



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **329521**

(13) **B1**

NORGE

(51) Int Cl.

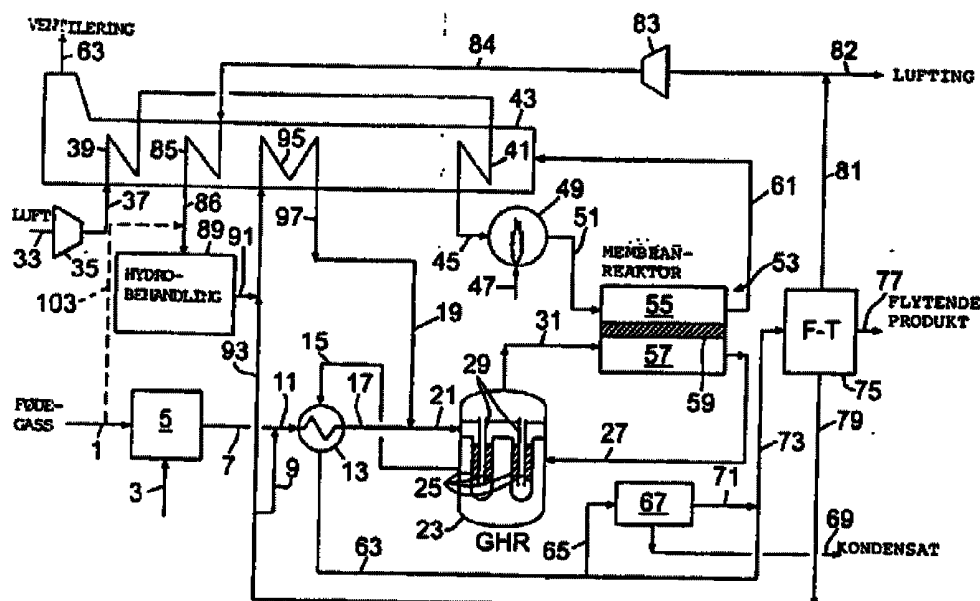
C01B 3/36 (2006.01)

C10G 2/00 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	19994552	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	
(22)	Inng.dag	1999.09.20	(85)	Videreføringsdag	
(24)	Løpedag	1999.09.20	(30)	Prioritet	1998.09.21, US, 157712
(41)	Alm.tilgj	2000.03.22			
(45)	Meddelt	2010.11.01			
(73)	Innehaver	Air Products and Chemicals Inc, P O Box 538, US-PA18105 ALLENTOWN, USA			
(72)	Oppfinner	Paul Nigel Dyer, 3920 Pleasant Road, US-PA18103 ALLENTOWN, USA Shankar Nataraj, 1012 South Hillview Drive, US-PA18102 ALLENTOWN, USA Steven Lee Russek, Allentown, PA, US-, USA			
(74)	Fullmektig	Zacco Norway AS, Postboks 2003 Vika, 0125 OSLO, Norge			
(54)	Benevnelse	Fremgangsmåter ved fremstilling av et hydrokarbonprodukt med blandede ledende membraner			
(56)	Anførte publikasjoner	R. Bredesen: "Catalytic membrane reactors", The FORUM Seminar on Catalytic membrane reactors, Lysaker, December 8, 1997., US 5023276			
(57)	Sammendrag				

Naturgass eller andre metaninneholdende fødegasser omdannes til en C₅-C₁₉-hydrokarbonvæske i et integrert system som innbefatter en oksygenledende syntesegassgenerator, en ikke-oksygenledende syntesegassgenerator og en hydrokarbonsynteseprosess slik som Fischer-Tropsch-prosessen. Den oksygenledende syntesegassgeneratoren er et blandet ledende membranreaktorsystem og den ikke-ledende syntesegassgeneratoren er foretrukket en varmevekslerreformatsor hvori varme tilveiebringes ved varm syntesegassprodukt fra det blandede ledende membranreaktorsystemet. Spillgass og vann fra Fischer-Tropsch-prosessen kan resirkuleres til syntesegassgenereringssystemet individuelt eller i kombinasjon.



Søknaden vedrører fremgangsmåter for fremstilling av et hydrokarbonprodukt.

Syntesegass som inneholder hydrogen og karbondioksider er et viktig råmateriale for produksjon av et spredt område av kjemiske produkter. Syntesegassblandinger med
5 riktige forhold mellom hydrogen og karbonmonoksid omsettes katalytisk for å gi flytende karboner eller oksygenerte organiske forbindelser som inkluderer metanol, eddiksyre, dimetyleter, oksoalkoholer og isocyanater. Væsker produsert med syntesegassomdannelse er verdifulle som drivstoff, kjemiske intermediater og kjemiske sluttprodukter. Hydrogen med høy renhet og karbonmonoksid kan omdannes ved
10 ytterligere bearbeiding og separering av syntesegass. Kostnadene ved generering av syntesegass er vanligvis den største delen av den totale kostnaden ved disse produktene.

To hovedreaksjonsruter anvendes for syntesegassproduksjon -- dampreforming av lette hydrokarboner, primært naturgass, nafta og raffinerispillgasser, og den delvise
15 oksideringen av karboninnholdende råvarer som varierer fra naturgass til væsker med høy molekylvekt eller faste karbonvandige materialer. Autotermisk reformering er en alternativ prosess som anvender lett hydrokarbonføde hvori både partiell oksidasjon og dampreformingsreaksjoner finner sted i en enkelt reaktor. I de forskjellige versjonene av autotermisk reformering blir fødegass delvis oksidert i en spesialdesignet brenner og
20 den resulterende varme gassen passerer gjennom et katalysatorbed hvor dampreforming og CO₂-reforming finner sted. Nyere syntesegassgenererings-prosesser inkluderer forskjellige varmevekslerreformatorer slik som gassvarmet reformering (GHR) utviklet av ICI, SMART-reformatoren av KTI og CAR-reformatoren av UHDE; den forbedrede Texaco-gassutviklingsprosessen (TGP) inkludert i deres HyTEX-
25 hydrogenproduksjonssystem; Haldor-Topsoe-s HERMES-prosess; Shell-gassutviklingsprosess (SGP); Exxons fluidisert bedsyntesegassprosess og Kelloggs KRES-prosess.

Teknikkens stand når det gjelder kommersiell syntesegassgenereringsteknologi er
30 summert i representative oversiktsartikler som inkluderer "Steam Reforming - Opportunities and Limits of the Technology" av J. Rostrup-Nielsen et al., presentert i NATO ASI-studien på kjemisk reaktorteknologi for miljømessig sikre reaktorer og prediktorer, 25. august - 5. september 1991, Ontario, Kanada; "Improve Synthesis gas Production Using Autothermal Reforming" av T.S. Christiansen et al., Hydrocarbon
35 Processing, mars 1994, s. 39-46; "Evaluation of Natural Gas Based Synthesis Gas Production Technologies" av T. Sundset et al., Catalysis Today, 21 (1994), s. 269-278; "Production of Synthesis Gas by Partial Oxidation of Hydrocarbons" av C.L. Reed et

al., presentert ved det 86. nasjonale AIChE-møte, Houston, Texas, 1.-5. april 1979;
 “Texaco’s HyTEX Process for High Pressure Hydrogen Production” av F. Fong,
 presentert på KTI-symposiet, 27. april 1993, Caracas, Venezuela, og “Custom-Made
 Synthesis Gas Using Texaco’s Partial Oxidation Technology” av P.J. Osterrieth et al.,
 5 presentert på AIChE vårnasjonale møte, New Orleans, LA, 9. mars 1988.

Etappevis damp-metanreformeringsprosesser anvendes for å oppgradere ytelsen på
 eksisterende anlegg og for å designe mer effektive nye anlegg for produksjon av
 syntesegass. En type av etappevis reformering anvender en prereformator, typisk en
 10 adiabatisk reformeringsreaktor som inneholder en svært aktiv nikkelkatalysator, for
 reformering av tyngre hydrokarboner i råvaren (og en porsjon av metanet, hvis tilstede)
 som gir en blanding av metan, hydrogen, karbonmonoksid, karbondioksid og damp.
 Dette reformeringsproduktet blir deretter ytterligere bearbeidet i en oppvarmet rørformet
 reformator som gir et råsyntesegassprodukt. En annen type av trinnvis reformatorprosess
 15 anvender en gass oppvarmet reformator (GHR) fulgt av en autotermisk reformator.
 GHR er en type av varmevekslerreformator hvori den varme råsyntesegassen fra den
 autotermiske reformatoren forsyner varmen til den første reformeringsetappen i GHR.

Etappevise reformeringsprosesser er beskrevet i artikler med titlene “The Application of
 20 Pre-Reforming Technology in the Production of Hydrogen” av B.J. Cromarty et al.,
 presentert på NPRA årlig møte, 21.-23. mars 1993, San Antonio, Texas; “The Benefits
 of Pre-reforming in Hydrogen Production Plants” av J.M. Foreman et al., presentert på
 verdens hydrogenkonferanse, juni 1992, og “Modern Aspects of Steam Reforming for
 Hydrogen Plants” av B.J. Cromarty, presentert på verdens hydrogenkonferanse, juni
 25 1992. Gassoppvarmet reformering er beskrevet i en artikkel av K.J. Elkins et al. med
 tittelen “The ICI Gas-Heated Reformer (GHR) System” presentert ved Nitrogen 91
 internasjonale konferanse, København, juni 1992.

Andre kombinasjoner av gassreforming og autotermisk reformering anvendes ved
 30 syntesegassproduksjon. Ved produksjon av ammoniakksyntesegass f.eks. blir en
 kombinasjon av trinn som kalles primær reformering og sekundær reformering anvendt
 hvori naturgassen blir dampreformert og det resulterende intermediatproduktet blir
 ytterligere konvertert i en luftoppvarmet autotermisk reformeringsreaktor som gir rå-
 ammoniakksyntesegass som inneholder hydrogen, nitrogen og karbonmonoksid. Primær
 35 dampreformering fulgt av oksygen sekundærreformering (autotermisk reformering)
 anvendes ved produksjon av syntesegass som inneholder hydrogen og karbonmonoksid

hvor sekundær reformering utføres i en oksygenoppvarmet autotermisk reformator. Primær dampreformering kan utføres i en oppvarmet rørformet reformator.

- I den kommersielle prosessen beskrevet ovenfor som anvender et autotermisk reformeringstrinn er oksygen krevet og blir typisk tilført i renheter på 95 til 99,9 volum-%. Oksygen oppnås ved separasjon av luft ved anvendelse av kjente metoder, vanligvis lavtemperaturdestillasjon av luft fra større volumer og trykksvingabsorpsjon for mindre volumer.
- Omdannelsen av syntesegass til en stor variasjon av produkter er godt kjent i litteraturen som beskrevet i kpendier slik som [Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4. utgave, 1991, Wiley-Interscience, New York. To av de største kundevolumene av syntesegass i kjemisk prosessindustri er Fischer-Tropsch-prosessen for syntese av hydrokarboner med høyere molekylvekt og de forskjellige gassfase- og væskefasemetanolsynteseprosessene. Disse høyvolumproduktene har anvendelse som drivstoff og som kjemiske intermediater for ytterligere produktsyntese. Den godt kjente Fischer-Tropsch-prosessen er godt beskrevet i litteraturen, f.eks. i en artikkel med tittelen "Fischer-Tropsch Synthesis" av B. Bussemeier et al. i Encyclopedie of Chemical Process and Design, 22, s. 81-119 (1985).
- En alternativ teknologi for syntesegassproduksjon er de tidlige trinnene av utvikling hvor oksygen for de partielle oksidasjonsreaksjonene er tilveiebrakt in situ ved separasjon av luft ved høye temperaturer som anvender keramiske, keramiske-metall eller keramiske-keramiske komposittmembraner som både leder elektroniske bestanddeler og oksygenioner. Disse membranene er inkludert i en bred klasse av membraner som generelt betegnes som transportmembraner og danner en spesifikk klasse av ionetransportmembraner kollektivt kjente som blandede ledende membraner som leder både elektroniske bestanddeler og oksygenioner. Disse membranene kan anvendes valgfritt i kombinasjon med egnede katalysatorer for å produsere syntesegass i en membranreaktor uten behov for en separat oksygenproduksjonsenhet. Reaktoren er kjennetegnet ved en eller flere reaksjonssoner hvor hver sone innbefatter en blandet ledende membran som separerer sonen i en oksidantside og en reaktantside.

- En oksygeninnholdende gassblanding, typisk luft, bringes i kontakt med oksidantsiden av membranen og oksyngengass reagerer med elektroniske bestanddeler for å danne oksygenioner som trenger gjennom membranmaterialet. En reaktantgass som inneholder metan og andre hydrokarboner med lav molekylvekt strømmer over reaktantsiden av

membranen. Oksygen (som definert senere) på reaktantsiden av membranen omsettes med komponenter i reaktantgassen for å danne syntesegass som inneholder hydrogen og karbonmonoksid. En katalysator for å fremme overføringen av oksygen til membranen kan anvendes på overflaten av membranen på oksidantsiden. En katalysator for å fremme omdannelsen av reaktantgasskomponenter til syntesegass, kan anvendes på overflaten av reaktantsiden av membranen; alternativt eller i tillegg, en granulær form av katalysatoren kan plasseres tilstøtende til membranoverflaten. Katalysatorer som fremmer omdannelsen av hydrokarboner, damp og karbondioksid til syntesegass er godt kjente i litteraturen.

10

Flere reaktorer og sammensetninger av blandede ledende membraner egnet for dette formål er blitt fremlagt i litteraturen. Membranreaktorer og fremgangsmåter for å operere slike reaktorer for den selektive oksideringen av hydrokarboner, er fremlagt i beslektede US-patenter nr. 5.306.411 og 5.591.315. Keramiske membraner med et bredt område av sammensetninger er beskrevet som fremmer overføring av oksygen fra en oksygeninnholdende gass og reaksjon mellom det overførte oksygenet og en metaninnholdende gass for å danne syntesegass. Blandede ledere som har en perovskittstruktur anvendes for membranmaterialet; alternativt anvendes flerfase faste stoffer som doble ledere hvori en fase leder oksygenioner og en annen leder elektroniske bestanddeler. En membranreaktor for produksjon av syntesegass er fremlagt som opererer ved en temperatur i området mellom 1000 og 1400°C, hvori reaktoren kan varmes til den ønskede temperaturen og temperaturen holdes i løpet av reaksjonen ved ekstern oppvarming og/eller eksoterm varme fra de kjemiske reaksjonene som finner sted. I en generell utførelsesform er det fremlagt at prosessen blir ledet ved temperaturer innenfor området 1000 til 1300°C. Eksperimentelle resultater er rapportert for oksygenfluks og syntesegassproduksjon i en isoterm laboratoriereaktor som anvender en dobbeltledende membran ved en konstant temperatur på 1100°C. Ikke-brennbare fortynningsmidler slik som nitrogen, argon, helium og andre gasser kan være til stede i reaktorføden og forstyrrer ikke de ønskede kjemiske reaksjonene. Damp som er til stede i reaktorføden skal være en inertgass eller fortynningsmiddel.

30

I en artikkel med tittelen "Ceramic Membranes for Methane Conversion" presentert ved "the Coal Liquefaction and Gas Conversion Contractors, Review Conference", 7.-8. september 1994, Pittsburgh, PA, U. Balachandran et al. beskriver fremstilling av lange rør av Sr-Co_{0.5}-Fe-O_x-membraner og utnyttelse av disse rørene for omdannelse av metan til syntesegass i laboratoriereaktorer ved 850°C.

35

US-patent nr. 4.793.904 fremlegger anvendelsen av en fast elektrolyttmembran med ledende belegg på begge sider som er valgfritt forbundet med en ekstern krets.

Membranen anvendes i en elektrolytisk celle ved temperaturer i området fra 1050 til 1300°C for å omdanne metan til syntesegass ved et trykk på ca. 0,1 til 100 atmosfærer.

- 5 Eksperimentelle resultater presenteres for omdannelsen av metan til syntesegasskomponenter i en reaktorcelle med en yttriastabilisert zirkoniammembran som har platinaelektroder som valgfritt anvender en ekstern elektrisk krets. Reaktorcellen opererer isotermt ved en temperatur på 800, 1000 eller 1100°C.
- 10 Beslektede US-patenter nr. 5.356.728 og 5.580.497 fremlegger tverrstrømningselektrokjemiske reaktorceller og driften av disse cellene for å produsere syntesegass fra metan og andre lette hydrokarboner. Blandede ledende membraner fremstilt av blandede oksidmaterialer er fremlagt for anvendelse i tverrstrømningsreaktorcellene. Produksjonen av syntesegass ved den partielle oksidasjonen av hydrokarboner er fremlagt ved anvendelse
- 15 av reaktortemperaturer på ca. 1000 til 1400°C eller alternativt i området mellom ca. 450 og 1250°C. Eksperimentelle resultater er rapportert for syntesegassproduksjon i isoterme rørformede laboratoriereaktorer ved konstante temperaturer i området fra 450 til 850°C. Et trykk i den keramiske rørreaktoren, typisk ca. 6" vann, ble opprettholdt ved hjelp av en nedstrøms vannbobler.

20

US-patent nr. 5.276.237 fremlegger den partielle oksidasjonen av metan til syntesegass ved anvendelse av en blandet metalloksidmembran som innbefatter alumina med flervalente aktiveringsmetaller slik som yttrium og barium. Et prosesskonsept er fremlagt med lav oksygenutvinning for å lette varmefjerning og opprettholde et høyt

25 oksygenpartialtrykk som drivende kraft. De partielle oksidasjonsreaksjonene ble utført ved en temperatur i området fra ca. 500 til ca. 1200°C, og temperaturen på oksygensiden av membranen er beskrevet til å være maksimalt bare noen få grader mindre enn reaksjonstemperaturen på reaktantsiden av membranen.

- 30 Den praktiske applikasjonen av blandede ledende membraner for å fremstille syntesegass vil kreve reaktormoduler som har en pluralitet av enkeltmembraner med hensiktsmessig innløps- og utløpsstrømningsgrenrør for transport av føde og produktgasstrømmer. Slike moduler tilveiebringer det store membranoverflatearealet som kreves for å produsere kommersielle volumer av syntesegassprodukt. Moduldesign
- 35 er blitt fremlagt i litteraturen som adresserer dette kravet. Tidligere siterte US-patenter nr. 5.356.728 og 5.580.497 beskriver en type av tverrstrømningsmembranreaktor som har hule keramiske blader posisjonert over en gasstrømning eller en stabel av kryssede

hule keramiske blader som inneholder kanaler for gasstrøm. Alternativt kan tverrstrømningsreaktoren fremstilles i form av en monolittisk kjerne med passende innløps- og utløpsgrenrør. US-patent nr. 4.791.079 fremlegger membranmoduldesign for blandede ledende membranreaktorer for oksidativ kobling av metan for produksjon av høyere hydrokarboner, hydrogen og karbondioksider.

En plan membranmodul er beskrevet i US-patent nr. 5.681.373 som inneholder flere plane enheter hvor hver innbefatter en kanalfri porøs støtte med et ytre lag av blandet ledende oksidmateriale. En oksygeninnholdende gass passerer gjennom de porøse støttene og oksygen som trenger gjennom reagerer med lette hydrokarboner på det ytre laget av det blandede ledende oksidmaterialet. Modulen varmes til en temperatur som strekker seg fra 300 til 1200°C for kontinuerlig produksjon av syntesegass. US-patent nr. 5.599.383 fremlegger en rørformet fast membranmodul som har flere blandede ledende rør hvor hvert inneholder indre porøst materiale som støtter rørveggene og tillater gasstrøm inne i røret. Modulen kan anvendes for å produsere syntesegass hvori en oksygeninnholdende gass passerer gjennom innsiden av rørene og en hydrokarboninnholdende gass passerer over utsiden av rørene. Modulen varmes til en temperatur som strekker seg fra 300 til 1200°C, den oksygeninnholdende gassen passerer gjennom rørene og den hydrokarboninnholdende gassen passerer over utsiden av rørene. Oksygen trenger gjennom de blandede ledende rørveggene og reagerer med hydrokarbonet under kontrollerte betingelser for å produsere syntesegass som inneholder hydrogen og karbonmonoksid. En katalysator for å fremme dannelsen av syntesegass kan anvendes på den ytre overflaten av rørene.

Bakgrunnsliteraturen summert ovenfor karakteriserer temperaturene og trykkene i blandede ledende membranreaktorer for syntesegassproduksjon i generelle ikke-romlige begreper, som betyr at forskjeller i temperatur og trykk som funksjon av reaktorgeometri ikke er vurdert. Alle fremleggelsene ovenfor viser drift av reaktorer ved en enkelt temperatur, dvs. som isoterme reaktorer, spesielt for laboratorieskalareaktorer. I noen tilfeller er generelle temperaturområder fremlagt for reaktordriften, men det er ikke gitt noen informasjon med hensyn til hvordan temperaturen varierer med reaktorgeometrien. I alle tilfeller er gasstrykkene gitt som enkle trykk uavhengig av geometrien, og ingen trykkforskjeller mellom oksidant (luft) siden og hydrokarbon (drivstoff) siden er fremlagt.

