



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) Nr. 165260

(51) Int. Cl.⁸ F 02 C 3/30, 6/18

(83)

(21) Patentsøknad nr.	862209	(86) Internasjonal søknad nr.	-
(22) Inngivelsesdag	03.06.86	(86) Internasjonal inngivelsesdag	-
(24) Løpedag	03.06.86	(85) Videreføringsdag	-
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.		(41) Alment tilgjengelig fra	05.12.86
		(44) Utlegningsdag	08.10.90
(71)(73) Søker/Patenthaver	IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC, Imperial Chemical House, Millbank, London SW1P 3JF, England, GB.	(72) Oppfinner	ALWYN PINTO, Middlesbrough, Cleveland, England, GB.

(74) Fullmektig Siv.ing. Dag Dawes,
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

(30) Prioritet begjært 04.06.85 GB, nr. 8513997,
18.06.85 GB, nr. 8515392.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **ENERGIUTVINNING.**

(57) Sammendrag Energi utvinnes fra gass med lav kaloriverdi ved hjelp av en gassturbin. Varmer utvinnes fra turbinutløpet ved indirekte varmeveksel med vann. Det resulterende varmtvann brukes til å mette brenselet og, eventuelt, også forbrenningsluften, og/eller til å hjelpe regenerering av en absorbent som brukes i en våtprosess for å fjerne karbondioksyd fra gassen før forbrenning. Fortrinnsvis er gass med lav kaloriverdi avløpsgass fra en prosess som brukes til å fjerne forurensninger ved fremstilling av en hydrogenholdig gasstrøm fra en rågass fremstilt ved primær/sekundær dampreforming av et hydrogenkarbontilførselsmateriale med over atmosfærisk trykk, og turbinen driver den sekundære reformerluftkompressor.

(56) Anførte publikasjoner Europeisk (EP) patentsøknad, publ.nr. 086504,
BRD (DE) off.skrift nr. 2005656.

Denne oppfinnelse vedrører energiutvinning og spesielt utvinningen av energi fra brenselsgasstrømmer inneholdende karbondioksyd og med lave kaloriverdier. I noen prosesser fremstilles slike gasstrømmer som biprodukter eller som avfallsprodukter, men, for en energieffektiv totalprosess, er utvinningen av brennstoffverdien fra gasstrømmen med lav kaloriverdi ønskelig. I slike prosesser kan brenselverdien av slike gasstrømmer med lav kaloriverdi utvinnes ved å bruke lavkalorigassen som en del eller hele brenselet som kreves for å fyre en ovn som brukes i prosessen. I andre prosesser brukes imidlertid ikke en slik fyrt ovn, og således foreligger denne muligheten ikke.

I foreliggende oppfinnelse forbrennes lavkalorigassen, fortrinnsvis katalytisk, og forbrenningsproduktene brukes til å drive en turbin som produserer akselenergi. I fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen utvinnes også varme fra utløpsgassen fra turbinen.

Ved drift av en gassturbin er det nødvendig å komprimere store luftvolumer som ballastgass for å gi en tilstrekkelig massestrøm gjennom turbinen og unngå for høye temperaturer, hvilket ville føre til uoppnåelige spesifikasjoner for konstruksjonsmaterialer og for fremstillingen av eksosgasser med nitrogenoksydkonsentrasjoner over tillatelige grenser. Følgelig brukes en betydelig fraksjon av energien turbinen danner til kompresjonen av denne luft og er ikke tilgjengelig for brukere utenfor. Et andre problem er at turbinutløpsgassen fortsatt er varm, og følgelig er det vanlig å kjøle den i en avfallsvarmekoker, men hvis damp ved et høyt nok trykk til å drive en dampsturbin skal fremstilles, er utløpsgassen som forlater avfallsvarmekokeren fortsatt bare nok til å rettferdiggjøre videre varmegjenvinning hvis dette kunne gjøres økonomisk.

DE-A-2005656 beskriver en fremgangsmåte hvor i det minste en del av luftoverskuddet som normalt brukes med damp oppnådd på en termisk effektiv måte.

