



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **315267**

(13) B1

(51) Int Cl⁷

C 01 B 3/36

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19964860	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	1995.05.16, PCT/EP95/01891
(22) Inng. dag	1996.11.15	(85) Videreføringsdag	1996.11.15
(24) Løpedag	1995.05.16	(30) Prioritet	1994.05.19, EP, 94201428
(41) Alm. tilgj.	1996.11.15		
(45) Meddelt dato	2003.08.11		

(71) Patenthaver	Shell Internationale Research Maatschappij BV, Postbus 302, NL-2596 HR Haag, NL
(72) Oppfinner	Johannes Hermanus Maria Disselhorst, NL-1031 CM Amsterdam, NL Frits Eulderink, NL-1031 CM Amsterdam, NL Peter Oortwijn, NL-1031 CM Amsterdam, NL Jacobus Antonius Jozsef Smit, NL-1031 CM Amsterdam, NL Hendrik Martinus Wentinck, NL-1031 CM Amsterdam, NL
(74) Fullmektig	Tandbergs Patentkontor AS, 0306 Oslo

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte for fremstilling av syntesegass ved partiell oksidasjon av et flytende, hydrokarbonholdig brennstoff ved anvendelse av en brenner med flere munninger**

(56) Anførte publikasjoner Ingen

(57) Sammendrag

Fremgangsmåte for fremstilling av syntesegass ved å omsette oksygenholdig gass (oksidant), moderator-gass og et flytende, hydrokarbonholdig brennstoff i en reaksjonssone i en hovedsakelig ikke- katalytisk gass-generator, omfattende samtidig innsprøyting av brennstoffet og oksidanten inn i reaksjonssonen gjennom en brenner med flere munninger (koringformede). Brenneren omfatter et arrangement med n separate passasjer eller kanaler koaksialt med brennerens lengdeakse, hvor n er 3 eller større. Brennstoffet føres gjennom én eller flere passasjer, fortrinnsvis med en hastighet, eller hastigheter, på mellom 2 og 40 m/s, slik at minst to passasjer gjenstår, og den oksygenholdige gass føres gjennom én eller flere av de gjenværende passasjer, fortrinnsvis med en hastighet, eller hastigheter, på mellom 2 og 140 m/s, slik at minst én passasje gjenstår, og moderatoren føres gjennom én eller flere av de gjenværende passasjer, fortrinnsvis med en hastighet, eller hastigheter, på mellom 5 og 140 m/s, slik at hvilke som helst to passasjer som brennstoffet, henholdsvis den oksygenholdige gass, føres gjennom, så er disse alltid adskilt med minst én passasje som moderatoren føres gjennom.

Denne oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling av syntese-gass ved partiell oksidasjon av et flytende, hydrokarbonholdig brennstoff ved anvendelse av en brenner med flere ko-ringformede munninger.

5 Nærmere bestemt angår oppfinnelsen en fremgangsmåte for partiell oksidasjon av et flytende, hydrokarbonholdig brennstoff, så som en oljerest, ved at en oksygenholdig gass anvendes som oksidant, og et flytende, hydrokarbonholdig brennstoff tilføres til en forgassingssone gjennom en brenner med flere ko-ringformede munninger omfattende en konsentrisk anordning av n passasjer eller kanaler
10 koaksialt med brennerens lengdeakse, hvor n er et helt tall ≥ 3 , og hvor en gassformig strøm inneholdende syntesegass dannes autotermisk under egnede betingelser.

Den oksygenholdige gass som anvendes som oksidant er vanligvis luft eller (rent) oksygen eller vanndamp, eller en blanding av disse. For å regulere temperaturen i forgassingssonen kan videre en moderator-gass (for eksempel vanndamp, vann eller karbondioksid, eller en kombinasjon av disse) tilføres i sonen.
15

Fagfolk på området vil kjenne betingelsene for anvendelse av oksidant og moderator.

