



(12) PATENT

(19) NO

(11) 339753

(13) B1

NORGE

(51) Int Cl.

C01B 3/38 (2006.01)

C10G 2/00 (2006.01)

B01J 8/04 (2006.01)

C10G 35/04 (2006.01)

C10G 59/06 (2006.01)

C07C 27/06 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20034284	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	
(22)	Inng.dag	2003.09.25	(85)	Videreføringsdag	
(24)	Løpedag	2003.09.25	(30)	Prioritet	2002.09.26, DK, 1433/02 2002.09.26, DK, 1434/02
(41)	Alm.tilgj	2004.03.29			
(45)	Meddelt	2017.01.30			
(73)	Innehaver	Haldor Topsøe A/S, Postboks 213, DK-2800 LYNGBY, Danmark			
(72)	Oppfinner	Ib Dybkjær, Ndr Frihavsgade 25, 3 tv, DK-2100 København Ø, DK-, Danmark Kim Aasberg-Petersen, Rude Vang 51, DK-2840 Holte, DK-, Danmark Jens-Henrik Bak Hansen, Nitivej 20, 5 th, DK-2000 Frederiksberg, DK-, Danmark Niels Erikstrup, Wilkensvej 16 D, 4 tv, DK-2000 FREDERIKSBERG, Danmark Thomas Rostrup-Nielsen, Geelsvej 37, DK-2840 HOLTE, Danmark Peter Seier Christensen, Glasvej 7, 1 tv, DK-2400 København NV, DK-, Danmark			
(74)	Fullmektig	Zacco Norway AS, Postboks 2003 Vika, 0125 OSLO, Norge			

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte for fremstilling av syntesegass**

(56) Anførte publikasjoner EP 0504471 A1

(57) Sammendrag

Fremgangsmåte til fremstilling av syntesegass ved katalytisk dampreforming av et hydrokarbonholdig råstoff i parallell i et autotermisk dampreformeringsanlegg og i et eller flere dampreformeringsanlegg i serie, der varmen for dampreformeringsreaksjonene i et eller flere dampreformeringsanlegg tilveiebringes ved indirekte varmeveksling med de forenede utløpsstrømmene fra et eller flere dampreformeringsanlegg med det autotermiske dampreformeringsanlegget, og der karbonmonoksidholdig gass tilsettes til råstoffet før dampreforming i det autotermiske dampreformeringsanlegget og/eller før dampreforming i et eller flere dampreformeringsanlegg, der den karbonmonoksidholdige gassen har et molarforhold av hydrogen til karbon på mindre enn 4,5 og tilsettes i en mengde som resulterer i en produktstrøm med et molarforhold av hydrogen til karbonmonoksid på mellom omtrent 1,8 og 2,3.

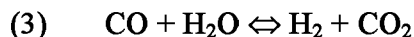
Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte til fremstilling av syntesegass ved parallell dampreforming av et hydrokarbonholdig råstoff i et autotermisk reformeringsanlegg (ATR) og en serie av adiabatisk dampreformeringsanlegg og/eller varmevekslerreformeringsanlegg med tilsetning av karbonmonoksidholdig gass til råstoffet.

Et anlegg for fremstilling av syntetisk diesel og andre syntetiske hydrokarboner er bestående av tre hoveddeler. I den første hoveddelen fremstilles syntesegass (en blanding av hydrogen og karbonoksider) fra råstoffet som vanligvis er naturgass eller et lignende lett hydrokarbonråstoff. I den andre hovedenheten foregår den virkelige hydrokarbonsyntesen vanligvis ved Fischer-Tropsch syntese. I sluttdelen som ofte er kjent som produktopparbeidingsenheten (PWU) raffineres og/eller separeres råproduktene til å gi de ønskede sluttproduktene. Den foreliggende oppfinnelsen vedrører en forbedret fremgangsmåte til fremstilling av syntesegass.

I dag er en av de mest kostnadseffektive og virksomme fremgangsmåtene til fremstilling av syntesegass ved autotermisk reformering (ATR). Ved ATR reagerer det lette hydrokarbonråstoffet med tilsetning av damp med en sub-støkiometrisk mengde av oksygen til fremstilling av syntesegass. En ATR reaktor består av en brenner, et forbrenningskammer, og et katalysatorsjikt i et motstandsdyktig fôret trykkskall.

For at Fischer-Tropsch syntesen skal være så effektiv som mulig, er ofte en spesifikk syntesegassammensetning ønskelig. Ved mange tilfeller angis den ønskede syntesegassammensetningen ved forholdet av hydrogeninnhold til karbonmonoksidinnhold. Det ønskede forholdet er ofte tilnærmet 2,0. Ved de fleste driftsbetingelser er ikke ATR i stand til å frembringe dette forholdet. Isteden må en karbondioksidholdig strøm resirkuleres til et sted oppstrøms for ATR reaktoren. Denne resirkuleringsstrømmen er ofte en restgass, som hovedsakelig er et biprodukt fra Fischer-Tropsch synteseenheten og/eller produktopparbeidingsenheten. Hovedkomponentene i restgassen er karbonmonoksid, karbondioksid, hydrogen og forskjellige lette hydrokarboner slik som metan, etan, propan, etylen og propylen.

Som beskrevet i den kjente teknikk (f.eks US patent nr 6.375.916) tilføyes ofte et adiabatisk forreformeringsanlegg oppstrøms for det autotermiske forreformeringsanlegget. I forreformeringsanlegget foregår de følgende reaksjonene:



5

Ved de fleste betingelser fjernes høyere hydrokarboner (hydrokarboner med mer enn 1 karbonatom) fullstendig. De siste to reaksjonene (2) og (3) er nær termodynamisk likevekt ved utløpstemperaturen i det adiabatisk forreformeringsanlegget.

Katalysatoren i det adiabatisk forreformeringsanlegget er typisk nikkel og en keramisk bærer.

10

Det er beskrevet i US patentsøknad nr 20010051662 av Arcuri et al. at å blande restgass og et hydrokarbonråstoff og å tilføre den oppnådde blandingen til et adiabatisk forreformeringsanlegg er fordelaktig for fremstilling av syntesegass. Ifølge den foreliggende oppfinnelsen er imidlertid resirkulering av restgassen til tilførselen til det adiabatisk forreformeringsanlegget ufordelaktig på grunn av risikoen for at karbondannelse vil være høyere i forreformeringsanlegget. Dette betyr at fremgangsmåten må opereres ved et høyere damp til karbonforhold (forholdet av damp til karbon i hydrokarboner) for å unngå karbondannelse. Det er generelt anerkjent at drift ved et lavt damp til karbon forhold er fordelaktig fra et økonomisk synspunkt i et Fischer-Tropsch anlegg.

