

19



Octroolraad  
Nederland

11 192572

12 C OCTROOI

21 Aanvraag om octrooi: 8500238

22 Ingediend: 29.01.85

51 Int.Cl.<sup>6</sup>  
C01B3/38, C01C1/04

30 Voorrang:  
30.01.84 US 0000574921

43 Ter inzage gelegd:  
16.08.85 I.E. 85/16

44 Openbaargemaakt:  
02.06.97 I.E. 97/06

47 Dagtekening:  
03.10.97

45 Uitgegeven:  
01.12.97 I.E. 97/12

73 Octrooihouder(s):  
Fluor Corporation te Irvine, Californië,  
Verenigde Staten van Amerika (US).

74 Gemachtigde:  
Drs. F. Barendregt c.s. te 2280 GE Rijswijk.

54 Werkwijze voor het bereiden van synthesegas en reactor voor het uitvoeren van deze werkwijze.

## Werkwijze voor het bereiden van synthesegas en reactor voor het uitvoeren van deze werkwijze

- De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het bereiden van synthesegas uit een koolwaterstofcharge, waarbij men een mengsel van stoom en een gasvormige koolwaterstofcharge door katalysator-
- 5 bevattende buizen leidt om het mengsel ten minste gedeeltelijk te reformeren, waarna men zuurstof of met zuurstof verrijkte lucht toevoegt aan het aldus gereformeerde mengsel om een verbrandingsreactie tot stand te brengen onder vorming van een effluent dat men in tegenstroom ten opzichte van genoemde katalysator-
- 10 buizen voert om warmtewisseling tot stand te brengen tussen het effluent en het door de buizen stromende, te reformeren mengsel.
- Een dergelijke werkwijze is bekend uit EP-A-0 110 093 en omvat derhalve dat de warmtewisseling plaatsvindt tussen het effluent dat afkomstig is van de verbrandingsreactie en het voor de reactie toege-
- 15 voerde, en door de reactiebuizen stromende, mengsel. Deze werkwijze is echter niet altijd optimaal ten aanzien van de warmtewisseling; aanbevolen wordt om ter verbetering van het rendement de vorm van de buizen die voor de warmtewisseling worden toegepast, te wijzigen, of het aantal buizen te vergroten.
- 15 Gevonden is nu een werkwijze van het in de aanhef vermelde type, waarmee een zeer hoog efficiëntie-niveau kan worden verkregen.
- De werkwijze als in de aanhef beschreven wordt daartoe volgens de uitvinding hierdoor gekenmerkt, dat men het effluent van de verbrandingsreactie, voorafgaande aan de warmtewisseling, door een tweede katalysatorzone leidt voor het uitvoeren van een verdere reformering van het effluent.
- 20 Aldus wordt de door de secundaire of verdere reformering beschikbare warmte gebruikt als de warmtebron die noodzakelijk is voor de primaire reformering, en verkrijgt men een werkwijze die autothermisch kan worden genoemd, en een hoog efficiëntieniveau bezit.
- Opgemerkt wordt dat de toepassing van twee katalysatorzones in een werkwijze ter bereiding van synthesegas bekend is uit DE-A-31 00 641. Deze bekende werkwijze kan worden omschreven als een
- 25 tweetrapsproces: de eerste trap daarvan is een partiële reformering die plaatsvindt in de eerste katalysatorzone, terwijl de tweede trap bestaat uit verbranding, reformering en warmtewisseling, welke trap plaatsvindt in de tweede katalysatorzone. Aangezien de tweede katalysatorzone zich als een concentrische buis uitstrekt in de eerste katalysatorzone, kan de door de verbranding vrijkomende warmte niet optimaal worden overgedragen aan het door de eerste katalysatorzone stromende, te reformeren mengsel.
