



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **314691**

(13) B1

(51) Int Cl⁷

C 01 B 3/36, 3/38, 3/50

Patentstyret

(21) Søknadsnr	20002378	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	2000.05.05	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	2000.05.05	(30) Prioritet	Ingen
(41) Alm. tilg.	2001.11.06		
(45) Meddelt dato	2003.05.05		

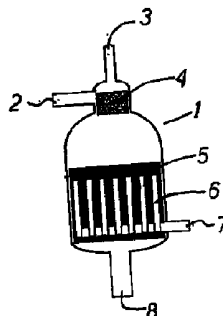
(71) Patenthaver	Statoil ASA - I&K IR PAT, Forusbeen 50, inngang 2, 4035 Stavanger, NO
(72) Oppfinner	Erling Rytter, 7049 Trondheim, NO
(74) Fullmektig	Protector Intellectual Property Consultants AS, 0301 Oslo

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte og reaktor for fremstilling av hydrogen og syntesegass**

(56) Anførte publikasjoner GB A 2283235, WO A 9925649, CA A 2282948

(57) Sammendrag

Fremgangsmåte for reformering av fødegass omfattende naturgass og/eller en pre-reformert naturgass, vanndamp og en oksygenholdig gass i en autoterm reaktor, som er kjennetegnet ved at fødegassen først ledes gjennom en katalysatorfri sone i reaktoren, i hvilken sone fødegassen partielt forbrennes i en eksoterm oksidasjonsreaksjon og delvis reformeres, at den varme, delvis forbrente og reformerte gassen ledes videre gjennom et katalysatorsjikt for videre reformering, slik at det dannes en reformert gasstrøm, og at den reformerte gasstrømmen skilles i en første strøm hovedsakelig omfattende H₂ og en andre, hydrogenfattigere strøm hovedsakelig omfattende CO₂, vanndamp samt CO, eventuelle inerte gasser samt noe uomsatt fødegass, ved hjelp av en hydrogenpermeabel membran i katalysatorsjiktet. Det blir også beskrevet en reaktor for utførelse av fremgangsmåten.

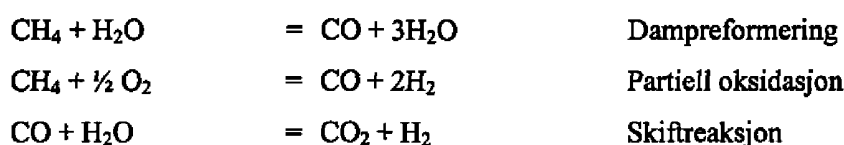


Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte og en reaktor for reformering av en hydrokarbon fødegass, samt en reaktor for utførelse av fremgangsmåten. Spesielt angår oppfinnelsen en slik fremgangsmåte og reaktor hvor det foregår en intern separasjon, eller ekstraksjon, av hydrogen internt i reaktoren.

5

Bakgrunn for oppfinnelsen

Ved reformering av naturgass er følgende reaksjoner sentrale:



Dampreforming er sterkt endoterm og den varmen som er nødvendig for reaksjonen kan enten fremskaffes ved ekstern fyring eller ved kombinasjon av dampreforming og den eksoterme partielle oksidasjonen i en autoterm reformer (ATR). En autoterm reformer opereres gjerne ved en temperatur på omkring 1000 °C og ved et trykk på omkring 30 til 40 bar. Slike reformere er velkjent teknikk som finner anvendelse i mange anlegg for prosessering av hydrokarbonføder, slik som naturgass.

15

Konvensjonelle autoterme reformere for reformering av hydrokarbonføde slik som naturgass eller delvis reformert naturgass har en del ulemper:

- Utløpstemperaturen på gassen fra en ATR er relativt høy, for eksempel omkring 1000 °C. Høy utløpstemperatur er uønsket av to grunner.
 - a) Det er nødvendig med stor varmevekslerkapasitet for å avkjøle avgassen
 - b) Det er fare for metalldusting på grunn av Boudards reaksjon, en reaksjon som øker med høy temperatur og høyt CO_2/CO -forhold
- Det er vanskelig å optimalisere sammensetningen av utløpsgassen for det formål den skal benyttes til og det kan kreves dyrt ekstrautstyr og energikrevende prosesser for slik optimalisering.
- Høye kostnader for fremskaffelse av O_2

25

Ofte er det behov for bestanddelene i utløpsgassen fra ATR i de forskjellige prosessene hhv. delprosessene i et prosessanlegg. Spesielt kan det være nødvendig å regulere hydrogeninnholdet, for eksempel ved å skille hydrogen fra den øvrige utløpsgassen

30

etter utløpet fra ATR og tilføre hydrogen til prosesser og delprosesser hvor det er behov for hydrogen. Denne utskillingen av hydrogen omfatter normalt aminvask, PSA (Pressure Swing Adsorbtion) eller liknende for å fjerne uønskede komponenter eller utskillelse av hydrogen ved hjelp av hydrogenmembran.

5

Ved å fjerne hydrogen fra reaksjonsblandingen direkte i reformeren vil reaksjonslikevekten forskyves mot CO₂ og hydrogen slik at den ideelle totalreaksjonen vil være:



10

Det er tidligere kjent løsninger hvor hydrogen fjernes fra en reaksjonsblanding i en reaktor.

Således er det fra DE 1.467.035 kjent en fremgangsmåte for fremstilling av hydrogengass ved omsetning av vanddamp og hydrokarboner i en reformeringsreaktor. Dette er ikke en autoterm reaktor idet varmen som er nødvendig for dampreformeringsdannes ved forbrenning av utslippsgassen fra reaktoren etter at hydrogen er fjernet fra denne, hvor hydrogen som ikke er gått gjennom membranen samt andre brennbare reformeringsprodukter forbrennes utenfor reaktoren for å gi den tilstrekkelige varmen for reaksjonen. Det er her et poeng at mengden hydrogen som diffunderer gjennom membranen blir innstilt slik at det blir igjen en "rest" hydrogen slik at en ved ekstern forbrenning får den tilstrekkelige varmen.

I US 5.741.474 blir det også beskrevet en fremgangsmåte for fremstilling av hydrogen med høy renhet fra en reaksjonsblanding omfattende hydrokarboner eller oksygeninnholdende hydrokarboner, vanddamp og oksygen i en reformeringsreaktor. Dannet hydrogen trekkes ut fra reaktoren gjennom en hydrogenpermeabel membran. Utslippsgassene fra reaktoren som ikke går gjennom den hydrogenpermeable membranen, forbrennes og forbrenningsvarmen benyttes til oppvarming of reformering av hydrokarbon, vann og oksygen eller luft. Det er således ikke her tale om en autoterm reaktor, men en reaktor som krever ekstern tilførsel av varme.

I US 5.637.259 blir det beskrevet en fremgangsmåte for produksjon av syngass og hydrogen fra en blanding av metan og oksygen, metan og CO₂ eller en blanding av metan, CO og oksygen. De ønskede produktene er hydrogen og CO og skiftreaksjonen er tilnærmet fraværende i fravær av tilsatt vanndamp.

5

GB 2.283.235 beskriver også et system for fremstilling av hydrogen fra et hydrokarbonholdig materiale, vanndamp og oksygen. I det minste en del av biproduktgassene resirkuleres her til reaktoren. Reformerer er en kombinert autoterm reformer som i katalysatorsjiktet inneholder to katalysatorer, en forbrenningskatalysator for å fremme den partielle oksidasjonen og en reformeringskatalysator samt membran for separasjon av hydrogen.

WO 9925649 beskriver en hydrogengenerator hvor hydrogen blir fremstilt fra en fødegass omfattende et hydrokarbonholdig materiale, fortrinnsvis metanol, oksygen og eventuelt vann. Fødegassen ledes gjennom et katalysatorsjikt hvor den ved en kombinasjon av partiell oksydering, dampreforming og vanngasshiftreaksjon omdannes til en hydrogenrik gass inneholdende omkring 50% hydrogen. Denne hydrogenrike strømmen skilles i en hydrogenstrøm og en hydrogenfattig strøm ved hjelp av en hydrogenpermeabel membran.

20

CA 02228948 beskriver også en hydrogenreaktor hvor hydrogen blir fremstilt ved autotermal dampreforming av et hydrokarbon i en virvelsjiktreaktor og hvor hydrogen blir fjernet fra reaktoren ved hjelp av en hydrogenpermeabel membran.

