



(12) PATENT

(11) 343573

(13) B1

NORGE

(19) NO

(51) Int Cl.

C01B 3/38 (2006.01)

B01J 23/42 (2006.01)

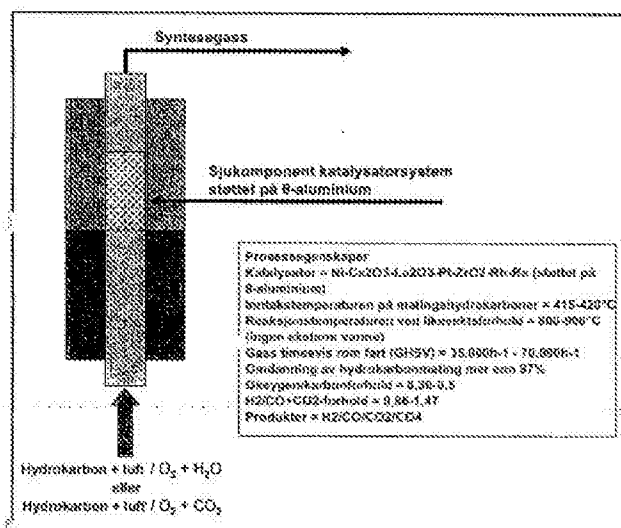
B01J 23/63 (2006.01)

B01J 23/755 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20092485	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2007.12.26 PCT/US2007/26384
(22)	Inng.dag	2009.07.01	(85)	Videreføringdag	2009.07.01
(24)	Løpedag	2007.12.26	(30)	Prioritet	2006.12.26, US, 11/645,970
(41)	Alm.tilgj	2009.09.22			
(45)	Meddelt	2019.04.08			
(73)	Innehaver	Saudi Arabian Oil Co, P.O.Box 5000, 31311 DHAHRAN, Saudi Arabia King Fahd Univ. of Petroleum & Minerals, 9009 West Loop South, 31261 DHAHRAN, Saudi Arabia			
(72)	Oppfinner	Tomoyuki Inui, c/o King Fahd U of Petroleum & Minerals, House #3531, Marrich Circle, 31261 DHAHRAN, Saudi Arabia Ahmed Shakeel, 6429 Nakheel Courts, Kfupm Campus, 31261 DHAHRAN, Saudi Arabia Fahad Ibrahim Al-Muhaish, P O Box 31774, 31952 AL-KHOBAR, Saudi Arabia Bashir Osama Dabbousi, c/o King Fahad University of Petroleum & Minerals, House #3207, 31311 DHAHRAN, Saudi Arabia Mohammed Abdul Bari Siddiqui, 2304 Rabee Terrace, Riyadh Street, Kfupm Campus, 31311 DHAHRAN, Saudi Arabia			
(74)	Fullmektig	ACAPO AS, Postboks 1880 Nordnes, 5817 BERGEN, Norge			
(54)	Benevnelse	Termonøytral reformeringsprosess for produksjon av en hydrogenrik syntesegass fra et flytende karbonbrennstoff, samt en katalysator for anvendelse i en termonøytral reformeringsprosess			
(56)	Anførte publikasjoner	WO 2006071927 A1, US 2005191233 A1			
(57)	Sammendrag				

En fremgangsmåte er tilveiebrakt for den termonøytrale reformeringen av flytende hydrokarbonbrennstoff som anvender en Ni, Ce₂O₃, La₂O₃, Pt, ZrO₂, Rh og Re katalysator som har dobbeltfunksjoner for å oppnå både forbrenning og dampreformering.



OPPFINNELSENS FAGFELT.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører en termonøytral reformeringsprosess for produksjon av en hydrogenrik syntesegass fra et flytende karbonbrennstoff, samt en katalysator for anvendelse i en termonøytral reformeringsprosess.

5

OPPFINNELSENS BAKGRUNN.

Den nåværende totale verdensomspennende årlige produksjon av hydrogen er på over 1/2 trillion m³. Behovet for enda større mengder hydrogen er fremdeles en stor flaskehals, særlig med de nye lovkravene og påtrykk for å produsere ultralave svovelsbrennstoffer, mens tilgjengelige oljekilder blir tyngre med større innhold av svovel og metaller.

10

Behovet for mer hydrogen i raffineriene er utvilsomt voksende, nå ved en fart på 6,3 % årlig, og vil fortsette å vokse raskt i den overskuelige fremtid.

15

I tillegg tiltar hydrogenbaserte brenselceller for automotive og stasjonære anvendelser i popularitet av forskjellige grunner, inkludert deres høye effektivitet og lave utslipp. Men bruk av ren hydrogen som et brennstoff i automotive- og boligformål har mange hindringer og begrensninger.

20

Infrastrukturen for levering av hydrogen er ikke tilstrekkelig, gjenoppfylling av hydrogen i gassform kan være treg, og lagring av hydrogen er problematisk. Alternativene til å produsere og anvende hydrogen strekker seg fra futuristisk solenergibasert hydrogendanning til mer pragmatisk hydrokarbonreformering. Bruk av flytende/gassformig hydrokarbonbrennstoff for å danne hydrogen er tenkt på som en umiddelbar løsning for storskala hydrogenproduksjon. I tillegg til å være

25

økonomisk og lett og utføre blir dette valget sett på som mer praktisk enn å bruke de eksisterende leveringsnettverkene.

Omdanningen av hydrokarbonbrennstoff til hydrogen kan utføres ved forskjellige prosesser inkludert hydrokarbondampreforming (HSR), delvis oksidasjonsreforming (POR), og autotermal reformering (ATR). Hydrokarbondampreforming omfatter reaksjon av damp med brennstoffet i nærvære av en katalysator for å produsere hydrogen og CO som angitt i ligningene i (1) og (2) for metan, CH₄, og isooktan, C₈H₁₈ (2,2,4-trimetylpentan), som anvendes som et surrogat for gasolin. Siden dampreforming er endotermisk må noe av brennstoffet brennes og varmen overføres til reformeren ved varmevekslere.



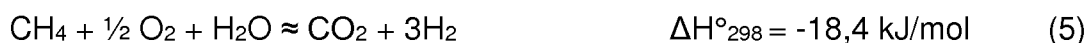
Delvis oksidasjon omfatter reaksjon av oksygen med brennstoff for å produsere hydrogen og CO som illustrert i ligningene (3) og (4), hvor oksygen til brennstoffforholdet er på mindre enn det som kreves for den totale forbrenningen, det vil si fullstendig omdannelse til CO₂ og H₂O.