C.-Y. Tsai et al. beskriver en ikke-isoterm, todimensjonal modellberegning av en blandet ledende membranreaktor som anvender en perovskittmembran for den partielle

- oksidasjon av metan til syntesegass. Dette arbeidet er presentert i beslektede publikasjoner med tittelen "Simulation of a Nonisothermal Catalytic Membrane Reactor for Methane Partial Oxidation to Synthesis gas" i forlengelsen av den tredje internasjonale konferansen på uorganiske membraner, Worcester MA, 10.-14. juli 1994, og
- 5 "Modeling and Simulation of a Nonisothermal Catalytic Membrane Reactor" i Chem. Eng. Comm., 1995, vol. 134, s. 107-132. Simuleringen beskriver effektene av gasstrømningshastighet, reaktorlengde og membrantykkelse på metanomdannelsen og syntesegasselektiviteten for en rørformet reaktorkonfigurasjon med luft på skjellsiden. Temperaturprofiler som en funksjon av aksial reaktorposisjon er også presentert.
- 10 Nøkkelparametre er holdt konstant for alle simuleringstilfeller; spesilet er trykket for både skjell- og rørsidene av reaktoren spesifisert til 1 atm og innløpstemperaturen er spesifisert til 800°C. Ytterligere diskusjon av eksperimentelt arbeid og beregningsarbeid på emner i disse to publikasjonene er presentert i doktoravhandlingen av C.-Y. Tsai med tittelen "Perovskite Dense Membrane Reactors for the Partial Oxidation of Methan to
- 15 Synthesis Gas", mai 1996, Worcester Polytechnic Institute (tilgjengelig gjennom UMI Dissertation Services).

- R. Bredeesen: "Catalytic membrane reactors", The FORUM Seminar on Catalytic Membrane Reactors, Lysaker, December 8, 1997, beskriver reformeringen av en
- 20 hydrokarbonholdig gass med oksygen i en membranreaktor for å fremstille syntesegass. Fig. 11 viser et skjematisk flytskjema av en kombinert reformerprosess for produksjon av syntesegass. I disse prosessene kan luft eller enhver tilgjengelig oksygenkilde, som for eksempel eksosgassen fra en gassturbin, anvendes som oksygenkilden til membranen. Naturgass og damp blir delvis reformert i en primær dampreformer, og den
- 25 delvis reformerte gassen derfra blir ytterligere reformert og konvertert til syntesegass i en oksygenselektiv membranreaktor. Syntesegassen behandles videre for varme-gjenvinning og fjerning av vann.

- US patent 5,023,276 beskriver en genereringsprosess for syntesegass i hvilken en
- 30 blanding av en hydrokarbontilførsel, oksygen, damp, resirkulerte hydrokarboner, og resirkulert CO₂ konverteres til syntesegass i en autotermisk reformer. Syntesegassen behandles for å fjerne CO₂ og vann, en del av den fjernete CO₂ tilveiebringer den resirkulerte CO₂, og det fjernete vannet kombineres med påfyllingsvann og fordampes for å tilveiebringe damp til reformeren. Den behandlede syntesegassen konverteres til en
- 35 blandet hydrokarbon mellomprodukt damp i en Fischer-Tropsch reaktor, den blandete hydrokarbon mellomprodukt dampen avkjøles og separeres i tre produktstrømmer, dvs. en resirkulert lett Komponentstrøm (dvs. avgass) og en resirkulert tungkomponentstrøm

(dvs. væske). De to sistnevnte strømmene tilveiebringer de resirkulerte hydrokarbonene til den autotermiske reformeren.

5 Syntesegass produsert ved blandede ledende membranreaktorer vil finne anvendelser på samme måte som syntesegass produsert ved vanlige prosesser som er beskrevet tidligere. Imidlertid kan fremgangsmåter med å integrere blandede ledende membranreaktorer med nedstrøms syntesegassforbrukende prosesser omfatte forskjellige kriterier enn integreringen av vanlige syntesegassgenereringsprosesser med syntesegassforbrukere.

10 Heldig design og drift av syntesegassproduksjonssystemer som anvender blandede ledende membranreaktorer vil avhenge av skikkelig integrering av reaktorene med oppstrøms og nedstrøms gassbehandlingssystemer. Slike nedstrøms gassbehandlingssystemer inkluderer omdannelsen av syntesegass til flytende hydrokarboner og oksiderte
15 organiske forbindelser ved prosessene beskrevet ovenfor. Oppfinnelsen beskrevet nedenfor og definert i kravene som følger adresserer kriterier for integrerte nedstrøms syntesegassomdannelsesprosesser, særlig for hydrokarbondrivstoffproduksjon, med syntesegassproduksjon ved blandede ledende membranreaktorsystemer.

20 Oppfinnelsen angår en fremgangsmåte for fremstilling av et hydrokarbonprodukt som innbefatter å:

(a) tilveiebringe en blandet ledende membranreaksjonssone som har en oksidantside og en reaktantside som er separert med en fast blandet ledende membran;

25 (b) tilsette en fødegass som innbefatter minst metan til reaktantsiden av den blandede ledende membranreaksjonssonen;

(c) varme opp en oksygeninnholdende oksidantgassføde og tilsette den resulterende
30 oppvarmede oksidantgassføden til oksidantsiden av den blandede ledende membranreaksjonssonen;

(d) trenge oksygen fra oksidantsiden til den blandede ledende membranreaksjonssonen gjennom den blandede ledende membranen til reaktantsiden av den blandede
35 ledende membranreaktoren og reagere oksygenet med fødegassen for å danne minst hydrogen og karbonmonoksid;

- (e) trekke ut et varmt syntesegassprodukt som innbefatter minst hydrogen og karbonmonoksid fra reaktantsiden av den blandede ledende membranreaksjonssonen;
- (f) trekke ut en varm oksygenfattig ikke-gjennomtrengende gass fra oksidantsiden
5 av den blandede ledende membranreaksjonssonen;
- (g) tilveiebringe en hydrokarbonsyntese og bearbeidingssone og omsette minst en porsjon av syntesegassproduktet deri;
- 10 (h) trekke ut fra hydrokarbonsyntesen og bearbeidingssonen strømmer som innbefatter (1) et hydrokarbonprodukt som innbefatter komponenter som har mer enn fire karbonatomer, (2) en spillgass som innbefatter en eller flere komponenter utvalgt fra gruppen som består av hydrogen, karbonmonoksid, karbondioksid, metan og hydrokarboner som inneholder to eller flere karbonatomer og (3) vann; og
15
- (i) omdanne minst en porsjon av spillgassen til en resirkulert gass og anvende minst en porsjon av denne resirkulerte gassen for å tilveiebringe en porsjon av fødegassen til den blandede ledende membranreaksjonssonen.
- 20 Spillgassen trekkes ut ved et begynnende absolutt trykk og kan sammenpresses til et sluttabsoluttrykk slik at forholdet mellom sluttabsoluttrykket og det begynnende absolutte trykket er mindre enn ca. 3,0. Minst 70% av spillgassen kan konverteres til resirkulerbar gass. Hydrokarbonsyntesen og bearbeidingssonen innbefatter foretrukket et Fischer-Tropsch-reaktorsystem som anvender katalysator som inneholder en eller flere
25 metaller utvalgt fra gruppen som består av jern, kobolt og ruthenium.

Fremgangsmåten kan innbefatte kombinerings av den resirkulerte gassen med naturgass og vann, oppvarming av den kombinerte strømmen, tilsette den resulterende oppvarmede kombinerte metaninnholdende gassen til en katalytisk reformeringsreaksjonssone, trekke ut fra den katalytiske reformeringsreaksjonssonen en delvis reformert gass som innbefatter metan, hydrogen og karbonoksider og anvende den delvis reformerte gassen for å tilveiebringe fødegass til reaktantsiden av den blandede ledende membranreaksjonssonen. Til slutt kan en porsjon av vannet bli tilveiebrakt av en porsjon av vannet som trekkes ut fra hydrokarbonsyntesen og bearbeidingssonen.

30 Den kombinerte metaninnholdende gassen kan varmes før den katalytiske reformeringsreaksjonssonen i en indirekte fyrt ovn.

35

Den katalytiske reformeringsreaksjonssonen kan være en fiksert-bed adiabatisk reaktor og den kombinerte metaninneholdende gassen kan varmes opp før den katalytiske reformeringsreaksjonssonen ved indirekte varmeveksling med det varme syntese-gassproduktet fra reaksjonssiden av den blandede ledende membranreaksjonssonen.

- 5 Alternativt kan den kombinerte metaninneholdende gassen varmes opp før den katalytiske reformeringsreaksjonssonen ved indirekte varmeveksling med den varme oksygenfattige ikke-permeable gassen fra oksidantsiden av den blandede ledende membranreaksjonssonen.
- 10 I en alternativ modus kan den katalytiske reformeringsreaksjonssonen være en gassvarmet reformator hvori varmen blir tilveiebrakt i reaksjonssonen ved indirekte varmeveksling med det varme syntesegassproduktet fra reaksjonssiden av den blandede ledende membranreaksjonssonen, hvori et intermediatavkjølt syntesegassprodukt blir trukket ut fra den gassvarmede reformatoren. Spillgassen, før blanding med dampen,
- 15 kan omsettes med hydrogen i en katalytisk hydrogeneringsreaktor for å omdanne umettede hydrokarboner i spillgassen til mettede hydrokarboner. Denne katalytiske hydrogeneringsreaktoren kan inneholde en katalysator som er selektiv bare for hydrogenering av olefiner, og hvori en strøm av svovelinneholdende naturgass kombineres med spillgassen før den katalytiske hydrogeneringsreaktoren.
- 20 Minst en porsjon av det intermediatavkjølte syntesegassproduktet kan avkjøles for å kondensere og fjerne vann som er innbefattet før hydrokarbonsyntesen og bearbeidingssonen.
- 25 I en alternativ utførelsesform er oppfinnelsen en fremgangsmåte for fremstilling av et hydrokarbonprodukt som innbefatter å:
 - (a) tilveiebringe en blandet ledende membranreaksjonssone som har en oksidantside og en reaktantside som er separert med en fast blandet ledende membran;
 - 30 (b) tilsette en fødegass som innbefatter minst metan og vann til reaktantsiden av den blandede ledende membranreaksjonssonen;
 - (c) varme opp en oksygeninneholdende oksidantgassføde og tilsette den resulterende oppvarmede oksidantgassføden til oksidantsiden av den blandede ledende
 - 35 membranreaksjonssonen;

(d) trenge oksygen fra oksidantsiden til den blandede ledende membranreaksjons-sonen gjennom den blandede ledende membranen til reaktantsiden av den blandede ledende membranreaktoren og omsette oksygen med fødegassen for å danne minst hydrogen og karbonmonoksid;

5

(e) trekke ut et varmt syntesegassprodukt som innbefatter minst hydrogen og karbonmonoksid fra reaktantsiden av den blandede ledende membranreaksjons-sonen;

(f) tilveiebringe en hydrokarbonsyntese og bearbeidingssone og omsette minst en porsjon av syntesegassproduktet deri;

10

(g) trekke ut fra hydrokarbonsyntesen og bearbeidingssonen strømmer som innbefatter (1) et hydrokarbonprodukt som innbefatter komponenter som har flere enn fire karbonatomer, (2) en spillgass som innbefatter en eller flere komponenter utvalgt fra gruppen som består av hydrogen, karbonmonoksid, karbondioksid, metan og hydrokarboner som inneholder to eller flere karbonatomer og (3) vann; og

15

(h) tilveiebringe minst en porsjon av vannet i fødegassen i (b) ved en porsjon av vannet trukket ut fra hydrokarbonsyntesen og bearbeidingssonen i (g).

20

I enda en annen utførelsesform av oppfinnelsen kan et hydrokarbonprodukt bli fremstilt ved en fremgangsmåte som innbefatter å:

(a) tilveiebringe en første katalytisk reformeringsreaksjons-sonesone som innbefatter minst en katalysator som fremmer dampreformering av hydrokarboner;

25

(b) varme opp en reaktantføde som innbefatter vann og et eller flere hydrokarboner, tilsette den resulterende oppvarmede reaktantgassføden til den første katalytiske reformeringsreaksjons-sonen og trekke ut derfra en delvis reformert intermediatgass som innebefatter minst metan, hydrogen og karbonoksider;

30

(c) tilveiebringe en blandet ledende membranreaksjons-sonesone som har en oksidantside og en reaktantside som er separert med en fast blandet ledende membran;

(d) varme opp en oksygeninnholdende oksidantgassføde og tilsette den resulterende oppvarmede oksidantgassføden til oksidantsiden av den blandede ledende membranreaksjons-sonen;

35

- (e) tilsette den delvis reformerte intermediatgassen i (b) til reaktantsiden av den blandede ledende membranreaksjonssonen;
- 5 (f) trenge oksygen fra oksidantsiden av den blandede ledende membranreaktoren gjennom den blandede ledende membranen til reaktantsiden av den blandede ledende membranreaksjonssonen, og omsette oksygenet med den delvis reformerte intermediatgassen for å danne ytterligere hydrogen og karbonmonoksid;
- 10 (g) trekke ut et varmt syntesegassprodukt som innbefatter minst hydrogen og karbonmonoksid fra reaktantsiden av den blandede ledende membranreaksjonssonen;
- (h) trekke ut en varm oksygenfattig ikke-permeabel gass fra oksidantsiden av den blandede ledende membranreaksjonssonen;
- 15 (i) omsette en hydrokarboninnholdende resirkuleringsstrøm og vann i en andre katalytisk reformeringsreaksjonssone for å generere resirkulert gass som innbefatter minst metan, hydrogen og karbonoksider;
- 20 (j) tilveiebringe en hydrokarbonsyntese og bearbeidingssone og omsette deri minst en porsjon av en kombinert strøm som innbefatter syntesegassproduktet i (g) og den resirkulerte gassen i (i);
- (k) trekke ut fra hydrokarbonsyntesereaksjonssonen og bearbeidingssonen strømmer
25 som innbefatter (1) et hydrokarbonprodukt som innbefatter komponenter som har flere enn fire karbonatomer, (2) en spillgass som innbefatter komponenter utvalgt fra gruppen som består av hydrogen, karbonmonoksid, karbondioksid, metan og hydrokarboner som har to eller flere karbonatomer og (3) vann; og
- 30 (l) anvende minst en porsjon av spillgassen i (k) for å tilveiebringe den hydrokarboninnholdende resirkuleringsstrømmen i (i).

Reaktantgassføden i (b) kan være naturgass. Minst 70% av spillgassen i (k) kan anvendes for å tilveiebringe den hydrokarboninnholdende resirkulerte strømmen i (i).

Hydrokarbonsyntesen og bearbeidingssonen innbefatter foretrukket et Fischer-Tropsch-reaktorsystem som anvender katalysator som inneholder en eller flere metaller utvalgt fra gruppen som består av jern, kobolt og ruthenium.

- 5 Den andre katalytiske reformeringsreaksjonssonen kan være en forbedret varme-overføringsreformator, hvori varme tilveiebringes til reaksjonssonen ved indirekte varmeveksling med det varme syntesegassproduktet fra reaktantsiden av den blandede ledende membranreaksjonssonen, og hvori avløpet fra den forbedrete varmeoverførings-reformatoren er en kombinasjon av syntesegassproduktet i (g) etter avkjøling og den
10 resirkulerte gassen i (i).

- Minst en porsjon av vannet i reaktantgassføden til den første katalytiske reformerings-reaksjonssonen kan tilveiebringes ved en porsjon av vannet fra hydrokarbonsyntesen og bearbeidingssonen. Alternativt eller i tillegg kan minst en porsjon av vannet til den
15 andre katalytiske reformeringsreaksjonssonen tilveiebringes av en porsjon av vannet fra hydrokarbonsyntesen og bearbeidingssonen.

- Den karboninnholdende resirkulerte strømmen, før blanding med vann i form av damp, kan omsettes med hydrogen i en katalytisk hydrogeneringsreaktor for å omdanne
20 umettede hydrokarboner i spillgassen til mettede hydrokarboner. Den katalytiske hydrogeneringsreaktoren kan inneholde en katalysator som er selektiv bare for hydrogenering av olefiner, og hvori en strøm av svovelinnholdende naturgass kombineres med spillgassen før den katalytiske hydrogeneringsreaktoren. Minst en porsjon av utslippet fra den forbedrete varmeoverføringsreformatoren kan avkjøles for å kondensere og fjerne
25 vann som er deri før hydrokarbonsyntesereaksjonssonen.

En annen utførelsesform av oppfinnelsen omfatter en fremgangsmåte for fremstilling av et hydrokarbonprodukt som innbefatter å:

- 30 (a) tilveiebringe en katalytisk reformeringsreaksjonssone som innbefatter minst en katalysator som fremmer dampreformering av hydrokarboner;
- (b) varme opp en reaktantgassføde som innbefatter vann og et eller flere hydrokarboner, tilsette den resulterende oppvarmede reaktantgassføden til den
35 katalytiske reformeringsreaksjonssonen og trekke ut derfra en varm delvis reformert intermediatgass som innebefatter minst metan, hydrogen og karbonoksider;

- (c) tilveiebringe en blandet ledende membranreaksjonssone som har en oksidantside og en reaktantside som er separert med en fast blandet ledende membran;
- (d) varme opp en oksygeninnholdende oksidantgassføde og tilsette den resulterende oppvarmede oksidantgassføden til oksidantsiden av den blandede ledende membranreaksjonssonen;
- (e) tilsette den delvis reformerte intermediatgassen i (b) til reaktantsiden av den blandede ledende membranreaksjonssonen;
- (f) trenge oksygen fra oksidantsiden av den blandede ledende membranreaktoren gjennom den blandede ledende membranen til reaktantsiden av den blandede ledende membranreaksjonssonen, og omsette oksygenet med den delvis reformerte intermediatgassen for å danne ytterligere hydrogen og karbonmonoksid;
- (g) trekke ut et varmt syntesegassprodukt som innbefatter minst hydrogen og karbonmonoksid fra reaktantsiden av den blandede ledende membranreaksjonssonen;
- (h) tilveiebringe en hydrokarbonsyntese og bearbeidingssone og omsette deri minst en porsjon av det varme syntesegassproduktet i (g);
- (i) trekke ut fra hydrokarbonsyntesen og bearbeidingssonen strømmer som innbefatter (1) et hydrokarbonprodukt som innbefatter komponenter som har mer enn fire karbonatomer, (2) en spillgass som innbefatter komponenter utvalgt fra gruppen som består av hydrogen, karbonmonoksid, karbondioksid, metan og hydrokarboner som inneholder to eller flere karbonatomer og (3) vann; og
- (j) anvende en porsjon av vannet fra hydrokarbonsyntesen og bearbeidingssonen i (i) for å tilveiebringe minst en porsjon av vannet i reaktantgassføden i (b).

30

Fig. 1 er et skjematisk flytdiagram av en utførelsesform av den foreliggende oppfinnelsen som anvender dampreforming i kombinasjon med en blandet ledende membranreaktor for generering av syntesegassføde og dens omdannelse til hydrokarboner i en Fischer-Tropsch-hydrokarbonsynteseprosess.

35

Fig. 2 er et skjematisk flytdiagram av en alternativ utførelsesform av den foreliggende oppfinnelsen som anvender dampreforming i kombinasjon med en blandet ledende

membranreaktor for generering av syntesegass og dens omdannelse til hydrokarboner i en Fischer-Tropsch-hydrokarbonsynteseprosess.

Fig. 3 er et skjematisk flytdiagram av en alternativ form av den foreliggende oppfinnelsen som illustrert ved eksempel 2.

Fig. 4 er et skjematisk flytdiagram av en annen alternativ utgave av den foreliggende oppfinnelsen som illustrert ved eksempel 2.

Den foreliggende oppfinnelsen er en integrert metode for omdannelse av lette hydrokarboner, særlig metan, til flytende hydrokarbonprodukter. Syntesegass for produksjon av disse væskene genereres ved å kombinere dampreforming og delvis oksidasjon ved anvendelse av en blandet ledende membranreaktor. Hydrokarbonvæsker blir foretrukket fremstilt ved anvendelse av den godt kjente Fischer-Tropsch (F-T) katalytiske prosessen som er integrert med syntesegassgenereringsprosessen slik at varmeinnholdet av de hydrokarboninnholdende fødegassene, særlig naturgass, utvinnes med lav flyktighet, pumpbare væsker med høy effektivitet og liten miljøpåvirkning.

Fischer-Tropsch-prosessen kan integreres med vanlige syntesegassgenereringsprosesser slik som dampmetanreforming (SMR), autotermisk reformering (ATR), partiell oksidasjon (POX) og kombinasjoner av disse prosessene. Syntesegassgenerering ved anvendelse av blandede ledende membranreaktorer har enkelte unike trekk som tillater integrering og driftsfordeler som ikke oppnås ved vanlige syntesegassgenereringsteknologier.

Et av de attraktive trekkene ved blandede ledende membranreaktorer er at kraftforbruket er langt lavere enn vanlige partielle oksidasjonsteknologier siden blandede ledende membranreaktorer ikke krever tilførsel av ekstern høytrykksoksygen. Dette trekket anvendes fordelaktig i den foreliggende oppfinnelsen sammen med utnyttelsen av overskuddsvann generert ved F-T-prosessen og resirkulering av bearbeidet eller omdannet F-T-spillgass til den blandede ledende membranreaktoren.

I den vesentlige fullstendig resirkulering av spillgassen fra F-T-reaktoren til syntesegassgenereringstrinnet er mulig hvis det er en skikkelig balanse mellom oksygenreforming (definert her som eksoterme hydrokarbonomdannelsesprosesser som anvender oksyngengass som en reaktant, slik som ATR, POX eller blandede ledende membranreaktorer) og ikke-oksygenledende (non-oxygenative) reformering (definert her

som endoterme hydrokarbonomdannelsesprosesser som anvender damp og/eller CO₂ som reaktanter i stedet for oksyngass). Ikke-oksygenledende reformering må være ikke-adiabatisk; hvis den er adiabatisk, vil i det vesentlige fullstendig resirkulering av spillgassen fra F-T-reaktoren til syntesegassgenereringstrinnet ikke være mulig. Slik

5 balansert reformering kan redusere eller eliminere mengden av F-T-spillgass som må renses ut eller eksporteres fra systemet. Mens partiell resirkulering av denne gassen til vanlig syntesegassgenereringssystemer er kjent, er det ikke i teknikkens stand slik resirkulering i blandede ledende membranreaktorsystemer. En riktig balanse mellom oksygenledende og ikke-oksygenledende ikke-adiabatisk reformering ifølge

10 oppfinnelsen tillates mye høyere F-T-spillgassresirkulering av syntesegassgenereringssystemet enn det som er mulig med eksisterende teknologi.