- 30 De werkwijze volgens de uitvinding is daarentegen op te vatten als een viertrapsproces: de eerste trap, het reformeren, vindt plaats in de eerste katalysatorzone; de tweede trap, de verbranding, vindt plaats in een verbrandingskamer; de derde trap, het verder reformeren, vindt plaats in een tweede katalysatorzone; terwijl de vierde trap, de warmte-overdracht, plaatsvindt in een warmtewisselingsgebied, zodanig dat de warmte wordt overgedragen aan de door de eerste katalysatorzone stromende charge. Door deze
- 35 opeenvolgende trappen is het mogelijk gebleken om een optimale warmtewisseling tot stand te brengen.
- De uitvinding heeft voorts betrekking op een reactor voor de vorming van een synthesegas, omvattende een warmte-uitwisselingskamer, in een eerste gedeelte van de reactor, een eerste inlaat die is verbonden met de warmte-uitwisselingskamer voor het toevoeren van stoom en koolwaterstofcharge, een aantal reactiebuizen die zijn bevestigd in de warmte-uitwisselingskamer in langsrichting vanaf de eerste inlaat en in
- 40 verbinding daarmee, en op niet-concentrische wijze aangebracht, waarbij elk der reactiebuizen katalysator bevat voor het tot stand brengen van een reformeringsreactie in de toegevoerde charge, een verbrandingsreactiekamer, middelen die de uitlaat van de reactiebuizen verbinden met de verbrandingsreactiekamer, welke middelen zich in langsrichting uitstrekken vanaf de reactiebuizen en zich in het algemeen uitstrekken tot in de verbrandingsreactiekamer, een tweede inlaat die is verbonden met de verbrandingsreactiekamer
- 45 voor het toevoeren van zuurstof of met zuurstof verrijkte lucht in de verbrandingsreactiekamer, middelen die de afvoer van de verbrandingskamer verbinden met de warmte-uitwisselingskamer, en middelen voor het verwijderen van synthesegas, welke middelen zijn aangebracht in de reactor nabij de eerste inlaat. Een dergelijke inrichting is eveneens bekend uit EP-A-0 110 093, doch bezit het bezwaar van de niet-optimale benutting van de door reformering van een gasmengsel beschikbare warmte.
- 50 In de inrichting volgens de uitvinding wordt dit probleem hierdoor ondervangen, dat de beschreven reactor voorts een scheidingswand bezit die de warmte-uitwisselingskamer scheidt van de verbrandingskamer, waarbij deze scheidingswand verbrandingsreactie-effluent door kan laten naar een tweede katalysatorzone, die een katalysatorbed ondersteund door deze scheidingswand omvat, welke katalysator een verdere reformering van het effluent tot stand kan brengen.
- 55 Opgemerkt wordt dat er eerdere pogingen zijn geweest om op bevredigende wijze in één enkele reactor zowel primaire als secundaire reformering uit te kunnen voeren, zodat de totaalkosten van de bereidingswerkwijze verminderd kunnen worden door uitschakeling van dure reactoren en daarbij behorende

essentiële apparatuur. Men is daarbij echter bepaalde aanzienlijke tekortkomingen tegen gekomen.

US-A-3.751.228 bijvoorbeeld, beschrijft een reactor waarin het hete gereformeerde gasvormige product onderuit de reactor verwijderd wordt, in plaats van dat het gebruikt wordt om hitte te verschaffen voor de reformeringsreactie. In plaats daarvan wordt heet gas van buiten de reactor ingeleid om de noodzakelijke  
5 hitte voor de reformeringsstap te verschaffen. Een gelijksoortige reactor wordt in US-A-4.127.289 beschreven.

US-A-4.071.330 beschrijft een reactor die geplaatst is binnen een gestookte oven en die gebruik maakt van warmteoverdracht van de oven via de mantel van de reactor, teneinde de benodigde warmte voor de  
10 endotherme reformeringsreactie te verschaffen. De mantel is vervaardigd van een warmtegeleidend materiaal zoals staal met een hoog percentage nikkelchrom.