Delvis oksidasjon kan utføres med katalysator (katalytisk delvis oksidasjon) eller uten katalysator (ikke-katalytisk delvis oksidasjon). Reaksjonshastighetene er mye større for delvis oksidasjon enn for dampreforming, men hydrogenavkastningen per karbon i brennstoffet er lavere. Ikke-katalytisk delvis oksidasjon krever reaksjonstemperaturer på over 1000 °C for å oppnå raske reaksjonshastigheter. Selv om reaksjonen er eksotermisk må noe av brennstoffet forbrennes fordi mengden varme dannet ved reaksjonen ikke er tilstrekkelig for å forvarme matingsråvaren for å oppnå optimale hastigheter. Nylig har det vært interesse for katalytisk delvis oksidasjon siden den drives ved en lavere temperatur enn den ikke-katalytiske måten. De lavere driftstemperaturene tilveiebringer bedre kontroll over reaksjonen, og derved minimaliseres koksdannelsen og det tillater et bredere valg av materialer for oppbyggingen av reaktoren.

Katalytisk delvis oksidasjonsreforming av naturgass blir testet i pilotfabrikker for gass til flytende (GTL) prosesser. I disse tilfellene er en av fordelene at syngass som har et lavere H₂/CO molart forhold kan brukes direkte for etterfølgende katalysatoromdanning for å produsere syntetiske flytende produkter. Selv om den sterke endotermiske varmen for dampreforming av naturgass unngås ved eksotermisk delvis oksidasjonsvarme blir hydrogenatomene i vann, det vil si kilden til billig og rikelig hydrogen, ikke anvendt som del av hydrogenkilden. Derfor er denne fremgangsmåten ikke tilstrekkelig når det gjelder hydrogenproduksjon. Videre kan denne prosessen ikke unngå forbrenning av matingsgassen og de produserte gassene, noe som resulterer i en senking av selektiviteten for H₂ og/eller CO.

Autotermal reformering omfatter reaksjon av oksygen, damp og brennstoff for å produsere hydrogen og CO₂, og kan ses på som en kombinasjon av delvis oksidering og dampreforming som gitt i ligningene (5) og (6). Denne prosessen kan hovedsakelig bli sett på som en kombinasjon av POR og HSR.



Valg av reaksjonsprosesser som skal anvendes for ombords reformering avhenger av mange faktorer inkludert driftskarakteristikkene til bruken (for eksempel varierende strømkrav, rask oppstart, og hyppig driftsstans) og typen brenselcelleavtrekk. HSR er varmeoverføringsbegrenset og derfor reagerer det ikke raskt på forandringer i strømkravene (det vil si "lastfølgende"). Når strømkravet går raskt opp kan katalysatoren bli overopphetet, noe som fører til sintring, som så resulterer i aktivitetstap. ATR kan overvinne de lastfølgende begrensningene til HSR fordi varmen påkrevd for den endotermiske reaksjonen blir dannet inne i katalysatorsengen, en egenskap som tillater en raskere respons for å endre strømkravene og en raskere oppstart.

For å levere de store mengdene av varme som er nødvendig for dampreforming omfatter autotermiske fremgangsmåter en a priori forbrenning av matingsråvaren før den går inn i den katalytiske reformeren, den oppvarmede gassen blir så introdusert inn i katalysatorsengen. Derfor er varmeleveringen begrenset til varmekapasiteten til reaksjonsgassene og oppnår ikke essensielle forbedringer. Mer nylig har forbrenningen av en del av hydrokarbonmatingsråvaren blitt utført ved bruk av katalytisk

forbrenning. Men siden katalytisk forbrenning er begrenset ved den maksimale katalysatorsengtemperaturen på om lag 1000- 1100 °C er situasjonen ikke nødvendigvis forskjellig fra den a priori homogene forbrenningen.

5 KJENT TEKNIKK.

WO 2006/071927 A1 omtaler en termonøytral reformeringsprosess for produksjon av en hydrogenrik gass fra flytende hydrokarbonbrennstoff og katalysatorer benyttet i nevnte prosess.

- 10 US 2005/0191233 A1 omtaler en prosess for katalytisk deloksydasjon av hydrokarboner for å produsere hydrogen- og karbonmonoksid og katalysatorer benyttet i nevnte prosess.

SAMMENDRAG AV OPPFINNELSEN.

- 15 I følge en utførelse av den foreliggende oppfinnelsen overvinnes en termonøytral reformeringsprosess som anvender en multikomponent komposittkatalysator de nevnte problemene, og prosesserer flytende hydrokarbonbrennstoffer effektivt og pålitelig. Den foreliggende oppfinnelsen viser at en svært liten mengde av platina-
- 20 nøytrale reformeringskatalysatoren ved å tilveiebringe hydrogenoverskudd på katalysatoroverflaten.

- Hydrogenoverskuddseffekten forebygger karbonavsetning på katalysatoren, som retarderer deaktiveringen av katalysatoren. Ved å bruke en flerkomponent
- 25 katalysator blir den katalytiske forbrenningen og dampreformeringsfunksjonene betraktelig forbedret, og videre blir koksdannelse og svovelforgiftning unngått. Varme produsert fra den katalytiske forbrenningen induserer den endotermiske dampreformeringsprosessen av hydrokarboner på den samme katalytiske overflaten og fører til
- 30 ultrarask reformering.

- I følge en annen utførelse av den foreliggende oppfinnelsen blir en flerkomponent katalysator anvendt for produksjon av hydrogenrik syntesegass ved bruk av en termonøytral reformeringsprosess anvendt med suksess i reformeringen av lette og
- 35 tunge petroleumbaserte flytende hydrokarbonbrennstoffer, inkludert isooktan, nafta, kerosen, og diesel uten målbar katalysatordeaktivering grunnet koksdannelse eller sviveldannelse ved mekanismene til særskilte katalytiske funksjoner til både

hydrogen og oksygen overskuddseffekter. Mer enn 97 % omdanning av flytende hydrokarbonbrennstoffer har blitt oppnådd med høy gassformig timevis rom fart.

5 Den katalytiske forbrenningen ifølge den foreliggende oppfinnelsen omfatter de sjeldne jordgruppe metalloksid(ene) som lantam og/eller ceriumoksid og blandinger derav, hvor et medlem av gruppen består av elementært nikkell, en reduserbar forbindelse av nikkell og blandinger derav, et medlem av platinagruppermetallene, som for eksempel et elementært platina, eller en forbindelse av platina og et medlem av gruppe IV B, som for eksempel zirkonium eller forbindelser av zirkonium. Platina-
10 gruppermetallene kan anvendes som mer enn ett metall, for eksempel som to eller tre metaller, inkludert rodium eller forbindelser av rodium og blandinger derav. Et metalloksid fra gruppe VII B i det periodiske systemet kan også anvendes for å øke effektiviteten på den termonøytrale reformeringen av den flytende hydrokarbonmatisingsråvaren.

