundt-varmeveksler. Yderligere må gøres opmærksom på, at de indbyrdes størrelsesforhold på tegningen ikke er udtryk for reaktorsystemets virkelige proportioner.

Kulbrinte(r) og vanddamp ledes via ledningen 1 ind i den primære reformer P's reformerrør 11, der indeholder en primær reformingkatalysator 12, fortrinsvis i form af ringe, kugler eller lignende regelmæssige eller uregelmæssige legemer, hvilende på en perforeret bundplade 13. Reformerrørene er lukket i bunden, men forsynet med et mindre, axialt anbragt rør 14 der fører op til en manifold 15, der samler alle de axialt anbragte rør. Fødegassen, der er ført ind i reformerrørene foroven via ledningen 1, passerer katalysatoren i nedadgående retning og ledes ud af reformerrøret og op i manifolden via de axiale, oftest centralt anbragte rør 14, der ikke indeholder katalysator. Procesgassen føres fra manifolden til den sekundære reforming gennem ledningen 2. I toppen 20 af den sekundære reformersektion S tilføres atmosfærisk luft og/eller rent oxygen via ledningen 3 til procesgassen, der derefter passerer et katalysatorleje 21 med en sekundær reformingkatalysator. Efter passage af katalysatorlejet ledes procesgassen ud i bunden 22 af den sekundære reformersektion S, hvorfra produktgassen ledes via ledningen 4 til den primære reformingsektion P, hvor procesgassen i et kammer 23 afgiver sin varme til reformerrørene 11, inden den ledes bort via

ledningen 5.

Reaktorsystemet som beskrevet i fig. 3 er både velegnet til reforming ifølge princippet i fig. 1 og i fig. 2. Adiabatisk reforming kan udføres på procesgassen i en adiabatisk reaktor udformet efter almenkendte principper.

Særlig hensigtsmæssigt kan imidlertid den adiabatiske reforming være integreret i reaktorsystemet som vist i fig. 4. Figuren viser et udsnit svarende til den øverste del af den primære reformingsektion i fig. 2. Forskellen mellem udførelsesformerne er at reformerrørene i sidstnævnte er fyldt op med katalysator til et niveau, der ligger over kammeret 23, og at denne del af reformerrørene er omviklet med termisk isolationsmateriale 15 til sikring af adiabatisk drift.

I efterfølgende tabel er vist tre beregningseksempler på gennemførelse af/opfindelsen. I tabellen er alle tryk overtryk. I eksempel 1 er kulbrintekilden nafta. Man bemærker, at fødegasstrømmen i ledningen 1 foruden nafta indeholder hydrogen og nitrogen i det for ammoniaksyntesen støkiometriske forhold 3. Det skyldes at naftaen oprindelig indeholder en række svovlforbindelser, der over en katalysator hydrogeneres til H_2S, der fjernes fra procesgassen ved absorption. Af praktiske grunde sætter man som regel ammoniaksyntesegas til naftaen som hydrogenkilde for hydrogeneringen. Eksempel 1 er i overensstemmelse med udførelsesformen i fig. 1. Som oxyderende gas bruges atmosfærisk luft. "Synteseforholdet", der er anført sidst i tabellen,er beregnet som forholdet mellem summen af gasstrømmens indhold af hydrogen og karbonmonoxid, divideret med indholdet af nitrogen. Eksempel 2 og 3 er beregnet med naturgas (metan) som kulbrintekilde. Begge eksemplerne er i overensstemmelse med udførelsesformen i fig. 2. Eksempel 3 adskiller sig fra eksempel 2 ved at der som oxyderende gas er anvendt atmosfærisk luft beriget med oxygen i modsætning til i eksempel 2, hvor der kun anvendes atmosfærisk luft. Eksempel 3 viser bl.a., hvorledes fremgangsmåden gennemføres, når man ønsker at opnå et "synteseforhold" på ca. 3.