Syntesegass er en gass omfattende karbonmonoksid og hydrogen, og den anvendes blant annet som brenngass eller som et råstoff ved syntetisering av metanol, ammoniakk eller hydrokarboner, hvor den sistnevnte syntese gir gassformige hydrokarboner og flytende hydrokarboner, så som bensin, midlere destillater, smøreoljer og voks.
20

I beskrivelse og krav vil betegnelsen flytende hydrokarbonholdig brennstoff bety hydrokarbonholdig brennstoff i form av en væske, en emulsjon eller en pumpbar oppslemming ved trykk og temperatur for forgassingstilførselen.
25

Dette innbefatter blant annet butaner, pentaner, heksaner og forbindelser opp gjennom hele væskeområdet innbefattende naturlige bensiner, kerosener, gassoljer, naftaer, dieslbrennstoffer, råoljer, residuer, både atmosfærisk residu og vakuum-residu, kulltjærer, tjæresandoljer, skiferoljer, samt hydrokarboner som kan inneholde andre atomer, så som oksygen, men imidlertid i slike forhold at det ikke innvirker på den selv-opprettholdende forbrenning. Pr. definisjon innbefattes oppslemminger av faste karbonholdige brennstoffer i de nevnte hydrokarboner.
30

I henhold til en etablert fremgangsmåte fremstilles syntesegass ved partiell oksidasjon av et brennstoff, så som et flytende hydrokarbon, spesielt en tungoljerest, i et reaktorkar ved en temperatur i området fra 1000 °C til 1800 °C og et trykk i området fra 0,1 MPa til 6 MPa (abs.) ved anvendelse av en oksygenholdig gass.
35

Syntesegass vil ofte fremstilles nær eller i et rå-oljeraffineri fordi den fremstilte syntesegass kan anvendes direkte som råstoff ved fremstilling av midlere destillater, ammoniakk, hydrogen eller metanol, eller som en brenngass, for eksempel for oppvarming av ovner i raffineriet eller mer effektivt for oppvarming av gassturbiner for produksjon av elektrisitet og varme.

I ko-ringformede (fler-munnings) oljebrennere har det vist seg at brennerens levetid begrenses av alvorlig korrosjon forårsaket av flammefenomener som forekommer i brennertuppene. Slike fenomener medfører at temperaturen inne i brenneren blir for høy, og alvorlig skade på brenneren vil skje.

Det er et mål med oppfinnelsen å tilveiebringe en fremgangsmåte for partiell oksidasjon av et flytende hydrokarbonholdig brennstoff ved at sammenblandingen av den oksygenholdige gass anvendt som oksidant, og det hydrokarbonholdige brennstoff, skjer etter at disse har forlatt brenneren, og flammen vil løftes fra brennerfronten, hvorved brennerskade på grunn av alvorlig korrosjon (høy varmebelastning) undertrykkes. Oppfinnelsen løser det ovennevnte problem med skade på brenneren gjennom fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, hvorved den oksygenholdige gass anvendt som oksidant, og det flytende hydrokarbonholdige brennstoff tilføres forgassingssonen gjennom de respektive kanaler i brenneren på en slik måte at ved bruk vil den oksygenholdige gass, tilført som oksidant, og det flytende hydrokarbonholdige brennstoff, alltid være adskilt med en moderator, og de vil i noen tid strømme som separate strømmer utenfor brennerfronten.

På denne måte vil flammer som forekommer på de innvendige ribber bli fjernet, og inne i brenneren vil bladene som danner den innvendige separasjonsvegg mellom passasjene i brenneren, og som har en bestemt tykkelse, forbli forholdsvis kalde, og brennstoff-oksidant-blandingen nær brennerutløpet vil være mindre reaktiv, hvilket reduserer varmebelastningen på de innvendige ribber.