In US-A-3.549.335 wordt een autothermische reactor toegelicht en beschreven, die een buitenmantel met een daar vanaf liggende binnenmantel omvat teneinde een ringvormige doorgang te verschaffen waardoor het mengsel van koolwaterstof en stoom stroomt door openingen in de binnenmantel van het onderste deel van de reactor en door het primaire reformeringskatalysatorbed, dat buiten de buizen gelegen is. Het gas  
15 wordt hierna in contact gebracht met het reactieproduct van de verbranding en tenslotte uit de reactor verwijderd. Een dergelijke reactiewerkwijze, waarbij gebruik wordt gemaakt van atmosferische lucht voor de stap van de verbranding, voorziet niet in efficiënt gebruik van de exotherme warmte van de reactie, hetgeen in hoge mate gewenst is in de huidige ingewikkelde en competitieve stand der techniek.

Bij de werkwijze en inrichting van de onderhavige uitvinding wordt een mengsel van stoom en een  
20 gasvormige koolwaterstofcharge aan primaire reformering onderworpen door het in tegenstroom ten opzichte van de stroom van het effluent van de verbrandingsreactie van de werkwijze door een katalysator te leiden. Het mengsel wordt door reactiebuizen geleid die primaire reformeringskatalysator bevatten en het wordt vervolgens in contact gebracht met zuurstof of met zuurstof verrijkte lucht om verbranding tot stand te brengen. Het effluent van de verbrandingsreactie wordt door een tweede katalysatorzone geleid om te  
25 voorzien in extra reactie, d.w.z. de secundaire reformeringsreactie, en om het synthesegas te vormen. Het synthesegasproduct wordt langs de buitenkant van de reactiebuizen geleid, zo gebruik makend van de exotherme warmte van de verbranding om de warmte voor de endotherme primaire en secundaire reactiestappen te verschaffen.

Beschrijving van de tekening.

30 De tekening is een aanzicht in doorsnede van een bij voorkeur toegepaste uitvoeringsvorm van de autothermische reactor van de uitvinding.

Onder verwijzing naar de tekening wordt de autothermische reactor aangegeven door verwijzingscijfer 1. De reactor omvat een warmte-uitwisselingskamer 2 en een eerste inlaat 3 voor invoer van een mengsel van stoom en een gasvormige koolwaterstofcharge, zoals aardgas. Een groot aantal reactiebuizen 4 (terwille  
35 van de duidelijkheid zijn er slechts 2 aangegeven) zijn binnen de warmte-uitwisselingskamer tussen de pijpenplaten 5 en 6 aangebracht. De reactiebuizen zijn zo ontworpen dat een vast bed van primaire katalysator 7 daarin aangebracht kan worden. De katalysator kan iedere geschikte reformeerkatalysator zijn, zoals nikkel, waarbij de keuze van een bepaalde katalysator bekend is binnen het vakgebied.

Een middel dat in de tekening is weergegeven als een kegelvormige collector 10 met een verticaal  
40 uitstekende buis 11, staat in verbinding met de reactiebuizen die aangrenzend zijn aan pijpenplaat 6 om doorgang te verschaffen aan de omgezette gedeeltelijk gereformeerde gassen van de reactiebuizen naar de verbrandingsreactiekamer 12, die aangebracht is in het onderste gedeelte van de reactor 1. Hoewel de vorm van de collector 10 als een kegel aangegeven is, kan een andere vorm ook gebruikt worden.