15

20

EP 0504471 beskriver fremstilling av ammoniakk-syntesegass ved reaksjon av damp, et oksidasjonsmiddel, og en hoveddel av friskt hydrokarbonråstoff i en eksoterm katalytisk reformeringssone til en første reformert gass med meget lavt metaninnhold. Balansen av friskt råstoff reageres med damp i en endoterm katalytisk reformeringssone til en andre reformert gass som har et lavt metaninnhold. Den første og andre reformerte gassen forenes og føres i indirekte varmeveksling med reaktanter i den endoterme reformeringssone for å tilveiebringe den varmen som der er nødvendig, og blir deretter utvunnet som rå ammoniakk-syntesegass.

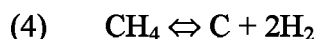
25

30

Dampreforming omfatter risiko for skadelig karbondannelse på katalysatoren. Karbon kan avsettes på katalysatoren enten fra metan, karbonmonoksid, høyere parafinhydrokarboner, eller andre komponenter slik som olefiner.

35

For metan kan karbondannelsesreaksjonen uttrykkes ved:



Sammensetningen, forutsatt at det er kjemisk likevekt i dampreforming- og skiftreaksjonene (1 – 3), beregnes basert på tilførselsstrømsammensetningen og temperatur og trykk. Dette bør i prinsippet gjøres ved hver posisjon i reaktoren. Imidlertid viser erfaring at risikoen for karbondannelse fra metan i henhold til reaksjon (4) øker med temperaturen. Basert på den beregnede likevektsammensetningen, beregnes reaksjonskvotienten for reaksjon (4). Reaksjonskvotienten, Q_c , er forholdet av kvadratet av partielltrykket av hydrogen til partielltrykket av metan ($P_{\text{H}_2}^2/P_{\text{CH}_4}$). Dersom forholdet er høyere enn likevektskonstanten for reaksjon (4) med samme temperatur, antas karbon ikke å dannes.

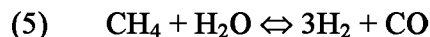
En fremgangsmåte for å redusere den nødvendige mengden av damp uten karbondannelse er å anvende edelmetallkatalysatorer (Rostrup-Nielsen et al., J. of Catalysis 144, sider 38 – 49, 1993). Kostnaden av edelmetaller sammenlignet med nikkel er imidlertid svært høy og det er ønskelig å minimalisere mengden av katalysator.

Syntesegassfremstilling kan utgjøre mer enn 50 % av de totale kapitalkostnadene ved et Fischer-Tropsch anlegg. For et anlegg basert på ATR kommer en stor fraksjon av kostnadene ved syntesegassproduktsenheten fra luftseparasjonseenheten som er nødvendig for å fremstille oksygen. Derfor er det en betydelig interesse for fremgangsmåter for å redusere oksygenforbruket per enhet av syntesegass som fremstilles.

Ifølge den foreliggende oppfinnelsen er en fremgangsmåte beskrevet hvorved drift ved damp til karbon forhold uten karbondannelse er mulig, ved samtidig reduksjon av oksygenforbruket.

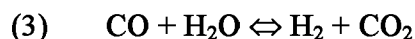
Installasjonen av en varmevekslerdampreformeringsenhet (HESRU) i parallell med ATR er en fremgangsmåte for å øke syntesegassfremstillingen uten det tilsvarende behovet for en større luftseparasjonseenhet. Ved dette tilfellet splittes tilførselen (typisk en blanding av avsvovlet naturgass og damp eller en forreformert blanding) mellom ATR og HESRU. Restgassen tilsettes enten til ATR tilførselsstrømmen, HESRU tilførselsstrømmen eller til begge tilførselsstrømmene. Utløpsstrømmene fra ATR og HESRU forenes til å gi syntesegassen, som sendes til Fischer-Tropsch syntese-seksjonen.

I HESRU foregår den endotermiske dampreformeringsreaksjonen av hydrokarbonene som illustrert nedenfor ved å benytte metan som et eksempel:



5

Dampreformeringsreaksjonene er forbundet med vanngasskiftreaksjonen:



- 10 De to reaksjonene over er nær likevekt ved HESRU utløpet. Temperaturen i utløpsgassen er over 800°C for å sikre en tilfredsstillende metanomdannelse. Mengden av restgass som tilsettes reguleres til å gi den ønskede utløpsgassammensetningen. Installasjonen av HESRU vil typisk øke mengden av restgass som resirkuleres til prosessen.

15

HESRU kan i seg selv være nokså kostnadsintensiv og fremgangsmåter for å redusere størrelsen er ønskelig.

- Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av syntesegass ved katalytisk dampreforming av et hydrokarbonholdig råstoff i parallell i et autotermisk dampreformeringsanlegg og i ett eller flere dampreformeringsanlegg i serie, der varmen fra dampreformeringsreaksjonene i det ene eller flere dampreformeringsanleggene tilveiebringes ved indirekte varmeveksling med de forenede utløpsstrømmene fra det ene eller flere dampreformeringsanleggene med det autotermiske dampreformeringsanlegget, og der karbonmonoksidholdig gass tilsettes til råstoffet før dampreforming i det autotermiske dampreformeringsanlegget og/eller før dampreforming i det ene eller flere dampreformeringsanleggene, der den karbonmonoksidholdige gassen har et molarforhold av hydrogen til karbon på mindre enn 4,5 og tilsettes i en mengde som resulterer i en produktstrøm med et molarforhold av hydrogen til karbonmonoksid på mellom omtrent 1,8 og 2,3.

Aspektene og trekkene over er beskrevet mer detaljert i den følgende beskrivelsen med referanse til tegninger der fig 1 viser en spesifikk utførelsesform av oppfinnelsen.

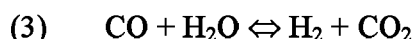
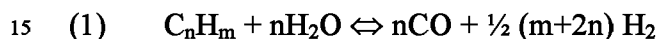
- 35 Med denne utførelsesformen er dampreformeringsanleggene adiabatisk dampreformeringsanlegg.

En hydrokarbonholdig tilførselsstrøm 1 oppdeles i en tilførselsstrøm 3 for ATR og en tilførselsstrøm 2 for de adiabatisk reformeringsanleggene 10, 14. Strømmen 3 kan eventuelt forreformerer og/eller ytterligere varmes (ikke vist i fig 1). Forreformereringen ved dette tilfellet utføres ved et adiabatisk forreformeringsanlegg som beskrevet i den tidligere kjente teknikk (f.eks Christensen, Appl. Cat. A 138, side 285, 1996).