I fremgangsmåten i motholdet gjennomgår brenselgassen før forbrenning et våtrensningsstrinn, nemlig vasking, og mettes med vann, og luften mettes med vann, idet begge metninger utføres i direkte kontakt med vannstrømmer som er oppvarmet ved indirekte

165260

2

varmeveksel med turbinutløpsgassen under tilstrekkelig trykk til å forhindre koking. EP-A-0086504 beskriver også en fremgangsmåte hvori en brenselsgass før forbrenning mettes med vann ved kontakt med en vannstrøm oppvarmet ved indirekte varmeveksel med turbinutløpsgass.

Ifølge foreliggende oppfinnelse anvendes en våtrensnings-trinn før forbrenningen for å fjerne karbondioksyd fra brenselsgassen, og derved økes dens brenselverdi og utføring av karbondioksyd muliggjøres. Regenerering av absorbenten som er brukt i den våte karbondioksydfjerningsprosessen innbefatter oppvarming med varme gjenvunnet fra turbinutløpsgassen. Den våte karbondioksydfjerningsprosess tjener til å bevirke metning av, og følgelig innføre damp i, gassen som føres til forbrenning.

Ifølge foreliggende oppfinnelse tilveiebringes en fremgangsmåte for energiutvinning ved fremstilling av akselenergi fra en forbrenningsgass inneholdende minst én forbrennbar gass og karbondioksyd omfattende:

- a) gassen underkastes et vått rensetrinn og samtidig mettes gassen ved å kontakte den med et oppvarmet vandig medium;
- b) luften komprimeres i en kompressor, og den komprimerte luft mettes ved kontakt med et oppvarmet, vandig medium;
- c) den mettede gass forbrennes med den mettede, komprimerte luft i en forbrenningssone;
- d) de resulterende forbrenningsprodukter ekspanderes i en turbin som driver kompressoren og produserer akselenergi; og
- e) varmen fra turbinutløpsgassen utvinnes ved indirekte varmeveksel og ved å bruke den utvunnede varme til å oppvarme de vandige medier som anvendes for metning, karakterisert ved at
 - i) det våte rensetrinn omfatter et karbondioksydfjernings-trinn hvor brenselsgassen kontaktes med en vandig løsning av en absorbent fra karbondioksyd, hvorved karbondioksyd absorberes fra brenselsgassen samtidig som sistnevnte mettes,
 - ii) den mettede karbondioksydforarmede gass skilles fra absorbentløsningen som regenereres ved oppvarming før gjenbruk for kontakt med brenselsgassen, og

iii) den utvunnede varme fra turbinløpet brukes til å oppvarme absorbenten ved regenereringen av denne.

Som ovenfor nevnt, tjener den våte karbondioksydfjerningsprosess til å bevirke metning av, og følgelig innføre damp i, gassen som føres til forbrenning. Imidlertid utelukkes ikke anvendelse av et ytterligere metningstrinn hvor den karbondioksydforarmede brenselsgass kontaktes med varmere vann før den føres til forbrenningssonen. Før føring av den karbondioksydfattige absorbent tilbake til karbondioksydabsorpsjonstrinnet, blir den karbondioksydfattige absorbent generelt avkjølt, f.eks. ved indirekte varmeveksel med vann. Det resulterende varmtvann kan brukes til å mette den karbondioksydforarmede brenselsgass som forlater karbondioksydabsorpsjonstrinnet.

I fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen inneholder brenselsgassen før karbondioksydfjerning fortrinnsvis minst 20 volum% karbondioksyd: hvis den ble tilbake i forbrenningsgassen ville kaloriverdien av brenselsgassen være for lav for økonomisk bruk i fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen.

Om nødvendig kan akselenergien også komprimere brenselsgassen til det nødvendige forbrenningssoneinnløpstrykk, men i mange tilfeller vil brenselsgassen allerede ha tilstrekkelig trykk.

Den karbondioksydholdige brenselsgassen kan være metanholdig naturgass, eller en gass som inneholder høyere hydrokarboner blandet med ikke-brennbare gasser såsom nitrogen i tillegg til karbondioksyd. Oppfinnelsen er spesielt anvendelig ved bruken av brenslar med lav kaloriverdi såsom gassblandinger som inneholder hydrogen og/eller karbonmonoksyd i tillegg til karbondioksyd som produksjonsgass, blest ovngass, luft/hydrokarbon partiell oksydasjonsgass, katalysator-regenereringsavgass, trykksvingadsorpsjon (PSA) avløpsgass, og rik-blandingsforbrenningsgass. Fortrinnsvis er kaloriverdien for brenselsgassen etter at karbondioksyd-fjerningstrinnet i området 0,9 til 19 MJ.m⁻³, og spesielt under 11 MJ.m⁻³. Oppfinnelsen er spesielt anvendelig som beskrevet nedenunder når brenselsgassen er en hydrogenholdig gass, f.eks. en avløpsgass fra produksjonen av hydrogen eller ammoniakk (avløpsgasser produsert i slike

165260

4

prosesser under fjerningen av forurensninger inneholder ofte en andel hydrogen). Bruken av en hydrogenholdig gass som brensel er ofte fordelaktig, spesielt når forbrenningen utføres katalytisk.