Een tweede inlaat 13 is aangebracht aan de onderkant van de reactor om zuurstof of met zuurstof  
45 verrijkte lucht in te voeren om verbranding tot stand te brengen binnen de verbrandingskamer. Aangrenzend aan het eind van de verticaal uitstekende buis 11 is een schot 14 aangebracht om verbrandingskamer 12 te scheiden van warmte-uitwisselingskamer 2. In de vorm van een groot aantal openingen 15 in schot 14 is er voor gezorgd dat het effluent van de verbrandingsreactie daar door kan stromen en een tweede katalysatorzone binnen kan gaan, aangegeven met nummer 16, waardoor het effluent door de katalysatorzone kan  
50 gaan en extra of secundaire reformering kan ondergaan onder vorming van het gewenste synthesegas. Opnieuw kan de reformeerkatalysator iedere geschikte zijn, en de keuze is aan de vakman. Terwille van de duidelijkheid is een relatief klein gedeelte van de katalysator getoond, maar men kan begrijpen dat er voor voldoende katalysator gezorgd wordt om een volledige katalysatorzone te verkrijgen.

Wanneer het zo bereide synthesegas van de tweede katalysatorzone omhoog stroomt, wordt het door  
55 middel van de schotten 20 rond de buitenzijde van de reactiebuizen 4 geleid, teneinde te voorzien in een innig contact tussen de reactiebuizen en het hete effluent. Dit op zijn beurt laat een efficiënt gebruik van de exotherme verbrandingswarmte toe, teneinde de warmte te verschaffen voor de endotherme reactie die

binnen de reactiebuizen 4 plaatsvindt.

Een uitlaat 21 is eveneens aangebracht, praktisch aangrenzend aan inlaat 3, waardoor het synthesegas verwijderd wordt voor zuivering en verdere verwerking om ammoniak te vormen (of een ander product, hetgeen afhangt van de bepaalde reactiewerkwijze). De reactor wordt toegelicht met inbegrip van mangaten 5 22, om te voorzien in onderhoud. De reactor kan desgewenst met extra inlaten en uitlaten uitgerust zijn, voor stroomverdeling of voor de invoering van extra gasvormige brandstof of stoom in de verbrandingskamer.

Bij het ten uitvoer brengen van de omzettingen van de uitvinding, zoals deze toegepast wordt voor de productie van synthesegas voor ammoniak, wordt bij een temperatuur van 480 tot 710°C het 10 mengsel van stoom en aardgas of een andere gasvormige koolwaterstofcharge door inlaat 3 in reactor 1 gebracht. Het mengsel stroomt door de openingen in pijpenplaten 5 en door reactiebuizen 4, waarna het uit de reactiebuizen treedt door de kegelvormige collector 10 en door buis 11 stroomt en uitkomt in het onderste gedeelte van reactor 1 en bij een temperatuur van 590 tot 760°C in de verbrandingskamer 12. Bij 15 een temperatuur in het traject van omgevingstemperatuur tot 38°C wordt zuurstof of met zuurstof verrijkte lucht door inlaat 13 in de verbrandingskamer ingevoerd om verbranding tot stand te brengen. Het ontstane effluent van de verbrandingsreactie heeft zo een temperatuur van 1370–1930°C en gaat omhoog door openingen 15 die zich in schot 14 bevinden, en door de tweede katalysatorzone 16, waardoor het secundaire reformeringsprocédé plaatsvindt.

Het zo door de secundaire reformering bereide synthesegasmengsel heeft een temperatuur van 20 810–1150°C en, zoals hierboven is toegelicht, stroomt in innig contact met de reactiebuizen 4 omhoog, waardoor de gewenste warmte-uitwisseling plaatsvindt teneinde het mengsel van de stoom en de gasvormige koolwaterstofcharge binnen buizen 4 te verhitten en het synthesegasmengsel af te koelen. Bij het uitgaan van uitlaat 21 heeft het synthesegasmengsel een temperatuur van 530–710°C.

De druk binnen de reactor kan uiteenlopen van atmosferisch tot aan de overdruk van de omzetting van 25 het synthesegas, die met de huidige technologie bij benadering 8274 kPa bedraagt, hetgeen afhankelijk is van de toegepaste procesomstandigheden. Een representatieve overdruk voor de bereiding van synthesegas voor ammoniak is 4826 kPa.