15 I samsvar med en annen utførelse av den foreliggende oppfinnelsen er der også tilveiebrakt en prosess for produksjon av hydrogenrik syngass som består av hydrogen og karbonmonoksid med mindre enn 1,5 % vol metan og karbondioksid. Prosessen omfatter å kontakte vaporisert flytende hydrokarboner, luft/oksygen og
20 damp over en flerkomponent katalysator. Prosessen i samsvar med den foreliggende oppfinnelsen kan utføres over et stort område av driftsforhold. Nivået på driftsforholdene blir bestemt av matingsråvaren som anvendes, og nivået på omdannelse som kreves.

25 Nærmere bestemt frembringes en termonøytral reformeringsprosess for produksjon av en hydrogenrik syntesegass fra et flytende karbonbrennstoff, der fremgangsmåten omfatter:

a) tilveiebringelse av en blanding av et hydrokarbonbrennstoff, en O_2 rik gass og damp til et innvendig område på en reaktor, hvor nevnte innvendige område
30 inkluderer en katalytisk seng som består av en kombinert forbrenning og damp og/eller CO_2 reformeringskatalysator som inneholder Ni, La_2O_3 , Ce_2O_3 , Pt, ZrO_2 , Rh og Re, hvori vektprosenten til hver av bestanddelene er 0,5- 15 % Ni, 0,5-10 % Ce_2O_3 , 0,5-5 % La_2O_3 , 0,1-2 % Pt, 0,5-3 % ZrO_2 , 0,1-2 % Rh og 0,1-2 % Re,

35 b) forvarming av brennstoffet, den O_2 rike gassen og dampen til en temperatur i området på 380 °C til 450 °C, og

c) bringe den forvarmede blandingen i kontakt med katalysatorsengen ved en gass time rom fart på $30\,000\text{ h}^{-1}$ til $70\,000\text{ h}^{-1}$, som fører til en eksotermisk forbrenningsreaksjon som øker reaksjonstemperaturen til 800 °C til 900 °C , og også fører til en endotermisk dampreformeringsreaksjon i et tidsrom tilstrekkelig til å reformere det flytende brennstoffet og resultere i en hydrogenrik syntesegass.

Det flytende hydrokarbonbrennstoffet kan være et petroleumbasert brennstoff.

Den flytende petroleumbaserte brennstoffvæsken kan velges fra gruppen som består av isooktan, lettnafta, tungnafta, kerosen og diesel.

Gass time rom farten kan være mellom $35\,000\text{ h}^{-1}$ og $50\,000\text{ h}^{-1}$.

Forvarmingstemperaturen kan være på 410 °C til 420 °C .

Varmen dannet i den eksotermiske forbrenningsreaksjonen kan bli nøytralisert og kompensert for ved den endotermiske reaksjonen på den samme katalysatorsengen.

Reaksjonen kan utføres i fravær av eksternt levert varme under stabil drift.

Over 97 % av den flytende hydrokarbonbrenselmatingsråvaren kan bli omdannet til syntesegass ($\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2(\text{CH}_4)$).

Syngassen produsert fra prosessen kan videre renses for å produsere svært ren hydrogen ved bruk av en hydrogenbrenselsteknologi valgt fra gruppen som består av vanngasskift og preferentiell oksidasjon, metanering og membranteknologier, og PSA.

Den hydrogenrike syntesegassen kan anvendes som en matingsråvare for ombordreformere i kjøretøy som omfatter en høytemperatur eller lavtemperatur brenselcelle.

Den hydrogenrike syntesegassen kan videre anvendes som en matingsråvare for hydrogenberikelse i interne forbrenningsmotorer.

Den hydrogenrike syntesegassen kan også anvendes i stasjonære strømgenererende fasilitetsapplikasjoner.

Det frembringes også en katalysator for anvendelse i en termonøytral reformeringsprosess, og som omfatter: Ni, La₂O₃, Ce₂O₃, Pt, ZrO₂, Rh og Re, hvori vektprosenten til hver av bestanddelene er 0,5- 15 % Ni, 0,5-10 % Ce₂O₃, 0,5-5 % La₂O₃, 0,1-2 % Pt, 0,5-3 % ZrO₂, 0,1-2 % Rh og 0,1-2 % Re.

5

KORT BESKRIVELSE AV TEGNINGENE.

Figur 1 er en skjematisk representasjon av den termonøytrale reformeringsprosessen ifølge den foreliggende oppfinnelsen,

- 10 Figur 2 er en skjematisk sammenligning av konvensjonelle typer reformeringsprosesser i forhold til reformeringsprosessen i samsvar med foreliggende oppfinnelse, og

- 15 Figur 3 er et konsept av en skjematisk sammenligning av forskjellige reformeringsprosesser.

DETALJERT BESKRIVELSE AV OPPFINNELSEN.

- 20 I følge en foretrukket utførelse av den foreliggende oppfinnelse blir en flerkomponent katalysator anvendt i en prosess for produksjon av hydrogenrik gass fra tyngre lavsvovel flytende petroleumsfraksjoner.

- 25 En katalysator ifølge den foreliggende oppfinnelse omfatter medlem(er) av den sjeldne jordgruppemetalloksid(er), som for eksempel lantanum og/eller seriumoksid og blandinger derav, et medlem er utvalgt fra gruppen som består av elementært nikkel, en reduserbar forbindelse av nikkel og blandinger derav, og et medlem av platinumgruppen av metaller, som for eksempel elementært platina eller en forbindelse av platina.

- 30 Platinagruppermetaller kan anvendes som mer enn ett metall, som for eksempel to eller tre som inkluderer rodium eller forbindelser av rodium og blandinger derav. I tillegg kan fremmere av gruppe VII B i det periodiske systemet, som for eksempel renium, anvendes for å øke effektiviteten til den termonøytrale reformeringen av den flytende hydrokarbonmatingsråvaren.

- 35 Den generelle sammensetningen av katalysatoren i samsvar med den foreliggende oppfinnelsen, sammen med vekt % nivået til hver bestanddel, er som følger:

0,5- 15 % Ni, 0,5-10 % Ce_2O_3 , 0,5-5 % La_2O_3 , 0,1-2 % Pt, 0,5-3 % ZrO_2 , 0,1-2 % Rh og 0,1-2 % Re.

5 Resten av katalysatoren består av en refraktær støtte som inneholder en eller flere oksider av aluminium, silikon eller forbindelser derav. Det foretrukne refraktære støttematerialet for katalysatoren er aluminiumoksidfærer som har en diameter på om lag 2-4 mm. Overflateområdet for støttene er på om lag 25 til om lag 125 kvadratmeter per gram.