Det trykk hvormed den karbondioksydforarmede brenselsgassen bringes til forbrenningssonen er gjerne i området 4 til 10 absolutte bar. Om nødvendig kan en del av akselenergien som er produsert brukes til kompresjonen av brenselsgassen til det ønskede forbrenningssoneinnløpstrykk.

Forbrenningsluften kan om ønsket inneholde ytterligere oksygen eller mindre oksygen enn i omgivelsesluften, men man får ikke særlig fordelaktige resultater ved å bruke luft som inneholder mer enn 40 volum% oksygen (da for lite damp kan innføres ved kontakt med vann) eller fra bruk av luft som inneholder mindre enn ca. 15 volum% oksygen (da mer energi da forbrukes til å komprimere gassen til forbrenningstrykket). Hvor, som beskrevet nedenunder, luft, oksygenanriket eller oksygenforarmet, luft brukes ellers i totalprosessen, har forbrenningsluften gjerne den samme sammensetning.

I fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen behøver oksygenoverskuddet i forhold til brenselen være mindre enn i normalgass-turbinpraksis da dampen som inngår i forbrenningsluften og brenselsgassen under karbondioksydfjerningsprosessen gir ballastgass. Det trykk hvorved forbrenningsluften leveres er normalt av samme orden som for forbrenningsgassen, men man kan sørge for å blande brenselsgassen og forbrenningsluftstrømmene ved injeksjon, og strømmenes trykk kan da være betydelig forskjellig.

På grunn av dampinnholdet til den mettede brenselsgass og forbrenningsluftstrømmer, kan disse strømmer blandes trygt oppstrøms for forbrenningssonen, forutsatt at temperaturen ikke er for høy og at det ikke er noen tilfeldig forbrenningskatalyse av metallet som anlegget er konstruert av.

Den mettede brenselsgass og/eller forbrenningsluft bør være oppvarmet til en slik temperatur at forbrenningen finner sted i forbrenningssonen. Hvis forbrenningen er katalysert eller katalytisk igangsatt, behøver denne temperatur ikke å være meget høy, og kan f.eks. være så lav som 200°C beregnet for blandingen

før forbrenning, spesielt når brenselgassen inneholder hydrogen. Denne oppvarming kan f.eks. være ved indirekte varmeveksel med turbinutløpsgassen, fortrinnsvis før den indirekte varmeveksel som produserer varmtvannet. For å lette forbrenning inneholder brenselgassen fortrinnsvis 4 til 20 volum% hydrogen beregnet på tørrbasis, i det minste ved oppstartingen av prosessen.

Når forbrenningen utføres katalytisk, omfatter katalysatoren gjerne platina båret på et kjeramisk oksyd såsom aluminiumoksyd. For å unngå forstyrrelse av gasstrømmen, foreligger bæreren fortrinnsvis i form av en bikake med i det minste 15 gjennomgående passasjer pr. cm^2 . Normalt har slike katalysatorer en primær bærer laget av kjeramisk eller ildfast legering med en sekundær bærer påført som et vaskebelegg til primærbæreren. Den aktive forbrenningsmetallkatalysator sitter på den sekundære bærer.

Når forbrenningen er katalytisk, er utløpstemperaturen fra forbrenningssonen gjerne i området 650 til 800°C, og utløpsgassen vil da i det vesentlige ikke inneholde noen nitrogenoksyder, da dens temperatur under forbrenningen ikke er meget høyere enn dette.

I turbinen finner ekspansjonen sted fra innløpstrykket, gjerne i området 3 til 10 absolutte bar, til et utløpstrykk, gjerne opp til 2 cm Hg søyle avhengig av det lokale omgivelsesstrykknivå og om vanddampen kan kondenseres ut av forbrenningsgassen før den tømmes i atmosfæren.