Het is duidelijk uit de hierboven vermelde beschrijving dat de werkwijze en de reactor van de uitvinding toegepast kunnen worden voor de bereiding van synthesegassen om andere producten dan ammoniak te 30 bereiden, zoals methanol, waterstof, een oxo-alcohol of een volgens het Fischer-Tropsch procédé bereide koolwaterstof. Voor zover de voornaamste stappen van de werkwijze gelijk zijn als beschreven bij de bereiding van synthesegas voor ammoniak, zal de werkwijze van de onderhavige uitvinding niet opnieuw beschreven worden met betrekking tot dergelijke synthesegassen.

Het is belangrijk voor de succesvolle toepassing van de werkwijze van de uitvinding dat zuurstof of met 35 zuurstof verrijkte lucht in de verbrandingskamer ingevoerd wordt, in plaats van atmosferische lucht, om verbranding tot stand te laten komen. Onder met zuurstof verrijkte lucht verstaat men een luchtmengsel dat een zuurstofgehalte van 25 vol.% of meer bevat. Het zuurstofgehalte kan uiteenlopen van deze ondergrens tot aan 100%, hetgeen afhangt van de specifieke reactiewerkwijze. Zo kan bij de bereiding van synthesegas voor ammoniak het O<sub>2</sub>-gehalte uiteenlopen van 25% tot 40%, waarbij 35 vol.% het optimum is voor de 40 omstandigheden voor de meeste werkwijzen voor synthesegas voor ammoniak. Aan de andere kant zal bij de bereiding van methanol praktisch 100% zuurstof toegepast worden.

Het gebruik van met zuurstof verrijkte lucht in plaats van atmosferische lucht verschaft een aantal belangrijke voordelen. Zo wordt een betere regeling van het stikstofgehalte van het effluent van de verbranding bereikt vanwege de mogelijkheid de verhouding van zuurstof tot stikstof in het mengsel te 45 regelen. Regeling van het stikstofgehalte is bijzonder belangrijk voor de werkwijze van de uitvinding, daar stikstof de neiging heeft warmte uit de reactor te voeren, daarmee het hoge niveau aan warmte dat anders beschikbaar is van de verbrandingsreactie voor gebruik in de werkwijze verminderend. Door derhalve het stikstofgehalte te regelen, vermijdt men bij de onderhavige werkwijze onnodig verlies van beschikbare warmte en maakt het mogelijk om binnen het proces het hoogste niveau aan beschikbare warmte te 50 combineren met de hoogste mate van benutting binnen de werkwijze.

Ook kan stoom in de verbrandingskamer met de met zuurstof verrijkte lucht ingebracht worden. Dit maakt het mogelijk extra stoom als reactiecomponent in te voeren als compensatie voor de afname daarvan die het gevolg is van de primaire reformeringsreactie. Het vergemakkelijkt ook regeling van de verbrandings- 55 temperatuur en verbetert de werking van de stroom opwaarts gelegen apparatuur die de met zuurstof verrijkte lucht voorverhit.

De werkwijze en apparatuur van de onderhavige uitvinding hebben voordelen ten opzichte van oudere werkwijzen en reactoren. Zo zijn de benodigde investeringskosten voor de onderhavige reactor lager dan

voor standaard gestookte reformeerinrichtingen. Bovendien is de onderhavige uitvinding geschikt om gebruikt te worden met reformering met hoge druk, en is zeer geschikt voor variatie en regeling, hetgeen van bijzonder belang is in ontwikkelingslanden of bij de toepassing van in zee gewonnen gas. Bovendien kan de tijd van het opstarten verminderd worden, hetgeen op zijn beurt leidt tot een besparing van

5 gasgebruik, terwijl de tijd dat de reformeerinrichting op stand-by staat, met inefficiënt gasgebruik wanneer de synthese-eenheid niet werkt, eveneens verminderd kan worden. De onderhavige uitvinding is ook meer ontvankelijk voor automatisch opstarten en regelen dan de primaire reformers met meerdere doorgangen en die met meerdere branders verwarmd worden die momenteel in gebruik zijn.

