NORGE
(19) [NO]

STYRET FOR DET INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) UTLEGNINGSSKRIFT (11) Nr. 164108

(51) Int. Cl.[5] C 10 K 3/04, C 07 C 1/04

(21) Patentsøknad nr. 840716
(22) Inngivelsesdag 24.02.84
(24) Løpedag 24.02.84
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(86) Internasjonal søknad nr. -
(86) Internasjonal inngivelsesdag -
(85) Videreføringsdag -
(41) Alment tilgjengelig fra 04.09.84
(44) Utlegningsdag 21.05.90

(71)(73) Søker/Patenthaver GAS RESEARCH INSTITUTE, 8600 West Bryn Mawr Avenue, Chicago, IL 60631, US.

(72) Oppfinner JOHN HAPPEL, Hastings-on-Hudson, NY, MIGUEL A. HNATOW, Caldwell, NJ, LAIMONIS BAJARS, Princeton Junction, NJ, US.

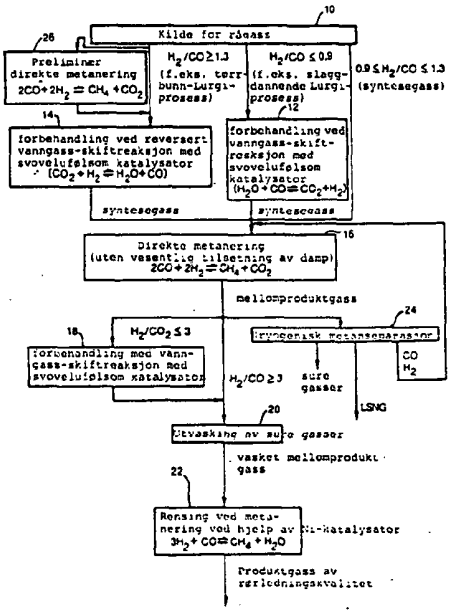
(74) Fullmektig Siv.ing. Lars Brevig, Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(30) Prioritet begjært 03.03.83, US, nr. 471640.

(54) Oppfinnelsens benevnelse FREMGANGSMÅTE FOR OMDANNELSE AV SYNTESEGASS TIL METANRIK PRODUKTGASS.

(57) Sammendrag

Det er beskrevet en fremgangsmåte for fremstilling av metanrik gass av rørledningskvalitet fra rågass fremstilt ved å forgasse karbonholdige materialer. Etter en eventuell nødvendig justering av gassens H_2/CO-forhold, som kan utføres ved en forbehandling med en vanngass-skiftreaksjon eller en reversert vanngass-skiftreaksjon, kan rågassen føres til en direkte metaneringsreaksjon ($2H_2 + 2CO = CH_4 + CO_2$) som ikke krever vesentlig tilsetning av vann. Hvis det er nødvendig, kan mellomproduktgassen fra den direkte metaneringsreaksjonen føres over en vanngass-skiftkatalysator for regulering av dens H_2/CO-forhold, slik at etter fjerning av sure gasser, vil gassens metaninnhold kunne heves ytterligere over en nikkelkatalysator. Dette muliggjør en fremstilling av en rørledningsgass med høy varmeverdi med bare ett trinn for fjerning av sure gasser i hele prosessekvensen. I et alternativ kan mellomproduktgassen underkastes en kryogenisk metanseparasjon, hvoretter det utskilte hydrogen og karbonmonoksyd føres tilbake til den direkte metaneringen, mens den utskilte metanen brukes som syntetisk flytende naturgass. Et preliminært direkte metaneringstrinn kan utføres før et eventuelt forbehandlingstrinn.



(56) Anførte publikasjoner USA (US) patent nr. 3888043, 3904386.

Foreliggende oppfinnelse angår omdannelsen av kull og karbonholdig materialer til naturlige gasskomponenter, og mer spesielt fremgangsmåter hvor rågass eller syntesegass fremstilt ved primærforgassing, omdannes til metanrik gass av rørledningskvalitet.

Det er kjent en rekke fremgangsmåter for fremstilling av metanrik gass ved en forgassing og en etterfølgende metanering av kull eller andre karbonholdige materialer.

Noen eksempler på kjente forgasningsprosesser for kull er tørrbunns-Lurgi-prosessen, slagg-Lurgi-prosessen og "HYGAS"-prosessen. H_2/CO-forholdet i den syntesegass som fremstilles ved hjelp av disse fremgansmåter, varierer fra 0,4 til 2,2. Lurgi-prosessen er valgt av en rekke firmaer for konstruksjon av de første kommersielle forgasningsenheter i De Forente Stater, fordi prosessen har i lang tid vært anvendt i kommersiell skala. Den er basert på en damp-oksygen-forgasning under trykk av siktede kullpartikler i et mekanisk omrørt brennstoffsjikt. Den utstrømmende gass fra forgasningsenheten kjøles for å fjerne tjære og olje, hvoretter den resulterende gass føres gjennom en karbonmonoksydskiftomformer hvor en del av karbonmonoksydet reagerer med damp for fremstilling av hydrogen og karbondioksyd under den såkalte vanngass-skiftreaksjonen. Det neste trinn innbefatter at man fjerner sure gasser og gjenværende svovelforbindelser hvoretter gassen føres gjennom jernoksydbokser. Slagg-Lurgi-prosessen tilsvarer den kommersielle Lurgi-prosessen beskrevet ovenfor, bortsett fra at forgasseren er modifisert slik at man kan bruke sammenklistrede kullpartikler og større biter, og ved at man anvender høyere temperaturer. Kullet blir knust, siktet for å fjerne fine partikler og føres så til forgasningsenheten gjennom såkalte kullsluser. Den nedre bunndelen av forgasningsenheten er forskjellig fra den vanlige Lurgi-forgasseren. Ifølge et forslag fra British Gas Corporation blir damp og oksygen injisert inn gjennom blåserøret til høytemperatursonen. Aske blir fjernet i form

av flytende slagg fra et tapperør og ført over i et kjølekar fra hvilket slagget fjernes som glasslignende slagg. Driftsbetingelsene i forgasseren er fra 28,1 til 42,2 kg/cm^2 og en temperatur på ca. 1260°C. Skiftomformingen og rensingen tilsvarer de som er beskrevet for den vanlige Lurgi-prosessen. HYGAS-prosessen fra Illinois Institute of Gas Technology i Chicago, er basert på en hydrogenering av et fluidisert sjikt av spesielt fremstilt kull. Sistnevnte føres inn som en suspensjon på toppen av tre overliggende fluidiserte sjikt. Varm hydrogen føres inn gjennom bunnsjiktet og fluidiserer alle sjiktene, og fordamper samtidig oljen fra suspensjonen som ble injisert på toppen. Den fluidiserte sjiktforgasseren holdes på et trykk mellom 75-90 atm. og fører til dannelsen av metan under forgasningsprosessen. Den uforgassede delen av kullet oppnås i form av et relativt reaktivt forkullet produkt som tas ut fra bunnen av sjiktet og overføres til en hydrogengenerator. Sistnevnte drives normalt ved at man injiserer en damp og oksygen inn i det fluidiserte forkullede produkt, men kan i et fravær av oksygen også anvende en damp alene forutsatt at sjiktet er elektrisk oppvarmet. En tredje mulig fremgangsmåte for hydrogenproduksjon basert på damp-jernreaksjonen og en etterfølgende reduksjon av jernet ved hjelp av forkullet karbon, har også vært foreslått. Denne fremgangsmåten innbefatter også bruken av en rågassrenseenhet.