10 Katalysatoren ifølge den foreliggende oppfinnelsen kan fremstilles i samsvar med forskjellige fremgangsmåter. Den foretrukne fremgangsmåten for fremstilling er ved å impregnere et på forhånd dannet refraktært støttemateriale med en oppløsning av de nevnte aktive metallsaltforgjengerne. Den foretrukne refraktære støtten er aluminiumsfærer med en diameter i området fra om lag 2 til om lag 4 mm.

15 Den foretrukne rekkefølgen av impregnering er å først impregnere platinagruppe- metall(ene) salter og så basemetall(er) saltoppløsninger, som for eksempel nitrater, som nedbrytes i den etterfølgende varmebehandlingen for å danne de tilsvarende oksidene. Etter impregneringen blir komposittmaterialet tørket ved om lag 120 °C
20 ved en langsom oppvarmingshastighet, fortrinnsvis en hastighet på om lag 0,5 °C per minutt, og så opprettholdt ved en temperatur på 120 °C i om lag en time. Temperaturen økes så til om lag 250 °C ved den samme hastigheten, og tempera- turen opprettholdes så ved 250 °C i om lag en time. Det tørkede materialet blir
25 kalsinert ved en temperatur på om lag 450 °C til om lag 1160 °C. Høytemperatur- kalsineringen trengs for å preparere katalysatoren for å stå imot høye temperaturer i løpet av den termonøytrale reformeringsreaksjonen av flytende hydrokarboner.

Den foreliggende oppfinnelsen viser at introduksjonen av svært små bestanddeler av platinagruppemetall(er) kan forbedre aktiviteten av basemetallstøttet termonøytral
30 reformeringskatalyse ved å forsyne hydrogenoverflytseffekten. Hydrogenoverflyts- effekten, som er velkjent for fagfolk, forebygger karbonavsetning på katalysatoren som deaktiverer katalysatoren. De spesifikke fordelene ved katalysatoren i samsvar med den foreliggende oppfinnelsen er at katalysatoren samtidig utøver de følgende karakteristikkene: (1) den er i stand til å fullstendig oksidere hydrokarbonmatings-
35 råvaren ved å bruke opp alt oksygenet som leveres, og danner en kraftig varme- forbrenningsreaksjon, (2) den er svært aktiv for dampreformeringsreaksjoner som er endotermiske av natur og bruker varmen dannet ved oksidasjonsreaksjonen og

tilveiebringer ekte termonøytral reformering, (3) den har en veldig lang effektiv levetid uten noen påviselig deaktivering, og (4) den kan prosessere flytende hydrokarboner fra isooktan til diesel ved en svært høy hastighet av omdanning til syngass.

5

I tillegg til flerkomponentkatalysatoren som anvendes i prosessen i den foreliggende oppfinnelse fører en høy gassholdig timelig rom fart (GHSV = så høy som 61032 h^{-1}) til en omdanning i overkant av 97 % av flytende hydrokarbonbrennstoffer. Prosessen i samsvar med den foreliggende oppfinnelse er anvendt for å produsere hydrogenrik gass fra lavsvovelmiddeldestillat petroleumsfraksjoner (for eksempel tungnafta, karoksen, diesel), så vel som letpetroleumsfraksjoner, så som lettnafta og LPG. Prosessen anvender flerkomponentkatalysatoren diskutert tidligere.

10

Den katalytiske dannelsen i samsvar med den foreliggende oppfinnelsen er i stand til å utføre dobbeltfunksjoner, det vil si reformering og katalytisk forbrenning, i produksjon av hydrogenrik syngass fra tyngre hydrokarbonfraksjoner. Den termoneutral reformeringen utføres på den samme katalytiske overflaten hvorpå forbrenningen og dampreformeringsfunksjonen konfigureres med god balanse. Varmen fra forbrenningen blir så anvendt umiddelbart for å levere varmen som kreves direkte for damp og/eller CO_2 reformering med minimalt varmetap. Som diskutert tidligere er det tre velkjente konvensjonelle reformeringsprosesser for hydrogenproduksjon, det vil si autotermal reformering, delvis oksidasjonsreformering og dampreforming, som er helt forskjellig fra prosessen i den foreliggende oppfinnelsen når det gjelder prosessforhold, reaksjonsfremgangsmåte, katalysator-system, og prosessdesign.

20

25

I autotermal reformering, selv de mest avanserte versjoner derav, blir to typer katalysatorsenger, det vil si forbrenningskatalysator og dampreformeringskatalysatorer, anvendt i serier. Men den termale motstanden til katalysatorstøtten og katalysatoringrediensene begrenser den katalytiske forbrenningen med en maksimal katalysatorsengtemperatur på $1000\text{--}1100 \text{ }^\circ\text{C}$, en situasjon som ikke nødvendigvis er forskjellige fra a priori homogen forbrenning.

30

I kontrast dermed blir i prosessen i samsvar med den foreliggende oppfinnelse, som kan bli sett i figur 1, den termonøytrale reformeringen som anvender syvkomponentkatalysatoren utført på den samme katalysatoroverflaten hvori forbrenningsfunksjonen og dampreformeringsfunksjonen er figurert med god balanse. Varmen til

35

forbrenningen blir så direkte anvendt umiddelbart for varme til reformeringen med minimalt varmetap.

5 Figur 2 illustrerer fordelene ved termonøytral reformering i forhold til annen kjent teknikk for reformeringsteknologier, inkludert hydrokarbondampreforming, delvis oksidasjon og en autotermal reformering.

10 Figur 3 viser fordelene som kan oppnås ved termonøytrale reformeringsprosesser i den foreliggende oppfinnelsen, i konseptillustrasjoner som viser varmen frigitt og vekslet i de fire forskjellige reaksjonssystemene.

15 Varmen til dampreforming (HSR) i den tradisjonelle reformen blir levert fra utsiden av reaktoren, og derfor kan en svært liten mengde varme bli injisert til katalysatorsengen. Det trengs en svært stor reaktor og ovn for å tilveiebringe varmen.

20 Delvis oksidasjonsreforming (PHR) av hydrokarbonene blir utført ved bruk av katalytiske forbrenningskatalysatorer som for eksempel gassbind dannede Pt-Rh tråder med ekstremt korte (m-sekunder) kontakttider. Forbrenning av en del av hydrokarbonet foregår også og derfor vil selektiviteten til H₂ og CO ofte senkes.

25 Selv i de mest avanserte autotermale reformeringsprosessene vil i prinsipp hastigheten på den katalytiske delvise oksideringen bli begrenset til om lag 1100 °C ved varmeøkning grunnet grensen for omdanningstemperaturen til katalysatorstøttene. Som et resultat derav kan ikke gass time rom farten økes betraktelig. Derved kan ikke katalysatorvolumet reduseres betraktelig.