De mantel of wand van reactor 1 is inwendig geïsoleerd, zoals bij 8 getoond wordt, met een materiaal  
10 zoals versterkend keramisch materiaal om warmte-overdracht langs de mantel te minimaliseren. Dit leidt tot warmtebehoud, de bescherming van personeel in de nabijheid van de reactor, en eveneens in lagere investeringskosten daar een materiaal als koolstofstaal voor een mantel gebruikt kan worden. Bovendien worden de reactiebuizen 4, binnen pijpenplaten 5 en 6 binnen de reactor aan zijn wand opgehangen zoals bij 25 toegelicht wordt. Dit laat het gebruik van dunne wandbuizen toe, die minder duur zijn en die betere  
15 warmte-overdrachteigenschappen hebben dan dikkere buizen. Daar dunnere buizen meer kracht hebben bij trekbelasting dan bij drukbelasting, worden zij in het reactievat door ophanging bevestigd, daar de buizen anders zouden kunnen vervormen of zelfs knikken.

## 20 Conclusies

1. Werkwijze voor het bereiden van synthesegas uit een koolwaterstofcharge, waarbij men een mengsel van stoom en een gasvormige koolwaterstofcharge door katalysatorbevattende buizen leidt om het mengsel ten-  
25 minste gedeeltelijk te reformeren, waarna men zuurstof of met zuurstof verrijkte lucht toevoegt aan het aldus gereformeerde mengsel om een verbrandingsreactie tot stand te brengen onder vorming van een effluent dat men in tegenstroom ten opzichte van genoemde katalysatorbuizen voert om warmtewisseling tot stand te brengen tussen het effluent en het door de buizen stromende, te reformeren mengsel, met het kenmerk, dat men het effluent van de verbrandingsreactie, voorafgaande aan de warmtewisseling, door een tweede katalysatorzone leidt voor het uitvoeren van een verdere reformering van het effluent.

30 2. Reactor voor de vorming van een synthesegas omvattende een warmte-uitwisselingskamer, in een eerste gedeelte van de reactor, een eerste inlaat die is verbonden met de warmte-uitwisselingskamer voor het toevoeren van stoom en koolwaterstofcharge, een aantal reactiebuizen die zijn bevestigd in de warmte-uitwisselingskamer in langsrichting vanaf de eerste inlaat en in verbinding daarmee, en op niet-concentrische wijze aangebracht, waarbij elk der reactiebuizen katalysator bevat voor het tot stand brengen  
35 van een reformeringsreactie in de toegevoerde charge, een verbrandingsreactiekamer, middelen die de uitlaat van de reactiebuizen verbinden met de verbrandingsreactiekamer, welke middelen zich in langsrichting uitstrekken vanaf de reactiebuizen en zich in het algemeen uitstrekken tot in de verbrandingsreactiekamer, een tweede inlaat die is verbonden met de verbrandingsreactiekamer voor het toevoeren van zuurstof of met zuurstof verrijkte lucht in de verbrandingsreactiekamer, middelen die de afvoer van de  
40 verbrandingskamer verbinden met de warmte-uitwisselingskamer, en middelen voor het verwijderen van synthesegas, welke middelen zijn aangebracht in de reactor nabij de eerste inlaat, met het kenmerk, dat de reactor voorts een scheidingswand bezit die de warmte-uitwisselingskamer scheidt van de verbrandingskamer, waarbij deze scheidingswand verbrandingsreactie-effluent door kan laten naar een tweede katalysatorzone, die een katalysatorbed, ondersteund door deze scheidingswand omvat, welke katalysator  
45 een verdere reformering van het effluent tot stand kan brengen.

---

Hierbij 1 blad tekening

---