I de ovennevnte og tilsvarende forgasningsprosesser så vil man finne at bortsett fra metan, så får man samtidig fremstilt to gasser med relativt lav kaloriverdi. Oksygenering og dampreforming gir begge deler karbonmonoksyd, og kaloriverdien på denne gassen er ca. 2,7 kcal/l, og hydrogen som har omtrent den samme varmeverdien. For å omdanne disse lav-kalorigassene til metan, må karbonmonoksydet reageres med hydrogen. I den vanlige metaneringsprosessen hvor man bruker en nikkelkatalysator, anvender man et H_2/CO-forhold på ca. 3. Dette betyr at enten må ekstra hydrogen tilføres eller det må være et overskudd av karbonmonoksyd. Karbondioksyd kan også reagere med hydrogen for fremstilling av

metan, men ettersom produksjonen av hydrogen vanligvis innbefatter omdannelsen av karbonmonoksyd til karbondioksyd ved skiftreaksjonen, så er denne reaksjonen vanligvis ikke fordelaktig. Karbondioksyd blir derfor typisk fjernet ved absorpsjon i alkaliske absorpsjonsløsninger, og denne absorpsjonen er en hovedomkostning for fremstilling av gasser med høy varmeverdi. I alle de fremgangsmåter som er beskrevet ovenfor, hvis det er et mål å fremstille syntetisk naturgass, så ble derfor karbonmonoksydet hydrogenert.

Metanering som en industriell prosess har vært kjent i mange år, etter som denne fremgangsmåten inngår som en vesentlig del under gassrensningen for syntese av ammoniakk fra hydrogen og nitrogen. Nikkel har vanligvis vært anvendt som den aktive komponenten under fremstillingen av syntetisk naturgass (SNG) fra syntesegass fremstilt ved primære forgasningsprosesser av den type som er beskrevet ovenfor.

Skjønt nikkel er en meget aktiv katalysator, så har den en rekke ulemper. Den blir bl.a. deaktivert irreversibelt ved et nærvær av meget små mengder av svovelforbindelser i utgangsgassen. Et annet problem ved anvendelse av nikkelmetaneringskatalysatorer er et tap av aktivitet på grunn av karbonavsetning. Karbondannelsen begunstiges ved høye metankonsentrasjoner av den type som er nødvendig for fremstilling av metan, noe som delvis skyldes følgende reaksjon:

$$CH_4 \rightleftharpoons 2H_2 + C \qquad (1)$$

Denne reaksjonen, hvis den opptrer, vil igjen irreversibelt forgifte nikkelkatalysatoren. Vanligvis er det nødvendig å anvende utgangsgass med høye forhold mellom H_2 og CO, noe som tilsvarer minst ca. 3 (på molarbasis eller volumbasis), for å unngå denne muligheten. Videre vil driftsbetingelsene innbefatte temperaturer under 400°C og trykk på opptil 70 kg/cm^2.

Under slike betingelser vil den dominerende reaksjonen for metandannelse over nikkelkatalysatoren være følgende:

$$3H_2 + CO \rightleftharpoons CH_4 + H_2O \qquad (2)$$

Hydrogenet for dette høye H_2/CO-forhold som er nødvendig for reaksjon (2), kan tilføres ved den såkalte omskift-reaksjonen:

$$H_2O + CO \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \qquad (3)$$

En vei for å unngå at man må anvende et separat vanngass-skiftreaksjonstrinn (reaksjon (3)), er å utføre metaneringen i et nærvær av stort overskudd av damp (Roberts, F.F.S., Hibden, D., Brooks, C.T., Sudburg, J.D., Paper IGU/Bz-79, 14de Verdensgasskonferanse, Toronto, International Gas Union, Paris 1979). Hvis man tilfører store overskudd av damp, er det mulig tilsynelatene å fremme direkte dannelse av metan (ved en kombinasjon av reaksjonene (2) og (3) som nevnt ovenfor), på følgende måte:

$$2CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4 + CO_2 \qquad (4)$$

Reaksjon (4) innbefatter ikke vann i det hele tatt. For å unngå vanndannelse med nikkelkatalysatorer, er det derfor nødvendig å opprettholde store dampkonsentrasjoner slik at det vann som dannes ved reaksjon (2) blir forbrukt ved reaksjon (3). Denne tilførsel av damp tjener også til å undertrykke karbondannelsen på nevnte katalysatorer.

Det er også vært gjort betydelige anstrengelser på å forsøke å redusere nikkelkatalysatorenes svovelfølsomhet og/eller bruke andre katalysatorer som ikke ville være så sterkt påvirket av svovel. Et forslag er beskrevet i US-patent 3.928.000 (Child, et al.). Denne fremgangsmåten innbefatter at man forgasser karbonholdig brennstoff med høyt svovelinnhold ved en delvis oksydasjon, hvorved man får fremstilt en gasstrøm som avkjøles, renses og underkastes en katalytisk metanering. Under metaneringstrinnet vil syntesegassene reageres uten en forutgående vanngasskiftreaksjon, skjønt vann anvendes under det primære delvise oksydasjons-

trinnet, noe som ville gi en viss økning i H_2/CO-forholdet. Metaneringskatalysatoren er en typisk Co/Mo/Al-hydroavsvovelningskatalysator som er kommersielt tilgjengelig. Tilførselen til metaneringsreaktoren (eksempel 1 i nevnte patent til Child et al.) er angitt å ha et H_2/CO-forhold som tilsvarer 1,76, noe som er vesentlig høyere enn det som ville tilsvare et H_2/CO-forhold på 1:1 for en direkte metaneringsreaksjon, se ligning (4). Et driftstrykk på 98 atm. er angitt å resultere i en produktstrøm som vaskes for å fjerne gassene CO_2, H_2S, COS og H_2O. Produktet er angitt å inneholde 3,8 volum-% CO. Produktet bearbeides så (eksempel 2 i nevnte Child-patent) ved at man tilsetter 11,4 volum-% damp og fører blandingen over et fast sjikt av en vanlig vanngassskiftkatalysator som er en blanding av kobber og sinkoksyder. Dette er angitt å redusere CO-innholdet til 1,88 volum-% med en samtidig fremstilling av hydrogen, slik at hydrogeninnholdet i utløpsgassen fra skiftomformeren er 5,63 volum-%, noe som tilsvarer et H_2/CO-forhold på 3:1. Etter fjerning av H_2O og CO_2 vil produktgassen føres inn i en vanlig adiabatisk katalytisk metaneringssone hvor man bruker en nikkelholdig katalysator. Det er angitt at CO_2 blir fjernet fra produktet ved denne metaneringsreaksjonen, slik at man får fremstilt en ferdig syntetisk naturgass.

Den prosessrekkefølge som er angitt av Child et al. bruker således tre trinn for å fjerne sure gasser. Fjerning av sure gasser er en meget kostbar prosess, og koster langt mer enn de katalytiske prosesstrinnene som sådann. Videre vil bruken av ytterligere en damp både under den opprinnelige forgasningen og den etterfølgende vanngassskiftreaksjonen føre til betydelige omkostningsøkninger.