Slik det er beskrevet i oppfinnelsen, kan ikke-oksygenledende reformering utføres i serie eller parallelt med oksygenledende reformeringstrinnet. Hvis den opererer parallelt, er

15 ikke-oksygenledende reformering foretrukket utført i en varmevekslerreformator. Hvis den opererer i serie, bør den/de ikke-oksygenledende reformator(er) komme foran den oksygenledende reformator. Foretrukket er minst en av disse ikke-oksygenledende reformatorer en varmevekslerreformator. Flere reformeringsutførelsesformer er mulige som beskrevet nedenfor.

20 Resirkuleringsgassen fra F-T-prosessen kan inneholde tunge (C₈⁺) hydrokarboner og olefiner. Slike bestanddeler kan håndteres direkte ved vanlige oksygenledende reformeringsprosesser (ATR og POX). Imidlertid kan disse bestanddelene forårsake karbonavsetning i ikke-oksygenledende reformatorer som anvender nikkelbaserte

25 katalysatorer (slik som de blandede ledende membranreaktorene eller vanlige ikke-oksygenledende reformatorer). Den foreliggende oppfinnelsen adresserer fremgangsmåter for bearbeiding av disse bestanddelene i syntesegassgenererings-trinnene. Det er oppdaget at F-T-reaktorer som anvender en koboltinneholdende katalysator under betingelser med stor kjedevekst minimaliserer olefinproduksjon. Den foreliggende

30 oppfinnelsen tillater utvinning av F-T-spillgass i det vesentlige ved F-T-reaktortrykk, som minimaliserer kravene til ny sammenpressing for resirkulering av denne gassen til syntesegassgenereringssystemet. Den foreliggende oppfinnelsen unngår et surt gass-fjerningssystem for resirkulering av CO₂; i stedet blir F-T-spillgassen som inneholder CO₂ gjenvunnet ved høyt trykk sammen med andre anvendelige komponenter for å bli

35 resirkulert.

F-T-prosessen genererer et enormt overskudd av damp, vanligvis ansett av industrien for å være lavverdig. Tradisjonelt har denne dampen blitt anvendt for å drive komprimering eller annet utstyr, og har ikke blitt anvendt som en reaktant i syntesegassgenereringsprosessen. I den foreliggende oppfinnelsen blir betingelsene i F-T'en og syntesegassgenereringssystemene matchet for å muliggjøre anvendelsen av denne dampen som en prosessstrøm i syntesegassfremstillingsseksjonen. Den blandede ledende membranreaktoren drar nytte av prosessdampen ved kontroll av potensielt termisk tap, som øker metanomdanningen og eliminerer problemene ved karbonavsetning. Varmevekslerreformatorene har også dampkrav. I kontrast krever ikke en POX-prosess damp og en ATR-prosess krever sammenlignbart mindre damp.

En stor kjedevekts F-T-reaktor genererer vokser, som trenger å bli hydrokrakket til lavere molekylvekthydrokarboner. I den foreliggende oppfinnelsen blir hydrogen for dette formålet oppnådd fra syntesegassen i seg selv eller fra F-T-spillgassen som returnerer til syntesegassgenereringssystemet. F-T-prosessen genererer vann, som fjernes fra reaktorproduktgassen ved kondensasjon som gir en vandig strøm forurenset med oksygenater. Utslipp av denne vandige strømmen til miljøet vil kreve behandling for å fjerne disse forurensningene. Den foreliggende oppfinnelsen tillater resirkulering av i det minste en porsjon av dette vannet som prosessdamp til syntesegassgenereringssystemet, hvor oksygenatene forbrukes. Dette tillater netto kondensat som kan bli eksportert fra totalsystemet som et relativt rent kondensat fra syntesegassgenereringssystemet eller som damputslipp av delvis kondenserende gass driver hvis dampen anvendes for dette formålet.

Den første utførelsesformen av oppfinnelsen er illustrert i det skjematiske flytskjemaet i fig. 1. Fødegass 1 er en naturgass som hovedsakelig er metan med lavere konsentrasjon av tyngre hydrokarboner, organiske svovelforbindelser, hydrogensulfid og ikke-brennbare komponenter slik som karbondioksid og nitrogen. Begrepet naturgass slik det anvendes her inkluderer gass som bare er produsert fra gassfelter, eller gasstilknyttet råoljeproduksjon eller kombinasjoner av disse to.

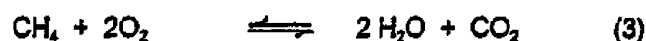
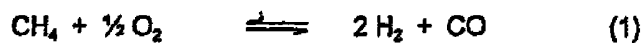
Fødegassen 1, justert i trykk til ca. 100-700 psig (6,9 til 48.3 barg), foretrukket 200-400 psig (13,8 til 22,6 barg) og hydrogeninnholdende gass 3 tilsettes til desulfonerings-systemet 5 hvori gassen varmes opp og organiske svovelforbindelser blir katalytisk hydrogenert til hydrogensulfid og eventuelle olefiner til stede omdannes til parafiner. Hydrogensulfid fjernes med en egnet sorbent slik som sinkoksid. Desulfonert fødegass 7 er blandet med damp 9 som gir dampmetanføde 11 som har et damp-til-karbonmolart

forhold som er større enn 1,0, foretrukket 2,5-3,0. Det damp-til-karbonmolare forholdet er definert som antall mol damp dividert med totalt antall mol hydrokarbonforbindelser og karbonmonoksid uttrykt som karbon. Damp-metanføden 11 blir videre varmet til ca. 427 til 550°C (800°F til 1022°F) i varmeveksler 13 mot varm prosessgass 15 (definert senere).

Oppvarmet fødegass 17 kombineres med varm behandlet eller omdannet resirkulert gass 19 (definert senere) og den kombinerte strømmen 21 tilsettes den gassvarmede reformatoren (GHR) 23 som inneholder reformeringskatalysator i ringformede kanaler 25 som er anbrakt i et indirekte varmevekslingsforhold med den varme prosessgasstrømmen 27 (definert senere) som tilveiebringer varmen som kreves for endoterme reformeringsreaksjoner som finner sted på katalysatorsiden av rørene eller kanalene. GHR er en ikke-adiabatisk reformator siden varme introduseres til reaktoren ved varm prosessgass 23. En nikkelbasert dampreformeringskatalysator slik som ICI Katalco 57-4M kan anvendes. En kommersielt tilgjengelig type GHR som er særlig egnet i prosessen ifølge oppfinnelsen er den ICI-gassoppvarmede reformatoren beskrevet i den tidligere siterte artikkelen av K.J. Elkins et al. med tittelen "The ICI Gas-Heated Reformer (GHR) System" presentert ved Nitrogen 91 internasjonale konferanse, København, juni 1991.

Fødegassen passerer gjennom reformeringskatalysatoren i gassoppvarmet reformator 23 og alle hydrokarboner større enn metan omdannes til metan, og noe av metanet i fødegassen reformeres til hydrogen og karbonmonoksid, idet temperaturen av gass heves med progresjonen gjennom katalysator-bedene. Reaksjonsproduktet strømmer gjennom senterrørene 29 med isolerte vegger som vist og blir trukket ut som oppvarmet delvis reformert intermediatgass 31 som inneholder minst hydrogen, karbondioksid, vann og metan.

Et antall kjemiske reaksjoner finner sted blant de kjemiske bestanddelene til stede i reformerings- og delvis oksidasjonsreaksjonssystemene, hvilke bestanddeler kan inkludere oksygen, hydrogen, vann, karbonmonoksid, karbondioksid, metan, tyngre hydrokarboner og elementært karbon. Noen av de mest viktige reaksjonene er som følger:



Tilsvarende reaksjoner som oksidasjonsreaksjoner 1, 2, 3 ovenfor kan også finne sted med tyngre hydrokarboner så vel som under riktige betingelser. Reaksjon (9) er en enkel støkiometrisk representant for flere parallelle, komplekse reaksjonssekvenser, som inkluderer dannelsen av olefiner og deres polymerisasjon til karbon. Reaksjonene 4, 5, 10 og 11 er ikke-oksygenledende omdannelse av hydrokarbon til syntesegasskomponenter som kan generisk beskrives som reformering. Reaksjonene 1, 2 og 3 er oksygenledende omdannelse av hydrokarbon til syntesegasskomponenter, som generisk kan beskrives som delvis oksidasjon og kan ikke finne sted i en ikke-oksygenledende reformator slik som en GHR.

Oksygeninneholdende gass 33, foretrukket luft, blir trykksatt i kompressor eller vifte 35 til et trykk i området fra ca. 1 til ca. 900 psig (0,069 til 62,1 barg), foretrukket mindre enn ca. 10 psig (0,69 barg). Mens luft er den foretrukne oksygeninneholdende gass, kan andre oksygeninneholdende gasser anvendes som en oksygenkilde for prosessen som

5 beskrives senere. Trykksatt oksygeninneholdende gass 37 forhåndsvarmes i varmevekslere 39 og 41 i en varmevekslersone 43 og forhåndsoppvarmet oksygeninneholdende gass 45 varmes videre hvis nødvendig ved direkte forbrenning av drivstoff 47 i brenner 49 som gir oppvarmet oksidant 51 som typisk inneholder 15 til 21 volum-%

10 oksygen ved en temperatur på 650 til 950°C (1200 til 1740°F). Denne temperaturen er foretrukket innenfor $\pm 93^\circ\text{C}$ ($\pm 200^\circ\text{F}$) av temperaturen på den oppvarmede delvis reformerte intermediatgassen 31 ved innløpet til blandet ledende membranreaktor 53. Valgfri brenner 59 er en type av kjent, kommersiell tilgjengelig forbrenningsanordning for å fremme i den vesentlige fullstendig forbrenning av drivstoff 47 i omgivelser med

15 overskudd av oksygen, og oppvarmingen av den oksygeninneholdende gassen 45 på denne måten defineres som oppvarming ved direkte forbrenning. Drivstoff 47 kan inkludere luftegasser fra nedstrømsyntesegassforbrukende enhetsoperasjoner, supplementert med naturgass for oppstart eller kontroll. Avhengig av graden av ytterligere varmeoverføring i varmevekslersone 43 som beskrevet senere, kan det være at brenner 49 bare kreves for oppstart av systemet.

20

Begrepet oksygen anvendes heri for å beskrive generisk en hvilken som helst form for oksygen (O, atomnummer 8) til stede i gasstrømmene og reaktorsystemene som er beskrevet. Det generiske begrepet oksygen inkluderer dioksygen (O_2), oksygenioner (f.eks. O^+ eller O^-), atomoksygen ($\text{O}^\cdot$), eller andre former for oksygen avledet fra

25 dioksygen i gasstrømmene og systemene beskrevet. Begrepet oksygenion betyr en hvilken som helst form for ladet oksygen. Begrepet oksygen slik det anvendes heri inkluderer ikke oksygen som er kjemisk bundet i karbonoksider, nitrogenoksider eller andre oksygeninneholdende forbindelser.

30 Oppvarmet oksidant 41 og oppvarmet delvis reformert intermediatgass 31 tilsettes respektivt oksidant- og reaktantinnløp til blandet ledende membranreaktor 53. Oppvarmet oksidant 51 er ved en temperatur foretrukket innen $\pm 93^\circ\text{C}$ ($\pm 200^\circ\text{F}$) av temperaturen til oppvarmet delvis reformert intermediatgass 31 ved innløpet til blandet ledende membranreaktor 53.

35

Blandet ledende membranreaktor 53 er vist skjematisk og har oksidantside 55 separert fra reaktantside 57 ved blandet ledende membran 59 og er til stede i dette forenklete

formatet ved følgende beskrivelse av reaktordriften. Oksidantside 55 representerer et reaktorvolum gjennom hvilket oksidantgassen strømmer og kommer i kontakt med oksidantsideoverflaten av blandet ledende membran 59. Dioksygen ioniseres på overflaten og danner oksygenioner og oksygenionene gjennomtrenger blandet ledende membran 59 til reaktantsideoverflaten av membranen.

Begrepet blandet ledende membran slik det anvendes heri definerer et fast materiale eller blanding av faste materialer som simultant leder både ladede oksygenbestanddeler (f.eks. oksygenioner) og elektroniske bestanddeler (f.eks. elektroner). Den blandet ledende membranen kan innbefatte et hvilket som helst fast materiale eller materialer kjente i litteraturen som utøver som simultane funksjonene. Slike materialer er beskrevet f.eks. i tidligere sitert US-patent nr. 5.306.411, i en artikkel med tittelen “Electropox Gas Reforming” av T.J. Mazanec i Electrochem. Soc. Proceedings 95-24, 16 (1997), og patentsøknad WO 97/41060 som beskriver blandede ledende membraner som inneholder materiale med en brownmillertstruktur.

Alternativt kan den blandede ledende membranen være en blanding av en eller flere ioneledende faste materialer og en eller flere faste materialer som leder elektroniske bestanddeler (slik som elektroner), hvori blandingen av faste materialer danner en komposittblandet ledende membran. Et eksempel på en komposittblandet ledende membran anvender zirkonia som de ladede oksygenbestanddelene som leder fast materiale og palladium som lederen av elektroniske bestanddeler. Et annet eksempel på en komposittblandet ledende membran anvender zirkonia som de ladede oksygenbestanddelene som leder fast materiale og en blanding av indium og praseodymiumoksider som lederen av elektroniske bestanddeler.

Begrepet blandet ledende membran som definert ovenfor er inkludert i den generiske klassen av membraner som har blitt beskrevet i litteraturen ved begrepet ionetransportmembran. I den foreliggende fremleggelsen blir begrepet blandet ledende membran anvendt i sammenheng med definisjonene ovenfor.

Det aktive blandede ledende membranmaterialet i blandet ledende membran 59 kan være et tynt sjikt på en plan eller rørformet porøs støtte som er kjent i litteraturen. Støtten kan fabrikkøres fra et inert materiale som ikke leder oksygenioner og/eller elektroniske bestanddeler ved driftsbetingelser. Alternativt kan støtten være et ionisk ledende materiale, et ledende materiale for elektroniske bestanddeler eller et blandet ledende oksidmateriale av samme eller forskjellig sammensetning i forhold til det aktive

sjiktet av blandet ledende membranmateriale. Foretrukket er den porøse støtten
fabrikkert fra et materiale som har termiske ekspansjonsegenskaper som er kompatible
med det blandede ledende membranmaterialet og sammensetninger som utgjør de
respektive sjiktene bør velges ut fra materialer som ikke uheldig påvirker hverandre
5 kjemisk under driftsbetingelser.

Overflaten av blandet ledende membran 59 i oksidasjonsside 55 kan valgfritt være
belagt med katalytisk materiale for å fremme overføringen av oksygen til membranen.
Slike materialer er kjente i litteraturen og inkluderer metaller og oksider av metaller
10 utvalgt fra gruppene 2, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 13, 14, 15 og F blokk-lantanidene i det
periodiske systemet av elementer ifølge "the International Union of Pure and Applied
Chemistry". Egnede metaller inkluderer platina, palladium, ruthenium, sølv, vismut,
barium, vanadium, molybden, cerium, praseodym, kobolt, rhodium og magnesium.

15 Reaktantside 57 representerer et reaktorvolum gjennom hvilket delvis reformert
intermediatgass 31, også beskrevet heri som reaktantgass 31, strømmer og reagerer med
oksygen som har strømmet gjennom blandet ledende membran. Et antall kjemiske
reaksjoner finner sted på reaktantside 57 blant antallet kjemiske bestanddeler til stede
som inkluderer oksygen, hydrogen, vann, karbonmonoksid, karbondioksid, metan og
20 mulig elementært karbon. Disse primære reaksjonene (1) til (8) er blitt beskrevet
tidligere.

Disse reaksjonene er lignende med de kjente reaksjonene som finner sted ved vanlig
autotermisk reformering av metan for å gi syntesegass. Oksidasjonsreaksjoner (1), (2)
25 og (3) er vist å forbruke dioksygen, som kan finne sted på reaktantside 57 av membran-
reaktor 53. I tillegg kan andre former av oksygen som tidligere beskrevet reagere med
metan, CO og H₂ for å danne H₂O, CO, CO₂ og H₂. Den eksakte reaksjonsmekanismen
mellom gjennomstrømningsoksygen og hydrokarboner på reaktantside 57 er ikke
forstått fullstendig, men i det minste karbonmonoksid og hydrogen dannes netto som
30 sluttreaksjonsprodukter. Reaksjoner (1), (2), (3) og (6) er eksoterme, mens reaksjonene
(4) og (5) er endoterme; de eksoterme reaksjonene (2) og (3) er kinetisk svært raske,
krever noen form for oksygen og kan finne sted uten katalysator; mens de endoterme
reaksjonene (4) og (5) er senere, og drar fordel av reformeringskatalysator. Netto-
resultatet av disse reaksjonene, som omdanner metan til hydrogen og karbonoksid, er
35 definert som oksidledende reformering. Disse skiller prosessen fra damp/CO₂-
reformering som er definert som ikke-oksygenledende reformering.

Reaksjoner (7), (8) og (9) danner elementært karbon som er uønsket ved reaktordrift. Avsetning av karbon, også nevnt som “coking”, kan forårsake alvorlige problemer i reaktorinnløpet, i reaktoren og i utløpsledningene nedstrøms reaktoren. Reaksjon (9) er kjent som hydrokarbonkrakking, særlig krakkingen av høyere hydrokarboner slik som metan, propan og butan som er til stede i naturgass i lave, men signifikante konsentrasjoner. Krakking favoriseres ved høye temperaturer, og kan finne sted på varme metalliske overflater, nikkelkatalysatorsteder og sure steder på refraktormaterialer slik som katalysatorstøtter. Reaktantinnløpsrøret og materegionen til membranreaktor 53 er særlig sårbar for karbonavsetning ved denne mekanismen hvis tyngre hydrokarboner er til stede i reaktantføde 31. Omfanget av karbonavsetning ved reaksjon (9) bestemmes ved reaktantfødetemperaturen, sammensetning og trykk.

Som tidligere beskrevet, blir i det vesentlige alle hydrokarboner som er tyngre enn metan, konvertert i den gassvarmede reformatoren 23 og karbonavsetning ved reaksjon (9) vil være neglisjerbar siden metan i seg selv er mye mer stabil relativt til tyngre hydrokarboner til stede i naturgass. En blanding som inneholder metan, damp, hydrogen, CO og CO₂, men ikke hydrokarboner tyngre enn metan, dvs. delvis reformert intermediatgass 31, kan være relativt stabil ved høyere temperaturer enn blandinger som inneholder hydrokarboner som er tyngre enn metan.

Et ønsket trekk ifølge oppfinnelsen er at reaktantgass 31 kan forhåndsvarmes til en temperatur over 649°C (1200°F) før membranreaktoren 53, ved hvilken temperatur det er tilstrekkelig oksygenstrøm som tillater reaktantgasstemperaturen innen reaktantsiden 57 å øke raskt til det foretrukne temperaturområdet over 816°C (1500°F), idet eksoterme reaksjoner finner sted deri.

Det totale gasstrykket på et hvilket som helst sted på reaktantsiden 57 er ca. 50 til 600 psig (3,5 til 41,4 barg), foretrukket 200 til 400 psig (13,8 til 22,6 barg), og et lite trykkfall finner sted fra innløpet til utløpet. Det totale gasstrykket på et hvilket som helst sted på oksidantsiden 45 bør være i området på ca. 1 til ca. 600 psig (0,069 til 41,4 barg), foretrukket mindre enn ca. 10 psig (0,69 barg); trykket avtar sakte fra innløpet til utløpet. Det er foretrukket, men ikke påkrevet, at det totale trykket på et hvilket som helst sted på reaktantsiden 47 av reaksjonssone 53 er større enn totaltrykket på et hvilket som helst punkt på oksidantsiden 55.

I reaksjonene diskutert ovenfor gir et mol metan ca. et mol karbonmonoksid som omfattes av ca. 3 mol syntesegass, som trekkes ut ved ca. trykket til reaktantside 57 av

membranreaktor 53. Denne delvise oksidasjonsprosessen krever typisk ca. 0,6 mol oksygen pr. mol metan, som trenger minimum ca. 3 mol luft for 100% oksygen-utvinning, og i det vesentlige mer ved lavere utvinning. For råvarer som er tyngre enn metan gir hvert karbonatom ca. et mol CO som omfattes av 2 til 3 mol syntesegass.

5

Luft 33 er tilgjengelig ved omgivelsestrykk. Kompressoreffekten som kreves for kompressor eller vifte 35 er ca. proporsjonal med den molare strømningshastigheten og logaritmen til trykkforholdet. Kompressorkostnaden er sensitiv i forhold til den virkelige volumetriske strømningshastigheten ved innløpsbetingelser -- lavere
 10 innløpstrykk kan øke kompressorstørrelsen og kostnaden, selv ved samme molare strømningshastighet. Kompresjonsforhold mindre enn ca. 3 trenger generelt bare et enkelt trinn med kompresjon; høyere andeler trenger ytterligere trinn med mellomkjølere.

15 Sammenpressing av luft 33 til et høyt trykk er ikke ønskelig siden luft kreves ved høyeste strømningshastighet og er tilgjengelig ved omgivelsestrykk.

Således blir foretrukket membranreaktoren designet for å operere med maksimal trykkforskjell mellom reaktantsiden og oksidantsiden som er gjenstand for rimelig
 20 mekanisk og fabrikkasjonsbegrensninger. Oksidantsiden bør drives så nær opp til omgivelsestemperatur som mulig tilstrekkelig til å overvinne det totale systemtrykkfallet, membranreaktoren bør designes for å minimalisere trykkfallet deri og vifte 35 anvendes foretrukket for å tilføre luft 37 til reaktoroksidant fremstillingssystemet.