25 Det er således et mål ved foreliggende oppfinnelse å utvikle en fremgangsmåte for reformering av hydrokarbonføder, slik som naturgass eller delreformert naturgass, som overvinner ulempene ved en tradisjonell ATR og hvor man får produsert hydrogen som har tilstrekkelig renhet til bruk i etterfølgende prosesser.

30 Ifølge foreliggende oppfinnelse blir det fremskaffet en fremgangsmåte for reformering av fødegass omfattende naturgass og/eller en pre-reformert naturgass, vanndamp og en oksygenholdig gass i en autoterm reaktor for fremstilling av en syntesegass og hydrogen, hvor fødegassen først ledes gjennom en katalysatorfri sone i reaktoren, i

hvilken sone fødegassen partielt forbrennes i en eksoterm oksidasjonsreaksjon og delvis reformeres, hvorefter den varme, delvis forbrente og reformerte gassen ledes videre gjennom et katalysatorsjikt for videre reformering, i hvilket katalysatorsjikt det dannes en reformert gasstrøm, og den reformerte gasstrømmen skilles i en første hydrogenrik strøm hovedsakelig omfattende H_2 og en andre hydrogenfattigere strøm hovedsakelig omfattende CO_2 , vanndamp samt CO , eventuelle inerte gasser samt noe uomsatt fødegass, ved hjelp av en hydrogenpermeabel membran i katalysatorsjiktet.

Ifølge en foretrukket utførelsesform benyttes den andre hydrogenfattigere strømmen som fødegass til en Fischer-Tropsch-reaktor eller til en reaktor for syntese av oksygenater, slik som for eksempel metanol.

Ifølge en andre foretrukket utførelsesform deponeres den andre hydrogenfattigere strømmen i et reservoar.

Det er også et mål ifølge oppfinnelsen å fremskaffe en reformer for utførelse av fremgangsmåten.

Det er således også fremskaffet en reaktor for reformering av en fødegass omfattende naturgass og/eller en pre-reformert naturgass, vanndamp og en oksygenholdig gass, hvor reaktoren omfatter et katalysatorsjikt for autoterm reformering av fødegassen, i hvilket katalysatorsjikt det er anordnet en hydrogenpermeabel membran for å skille gasstrømmen gjennom katalysatorsjiktet i en første hydrogenrik strøm hovedsakelig inneholdende hydrogen, og en andre hydrogenfattigere strøm hovedsakelig omfattende karbondioksid og vanndamp foruten noe hydrogen, ikke-reagert fødegass, eventuell inertgass og karbonmonoksid, hvor reaktoren dessuten oppstrøms for katalysatorsjiktet omfatter en katalysatorfri sone, i hvilken sone fødegassen partielt forbrennes i en eksoterm oksidasjonsreaksjon og delvis reformeres før gassen ledes gjennom katalysatorsjiktet.

Produktene fremstilt ifølge foreliggende oppfinnelse omfatter:

- en hydrogenrik strøm, i foreliggende beskrivelse også omtalt som permeat, som er trukket ut fra reformeren gjennom den hydrogenpermeable membranen i reformeren, og
- en hydrogenfattigere strøm, i foreliggende beskrivelse også omtalt som retentat, og syngass.

Fremgangsmåten og reformeren ifølge foreliggende oppfinnelse har blant annet følgende fordeler fremfor konvensjonell ATR-teknologi:

- en intern hydrogenpermeabel membran gir et fleksibelt og effektivt system for produksjon av hydrogen og syngass i forskjellige innbyrdes forhold
- hydrogenproduksjonen kan økes signifikant
- nedstrøms rensesystemer for hydrogen kan fjernes for de fleste anvendelser av hydrogen eller systemene kan gjøres enklere
- sammensetningen av produktene fra reformeren, syngassen, kan bli skreddersydd for nedstrømsanvendelsene slik som metanol- og Fischer-Tropsch-syntese samt eventuelt for hydrogenproduksjon med deponering av CO₂
- oksygenforbruket kan reduseres samtidig som man oppnår tilsvarende eller bedre ytelse
- utløpstemperaturen fra reformeren kan reduseres betydelig, noe som forenkler avkjøling og generering av damp, samt ikke minst gjøre at behovet for forbrenning og derved tilførsel av kostbart oksygen reduseres
- problemer med korrosjon, slik som metalledsting, blir betydelig redusert
- det kan for enkelte anvendelser benyttes luft som kilde for oksygen til reformeren

Oppfinnelsen vil bli nærmere beskrevet nedenfor med henvisning til de vedlagte figurer, hvor:

Fig. 1 viser et snitt gjennom en reformer ifølge foreliggende oppfinnelse,

- fig. 2 viser et tverrsnitt av et mulig arrangement av keramiske membranrør for oppsamling av hydrogen,
- fig. 3 viser lengdesnitt gjennom forskjellige alternativer for de keramiske membranrørene,
- 5 fig. 4 viser utløpstemperaturen fra reformeren som funksjon av forholdet O_2/C ved forskjellige forhold av damp/C for konvensjonell ATR og for foreliggende reformer ved 90% hhv. 95% intern fjerning av H_2 ,
- fig. 5 viser hydrokarbonomdanning (%C) som funksjon av forholdet O_2/C ved forskjellige forhold av damp/C for konvensjonell ATR og for foreliggende reformer ved 90% hhv. 95% intern fjerning av H_2 ,
- 10 fig. 6 viser total hydrogenproduksjon som funksjon av forholdet O_2/C ved forskjellige forhold av damp/C for konvensjonell ATR og for foreliggende reformer ved 90% hhv. 95% intern fjerning av H_2 ,
- fig. 7 viser støkiometrisk tall ($SN = (P_{H_2} - P_{CO_2}) / (P_{CO} + P_{CO_2})$) i utløpsgassen etter at denne er kombinert med det produserte hydrogenet, som funksjon av forholdet O_2/C ved forskjellige forhold av damp/C for konvensjonell ATR og for foreliggende reformer ved 90% hhv. 95% intern fjerning av H_2 ,
- 15 fig. 8 viser støkiometrisk tall i utløpsgassen hvor 5% av utløpsgassen er tatt ut av strømmen og hvor resten er kombinert med det produserte hydrogenet, som funksjon av forholdet O_2/C ved forskjellige forhold av damp/C for konvensjonell ATR og for foreliggende reformer ved 90% hhv. 95% intern fjerning av H_2 , og
- 20 fig. 9 viser molart forhold av H_2/CO i retentatet som funksjon av forholdet O_2/C ved forskjellige forhold av damp/C for konvensjonell ATR og for foreliggende reformer ved 90% intern fjerning av H_2 .

25

Figur 1 viser et lengdesnitt gjennom en reformer ifølge foreliggende oppfinnelse. Hydrokarbonføden tilføres til reformeren 1 gjennom en hydrokarbontilførsel 2. I den viste reformeren tilføres også vanndamp sammen med hydrokarbonføden, men reformeren kan også ha en egen vandamptilførsel. Oksygen tilføres gjennom en oksygentilførsel 3. Med oksygen menes her og ellers i beskrivelsen og kravene luft, oksygenanriket luft eller oksygen dersom det ikke klart fremgår noe annet.

30

Den tilførte reaksjonsblandingen omfattende hydrokarbonføden, vanndampen og oksygenet oppvarmes i en katalysatorfri brenner 4, hvor det foregår en partiell oksidasjon samt en delvis reformering av reaksjonsblandingen. Temperaturen i den katalysatorfri brenneren kan være 2000 °C eller høyere i deler av gassfasen avhengig av sammensetningen av reaksjonsblandingen.

Den partielt oksiderte og delvis reformerte reaksjonsblandingen føres videre fra brenneren 4 til et katalysatorsjikt 5 inneholdende en reformeringskatalysator, slik som for eksempel nikkel på alumina eller kalsinert Ni-hydrotalsitt.

Katalysatoren i katalysatorsjiktet 5 er pakket omkring ett eller flere rør med semipermeable membraner 6 som er permeable for hydrogen, men i liten grad for de øvrige gassene i reaksjonsblandingen.

Konfigurasjonen av rør med semipermeable membraner 6 kan være forskjellig fra reaktor til reaktor, og noen alternativer for slike konfigurasjoner er angitt i figurene 2 og 3. Den eksakte konfigurasjonen av rørene med semipermeable membraner er imidlertid ikke kritisk idet mange andre alternative konfigurasjoner også kan benyttes. I utførelsesformene vist i figurene 2 og 3 løper rørene med semipermeable membraner 6 hovedsakelig loddrett og er anbrakt i konsentriske sirkler. Rørene med semipermeable membraner er tilsluttet samlerør 10 som leder oppsamlet hydrogen ut til et hydrogenuttak 7.