30 Men i termonøytral reformering (TNR) ved katalytisk forbrenning økes katalysatorsengtemperaturen til en tiltenkt (virtuell) temperatur på mer enn 3000 °C, men i virkeligheten er katalysatorsengtemperaturen tvunget til å senkes ved den hovedsaklige endotermiske dampreformeringsfraksjonen. Som et resultat derav blir katalysatorsengtemperaturen opprettholdt på et trygt og praktisk temperaturområde. På grunn av denne karakteristikken kan reaktorstørrelsen bli redusert til størrelsesgrader sammenlignbare med de tradisjonelle dampreformerene.

35 Prosessen i samsvar med den foreliggende oppfinnelsen kan utføres over et bredt område av driftsforhold, inkludert reaksjonstemperaturer på mellom om lag 750 °C til 1000 °C, trykk på fra om lag 0-50 psig, et damp til karbonforhold på fra om lag 0 til

om lag 3,5, et oksygen til karbonforhold på fra om lag 0,35 til omlag 0,60, og en gass
timelig rom fart på om lag 30 000 h⁻¹ til om lag 70 000 h⁻¹ per time. Matingsråvaren
anvendt og nivået på omdanning påkrevd bestemmer forholdene som anvendes.
Generelt sett for produksjon av hydrogenrik gass blir driften utført ved en høy
5 temperatur og et lavt trykk med maksimal rom fart for å oppnå høyere avkastning av
hydrogen.

I utførelsen av prosessen i samsvar med den foreliggende oppfinnelsen kan den
oksygeninnholdende gassen bli tatt fra en gruppe som består av luft, oksygen eller
10 damp, og også blandinger derav. For den termonøytrale reformeringen av flytende
hydrokarboner kan luft og/eller karbondioksid anvendes, der luft er den foretrukne
gassen. Hydrokarbonmatingsråvaren kan være ett eneste hydrokarbon, så som
metan, etan, propan, butan eller blandinger derav, inkludert naturgass og dets
kondensat og forskjellige petroleumsfraksjoner som lettnafta, tungnafta, cerosen og
15 diesel.

For de termonøytrale reformeringsprosessene i samsvar med den foreliggende
oppfinnelsen er den relative mengden av damp og hydrokarbonreaktanter uttrykt
som et damp til karbonforhold, som er antallet av mol av damp per atom av karbon i
20 hydrokarbon belastet i reaktoren. For en lengre katalysatorlevetid og reaksjons-
ekvilibriumhensyn er det foretrukne damp til karbonforholdet på om lag 2:1.

Noen av fordelene som oppnås ved den termonøytrale reformeringsprosessen i
samsvar med den foreliggende oppfinnelsen som anvender flerkomponent-
25 katalysatoren ifølge den foreliggende oppfinnelsen vises nedenfor.

Katalysatoren i samsvar med den foreliggende oppfinnelsen har funksjoner for både
katalytisk forbrenning og damp og/eller CO₂ reformering på den samme katalysator-
overflaten. Den er litt mindre aktiv enn den originale firekomponent katalysatoren
30 utviklet hovedsakelig for reformering av letthydrokarbonbrennstoffer som beskrives i
PCT/US05/47220, som ble innsendt den 22. desember 2005, som er inkorporert heri
ved referanse dertil. Katalysatoren i samsvar med den foreliggende oppfinnelsen
gjør det mulig å reformere tyngre hydrokarbonfraksjoner uten deaktivering eller
forkoksing som ellers kan resultere fra forhøyete temperaturer i løpet av det svært
35 eksotermiske katalysatorforbrenningstrinnet. Grunnet de særskilte overflyts-
funksjonene til både oksygen og hydrogen blir forløperne til koksdanning og

svovelforgiftning oksidert og/eller hydrogenert umiddelbart, og katalytisk deaktivering unngås.

5 Ved å levere et passende forhold av brennstoff, luft, og damp ved et lavere temperaturnivå på fra om lag 410 °C til om lag 420 °C enn ved konvensjonell dampreforming vil katalysatorsengtemperaturen øke innefor et svært kort tidsrom på om lag 10 til om lag 20 sekunder til en temperatur på om lag 800 °C til om lag 900° C, og dette er en temperatur hvorved dampreformeringsreaksjonen kan gå med glatthet.

10 Eksotermen forårsaket av den katalytiske forbrenningen av brennstoff blir nøytralisert og kompensert automatisk med endotermen forårsaket av damp og/eller CO₂ reformering av hydrokarboner. Dette forebygger en for stor økning i katalysator-temperaturen og derfor sentrering av katalysatormetallene og omdanning av
15 katalysatorstøtten til en ikke- porøs tilstand. Disse funksjonene forbedrer katalysator- stabiliteten.

20 Varmeoverføringen mellom eksoterm og endoterm blir utført direkte på den samme katalysatorsengen. Som et resultat derav er det krevde katalytiske reaksjonsvolumet for flytende hydrokarbonreforming i denne oppfinnelsen mindre enn 1/20 av størrelsen av den konvensjonelle dampreformeringsreaktoren, og mindre enn 1/10 av størrelsen på en autotermal reformer. Videre kan den store ovnen som trengs for å varme opp reaktoren som kreves i konvensjonell hydrokarbondampreforming elimineres.

25 I løpet av likevektsdrift trenger man ikke å tilsette varme eksternt siden varmen krevd for dampreforming blir tilført in situ fra den katalytiske forbenningsreaksjonen. TNR prosessen anvender en flerkomponent katalysator er svært rask (mer enn 350000 h⁻¹) og produserer ingen målbar koksforming når flytende hydrokarboner
30 prosesseres med lavt innhold av svovel og aromatiske stoffer. Flerkomponent- katalysatoren er i stand til nesten fullstendig oksidering av hydrokarbonmatingsvaren ved å bruke opp oksygenet levert, og å danne en høy forbrenningsvarme.

35 Flerkomponentkatalysatoren er svært aktiv for dampreformeringsreaksjonen, det vil si den endotermiske reaksjonen, og bruker derved varmen dannet ved oksidasjonsreaksjonen og tilveiebringer ekte termonøytral reformering. Den har også en svært lang levetid uten noen målbar deaktivering når anvendt med tyngre destillat av

petroleum matingsråvarer og kan prosessere flytende hydrokarboner fra isooktaner til diesel ved en svært høy omdanningshastighet for å produsere hydrogenrik syngass.