25 Idet oksidant- og reaktantgassene strømmer gjennom membranreaktor 52, trenger oksygen gjennom blandet ledende membran 59 og reaksjoner (1) til og med (6) finner sted på reaktantside 57 som gir det ønskede syntesegassproduktet. Foretrukket anvendes en reformeringskatalysator på i det minste en porsjon av reaktantsideoverflaten av blandet ledende membran 59 for å fremme de ønskede reaksjonene. Alternativt eller
 30 ytterligere kan reformeringskatalysator i granuler eller pelletform pakkes på reaktantside 47 tilstøtende til overflaten av blandet ledende membran 59. Katalysatorer for dette formålet er godt kjente i litteraturen.

Ferskt syntesegassprodukt 27 trekkes ut av utløpet på reaktantside 57 av membran-
 35 reaktor 53 ved en temperatur som er større enn ca. 816°C (1500°F) og inneholder hydrogen og karbonmonoksid med et hydrogen- til karbonmonoksidmolart forhold på 1 til 4. Det er neglisjerbare mengder av dioksygen (O₂), og gassen er innen en 10 °C

(50°F) forsøk for å reformere og skifte likevekten slik at H_2 , CO, CO_2 , CH_4 og H_2O -innholdet kan beregnes fra publiserte verdier på likevektskonstanter for reformeringen og skiftreaksjonene som en reaksjon av temperatur. Fersk syntesegassprodukt 27 er den samme strømmen som varm prosessgassstrøm 27 beskrevet tidligere.

5

Oksygenfattig ikke-gjennomtrengt 61 trekkes ut fra oksidantsiden 55 ved en temperatur ved eller litt under den for ferskt syntesegassprodukt 27. Med oksidant og reaktant i samstrøm gjennom membranreaktoren kan temperaturen til det som ikke trenger gjennom 61 nærme seg innenfor 5 til 100°C (9 til 180°F) av temperaturen på friskt syntesegassprodukt 27. Temperaturen heves på en kontrollert måte fra innløpet til utløpet av membranreaktor 53, da kombinasjonen av individuelle endoterme og eksoterme reaksjoner som finner sted deri ikke er netto eksoterme som tidligere beskrevet.

10

Foretrukket trenger minst ca. 90% av oksygenet i oppvarmet oksidant 51 gjennom blandet ledende membran 59, slik at oksygenfattig som ikke trenger gjennom 61 foretrukket inneholder mindre enn ca. 2 volum-% oksygen. En høy oksygenutvinning vil minimalisere effektkravene til kompressor eller vifte 35 da et minimumsvolum av gass blir komprimert.

20

Oksygenfattig som ikke trenger gjennom 61 tilveiebringer varm prosessgass for å varmeveksle sone 43 som tidligere beskrevet. Varmevekslersone 43 er i det vesentlige en vanlig røykgasskanal som anvendt i dampmetanreformeringsbrennere som er utstyrt med forskjellige varmevekslerspoler for oppvarming av hensiktsmessige prosessstrømmer som beskrevet heri. En hoveddel av varmeinnholdet av oksygenfattig ikke-gjennomtrengning 61 overføres via varmeveksler 39, 41 og valgfritt andre varmevekslere for varme prosessstrømmer som beskrevet nedenfor. Røykgassiden av varmevekslerkanalen opereres vanligvis ved et trykkfall på 12 til 30" vann og slipper ut slutttrøykgass 63 til atmosfæren. En indusert trekkvifte (ikke vist) kan anvendes for å slippe ut utløpsdampen 63 til atmosfæren ved en temperatur på minst 38°C (100°F) over dets duggepunkt.

30

Blandet ledende membranreaktor 53, slik det er beskrevet ovenfor, er presentert i et forenklet format for forklaring av membranreaktorprosessstrekke. I virkelig bruk innbefatter blandet ledende membranreaktor 53 en eller flere reaktormoduler, hvor hver av disse inneholder multiple membraner med multiple oksidant- og reaktantkanaler eller celler hvori en enkelt reaksjonscelle er kjennetegnet ved oksidantside 55, reaktantside

35

57 og blandet ledende membran 59 i fig. 1. Flere design av membranreaktormoduler for dette formålet er blitt beskrevet i litteraturen slik det er summert i bakgrunnsinformasjonen presentert ovenfor, og disse designene inkluderer både samstrøms- og tverrstrømsmoduler som anvender rørformede, korrugerte plater og monolitikkonfigurasjoner.

Friskt syntesegassprodukt 27 avkjøles, idet varmen overføres til reaksjonene som finner sted i den gassvarmede reformatoren 23 som beskrevet tidligere. Intermediatavkjølt syntesegass som trekkes ut derfra tilveiebringer varm prosesstrøm 15 som tidligere beskrevet, og denne strømmen blir videre avkjølt i varmeveksler 13 som gir ytterligere avkjølt syntesegass 63. En porsjon 65 av avkjølt syntesegass 63 blir videre behandlet i syntesegassbearbeidingssone 67 hvori gassen blir videre avkjølt for å kondensere og fjerne i det vesentlige alt vann som er tilstede, som trekkes ut som syntesegasskondensat 69. Dette kondensatet er relativt rent og inneholder primært oppløst karbondioksid og syntesegasskomponenter. Avvannet syntesegass 71 kombineres med den gjenværende syntesegassen som gir sluttsyntesegass 73. Sluttsyntesegass 73 tilsettes Fischer-Tropsch-hydrokarbonsyntesen og prosessone 75.

Fischer-Tropsch- hydrokarbonsyntese og bearbeidingssone 75 (diskutert i detalj senere) inkluderer alle prosesstrinn som kreves for å omdanne syntesegass til et flytende hydrokarbonprodukt ved fremgangsmåter kjente i litteraturen. Hydrokarbonsyntese og bearbeidingssone 75 inkluderer noe eller alt av følgende prosessutstyr: katalytiske reaktorer, reaktorkjølesystemer, katalysatorbehandling og katalysatorvoksseparasjonssystemer, reaktorproduktavkjøling og separasjonssystemer, reaktorfødeoppvarmings-systemer og hydrokracking og hydrobehandlingsreaktorer og kondensatbehandling og dampgenereringssystemer. Hovedutslippsstrømmen fra bearbeidingssone 75 er væskehydrokarbonprodukt 77 som inneholder C₅ til C₁₉ hydrokarboner egnet for pumping og transport til et sted for videre fraksjonering og bearbeiding til sluttprodukter; resirkulert vann 79 som beskrevet nedenfor og spillgass 81 typisk ved 150 til 500 psia som innbefatter komponenter utvalgt fra hydrogen, karbonmonoksid, karbondioksid, metan og mettede og olefiniske lette hydrokarboner som typisk inneholder opp til fire karbonatomer. Andre utslippsstrømmer (ikke vist) kan inkludere ikke-resirkulert vann, en lavtrykks spillgass egnet for drivstoff og valgfritt en LPG-strøm som inneholder hovedsakelig propan og butan.

Begrepet "vann" slik det anvendes heri betyr generisk den kjemiske formen av vann (H₂O) i gass, væske eller både gass og væskefase. Vann kan eksistere bare i gassfase

eller kan bare være kondensert som flytende vann. Vann 79 fra hydrokarbonsyntese og bearbeidingssone 75 kan være væske, gass eller en kombinasjon derav. Vann 79 kan være biproduktvann dannet i F-T-reaktoren(e) som fjernes fra frisk reaktorproduktgass ved kondensasjon. Kondensatet kan gjenfordampes ved avkjøling av F-T reaktoren(e) eller ved eksternt tilført varme for å gi damp, og denne dampen kan inneholde fordampede oksygenerte biprodukter. Alternativt kan vann 79 dampdannes ved fordampning av eksternt tilført flytende vann ved anvendelse av eksoterm varme fra reaksjonen i F-T-reaktoren(e). I dette tilfellet vil dampen ikke inneholde oksygenerte hydrokarboner. Eksternt tilført betyr vann tilført fra kilder på utsiden av F-T-hydrokarbonsyntesen og bearbeidingssonen 75.

En porsjon av spillgass 81, foretrukket trukket ut nær reaktortrykket som diskutert annetsteds, blir sammenpresset som krevet i kompressor 83. Et oljefjerningssystem (ikke vist) som følger kompressor 83 blir foretrukket anvendt for å fjerne C_8^+ tyngre forbindelser fra sammenpresset spillgass 84. Et karbonbed temperatursvingadsorpsjon (TSA) system kan anvendes i denne tjenesten, og TSA vil regenereres ved lavgrad damp produsert annetsteds på anlegget. Sammenpresset spillgass inneholder også olefiner, karbonoksider og hydrogen. Foretrukket opererer kompressor 83 med et totalt trykkforhold som ikke er høyere enn 3:1. En rensestrøm 82 trekkes ut som krevet for å forebygge oppbygging av inerte gasser i det totale reaksjonssystemet. Foretrukket blir minst 70% av spillgass 81 sammenpresset for retur som komprimert spillgass 84 til syntese-gassgenereringsseksjonen.

Sammenpresset spillgass 84 varmes i varmeveksler 85 og oppvarmet sammenpresset spillgass 86 behandles i hydrobehandlingssone 89 for å mette olefiner som er tilstede. Typisk er det tilstrekkelig H_2 til stede i spillgassen i seg selv for hydrogeneringsreaksjonen; hvis ikke kan H_2 tilveiebringes på samme måte som H_2 for vokshydrogenering som diskutert senere. I en foretrukket utførelsesform har hydrobehandleren en katalysator som i det vesentlige er ikke-selektiv for hydrogenering av karbonoksider (også kjent som metanering, den omvendte reaksjonen til (4) og (6) listet ovenfor). Et eksempel på en slik katalysator er sulfidert Ni-molybdat (NiMo). En presulfidert form av katalysatoren kan anvendes hvis ønskelig. Mer foretrukket blir en mengde av ikke-desulfonert naturgass 103 blandet sammen med oppvarmet komprimert spillgass 86 slik at blandingsføde til hydrobehandlingssone 89 inneholder minst 2 ppm svovel som er påkrevet for å holde NiMo-katalysatoren tilstrekkelig sulfidert. I dette tilfellet vil hydrobehandlingssone 89 inkludere en svovelsorbent slik som ZnO etter hydrobehandlingskatalysatorseksjonen for å fjerne alle spor av svovel til < 50 ppb.

Hydrobehandlet utslipp eller resirkulert gass 91 kombineres med damp 93 og den kombinerte strømmen blir videre varmet opp i varmeveksler 95. Oppvarmet hydrobehandlet resirkulert gass 97 tilveiebringer hydrobehandlet resirkulert gass 19 som
5 beskrevet tidligere.

I en alternativ foretrukket utførelsesform blir fødegass 1 og sammenpresset spillgass 84 sammenpresset før hydrobehandling/desulfonering som utnytter den ovenfor nevnte sulfiderte NiMo-katalysatoren. Eksempel 1 senere viser en annen utførelsesform hvor en
10 ikke-selektiv Ni-katalysator kan anvendes; den totale termiske massen av frisk avsvovlingsføde, sammenpresset spillgass 84 og prosessdamp tjener til å kontrollere eksotermen av metaneringsreaksjonen.

Vann 79 kan være F-T-biprodukt damp som diskutert ovenfor, og i dette tilfellet vil
15 inneholde lave, men signifikante mengder av oksygenerte biprodukter. Resirkulert vann 79 tilveiebringer reaktantdamp via strøm 9 og strøm 93 for gassvarmet reformator 23 som tidligere beskrevet og oksygenerte biprodukter til stede i dampen omdannes til syntesegasskomponenter i denne reformatoren.

20 Den generelle karakteristikken av utførelsesformen i fig. 1 er at oppvarmet fødegass 17 og hydrobehandlet resirkulert gass 19 kombineres og omdannes til syntesegassføde ved serieoperasjon av gassoppvarmet reformator 23 og blandet ledende membranreaktor 53. Varmen som genereres i blandet ledende membranreaktor 53 anvendes effektivt i gassoppvarmet reformator 23.

25 En alternativ utførelsesform av oppfinnelsen er illustrert i fig. 2. Fødegassen 1 er en naturgass som for det meste er metan med lavere konsentrasjoner av tyngre hydrokarboner, organiske svovelkomponenter, hydrogensulfid og ikke-brennbare komponenter slik som karbondioksid og nitrogen. Som diskutert tidligere, inkluderer
30 begrepet naturgass slik det anvendes heri, gass produsert eksklusivt fra gassfelt, eller gass tilknyttet råoljeproduksjon eller kombinasjon av disse to.

Fødegass 1, foretrukket naturgass, blir trykkjustert til ca. 100-700 psig (6,9 til 48,3 barg), foretrukket 200-400 psig (13,8 til 22,6 barg). Fødegass 1 ved det ønskede trykket
35 og hydrogeninnholdende gass 3 tilsettes til avsvovlingssystemet 5 hvori gassen varmes og organiske svovelforbindelser hydrogeneres katalytisk til hydrogensulfid og eventuelle olefiner til stede omdannes til parafiner. Hydrogensulfid fjernes ved en egnet sorbent

slik som sinkoksid. Avsvovlet fødegass 7 blandes med damp 9 som gir føde 11 som har et damp-til-karbonmolart forhold på større enn 0,4, foretrukket 1,0-3,0. Føde 11 blir videre varmet til ca. 427°C til 550°C (ca.800°F til 1022°F) ved varmeveksler 201 i varmevekslingssone 43 mot varm oksygenfattig ikke-gjennomtrengt 61 som beskrevet tidligere i diskusjonen av fig. 1.

Videre oppvarmet fødegass 203 tilsettes til adiabatisk katalytisk reformator 204 hvori fødegassen delvis blir reformert ved reaksjoner mellom damp og hydrokarboner som beskrevet ved reaksjoner (4), (6) og (10) presentert tidligere. Denne reformatoren defineres som adiabatisk da varme ikke overføres til eller fra reaktoren i løpet av driften. Delvis reformert gass 207 som inneholder metan, hydrogen, karbonoksider og vann blir videre varmet opp i varmeveksler 209. Oppvarmet delvis reformert fødegass 211 blir introdusert til reaktantsiden 57 til blandet ledende membranreaktor 53. Varmet oksidant 51, som oppnåes fra oksygeninnholdende gass 33 som beskrevet tidligere med referanse til fig. 1, blir introdusert til oksidantside 55 til blandet ledende membranreaktor 53.

Blandet ledende membranreaktor 53 som har oksidantside 55 og reaktantside 57, er beskrevet tidligere med referanse til fig. 1 og opereres på samme måte. Varm oksygenfattig ikke-gjennomtrengt 61 og varm fersk syntesegassprodukt 213 trekkes ut fra blandet ledende membranreaktor 53 ved betingelser som beskrevet tidligere.

Komprimert spillgass 84 varmes i varmeveksler 85 og oppvarmet komprimert spillgass 86 behandles eller omdannes i hydrobehandler 89 for å mette olefinene til stede som tidligere beskrevet med referanse til fig. 1. De forskjellige hydrogeneringsmulighetene beskrevet deri er alle relevante, unntatt at en naturgasstapping for å holde en NiMo-katalysator sulfidert, er ikke eksplisitt vist i fig. 2. Hydrobehandlet resirkulert gass 91 kombineres med damp 93 og kombinert damp 94 blir videre varmet i varmeveksler 214. Damp 215, som er kombinert oppvarmet hydrobehandlet resirkulert gass og damp, blir introdusert til forbedret varmeoverføringsreformator (EHTR) 217 hvori H₂, CO, CO₂ og H₂O til stede i den resirkulerte gassen stiller inn ny likevekt i henhold til skiftreaksjonen (6) og dens motsatte, generelt på en måte som øker det CO/CO₂-molare forholdstallet. I tillegg blir hydrokarboner til stede i spillgassen og eventuelt andre hydrokarboner til stede reformert med damp som gir hydrogen og karbonoksider.

Forbedret varmeoverføringsreformator 217, vist skjematisk, er en type varmevekslerreformator kjent i litteraturen hvori reformeringskatalysator finnes i rør 219 med åpne

ender som intalleres i skillet eller skottet 221 slik at kombinert resirkulert gass og damp 215 passerer gjennom katalysatoren i rørene mens varme for reformeringsreaksjonene finner sted deri blir tilveiebrakt ved varmeoverføring fra varm gass som strømmer over utsiden av rørene. I dette tilfellet tilveiebringes den varme gassen ved sammenblanding
 5 av varm fersk syntesegassprodukt 213 som tilsettes forbedret varmeoverføringsreformatsor 217 ved et passende sted med de varme reaksjonsproduktene som forlater rørene 219. Reformert utslipp fra rørene 219 med åpne ender blandes således med fersk syntesegassprodukt 213 inne i forbedret varmeoverføringsreformatsor 217, den kombinerte gassen avkjøles og kombinert syntesegassproduktstrøm 223 trekkes ut
 10 derfra.

Forbedret varmeoverføringsreformatsor 217 er vist skjematisk i forenklet form for å illustrere den unike karakteristikken av denne reaktoren, nemlig at det reformerte produktet og gassen som tilveiebringer varme til reaktoren blandes deri og trekkes ut
 15 som en kombinert strøm. Dette er en anvendelig konfigurasjon når en slik kombinasjon er påkrevet. Det virkelige interne designet av en forbedret varmeoverføringsreformatsor er nødvendigvis mer kompleks enn den som er vist i fig. 2, og slik design er kjente i litteraturen. En beskrivelse av en representativ forbedret varmeoverføringsreformatsor er gitt i US-patent 4.919.844.

20 Kombinert syntesegassproduktstrøm 223 avkjøles mens det tilveiebringes varmen som trengs til varmeveksler 214 tidligere beskrevet som gir avkjølt syntesegassproduktstrøm 225. Videre behandling for å avkjøle syntesegassprodukt 225 og fjerne vann derfra utføres som beskrevet med referanse til fig. 1. Operasjonen av Fischer-Tropsch-
 25 hydrokarbonsyntese og bearbeidingssone 75 som tidligere beskrevet, inkluderer alle prosessstrinn som kreves for å omdanne syntesegass til et flytende hydrokarbonprodukt ved fremgangsmåter kjente i litteraturen. Hydrokarbonsyntese og bearbeidingssone 75 inkluderer en eller flere av følgende prosessutstyr: katalytiske reaktorer, reaktor-avkjølingssystemer, katalysatorhåndtering og katalysatorvoksseparasjonssystemer,
 30 reaktorproduktavkjølings- og separasjonssystemer, reaktorfødeoppvarmingssystemer, hydrokracking og hydrobehandlingsreaktorer og kondensathåndtering og dampgenereringssystemer.

Hovedutløpsstrømmene fra bearbeidingssone 75 er flytende hydrokarbonprodukt 77 som
 35 inneholder C₅ til C₁₉ hydrokarboner egnet for pumping og transport til et sted for videre fraksjonering og bearbeiding til sluttprodukter; resirkulert vann 79 som beskrevet med referanse til fig. 1 og spillgass 81 som innbefatter komponenter utvalgt fra hydrogen,

karbonomonoksid, karbondioksid, metan, mettede lette hydrokarboner typisk opp til C₄ og olefiniske lette hydrokarboner. Behandlingen og utnyttelsen av spillgass 84 ble beskrevet tidligere for utførelsesformen i fig. 1. Den stiplede linjen 227 i fig. 2 står for en tverrbinding gjennom hvilken enten noe oppvarmet naturgass fra strøm 203 kan
 5 bearbeides i EHTR 217 eller noe resirkulert gass 21 kan bearbeides i reformator 205 før blandet ledende membranreaktor 53.

Alternative fremgangsmåter kan anvendes for oppvarming av dampmetanføde 11, sammenpresset spillgass 84 og delvis reformert gass 207. I stedet for utnyttelse av
 10 varme fra oksygenfattig ikke-gjennomtrengning 61, kan en hvilken som helst av disse strømmene bli oppvarmet ved indirekte varmeveksling (ikke vist) med sluttsyntesegassprodukt 223.

Den generelle karakteristikken av utførelsesformen i fig. 2 er at hydrobehandlet
 15 resirkulert spillgass 215 og oppvarmet delvis reformert fødegass 211 omdannes til syntesegass ved parallell drift av forbedret varmeoverføringsreformator 217 og blandet ledende membranreaktor 53. Sluttsyntesegassprodukt 223 er en kombinasjon av reaksjonsprodukter fra hver av de to forskjellige syntesegass genereringsfremgangsmåtene. Varmen som genereres i blandet ledende membranreaktor 53 anvendes effektivt
 20 i forbedret varmeoverføringsreformator 217.

Fischer-Tropsch-reaksjonene er flere og er blitt inngående studert i litteraturen. Det store spennet av reaksjonsprodukter inkluderer hovedmengder av parafiniske hydrokarboner og mindre mengder av olefiniske hydrokarboner, alkoholer, eddiksyre og
 25 andre oksygenerte forbindelser. F-T-prosessen genererer et mol vann for hvert mol CO som omdannes; dette vannet dannes som en damp i F-T-reaktoren, men må avkjøles og kondenseres for å separere det fra spillgassen og hydrokarbonprodukt (beskrevet senere). Det vandige kondensatet inneholder oksygenerte biprodukter av F-T-reaksjoner. F-T-prosessen genererer også 167 475 kJ for hvert kmol (72 000 Btu for hvert lbmol)
 30 CO som omsettes til hydrokarboner. I typisk kommersiell utførelse blir reaktoren avkjølt ved fordampning av avgasset kokerfødevann til damp i avkjølingskoiler i reaktoren, og denne varmefjerning krever fordampning av ca. fire mol vann pr. mol CO omsatt til hydrokarboner. I en foretrukket utførelsesform av den foreliggende oppfinnelsen blir en porsjon av en slik dampforhøyelse anvendt som prosessdamp 9 og 93 i fig. 1 og 2; den
 35 flytende vannføde til koilene er en porsjon av kondensat slik som en porsjon av syngasskondensat 69, men passende avgasset som i kommersiell utførelse. I dette tilfellet vil dampen ikke inneholde oksygenerte hydrokarboner.