Rørene med semipermeable membraner 6 kan være konfigurert slik at det kan strømmes gjennom en inertgass, som vist i fig. 3c, eller uten slik mulighet for gjennomstrømning, som vist i fig. 3 a og b. Ved bruk av gjennomstrømningstypen hvor hydrogenet fjernes fra rørenes indre blir partialtrykket av hydrogen i rørene bli redusert, noe som øker drivkraften for hydrogen gjennom membranen. Uten gjennomstrømning vil det hovedsakelig være trykkforskjellen mellom reformerens indre og det indre av de rørene 6 som er den drivende kraften gjennom membranen. Inertgassen kan være for eksempel nitrogen eller CO₂. Nitrogen vil normalt være tilgjengelig da det oppnås som biprodukt ved kryogenisk produksjon av oksygen.

På grunn av de høye temperaturene i reformeren er det foretrukket at rørene med semipermeable membraner 6 er fremstilt av keramisk materiale. Imidlertid er oppfinnelsen ikke begrenset til dette, og et hvilket som helst materiale som har den nødvendige selektiviteten og gjennomstrømningen for hydrogen samtidig som de oppfyller de fysiske kravene til stabilitet og styrke, kan benyttes.

I en reformer hvor rørene med semipermeable membraner 6 er konfigurert slik at det kan strømmes en gass gjennom rørene 6, er det anordnet et innløp 9 for denne gassen med distribusjonsrør 11 tilsvarende samlerørene 10 i katalysatorsjiktet 5.

10

Den delen av gassen fra reformeren som ikke går gjennom de semipermeable membranene, retentatet eller syngassen, blir tatt ut gjennom et utløp 8 fra reformeren og blir derfra ført videre til anvendelsen nedstrøms.

15 Overskudd av varme i retentatet eller syngassen kan benyttes til oppvarming av gasstrømmer eller prosesstrinn hvor det må tilføres varme, slik som for eksempel produksjon av vanndamp eller oppvarming av oksygen og/eller hydrokarbonføde til reformeren eller til skallsiden i en gassoppvarmet reformer (GHR).

20 Ved å justere de støkiometriske forholdene mellom hydrokarbonføden, vanndampen og oksygenet som tilføres reaktoren, samt å justere uttaket av hydrogen gjennom den semipermeable membranen, kan likevekten i reaksjonsblandingen justeres slik at utløpsgassen fra reaktoren har en sammensetning, eventuelt etter tilsetning av hele eller deler av den uttatte hydrogen, som passer for den tilsiktede bruk av utløpsgassen.

25 Således kan eksempelvis utløpsgassens sammensetning optimaliseres for Fischer-Tropsch-syntese eller metanolproduksjon, eller innholdet av CO₂ kan optimaliseres slik at utløpsgassen hovedsakelig inneholder CO₂ for eksempel for injeksjon i et reservoar.

Det ble gjennomført simuleringer ved hjelp av et standard simuleringsverktøy for prosesskjemi (HYSYS) med forskjellige betingelser.

30

Simuleringene er basert på den antagelsen at likevekt er oppnådd når reaksjonsproduktene eller syngassen forlater reformeren. Denne antagelsen vil være tilnærmet

korrekt ved passende utforming og katalysatorfylling. Videre er det antatt at reformeren er adiabatisk, dvs. er uten varmetap. Utløpstemperaturen er derfor beregnet ut fra de involverte kjemiske reaksjonene og fødegassenes innløpstemperatur.

- 5 Videre er det tatt utgangspunkt i en hydrokarbonføde med en sammensetning som tilsvarer en realistisk naturgassføde, med følgende sammensetning (mol%): 2,5 % CO₂, 82% C₁-, 9,0% C₂-, 5,0% C₃-, 1,0% C₄- og 0,5% C₅-hydrokarboner. Før denne hydrokarbonføden tilføres reformeren er det antatt at den gjennomgår en prereformering hvor høyere hydrokarboner i reaksjon med vanndamp omdannes til metan og CO₂.
- 10 Dette er imidlertid ikke obligatorisk idet prinsippene angitt her gjelder en hvilken som helst naturgassblanding enten den blir prereformert eller ikke. Det kan også være mulig å reformere høyere hydrokarboner direkte.

- Tilførselen av naturgass er satt til 2,0 MMSm³/dag for å eksemplifisere et
- 15 metanolanlegg av verdensskala (ca. 2500 tonn metanol/dag). Dette vil tilsvare anvendelsen av én ATR-reaktor eller eventuelt noen få reaktorer alt etter anleggsutforming. Høyere eller lavere kapasitet kan oppnåes ved å justere reformerens størrelse eller eventuelt antallet reformere.

- 20 De fleste simuleringene ble utført ved et absolutt trykk på 80 bar. Dette er høyere enn det normale driftstrykket til en ATR-reformer på 30 til 40 bar. Hvilket trykk som er optimalt, må beregnes konkret for hver enkel prosess. Et høyt ATR-trykk kan være fordelaktig da det vil utnytte det antatt høye trykket på naturgassen samt trykket på produsert hydrogen og syngass vil ha et høyt trykk slik at komprimering av disse
- 25 gassene for etterfølgende prosesser blir unødvendig eller at behovet blir redusert. Videre vil det ved høyt trykk kunne oppnås et høyere drivende kraft for utskilling av hydrogen gjennom membranen. Disse fordelene må veies mot en høyere reaktorkostnad på grunn av tykkere reaktorvegger.

Tabell 1

ATR med selektiv membran. Hydrokarbonføde er 2,0 MMSm³/dag naturgass som er prereformert og har en innløpstemperatur på 630 °C og et trykk på 80 bar. Oksygen blir tilført ved 300 °C og et O₂/C-forhold på 0,5.

S/C (damp/karbon)	90% hydrogenuttak gjennom membran			Konvensjonell ATR		
	0,5	1,5	3,0	0,5	1,5	3,0
Utløpstemperatur fra ATR (°C)	1018	1012	940	1101	1016	943
Hydrokarbonomdanning (%C)	99,5	100,0	100,0	93,3	93,5	93,3
H ₂ -permeat (MMSm ³ /dag)	4,58	5,36	5,75	0	0	0
Tørr syngass (MMSm ³ /dag)	3,00	3,07	3,12	6,56	6,96	7,37
<i>Sammensetning av tørr syngass (volum%)</i>						
H ₂	17,4	19,3	20,5	62,2	64,4	66,3
CO	53,4	26,2	11,8	30,8	23,4	16,4
CO ₂	28,7	28,7	67,7	4,5	9,9	15,0
CH ₄	0,4	0,0	0,0	2,5	2,3	2,2

5

Tabell 2

ATR med hydrogenselektiv membran. Betingelser som i tabell 1 bortsett fra at oksygen ble tilført ved et O₂/C-forhold på 0,4.

S/C (damp/karbon)	90% hydrogenuttak gjennom membran			60% hydrogenuttak gjennom membran		
	0,5	1,5	3,0	0,5	1,5	3,0
Utløpstemperatur fra ATR (°C)	848	775	721	940	868	807
Hydrokarbonomdanning (%C)	85,8	92,6	97,5	81,3	84,9	88,1
H ₂ -permeat (MMSm ³ /dag)	4,11	5,38	6,11	2,34	2,86	3,28
Tørr syngass (MMSm ³ /dag)	2,94	3,08	3,15	4,04	4,38	4,66
<i>Sammensetning av tørr syngass (volum%)</i>						
H ₂	15,7	19,5	21,4	37,7	43,4	46,8
CO	43,4	17,5	7,0	37,0	22,6	12,9
CO ₂	28,9	57,0	69,6	12,8	25,4	33,9
CH ₄	12,0	6,0	2,0	11,5	8,6	6,4
H ₂ /CO	0,36	1,11	3,06	1,05	1,92	3,63
<i>Støkiometrisk tall (SN) i kombinert permeat og retentat</i>						
SN	1,77	1,85	1,89	1,68	1,74	1,78

10

Tabell 3

ATR med hydrogenselektiv membran. Betingelser som i tabell 1a bortsett fra at oksygen blir tilført ved et O₂/C-forhold på 0,3.