Turbinutløpsgassen kan om ønsket være delvis avkjølt ved varmeveksel med brenselgass eller forbrenningsluft eller begge. I alle tilfeller varmeveksles den med både vann og med den vandige absorbentløsning under for høyt trykk til å tillate koking og gir varmtvannsstrømmer til å bevirke metning av luften og gi oppvarming av absorbenten ved regenereringen derav. Da eksosgastemperaturen etter en slik varmeveksel med vann og absorbentløsningen gjerne er under 100°C, kan ikke meget varme utvinnes fra den ved direkte varmeveksel med vann, men dette er ikke utelukket og det resulterende varme kondensat kan hensiktsmessig resirkuleres inn i vannsystemet som brukes til å bevirke metning. Som nedenunder beskrevet brukes i noen tilfeller

165260

varmen som utvinnes fra turbinutløpsgassen i totalprosessen for å oppvarme et vandig medium og derved utøve en annen funksjon.

Prosessens fordelaktige energiøkonomi stammer fra de følgende faktorer

(a) damp som ballastgass frembringes ved å pumpe varmt vann som bruker mindre energi enn det som ville trengs for å gi et tilsvarende overskudd av komprimert luft;

(b) ballastdampen ligger ved temperaturer som tilsvarer partialtrykk for damp i det mettede brensel, og i forbrenningsluften; disse temperaturer er betydelig lavere enn det som ville kreves for å produsere damp ved turbininnløpstrykket, og varme kan følgelig utvinnes fra turbinutløpsgassen ned til en lavere temperatur;

(c) da varme utvinnes som varmt vann, er det en enkel sak å utvinne anvendelig energi fra andre kilder hvorfra varme kan utvinnes som varmt vann, og varmtvannet som produseres fra slike andre kilder kan settes til det varme vann som oppås ved varmeutvinning fra turbinutløpsgassen. Da brenneren og turbinen også er konstruert for å ta dampholdig gass, kan damp tilsettes som sådan hvis den er tilgjengelig og overføres til anvendelig energi.

Da varmevekslingen med vann og absorbentløsning under trykk ikke gir damp ved faseseparasjon, er risikoen for korrosjon meget mindre enn i en koker, og således behøver vannet ikke renses til kokertilførselsstandarder. Vannet kan i seg selv være en avløpsstrøm, f.eks. fra destillasjon av en vandig løsning såsom rå alkohol, forutsatt at den ikke inneholder forurensninger som ville danne kjelesten eller harpikser under prosessbetingelsene. Hvis vannet inneholder brennbare forurensninger som kan forflyktiges, vil disse forbrennes. Således kan brennbare vannholdige avfallstrømmer såsom fuselolje fjernes ved å bruke dem for metning.

Som ovenfor nevnt er oppfinnelsen spesielt anvendelig når brenselsgassen er et avfallsprodukt fra prosesser som produserer hydrogenholdige produktgasser, såsom ammoniakksyntesegass, eller hydrogen for bruk i hydrogenering eller reduksjonsprosesser, f.eks. "teknisk" hydrogen. I slike prosesser gir fremgangsmåten som anvendes for fjerning av forurensninger fra rågassen for å

gi produktet ofte en avløpsgasstrøm som inneholder forbrennbare bestanddeler innbefattet denne i det minste hydrogen, karbonmonoksyd og metan, i blanding med karbondioksyd og generelt nitrogen, og/eller argon. Prosessen for å fjerne forurensning kan være kryogen eller PSA.

I en form av oppfinnelsen oppnås rågassen ved å omsette et karbonholdig tilførselsmateriale med en oksygenholdig gass, f.eks. oksygen, luft, oksygenanriket eller oksygenforarmet luft, og i mange tilfeller også med damp ved høyere enn atmosfærisk trykk for å danne en rågasstrøm inneholdende hydrogen, karbonoksyder, små mengder metan og ofte damp og nitrogen og argon.

Det foretrekkes at turbinen anvendes til å drive kompressoren som kreves for å komprimere den oksygenholdige gass som brukes i reaksjonen med det karbonholdige tilførselsmaterialet. Når forbrenningsluften, som foretrukket, er av den samme kjemiske sammensetning som denne oksygenholdige gass, kan den samme kompressor brukes for begge kompresjoner. Imidlertid ønsker man ofte å komprimere den oksygenholdige gass som brukes for reaksjonen med det karbonholdige tilførselsmaterialet til en høyere grad enn forbrenningsluften. Dette kan oppnås hensiktsmessig ved bruk av en to- eller flertrinnskompressor og ta forbrenningsluften fra et punkt mellom trinnene.