5 Flerkomponentkatalysatoren kan anvendes over et vidt område brennstoffer fra gassbaserte brennstoffer som naturgass (NG) og flytende petroleumsgasser (LPG) til petroleumbaserte flytende hydrokarboner inkludert nafta, gasolin, kerosen og diesel. Katalysen ifølge den foreliggende oppfinnelse kan også utføres i produksjon av drivstoff som metanol, etanol, biodiesel og syntetiske drivstoffer (syndrivstoff). Det
10 kan anvendes på et vidt bruksområde, inkludert syntesegass (karbonmonoksid + hydrogen) produksjon, hydrokarbon til flytende omdanning (HTL) som anvender Fischer- Tropsch fremgangsmåten, metanolproduksjon, hydrogen matingsråvarer for hydroprosessering, produksjon av hydrogen med høy renhet for forskjellige bruksområder, produksjon av spesialkjemikalier, og reformering av flytende hydrokarbon-
15 brennstoffer for brenselcelleapplikasjoner, med kapasiteter på fra 100 W til flere MW ved bruk av Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC), Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) og Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC). Disse systemene kan anvendes for artikler av små størrelser, samgenererte systemer for husholdningsbruk og brenselcellekjøretøy.

20 Dette systemet kan også anvendes for å produsere hydrogenrikt reformat hvorfra flytende petroleumbrennstoffer for hydrogenberikelse i interne forbrenningsmotorer for å redusere kaldstarts utslipp og forlenge det anvendbare område av avgass-resirkulering.

25 Katalysatoren kan anvendes i termonøytral reformering av flytende petroleumsmatingsråvarer for storskala raffineri hydrogenproduksjon (opptil 200 000 Nm³/h).

EKSEMPLER.

30 Alle eksperimentene ble utført i et fiksert seng flyt reaksjonssystem. Reaksjonssystemet besto av gass og flytende matingsråvarer, en forvarmingsavdeling, en reaksjonsavdeling og en produktoppsamlingsavdeling. Gassene ble matet gjennom masseflytkontrollører, flytende matinger ble pumpet ved presisjons HPLC pumper. Reaksjonstuben var 12,6 mm i diameter og var laget av Haynes 230 legering. En
35 elektrisk ovn med tre soner hvis temperaturer ble målt og kontrollert av temperaturkontrollører varmet opp reaksjonssystemet. Termoelementet ble tilveiebrakt for å måle den indre temperaturen på reaktoren. Vann og hydrokarboner ble vaporiserte i

forvarmere og ble blandet med luft i en statisk blandingsmaskin før de slapp inn i reaktoren. Produktoppsamlingsseksjonen besto av en trykkontrollventil, en gassflytende separator, en flytnivåkontrollør og en produksjonstank.

- 5 I hvert av eksperimentene heretter var syvkomponentskatalysatoren som anvendt 8,0 % Ni av vekten, 5,0 % Ce₂O₃ av vekten, 2,5 % La₂O₃ av vekten, 0,5 % Pt av vekten, 2 % ZrO₂ av vekten, 0,5 % Rh av vekten, og 1,2 % Re av vekten, i hvert eksperiment var den kjente katalysatoren anvendt 10 % av vekten av Ni, 6,0 % av vekten av Ce₂O₃, 1 % av vekten av Pt og 0,2 % av vekten av Rh.

10

I hvert av eksperimentene beskrevet nedenfor ble 6 ml av katalysatoren som ble brukt lastet inn i Haynes reaktortuben beskrevet ovenfor. Katalysatorsengen ble pusset ved senteret av reaktortuben, mellom lagene av inert silikonkarbid. Toppdelen av silikonkarbidlaget gjorde også tjeneste som forvarmingsområde. Matingsblandingen ble varmet opp til 350 °C i forvarmingsområdet. Reaktoren ble oppvarmet til en startingsstemperatur på 410 °C ved en nitrogenflyt på 20 l/h. Vann ble pumpet inn i forvarmeren og fordampet, og damp ble sendt med en flytfart som tilsvarte en damp til hydrokarbonmating (H₂O/C) molart forhold på 2:1 for alle eksperimentene. Hydrokarbonmatingen ble så startet etter at en tilstrekkelig mengde vann hadde blitt samlet opp i produksjonstanken. Forskjellige O₂/C- forhold ble anvendt.

20

Temperaturen i reaktoren økte til om lag 800- 900 °C i løpet av et par sekunder. Eksperimentet fikk gå i 2 timer hvorefter en likevekt hadde blitt oppnådd. En gassprøve ble samlet opp og analysert i to gasskromatografer, en utstyrt med TCD og en annen med FID. Prosentomdanningen og produktgassammensetningen ble beregnet fra GC resultatene.

25

Tabell 1. Eksperiment 1, matingsråvare: tungnafta.

Driftsforhold	Syvkomponentskatalysator	Kjente katalysatorer
GHSV, h ⁻¹	38569	39144
Oksygen/karbonforhold	0,434	0,417
Likevektsreaksjon T, °C	765	910
Resultater		
HC omdanning, %	99,0	98,9
H ₂ O omdanning, %	24,6	11,1
H ₂ O/ (CO + CO ₂)	1,64	1,39

Produktsammensetning		
H ₂ , L/H	74,9	59,0
CO	16,7	21,4
CO ₂	29,1	20,8
CH ₄	1,2	1,0
Mol %		
H ₂	61,5	57,7
CO	13,7	20,9
CO ₂	23,9	20,4
CH ₄	1,0	1,0

Tabell 2. Eksperiment 2, matingsråvare: Kerosen

Driftsforhold	Syvkomponentskatalysator	Kjente katalysatorer
GHSV, h ⁻¹	41569	39902
Oksygen/karbonforhold	10,479	0,446
Likevektsreaksjon T, °C	840	800
Resultater		
HC omdanning, %	97,2	84,9
H ₂ O omdanning, %	22,6	3,6
H ₂ O/ (CO + CO ₂)	1,42	1,19
Produktsammensetning		
H ₂ , L/H	69,52	48,83
CO	23,60	23,48
CO ₂	25,42	17,51
CH ₄	0,80	1,19
Mol %		
H ₂	58,3	53,6
CO	19,8	25,8
CO ₂	21,3	19,2
CH ₄	0,67	1,31

Tabell 3. Eksperiment 3, matingsråvare: Diesel

Driftsforhold	Syvkomponentskatalysator	Kjente katalysatorer
GHSV, h ⁻¹	61032	57943
Oksygen/karbonforhold	0,60	0,61
Likevektsreaksjon T, °C	970	835
Resultater		
HC omdanning, %	99,0	64,0
H ₂ O omdanning, %	5,0	3,0
H ₂ O/ (CO + CO ₂)	1,20	0,80
Produktsammensetning		
H ₂ , L/H	72,1	28,7
CO	27,1	22,8
CO ₂	34,5	13,6
CH ₄	1,3	1,80
Mol %		
H ₂	53,4	42,9
CO	20,1	34,0
CO ₂	25,6	20,4
CH ₄	0,94	2,7