I en annen utførelsesform blir oksygenatinneholdende vann generert som et F-T-biprodukt anvendt for å tilveiebringe en porsjon av væskevannføden til avkjølingskøilene - dette vannet vil ikke avgasses for å begrense utslipp til miljøet. Den gjenstående porsjonen av vann som kreves til avkjølingskøilene kan oppnås fra en porsjon av syngassprosesskondensat 69 (fig. 1), men uten avgassing. I dette tilfellet forbrukes oksygenatene til ekstinksjon i GHR 23 (fig. 1) eller EHTR 217 (fig. 2). Forskjellige permutasjoner og kombinasjoner gitt av vann og energibalansen til systemet er mulig.

10

F-T-reaksjonene utføres i forskjellige reaktorer (slurry, "trickle-bed", fluidiserte bed) ved anvendelse av Fe- eller Co-katalysatorer ved 180-350°C (356-662°F). Mens F-T-reaksjonene er blitt utført ved omgivelsestrykk, i likevekt overfor ønskede produkter, blir reaksjonshastighet og gjennomløp favorisert ved høyere trykk - området 5-20 atm er blitt angitt som "middels syntesetrykk". Ved høye temperaturer er sannsynligheten for hydrokarbonkjedevekst, α , lav - det betyr at molekylvekten av hydrokarbonene som syntetiseres blir vridd mot den lavere siden. Også olefin/parafinandelen tenderer til å bli høyere. Olefiniske lette hydrokarboner kan resirkuleres internt til F-T-reaktoren hvori de enten kan hydrogeneres til parafin med samme karbonnummer (uønsket) eller oligomeriseres (ønsket). Alternativt kan olefinene også oligomeriseres eksternt etter separasjon.

20

Lave F-T-temperaturer bidrar til høy α - det betyr at molekylvektfordelingen blir vridd mot hydrokarboner med høyere molekylvekt. For å holde slutthydrokarbonproduktet pumpbart, blir de voksaktige porsjonene av F-T-reaktorproduktene (C_{19+}) selektivt mildt hydrokrakket til hydrokarboner med lavere molekylvekt (C_5-C_{18}). Denne tilnærmingen er et foretrukket valg ved F-T-drift for å utnytte trekkene ved den foreliggende oppfinnelsen.

25

Det voksaktige F-T-produktet utelukker anvendelsen av fluidiserte bed (partiklene vil ganske enkelt agglomerere), slik at trikkelbed (pakket bedreaktor) eller slurryboblekolonne-reaktorer må anvendes. Trikkelbedreaktoren er enkel å skalere opp, men gir dårligere økonomi ved skalering relativt til andre reaktorer. Temperaturkontroll er kritisk, og trikkelbedreaktorer krever vesentlig resirkulering av produktgass til forsterkningsvarmeoverføring. Slik resirkulering øker den totale omdanningen, både av CO/H_2 så vel som hydrogenering/oligomerisering av olefiner. I motsetning til dette har slurry-reaktorer svært god temperaturkontroll siden den turbulente slurrien er et svært

30

35

godt varmeoverføringsmedium. Resirkulering av produktgass vil begrense gjennomløpet av reaktorene, og må unngås eller minimaliseres. Økt omdanning pr. passasje kan oppnås ved to slurry-reaktorer i serie. Hver reaktor trenger sykloner og filtre for katalysator og voksseparasjon; den pakkede trikkelbedreaktoren har selvfølgelig ikke dette problemet.

Det er ikke til å unngå at noe CO blir omdannet til CO₂ og H₂ i F-T-reaktoren. Mengden av CO som omdannes i den omvendte skiftreaksjonen favoriseres av Fe- versus Co-katalysatorer, høye omdanningsnivåer og høye temperaturer. Selv om en foretrukket utførelse av den foreliggende oppfinnelsen er med høye CO-omdannelser, begrenser anvendelsen av Co-katalysatorer og lave FT-temperaturer omdannelsen av CO til CO₂. F-T-produktet med blandet fase utvinnes som to faser nær reaksjonstemperaturen og trykket i en varm separasjonskolbe. Den voksaktige væsken fra bunnen blir dekatalysert (hvis nødvendig) og pumpet inn i en hydrobehandler. Dampen blir dekatalysert og videre avkjølt til omgivelsestemperatur hvor den separeres til tre faser i en kald separator. Gassfasen inneholder i det vesentlige alt ureagert eller skiftet H₂, CO₂, CO og hydrokarboner med lav molekylvekt.

En foretrukket trekk ved den foreliggende oppfinnelsen er at ingen trykkreduksjon kreves for noen damp-væskebasert separasjon for denne gassen, og restgassen blir holdt i det vesentlige ved syntesegasstrykk minus eventuelt trykkfall i systemet. Dette gjør resirkulering til syntesegassgenereringssystemet som beskrevet ovenfor svært gunstig sammenlignet med gjenvinning av F-T-spillgass ved omgivelsestrykk. I dette siste tilfellet vil de resulterende kompresjonskostnadene gjøre resirkulering mindre ønskelig økonomisk, og anvendelse av denne gassen som et brennstoff vil generere uønskede CO₂-utslipp og kaste bort den kjemiske verdien av hydrogenet ved å brenne det som et brennstoff. Det er således en foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen av F-T-spillgass utvinnes under trykk for resirkulering som diskutert tidligere. En mindre foretrukket utførelsesform anvender denne gassen som et gassturbindrivstoff for å møte effektkravene til et enkeltstående "standalone" fjernliggende anlegg.

Hydrokarbonfasen fra den kalde 3-faseseparatoren består delvis av hydrokarbon-væskeproduktet og noen oksygenater og olefiner kan holdes tilbake i denne fraksjonen. Produktet kan blandes med råolje og til sist raffineres til drivstoffprodukter, eller raffineres direkte. Den vandige fasen fra den kalde separatoren inneholder det meste av oksygenatene, og trenger å bli behandlet før utslipp. Foretrukket blir kondensatet

fordampet med overskudd F-T-varme og resirkulert til syntesegassgenereringssystemet som beskrevet ovenfor.

Det voksaktige raffinatet fra den varme separatoren behandles i en hydrokrakker, som er
5 en trikkelbed-reaktor pakket med en to-funksjonell katalysator. Betingelsene er milde
(425-710 psig og 299-349 °C (570-660°F)). De tyngre parafiner krakker langt raskere
relativt til de lettere parafinene, som kontrollerer den omfattende dannelsen av de lette -
voksene blir omdannet i det vesentlige til C₅-C₁₉-området. Produktfordelingen danner en
klokkeformet kurve - terminalt bundet frakturfragmenter er minst forekommende,
10 sentralt bundet frakturfragmenter har maksimal representasjon. Voksomdannelse pr.
passasje er begrenset til ca. 70%. Produktet blir avgasset og fasen separert ved et lavere
trykk og egnet temperatur, og væsken som inneholder i det vesentlige alle de voksaktige
(C₂₀+) komponentene pumpes tilbake til hydrokrakkeren for reaksjon til ekstinksjon.

15 Dampproduktet avkjøles til omgivelsestemperatur, og valgfritt blir fasene separert (ikke
vist i fig 1) hvis det er ønskelig med lønnsom anvendelse av hydrogenrik kald spillgass
(slik som resirkulering til hydroprosessor). Ellers blir den blandet med den flytende
hydrokarbonfasen fra den kalde 3-faseseparatoren, og deretter avgasset ved omgivelses-
trykk. Væsken fra denne siste faseseparatoren er det flytende hydrokarbonproduktet med
20 en stor andel av varmeverdien til naturgassføden holdt tilbake i en pumpbar C₅-C₁₉-
fraksjon for transport eller overføring til fjerne fasiliteter eller ytterligere fraksjonering
til drivstoff med høyere verdier.

Hydrogen for hydroprosessoren kan oppnås fra en liten slippstrøm av enten syntesegass
25 73 eller spillgass 81. I begge tilfeller tjener denne slippstrømmen også som en
rensestrøm for å supplere rensenstrøm 82. Disse slippstrømmene kan inneholde
vesentlige mengder av karbonoksider, og vil være tilgjengelige ved trykk som typisk vil
kreve kompresjon til hydroprosessortrykket. For å minimalisere størrelsen på
kompressoren, så vel som maksimere hydrogenpartialtrykket i hydroprosessoren, vil det
30 være ønskelig å kassere det meste av karbonoksidene ved anvendelse av et trykksving-
adsorpsjons (PSA) system. For å maksimere utvinningen av PSA-systemet er ikke
renhetskravene på det utvunnede hydrogenet så viktig, foretrukket opp til ca. 95%. Hvis
syntesegassen anvendes for hydrobehandling, kan CO-innholdet til denne gassen
valgfritt skiftes for å gi ytterligere hydrogen til PSA. Hvis hydrogenbehandlings-
35 hastigheten til hydroprosessoren vesentlig overstiger konsumpsjonen deri, kan det også
være ønskelig å resirkulere resthydrogen lokalt til hydroprosessoren. Ellers vil alle
lavtrykks flash-gasser fra væskeproduktavgassingstrinnene, så vel som PSA-

rensegassene, bli utluftet eller faklet til atmosfæren; i en lav α , høy F-T-omdannings-syklus, vil disse gassene representere $< 5\%$ av varmeinnholdet til naturgassføden 1. Valgfritt kan flash-gassene anvendes i en fyrt varmer for å forvarme forskjellige hydrokarbonstrømmer i syntesegassgenereringsseksjonen.

5

Fischer-Tropsch-prosessen for syntesegassomdanning til hydrokarboner er svært eksoterm, og genererer ca. 167 472 kJ/kmol (72 000 Btu/lbmol) av reagent CO, som representerer ca. 19% av naturgassføden i varmeverdi. Dette blir vanligvis fjernet ved varmeveksling for å øke dampen. Dampen blir deretter anvendt for å drive maskineriet, slik som hovedluftkompressoren for luftseparasjonsanlegget som leverer oksygen til en vanlig syntesegassgenereringsseksjon. Med den blandede ledende membranreaktoren ifølge oppfinnelsen er luftkomprimeringskravene moderate - en 10 psig vifte (vifte 35 i fig. 1) kan være påkrevet. Imidlertid er mengden av damp som genereres i F-T-prosessen tilstrekkelig til å tilføre syntesegassgenereringsseksjonen opp til et damp-til-karbonmolart forhold på ca. 4,0. Damp-til-karbonmolart forhold som kreves av syntesegassgenereringsseksjonen er typisk 1,0 til 3,0, avhengig av typen av reformeringssystemer som anvendes deri. Således er en viktig utførelsesform av den foreliggende oppfinnelsen å anvende det meste av F-T-dampen som prosessdamp i syntesegassgenereringssystemet ved anvendelse av en bestemt kombinasjon av systemtrykk og F-T-reaksjonstemperatur.

Trykket til F-T-vannet 79, når det produseres som damp, kan ikke overstige metningstrykket ved F-T-reaksjonstemperaturen - 145 psig ved 180°C (356°F), og 2400 psig ved 350°C (662°F). Når denne dampen anvendes som prosessdamp for syntesegassgenerering som beskrevet ovenfor, vil dette gi syntesegassgenereringstrykket. Tabell 1 nedenfor viser driftstemperaturen og trykket ved forskjellige kommersielle F-T-reaktorer, og også maksimalt mulig damptrykk (metningstrykket av vann ved den indikerte F-T-reaktor-temperaturen). Virkelig damptrykk vil være noe lavere på grunn av temperaturdrivende krefter som trengs i reaktoren. Hvis dampen anvendes som prosessdamp (praktiseres for tiden ikke kommersielt), indikerer den siste kolonnen i tabellen 1 om syntesegass-kompresjon er påkrevd etter at det tillates ca. 150 psig trykkfall i systemet. Det er ønskelig å minimalisere syntesegasskompresjonen inn i Fischer-Tropsch-reaktoren.

Fra tabell 1 er det klart at faktorer som reduserer behovet for kompresjon er lave F-T-trykk og/eller høye F-T-temperaturer. Tabell 1 indikerer også at det er mulig å anvende F-T-damp som prosessdamp ved liten justering av F-T-reaksjonstrykket til en lavere verdi innenfor et middels syntesetrykkområde på 5-20 atm. Det lave syntesegass-

35

genereringstrykket øker metanomdannelse. Redusert F-T-trykk vil redusere produktiviteten. Den mer fordelaktige selektiviteten mot lave MW-hydrokarboner blir balansert opp ved lav syntesetemperatur.

5

TABELL 1

Praktisert kommersielt			Foretrukket i foreliggende oppfinnelse	
Teknologi	F-T temperatur	F-T trykk	Dampmetnings-trykk @ F-T temperatur (psia)	Syntesegass kompresjon?
SASOL trikkelbed	220-240°C (426-464°F)	27 bar (391,5 psia)	336-486	Ja
SASOL slurry	240°C	-29 atm (294 psia)	486	?
SASOL fiksert Fluidisert bed	280-320°C (550-608°F)	392 psia	>1045 psia	Nei
Skall trikkelbed	200-230°C (392-446°F)	20-40 bar (290-580 psia)	226-406psia	Ja

Vandig F-t-utslipp som inneholder alkoholer og andre oksygenater som tidligere beskrevet, og dette F-T-vannet kan anvendes delvis for å tilveiebringe fødevann til dampsystemet som avkjøler F-T-reaktoren(e). Denne dampen vil ikke inneholde oksygenater, og hvis den anvendes som prosessdamp, vil oksygenatene omsettes til ekstinksjon i syntesegassgenereringsseksjonen. Netto vannreksjon fra den totale prosessen finner sted via syntesegassprosesskondensat 69 i fig. 1, som er relativt rent og kan behandles eller gjenanvendes enkelt ved kjente metoder. I en utførelsesform kan dette vannet gjenfordampes, men ikke blandes med oksygenert vann, f.eks. i visse utvalgte F-T-reaktorer; dampen generert på denne måten kan anvendes for

ekspanderingsdrivere som slipper ut damp til atmosfæren, og dermed rejiserer vann fra den totale prosessen (se eksempel 1).

Det vandige F-T-kondensatet inneholder oppløst CO₂ og organiske syrer.

- 5 Avkjølingskøilene i F-T-systemet fabrikkes for å håndtere disse sure biproduktene (men ikke nødvendigvis som en vandig fase) på reaksjonssiden. F-T-damptrommelen, pumper og andre fuktige systemdeler trenger oppgradert metallurgi tilsvarende køilene. I en alternativ utførelsesform kan dette kondensatet fordampes i direkte kontakt med oppvarmet fødehydrokarbon i en motstrømsdamp væskekontraktor, kjent som en
- 10 "saturator". Dette alternativet erstatter anvendelsen av F-T-damp som prosessdamp. Damptrykket til denne oksygenerte vandige væsken vil være forskjellig fra den for rent vann.

EKSEMPEL 1

- 15 Dette eksempel illustrerer en prosess for fremstilling av flytende hydrokarboner fra en naturgassføde som inneholder svært lite CO₂ ved anvendelse av en blandet ledende membranreaktor og mange av de integrerte konsepter som beskrevet tidligere. I dette eksempelet utvinnes 65,3% av 1391 MW (4748 million Btu/t) høyere varmeverdi
- 20 (HHV) i naturgassføden i 68 492 kg/t (151 000 lb/t) av flytende hydrokarbonprodukt som inneholder 909 MW (3101 million Btu/t) HHV. Høyere varmeverdi er varmen tilgjengelig ved forbrenning av et hydrokarbon. Væskehydrokarbonproduktet er i det vesentlige en C₅-C₁₉-karbonblanding som inneholder noe oppløste vokser og som har et Reid-damptrykk på ca. 15 psid.

- 25 Med referanse til fig. 3, blir fødenaturgass 1 ved > 400 psia forvarmet til ca. 371°C (700°F), hydrogenert og avsvovlet i gassbearbeidingsone 301. Den resulterende behandlede gassen 303 blir blandet med komprimert resirkulert gass 305 fra F-T-syntesen og bearbeidingsonen. Komprimert resirkulert gass 305 blir forvarmet før
- 30 sammenblanding i resirkuleringsgassbehandlingssystemet 307 for å fjerne C₈⁺-hydrokarboner. Den molare strømmen av resirkulert gass 305 dividert med den molare strømmen av fødegass 1 er ca. 1,6. Kombinert føde og resirkulert strøm 309 og mettet strøm 311 ved 350 psia (S/C 2,7) blir tilsatt reformeringsreaktorsystemet 313 hvori den blir videre varmet til 427°C (800°F) og matet til en adiabatisk katalytisk
- 35 reformeringsreaktor. Hydrokarboner som er tyngre enn metan omdannes til metan, spor av olefiner blir hydrogenert og i det vesentlige metanering finner sted omvendt av reaksjonen (4) gitt ovenfor. Reaksjonene som finner sted er netto eksoterme.

Reaksjonsutslipp 315, som inneholder metan, hydrogen, karbonoksider og vann, kommer ut av reformeringsreaktorsystemet 313 ved eller noe over 498°C (928°F).

Reaksjonsutslipp 315 tilsettes den gassvarmede reformatoren (GHR) 317 hvori det
 5 finner sted delvis reformering, som øker konsentrasjonen av hydrogen og karbonoksider. Varme for de endoterme reformeringsreaksjonene skjer inne i reaktoren ved indirekte varmeoverføring med varm prosessgasstrøm 315 (definert senere). Delvis reformert gasstrøm 321 trekkes ut ved ca. 663°C (1225°F), og nært opp til reformeringslikevekt. GHR bidrar med ca. 24% av den eventuelle metanomdannelsen i det totale syntesegass-
 10 genereringstrinn. Varmeoverføringsmengden i GHR er 140 MW (480 million Btu/t), som er ca. 10% av den høyere varmeverdien til naturgassføden 1.

Delvis reformert gasstrøm 321 tilsettes reaktantsiden 323 til blandet ledende membran-reaktor 325 og gjennomgår oksygenreformering som tidligere beskrevet. Ferskt
 15 syntesegassprodukt 327 trekkes ut fra reaktoren ved 950°C (1742°F) og gir varm prosessgasstrøm 319 til GHR 317 som tidligere beskrevet. Ferskt syntesegassprodukt 327 har et molart H₂CO-forhold på ca. 2,3 og inneholder ca. 20 mol-% CO₂. Avkjølt fersk syntesegasstrøm 329 trekkes ut fra GHR 317 ved ca. 649°C (1200°F). Idet fersk syntesegass avkjøles, krysses den over til Boudouard-karbondannelsessone ved ca.
 20 760°C (1400°F). Metallstøvkorrosjon minimaliseres (begge innenfor GHR og eksternt varmevekslere som er varmere enn ~427°C (800°F)) ved egnet metallurgi som diskutert senere. Minst en porsjon av avkjølt fersk syntesegasstrøm 329 blir videre bearbeidet i gasskondisjoneringssone 331, hvor den anvendes for å forvarme forskjellige fødestrømmer og til slutt for å forvarme kokefødevann. Etter endelig avkjøling ved
 25 avkjølelse av omgivelsestemperatur eller vann for å kondensere ut det meste av vannet som kondensat 333, blir sluttsyntesegassprodukt 335 trukket ut for videre bearbeiding i F-T-reaktor 337.

Sluttsyntesegassprodukt 335 blandes med resirkulert gass 339, forvarmet (ikke vist) og
 30 føde til F-T-reaktor 337. F-T-reaktoren opererer ved 240°C (464°F) og 240 psia. Ca. 91 mol-% av CO'en i F-T-føden omdannes i reaktoren; ca. 6% omdannes til CO₂ og ca. 85% til hydrokarboner med en α på ~0,95. Parameteren α er Anderson-Shultz-Flory sannsynligheten for hydrokarbonkjedevekst. Blandet gass og væskereaktorprodukt 341 behandles i ferskt produktkondisjoneringssystem 343 som fjerner innblandet
 35 katalysatorer og separerer produktet i ferskt gassprodukt 345 og ferskt væskeprodukt 347 i det vesentlige ved F-T-reaktortrykk og temperatur.

Ferskt væskeprodukt 347 er blandet med resirkulert voksaktig 349 fra voksseparator 351 og kombinert strøm 352 blir matet til hydrobehandlingsreaktor 353 som opererer ved 324°C (615°F) og 550 psia. Hydrogenstrøm 355 blir også tilsatt reaktoren, som er en trikkelbed-reaktor pakket med en dobbelfunksjonell katalysator. De tyngre parafinene

5 krakkes i langt større hastighet til lettere parafiner, som kontrollerer den omfattende dannelsen av lette hydrokarboner; voksene blir i det vesentlige omdannet til C₅-C₁₉-området. Produktfordelingen danner den godt kjente klokkeformkurven hvori terminalt bundne frakturfragmenter er minst forekommende og sentralbundne frakturfragmenter er mest forekommende. Voksomdannelsen per passasje er begrenset til ca. 70%.

10

Hydrobehandlet produkt separeres i voksseparator 351 og ikke-omdannet voks i resirkulert voksstrøm 349 behandles til ekstinksjon i hydrobehandlingsreaktor 353. Damp 357 fra voksseparator 351 avkjøles til 38°C (100°F) (ikke vist), kombineres ved væske 358 (definert senere) og trykkavlastet i separatortrommelen 361 som gir flytende

15 hydrokarbonprodukt 363 og lavtrykks spillgass 365.