Det er en særlig fordel ved opfindelsen, at velkendte reaktorer i hovedsagen er egnede ved udøvelse af fremgangsmåden. Den kan således udøves i et reaktorsystem bestående af

en primær og en sekundær reformer, hvor den sekundære reformer er bygget på sædvanlig vis, og den primære reformer er udført som en rørbundt-varmeveksler efter almindelige, velkendte principper. Katalysatoren i den primære reformer kan enten være anbragt inden i rørene eller uden for rørene, eller den kan være påført som et overtræk på rørenes indersiде eller yderside. En primær reformer konstrueret i det væsentlige som en varmeveksler har yderligere den fordel, at det er relativt simpelt at konstruere en sådan reaktor til at arbejde ved højt tryk.

Tabel

Eksempel nr.		1	2	3
Fødegasstrøm i ledning 6:				
Hastighed (tør)	Nm^3/h		27230	27339
Hastighed af H_2O	Nm^3/h		54460	54677
Tryk	kg/cm^2		80,5	80,5
Temperatur	^oC		650	650
Sammensætning (tør)	vol% CH_4		100	100
Fødegasstrøm i ledning 1:				
Hastighed (tør)	Nm^3/h	7359	36395	36543
Hastighed af H_2O	Nm^3/h	88074	49931	50129
Tryk	kg/cm^2	80	80	80
Temperatur	^oC	520	540	540
Sammensætning (tør)	vol% O_2			
	vol% H_2	15,15	25,18	25,18
	vol% N_2	5,05		
	vol% CO		0,30	0,30
	vol% CO_2		6,07	6,07
	vol% CH_4		68,45	68,45
	vol% C_6H_{13}	79,80		

Tabel (fortsat)

Eksempel nr.		1	2	3
Procesgasstrøm i ledning 2:				
Hastighed (tør)	Nm^3/h	77170	73297	70461
Hastighed af H_2O	Nm^3/H	56044	35797	32162
Tryk	kg/cm^2	77	77	77
Temperatur	^oC	818	870	853
Sammensætning (tør)	vol% O_2			
	vol% H_2	53,87	62,70	61,20
	vol% N_2	0,48		
	vol% CO	11,27	11,18	10,18
	vol% CO_2	15,12	7,29	7,66
	vol% CH_4	19,27	18,83	20,96
Oxyderende gasstrøm i ledning 3:				
Hastighed (tør)	Nm^3/h	56323	54512	39792
Tryk	kg/cm^2	77	77	77
Temperatur	^oC	700	700	700
Sammensætning (tør)	vol% O_2	20,99	20,99	29,15
	vol% N_2	78,04	78,04	69,98
	vol% CO_2	0,03	0,03	0,03
	vol% Ar	0,94	0,94	0,84
Produktgasstrøm i ledning 4:				
Hastighed (tør)	Nm^3/h	141785	134482	119742
Hastighed af H_2O	Nm^3/h	65140	44464	44840
Tryk	kg/cm^2	76,5	76,5	76,5
Temperatur	^oC	1100	1100	1100
Sammensætning (tør)	vol% O_2			
	vol% H_2	43,50	47,72	53,62
	vol% N_2	31,26	31,63	23,26
	vol% CO	16,47	15,84	17,82
	vol% CO_2	8,20	4,32	4,89
	vol% Ar	0,37	0,38	0,28
	vol% CH_4	0,19	0,10	0,13

Tabel (fortsat)

Eksempel nr.		1	2	3
Produktgasstrøm i ledning 5:				
Temperatur	^{o}C	600	600	600
Tryk	kg/cm^2	76	76	76
"Synteseforhold"		1,92	2,01	3,07