Strømmen 3 blandes eventuelt med en restgass 4 som resulterer i en tilførselsstrøm 6 for ATR 7. Oksidant 5 enten i form av luft eller oksygen eller blandinger derav, tilføres til ATR 7 hvori syntesegass fremstilles og trekkes ut gjennom rørledningen 8.

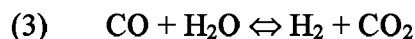
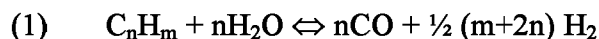
10

Restgass 9 tilføres eventuelt til tilførselsstrømmen 2 hvilket resulterer i tilførselsstrøm 37 for adiabatisk reaktor 10. I adiabatisk reaktor 10 forekommer dampreforming, metanering og skiftreaksjoner som følger:



Produktgass 20 trekkes ut fra reaktor 10. Gasstrøm 20 underkastes en serie identiske og sekvensielle trinn som følger:

- Tilsetning av restgass 11 resulterer i en blandet strøm 21.
- Økning av temperaturen i strøm 21 i varmeveksler 13 resulterer i strøm 22.
- Eventuell tilsetning av restgass 12 resulterer i blandet strøm 23.
- 25 - Bearbeiding av strøm 23 i adiabatisk reaktor 14 der de følgende reaksjonene forekommer:



- 30 - Trekk ut produktet fra adiabatisk reaktor 14 i strøm 24.

Antallet av trinn reguleres inntil en forhåndsbestemt gassammensetning og temperatur oppnås. Produktstrømmen 24 fra den endelige adiabatisk reaktoren 14 blandes med produktstrømmen 8 fra ATR hvilket resulterer i syntesegasstrøm 32. Syntesegasstrøm 32 avkjøles i en eller flere varmevekslere 13 som gir varme for å øke temperaturen av strømmen(2) 21 som beskrevet ovenfor. Den avkjølte strømmen 36 er produktsyntesegassen.

Ved en annen utførelsesform ifølge oppfinnelsen kan plikten til å oppvarme prosess strømmen(e) 21 delvis eller fullstendig oppnås fra andre strømmer i Fischer-Tropsch komplekset. Dette avhenger av den optimale varmeintegreringen i det gitte anlegget.

5

Den totale mengden av restgass som tilsettes i strøm 4, 9, 11 og 12 reguleres til å gi den ønskede produktsyntesegassammensetningen typisk med et hydrogen til karbon-monoksidforhold på mellom 1,8 og 2,3.

10 De følgende utførelsesformer av oppfinnelsen er illustrert i fig 2.

Ved denne utførelsesformen er dampreformeringsanleggene varmevekslerdamp-reformeringsanlegg.

15 En forreformert hydrokarbonstrøm 1 splittes til en strøm 14 for autotermisk reformering 13 og en strøm for HESRU 7. HESRU består av varmevekslerreformeringsanlegget. Varmen for varmevekslerreformeringsanlegget tilføres ved indirekte varmeveksling ved en blanding 12 av utløpsstrømmen 9 fra ATR 13 og utløpsstrømmen 11 fra varmevekslerreformeringsanlegget. Restgassen 2, 3 tilsettes til ATR tilførselen 8 og/eller
20 tilførselen til varmevekslerreformeringsanlegget 5 og/eller til utløpsstrømmen 11 fra varmevekslerreformeringsanlegget.

Ved enda en annen utførelsesform ifølge den foreliggende oppfinnelsen splittes en forreformert hydrokarbonstrøm til en strøm for autotermisk reformering og en strøm for
25 HESRU. Strømmen for HESRU varmes og tilføres til et adiabatisk reformeringsanlegg. Utløpsstrømmen fra dette adiabatiske reformeringsanlegget varmes eventuelt ytterligere og tilføres deretter til et varmevekslerreformeringsanlegg. Utløpsstrømmen fra varmevekslerreformeringsanlegget og ATR forenes. Den forenede strømmen benyttes som varmekilde for varmevekslerreformeringsanlegget og/eller forvarmingen av tilførselen
30 til det adiabatiske reformeringsanlegget og/eller forvarmingen av tilførselen til varmevekslerreformeringsanlegget. Restgassen tilsettes til tilførselen til ATR og/eller til tilførselen til det adiabatiske reformeringsanlegget og/eller til tilførselen til varmevekslerreformeringsanlegget og/eller til varmevekslerreformeringsanlegg-utløpsstrømmen.

35

Det hydrokarbonholdige råstoffet kan f.eks være en blanding av naturgass, damp og hydrogen.

Det er knapt mulig å fremstille en syntesegass med en sammensetning av H_2/CO på tilnærmet 2 uten resirkulering. Dette kan forstås fra den følgende forenklede forklaringen.

5

Det ønskede produktet har et forhold av atomisk hydrogen til atomisk karbon $(H/C)_{\text{produkt}}$ på tilnærmet 4. Tilførselen bestående av naturgass (eller annen lett hydrokarbonkomponent) og damp har et $(H/C)_{\text{tilførsel/råstoff}}$ forhold på typisk 4,5 – 7,5 avhengig av damp-til-karbon forholdet og hydrokarbonstrømsammensetningen. Som et eksempel vil en blanding av 100 mol metan og 60 mol damp som tilsvarer et damp-til-karbon forhold på 0,60 ha et atomisk (H/C) forhold på 5,20.

$(H/C)_{\text{produkt}}$ er lavere enn $(H/C)_{\text{tilførsel/råstoff}}$ og derfor er tilsetning av en (resirkulert) strøm med et atomisk (H/C) forhold på mindre enn $(H/C)_{\text{produkt}}$ nødvendig. Det ønskede H_2/CO forholdet i produktgassen kan ofte være mellom 1,7 og 2,3 hvilket tilsvarer $(H/C)_{\text{produkt}}$ som er lik 3,4 – 4,6.

Det er anerkjent at det ovennevnte er en forenklet fremstilling (f.eks. siden noe av karbonet i tilførselen vil forbli i metan eller omdannes til karbondioksid).

20

For praktisk anvendelse er imidlertid denne forklaringen egnet og forholdet av atomisk hydrogen til atomisk karbon i resirkuleringsgassen må være lik eller under 4,5 ($(H/C)_{\text{resirkulering}} \leq 4,5$).