Et annet forsøk på å fremstille gass av rørledningskvalitet økonomisk, er den såkalte skift- og metaneringsreaksjonen, som er bl.a. angitt i US-patent nr. 3.904.386 (Grabowski et al.). I dette tilfelle er syntesegassen fremstilt ved hjelp av kullforgasning. Den avkjølte syntesegassen føres inn i et kombinert skift og metaneringssystem hvor blandingen

kommer i kontakt med en katalysator ved en temperatur mellom 260 og 565°C og et trykk mellom 35,2 og 140,6 kg/cm^2. Den anvendte katalysator er basert på molybden og aluminiumoksyd, skjønt det er angitt at man kan tilsette kobolt og andre forbindelser, slik at den anvendte katalysator synes å være nokså lik den som er angitt i nevnte Child et al.-patent. Som i nevnte Child et al.-patent blir den svovelfrie gassen for fremstilling av en syntetisk naturgass av rørledningskvalitet, behandlet ved vanlig metanering i et fast sjikt ved hjelp av en nikkelkatalysator.

I nevnte patent til Grabowski et al. anvender man et langt lavere forhold mellom hydrogen og karbonmonoksyd i utgangsgassen for den kombinerte skift- og metaneringsreaksjon enn det som er angitt i nevnte Child et al.-patent, nemlig et forhold på 0,66 (fra tabell II i US-patent 3.904.386). Det er således ikke tilstrekkelig hydrogen tilstede i dette tilfelle for en direkte metanering, slik dette er angitt i reaksjon (4). For å tilføre tilstrekkelig hydrogen, må 0,5 volum-% damp tilføres til den kombinerte skift-metaneringsreaksjonen for hvert volum tørr syntesegass. For å unngå en deaktivering av katalysatoren på grunn av disse store damptilsetninger, er det nødvendig å resirkulere en del av den tørre produktgassen fra skift-metaneringsreaktoren tilbake til utgangsgassen. Dette trekket er angitt å være en vesentlig del av prosessen, men fører selvsagt til en vesentlig fordyring av samme.

Foreliggende oppfinnelse angår omdannelse av karbonholdige materialer eller produkter av slike til naturgasskomponenter, og fremgangsmåten kan brukes for fremstilling av en produktgass som er rik på metan og som har tilstrekkelig lavt innhold av karbonmonoksyd og hydrogensulfid til at den kan brukes som gass av rørledningskvalitet, enten direkte eller når den blandes med andre gasser.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det således tilveiebragt en fremgangsmåte for omdannelse av syntesegass til metanrik

produktgass av rørledningskvalitet, hvilken fremgangsmåte er av den type som fremgår fra innledningen til krav 1, og fremgangsmåten er kjennetegnet ved de trekk som fremgår fra karakteristikken i krav 1. Spesielle fordelaktige trekk fremgår fra krav 2-7.

Syntesegassen for den direkte metaneringen inneholder hydrogen og karbonmonoksyd i et forhold på 0,9-1,3, samt svovelholdig gass. Innholdet av karbondioksyd i syntesegassen kan være opptil 30 volum-% på vannfri basis, men fortrinnsvis inneholder syntesegassen ikke nødvendigvis noe metan. Hydrogen og karbonmonoksydet i syntesegassen reagerer i nærvær av en direkte metaneringskatalysator til metan og karbondioksyd, hvorved man omdanner syntesegassen til en metanrik mellomproduktgass som inneholder gjenværende mengder av hydrogen og karbonmonoksyd så vel som karbondioksyd og svovelholdig gass. Denne mellomproduktgassen blir vasket for å fjerne sure gasser, slik som karbondioksyd og hydrogensulfid, hvoretter den vaskede gassen metaneres over en nikkelkatalysator hvor den gjenværende mengde hydrogen og karbonmonoksyd reagerer for fremstilling av metan og vann, hvorved den vaskede gassen omdannes til en sluttproduktgass som er metanrik, dvs. som inneholder minst 75 volum-% metan, og som er egnet for direkte bruk i rørledninger eller som kan blandes med rørledningsgass fordi dens karbonmonoksydinnhold ikke er mer enn ca. 0,1% og svovelinnholdet er ikke mer enn ca. 5 ppm.

Hvis man ikke har tilgjengelig syntesegass med det ønskede H_2/CO-forhold (0,9-1,3), så kan den fremstilles ved at man forbehandler rågass fremstilt ved fremgangsmåten, f.eks. ved en kullforgasning. Hvis rågassen har et for høyt forhold mellom hydrogen og karbonmonoksyd, f.eks. et forhold som er større enn ca. 1,3, så kan den omdannes til syntesegass med det foretrukne forholdsområde fra 0,9-1,3 ved en revers vanngassskiftreaksjon i nærvær av en svovel-ufølsom katalysator, hvor hydrogenet og karbondioksydet i rågassen reagerer til karbonmonoksyd og vann inntil hydrogen til karbonmonoksydforholdet faller til det foretrukne området, fortrinnsvis til ca. 1. Hvis, på den annen side, hydrogen til karbonmonoksydet i rågassen er mindre enn det foretrukne området på 0,9-1,3, så kan den underkastes en vanngasskiftreaksjon over en svovelufølsom katalysator med tilsetning av damp, hvoretter karbonmonoksydet og vannet

reagerer til hydrogen og karbondioksyd, hvorved man hever H_2/CO-forholdet til det foretrukne område, fortrinnsvis ca. 1.

Hvis mellomproduktgassen fra direkte metaneringsreaksjonen har et gjenværende hydrogen til karbonmonoksydforhold på mindre enn ca. 3, dvs. det er utilstrekkelig hydrogen til at man får en effektiv metanering over en Ni-katalysator, så kan gassens forhold heves før vasketrinnet for fjerning av sure gasser, ved at gassen underkastes et etterbehandlingstrinn som innbefatter en vanngass-skiftreaksjon over en svoveluføls om katalysator, hvorved gjenværende karbonmonoksyd reagerer med damp for fremstilling av hydrogen og karbondioksyd inntil H_2/CO-forholdet er hevet til minst 3.

Den vaskede gassen blir så renset ved en endelig metaneringsreaksjon, f.eks. reaksjon (2) over en nikkelkatalysator, hvorved man får fremstilt en metanrik sluttproduktgass som kan brukes som rørledningsgass, enten direkte eller i en blanding.

I et alternativ kan de ovennevnte trinn som følger etter en direkte metanering erstattes med en såkalt kryogenisk separasjon, som innbefatter at man tilfører CO_2 og H_2 utskilt fra den nevnte mellomproduktgassen, tilbake til det direkte metaneringstrinnet og tilføre utskilt metan i form av f.eks. flytende, syntetisk naturgass.

Som et annet alternativ, så kan man tilføre en preliminær direkte metanering av rågassen, noe som gir en delvis metanering før en eventuelt forbehandling før den nevnte direkte metaneringen.

Foreliggende oppfinnelse er basert på den oppdagelse at oksysulfidkatalysatorer basert på overgangselementene W, Mo og V, har langt høyere aktivitet for den direkte metaneringsreaksjon (4) enn nikkelkatalysatorer, samtidig som de er

relativt mindre aktive for vanngasskiftreaksjonen. En direkte metanering er den dominerende reaksjonen over disse katalysatorer, endog i et nærvær av vesentlige konsentrasjoner av vann og karbondioksyd. En fremgangsmåte hvor man anvender denne reaksjonen, utnytter således fordelen ved nevnte oppdagelse.