S/C (damp/karbon)	90% hydrogenuttak gjennom membran			Konvensjonell ATR		
	0,5	1,5	3,0	0,5	1,5	3,0
Utløpstemperatur fra ATR (°C)	780	691	626	933	863	805
Hydrokarbonomdannning (%C)	68,2	76,1	83,3	60,0	62,2	64,3
H ₂ -permeat (MMSm ³ /dag)	3,36	4,58	5,39	0	0	0
Tørr syngass (MMSm ³ /dag)	2,85	2,99	3,08	5,09	5,64	6,12
<i>Sammensetning av tørr syngass (volum%)</i>						
H ₂	13,0	17,0	19,4	51,3	56,0	59,5
CO	30,6	9,6	3,6	23,0	15,1	9,4
CO ₂	28,8	53,5	63,5	6,3	12,3	16,7
CH ₄	27,6	19,9	13,4	19,4	16,6	14,5

5

Tabell 4

ATR med hydrogenselektiv membran. Betingelser som i tabell 1, bortsett fra at oksygen blir tilført med et O₂/C-forhold på 0,4 og trykket er justert til 40 bar.

S/C (damp/karbon)	90% hydrogenuttak gjennom membran			Konvensjonell ATR		
	0,5	1,5	3,0	0,5	1,5	3,0
Utløpstemperatur fra ATR (°C)	812	754	731	962	886	833
Hydrokarbonomdannning (%C)	88,2	95,7	99,4	80,6	83,0	85,1
H ₂ -permeat (MMSm ³ /dag)	4,27	5,64	6,27	0	0	0
Tørr syngass (MMSm ³ /dag)	2,95	3,10	3,17	6,12	6,73	7,30
<i>Sammensetning av tørr syngass (volum%)</i>						
H ₂	16,0	20,1	21,9	59,5	63,1	66,0
CO	45,5	18,3	7,6	27,5	19,6	13,2
CO ₂	28,5	58,2	70,1	5,1	11,0	15,8
CH ₄	9,9	3,4	0,4	7,9	6,3	5,0
H ₂ /CO	0,35	1,10	2,88	2,16	3,22	5,00

- 10 Figurene 4 til 9 viser henholdsvis utløpstemperaturen, hydrokarbonomdannelsen, total produksjon av hydrogen, støkiometrisk tall og H₂/CO-forholdet i retentatet som funksjon av O₂/C-forholdet (molforhold). O₂/C-forholdet er en kommersielt meget viktig parameter, da det er meget kostbart å fremstille oksygen ved vanlige kryogeniske teknikker.

15

I enkelte tilfeller kan man med fordel tilføre luft eller eventuelt oksygenanrikt luft som kilde for oksygen. Dette gjelder spesielt dersom nitrogen er en del av nedstrømsanvendelsen, slik som for eksempel ved ammoniakkproduksjon eller en hydrogen/nitrogen-fyrt kraftstasjon.

5

I figur 4 og 5 fremkommer det at når oksygentilførselen reduseres synker både utløpstemperaturen og hydrokarbonomdanningen. Med andre ord må det bli tilført en viss mengde oksygen til en autoterm reformer for at omdanningen av naturgass til syngass skal skje.

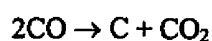
10

Det som er signifikant og fordelaktig er at det kan bli oppnådd en mye større hydrokarbonomdanning ved et gitt O_2/C -forhold dersom hydrogen blir fjernet internt i reformeren. Det kan derfor bli realisert signifikante innsparelser i oksygenproduksjonen. Eksempelvis blir det for et S/C -forhold på 3,0 og oksygen/karbon-forhold på 0,4 oppnådd en hydrokarbonomdanning på 97,7% ved fjerning av 90% av hydrogenet internt i reaktoren i forhold til 79,9% for en konvensjonell ATR. Et annen signifikant observasjon er at fordelene ved å øke S/C -forholdet blir betydelig forsterket ved intern fjerning av hydrogen. De enkelte punktene i figur 4 og 5 for fjerning av 95% av hydrogenet illustrerer at denne effekten synes å kunne ekstrapoleres.

20

En ytterligere konsekvens av den høyere omdanningen ved et O_2/C -forhold $<$ ca. 0,5, er at utløpstemperaturen blir redusert. Ved eksempelvis 90% ekstraksjon av hydrogen et S/C -forhold på 3,0 og O_2/C -forhold på 0,4, er utløpstemperaturen 721 °C sammenlignet med godt over 1000 °C for konvensjonell ATR når O_2/C -forholdet blir justert slik at det gir en omdanning på over 95%. Dette medfører at kostbare og kompliserte systemer for gasskjøling og varmegjenvinning kan reduseres i størrelse og muligens bli forenklet. Det er også forventet at de hyppig opptredende problemene ved korrosjon og metalldusting kan bli enklere håndtert. Slik metalldusting opptrer når Boudards reaksjon:

30



blir favorisert, da karbon kan bli avsatt mellom kornene i metallet og bryte metallpartikler opp og bort fra metalloverflaten.

Tabellene viser at CO_2/CO -forholdet i den produserte syngassen produsert ifølge foreliggende oppfinnelse øker betydelig i forhold til syngass fra konvensjonell ATR, selv om kun 60% av den produserte hydrogen fjernes internt i reformeren. Likevekten i reaksjonsformelen ovenfor vil derfor bli skjøvet mot venstre og således medføre mindre grad av metalledsting. Det kan derfor etter all sannsynlighet bli valgt mer standard byggematerialer for eksempel hva angår stålqualiteter.

Som en konsekvens av de høyere nivåene av karbonomdanning og endringen i likevekten i ATR-reformeren mot mer selektiv omdanning av hydrokarbonføden mot hydrogen og CO_2 , blir det produsert mer hydrogen med foreliggende fremgangsmåte. I figur 6 blir det vist at den maksimale totale hydrogenproduksjonen kan bli øket fra nær 5 MMSm^3/dag til 6 MMSm^3/dag , eller 20%, selv med en 20% reduksjon i oksygenforbruket. Den teoretiske maksimale hydrogenproduksjonen med den beskrevne fødesammensetningen og volumet er 9 MMSm^3/dag for full støkiometrisk omdanning. Som det fremkommer av tabell 1 til 3, er det også mulig å øke hydrogenproduksjonen med 10% med kun 60% intern fjerning av hydrogen fra reformeren ved 20% redusert oksygenforbruk.

Dersom det kan fremskaffes en hydrogenpermeabel membran med tilstrekkelig selektivitet og gjennomstrømningsevne til å øke produksjonen av hydrogenpermeat til 95% av det totale hydrogenvolumer, kan det sees fra figur 6 ($\text{O}_2/\text{C}=0,3$), at den maksimale hydrogenproduksjonen kan bli holdt ved 6,8 MMSm^3/dag selv ved et enda lavere oksygenforbruk. I dette tilfellet vil retentatet bestå av 76% CO_2 , 11% CH_4 og 12% H_2 , dvs. en gass med lavt kaloriinnhold som sannsynligvis vil bli benyttet for generering av damp eller kraft. Sammensetningen synes å være interessant for karbonsekvestrering og deponering. Anvendelse av katalytisk forbrenning vil redusere behovet for overskudd av oksygen eller luft og det gjenværende oksygenet i utløpgassen kan bli redusert til et meget lavt nivå, muligens i ppm-området eller lavere, noe som er i samsvar med spesifikasjonene for å unngå korrosjon i injeksjonsbrønner. Det er opplagt at det å gå videre enn 95% hydrogenfjerning eller å øke O_2/C -forholdet vil øke CO_2 -nivået enda mer på bekostning av metan og i det førstnevnte tilfellet, også CO .

Foreliggende reformer kan finne anvendelse i flere anvendelsesområder. Uten at dette skal være uttømmende, kan følgende tre store anvendelsesområder eksempelvis nevnes:

1. Fremstilling av hydrogen

5 Dersom man benytter foreliggende fremgangsmåte i første rekke for å fremstille hydrogen, vil en mulighet være å fjerne hovedmengden av CO₂ fra utslippsgassen eller retentatet fra reformeren, og resirkulere resten gjennom ATR. Avhengig av selektiviteten til membranen vil det produserte hydrogenet ha en renhet som er betydelig høyere enn renheten til hydrogen fra konvensjonell gassreforming. I et
10 anlegg for fremstilling av ammoniakk betyr dette at høytemperatur skiftreaktoren kan utelates og eventuelt også lavtemperatur skiftreaksjon og metanisering. Ved bruk av hydrogenet for generering av kraft for å redusere utslipp av CO₂, vil det sannsynligvis ikke være behov for etterbehandling av hydrogenet. Selv for formål som krever høy renhet slik som brenselceller for eksempel for biler og andre kjøretøy, kan rensingen
15 forenkles.