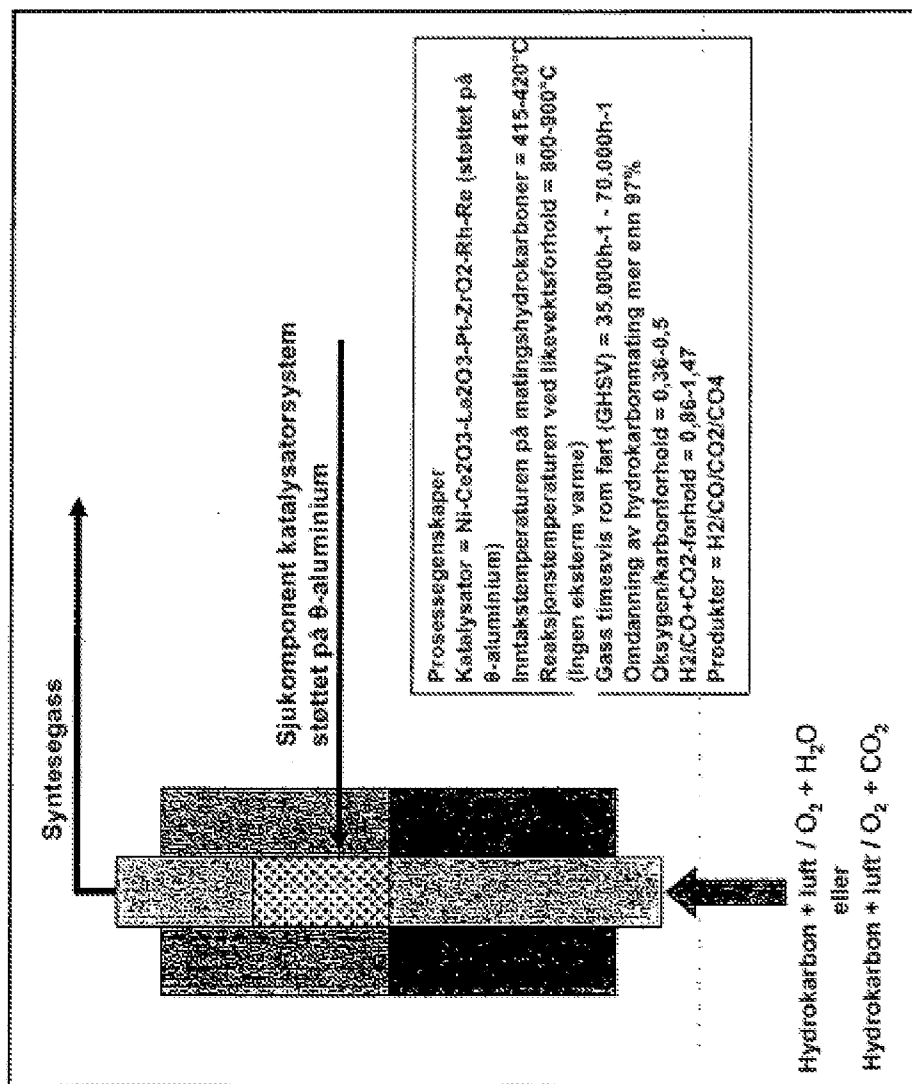
- Katalysatoren i samsvar med den foreliggende oppfinnelsen viser en markert forbedring i forhold til kjente katalysatorer når det gjelder:
1. Hydrokarbonomdanning,
 2. Hydrogenavkastning
 3. Selektivitet (H₂/(CO+CO₂)), og
 4. Er mer i stand til å reformere tyngre matingsråvarer uten at katalysatordeaktivering måles. For eksempel var dieselomdanningen ved bruk av katalysatoren til den foreliggende oppfinnelse på 99 % mot 64 % ved bruk av den kjente firekomponentkatalysatoren.
- Mens de illustrative utførelsene av den foreliggende oppfinnelsen er blitt beskrevet i særskilthet vil man forstå at et antall av modifikasjoner vil være åpenbare til og kan lett utføres av fagfolk uten at man går bort fra ånden og omfanget av oppfinnelsen. Derved er det ikke tiltenkt at omfanget av kravene heri kan begrenses til eksemplene

og beskrivelsene slik de er vist heri, men i stedet skal kravene brukes for å omfavne alle egenskapene av patenterbar nyhet som finnes i den foreliggende oppfinnelsen inkludert alle egenskaper som ville behandles som ekvivalente av de av fagfolk på feltet som oppfinnelsen omfatter.