Hvis en gass inneholder omtrent like store mengder av H_2 og CO, så vil den nevnte direkte metaneringsreaksjonen, dvs. ligning (4), være begunstiget. Et svakt overskudd av hydrogen er i virkelighetcn å foretrekke, fordi den reaksjon som er vist i ligning (2) også skjer til en viss grad. For gasser av den type som f.eks. fremstilles ved HYGAS-prosessen etter vanlig rensing, er det mulig og økonomisk, å føre rågassen inneholdende sure gasser som H_2S og CO_2 direkte gjennom et reaktorsystem inneholdende katalysatorer av den type som er beskrevet i US patenter 4.151.191 og 4.320.030. Ved den direkte metaneringsreaksjon omdannes opptil 95% av karbonmonoksydet til den tilførte gassen fra HYGAS-rensningen til metan. Det er da bare nødvendig å justere H_2/CO-forholdet i mellomproduktet slik at den endelige metaneringen kan utføres slik at man reduserer CO-innholdet til de strenge krav som stilles til rørgassen, dvs. mindre enn 0,1 volum-%. En hensiktsmessig måte å gjøre dette på er å avkjøle den utstrømmende gassen fra metaneringstrinnet og så føre den over en svovelufølsom vanngasskiftkatalysator. Flere slike katalysatorer er tilgjengelige, bl.a. den som er beskrevet i US patent 4.151.191. Ingen eller bare litt tilsetning av vann er nødvendig med aktive katalysatorer som kan bringe reaksjonen meget nær likevekt ved 300°C. Gassen bør da ha et H_2/CO-forhold som er større enn 3/1. Etter dette vil det karbondioksyd som er fremstilt både i siste trinn og den forutgående metaneringen bli fjernet og sammen med svovelholdige gasser ved vasking med et alkalisk oppløsningsmiddel. Den utstrømmende gassen vil så kunne metaneres ved en rensing hvor man bruker en vanlig nikkelkatalysator som gir en syntetisk naturgass med høy brennverdi. Denne gassen blir fremstilt ved at man bare til-

setter meget små mengder damp og innbefatter bare ett trinn for fjerning av sure gasser.

Hvis rågassen har et høyere forhold mellom hydrogen og karbonmonoksyd, f.eks. av den type som fremstilles ved en tørrbunns-Lurgi-forgasser, som har et H_2/CO-forhold som er lik ca. 2, så kan den forbehandles (før den direkte metaneringen) ved en CO_2-metanering. For denne forbehandlingen ble rågassen ført over en svovelufølsom vanngasskiftkatalysator ved ca. 315,6°C, hvor vanngasskiftlikevektskonstanten er liten. H_2/CO-forholdet blir således redusert til en lavere verdi, og man får fremstilt en syntesegass ($H_2/CO \approx 0,9-1,3$) som så kan bearbeides som beskrevet tidligere.

En alternativ vei er umiddelbart å bruke rågassen i den direkte metaneringen. Omdannelsen av CO er høy, men det blir også fremstilt et overskudd av hydrogen. I det etterfølgende trinn for fjerning av sure gasser, vil noe karbondioksyd bli igjen i produktgassene. Disse gassene kan så føres til et nikkelkatalysatortrinn, hvor ikke bare det utføres en CO-, men også en CO_2-metanering ($4H_2 + CO_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$), slik at man bruker opp overskuddet av hydrogen. I begge tilfeller er det bare nødvendig med ett trinn for fjerning av sure gasser.

Hvis H_2/CO-forholdet er lavt (f.eks. under ca. 0,9), noe som f.eks. er tilfelle i den rågass som fremstilles ved en slaggdannende Lurgi-forgasser, som har et H_2/CO-forhold som er omtrent lik 0,4, så vil gassen etter den vanlige bråkjølingen føres ved en relativt lav temperatur (ca. 300°C) over en vanngasskiftkatalysator, noe som vil heve hydrogen/karbonmonoksydforholdet. Gassen kan så bearbeides videre som beskrevet ovenfor.

Den medfølgende figur er et prosessdiagram for fremgangsmåter hvor man anvender foreliggende oppfinnelse.

Med begrepet "rågass" slik det brukes i foreliggende beskrivelse, refererer seg til en blanding som innbefatter karbonmonoksyd, hydrogen og fortrinnsvis noe metangass. Eksempler på rågasser er gassene fra primære forgasningstrinn i fremgangsmåter av den type som er nevnt ovenfor, f.eks. tørrbunns-Lurgi-prosessen, den slaggdannende Lurgi-prosessen, HYGAS-prosessen, eller tilsvarende prosesser. Rågassen kan inneholde fra 0,4 til 2,2 volumer hydrogen for hvert volum karbonmonoksyd, og opptil ca. 3 volum-% H_2S. Den kan også inneholde karbondioksyd og/eller vann, sammen med mindre mengder nitrogen, aromatiske hydrokarboner og fenoler som er avledet fra det karbonholdige utgangsmaterialet. Med begrepet "syntesegass" forstås her en rågass hvor H_2/CO-forholdet er eller er blitt justert til en verdi i området 0,9-1,3. Med begrepet "mellomproduktgass" forstås her produktet fra det direkte metaneringstrinnet.

Som vist på prosessdiagrammet, så kan en kilde 10 for rågass være en vanlig forgasningsprosess, slik som HYGAS, en slaggdannende Lurgi-prosess, eller tørrbunns-Lurgi-prosess, etc., som innbefatter et vanlig rensetrinn, som anvender en rensningstemperatur som er avhengig av den ønskede kvaliteten på rågassen og H_2- til CO-forholdet i gassen, og et vanlig vann- og oljevasketrinn for å fjerne tjære, olje, fenol, ammoniakk og andre kullbiprodukter.

Avhengig av H_2 til CO-forholdet i rågassen, kan et forbehandlingstrinn brukes for å justere dette forhold til en verdi på 0,9-1,3 for en mer effektiv anvendelse av en direkte metanering av CO og H_2 til CH_4 og CO_2 uten å anvende damp.

Hvis H_2- til CO-forholdet i rågassen fra trinn 10 er lavere enn 0,9, noe som er tilfelle med en slaggdannende Lurgi-forgasningsprosess, så kan vanngasskiftreaksjonen (3) brukes i trinn 12 for å bringe forholdet opp til en verdi mellom 0,9 og 1,3, fortrinnsvis omkring 1,0. Hvis H_2- til

CO-forholdet er større enn 1,3, noe som vil være tilfelle hvis man bruker en tørrbunns-Lurgi-kullforgasningsprosess, så vil karbondioksyd i trinn 14 bli omsatt med hydrogen for fremstilling av CO_2 og vann ved en reversering av vanngasskiftreaksjonen (3), hvorved forholdet bringes ned til en verdi mellom 0,9 og 1,3, fortrinnsvis ca. 1. Disse reaksjoner skjer lett over kommersielt tilgjengelige vanngasskiftkatalysatorer, som alle er ufølsomme for svovelforbindelser. En kommersielt tilgjengelig enhet for ett eller flere av disse forbehandlingstrinnene 12 og 14, kan anvende romhastigheter på fra 1000 til 15 000 V/V/time, og tilsvarende temperaturer og trykk på en kjent måte. Produktet fra forbehandlingstrinnet (12 eller 14) er "syntesegass" slik dette begrepet er definert her. Hvis rågassen har et H_2/CO-forhold i det angitte området for syntesegassen, så er det selvsagt ikke nødvendig med noen forbehandling, skjønt det kan være ønskelig i visse tilfeller å fjerne tjære, olje, ammoniakk og andre kullbiprodukter.