Den katalytiske aktiviteten for dampreforming i de adiabatisk reformeringsanleggene og/eller varmevekslerreformeringsanleggene kan oppnås enten ved konvensjonelle faste leier av (pellets) katalysatorer, ved katalysert hardware, eller ved strukturerte katalysatorer. Ved tilfelle av katalysert hardware, tilsettes katalytisk materiale direkte til en metalloverflate. Det katalytiske belegget av en metalloverflate (vaskebelegg) er en velkjent prosess (en beskrivelse er gitt i f.eks. Cybulski, A., og Moulijn, J.A., Structured catalysts and reactors, Marcel Dekker, Inc, New York, 1998, kapittel 3, og referanser deri).

Det passende materialet, fortrinnsvis en ferrittisk stålholdig Cr og/eller Al, varmes til en temperatur på fortrinnsvis over $800^{\circ}C$ i den hensikt å danne et lag av Cr og/eller Al oksid. Dette laget bidrar til en god adhesjon av det keramiske materialet til stål. Et tynt lag av en slurry som inneholder den keramiske forløperen påføres på overflaten ved

35

hjelp av f.eks. spraying, maling eller dypping. Etter påføring av belegget tørkes slurryen og kalsineres ved en temperatur som vanligvis er innenfor området 350 - 1000°C. Endelig impregneres det keramiske laget med det katalytisk aktive materialet.

- 5 Alternativt påføres det katalytisk aktive materialet samtidig med den keramiske forløperen.

Videre er katalytisk hardware er på form av katalysator som avsettes i metallisk eller keramisk struktur, som adheres til reaktorveggen.

10

Katalysert hardware kan i den foreliggende oppfinnelsen enten være direkte på en kanalvegg der prosessgassen strømmer eller festet til et metallisk strukturert element som danner en strukturert katalysator.

- 15 Strukturerte elementer er innretninger som omfatter flere lag med strømningskanaler mellom de tilgrensende lagene. Lagene er formet på en slik måte at ved å plassere de tilgrensende lagene sammen resulterer de i et element der strømningskanalene f.eks kan krysse hverandre eller kan danne rette kanaler. Strukturerte elementer er videre beskrevet f.eks i US patent nr 5.536.699, 4.985.230, EP patentsøknad nr 396.650,
20 433.223 og 208.929, hvorav alle her er innarbeidet som referanse.

To typer strukturerte elementer er særlig egnet for den oppfunne fremgangsmåten – de rettkanaliserde elementene og de krysskorrugerte elementene.

- 25 De rettkanaliserde elementene krever adiabatisk betingelser og forskjellige geometrier av disse elementene er mulige. For eksempel er rettkanalmonolitter egnet for anvendelse i fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen i den adiabatisk reaktoren(e).

- 30 Krysskorrugerte elementer muliggjør effektiv varmeoverføring fra reaktorveggen til gasstrømmen. Det er også egnet for anvendelse i fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen spesielt i seksjonen med varmeveksling.

- Andre katalyserte strukturerte elementer kan også benyttes ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen slik som høyoverflatestrukturerte elementer. Eksempler på strukturerte
35 katalysatorer inkluderer katalyserte monolitter, katalyserte krysskorrugerte strukturer og katalyserte ringer (f.eks pall-ringer).

Både med katalysert hardware påført direkte på veggen i reaktoren og med strukturerte katalysatorer kan mengden av katalysator avpasses til den nødvendige katalytiske aktivitet for dampreformeringsreaksjonene ved de gitte driftsbetingelsene. På denne måten er trykkfallet lavere og mengden av katalysator er ikke mer enn nødvendig
5 hvilket spesielt er en fordel dersom kostbare edelmetaller benyttes.

Ved mer konvensjonelle applikasjoner med pellets, er dampreformeringsreaktorene ofte utformet for å maksimalisere varmeoverføring og pelleten plasseres enkelt i kanaler der prosessgassen strømmer hvilket ofte resulterer i et varmt overskudd av katalytisk
10 aktivitet.

Ved enda et annet aspekt ifølge den foreliggende oppfinnelsen kan strømmen gjennom katalysatoren være oppstrøms når katalytisk hardware eller strukturerte katalysatorer benyttes. Dette kan knapt gjøres ved tilfellet med pellets på grunn av risikoen for
15 fluidisering. En fordel med denne spesifikke utførelsesformen er at betydelig grad av rørsystem kan unngås hvilket reduserer anleggskostnaden.

En annen mulighet er at rørdiameteren kan reduseres ved bruk av katalysert hardware. Det er generelt anerkjent at forholdet av rørdiameteren til diameteren av katalysator-
20 pellets bør være over 4 – 5. For å unngå overtrykkfall minimaliserer dette den akseptable rørdiameteren (eller annen kanengeometri). Med en strukturert katalysator eller med katalysert hardware elimineres denne begrensningen hvilket åpner for mulighet for mer kompakte reformeringsanlegg.

Lignende fordeler kan oppnås dersom den strukturerte katalysatoren er på formen av kjeramiske monolitter eller kjeramiske krysskorrugerte strukturer med aktivt katalysatormateriale.

Det katalytiske materialet kan i seg selv enten være nikkel eller edelmetaller (Pt, Pd, Ru,
30 Rh, Ir) eller blandinger derav.

Fordelene med den oppfunne fremgangsmåten omfatter også evnen til å operere ved lavere damp-til-karbon forhold og å redusere oksygenforbruket.

Fordelene ved den oppfunne fremgangsmåten (f.eks som vist i fig 1) er flere. Ved tilfellet der mer enn en reaktor benyttes, er varmeoverføringen og de kjemiske reaksjonene dekket hvilket muliggjør å optimalisere begge individuelt. I tillegg er

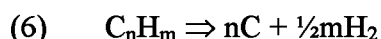
endring av katalysator lettere enn med en integrert apparatur. Det faktum at flere reaktorer benyttes betyr at katalysatoren kan utformes mer spesifikt for de gitte driftsbetingelsene. Som et eksempel på dette kunne nikkelbaserte katalysatorer benyttes ved relativt lave temperaurer mens edelmetaller kan benyttes ved høyere temperaturer for å unngå karbondannelse.

Varmevekslerreformeringsanlegget, dersom det benyttes, kan også fylles med nikkelbaserte katalysatorer i den kaldere sonen og edelmetaller i den varmere sonen der risikoen for karbondannelse er mst uttalt.