Med oppfinnelsen tilveiebringes således en fremgangsmåte for fremstilling av syntesegass ved omsetning med en oksygenholdig gass anvendt som oksidant, heretter kalt "X", en moderator-gass, heretter kalt "M", og et flytende, hydrokarbonholdig brennstoff, heretter kalt "F", i en reaksjonssone i en hovedsakelig ikke-katalytisk gass-generator, omfattende de trinn å sprøyte brennstoffet og oksidanten inn i reaksjonssonen gjennom en brenner med flere ko-ringformede munningsomfattende et arrangement med n adskilte passasjer eller kanaler koaksialt med brennerens lengdeakse, hvor n er et helt tall ≥ 3 (3, 4, 5 ...), og den $(n-1)^{te}$ passasje ligger innenfor den n^{te} passasje målt fra brennerens lengdeakse, og hvor F føres gjennom én eller flere av passasjene, hvorved minst to passasjer gjenstår, og X føres gjennom én eller flere av de gjenværende passasjer, hvorved minst én passasje gjenstår, og

M føres gjennom én eller flere av de gjenværende passasjer på en slik måte at hvilke som helst to passasjer som F, henholdsvis X, føres gjennom, så er disse adskilt med minst én passasje som M føres gjennom.

Fortrinnsvis er det flytende, hydrokarbonholdige brennstoff en oljerest
5 med viskositet mellom 1 og 1000 cSt og det føres gjennom én eller flere av passasjene med en hastighet, eller hastigheter, mellom 2 og 40 m/s; den oksygenholdige gass (oksidant) føres gjennom én eller flere av de gjenværende passasjer med en hastighet, eller hastigheter, mellom 20 og 140 m/s; og moderator-gassen føres gjennom én eller flere av de gjenværende passasjer med en hastighet, eller hastigheter, mellom 5 og
10 140 m/s.

Mer fordelaktig føres enten den oksygenholdige gass (oksidant) eller moderator-gassen gjennom den ytterste passasje.

Enda mer fordelaktig, i tilfelle $n \geq 4$, føres også moderator-gass gjennom den ytterste passasje.

15 Ved en annen fordelaktig utførelsesform av oppfinnelsen, med $n \geq 4$, føres den oksygenholdige gass (oksidant) eller moderator-gassen også gjennom den innerste passasje.

Ved en fordelaktig utførelsesform av oppfinnelsen blir de respektive hastigheter målt eller beregnet ved utløpet av de respektive kanaler inne i forgassingssonen. Fagfolk på området kan måle eller beregne hastigheten på enhver måte
20 som er hensiktsmessig for formålet, og dette vil derfor ikke bli beskrevet i detalj.

Ved en annen fordelaktig utførelsesform av oppfinnelsen er moderator-gassen vanndamp og/eller vann og/eller karbondioksid. Ved enda en fordelaktig utførelsesform av oppfinnelsen utføres forgassingsprosessen ved et trykk på 0,1-12
25 MPa (abs.).

Brennere med flere munninger omfattende arrangementer med ringformede, konsentriske kanaler for tilførsel av oksygenholdig gass (oksidant), brennstoff og moderator til en forgassingssone, er i og for seg kjent (jfr. for eksempel EP-A-0 545 281 og DE-OS-2 935 754). Den mekaniske oppbygning av disse vil derfor ikke bli
30 beskrevet i detalj.

Vanligvis har slike brennere et antall spalter ved brennerutløpet og hule veggdelar med indre kanaler for kjølevæske (for eksempel vann). Kanalene kan ved brennerutløpet gå sammen eller ikke. I stedet for å omfatte innvendige kjølevannskanaler, kan brenneren være utstyrt med en egnet keramisk eller ildfast føring påført
35 eller hengt opp med en anordning nær inntil den ytre overflate av brenner(front)-veggen for å motstå varmebelastningen under drift eller situasjoner med oppvarming/nedkjøring av brenneren. Fortrinnsvis kan utløpet/utløpene av én eller flere passasjer være tilbaketrukket eller stikke frem.

Oppfinnelsen skal nå beskrives mer detaljert med henvisning til de følgende eksempler.

En antall eksempler er gitt i tabellen. I denne tabell er følgende forkortelser benyttet:

5

Tilførsel 1: Et restbrennstoff med følgende typiske elementærsammensetning:

C	83,7 vekt%
H	8,6%
S	6,8%
N	0,5%
O	0,3%
aske	0,1%

10

Tilførselstemperaturen for dette råstoff var 210-290 °C, hvorved viskositetsområdet var fra 25 til 250 cSt.