Syntesegassen føres i trinn 16 inn i et reaktorsystem som fremmer en direkte metaneringsreaksjon, og hvor størstedelen av metaneringen skjer. Et direkte metaneringsreaktorsystem kan ha forskjellige former. Man kan ha en serie reaktorer plassert og styrt slik at man får en effektiv varmefjerning, eller man kan bruke en kombinasjon av fluidiserte og faste sjiktreaktorer. Den direkte metaneringsprosessen kan utføres ved temperaturer fra 232 til 648°C og trykk fra 10,5 til 140,6 kg/cm^2 over romhastigheter i området fra 1000 til 25 000 V/V/time. Ettersom den endelige produktgassen typisk føres inn i rørledningssystemet ved et trykk på 70,3 kg/cm^2, så kan det være fordelaktig at den direkte metaneringsreaktoren i trinn 16 drives ved et relativt høyt trykk, slik at sluttproduktgassen kan føres inn rørledningssystemet uten ytterligere kompresjon. Den spesifikke drift av reaktoren er bl.a. avhengig av aktiviteten på de anvendte katalysatorer.

Syntesegassen som føres til det direkte metaneringssystemet i trinn 16, kan inneholde opptil 30 volum-% CO_2 på en vannfri basis, avhengig av den basiske forgasningsprosess som har vært anvendt. For omdannelse av syntesegassen til metan, så trenger den gass som føres inn i den direkte metaneringsreaktoren i trinn 16, ikke nødvendigvis å ha et H_2- til CO-forhold som er større enn 1, noe som er et krav for en direkte metanering. Høyere forhold H_2/CO i tilførselen til trinn 16 vil typisk resultere i en økning av H_2- til CO-forholdet i produktet fra dette trinn. Man har funnet det mulig i overensstemmelse med foreliggende oppfinnelse, å anvende H_2/CO-forhold under 1:1, dvs. ned til 0,8:1, og i visse tilfeller endog så lav som 0,3:1, uten karbondannelse. Man oppnår imidlertid de generelt beste resultater ved at den syntesegass som føres til trinn 16 har H_2/CO-forhold mellom 0,9 og 1,3, avhengig av katalysatoraktivitet, temperatur, driftstrykk og romhastighet.

Den katalysator som anvendes i det direkte metaneringssystemet i trinn 16 er fortrinnsvis en sulfidert katalysator basert på ett eller flere elementer fra gruppen bestående av wolfram, molybden og vanadium, og som bæres av og/eller fremmes av ett eller flere elementer valgt fra gruppen bestående av Al, Si, B, Ce, Ti eller Zr.

Mellomproduktgassen som forlater det direkte metaneringssystemet vil inneholde en mindre mengde H_2 og CO, og dette forhold vil være avhengig av forholdet mellom H_2 og CO i utgangsmaterialet som ble ført til trinn 16. En etterbehandlingsreaktor kan brukes hvis dette er nødvendig, for å justere H_2- til CO-forholdet til et nivå som er egnet for den rensende metaneringsreaksjonen i trinn 22. Reaksjonen i trinn 22 kan f.eks. utføres over en nikkelkatalysator som er mest effektiv ved forhold mellom H_2 og CO som

er noe over 3:1. Det spesifikke forholdet er avhengig av den ønskede forbrenningsverdi på produktgassen. Hvis man ønsker den høyeste forbrenningsverdi, så er det ønskelig med et forhold som er noe større enn 3.

Hvis en etterbehandling er nødvendig eller ønskelig for å bringe H_2/CO-forholdet opp til en ønsket verdi, så kan man bruke en etterbehandlingreaktor i trinn 14 hvor noe av karbonmonoksydet i mellomproduktgassen skiftes ved hjelp av en vanlig vanngasskiftreaksjon, fortrinnsvis over en svovelufølsom katalysator, hvorved man får fremstilt ytterligere hydrogen, fortrinnsvis ved lave temperaturer. Hvis det er ønskelig i denne reaksjonen, kan vann tilsettes på dette punkt. En slik vanntilsetning vil være en funksjon av omdannelsesgraden som er nødvendig og aktiviteten på den anvendte katalysatoren.

Enten en etterbehandlingsreaktor brukes eller ikke, så vil gassene deretter føres til et oppløsningsmiddelbehandlingssystem som brukes i trinn 20 for å fjerne sure gasser. Trinn 20 innbefatter at man bruker vanlig kjente fremgangsmåter for fjerning av svovelforbindelser slik som H_2S, foruten CO_2. Slike kjente fremgangsmåter kan innbefatte en avkjøling eller en fysisk eller kjemisk absorpsjon med oppløsningsmidler som metylalkohol, n-metylpyrrolidon, monoetanolamin, dietanolamin, trietanolamin eller varm kaliumkarbonat. Etter absorpsjon blir oppløsningsmidlet regenerert ved avdestillasjon av de sure gassene.

I tillegg til et selektivt oppløsningsmiddeltrinn for fjerning av svovelforbindelser slik som H_2S foruten CO_2, så kan det være fordelaktig å føre gassene gjennom sinkoksydbokser for endelig fjerning av H_2S ned til en verdi på ca. 0,2 ppm (deler pr. million pr. volum) idet man bruker kjente fremgangsmåter. Dette kan i virkeligheten være meget ønskelig for å unngå en katalysatorforgiftning skulle man siden bruke en nikkelkatalysator i det endelige rensetrinn 22.

Hvis imidlertid man bruk svoveltolerante katalysatorer i trinn 22, så er slike sinkbokser ikke nødvendig.

Etter en vanlig vasking for sure gasser i trinn 20, så vil den vaskede mellomproduktgassen som vil gå inn i det endelige rensetrinnet 22, vanligvis inneholde fra 75 volum-% metan til 96 volum-% metan. Den kan inneholde opptil ca. 5 volum-% CO og opptil 20 volum-% H_2. De spesifikke forhold og mengder vil være avhengig av H_2/CO-forholdet i rågassen og graden av en eventuelt for- og etterbehandling som måtte være nødvendig. Sammensetningen på den gass som føres inn i reaktoren i trinn 2 bør være slik at man sikrer en enkelt adiabatisk gjennomgang uten for sterk temperaturstigning. CO_2-innholdet vil normalt være mindre enn 1 volum-%.

Etter omformingen i trinn 22 (f.eks. ved hjelp av en kjent metaneringsreaksjon over en nikkelkatalysator), vil nå produktgassen være av rørledningskvalitet. Den vil typisk inneholde ca. 90 volum-% CH_4, mindre enn 10 volum-% H_2, mindre mengder av CO_2 og andre gasser som måtte være medført fra den opprinnelige rågassen eller syntesegassen (slik som N_2), samt mindre mengder av andre hydrokarboner som måtte være tilstede i syntesegassen eller som eventuelt ble fremstilt under metaneringen. Svovelinnholdet er typisk mindre enn ca. 0,1 ppm, og CO-innholdet er vanligvis mindre enn 0,1 volum-%.