2. Fremstilling av syntesegass for metanolproduksjon

Det teoretiske støkiometriske tallet (SN) for produksjon av metanol er 2,0. I praktisk
20 drift må dette tallet være noe høyere, for eksempel 2,05 til 2,1. Grunnen til dette høyere støkiometriske tallet at selve metanolsyntesen blir drevet med stor tilbakestrømming av ikke-omdannet hydrogen og da det er nødvendig med utblåsing fra denne strømmen for å hindre opphoping av inerte gasser, blir også en del hydrogen sluppet ut. En ytterligere grunn for at det ønskede SN ikke kan oppnås ved konvensjonell ATR er at fødegassen
25 sjelden er ren metan. Dette kan sees klart i figur 7 hvor det maksimale SN er 1,66. Det er derfor i dag vanskelig å anvende ATR for metanolproduksjon uten å legge til en dampreformer for å tilføre ekstra hydrogen, dvs. en kombinert reformering. Igjen er den hydrogenpermeable membranen fordelaktig ved at SN til det sammenslåtte retentatet og permeatet øker kraftig, selv om man ikke kommer helt opp i verdier over 2,0. Det
30 nødvendige nivået kan imidlertid bli oppnådd ved å blåse ut en del av retentatet, for eksempel 5% som eksemplifisert i figur 8. Man kan således produsere metanol ved bruk av foreliggende reformer og fremgangsmåte uten å måtte legge til en kostbar

dampreformer. Det er således forventet at både karboneffektiviteten og energieffektiviteten vil øke signifikant.

3. Fremstilling av syntesegass for Fischer-Tropsch-syntesen (FT)

5 Fischer-Tropsch-syntesen benyttes for fremstilling av lineære alkener eller alkaner fra en karbonkilde som naturgass. I FT-reaksjonen er CO_2 ikke reaktiv og teoretisk kreves det for produksjon av langkjedede alkaner at forholdet H_2/CO er 2 i fødegassen til FT-reaktoren. Dersom det blir fremstilt voks som blir videre hydroisomerisert til brennstoff i dieselområdet, kan et forhold H_2/CO på omkring 2,05 være passende.

10

Selektiviteten til FT-prosessen for fremstilling av voks ved bruk av en moderne Co-basert katalysator er slik at det er foretrukket med en understøkiometrisk føde til FT-reaktoren, hvor for eksempel forholdet H_2/CO er i området 1,4 til 1,8. Som det fremgår av fig. 9 er det umulig for en konvensjonell ATR å oppnå verdier under 2,0 uten å
15 redusere S/C-forholdet til 0,5 eller lavere, dvs. godt under det nivået som er nødvendig for å forhindre koksdannelse. For en ATR med hydrogenselektiv membran derimot kan man se fra fig. 9 at det er enkelt å oppnå et hvilket som helst H_2/CO -forhold også med et passende S/C-forhold, høy omdannelse av føden og redusert forbruk av oksygen. I tillegg vil det bli produsert store mengder hydrogen som permeat.

20

Et slikt prosesskonsept kan passe godt for et moderne raffineri hvor man vil trenge ekstra hydrogen for fjerning av svovel samt reduisering av olefiner og aromater i brennstoff. Hydrogenproduksjonen gir imidlertid tilsvarende høye CO_2 -nivåer i syngassen.

25

Da de støkiometriske kravene til FT-reaksjonen synes å være lettere å oppfylle enn de for metanolproduksjonen, synes en mulighet å være å kjøre foreliggende ATR med hydrogenmembranen på en mer avslappet måte. I tabell 2 er det tatt med data for fjerning av kun 60% av det produserte hydrogen for et forhold $\text{O}_2/\text{C}=0,4$. Her fremgår
30 det klart at det ønskede H_2/CO -forholdet kan oppnås ved å innstille damptilførselen til et S/C-forhold mellom 1,0 og 1,5. Videre blir dannelsen av CO_2 da også redusert signifikant, mens imidlertid omdannelsen av føden har sunket fra typisk 93% til 85%.

Det kan her være bedre å drive ATR-reaktoren for å gi syngass til en FT-reaktor ved noe høyere nivåer av oksygen dersom hydrogenpermeatet er omkring 50% av det totale hydrogen, slik som eksemplifisert i tabell 5 nedenfor.

5 Tabell 5

ATR med hydrogenselektiv membran for forskjellige ekstraksjonsnivåer. Betingelser er som i tabell 1, bortsett fra at trykket er 40 bar.

Hydrogenekstraksjon (%)	0		40		60		90	
Damp/karbon (S/C)	1,5	2,0	1,5	2,0	1,5	2,0	1,5	2,0
Utløpstemperatur fra ATR (°C)	987	963	979	957	982	962	1042	1016
Hydrokarbonomdanning (%C)	96,7	96,8	98,5	98,7	99,4	99,5	100	100
H ₂ -permeat (MMSm ³ /dag)	0	9	2,04	2,11	3,19	3,32	5,34	5,53
Tørr syngass (MMSm ³ /dag)	7,22	7,39	5,44	5,65	4,61	4,70	3,07	3,09
<i>Sammensetning av tørr syngass (volum%)</i>								
H ₂	65,7	66,4	55,1	56,1	46,3	47,5	19,2	19,8
CO	23,5	20,8	27,6	23,7	29,7	25,0	26,9	20,1
CO ₂	9,7	11,7	16,6	19,6	23,7	27,6	53,9	60,1
CH ₄	1,1	1,1	0,7	0,6	0,3	0,2	0	0
H ₂ /CO	2,80	3,19	2,00	2,37	1,56	1,89	0,71	0,99

10

15

P a t e n t k r a v

1.

Fremgangsmåte for reformering av fødegass omfattende naturgass og/eller en pre-reformert naturgass, vanndamp og en oksygenholdig gass i en autoterm reaktor, karakterisert ved at fødegassen først ledes gjennom en katalysatorfri sone (4) i reaktoren, i hvilken sone fødegassen partielt forbrennes i en eksoterm oksidasjonsreaksjon og delvis reformeres, hvorefter den varme, delvis forbrente og reformerte gassen ledes videre gjennom et katalysatorsjikt (5) for videre reformering, i hvilket katalysatorsjikt (5) det dannes en reformert gasstrøm, hvor den reformerte gasstrømmen skilles i en første hydrogenrik strøm hovedsakelig omfattende H₂ og en andre hydrogenfattigere strøm hovedsakelig omfattende CO₂, vanndamp samt CO, eventuelle inerte gasser samt noe uomsatt fødegass, ved hjelp av en hydrogenpermeabel membran (6) i katalysatorsjiktet (5).

15

2.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at den andre hydrogenfattigere strømmen benyttes som fødegass til en Fischer-Tropsch-reaktor eller til en reaktor for syntese av oksygenater, slik som for eksempel metanol.

20

3.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at den andre hydrogenfattigere strømmen deponeres i et reservoar.

25

4.

Reaktor for reformering av en fødegass omfattende naturgass og/eller en pre-reformert naturgass, vanndamp og en oksygenholdig gass, hvor reaktoren omfatter et katalysatorsjikt (5) for autoterm reformering av fødegassen, i hvilket katalysatorsjikt (5) det er anordnet en hydrogenpermeabel membran (6) for å skille gasstrømmen gjennom katalysatorsjiktet (5) i en første hydrogenrik strøm hovedsakelig inneholdende hydrogen, og en andre hydrogenfattigere strøm hovedsakelig omfattende karbondioksid og vanndamp foruten noe hydrogen, ikke-reagert fødegass, eventuell inertgass og

30

karbonmonoksid, k a r a k t e r i s e r t v e d at reaktoren dessuten oppstrøms for katalysatorsjiktet (5) omfatter en katalysatorfri sone (4), i hvilken sone fædegassen partielt forbrennes i en eksoterm oksidasjonsreaksjon og delvis reformeres, før gassen ledes gjennom katalysatorsjiktet (5).