15

Tilførsel 2: En blanding av flytende hydrokarboner med følgende typiske elementærsammensetning:

C	85,5 vekt%
H	13,2%
S	0,5%
N	0,2%
O	0,5%
aske	0,1%

20

25

Tilførsel 3: En blanding av tung tjære og vann (emulsjon) i et masseforhold på ca. 1:0,4, hvor tjæren hadde følgende typiske elementærsammensetning:

C	84,4 vekt%
H	10,5%
S	3,7%
N	0,6%
O	0,5%
aske	0,3%

30

Tilførselstemperaturen for dette råstoff var 50-100 °C, hvorved viskositetsområdet var fra 60 til 600 cSt.

35

Oksidant 1 99,4% rent oksygen ved en temperatur på 230-250 °C,

oksidant 2 en blanding av oksidant 1/vanndamp i forholdet 1:0,05,

5 oksidant 3 en blanding av oksidant 1/vanndamp i forholdet 1:0,4,

moderator-gass 1 overoppvarmet vanndamp ved en temperatur på 350-380 °C,

moderator-gass 2 en avgass hovedsakelig bestående av CO₂ ved en temperatur på
10 200-250 °C.

Det presenteres 5 eksempler. I den følgende tabell angis
reaktantfordelingene i disse eksempler. Den typiske syntesegassblanding er også gitt.
Verdiene for n, som benyttet i beskrivelse og krav, er angitt, og åpning 1 er den første
15 åpning eller sentral-åpningen.

TABELL MED EKSEMPLER

Eksempel nr.	1	2	3	4	5
Verdi av n	7	5	4	3	3
Typisk sammensetning av syntesegass:					
CO ₂ [vol%, tørr]	4-5	9-10	3,5-4,5	5-6	4-5
CO [vol%, tørr]	49-52	43-46	45-48	44-47	49-52
H ₂ [vol%, tørr]	42-45	44-47	48-51	47-50	42-45
H ₂ S [vol%, tørr]	1,5-1,7	0,8-0,9	0,1-0,12	0,09-0,11	1,5-1,7
reaktortrykk [MPa]	6-7	4-5	2,2-2,6	6-7	5-6
reaktortemp. [°C]	1250-1350	1200-1300	1300-1400	1250-1350	1300-1400
Åpning 1					
type reaktant	oksidant 2	moderator 1	oksidant 2	tilførsel 2	oksidant 2
massestrøm [kg/s]	0,8-1,2	0,4-0,6	1,8-2,7	3-4,5	3,6-5,4
hastighet [m/s]	30-40	20-30	80-120	20-30	80-120
Åpning 2					
type reaktant	oksidant 2	tilførsel 3	moderator 1	moderator 2	moderator 1
massestrøm [kg/s]	2-3	3,7-5,5	0,26-0,39	0,24-0,36	1,4-2,1
hastighet [m/s]	80-120	6,7-10	80-120	20-30	80-120

TABELL MED EKSEMPLER (forts.)

Åpning 3						
type reaktant	moderator 1	moderator 1	tilførsel 2	oksidant 3		tilførsel 1
massestrøm [kg/s]	0,2-0,3	0,08-0,12	1,5-2,2	4,9-7,4		3,4-5,1
hastighet [m/s]	25-35	15-22	3,1-4,6	55-80		6,7-10
Åpning 4						
type reaktant	tilførsel 1	oksidant 1	moderator 1			
massestrøm [kg/s]	5,5-8	3,1-4,6	0,18-0,26			
hastighet [m/s]	8-12	90-130	27-40			
Åpning 5						
type reaktant	moderator 1	moderator 1				
massestrøm [kg/s]	0,27-0,4	0,32-0,48				
hastighet [m/s]	25-35	40-60				
Åpning 6						
type reaktant	oksidant 2					
massestrøm [kg/s]	2,7-4					
hastighet [m/s]	80-120					

Åpning 7	
type reaktant	moderator 1
massestrøm [kg/s]	1,5-2,5
hastighet [m/s]	40-50

For $n = 6$, er følgende data praktisk anvendelige:

5 Åpning 1

type reaktant: oksidant 2

massestrøm [kg/s]: 2,8-4,2

hastighet [m/s]: 80-120

åpninger 2-6: jfr. data for åpninger 3-7 beskrevet i eksempel nr. 1 ($n=7$).