Som et alternativ til trinnene 18, 20 og 22, kan mellomproduktgassen som fremstilles ved den direkte metaneringen i trinn 16, underkastes en kryogenisk metanseparasjon i trinn 24. De utskilte produkter fra denne separasjonen i trinn 24 er karbonmonoksyd og hydrogen (som kan resirkuleres tilbake til det direkte metaneringstrinnet 16), en produktgass av rørledningskvalitet i form av flytende syntetisk naturgass foruten sure gasser. Fordelene ved å bruke kryogenisk metanutskillelse i foreliggende fremgangsmåte innbefatter at man unngår å bruke ovennevnte sinkoksydbokser for fjerning av hydrogensulfid slik at innholdet av denne forbindelse

faller til under 1 ppm, noe som kan være nødvendig i forbindelse med nikkelmetanering slik dette er angitt i trinn 22, foruten at man eliminerer et behov for metanering i trinn 22, og det faktum av metan fra trinn 24 kan brukes direkte for LSNG, og det ville i alle tilfeller ikke være nødvendig at den igjen oppvarmes for en rensende metanering.

Som et annet alternativ kan man utføre en preliminær direkte metanering tilsvarende den som er beskrevet for trinn 16, som et trinn 26 før etterbehandlingstrinnet 14, hvorved man får en delvis metanering av rågassen fra en fremgangsmåte slik som tørrbunns-Lurgi-forgasningen.

De følgende eksempler er gitt for å gi en bedre forståelse av oppfinnelsen.

Eksempel 1

Dette eksempel viser anvendelsen av en direkte metanering for bearbeiding av en rågass fremstilt ved hjelp av en HYGAS-forgasser (se tabell 1).

En simulert HYGAS-rågass tilsvarende den som er angitt i Final Report of the Department of Energy FE-1772-11 fremstilt av Dravo Corp. for the Institute of Gas Technology ved å forgasse en bituminøs Pittsburgh nr. 8 kull, ble brukt i laboratoriet for å demonstrere produksjonen av en produktgass av rørledningskvalitet. Den bråkjølte rågassen (1) som er en syntesegass i dette eksempel, fordi dens H_2/CO-forhold ligger innenfor variasjonsområdet fra 0,9-1,3, føres inn i den direkte metaneringsprosessen i trinn 16, hvor det skjer en ca. 92%'s CO-omdannelse og 57,6% CO-selektivitet til CH_4. Gassen (2) fra trinn 16 føres til trinn 18 i en vanlig kjent etterbehandlingsskiftreaktor for gjennomføring av trinn 18, hvor ca. 43% av nevnte CO reageres med ytterligere vann for fremstilling av H_2. De sure gassene fra produktet (4) etter trinn 18 blir så fjernet

i trinn 20 i en vanlig vasker, hvorved man får et utgangsmateriale (5) av den ønskede sammensetning som så ytterligere kan metaneres i en vanlig reaksjon over en nikkelkatalysator i trinn 22. Etter tørking vil produktet fra trinn 22 være rik på CH_4, ha høy brennverdi og oppfylle de krav som stilles til syntetisk naturgass av rørledningskvalitet.

Tabell 1

Direkte metanering av en HYGAS-syntesegass

Strøm nr.	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Betegnelse	Bråkjølt	Direkte metanering	Tilførsel til	Produkt fra	Utgangsmateriale	Rørlednings-*
Komponent	Rågass til trinn 16	Produkt fra trinn 16	etterbehandling trinn 18	etterbehandling (føres til trinn 20)	for rensing trinn 22	gass (produkt fra trinn 22)
H_2 kg mol/time	12.616	1.434	1.434	1.725	1.725	614
CO	8.827	675	675	384	384	13
CO_2	9.950	13.504	13.504	13.795	138	138
CH_4	7.876	12.492	12.492	12.492	12.492	12.863
C_2H_6	276	276	276	276	276	276
H_2O	-	1.043	1.882	1.591	-	-
$COS + H_2S$	477	477	477	477	-	-

* Kaloriverdi, 2664 kcal/l (15,5°C, 1 atm. HHV)

Eksempel 2

Dette eksempel viser anvendelsen av en direkte metanering for bearbeiding av en rågass som er fremstilt fra en slaggdannende Lurgi-forgasser (se tabell 2).

En simulert slaggdannende Lurgi-rågass tilsvarende den som er angitt av CONOCO i deres rapport til Department of Energy, FE-2540-10 (vol. 1), ble brukt for å vise fremstillingen av rørledningsgass. Ettersom H_2- til CO-forholdet er lavt, ca. 0,4, så var det nødvendig å forbehandle denne gassen (som i trinn 12) for å bringe H_2- til CO-forholdet til ca. 1,0. Dette krever ca. 16 volum-% vann i gassen som føres inn i forbehandlingsreaktoren. Rågassen blir således bråkjølt til en temperatur til at den beholder tilstrekkelig vann til at man får den nødvendige omformingen av CO og derved få fremstilt H_2 i forbehandlingsreaktoren. Etter at man har oppnådd den ønskede sammensetning på den bråkjølt gassen (1), blir ca. 26% CO omdannet til H_2 ved en reaksjon med vann i forbehandlingsreaktoren i trinn 12. Den resulterende syntesegassen (2) føres til den direkte metaneringen i trinn 16, hvor man oppnår en ca. 90%'s CO-omdannelse og en 50%'s CO-selektivitet til CH_4. Gassen (4) fra den direkte metaneringen føres til en etterbehandlingsskiftreaktor i trinn 18, hvor ca. 63% av nevnte CO reageres med ytterligere vann for fremstilling av H_2. De sure gassene ble så fjernet i trinn 20 fra produktet 6 fra trinn 18, hvorved man får den ønskede sammensetning slik at gassen 7 ytterligere kan bearbeides i trinn 22 i en vanlig metaneringsreaktor over en nikkelkatalysator. Sluttproduktgassen fra trinn 22 vil etter tørking være rik på CH_4, ha høy kaloriverdi og vil være rørledningskvalitet.

Tabell 2

Direkte metanering av en slaggdannende Lurgi-syntesegass

Strøm nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Betegnelse	Tilførsel til	Produkt fra	Tilførsel til	Produkt fra	Tilførsel til	Produkt fra	Tilførsel til	Rørlednings-*
Komponent	Forbehand-lings-reaktor	Forbehand-lings-reakator	Direkte metanering	Direkte metanering	Etterbe-handlings-reaktor	Etterbe-handlings-reaktor	Rensende reaktor	Gass
CO kg mol/time	56411,7	41556,9	41556,9	4159,1	4159,1	1289,3	1289,3	25,8
CO_2	6208,0	21062,7	21062,7	39761,5	39761,5	42631,3	213,2	213,2
H_2	29764,5	39619,3	39619,3	2221,4	2221,4	5091,2	5091,2	1300,7
CH_4	5870,6	5870,6	5870,6	24569,4	24569,4	24569,4	24569,4	25832,8
C_2^+	482,0	482,0	482,0	482,0	482,0	482,0	482,0	482,0
H_2S+COS	1976,1	1976,1	1976,1	1976,1	1976,1	1976,1	684,4	684,4
N_2	684,4	684,4	684,4	684,4	684,4	684,4		
H_2O	15406,5	552,0	552,0	552,0	7494,6	4624,9		

*Kaloriverdi ca. 2597 kcal/l (HHV, 15,5°C, 1 atm.)