Ofte underkastes rågassen som stammer fra den ovenfor nevnte reaksjon av et karbonholdig tilførselsmateriale med en oksygenholdig gass og eventuelt damp den katalytiske forskyvningsreaksjon med damp for å overføre karbonmonoksyd til karbondioksyd med samtidig produksjon av mer hydrogen for å fremstille rågassen.

Mens karbondioksydet ofte fjernes fra rågassen før separasjonen av andre forurensninger, f.eks. ved en "våt" prosess, kan karbondioksyd samt andre forurensninger også fjernes ved PSA og gi brenselgass. Som f.eks. beskrevet i EP-A-157480, fjernes et overskudd av damp også før karbondioksydet fjernes, ammoniakksyntesegass kan lages fra en rågass som inneholder et overskudd av nitrogen utover det nødvendige for reaksjon med hydrogen, samt karbondioksyd, metan, argon og karbonmonoksyd som forurensninger med PSA. I PSA prosessen separeres en avfallsgass som inneholder dette overskudd av

165260

8

nitrogen sammen med volumet av forurensningene fra rågassen og gir produktet ammoniakksyntesegass (hvilket imidlertid kan kreve et etterfølgende metaniseringstrinn). En lignende prosess kan anvendes for fremstillingen av teknisk hydrogen som beskrevet i EP-A-204478. I slike prosesser kan rågass lages ved katalytisk primær dampreforming av et hydrokarbon-tilførselsmateriale i en oppvarmet ovn etterfulgt av omsetning av den resulterende primære reformerte gass som inneholder ikke-omsatt damp med luft, oksygenanriket luft eller oksygenforarmet luft, og føring av reaksjonsproduktene over en sekundær reformeringskatalysator for å redusere metaninnholdet i den reformerte gass. I foretrukne former av fremgangsmåten som er beskrevet i disse henvisninger er den primære reformerovn oppvarmet av den varme sekundære reformerte gass, og således anvendes ingen fyrst ovn. En hensiktsmessig primær reformeringsreaktor utførelse for en slik prosess er beskrevet i EP-A-194967. Det er heldig at varmembalansen for de to reformeringstrinn er slik at ved bruk av luft som oksygenholdig gass i det sekundære reformeringstrinn, kan et egnet molarforhold av hydrogen pluss karbonmonoksyd til nitrogen i den sekundære reformeringsutløpsgass lett oppnås for å muliggjøre effektiv forurensningsfjerning med en PSA prosess med en høy hydrogen-gjenvinning. Imidlertid medfører oppfinnelsen også bruk av moderat anriket luft som inneholder opp til 40 volum% oksygen og også bruk av oksygenforarmet luft inneholdende ned til 15 volum% oksygen. Termodynamiske data som muliggjør beregning av temperaturer, trykk og reaktantforhold er lett tilgjengelige for kjemiingeniører.

Den foreliggende oppfinnelse er spesielt anvendelig i slike prosesser hvor den nødvendige varme for produksjonen av rågassen frembringes ved omsetning av tilførselsmaterialet med en oksygenholdig gass, da brenselverdien, fordi det ikke er noen fyrst reformerovn, av PSA avfallsgassen ikke kan gjenvinnes ved å bruke PSA avfallsgassen som en del av eller hele reformerovnbrensel. I stedet brukes PSA avfallsgassen som brenselgass for å drive en turbin ifølge foreliggende oppfinnelse. Spesielt kan energiutkomme av turbinen være omtrent det samme som energibehovet til kompressoren for den oksygenholdige gass som anvendes

i reaksjonen med det karbonholdige tilførselsmaterialet. Energiinnholdet av PSA avfallsgassen vil naturligvis også avhenge av graden av anvendt forskyvningsreaksjon, da dette vil påvirke karbonmonoksydinnholdet i PSA avfallsgassen; av renheten til den ikke-adsorberte PSA produktstrøm, da denne påvirker strømningshastigheten til avløpet i forhold til PSA produktet, og av avløpsgasstrykket. Hvis et større energiutkomme kreves fra forbrenning av avløpsgassen, f.eks. for å komprimere PSA produktgassen, kan prosessbetingelsene justeres, f.eks. slik at de gir en høyere avløpsgass brennstoffverdi.