10 Typisk syntesegass-sammensetning, reaktortrykk og reaktortemperatur: jfr. aktuelle dataer for eksempel 1 ($n=7$).

Det vil forstås av fagfolk på området at enhver spalteåpning egnet for formålet kan anvendes, avhengig av brennerkapasiteten.

15 Fortrinnsvis har den første åpning, eller sentralåpningen, en diameter på opp til 70 mm, mens de gjenværende konsentriske åpninger har en spaltebredde i området 1-20 mm.

P a t e n t k r a v

20

1. Fremgangsmåte for fremstilling av syntesegass ved omsetning med en oksygenholdig gass anvendt som oksidant, heretter kalt "X", en moderator-gass, heretter kalt "M", og et flytende, hydrokarbonholdig brennstoff, heretter kalt "F", i en reaksjonssone i en hovedsakelig ikke-katalytisk gass-generator,

25 karakterisert ved at brennstoffet og oksidanten sprøytes inn i reaksjonssonen gjennom en brenner med flere ko-ringformede munninger omfattende et arrangement med n adskilte passasjer eller kanaler koaksialt med brennerens lengdeakse, hvor n er et helt tall ≥ 3 (3, 4, 5 ...), og den $(n-1)^{te}$ passasje ligger innenfor den n^{te} passasje målt fra brennerens lengdeakse, og hvor

30 F føres gjennom én eller flere av passasjene, hvorved minst to passasjer gjenstår, og X føres gjennom én eller flere av de gjenværende passasjer, hvorved minst én passasje gjenstår, og

M føres gjennom én eller flere av de gjenværende passasjer på en slik måte at hvilke som helst to passasjer som F, henholdsvis X, føres gjennom, så er disse adskilt med minst én passasje som M føres gjennom.

- 5 2. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
karakterisert ved at det flytende, hydrokarbonholdige brennstoff har en
viskositet mellom 1 og 1000 cSt.
- 10 3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2,
karakterisert ved at det flytende, hydrokarbonholdige brennstoff føres frem med
en hastighet, eller hastigheter, på mellom 2 og 40 m/s.
- 15 4. Fremgangsmåte ifølge krav 1-3,
karakterisert ved at den oksygenholdige gass (oksidant) føres frem med en
hastighet, eller hastigheter, på mellom 20 og 140 m/s.
- 20 5. Fremgangsmåte ifølge krav 1-4,
karakterisert ved at moderator-gassen føres frem med en hastighet, eller hastig-
heter, på mellom 5 og 140 m/s.
6. Fremgangsmåte ifølge krav 1-5,
karakterisert ved at drifts-trykket er 0,1-12 MPa abs.
- 25 7. Fremgangsmåte ifølge krav 1-6,
karakterisert ved at brennstoffet er en oljerest.
8. Fremgangsmåte ifølge krav 1-7,
karakterisert ved at den oksygenholdige gass (oksidant) inneholder minst 90%
rent oksygen.
- 30 9. Fremgangsmåte ifølge krav 1-8,
karakterisert ved at de respektive hastigheter måles eller beregnes ved utløpet av
de respektive konsentriske kanaler inn i forgassingssonen.
- 35 10. Fremgangsmåte ifølge krav 1-9,
karakterisert ved at moderator-gassen er vanndamp, karbondioksid eller vann,
eller en kombinasjon av disse.

11. Fremgangsmåte ifølge krav 1-10,
karakterisert ved at enten X eller M føres gjennom den ytterste passasje.

12. Fremgangsmåte ifølge krav 1-11,
5 karakterisert ved at når n er 4 eller mer, så føres M gjennom den ytterste passasje.

13. Fremgangsmåte ifølge krav 1-11,
karakterisert ved at når n er 4 eller mer, så føres X eller M gjennom den innerste
10 passasje.