Ferskt gassprodukt 345 avkjøles til 38°C (100°F) (ikke vist) ved et trykk på ca. 190 psia og tilsettes kald trykkavlastningskolbe 367. Hydrokarbonrik væske 358 trekkes ut derfra og oksygenert vandig kondensat 391 blir også trukket ut og behandlet som senere

20 beskrevet. Dampspillgass 369 trekkes ut derfra, en dampporsjon 371 blir sendt til hydrogentrykksvingadsorpsjon (PSA) system 373 og den gjenværende spillgass 375 sammenpresses til 400 psia. Sammenpresset spillgass 379 behandles i resirkuleringsgassbehandlingssystem 307 for å fjerne C₈⁺-hydrokarboner som tidligere beskrevet for å tilveiebringe komprimert resirkulert gass 305. Trykksatt hydrokarbonvæske 358 blandes

25 med det avkjølte fluidet 357 som tidligere beskrevet.

Hydrogentrykksvingadsorpsjon (PSA) system 373 gjenvinner ca. 75% av hydrogenet i dampporsjon 371 for å tilveiebringe hydrogendamp 381, som er sammenpresset i kompressor 383 som gir hydrogenstrøm 355 for anvendelse i hydrobehandlingsreaktor

30 353 som tidligere beskrevet.

Den totale høyere varmeverdi (HHV) av lavtrykks spillgass 365 og PSA-resegass 383 er ca. 4% av HHV'en i fødegass 1, mens sammenpresset spillgass 379 står for 26% av HHV i fødegass 1.

35

De eksoterme reaksjonene i F-T-reaktor 357 genererer 20 865 kmol/t (46 000 lbmol/t) av mettet damp ved 350 psi ved anvendelse av dampkrets 387 og damptrommel 385.

Denne dampen inneholder ekvivalenten til 20% av HHV'en til fødegass 1. 17 237 kmol/t (38 000 lbmol/t) av denne dampen gir prosessdamp 311 for syntesegass-genereringstrinnet og 17 690 kmol/t (39 000 lbmol/t) vann blir gjenvunnet i prosess-kondensatet 333. Den gjenværende 3 629 kmol/t (8 000 lbmol/t) av F-T-dampen som
 5 damp 389 er tilgjengelig til å gi ca. 7,6 MW for å drive forskjellig maskineri på prosessanlegget.

F-T-reaktor 337 genererer også 4990 kmol/t (11 000 lbmol/t) vannprodukt som inneholder CO₂ og oksygenerte hydrokarboner utvunnet som kondensat 391. Dette
 10 vannet føres til damptrommel 385 sammen med 16 783 kmol/t (37 000 lbmol/t) surt prosesskondensat som en del (ikke vist) av kondensatet 333. Sammen står disse strømmene for 17 237 kmol/t (38 000 lbmol/t) av 20 865 kmol/t (46 000 lbmol/t) total kjøledamp som er påkrevet i F-T-reaktorene. De gjenværende 3 629 kmol/t (8 000 lbmol/t) av F-T-kjøling som kreves blir gjort ved at en forskjellig porsjon av det sure
 15 prosesskondensatet alene (uten sammenblanding med F-T-vandig produkt) blir anvendt for å generere driven damp alene i noen av F-T-reaktorene (kjølecoilene). Den sure, men oksygenatfrie driverdampen kan luftes til atmosfæren etter uttak av kraft, og med den gjenværende 1814 kmol/t (4 000 lbmol/t) av prosesskondensat representerer den totale vannekporten fra anlegget.

20

Igjen med referanse til fig. 3, blir luft 33 sammenpresset i vifte 35 til 10 psig og forhåndsvarmet til 663°C (1225°F) i varmevekslersone 393 for å tilveiebringe oppvarmet luftføde 395 til oksidantsiden av blandet ledende membranreaktor 325. Valgfritt kan oppvarmet luftføde 395 bli videre oppvarmet i en direktefyrte brenner (ikke
 25 vist) hvori de totale forbrenningsproduktene kommer inn på oksidantsiden av blandet ledende membranreaktor 325; en slik brenner vil kreves for oppstart. 90% av oksygenet i den oppvarmede luftføden 395 blir utvunnet, som representerer en oksygenutvinningsmengde på 3 426 kmol/t (7552 lbmol/t). Varm oksygenfattig luft 397 blir avkjølt i varmevekslersone 393 for å gi varme til oppvarmet luftføde 395.
 30 Luftkompresjon i vifte 35 krever ca. 10 MW, spillgasskompresjon i kompressor 377 krever ca. 7 MW og andre kompressorer, pumper og utstyr krever ca. 2 MW.

Den varme syntesegassen som kommer ut av blandet ledende membranreaktor 325 er relativt CO-rik. Dens sammensetning kjennetegnes ved en høy temperaturgrense for
 35 Boudouard-karbondannelse ved 760°C (1400°F) i dette eksempelet. Over 760°C (1400°F) kan ikke denne gassen forårsake metallstøvingkorrosjon, men hvis gassen bringes i kontakt med ømfintlige metaller med en metalltemperatur < 760°C (1400°F),

kan metallstøvingskorrosjon finne sted. Metallstøving er mulig i GHR 317 og må behjelpes ved metallurgiske teknikker kjente i litteraturen.

Varm syntesegass 329 som kommer ut av GHR 317 er ved ca. 649°C (1200°F) og kan forårsake lignende korrosjon i varmevekslere nedstrøms til en temperatur på ca. 427°C (800°F). Under 427°C (800°F) er ikke metallstøving signifikant. I dette eksempelet blir oppgavene til de forhåndsoppvarmede hydrokarbonfødestrømmene tilveiebrakt ved indirekte varmeveksling med GHR fersk syntesegasstrøm 329 (ikke vist i fig. 3). Alternativt kan vanlige anlegg oppnå forhåndsvarme i en separat fyrt ovn. Effektiviteten til prosessen er ekvivalent hvis den fyrte ovnen fyres kun ved lavtrykks F-T-brennstoffgasser som ellers ville bli faklet. Som nevnt tidligere i eksempel 1, er 53 MW (182 million Btu/t) LP drivstoffgass tilgjengelig for dette formålet. Selvfølgelig må den varme syntesegassen fremdeles avkjøles. Vanlige anlegg anvender en prosessavfalls-varmekoker på dette punktet for å fremstille damp - de høye kokevarmeoverføringskoeffisientene holder metallvarmeveksleroverflaten nær temperaturen til det kokende vannet og under 427°C (800°F) som er metallstøvingsgrensen, uavhengig av syntesegasstemperaturen. Dette vil tilføre damp/energioverskudd til den totale prosessen. En annen fremgangsmåte er ganske enkelt å bråkjøle den varme syntesegassen ved direkte fysisk kontakt med et fluid, slik som vann.

20 EKSEMPEL 2

Dette eksempelet illustrerer anvendelsen av en adiabatisk reformator for forhånds-reformering av føden til en blandet ledende membranreaktor hvori reformatoren anvender et damp-til-karbonmolart forhold på ca. 1,4. Med referanse til fig. 4, blir en 25 forhåndsvarmet naturgassføde 1 ved > 400 psia forhåndsvarmet til ca. 371°C (700°F), og blir hydrogenert og avsvovlet i gassbearbeidingssone 301 som beskrevet i eksempel 1. Den resulterende behandlede gassen 303 blandes med komprimert resirkulert gass 305 fra F-T-syntesen og bearbeidingssonen. Kombinert føde og resirkulert strøm 309 varmes i ovn 401 og tilsettes til saturator 403 hvor den bringes i kontakt med resirkulerende 30 varm vandig kondensatstrøm 405 oppnådd fra både syntesegassavkjølingssonen og F-T-reaksjonssystemet som beskrevet senere. Gassen er fuktig for å oppnå et damp-til-karbonmolart forhold på 1,4; i tillegg blir CO₂ og oksygenater til stede i F-T-vandig kondensat overført til fødegasstrømmen. Mettet gass 407 blir matet til reformeringsreaktorsystem 409 hvori det blir videre varmet opp til ca. 427°C (800°F) og tilsatt til 35 den adiabatisk katalytiske reformeringsreaktoren. Hydrokarboner som er tyngre enn metan omdannes til metan, spor av olefiner blir hydrogenert og i det vesentlige

metanering finner sted som tidligere diskutert; disse reaksjonene er netto eksoterme. Reaksjonsutslipp 411, som inneholder metan, hydrogen, karbonoksider og vann, kommer ut av reformeringsreaktorsystem 409 ved eller over 499°C (930°F).

- 5 Reaksjonsutslipp 411 blir videre varmet opp i ovn 413 til ca. 649°C (1200°F) og blir deretter tilsatt den adiabatisk katalytiske reformeringsreaktor 415 (alternativt angitt som en prereformator). I denne reaktoren blir noe metan omdannet til syntesegass, og temperaturen faller til ca. 574 °C (1066°F). Reaktorutslippet blir forhåndsvarmet til ca. 649°C (1200°F) i ovn 417 og blir tilsatt til blandet ledende membranreaktor 419 og
- 10 gjennomgår oksygenreforming som tidligere beskrevet. Den totale varmeoverføringsoppgaven i ovnene 413 og 417 er ca. 59 MW (200 million Btu/t) - 4% av den høyere varmeverdien til naturgassføde 1. Varm fersk syntesegassprodukt 421 kommer ut av reaktor 419 ved 950°C (1742°F) og har et H₂/CO-molart forhold på 2,17 og en CO₂-konsentrasjon på 13,7 mol-%.

15

- Varm fersk syntesegass 421 avkjøles valgfritt ved å varme hydrokarbonstrømmene i forskjellige forhåndsvarmevekslere som indikert generisk ved syntesegassbearbeidings-
- sone 423. Idet gassen avkjøles, krysses den inn i Boudouard-karbondannelsessone ved ca. 802°C (1475°F). Metallstøvingskorrosjon kan finne sted idet denne gassen avkjøles,
- 20 som vil bli diskutert senere. Syntesegassproduktet blir også anvendt for å gjenoppvarme det resirkulerende vannet fra saturator 403 i varmeveksler 425, og derved indirekte gi varme til fordampning av vann i saturatoren. I dette tilfellet blir saturatorbunnstrømmen 427 blandet med makeup-kondensat 429 ved ca. 188°C (370°F) fra F-T-systemet (diskutert nedenfor) og ytterligere kondensat 431 fra syntesegassavkjølingssone 423,
- 25 pumpet til 600 psia (ikke vist), varmet til 232°C (450°F) mot avkjølingssyntesegass i varmeveksler 425 som beskrevet ovenfor, og tilsatt som strøm 405 til toppen av saturator 403. Strømningsandelen av resirkuleringsvann 405 til vannet i den mettede føden 407 er foretrukket ca. 7:1 for å tilfredsstille den påkrevde latente varmen ved fordampning.

30

- Syntesegassproduktet blir videre avkjølt i syntesegassbehandlingssone 423 for å forhåndsvarme F-T-kokerfødevann. Den avkjølte syntesegassen strømmer til en varm trykkavlastningsseparator og varmt kondensat 431 trekkes ut og tilsettes saturator 403 resirkulasjonsloop for å gi en porsjon av makeup-vannet. Resten av makeup-vannet
- 35 tilsettes kaldt kondensat 429 fra den kalde separatoren på F-T-anlegget (beskrevet senere). Etter en sluttavkjøling ved anvendelse av omgivelsesluft eller vann for å

kondensere det meste av vannet som trekkes ut som kondensat 435, er den endelige syntesegassen 437 klar for ytterligere behandling.

5 Sluttsyntesegass 437 blir forhåndsvarmet (ikke vist) og tilsatt til F-T-reaktor 441. F-T-reaktoren, produktseparasjon, produktbehandling og resirkulert gassbehandling utføres som beskrevet i eksempel 1 som gir sluttvæskehydrokarbonprodukt 443, spillgass med lavt trykk 445 og rensegass 449.

10 F-T-reaktoren genererer 20 865 kmol/t (46 000 lbmol/t) av mettet damp ved 350 psia som inneholder ekvivalenten til 18,5% av den høyere varmeverdien av fødegass 1. I det vesentlige all denne mettede dampen (som er fri for oksygenater) er tilgjengelig for å drive maskineriet. Ved å ekspandere denne dampen til omgivelsestrykk i en dampturbin vil det generere 42MW i driveeffekt - mer enn dobbelt av det anlegget trenger. Ca. 5 897 kmol/t (13 000 lbmol/t) av F-T-dampen kan luftes som damp og resten må bli
15 kondensert.

Makeup-kondesat 429 ved 4990 kmol/t (11 000 lbmol/t), som inneholder CO₂ og oksygenater, gir makeup til saturatoren sammen med ca. 4536 kmol/t (10 000 lbmol/t) kondensat 431 fra syntesegassbearbeidingsone 423. Totalt 9525 kmol/t (21 000
20 lbmol/t) vann kreves for å mette kombinert føde og resirkuleringsstrøm 309 som gir et damp-til-karbonmolart forhold på 1,4. Den totale oksygenreformeringsprosessen i dette eksempelet gir totalt 10 433 kmol/t (23 000 lbmol/t) kondensat: 5897 (13 000) i strøm 435 og 4536 (10 000) i strøm 431.

25 Luft 33 komprimeres i vifte 35 til 10 psig, forhåndsvarmet til 663°C (1225°F) i varmevekslersone som gir varm luftføde 453 til oksidantsiden av blandet ledende membranreaktor 419. Valgfritt kan oppvarmet luftføde 453 bli videre varmet opp i en direktefyrte brenner (ikke vist), hvori de totale forbrenningsproduktene kommer inn på oksidantsiden av blandet ledende membranreaktor 419. 90% av oksygenet i varm
30 luftføde 453 blir utvunnet ved en gjennomtrengningshastighet gjennom den blandede ledende membranen på 3591 kmol/t (7917 lbmol/t). Luftkompresjon i vifte 353 krever 11 MW, spillgassresirkulering 305 resirkulering i kompressor 377 krever 4 MW og andre kompressorer, pumper og utstyr krever 2 MW effekt.

35 I dette eksempelet er kilden til prosessdampen varmen fra avkjøling av syntesegassproduktet i varmeveksler 425, til forskjell fra eksempel 1, hvori kilden for prosessdamp er varme fra F-T-reaksjonen i seg selv. F-T-reaksjonstemperaturen fikserer damptrykket,

som i tur fikserer prosessstrykket i eksempel 1 til < 350 psia. I det foreliggende eksempelet kan høyeregradig varme fra avkjølingssyntesegassen varme saturatorvannet 405 til et langt høyere trykk på 600 psia. Således kan syntesegasstrykket i det foreliggende eksempelet ha vært 600 psia, selv om 350 psia ble anvendt for å
5 sammenligne med eksempel 1.

Bare 61,2% av ekvivalenten høyere varmeverdi er fødegass 1 utvunnet som flytende produkt 443 i eksempel 2 sammenlignet med 65,3% i eksempel 1. Dette finner sted til tross for det lave damp-til-karbonmolare forholdet i eksempel 2 sammenlignet med
10 eksempel 1. Forskjellen ligger i effektiviteten av den varmevekslede ikke-oksygenledende reformeringen i gassvarmet reaktor 317 i fig. 3. Varmeoverføringsoppgaven med varmeveksler 413 og 417 i eksempel 2 bidrar bare med 4% av den ekvivalente høyere varmeverdien i fødegass 1, og bare 5,7% av den totale metan-omdannelsen oppnås i adiabatisk reformatorreaktor 415. Det lave damp-til-
15 karbonmolare forholdet, reformeringsvarmehunger og det høye CO_2/H_2 -innholdet i kombinert føde og resirkuleringsstrøm 309 (på grunn av CO_2 og H_2 i resirkulert gass 305) bidrar alle til dette. Ved temperaturer i adiabatisk reformatorreaktor 415 er CO_2 og H_2 hovedprodukter av metanreforming med vann, og tilstedeværelsen av CO_2 og H_2 i føden inhiberer metanomdannelse. I kommersiell bruk blir CO_2 resirkulert eller
20 importert alltid introdusert etter en adiabatisk prereformator. Således kan, i foreliggende eksempel 2, metanforhåndsomdannelse økes hvis fødegass 1 blir prereformert alene i stedet for i blanding med den sammenpressede resirkulerte gassen 305 fra F-T-syntesen og bearbeidingssonen. F-T-spillgassen vil fremdeles kreve forhåndskondisjonering i en metanator for å fjerne tunge hydrokarboner før blandet ledende membranreaktor 419;
25 temperaturøkningen i denne reaktoren vil være vesentlig under fravær av naturgass-innblanding. Således blir denne tilnærmingen ikke behandlet i detalj i dette eksempelet.

Hovedfordelen med å operere med et lavt damp-til-karbonmolart forhold, som forventet, er det lave nivået av CO_2 i syntesegassproduktet 421, og den lave mengden av
30 resirkulering som kreves. Imidlertid fører ikke-adekvat omfang av ikke-oksygenledende reformering til et høyere utluftingsomfang, siden resirkuleringsloopen må luftes slik at den inneholder 5% av varmeverdien til fødegass 1 for å holde H_2/CO -forholdet i F-T-føden 437 ved ca. 2,16. Dette er forklart nedenfor.

35 Bemerk at en varmevekslerreformator ikke er blitt kommersielt demonstrert å operere ved S/C-forholdstallene i eksempel 2. Begynnelsen på metallstøving og Boudouard-karbonnedfall i eksempel 2 er 802°C (1475°F), sammenlignet med 760°C (1400°F) i

eksempel 1. Den sistnevnte er en langt mer alvorlig applikasjon, som nærmer seg en grense (ca. 810°C (1490°F)) hvor kommersielle legeringer som motstår metallstøving ikke er kjent. Det er svært dyrt å gjenvinne varme fra avkjølingssyntesegasser ved disse høye temperaturene i en varmeveksler annet enn en kjele. Dette vil også sette ned effektiviteten ved prosessen hvis forholdet mellom damp og karbon blir redusert mye under 1,4.

Det er klart at prosessutstyret for F-T-resirkulert gass er forskjellig fra de som gjelder for naturgass, f.eks. for svovelfjerning og olefinmetning. Særlig i en høy α F-T-prosess slik som i eksemplene 1 og 2, blir H₂ og CO som utgjør 70-90% av spillgasstrømmen resirkulert. Resirkulert gass trenger minimal reformering og trenger primært motsatt skift for å justere dets relative H₂/CO/CO₂-fordeling. Motsatt skifting er også endoterm og utføres effektivt ved høye temperaturer, men har 10% av varmekravet til reformering. Således kan et parallelt ikke-oksygenledende reformeringsutstyr anvendes i forbindelse med blandet ledende membranreaktor 419. Totalt forskjellige hydrokarbonføder, med totalt forskjellige damp-til-karbon og CO₂-til-karbonmolare forhold kan anvendes for maksimal fleksibilitet. En slik versjon er forbedret varmeoverføringsreformator (EHTR) i fig. 2 tidligere beskrevet.

Resirkulert gass, med C₈⁺-hydrokarboner tidligere fjernet i et karbonbed, og olefiner tidligere mettet i et presulfidert Ni-Mo-bed (uten metanering) kan blande med noe avsulfonert naturgass og damp og mates separat til EHTR. Omdannelsen fortsetter i både EHTR og blandet ledende membranreaktor 419. Det varme utbyttet fra reformeringsseksjonen av EHTR kombineres med det fra den blandede ledende membranreaktor 419 og den blandede syntesegassen avkjøles og gir reformeringsvarme til EHTR-reformasjonsseksjonen alene. Den avkjølte blandede syntesegassen er produktet fra syntesegassgenereringsseksjonen. Siden de to reformatorene er blandet, er det en færre rørflate i EHTR sammenlignet med den gassvarmede reformatoren (GHR) beskrevet tidligere i fig. 1. Konstruksjon og katalysatortilsetning er forenklet.

Hovedformålet med varmevekslingsreforming oppnås på en svært enkelt og elegant måte. Med en blandet ledende membranreaktor som drives ved et damp-til-karbonmolart forhold på 1,4, kan det totale damp-til-karbonmolare forholdet av syntesegassfremstillingssystemet bli redusert utenfor det som er mulig med en GHR. Avhengig av damp-til-karbonmolart forhold kan metanlekkasjen bli høyere i en EHTR enn i en blandet ledende membranreaktor siden EHTR ikke kan reformere til en temperatur høyere enn den blandede ledende membranreaktorutløpstemperaturen.

Vanlig teknologi for oksygenbasert syngassgenerering ved partiell oksidasjon (POX) eller autotermisk reformering (ATR) krever en luftseparasjonsenhet (ASU) for å generere høyt oksygentrykk (typisk 350-950 psia med 99,5% O₂ som krever ca. 13 Kwh/STPD @350 psia). I motsetning til dette er kraftforbruket i utførelsesformen i eksempelet ovenfor ca. 3 til 4 kwkh/STPD O₂ som gjennomtrenger den blandede ledende membranreaktoren. Det er estimert at en blandet ledende membranreaktorbasert prosess krever mindre enn 50% av kraften som kreves av en POX- eller ATR-prosess. Således er ASU i et vanlig anlegg et ferdig avløp for F-T-dampen eller overskuddsgass produsert ved F-T-prosessen; imidlertid har integreringer for å spare energi begrenset potential i POX- eller ATR-baserte anlegg.

I foregående eksempel 2 er det som kreves totalt av kraft 19 MW. F-T-dampen alene kan tilveiebringe 42 MW av drivekraften som ekspanderer dampen til omgivelsestrykk, og dette vil være tilstrekkelig til å drive en luftseparasjonsevne (ASU) av påkrevet størrelse hvis anvendt. F-T-reaktoren må avkjøles og luftavkjøling er dyr; således må dampen genereres uavhengig av potensiell anvendelse for arbeidsgenerering.