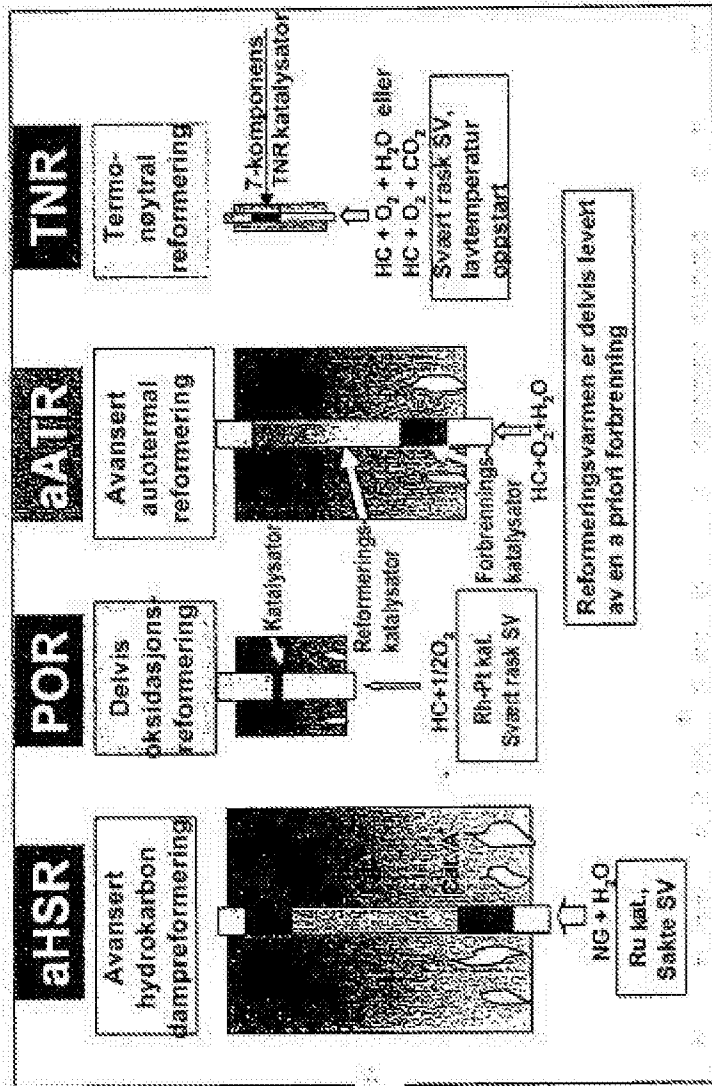
P A T E N T K R A V

1. En termonøytral reformeringsprosess for produksjon av en hydrogenrik syntesegass fra et flytende karbonbrennstoff, k a r a k t e r i s e r t v e d a t den
5 omfatter:
- a) tilveiebringelse av en blanding av et hydrokarbonbrennstoff, en O₂ rik gass og damp til et innvendig område på en reaktor, hvor nevnte innvendige område inkluderer en katalytisk seng som består av en kombinert forbrenning og damp
10 og/eller CO₂ reformeringskatalysator som inneholder Ni, La₂O₃, Ce₂O₃, Pt, ZrO₂, Rh og Re, hvori vektprosenten til hver av bestanddelene er 0,5- 15 % Ni, 0,5-10 % Ce₂O₃, 0,5-5 % La₂O₃, 0,1-2 % Pt, 0,5-3 % ZrO₂, 0,1-2 % Rh og 0,1-2 % Re,
- b) forvarming av brennstoffet, den O₂ rike gassen og dampen til en temperatur i
15 området på 380 °C til 450 °C, og
- c) bringe den forvarmede blandingen i kontakt med katalysatorsengen ved en gass time rom fart på 30 000 h⁻¹ til 70 000 h⁻¹, som fører til en eksotermisk forbrenningsreaksjon som øker reaksjonstemperaturen til 800 °C til 900 °C, og også
20 fører til en endotermisk dampreformeringsreaksjon i et tidsrom tilstrekkelig til å reformere det flytende brennstoffet og resultere i en hydrogenrik syntesegass.
2. Prosess i samsvar med krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t det flytende hydrokarbonbrennstoffet er et petroleumbasert brennstoff.
25
3. Prosess i samsvar med krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d a t den flytende petroleumbaserte brennstoffvæsken er valgt fra gruppen som består av isooktan, lettnafta, tungnafta, kerosen og diesel.
- 30 4. Prosess i samsvar med krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t gass time rom farten er mellom 35 000 h⁻¹ og 50 000 h⁻¹.
5. Prosess i samsvar med krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t forvarmingstemperaturen er på 410 °C til 420 °C.
35

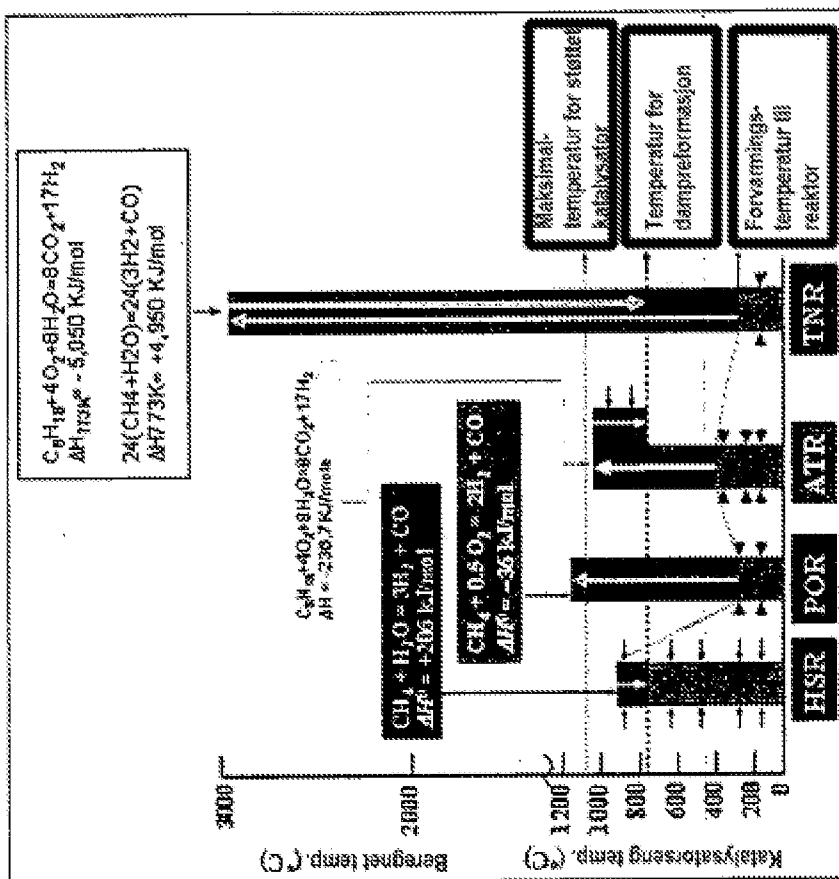
6. Prosess i samsvar med krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t varmen dannet i den eksotermiske forbrenningsreaksjonen blir nøytralisert og kompensert for ved den endotermiske reaksjonen på den samme katalysatorsengen.
- 5 7. Prosess i samsvar med krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t reaksjonen utføres i fravær av eksternt levert varme under stabil drift.
8. Prosess i samsvar med krav 3, k a r a k t e r i s e r t v e d a t over 97 % av den flytende hydrokarbonbrenselmatingsråvaren blir omdannet til syntesegass
10 (H₂/CO/CO₂(CH₄).
9. Prosess i samsvar med krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t syngassen produsert fra prosessen videre renses for å produsere svært ren hydrogen ved bruk av en hydrogenbrenselsteknologi valgt fra gruppen som består av vanngasskift og preferentiell oksidasjon, metanering og membranteknologier, og PSA.
15
10. Prosess i samsvar med krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t den hydrogenrike syntesegassen anvendes som en matingsråvare for ombordreformere i kjøretøy som omfatter en høytemperatur eller lavtemperatur brenselcelle.
20
11. Prosess i samsvar med krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t den hydrogenrike syntesegassen anvendes som en matingsråvare for hydrogenberikelse i interne forbrenningsmotorer.
- 25 12. Prosess i samsvar med krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t den hydrogenrike syntesegassen anvendes i stasjonære strømgenererende fasilitetsapplikasjoner.
- 30 13. En katalysator for anvendelse i en termonøytral reformeringsprosess, k a r a k t e r i s e r t v e d a t den omfatter: Ni, La₂O₃, Ce₂O₃, Pt, ZrO₂, Rh og Re, hvori vektprosenten til hver av bestanddelene er 0,5- 15 % Ni, 0,5-10 % Ce₂O₃, 0,5-5 % La₂O₃, 0,1-2 % Pt, 0,5-3 % ZrO₂, 0,1-2 % Rh og 0,1-2 % Re.



Figur 1: Sjukomponentkatalysatoren i den termoneytrale reformeringen



Figur 2: Skjematisk sammenligning av forskjellige typer hydrogenreformeringsprosesser



Figur 3: Konseptsammenligninger av fire typer hydrogenreformingsprosesser