Ved uttrykket "omtrent lik" i forbindelse med energiutkomme og energibehov, menes her at energiutkomme er innenfor $\pm 10\%$ av energibehovet. Således utelukkes ikke muligheten av en liten innførsel av forbrenningsgass, damp eller elektrisitet for å gi ytterligere energi til kompressoren for den oksygenholdige gass som anvendes i reaksjonen med det karbonholdige tilførselsmaterialet, eller avgivelsen av elektrisitet som dannes i en generator drevet av turbinen. Faktisk foretrekker man ofte å tilrettelegge prosessbetingelser som gir en slik elektrisitetsslevering for å gi kraft for hjelpeutstyr såsom vannpumper.

PSA avløpsgassen fra slike prosesser har en relativt lav kaloriverdi, gjerne under 11 MJ.m^{-3} , før fjerning av karbon-dioksyd og kan være så lavt som $0,75$ til $3,7 \text{ MJ.m}^{-3}$. Forbrenning av slike brenslere med lav kaloriverdi utføres fortrinnsvis katalytisk som beskrevet ovenfor. Som fremstilt i PSA trinnet ligger avløpsgassen ofte ved et relativt lavt trykk, f.eks. $1,2$ til 4 abs. bar, og for virksom våtkarbondioksydfjerning, et høyere trykk, f.eks. er 5 til 10 abs. bar ønskelig. Kompresjon av PSA avløpsgassen før "våt" karbondioksydfjerning kan utføres som beskrevet ovenfor med en kompressor drevet av turbinen. De totale prosessbetingelser velges fortrinnsvis slik at forbrenningen av PSA avløpsgassen sørger for at det er omtrent likhet som forut nevnt mellom den nødvendige energi for kompresjonen av den oksygenholdige gass som brukes i reaksjonen med det karbonholdige tilførselsmaterialet og nettoenergien som oppnås ved forbrenningen av PSA avløpsgassen, dvs. etter at man har sørget for slik kompresjon eventuelt av PSA avløpsgassen og forbrenningsluften.

En foretrukket fremgangsmåte er vist i flyteskjemaform på den vedlagte tegning hvor det er vist en integrert prosess for fremstillingen av en hydrogenholdig produktgass ved bruk av en PSA prosess for å fjerne forurensninger fra produktet, fjerning av karbondioksyd fra PSA utløpsgassen ved en våtprosess med medfølgende metning av PSA utløpsgassen, og bruk av turbinen til å gi energi til luftkompressoren som anvendes i produksjonen av rågassen fra hvilken produktgassen fremstilles.

Beregnete virkningsdata for disse prosesser er inntatt i beskrivelsen.

I tegningen føres avsvovlet naturgass gjennom en ledning 110 til den øvre (metnings)del 112 av et tårn 114. Her kommer naturgassen i kontakt med varmtvannstrøm tilført metningsanordningen gjennom en ledning 116, og strømmer ned pakningen i den øvre del 112. Den mettede gass forlater metningsanordningen gjennom en ledning 118 og deretter, hvis damp er tilgjengelig for inntak, blandes med mer slik inntatt damp tilført gjennom en ledning 120.

Den resulterende varme damp/gassblanding som gjerne har et damp/gassvolumforhold på 2 til 5, en temperatur på 150 til 250°C, og et trykk på 25 til 50 abs.bar, forvarmes deretter i en varmeveksler 122, gjerne til 350 til 550°C, og føres til ringformede sjikt av primær reformeringskatalysator, typisk båret nikkel eller kobolt, plassert i rør 124 (hvorav bare ett er vist: i praksis ville det være et stort antall slike rør), hvert med en øvre lukket ende 126 oppvarmet i en ovn 128. Den resulterende varme gass som nå typisk har 600 til 800°C og inneholder karbonmonoksyd, karbondioksyd, hydrogen, uomsatt damp og flere prosent metan, går til den lukkede ende 126 av røret 124 og går tilbake gjennom et indre rør 130 som er isolert fra sjiktet av reformeringskatalysator, slik at det er minimal varmeveksel med den reagerende gass i det ringformede katalysatorsjikt.