F-T-dampen representerer ca. 20% av energi-innholdet i naturgassføden. Anvendelse av denne føden kan fordelaktig være økonomisk attraktiv, hovedsakelig hvis syntesegassgenereringssystemet trenger prosessdamp. POX av naturgass trenger ikke damp, og en ATR anvender begrensede mengder av damp. En blandet ledende membranreaktor, på den annen side, har fordeler av et kontrollert overskudd av damp i fødereaktantgassen ved økt termisk stabilitet av reaktoren i seg selv, kontroll av karbonavsetning på reformeringskatalysatoren og mindre metanlekkasje. Videre, som beskrevet tidligere, vil en blandet ledende membranreaktor kreve en oppstrøms reformator, eller prereformator, som krever damp. En ATR og POX vil vanligvis ikke kreve en oppstrøms reformator eller prereformator. Således tilveiebringer anvendelsen av en blandet ledende membranreaktor en unik mulighet til å utnytte F-T-prosess-dampen på en måte som ikke er mulig i POX- og ATR-systemer.

Anvendelsen av prosessdamp har en ulempe - betydelige mengder CO kan skiftes til CO₂ i syntesegassføden og spillgassen fra F-T-systemet. Den resulterende CO₂-en må resirkuleres, ellers vil prosessen eksportere en stor mengde H₂. CO₂-resirkulering er dyrt hvis et surt gassfjerningssystem er påkrevet, som diskutert nedenfor. Den foreliggende oppfinnelsen tillater F-T-reaktoren å operere med en slik syntesegassføde siden spillgassen kan resirkuleres til syntesegassgenereringssystemet uten forutgående CO₂-

fjerning. Gassen er rik på H_2 og CO_2 - når disse komponentene skifter motsatt, genererer de H_2/CO -blanding som er målet for syntesegassgenereringssystemet. Den omvendte skiftreaksjonen er svak eksoterm og gjøres best i en varm syntesegassreaktor; men det krever bare en fraksjon av varmen som kreves for reformering. Resirkuleringsgassen er et svovelfritt råstoff og er tilgjengelig nær ved F-T-reaktortrykket. Den foreliggende oppfinnelsen minimaliserer bearbeidingen av F-T-spillgassen og krever mindre kompresjon. Gassen representerer 26% av HHV i fersk naturgassføde. Brenning av denne gassen i en gassturbin vil generere 110 MW med kraft, mye mer enn hva som kreves selv i en ASU i et vanlig F-T-anlegg.

10 EKSEMPEL 3

Et trekk ved oppfinnelsen illustrert i eksempel 1 er at F-T-spillgassen kan resirkuleres uten CO_2 -fjerning, som betyr at alle komponenter i spillgass 81 er til stede i damp 84 som returneres for videre behandling og resirkulering til GHR 23. Et alternativ er illustrert i dette eksempelet hvori det meste av CO_2 separeres fra syntesegassprodukt 73 i fig. 1 med et vanlig MDEA-system (ikke vist), den utvunne CO_2 blir returnert til reaktantføden til blandet ledende membranreaktor 53 og hele F-T-spillgassen forbrennes i en gassturbin for å generere elektrisk kraft (ikke vist). I prosessen i eksempel 1 blir 80% av F-T-spillgass 81 resirkulert. Prosessvarme og materialbalanse ble utført for dette alternativet og sammenlignet med resultatene i eksempel 1.

Resultatene av denne sammenligningen er gitt i tabell 2. CO_2 -resirkuleringskompresjon krever mer kraft enn spillgassresirkulering via kompressor 83 og størrelsen på CO_2 -kompressoren målt ved den volumetriske strømmen i innløpet er større enn det dobbelte av spillgassresirkuleringskompressor 83. Grunnen for dette er at CO_2 -fjerningssystemet gir CO_2 ved 40 psia, mens F-T-spillgassen utvinnes ved 190 psia, bare 50 psia under F-T-reaktortrykket på 240 psia. I tillegg er CO_2 -fjerningssystemet i seg selv en kostbar enhetsoperasjon, og krever 4 MW med kraft. Også F-T-spillgassresirkulering øker omdannelseseffektiviteten i prosessen til 65%; når spillgass ikke resirkuleres faller omdannelseseffektiviteten til 59% og 11% av fødegassen 1 sin høyere varmeverdi (HHV) er tilgjengelig som drivstoff nær ved F-T-trykket. Fakling av dette drivstoffet vil være en betydelig miljømessig kostnad. Dette drivstoffet kan resirkuleres separat til syntesegassgenereringssystemet med ytterligere kompresjon.

Alternierende kan drivstoffet først ekspanderes (i en turbin eller motordrift) og deretter forbrennes i en emballasjekjele. Alternativt kan drivstoffet anvendes i en gassturbin,

men gassturbinkraft på 48 MW vil langt overgå kravene til anlegget. F-T-dampen, nettoen av prosesskravene, forsyner 8-9 MW av turbinkraften hvor utløpet er fuktig damp ved omgivelsestrykk (ingen kondensator). Dette plasserer prosessen i eksempel 1 med et lite kraftunderskudd, men dette kan møtes ved kjente metoder.

5

Hovedfordelen ved utførelsesformen i eksempel 1 i forhold til CO₂-fjerning og resirkuleringsmulighet er illustrert i tabell 2 som er (1) et lavere krav til naturgassføde; (2) en høyere omdannelse av naturgassføde høyere varmeverdi (HHV) til væskehydrokarbonproduktet; (3) en lavere gasskompresjonskraft påkrevet, og (4)

10 eliminering av kapital og kraftkostnader med en CO₂-fjerningssystem.

TABELL 2
RESULTATER AV SAMMENLIGNING I EKSEMPEL 3

	Prosess i eksempel 1	CO ₂ - resirkulering; spillgass til gassturbin
Naturgass (NG) føde, MW (million Btu/t) HHV	1391 (4748)	1541 (5257)
Flytende hydrokarbonprodukt, MW (million Btu/t)	909 (3100)	909 (3100)
Flytende hydrokarbonprodukt, % av NG føde HHV	65,3%	59,2%
GHR arbeidskapasitet, % NG føde	10%	9%
LP spillgass til fakling, % av NGF HHV	4%	4%
Resirkulert gass, % av NG føde HHV	26,3%	Null
HP lufting til kraftgenerering, % av NG føde HHV	Null	11%
Syntesegasstrøm fra membranreaktor (våt), kmol/t (lbmol/t)	43 227 (95 300)	38 782 (85 500)
Fersk syntesegassføde til F-T (tørr basis), kmol/t (lbmol/t)	25 673 (56.600)	18 643 (41.100)
CO ₂ i fersk FT-føde, tørr mol%	19,6%	2,0%
H ₂ CO i fersk FT-føde, mol/mol	2,3	2,1
Spillgass resirkulert / NG føde, mol/mol	1,56	Null
CO ₂ resirkulering /NG føde, mol/mol	0,83 (i spillgass)	0,73
CO ₂ /C molart forhold	0,73	0,71
Damp/C molart forhold	2,6	2,5
Prosessdamp, kmol/t (lbmol/t)	17 010 (37 500)	15 740 (34 700)
F-T-damp kmol/t (lbmol/t)	20 865 (46 000)	20 684 (45 600)
F-T-eksportdampdrift (ingen kondensator), MW	8	10
F-T-spillgass GT w/o HRSG (30% varmemengde- effektivitet)	0	53
Luftkompresjonskraft, MW	10	10
Sur gassfjerningskraft	N/A	4,0
Spillgass / CO ₂ resirkuleringskompresjonskraft	7	10,5
Spillgass /CO ₂ resirkulert ACFH @ kompressorinnløp	600 000	1 440 000

Høyt eller nær fullstendig resirkulering av F-T-spillgass er blitt fremlagt i litteraturen. En praktisk grense fremsatt i litteraturen i området 50 til 62%; ved 70% resirkulering og ovenfor, overskytende H_2/CO -andeler og høye gasstrømmer finner sted som er uønskede. Som sammenligning blir 80% av F-T-spillgassen 81 resirkulert i prosessen i eksempel 1. De gjenværende 20% ble i sin helhet fordelaktig bearbeidet i PSA for å utvinne H_2 for voksaktig hydrokraking; PSA-lufting var den eneste inerte gass-rejeksjonsluftingen for resirkuleringsloopen.

EKSEMPEL 4

Det følgende eksempel illustrerer kvalitativt fordelene ved ikke-adiabatisk reformering før den blandede ledende membranreaktoren sammenlignet med en adiabatisk reformator. To alternativer er sammenlignet her: prosessen i eksempel 1 som anvender ikke-adiabatisk gassvarmet reformator (GHR) 23, og den samme prosessen unntatt at en enkel ikke-adiabatisk pakket bedreformator med en liten gjenoppvarmet coil anvendes i stedet for GHR. Prosessvarme og materialbalanse ble utført og sammenlignet i tabell 3.

Hovedfordelen med utførelsesformen i eksempel 1 i forhold til anvendelsen av en adiabatisk reformator er illustrert i tabell 3, nemlig (1) et lavere krav til naturgassføde; (2) en høyere omdannelse av naturgassføde høyere varneverdi (HHV) til væskehydrokarbonprodukt; (3) et lavere krav til gasskompresjonskraft; og (4) et lavere resirkuleringsluftloopomfang.

TABELL 3
SAMMENLIGNINGSRESULTATER I EKSEMPEL 4

	Eksempel 1 (spillgass resirkulering med GHR)	Spillgass resirkulert med adiabatisk reforming i stedet for GHR
Naturgass (NG) føde, MW (million Btu/t) HHV	1391 (4748)	1722(5875)
Flytende hydrokarbonprodukt, MW (million Btu/t)	909 (3100)	909 (3100)
Flytende hydrokarbonprodukt, % av NG føde HHV	65,3%	52,8%
Ikke-oksygenreformeringsarbeidskapasitet, % av NG føde	10% (i GHR)	1,7 (i gjennopp- oppvarmet coil)
Resirkuleringslooplufting til fakling, % av NGF HHV	1,7%	4%
Syntesegasstrøm fra membranreaktor (fuktig), kmol/t (lbmol/t)	43 227 (95.300)	52 256 (113 000)
Fersk syntesegassføde til F-T (tørr basis), kmol/t (lbmol/t)	25 673 (56.600)	27 669 (61 000)
CO ₂ i fersk FT-føde, tørr mol%	20%	24%
H ₂ /CO i fersk FT-føde, mol/mol	2,3	2,3
Spillgass resirkulering / NG føde, mol/mol	1,56	1,27
CO ₂ resirkulering / NG føde, mol/mol	0,83 (i spillgass)	0,75 (i spillgass)
CO ₂ /C molart forhold	0,73	0,67
Damp/C molart forhold	2,6	2,7
Luftkompresjonskraft, MW	10	14,7
Spillgass resirkuleringskraft	7	6
Spillgass resirkulering ACFH @ kompressorinnløp	600 000	590 000

- 5 Anvendelsen av en GHR er favorisert i forhold til en adiabatisk reaktor som ikke-oksygenledende reformator oppstrøms til den blandede ledende membranreaktoren. Den viktigste fordel er anvendelsen av varme av høy kvalitet tilgjengelige i det blandede ledende membranreaktorutslippet - GHR i eksempel 1 gir 24% av metanomdannelsen i det kombinerte GHR/membranreaktorsystemet ved anvendelse av energimengde
- 10 ekvivalent med 10% av NG-føden. 65% av varmeverdien er tatt inn i væskehydro-

karbonproduktet mot 53% i tilfellet som anvender en adiabatisk reformator. Forskjellen kommer av både varmevekslingsreformerings og de reduserte kravene til lufting.

Alternativt kan en oppvarmet rørformet reformator anvendes som den ikke-ledende anordningen parallelt med oksygenledende blandede ledende membranreaktoren. Ulempen ved den oppvarmede rørformede reformatoren er imidlertid at den vanligvis opereres med en lav stråleeffektivitet ($< 50\%$) og kaster bort energi i den varme avtrekksgassen som forlater stråleseksjonen. På den positive siden er det et klart avløp for eventuelle lavtrykks drivstoffgasser slik som PSA-spillgass, trykkavlastningsgass, luftgass etc. Ved høy omdannelse, høy α , F-T-prosesser er slike gasser minimale ($< 4\%$ i eksempel 1). Imidlertid hvis tilknyttede gasser fra råoljeproduksjon anvendes som F-T-fødegassen, blir en oppvarmet rørformet reformator attraktiv.

Uten hensyntagen til typen av ikke-ledende ikke-adiabatisk reformering som anvendes, har begrensning av omfanget av oksygenledende reformering store fordeler i kraven til lufthåndtering av den blandede ledende membranen. Luftkompresjon reduseres fra 15 til 10 MW som fremgår av tabell 3 på grunn av reduserte oksygenkrav; det er en korresponderende reduksjon i membranreaktor og luftsidervarmevekslerstørrelser som aktive varmeavløp. Damp hjelper også til med å kontrollere karbondannelse.

Således er den foreliggende oppfinnelsen en kombinasjon av oksygenledende og ikke-oksygenledende syntesegassgenereringsprosesser integrert med en hydrokarbonsyntese-prosess slik som Fischer-Tropsch-prosessen. I den foreliggende oppfinnelsen utføres den oksygenledende prosessen i et blandet ledende membranreaktorsystem og den ikke-ledende prosessen utføres foretrukket i en varmevekslerreformator hvori en del av varmen som kreves tilveiebringes av det varme syntesegassproduktet fra den blandede ledende membranreaktoren. Integrasjonen av disse oksygenledende og ikke-oksygenledende syntesegassgenereringsprosessene med Fischer-Tropsch-prosessen ifølge oppfinnelsen har fordeler i forhold til vanlig hydrokarbonsynteseteknologi. Disse fordelene inkluderer: (1) muligheten til å resirkulere en stor fraksjon av F-T-spillgassen til syntesegassgenereringssystemet med minimale kompresjonskrav; (2) anvendelsen av vann fra F-T-prosessen for å tilveiebringe prosessdamp til syntesegassgenereringssystemet; (3) muligheten til å trekke ut netto vannproduksjon fra den integrerte prosessen som rent kondensat fra den friske syntesegasstrømmen eller som dampavløp fra ekspandert damp; og (4) reduksjon av CO_2 -utslipp med effektiv total karbon-omdannelse oppnådd delvis ved høyere F-T-spillgassresirkulering. Kombinasjonen av en ikke-ledende syntesegassgenerator med den blandede ledende membranreaktoren

tilveiebringer et fordelaktig avløp for overskudd damp produsert i F-T-prosessen, som ellers ikke ville vært like godt utnyttet.

De essensielle karakteristikene av den foreliggende oppfinnelsen er beskrevet

- 5 fullstendig i den foregående beskrivelsen. Fagfolk vil forstå oppfinnelsen og gjøre forskjellige modifikasjoner uten å fjerne seg fra oppfinnelsens ånd, og uten å fjerne seg fra formålet og ekvivalenter av kravene som følger.

P a t e n t k r a v

1.

Fremgangsmåte for fremstilling av et hydrokarbonprodukt, k a r a k -
5 t e r i s e r t v e d at det innbefatter å:

- (a) tilveiebringe en blandet ledende membranreaksjonssone som har en oksidantside og en reaktantside som er separert med en fast blandet ledende membran;
- 10 (b) tilsette en fødegass som innbefatter minst metan til reaktantsiden av den blandede ledende membranreaksjonssonen;
- (c) varme opp en oksygeninnholdende oksidantgassføde og tilsette den resulterende oppvarmede oksidantgassføden til oksidantsiden av den blandede ledende membran-
15 reaksjonssonen;
- (d) trenge oksygen fra oksidantsiden til den blandede ledende membranreaksjonssonen gjennom den blandede ledende membranen til reaktantsiden av den blandede ledende membranreaktoren og reagere oksygenet med fødegassen for å danne minst
20 hydrogen og karbonmonoksid;
- (e) trekke ut et varmt syntesegassprodukt som innbefatter minst hydrogen og karbonmonoksid fra reaktantsiden av den blandede ledende membranreaksjonssonen;
- 25 (f) trekke ut en varm oksygenfattig ikke-gjennomtrengende gass fra oksidantsiden av den blandede ledende membranreaksjonssonen;
- (g) tilveiebringe en hydrokarbonsyntese og bearbeidingssone og omsette minst en porsjon av syntesegassproduktet deri;
30
- (h) trekke ut fra hydrokarbonsyntesen og bearbeidingssonen strømmer som innbefatter (1) et hydrokarbonprodukt som innbefatter komponenter som har mer enn fire karbonatomer, (2) en spillgass som innbefatter en eller flere komponenter utvalgt fra gruppen som består av hydrogen, karbonmonoksid, karbondioksid, metan og
35 hydrokarboner som inneholder to eller flere karbonatomer og (3) vann; og

(i) omdanne minst en porsjon av spillgassen til en resirkulert gass og anvende minst en porsjon av denne resirkulerte gassen for å tilveiebringe en porsjon av fødegassen til den blandede ledende membranreaksjonssonen.

5 2.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t spillgassen trekkes ut ved et begynnende absolutt trykk og blir sammenpresset til et sluttabsoluttrykk slik at forholdet mellom sluttabsoluttrykket og begynnende absoluttrykket er mindre enn ca. 3,0.

10

3.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t hydrokarbonsyntesen og bearbeidingssonen innbefatter et Fischer-Tropsch-reaktorsystem som anvender katalysator som inneholder et eller flere metaller utvalgt fra gruppen som består av jern, kobolt og ruthenium.

15

4.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t den videre innbefatter kombinerings av resirkulert gass med naturgass og vann, oppvarming av den kombinerte strømmen, introdusering av den resulterende oppvarmede kombinerte metaninneholdende gassen til en katalytisk reformeringsreaksjonssone, trekke ut fra den katalytiske reformeringsreaksjonssonen en delvis reformert gass som innbefatter metan, hydrogen og karbonoksider, og anvende den delvis reformerte gassen for å tilveiebringe fødegass til reaktantsiden av den blandede ledende membranreaksjonssonen.

25

5.

Fremgangsmåte ifølge krav 4, k a r a k t e r i s e r t v e d a t den katalytiske reformeringsreaksjonssonen er en fiksertbed adiabatisk reaktor og den kombinerte metaninneholdende gassen varmes opp før den katalytiske reformeringsreaksjonssonen ved indirekte varmeveksling med det varme syntesegassproduktet fra reaktantsiden av den blandede ledende membranreaksjonssonen.

30

6.

Fremgangsmåte ifølge krav 4, k a r a k t e r i s e r t v e d a t den katalytiske reformeringsreaksjonssonen er en fiksertbed adiabatisk reaktor og den kombinerte metaninneholdende gassen varmes opp før den katalytiske

35

reformeringsreaksjonssonen ved indirekte varmeveksling med den varme oksygenfattige ikke-gjennomtrengte gassen fra oksidantsiden av den blandede ledende membranreaksjonssonen.

5 7.

Fremgangsmåte ifølge krav 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at den katalytiske reformeringsreaksjonssonen er en gassoppvarmet reformator, hvori varme tilveiebringes inne i reaksjonssonen ved indirekte varmeveksling med det varme syntesegassproduktet fra reaktantsiden av den blandede ledende membranreaksjonssonen, og hvori et intermediatavkjølt syntesegassprodukt trekkes ut fra den gassvarmede reformatoren.

8.

15 Fremgangsmåte ifølge krav 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at spillgassen, før sammenblanding med dampen, omsettes med hydrogen i en katalytisk hydrogeneringsreaktor for å omdanne umettede hydrokarboner i spillgassen til mettede hydrokarboner.

9.

20 Fremgangsmåte ifølge krav 8, k a r a k t e r i s e r t v e d at den katalytiske hydrogeneringsreaktoren inneholder en katalysator som er selektiv bare for hydrogenering av olefiner, og hvori en strøm av svovelinneholdende naturgass kombineres med spillgassen før den katalytiske hydrogeneringsreaktoren.

25 10.

Fremgangsmåte ifølge krav 7, k a r a k t e r i s e r t v e d at minst en porsjon av det intermediatavkjølte syntesegassproduktet avkjøles for å kondensere og fjerne vann som finnes deri før hydrokarbonsyntesen og bearbeidingssonen.

30

11.

Fremgangsmåte for fremstilling av et hydrokarbonprodukt, k a r a k t e r i s e r t v e d at det innbefatter å:

35 (a) tilveiebringe en blandet ledende membranreaksjonssone som har en oksidantside og en reaktantside som er separert med en fast blandet ledende membran;

- (b) tilsette en fødegass som innbefatter minst metan og vann til reaktantsiden av den blandede ledende membranreaksjonssonen;
- (c) varme opp en oksygeninnholdende oksidantgassføde og tilsette den resulterende oppvarmede oksidantgassføden til oksidantsiden av den blandede ledende membranreaksjonssonen;
- (d) trenge oksygen fra oksidantsiden til den blandede ledende membranreaksjonssonen gjennom den blandede ledende membranen til reaktantsiden av den blandede ledende membranreaktoren og omsette oksygen med fødegassen for å danne minst hydrogen og karbonmonoksid;
- (e) trekke ut et varmt syntesegassprodukt som innbefatter minst hydrogen og karbonmonoksid fra reaktantsiden av den blandede ledende membranreaksjonssonen;
- (f) tilveiebringe en hydrokarbonsyntese og bearbeidingssone og omsette minst en porsjon av syntesegassproduktet deri;
- (g) trekke ut fra hydrokarbonsyntesen og bearbeidingssonen strømmer som innbefatter (1) et hydrokarbonprodukt som innbefatter komponenter som har flere enn fire karbonatomer, (2) en spillgass som innbefatter en eller flere komponenter utvalgt fra gruppen som består av hydrogen, karbonmonoksid, karbondioksid, metan og hydrokarboner som inneholder to eller flere karbonatomer og (3) vann; og
- (h) tilveiebringe minst en porsjon av vannet i fødegassen i (b) ved en porsjon av vannet trukket ut fra hydrokarbonsyntesen og bearbeidingssonen i (g).

12.