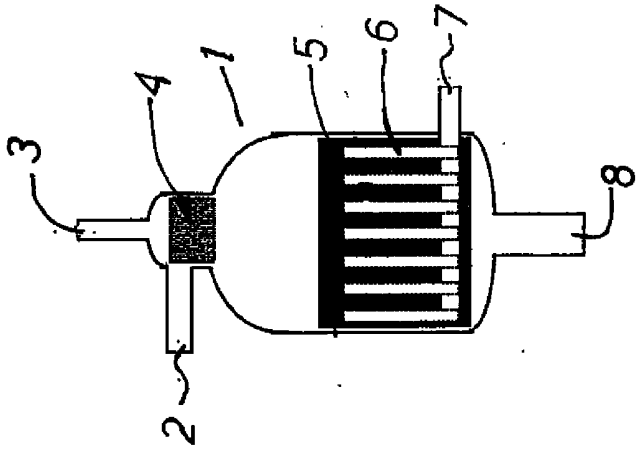


FIG. 1

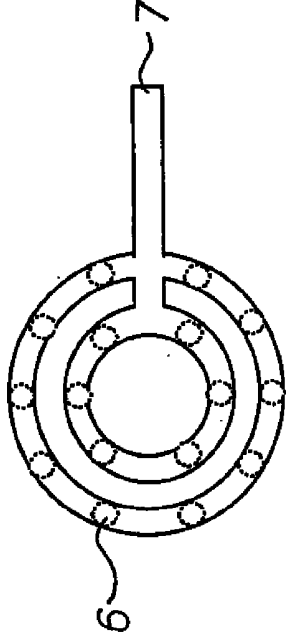
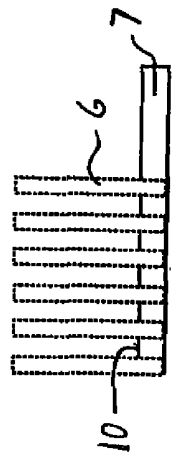
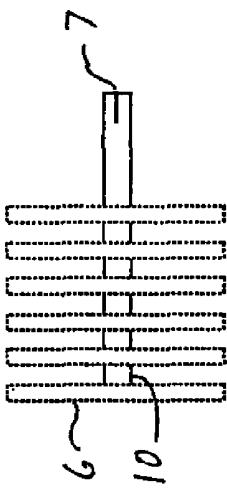