Den primære reformerte gass føres så gjennom en ledning 132 til den øverste (forbrennings) del av ovnen 128 hvor den blandes ved en brenner med luft tilført gjennom en ledning 134. Det dannes en flamme og forbrenningsproduktene bringes mot likevekt ved et lavere metaninnhold over en sekundær reformeringskatalysator 136. Den resulterende sekundære reformerte gass, nå

gjørne ved 900 til 1050°C, går gjennom rørene 124 og gir således den nødvendige varme for den primære reformering som foregår deri. I varmeveksel med disse rør avkjøles den sekundære reformerte gass, gjørne til 450 til 650°C.

Den sekundære reformerte gass forlater ovnen 128 gjennom en ledning 138 og kjøles i en varmeveksler 122 og en vannoppvarmer 140 til forskyvningsinnløpstemperaturen. Den går så inn i en vannkjølet forskyvningsreaktor 142 hvori forskyvningskatalysatoren er plassert i rør omgitt av vann i et trykkskall. I forskyvningsreaktoren 142 bringes forskyvningsreaksjonen i det vesentlige til likevekt ved en kontrollert temperatur som gjørne er i området 230 til 280°C og gir et utløpskarbonmonoksyddinnhold i området 0,1 til 1 volum% på en tørr basis. Forskyvningsutløps-temperaturen er fortrinnsvis 10 til 30°C lavere enn innløps-temperaturen.

Den forskjøvede gass avkjøles så i en varmeveksler 144, føres inn i den lavere pakke avmetningssone 146 av tårn 114 og kommer i kontakt med kjølevann som er tilført gjennom en ledning 148. Den resulterende vannforarmede gasstrøm forlater avmetningsanordningen 146 gjennom en ledning 150 og kjøles i en kjøler 152 til under duggpunktet for damp og føres til oppfangningspotten 154. Her skilles flytende vann ut og fjernes gjennom en ledning 156, og tørr gass tas ut i toppen gjennom en ledning 158 og føres til et PSA system 160.

PSA systemet 160 inneholder sjikt av adsorbentmaterialet såsom aktivt karbon eller en molekylar sikt hvorpå karbondioksyd adsorberer sterkt, hydrogen meget svakt om overhodet adsorberes, og nitrogen, karbonmonoksyd, metan, argon i det minste delvis adsorberes. PSA systemet inneholder sjikt under regenerering, dvs. som spyles og trykkfornyes og undergår behandlinger såsom trykkutligning og trykkavlastning og de nødvendige omskiftningsventiler. Fra PSA systemet føres en teknisk hydrogenproduktstrøm ut gjennom en ledning 162 til en bruker. Også en PSA avløpsgassstrøm går ut gjennom en ledning 164.

PSA avløpsgassen som inneholder nitrogen, karbondioksyd, karbonmonoksyd, metan, argon og noe hydrogen, føres gjennom ledningen 164 til en kompressor 166 (med mindre dens trykk allerede er høyt nok) og deretter gjennom en ledning 168 til en

165260

12

karbondioksydfjerningskolonne 170 hvor den kontaktes med en regenerert vandig løsning inneholdende en absorbent for karbondioksyd og gjerne ved en temperatur på 60 til 80°C føres den inn i en kolonne 170 gjennom en ledning 172. Karbondioksyd absorberes fra PSA avløpsgassen og den resulterende karbondioksydforarmede gass, som nå vil være mettet med vann, føres gjennom en ledning 174 til en varmeveksler 176, og deretter til en katalysatorforbrenner 178 som fører varmgass til en turbin 180.

Forbrenneren 178 kan ha en vanlig konstruksjon, f.eks. i form av et metallrør hvor det tilføres en skjermingsgass (som kan være en del av den mettede luftstrøm fremstilt som beskrevet ovenfor) langs sine vegger, eventuelt ved hjelp av en perforert metallføring for å sette opp et dobbeltsjikt av slik gass; men som følge av den lave kaloriverdien til utløpsgassen og dampinnholdet kan flammemetemperaturen være lavere enn i vanlige forbrenningssoner og følgelig kan skjermingen være mindre omfattende eller til og med unødvendig. Forbrenneren 178 som er vist, inneholder en katalysator, hensiktsmessig i bikakeform, for å påskynde forbrenningen av reaksjonsblandingen.