Eksempel 3

Dette eksempel viser en anvendelse av en direkte metanering for bearbeidelse av en rågass som fremstilles fra en tørrbunn-Lurgi-forgasser nr. 1 (CO_2-metanering). Se tabell 3.

En simulert tørrbunns-Lurgi-rågass ble brukt for å vise fremstillingen av rørledningsgass. Rågassens sammensetning ble tatt ut fra en El Paso-undersøkelse som var utført av Stearns-Roger Co. hvor en New Mexico delvis bituminøs kull ble forgasset i en tørrbunns-Lurgi-forgasser. Den rå syntesegassen ble først bråkjølt for å fjerne oljer, tjærer og mesteparten av vannet, hvorved man fikk fremstilt en bråkjølt rågass 1. Denne gassen ble som tilførsel 2 ført inn i en metaneringsenhet i trinn 16, hvor man fikk en 87%'s CO-omdannelse og ca. 50% CO-selektivitet til CH_4, og man fikk fremstilt en gass 3. En fjerning av sure gasser i trinn 20 fra gassen 3 fjernet i alt vesentlig alle svovelholdige forbindelser, men bare ca. 90% av den tilstedeværende karbondioksyd, hvorved man fikk fremstilt en gass 4 som ble ført til trinn 22. Gassen 4 ble ført inn i en metaneringsreaktor med en vanlig kjent nikkelkatalysator i trinn 22, hvor i alt vesentlig alt CO og CO_2 ble metanert, og hvor man fikk brukt overskuddet av H_2. Den endelige produktgassen fra trinn 22 var etter tørking rik på metan og hadde høy kaloriverdi.

Tabell 3

Direkte metanering av en tørrbunns-Lurgi-syntesegass

Alternativ 1 (CO_2-metanering)

Strøm nr.	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Betegnelse	Bråkjølt	Tilførsel til	Produkt fra	Tilførsel til annen	Rørlednings-*
Komponent	Rågass	Direkte metanering	Direkte metanering	Metanering	Gass
H_2 kg mol/ time	38860	38860	22523	22523	1972
CO	18675	18675	2338	2338	29
CH_4	10814	10814	18983	18983	24698
CO_2	25939	25939	34107	3416	34
C_2^+	943	943	943	943	943
H_2S+COS	375	375	375		
H_2O	568	568	568		

*Kaloriverdi, 2672,2 kcal/l (15,5°C. 1 atm., HHV)

Eksempel 4

Dette eksempel viser anvendelsen av en direkte metanering for bearbeiding av en rågass som var fremstilt fra en tørrbunns-Lurgi-forgasser nr. 2 (forbehandling av tilførselen). Se tabell 4.

Man brukte en simulert tørrbunns-Lurgi-rågass. Rågassens sammensetning ble tatt ut fra en El Paso-undersøkelse utført av Stearns-Roger Co. hvor en New Mexico delvis bituminøs kull ble forgasset i en tørrbunns-Lurgi-forgasser. Rågassen ble først bråkjølt for å fjerne olje og tjære, samt mesteparten av vannet, hvorved man fikk en bråkjølt rågass 1 som var tilførsel 2 til en direkte metanering i trinn 24 som drives på samme måte som trinn 16 for å få en delvis metanering av rågassen. Produktet 3 fra trinn 24 er tilførsel 4 til forbehandlingstrinnet 14 hvis produkt 5 er tilførsel 6 til direkte metaneringstrinnet 16 hvor man får en høy grad av omdannelse. Produktet 7 fra trinn 16 har allerede et høyt H_2/CO-forhold, så det er intet behov for et etterbehandlingstrinn 18. Isteden for kan produktet 7 fra den direkte metaneringen i trinn 16 føres til vasketrinnet 20 for fjerning av sure gasser, slik at man deretter kan utføre en vanlig metanering ved hjelp av en nikkelkatalysator, og produktet fra trinn 20 vil således være tilførsel 8 til metaneringstrinnet 22, og produktet 9 er en metanrik gass av rørledningskvalitet med høy kaloriverdi.

Tabell 4

Direkte metanering av en tørrbunns-Lurgi-syntesegass

Alternativ 2 (forbehandling av tilførsel)

Strøm nr.	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
Betegnelse / Komponent	Bråkjølt Rågass	Tilførsel til første Dir. metaneringsenhet	Produkt fra første Dir. metaneringsenhet	Tilførsel til Forbehandlingsreaktor	Produkt fra Forbehandlingsreaktor	Tilførsel til annen Dir. metaneringsenhet	Produkt fra annen Dir. metaneringsenhet	Tilførsel til Rensende reaktor	Rørledningss-* Gass
H_2 kg mol/time	39047	39047	29872	29872	21005	26005	6235	6235	551
CO	18764	18764	12200	12200	16067	16067	1924	1924	29
CH_4	10895	10895	14830	14830	14830	14830	23308	23308	25203
CO_2	26063	26063	28693	28693	24826	24826	30491	309	309
C_2+	947	947	947	947	947	947	947	947	947
H_2O	570	570	1875	1875	5742	5742	8556		
H_2S+COS	377	377	377	377	377	377	377		

Kaloriverdi 2736,72 kcal/l (HHV, 15,5°C, 1 atm.)

P a t e n t k r a v

1.

Fremgangsmåte for omdannelse av syntesegass inneholdende (i) hydrogen og karbonmonoksyd i forholdet 0,9-1,3 og (ii) svovelholdig gass, til metanrik produktgass av rørledningskvalitet, omfattende forgassing av råmateriale til dannelse av syntesegass inneholdende hydrogen og karbonmonoksyd i et forhold utenfor området 0,9-1,3, en forbehandling av rågassen ved justering av forholdet for hydrogen til karbonmonoksyd deri, for dannelse av nevnte syntesegass, omsetning av syntesegasshydrogen og -karbonmonoksyd i nærvær av en katalysator og i nærvær av nevnte svovelholdige gass i en direkte metaneringsreaksjon uten vesentlig tilsetning av damp for oppnåelse av mellomproduktgass som er rik på metan og inneholdende resterende hydrogen og karbonmonoksyd samt sure gasser, k a r a k t e r i s e r t v e d at man vasker de sure gassene fra mellomproduktgassen, og omsetter resterende hydrogen og karbonmonoksyd i den vaskede gassen i nærvær av en nikkelkatalysator for å øke metaninnholdet i den vaskede gassen og redusere dens karbonmonoksydinnhold til ikke mer enn 0,1 vol-% og derved omdanne den til metanrik produktgass av rørledningskvalitet.

2.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at rågassen inneholder hydrogen og karbonmonoksyd i et forhold som er større enn 1,3 samt karbondioksyd, og at forbehandlingstrinnet innbefatter omsetning av rågasshydrogenet og -karbondioksydet i nærvær av svovelufølsom katalysator, i en reversert vanngass-skiftreaksjon for å redusere hydrogeninnholdet og øke karbondioksydinnholdet i tilstrekkelig grad til å omdanne rågassen til nevnte syntesegass.