10

Anvendelsen av flere varmevekslere kan lette bruken av materialer som er avpasset til driftsbetingelsene. Valget av materialet kan spesifikt reguleres til temperaturen i hver veksler. Metallpulverkorrosjon må også vurderes ved disse driftsbetingelsene. Ved noen av varmevekslerne er risikoen for metallpulverisering mer uttalt enn i andre. I disse vekslerene bør materialer med høy bestandighet mot metallpulverisering benyttes, mens dette nødvendigvis ikke er nødvendig ved andre tilfeller.

Anvendelsen av flere steder for å injisere restgass inn i prosessgasstrømmen har den fordel at risikoen for karbondannelse på katalysatoren reduseres. Karbondannelse kan foregå fra høyere hydrokarboner (hydrokarbonforbindelser med to eller flere karbonatomer) i henhold til den følgende reaksjon:



Olefiner kan spesielt selv ved små konsentrasjoner være årsaken for skadelig karbondannelse på katalysatoren. Det er kjent at økning av hydrogen-til-olefin forholdet har en positiv effekt på å unngå karbondannelse. Med splitting av restgassen øker hydrogen-til-olefin forholdet ved innløpet til hver av de adiabatisk reaktorene fordi ingen olefiner er tilstede i naturgasstilførselstrømmen.

30

EKSEMPLER

Naturgass med en sammensetning av 95 % metan, 3,5 % etan, og 1,5 % propan benyttes. Ved alle tilfeller holdes mengden av naturgasstilførsel ved 1000 Nm³/time. En liten strømming av hydrogen på 20 Nm³/time tilsettes til naturgassen i alle tilfeller. Damp til karbon (S/C) forholdet defineres som molarforholdet av damp til karbon

utvunnet fra hydrokarboner i naturgassen (dvs stort sett fra karbon i restgass). Restgassen som benyttes i alle eksemplene har sammensetningen som er gitt i tabell. I alle eksemplene er restgastemperaturen 200°C og oksydanttemperaturen er 200°C.

Tabell 1

Forbindelse	Restgasskonsentrasjon (mol-%)
Hydrogen	31,1
Karbonmonoksid	27,8
Metan	3,7
Nitrogen	4,0
Karbondioksid	30,4
Etan	1,5
Etylen	1,5
Propan	0,0
Propylen	0,0

5 Eksempel 1A**Sammenligningseksempel**

I dette tilfelle blandes avsvovlet naturgass med damp og restgass med sammensetningen som er definert over. Den oppnådde blandingen varmes til 430°C og tilføres til et

10 adiabatisk forreformeringsanlegg. Den forreformerte blandingen varmes til 600°C. Den oppnådde blandingen tilføres til det autotermiske reformeringsanlegget sammen med en oksydant (oksidantsammensetning: 99,5 % oksygen og 0,5 % argon) der syntesegassen fremstilles. Tilførselstemperaturen av oksygenet er 200°C. Mengden av restgass som tilsettes reguleres til å gi et hydrogen-til-karbon monoksidforhold i syntesegasstrømmen

15 som er lik 2,00. ATR utløpstemperaturen er 1050°C. Alle reaksjoner antas å være i likevekt ved reaktorutløpsbetingelser. Trykket gjennom hele systemet er 2,48 MPa. Restgasstemperaturen er 200°C.

Damp-til-karbon forhold er 0,6.

20

Eksempel 1B

I dette tilfelle blandes avsvovlet naturgass og damp og varmes til 430°C og tilføres til et

25 adiabatisk forreformeringsanlegg. Damp-til-karbon forholdet i forreformeringsanlegg-innløpet er 0,6. Utløpsstrømmen fra det adiabatisk forreformeringsanlegget splittes i to

strømmer. Den første strømmen som utgjør 80 % av den totale forreformeringsanlegg-
utløpsstrømmen varmes til 600°C. Denne oppvarmede strømmen blandes med restgass
som har sammensetningen som er gitt i tabell 1 og tilføres til det autotermiske
reformeringsanlegget sammen med oksydant.

5

Den andre strømmen som utgjør 20 % av den totale forreformeringsanlegg-
utløpsstrømmen blandes med ytterligere damp. Mengden av damp er 213 Nm³/time.
Den oppnådde blandingen varmes til 500°C og tilføres til en adiabatisk reaktor. Utløps-
strømmen fra den adiabatiske reaktoren varmes ytterligere til 550°C og tilføres til et
10 varmevekslerreformeringsanlegg. Utløpsstrømmen fra varmevekslerreformerings-
anlegget er 900°C. Utløpsstrømmen fra varmevekslerreformeringsanlegget og fra det
autotermiske reformeringsanlegget blandes til den endelige syntesegassen.

Mengden av restgass reguleres til å gi et forhold av hydrogen til karbonmonoksid i
15 utløpsstrømmen på 2,00.

Eksempel 1C

20 Dette eksemplet er nesten identisk med eksempel 1B. Den eneste forskjellen er at ingen
restgass tilsettes til tilførselsstrømmen til ATR. Isteden tilsettes restgass til den andre
strømmen som utgjør 20 % av den totale forreformeringsanleggutløpsstrømmen og som
blandes med ytterligere damp. Den oppnådde blandingen varmes til 500°C som i
eksempel 1B.

25

Mengden av restgass reguleres til å gi et forhold av hydrogen til karbonmonoksid i
utløpsstrømmen på 2,00.

30 Eksempel 1D

Eksempel 1D er lignende med eksempel 1C. Den eneste forskjellen er at restgass
tilsettes til utløpsstrømmen fra den adiabatiske reaktoren før oppvarmingen av denne
strømmen til 550°C. Ingen restgass tilsettes oppstrøms for den adiabatiske reaktoren.
35 Mengden av restgass reguleres til å gi et forhold av hydrogen til karbonmonoksid i
utløpsstrømmen på 2,00.

Eksempel 1E

Dette eksemplet er lignende med de foregående eksemplene 1B, 1C og 1D. 30 % av
 5 restgassen tilsettes ved stedet som er beskrevet i eksempel 1B, 30 % ved stedet som er
 beskrevet i eksempel 1C og 40 % ved stedet som er beskrevet i eksempel 1D.

Mengden av restgass reguleres til å gi et forhold av hydrogen til karbonmonoksid i
 utløpsstrømmen på 2,00.

10

Eksempel 1F

Dette eksemplet er identisk med eksempel 1E, bortsett fra at damp til karbon forholdet
 15 oppstrøm for forreformeringsanlegget er satt til 0,40.

I tabell 2a og 2b er fremstillingen av syntesegass (hydrogen og karbonmonoksid) for
 eksempler 1A – 1F gitt relativt til naturgassen og oksygenforbruket. Mengden av rest-
 gass som resirkuleres og temperaturen av syntesegassen (dvs av blandingen av utløps-
 20 gassene fra ATR og varmevekslerreformeringsanlegget) i eksempler 1B – 1F er også
 vist.