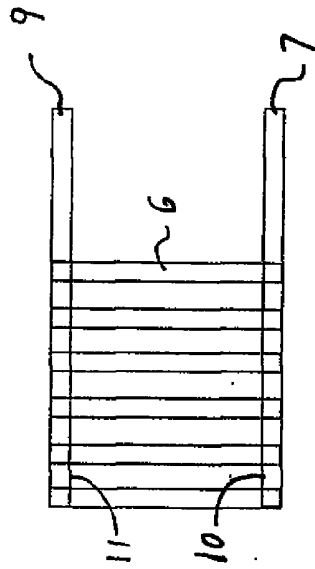
FIG. 2



a



b



c

FIG.3

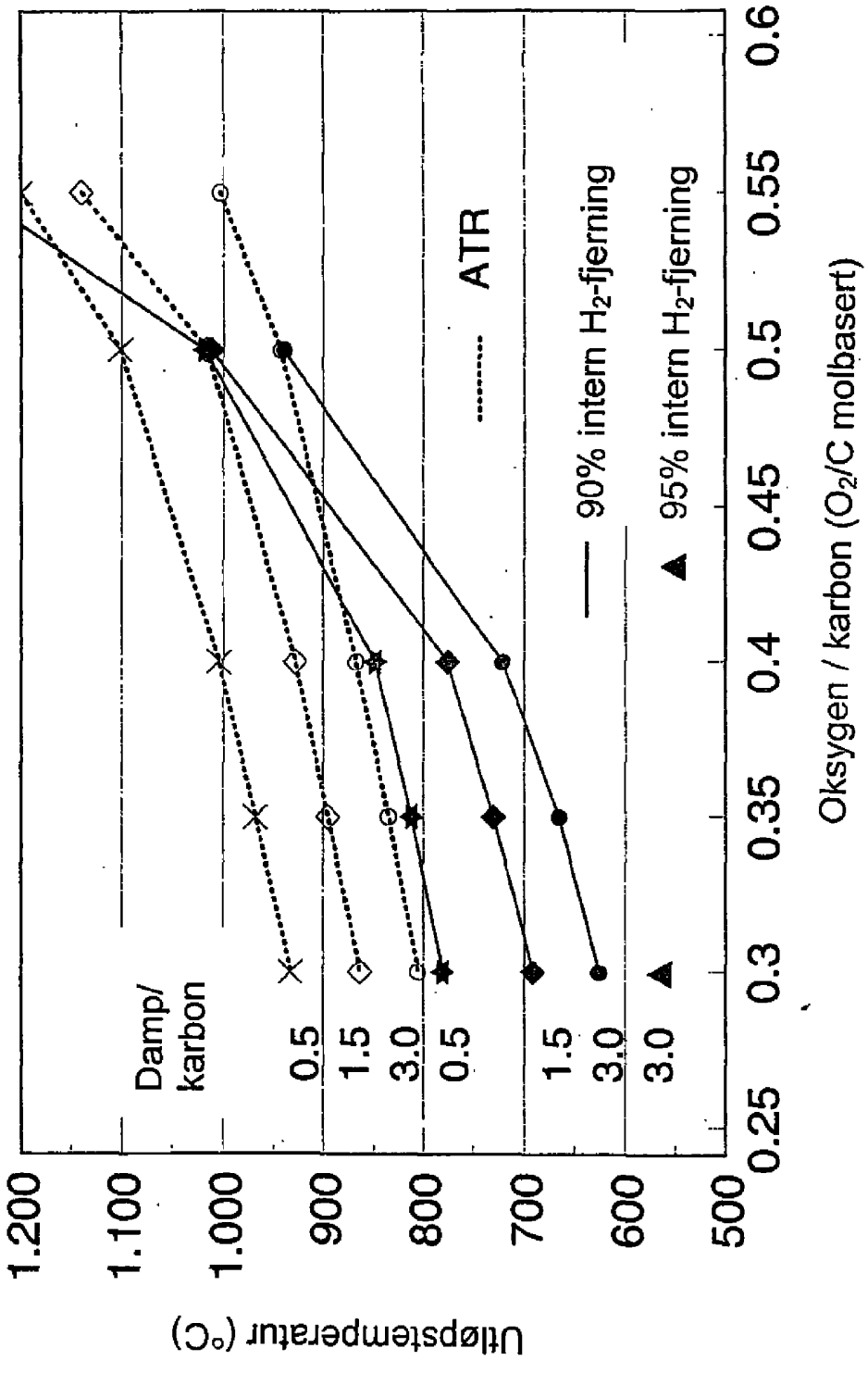


FIG.4

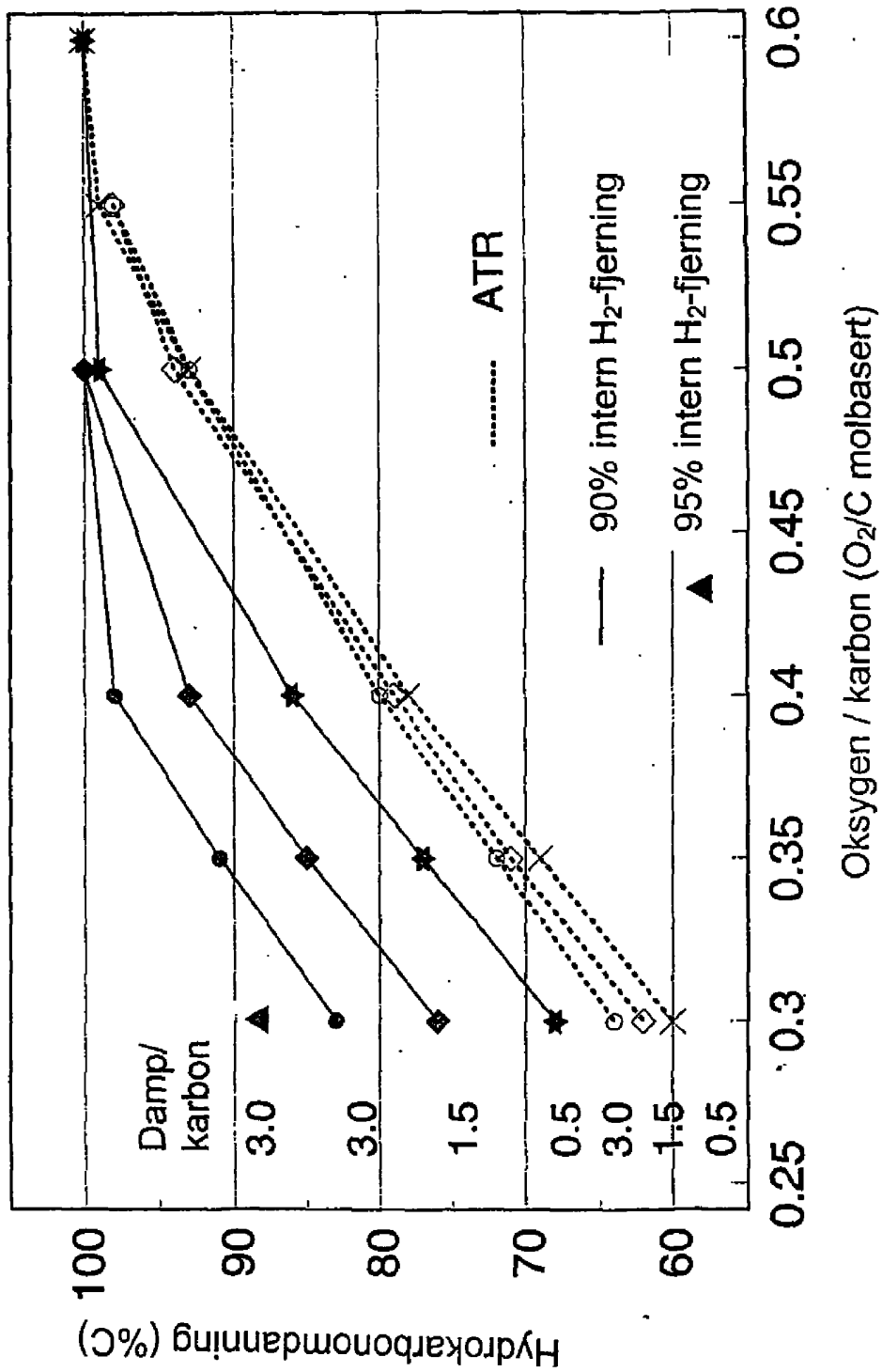
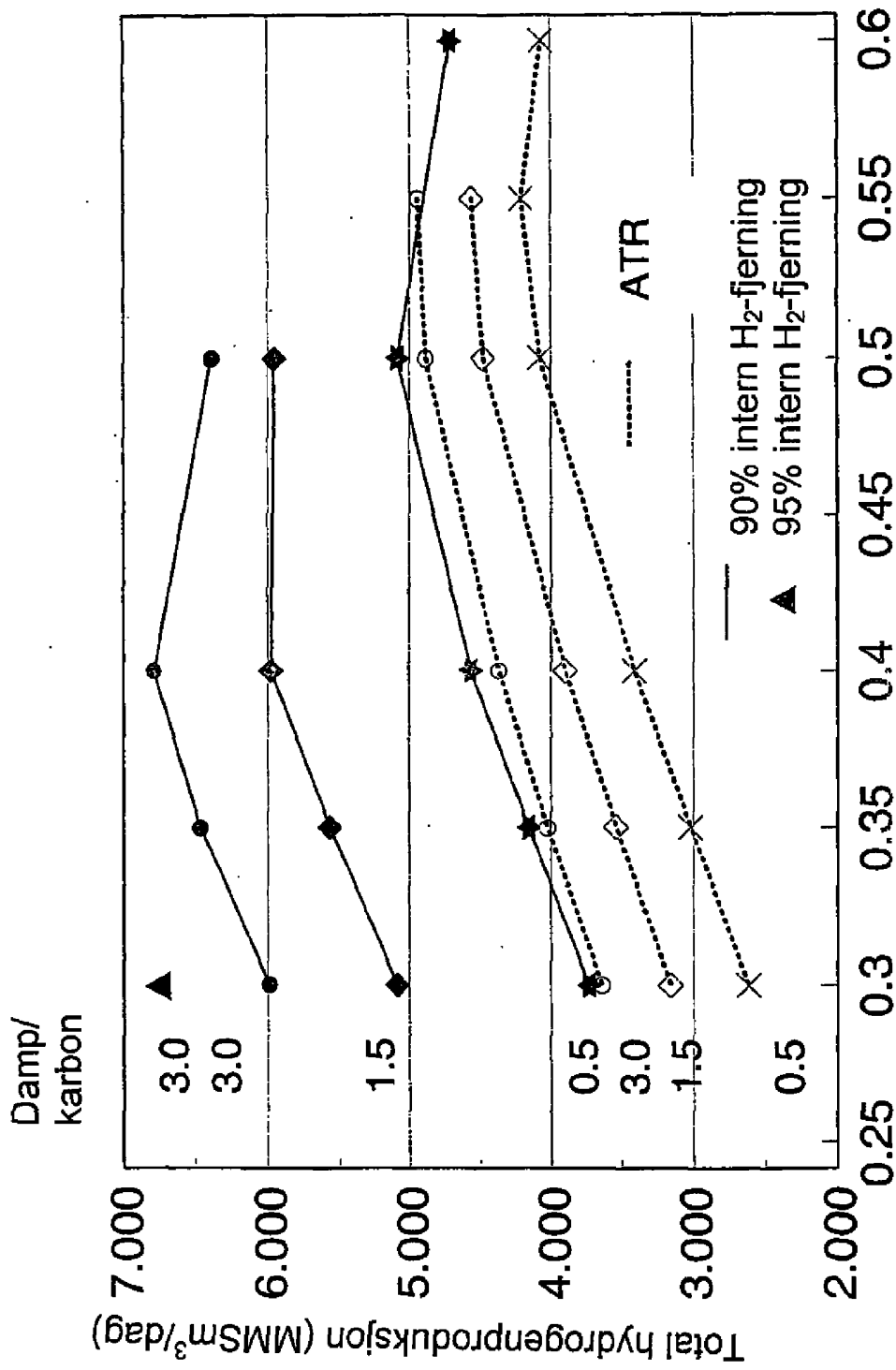


FIG.5



H₂O i retentat (molart forhold)