3.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at rågassen inneholder hydrogen og karbonmonoksyd i et forhold som er mindre enn 0,9, samt vann, og at forbehandlingstrinnet omfatter omsetning av rågasskarbonmonoksydet

og vann i nærvær av en svovelufølsom katalysator i en vanngass-skiftreaksjon for å redusere karbonmonoksyd-innholdet og øke hydrogeninnholdet i tilstrekkelig grad til å omdanne rågassen til nevnte syntesegass.

4.

Fremgangsmåte ifølge krav 1-3, k a r a k t e r i s e r t v e d at rågasshydrogen og -karbonmonoksyd omsettes i nærvær av en svovelufølsom katalysator i en preliminær direkte metaneringsreaksjon uten vesentlig tilsetning av vann for å bevirke delvis metanering av rågassen og føring av den resulterende gass til nevnte forbehandlings-trinn.

5.

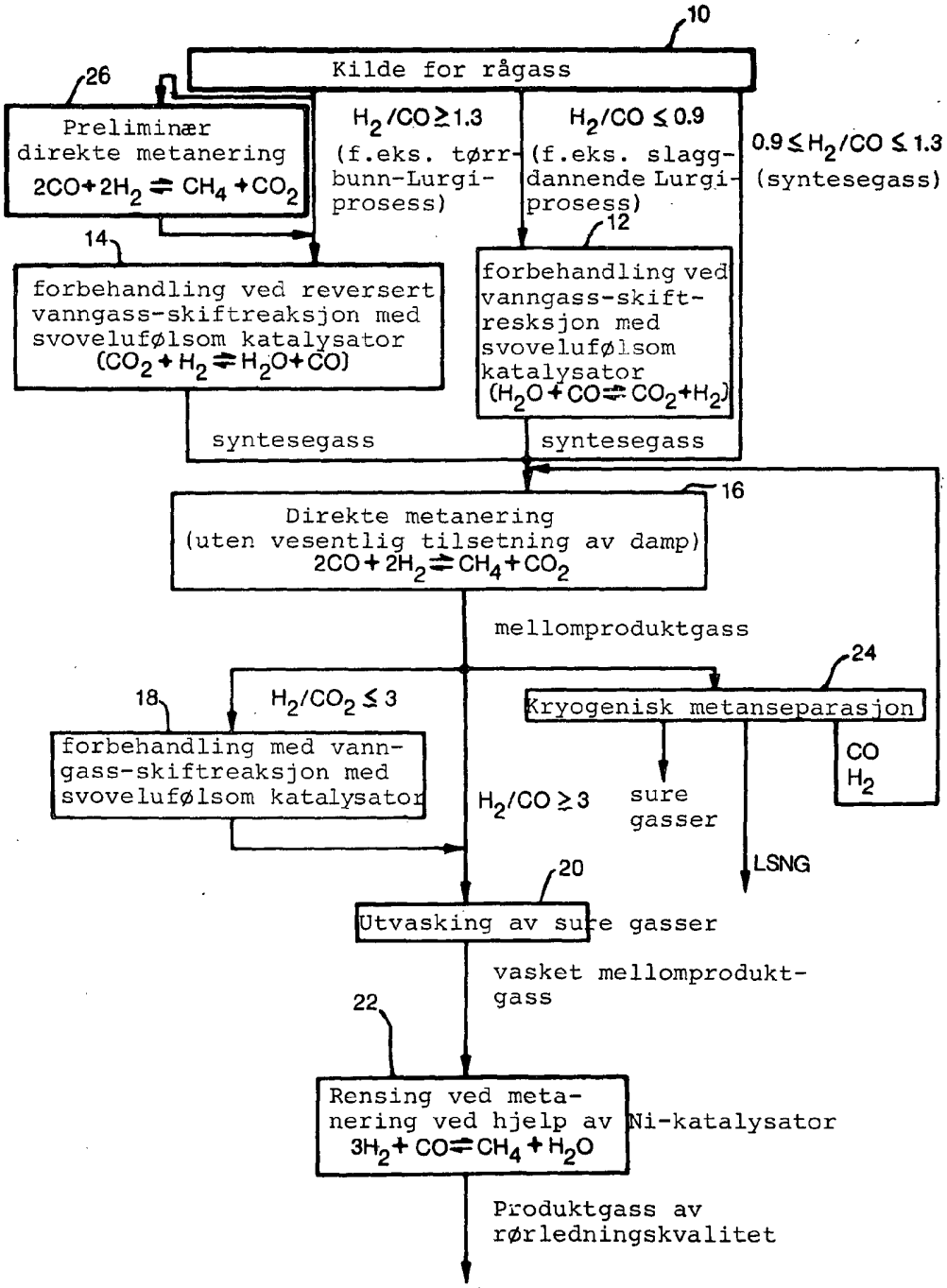
Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at mellomproduktgassen inneholder resterende hydrogen og karbonmonoksyd i et forhold som er mindre enn ca. 3, samt vann, og at forbehandlingen omfatter omsetning av produktgassvannet og -karbonmonoksydet i nærvær av en svovelufølsom katalysator i en vanngass-skiftreaksjon for å heve forholdet for hydrogen til karbonmonoksyd deri til minst 3 før føring av produktgassen til trinnet med vasking av den sure gassen.

6.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at mellomproduktgassen underkastes kryogen metan-separering for dannelse av separert karbonmonoksyd og hydrogen som føres tilbake til det direkte metaneringstrinnet, separerte sure gasser og separert, metanrik produktgass av rørlednings-kvalitet.

7.

Fremgangsmåte ifølge krav 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at den separerte sluttproduktgassen i alt vesentlig flytendegjøres.


10
Kilde for rågass
26
Preliminær direkte metanering
$2CO+2H_2 \rightleftharpoons CH_4+CO_2$
$H_2/CO \geq 1.3$
(f.eks. tørr-bunn-Lurgi-prosess)
$H_2/CO \leq 0.9$
(f.eks. slagg-dannende Lurgi-prosess)
$0.9 \leq H_2/CO \leq 1.3$
(syntesegass)
14
forbehandling ved reversert vanngass-skiftreaksjon med svovelufølsom katalysator
$(CO_2+H_2 \rightleftharpoons H_2O+CO)$
12
forbehandling ved vanngass-skift-resksjon med svovelufølsom katalysator
$(H_2O+CO \rightleftharpoons CO_2+H_2)$
syntesegass
syntesegass
16
Direkte metanering (uten vesentlig tilsetning av damp)
$2CO+2H_2 \rightleftharpoons CH_4+CO_2$
mellomproduktgass
24
Kryogenisk metanseparasjon
CO
H_2
18
$H_2/CO_2 \leq 3$
forbehandling med vann-gass-skiftreaksjon med svovelufølsom katalysator
$H_2/CO \geq 3$
sure gasser
LSNG
20
Utvasking av sure gasser
vasket mellomprodukt-gass
22
Rensing ved meta-nering ved hjelp av Ni-katalysator
$3H_2+CO \rightleftharpoons CH_4+H_2O$
Produktgass av rørledningskvalitet