Tabell 2a

25

Eksempel	Syntegassfremstilling (Nm ³ syntesegass fremstilt/Nm ³ oksygen forbrukt)	Syntegassfremstilling (Nm ³ syntesegass fremstilt/Nm ³ naturgass forbrukt)	Restgassresirkulering (mol/mol naturgass tilført)
1A	5,03	3,14	0,29
1B	6,33	3,34	0,51
1C	7,36	3,42	0,61
1D	7,36	3,42	0,61
1E	6,96	3,38	0,57
1F	6,83	3,23	0,42

Tabell 2b

Eksempel	Syntesegasstemperatur (°C)
1A	-
1B	1020
1C	997
1D	997
1E	1005
1F	1006

I tabell 3 nedenfor er de angitte innløp- og utløpstemperaturene for eksempler 1A – 1E i
 5 det adiabatisk forreformeringsanlegget gitt. De beregnede reaksjonskvotientene ved
 kjemisk likevekt for karbondannelsesreaksjon (5) fra metan er også gitt ved innløp- og
 utløpstemperaturer.

Likevektskonstanten for reaksjon (5) ved innløp- og utløpstemperaturene er også gitt
 10 forutsatt at karbon er på formen av grafitt. Det er anerkjent at den virkelige likevekts-
 konstanten for karbondannelse på en katalysator er forskjellig og i noen grad avhengig
 av katalysatoren. For sammenligning og illustrative formål er imidlertid anvendelsen av
 likevektskonstanten for grafitt adekvat.

15

Tabell 3

Tilfelle	T _{innløp} (°C)	T _{utløp} (°C)	Q _{c, inn} (atm.a)	Q _{c, ut} (atm.a)	K _{p, inn} (atm.a)	K _{p, ut} (atm.a)
1A	430	493	0,074	0,25	0,122	0,41
1B	430	410	0,155	0,11	0,122	0,079
1C	430	410	0,155	0,11	0,122	0,079
1D	430	410	0,155	0,11	0,122	0,079
1E	430	410	0,155	0,11	0,122	0,079

Definisjonene er som følger:

20

T: Innløpstemperatur til og utløpstemperatur fra adiabatisk forreformeringsanlegg.

Q_c : Reaksjonskvotient ($P_{H_2}^2/P_{CH_4}$) for reaksjon (4) ved forreformeringsanlegginnløps- og utløpstemperatur (og trykk) etter etablering av likevekt av dampreforming og skiftreaksjoner.

- 5 K_p : Likevektskonstant for reaksjon (4) ved innløps- og utløpstemperatur i forreformeringsanlegget.

Det kan ses fra tabell 2a, 2b og 3 at den foreliggende oppfinnelsen frembringer betydelig forbedring.

10

Ved å benytte fremgangsmåtene som er beskrevet i 1B – 1E finnes en betydelig økning i syntesegassproduktiviteten per oksygenenhet. I tillegg forbedres syntesegassproduksjonen per enhet tilført naturgass som er forbrukt.

- 15 Det bør bemerkes at eksempel 1A og 1F opererer med den samme totalmengden av injisert damp. Dette illustrerer at oppfinnelsen også er nyttig ved den samme damp-til-karbonforhold og gir økt produktivitet.

Det optimale valget av restgasstilsetning kan ikke bedømmes kun med hensyn på produktivitet. Eksempel 1C og 1D har den høyeste produktiviteten, men også den største resirkuleringen hvilket betyr at resirkuleringskompressorinvesteringen øker. I tillegg er temperaturen i den endelige syntesegassen lavest i eksempel 1C og 1D. Dette gir en mindre temperaturlnærming i varmevekslerreformeringsanlegget og nedstrøms for varmeveksleren og øker således den relative kostnaden(e) av disse enhetene.

25

I tabell 3 er fordelene ved den foreliggende oppfinnelsen ytterligere illustrert. I sammenligningseksempel 1A er reaksjonskvotienten, Q_c , lavere enn likevektskonstanten, K_p , både ved innløpet og ved utløpet av forreformeringsanlegget. Det motsatte er tilfelle i eksempel 1B – 1E ifølge den foreliggende oppfinnelsen. Dette betyr at den foreliggende oppfinnelsen kan operere ved et lavere damp-til-karbon forhold (eller med en lavere margin for karbondannelse) enn sammenligningseksempel 1A uten risiko for karbondannelse i forreformeringsanlegget for en gitt katalysator).

Det bør også bemerkes at det ikke er noen olefiner i tilførselen til forreformeringsanlegget fordi restgassen resirkuleres til et sted nedstrøms. Dette er en fordel fordi olefiner kan forårsake hurtig karbondannelse på en katalysator. I eksempel 1E og 1F injiseres restgassene ved forskjellige steder hvilket reduserer konsentrasjonen av

35

olefiner ved reaktorinnløpene. Dette er også en uttalt fordel ved den foreliggende oppfinnelsen.

5 Eksempel 2

Dette eksemplet er basert på eksempel 1B med den modifikasjon at strømmingene er 100 ganger høyere. Arrangementet av varmevekslerene, reaktorer, forreformeringsanlegget og varmevekslerreformeringsanlegget er som i eksempel 1B. Forskjellen er at 100.000
10 Nm^3/time naturgass benyttes som tilførsel. Mengden av ytterligere damp som tilsettes til strømmen som utgjør 20 % av forreformeringsanleggsutløpsstrømmen er $21.300 \text{ Nm}^3/\text{time}$.

Ved dette tilfelle er kapasiteten som er påkrevd i varmevekslerreformeringsanlegget 462
15 kcal/Nm^3 naturgass tilført. Den gjennomsnittlige varmefluksen til varmevekslerreformeringsanlegget er $75.000 \text{ kcal}/\text{m}^2$ indre røroverflate/time. Varmevekslerreformeringsanlegget har en rørgometri med en rørlengde på 10 meter.

Dette betyr en total (indre) varmeoverføringsoverflate på 6.160 kvadratmeter.

20

Tilfelle 1: Indre rørdiameter er 0,1 meter og katalysatorpartikler med en diameter på 20 mm benyttes.

Tilfelle 2: Indre rørdiameter er 0,05 meter og katalysatorpartikler med en diameter på
25 10 mm benyttes.

Tilfelle 3: Indre rørdiameter er 0,05 meter katalysert på den indre røroverflaten med et katalysatorlag med en tykkelse på 0,05 mm.