FIG.6

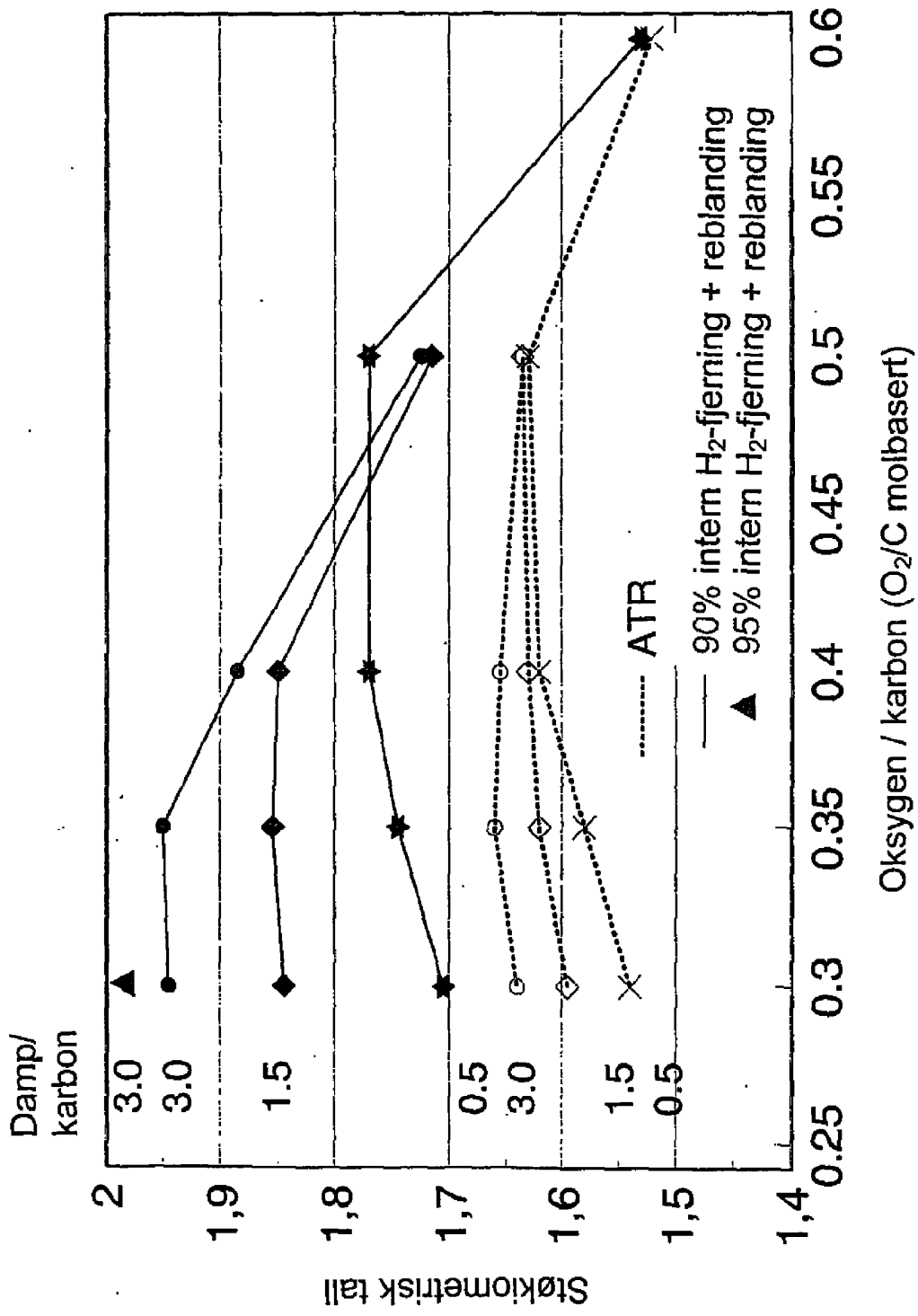


FIG.7

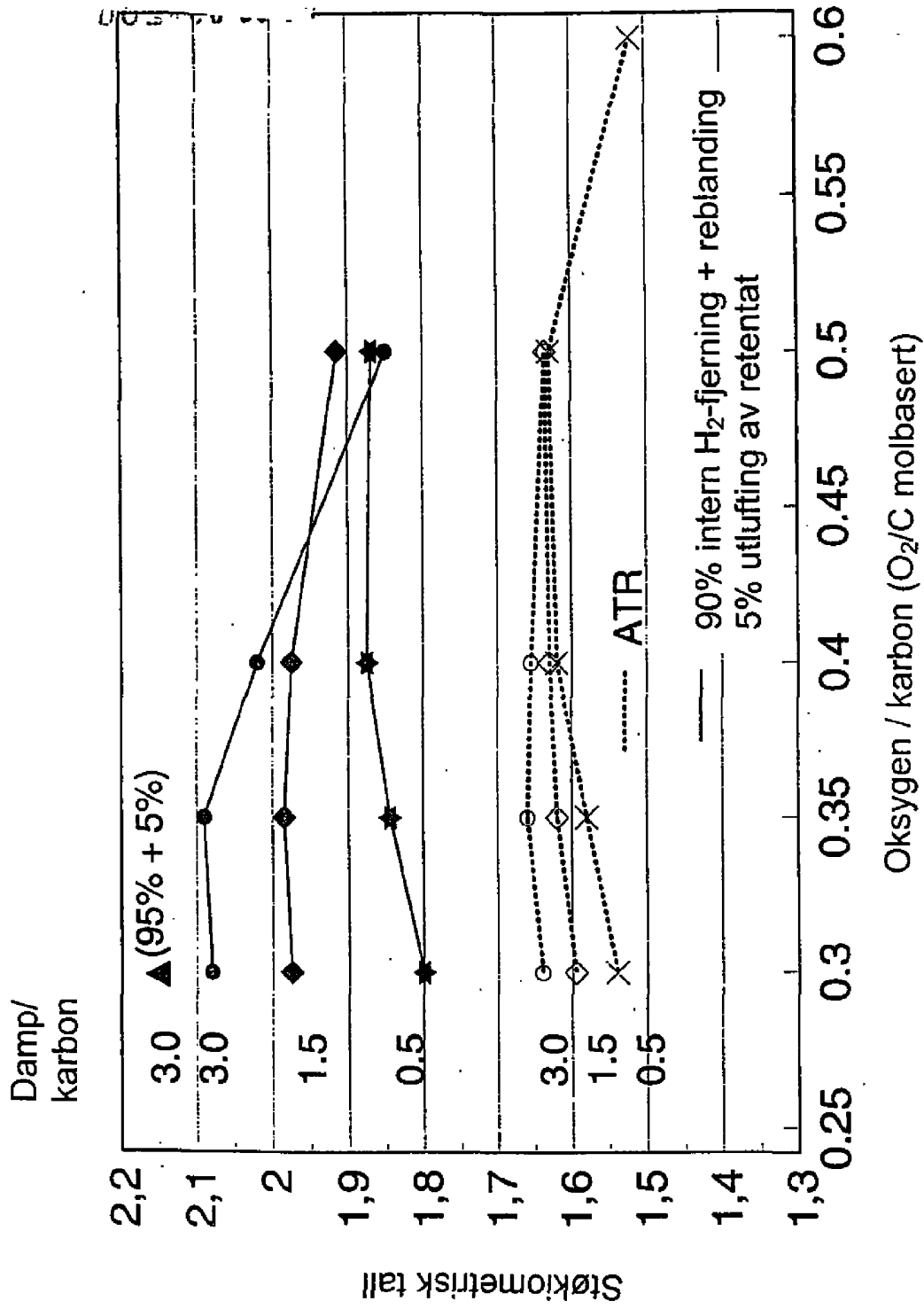


FIG.8

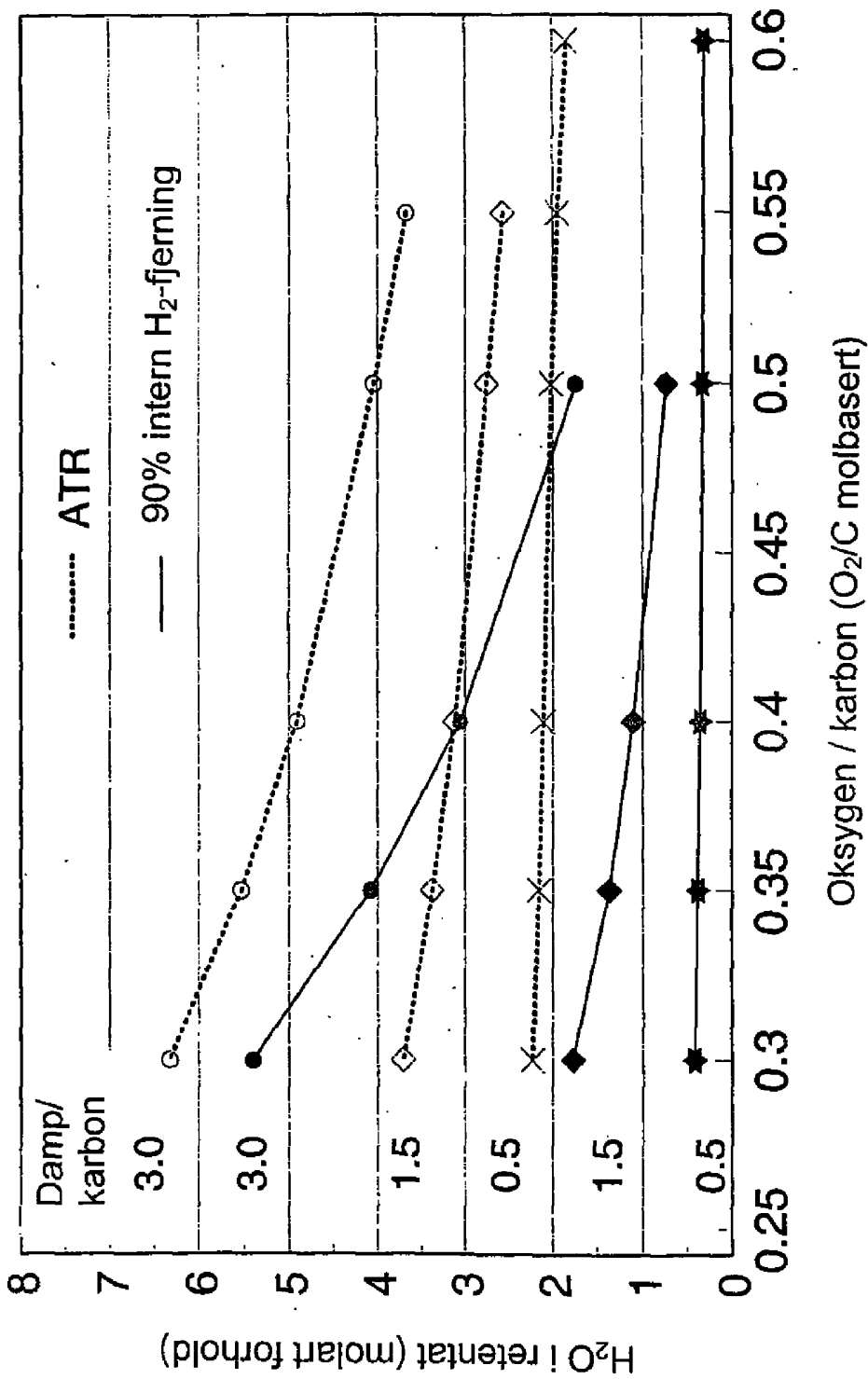


FIG.9