Fremgangsmåte for fremstilling av et hydrokarbonprodukt, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at det innbefatter å:

- (a) tilveiebringe en første katalytisk reformeringsreaksjonssone som innbefatter minst en katalysator som fremmer dampreformering av hydrokarboner;
- (b) varme opp en reaktantføde som innbefatter vann og et eller flere hydrokarboner, tilsette den resulterende oppvarmede reaktantgassføden til den første katalytiske

reformeringsreaksjonssonen og trekke ut derfra en delvis reformert intermediatgass som innebefatter minst metan, hydrogen og karbonoksider;

5 (c) tilveiebringe en blandet ledende membranreaksjonssone som har en oksidantside og en reaktantside som er separert med en fast blandet ledende membran;

(d) varme opp en oksygeninnholdende oksidantgassføde og tilsette den resulterende oppvarmede oksidantgassføden til oksidantsiden av den blandede ledende membranreaksjonssonen;

10

(e) tilsette den delvis reformerte intermediatgassen i (b) til reaktantsiden av den blandede ledende membranreaksjonssonen;

15 (f) trenge oksygen fra oksidantsiden av den blandede ledende membranreaktoren gjennom den blandede ledende membranen til reaktantsiden av den blandede ledende membranreaksjonssonen, og omsette oksygenet med den delvis reformerte intermediatgassen for å danne ytterligere hydrogen og karbonmonoksid;

20 (g) trekke ut et varmt syntesegassprodukt som innbefatter minst hydrogen og karbonmonoksid fra reaktantsiden av den blandede ledende membranreaksjonssonen;

(h) trekke ut en varm oksygenfattig ikke-permeabel gass fra oksidantsiden av den blandede ledende membranreaksjonssonen;

25 (i) omsette en hydrokarboninnholdende resirkuleringsstrøm og vann i en andre katalytisk reformeringsreaksjonssone for å generere resirkulert gass som innbefatter minst metan, hydrogen og karbonoksider;

30 (j) tilveiebringe en hydrokarbonsyntese og bearbeidingssone og omsette deri minst en porsjon av en kombinert strøm som innbefatter syntesegassproduktet i (g) og den resirkulerte gassen i (i);

(k) trekke ut fra hydrokarbonsyntesereaksjonssonen og bearbeidingssonen strømmer som innbefatter (1) et hydrokarbonprodukt som innbefatter komponenter som har flere enn fire karbonatomer, (2) en spillgass som innbefatter komponenter utvalgt fra gruppen som består av hydrogen, karbonmonoksid, karbondioksid, metan og hydrokarboner som har to eller flere karbonatomer og (3) vann; og

(l) anvende minst en porsjon av spillgassen i (k) for å tilveiebringe den hydrokarboninnholdende resirkuleringstrømmen i (i).

5 13.

Fremgangsmåte ifølge krav 12, k a r a k t e r i s e r t v e d at hydrokarbonsyntesen og bearbeidingssonen innbefatter et Fischer-Tropsch-reaktor-system som anvender katalysator som inneholder et eller flere metaller utvalgt fra gruppen som består av jern, kobolt og ruthenium.

10

14.

Fremgangsmåte ifølge krav 12, k a r a k t e r i s e r t v e d at den andre katalytiske reformeringsreaksjonssonen er en forbedret varmeoverføringsreformatsor, hvori varme tilveiebringes til reaksjonssonen ved indirekte varmeveksling med det varme syntesegassproduktet fra reaktantsiden av den blandede ledende membranreaksjonssonen og hvori utslippet fra den forbedrete varmeoverføringsreformatsoren er en kombinasjon av syntesegassproduktet i (g) etter avkjøling og resirkuleringsgassen i (i).

15

20 15.

Fremgangsmåte ifølge krav 12, k a r a k t e r i s e r t v e d at hydrokarboninnholdende resirkuleringsstrøm, før sammenblanding med vann, omsettes med hydrogen i en katalytisk hydrogeneringsreaktor for å omdanne umettede hydrokarboner i spillgassen til mettede hydrokarboner.

25

16.

Fremgangsmåte ifølge krav 15, k a r a k t e r i s e r t v e d at den katalytiske hydrogeneringsreaktoren inneholder en katalysator som er selektiv bare for hydrogenering av olefiner, og hvori en strøm av svovelinneholdende naturgass kombineres med spillgassen før den katalytiske hydrogeneringsreaktoren.

30

17.

Fremgangsmåte ifølge krav 14, k a r a k t e r i s e r t v e d at minst en porsjon av utslippet fra den forbedret varmeoverføringsreformatsoren avkjøles for å kondensere og fjerne vann som finnes deri før hydrokarbonsyntesereaksjonssonen.

35

18.

Fremgangsmåte for fremstilling av et hydrokarbonprodukt, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at det innbefatter å:

5

(a) tilveiebringe en katalytisk reformeringsreaksjonssone som innbefatter minst en katalysator som fremmer dampreforming av hydrokarboner;

(b) varme opp en reaktantgassføde som innbefatter vann og et eller flere
10 hydrokarboner, tilsette den resulterende oppvarmede reaktantgassføden til den katalytiske reformeringsreaksjonssonen og trekke ut derfra en varm delvis reformert intermediatgass som innebefatter minst metan, hydrogen og karbonoksider;

(c) tilveiebringe en blandet ledende membranreaksjonssone som har en oksidantside
15 og en reaktantside som er separert med en fast blandet ledende membran;

(d) varme opp en oksygeninnholdende oksidantgassføde og tilsette den resulterende oppvarmede oksidantgassføden til oksidantsiden av den blandede ledende membranreaksjonssonen;

20

(e) tilsette den delvis reformerte intermediatgassen i (b) til reaktantsiden av den blandede ledende membranreaksjonssonen;

(f) trenge oksygen fra oksidantsiden av den blandede ledende membranreaktoren
25 gjennom den blandede ledende membranen til reaktantsiden av den blandede ledende membranreaksjonssonen, og omsette oksygenet med den delvis reformerte intermediatgassen for å danne ytterligere hydrogen og karbonmonoksid;

(g) trekke ut et varmt syntesegassprodukt som innbefatter minst hydrogen og
30 karbonmonoksid fra reaktantsiden av den blandede ledende membranreaksjonssonen;

(h) tilveiebringe en hydrokarbonsyntese og bearbeidingssone og omsette deri minst en porsjon av det varme syntesegassproduktet i (g);

35 (i) trekke ut fra hydrokarbonsyntesen og bearbeidingssonen strømmer som innbefatter (1) et hydrokarbonprodukt som innbefatter komponenter som har mer enn fire karbonatomer, (2) en spillgass som innbefatter komponenter utvalgt fra gruppen

som består av hydrogen, karbonmonoksid, karbondioksid, metan og hydrokarboner som inneholder to eller flere karbonatomer og (3) vann; og

- (j) anvende en porsjon av vannet fra hydrokarbonsyntesen og bearbeidingssonen
s i (i) for å tilveiebringe minst en porsjon av vannet i reaktantgassføden i (b).

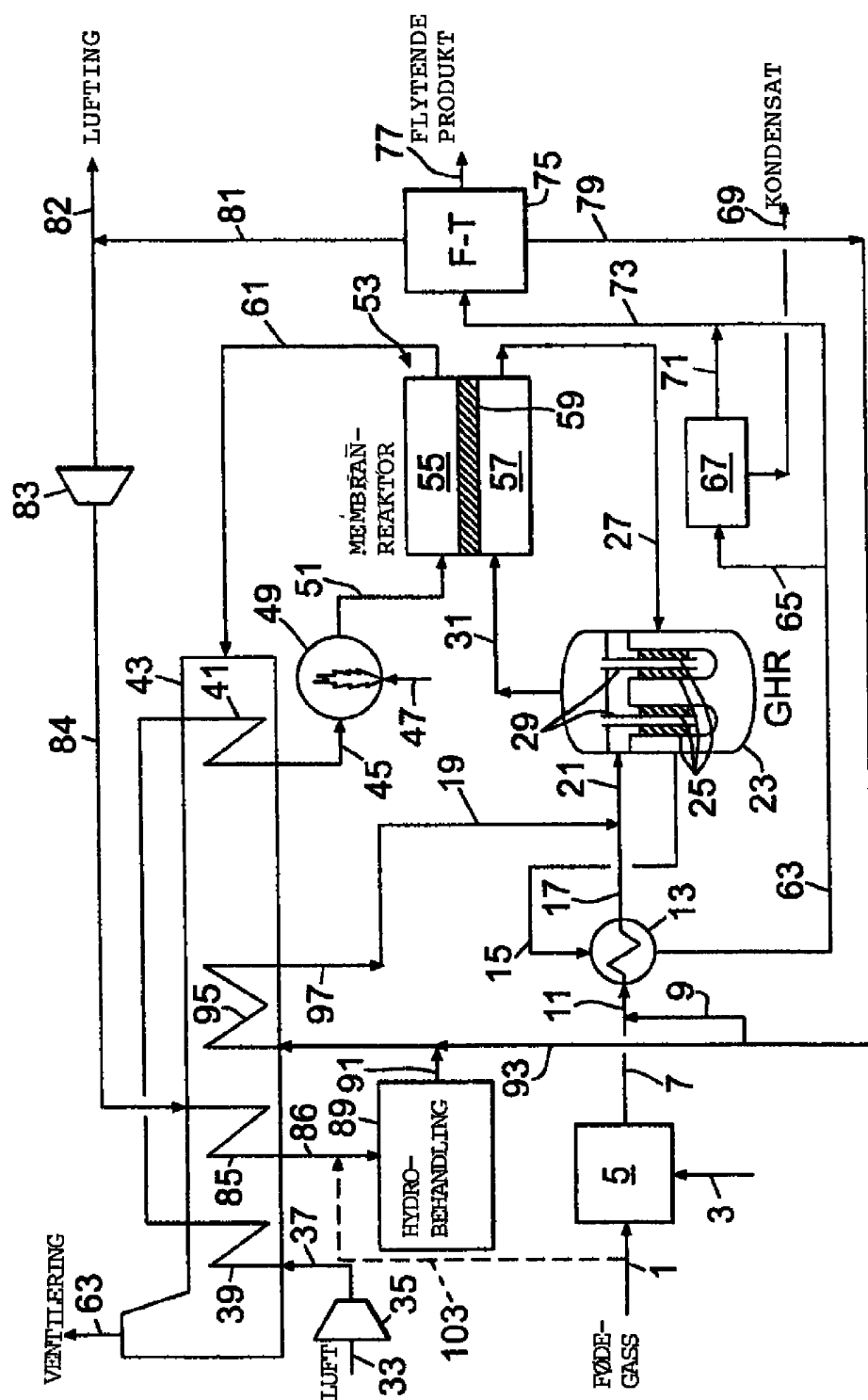


FIG. 1

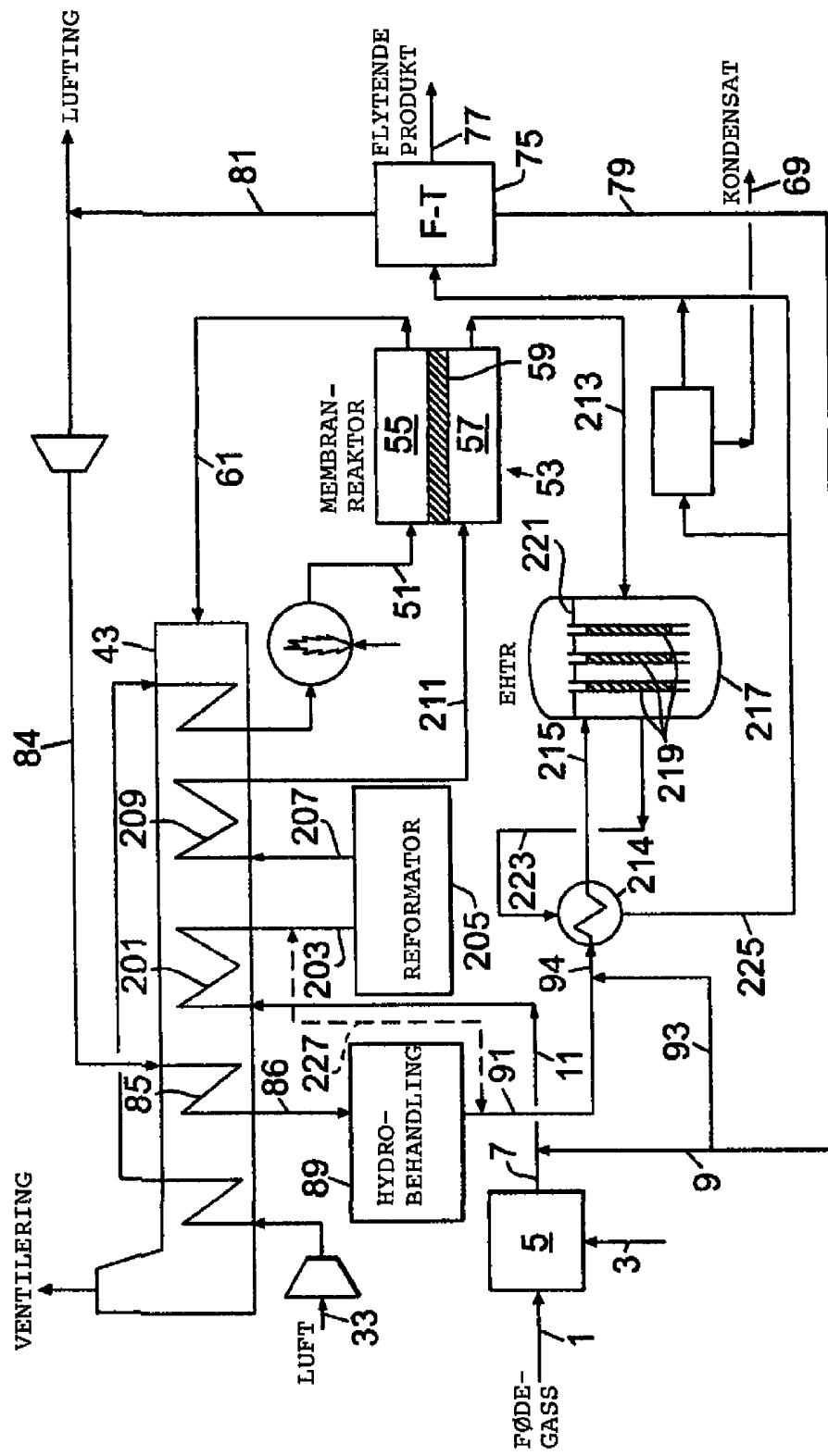


FIG. 2

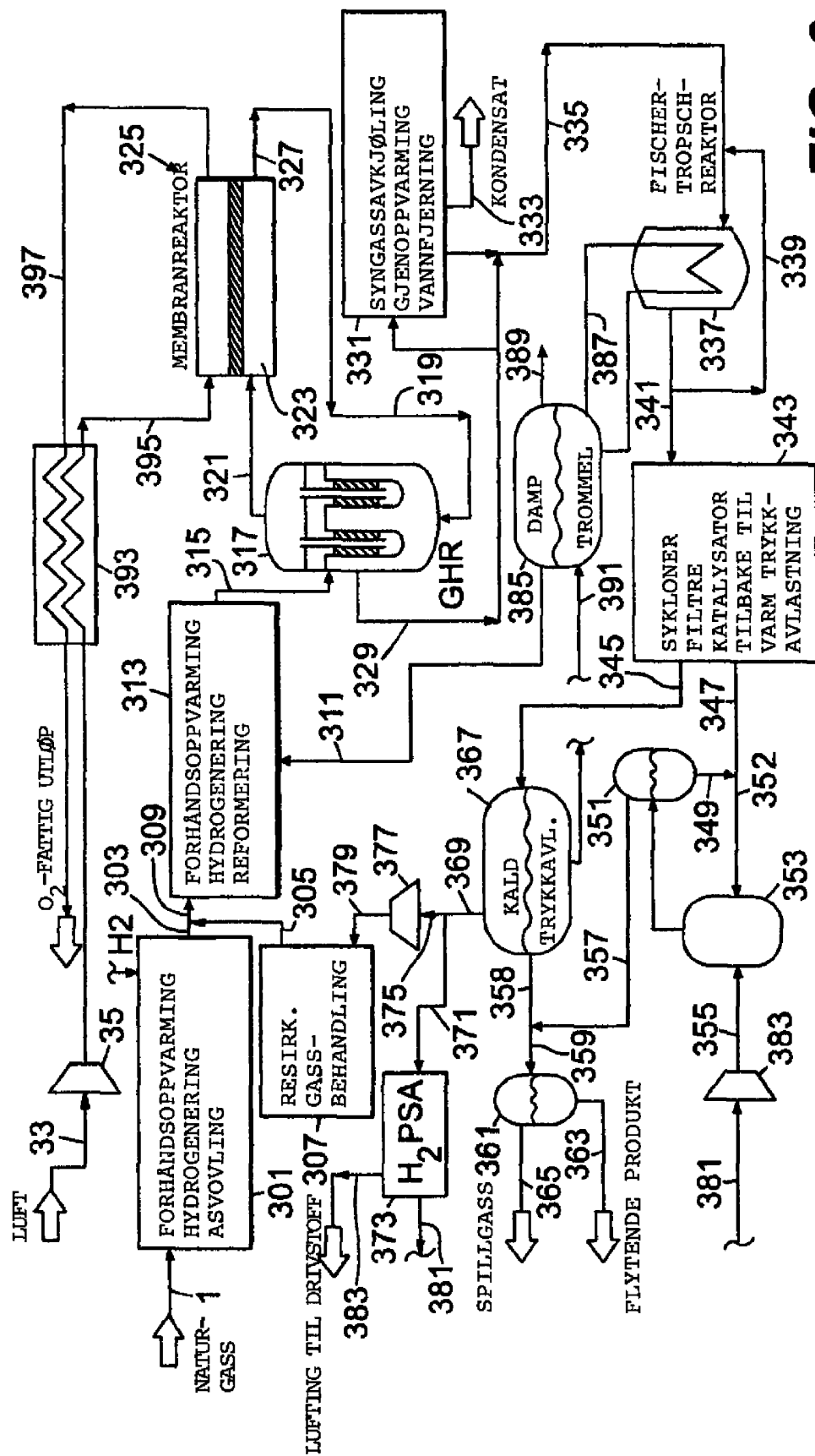


FIG. 3

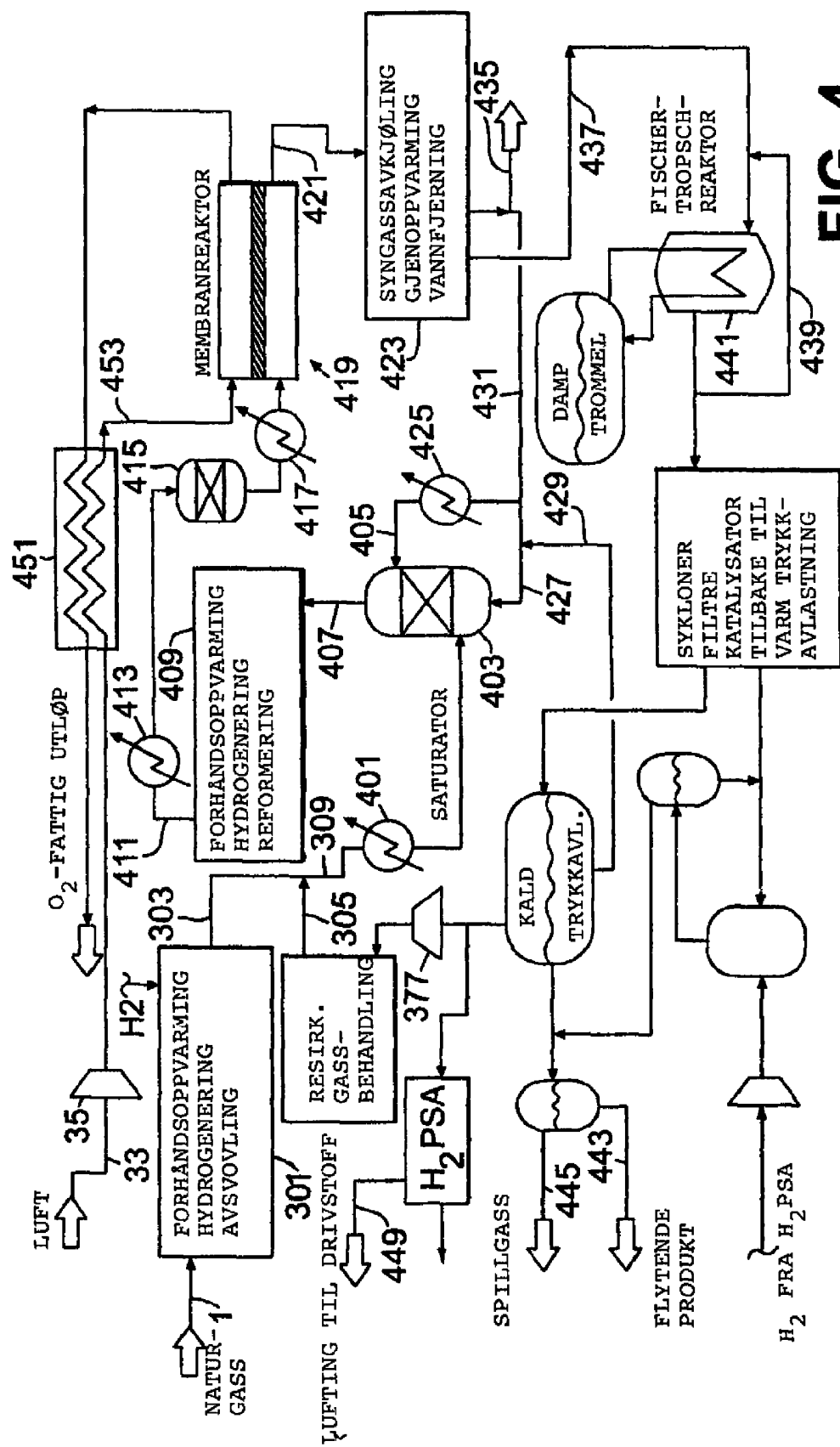


FIG. 4