Hastighed og sammensætning som produktgasstrøm i ledning 4.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåde til fremstilling af syntesegas, navnlig ammoniak-syntesegas, ved reforming ved forhøjet tryk og temperatur af en eller flere kulbrinter i mindst to trin i hver sin reaktor, nemlig en katalytisk primær reforming med vanddamp og tilført varme og en autoterm katalytisk sekundær reforming af den ved den primære reforming dannede gasblanding, idet den til den sekundære reforming nødvendige varme dannes ved oxygenering med luft og/eller oxygen af en del af hydrogenet og/eller kulbrinten i gasblandingen fra den primære reforming, der indeholder væsentlige mængder hydrogen og metan, og den ved den autoterme katalytiske sekundære reforming udviklede sensible varmemængde benyttes direkte som varmekilde ved den katalytiske primære reforming, k e n d e t e g n e t ved at hele mængden af procesgas under den primære reforming føres i indirekte varmeveksling med udgangsgassen fra den sekundære reforming.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved at der forud for den katalytiske primære reforming med vanddamp og tilført varme foretages en adiabatisk reforming med vanddamp ved relativt høj indgangstemperatur af fødegassen.

3. Anlæg til udøvelse af den i krav 1 angivne fremgangsmåde, indeholdende mindst én primær rørreformer (P), mindst én sekundær reformer (S), en tilførselsledning (1) for fødegas til den primære reformer, en tilførselsledning (3) for oxygenholdig gas til den sekundære reformer, en ledning (2) for udgangsgas fra den primære reformer til den sekundære reformer og en afgangsledning (5) for produktgas fra den sekundære reformer, k e n d e t e g n e t ved at afgangsledningen (5) for produktgas fra den sekundære reformer (S) er ført ind igennem den primære reformer (P) til varmeveksling med den til behandling værende gas i denne.

4. Anlæg ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved at der forud for den primære reformer (P), regnet i gassens strømningsretning, er indskudt en adiabatisk reaktor (A).

5. Anlæg ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved at den primære reformer (P) og den adiabatiske reformer (A) er sammenbygget på den måde at den primære reaktors katalysatorfyldte reaktorrør (11) strækker sig, regnet i strømningsretningen, foran det reaktorrum (23) hvor varmevekslingen med den fra den sekundære reformer kommende produktgas foregår, og her er forsynet med termisk isolationsmateriale.

Fremdragne publikationer:
US patent nr. 4079017.