30 Tilfelle 4: Som tilfelle 3, men med en katalysatorlagstykkelse på 0,1 mm.

Tilfeller 5 og 6: Som tilfeller 3 og 4, men med en indre rørdiameter på 0,02 meter.

Tilfelle 7: Indre rørdiameter er 0,05 meter. Katalysatoren er en strukturert katalysator
35 representert ved en metallisk krysskorrugert struktur med et overflateareal på $900 \text{ m}^2/\text{m}^3$ reaktorvolum hvorpå et katalysatorlag med en tykkelse på 0,05 mm er plassert.

Tilfelle 8: Som tilfelle 7, men med en indre rørdiameter på 0,02 meter.

De følgende definisjonene er benyttet i tabell 4 nedenfor:

	Pel:	Pellets
5	TD:	Indre rørdiameter
	D _p :	Karakteristisk katalysator pelletdiameter
	SCSA:	Strukturert katalysatoroverflateareal per enhet reaktorvolum
	t:	Katalysatorlagtykkelse
	RV:	(Indre) reaktorvolum
10	CV:	Katalysatormaterialelevolum bortsett fra hulrom
	NOT:	Antall reformeringsanleggsrør
	DP:	Trykkfall.

15

Tabell 4

Tilfelle	Kat. Type	TD (m)	D _p (mm)	SCSA m ² /m ³	T (mm)	RV (m ³)	CV (m ³)	NOT	DP
1	Pel	0,1	20	-	-	15,4	6,2 ¹	196	Høy
2	Pel	0,05	10	-	-	7,7	3,9 ²	393	Svært høy
3	CH	0,05	-	-	0,05	7,7	0,031	392	Lav
4	CH	0,05	-	-	0,10	7,7	0,062	392	Lav
5	CH	0,02	-	-	0,05	3,1	0,031	980	Lav/moderat
6	CH	0,02	-	-	0,10	3,1	0,061	980	Lav/moderat
7	STC	0,05	-	900	0,05	7,7	0,347	392	Moderat
8	STC	0,02	-	900	0,05	3,1	0,140	980	Moderat

1: Hulrom er 60 %. 2: Hulrom er 50 %

Fra tabell 4 kan det ses at anvendelse av enten katalysert hardware festet til den indre overflaten i røret eller strukturerte katalysatorer har fordeler når det gjelder trykkfall og katalysatormengde.

20

P a t e n t k r a v

1.

Fremgangsmåte til fremstilling av syntesegass ved katalytisk dampreforming av et
5 hydrokarbonholdig råstoff k a r a k t e r i s e r t v e d a t fremgangsmåten utføres i
parallel i et autotermisk dampreformeringsanlegg og i ett eller flere
dampreformeringsanlegg i serie, der varmen fra dampreformeringsreaksjonene i det ene
eller flere dampreformeringsanleggene tilveiebringes ved indirekte varmeveksling med
de forenede utløpsstrømmene fra det ene eller flere dampreformeringsanleggene med
10 det autotermiske dampreformeringsanlegget, og der karbonmonoksidholdig gass
tilsettes til råstoffet før dampreforming i det autotermiske dampreformerings-
anlegget og/eller før dampreforming i det ene eller flere
dampreformeringsanleggene, der den karbonmonoksidholdige gassen har et
molarforhold av hydrogen til karbon på mindre enn 4,5 og tilsettes i en mengde som
15 resulterer i en produktstrøm med et molarforhold av hydrogen til karbonmonoksid på
mellom omtrent 1,8 og 2,3.

2.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, der det ene eller flere dampreformeringsanleggene er
20 adiabatisk dampreformeringsanlegg og/eller varmevekslerdampreformeringsanlegg.

3.

Fremgangsmåte ifølge krav 2, der råstoffet til det ene eller flere adiabatisk dampreformeringsanleggene forvarmes ved indirekte varmeveksling med de forenede utløpsstrømmene fra det ene eller flere dampreformeringsanleggene og det autotermiske dampreformeringsanlegget.
25

4.

Fremgangsmåte ifølge krav 2, der varmen for varmevekslerreformeringsanlegget
30 tilveiebringes ved indirekte varmeveksling med de forenede utløpsstrømmene fra det ene
eller flere av dampreformeringsanleggene og det autotermiske
dampreformeringsanlegget.

5.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, der katalysatoren i minst ett av dampreformeringsanleggene er på formen av pellets eller katalysert hardware.
35

6.

Fremgangsmåte ifølge krav 5, der det katalyserte hardware er anordnet på strukturerte metalliske eller kjeramiske elementer eller på monolitter.

5 7.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, der det aktive katalytiske materialet i et første av damp-reformeringsanleggene er nikkel og det aktive materialet i et siste av dampreformerings-anleggene er et edelmetall eller en blanding av edelmetaller.

10 8.