FIG. 1

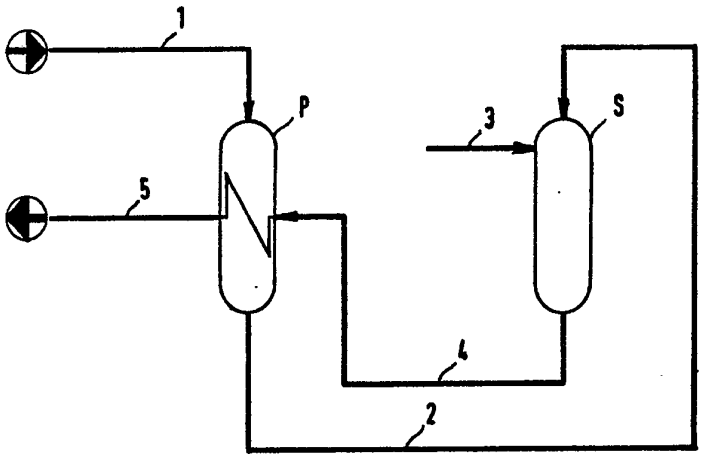


FIG. 2

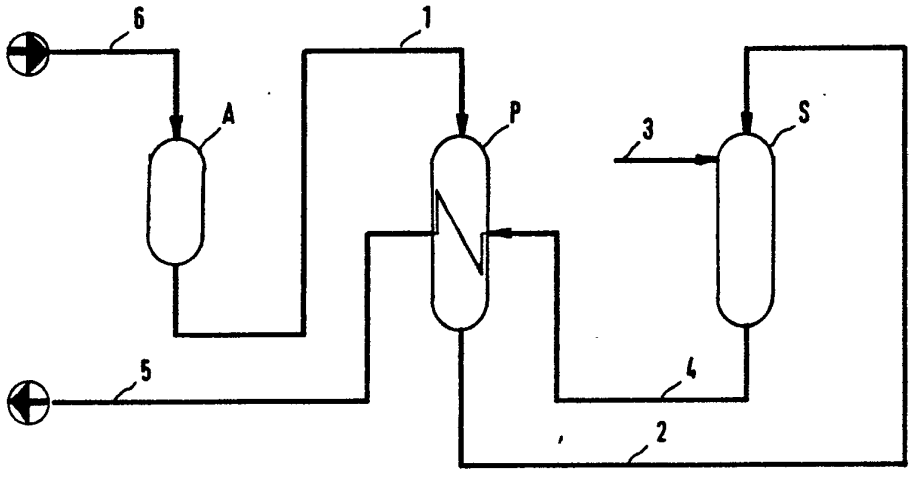


FIG. 3

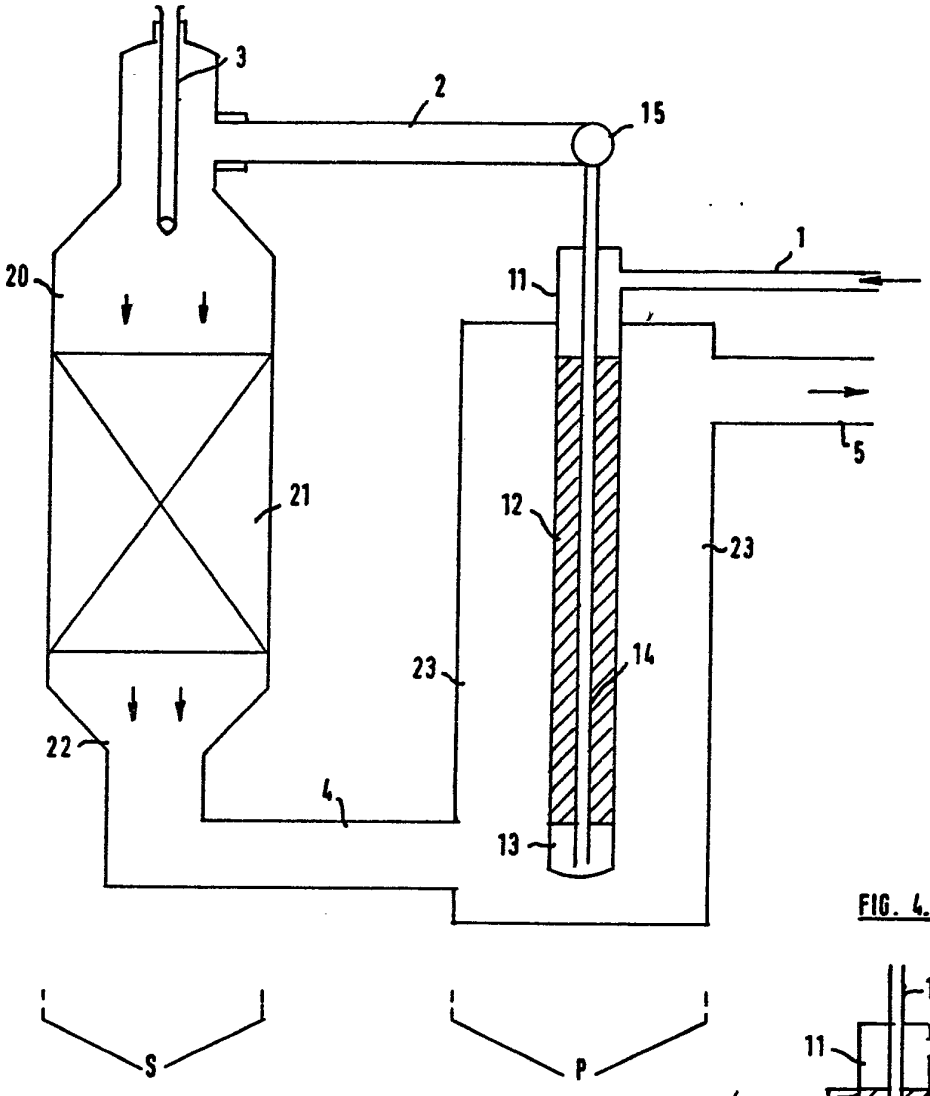


FIG. 4.