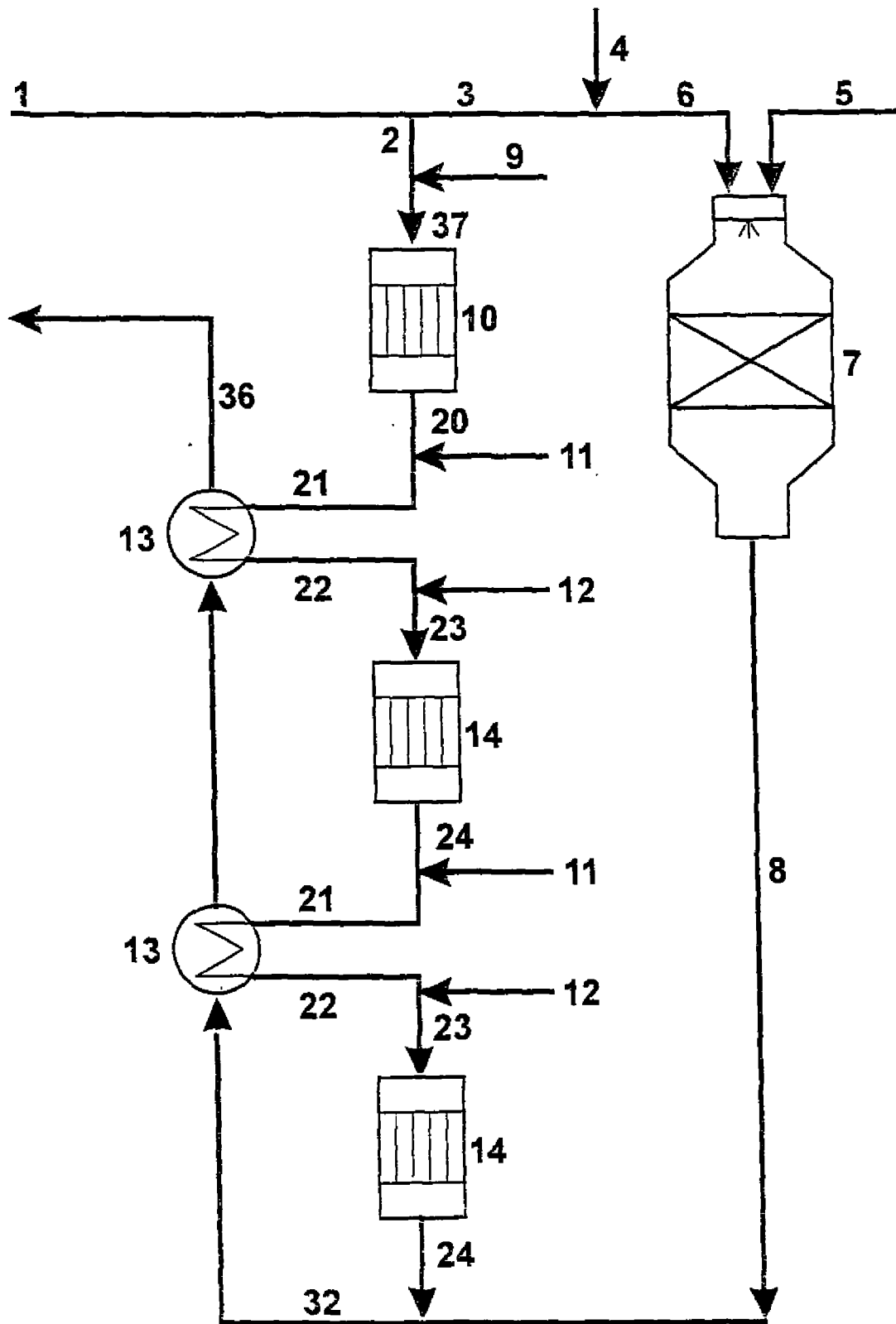
Fremgangsmåte ifølge krav 3, der forvarmingen kombineres med katalytisk damp-reformering mellom minst ett av de adiabatisk dampreformeringsanleggene.

9.

15 Fremgangsmåte ifølge krav 1, der en oksidant til det autotermiske dampreformerings-anlegget inneholder minst 90 % oksygen basert på volum.

10.

20 Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående kravene, er den karbon-monoksidholdige gassen er restgass fra en Fischer-Tropsch fremgangsmåte.

*Fig. 1*

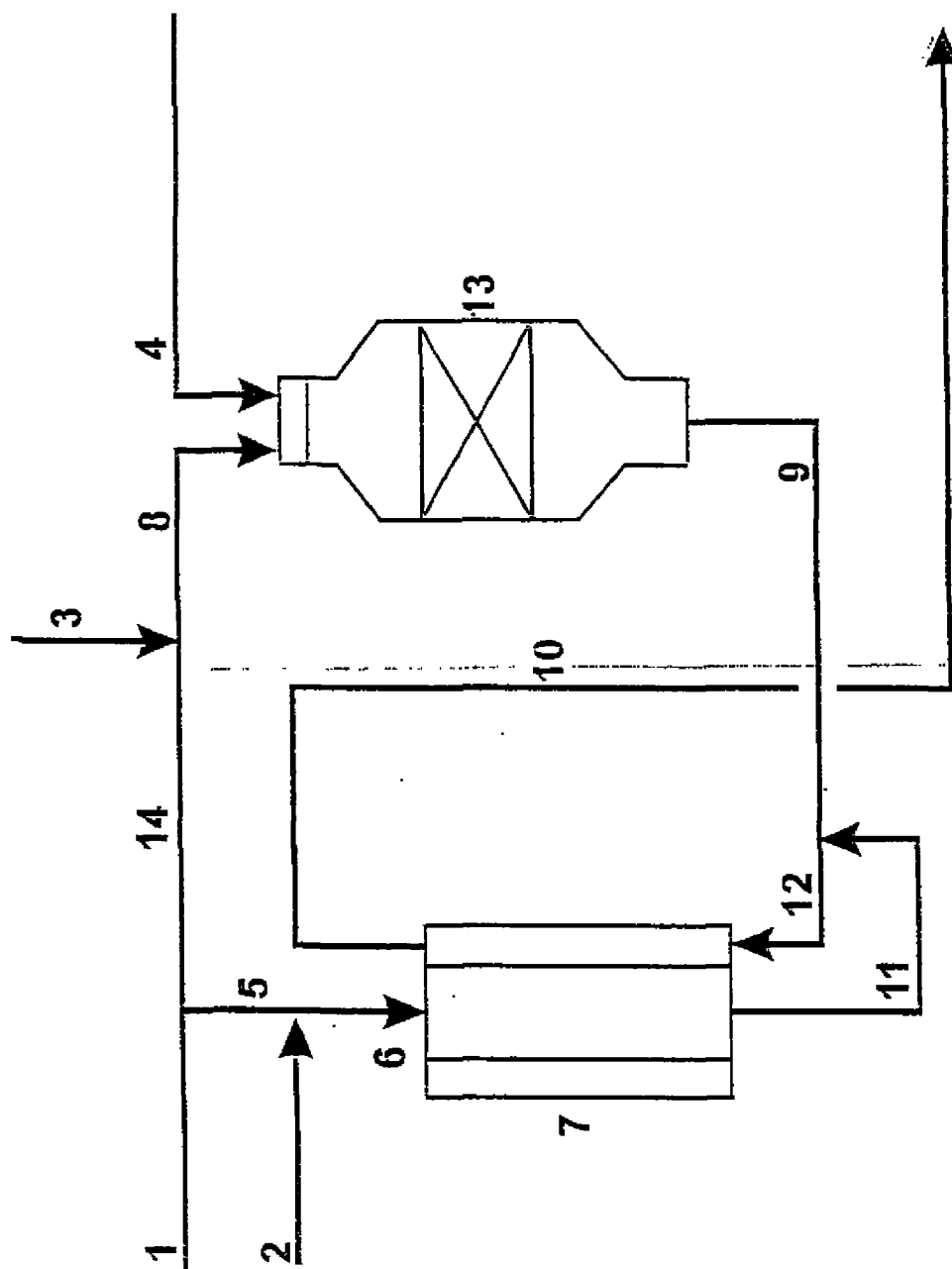


Fig. 2