Turbinen 180 gir akselenergi til en tottrinns luftkompressor 182, 184 og PSA avløpsgasskompressor 166. Lavtrykkstrinnet 182 av luftkompressoren som får tilført luft gjennom metningsanordning 186 hvor den mettes med varmt vann tilført gjennom en ledning 188 og varmeveksler 190 og 192 til forbrennerens 178 innløp.

Lavtrykkstrinnet 182 av luftkompressoren gir også en tilførsel gjennom en ledning 194 til høytrykkstrinnet 184 av luftkompressoren hvor det komprimeres til prosesslufttrykk og føres til den sekundære reformer gjennom en ledning 134.

Utløpsgass fra turbinen 180 føres gjennom en ledning 196 til varmevekslere 176 og 190, hvor den virker som varmekilde for overoppvarming av den mettede luft og karbondioksydforarmet avløpsgass. Den delvis avkjølte utløpsgass avkjøles videre i varmevekslere 198, 200, 192 og 202, og tømmes så i en oppfangningspote 204 hvor flytende vann skilles fra før utløpsgassen tømmes i atmosfæren gjennom en skorsten 206.

Avkjølt vann tas som sumper fra metningsanordningen 186 gjennom en ledning 208 og føres til et nedblåsningspunkt ved hvilket en rensestrøm 210 tas. Hovedstrømmen av vann føres

gjennom ledning 212 til et oppfyllingspunkt hvor friskt vann oppvarmet i varmeveksleren 202 tilsettes gjennom en ledning 214. Den resulterende vannstrøm føres gjennom en pumpe 216 til en foreløpig varmeveksler 192 og deretter gjennom en ledning 218 til hovedvarmeveksleren 198 hvor den oppvarmes av turbinutløpet til metningsanordningens innløpstemperatur. Den resulterende strøm av varmt vann som befinner seg på et for høyt trykk til å muliggjøre koking, føres så til metningsanordningen 186 gjennom ledningen 188.

Den karbondioksydbelastede absorbentløsning som her tas fra kolonne 170 gjennom ledningen 220 føres til en kolonne 222 hvor dens trykk reduseres slik at karbondioksyd desorberes fra denne. Det desorberte karbondioksyd tas som topputløp fra kolonnen 222 gjennom en ledning 224. En delstrøm av den således delvis regenererte absorbentløsning tas fra kolonnen 222 gjennom en ledning 226 og føres gjennom varmeveksleren 200 hvor den oppvarmes av turbinutløpsgassen og føres tilbake til kolonnen 222 gjennom ledningen 228. Dette tjener til å oppvarme absorbentløsningen i kolonnen 222 for å bidra til mer fullstendig desorpsjon av karbondioksydet fra denne. Karbondioksydfattig absorbent tas så fra kolonnen 222 og komprimeres tilbake til avløpsgassinnløpstrykk med en pumpe 230 og tilbakestilles til kolonnen 170 gjennom kjøleren 232 og ledningen 172. Varmt vann som er produsert i kjøleren 232 kan brukes som tilførsel til en metningsanordning (ikke vist) plassert mellom i ledning 174.

Kaldt kondensat som sumpene fra oppfangningspotten 154 føres gjennom ledningen 156 sammen med tilført oppfyllingsvann gjennom ledning 234 til pumpen 236 og deretter gjennom ledningen 238 til en kjølevannsstrøm som så føres gjennom ledningen 148 til det lavere (avmetningsanordningen) pakke avsnitt 146 av tårnet 114. Her kondenserer den ikke-omsatte damp i den forskjøvne gass fra forskyvningsreaktoren 142 til vann og gir en varmtvannsstrøm som tas som sump gjennom ledning 240 og føres gjennom pumpen 242 og ledningen 244 til tre oppvarmingstrinn, dvs. indirekte varmeveksler med forskjøvet gass i varmeveksler 144, deretter i en varmeveksler 246 med kondenserende damp frembragt i forskyvningsreaktor 142, og så med delvis avkjølt sekundær

165260

14

reformert gass i varmeveksler 140. Vannstrømmen kan så fortsatt være fullstendig flytende eller være delvis kokende og føres gjennom ledning 116 til metningssonen 112 i det øvre avsnitt av tårnet 114. Det avkjølte vann som blir igjen etter kontakt av naturgassen i det øvre avsnitt av tårnet 114, føres gjennom ledningen 248 til en varmeveksler 250 hvor det avkjøles ved varmeveksel med koketilførselsvann og føres til en avlufter (ikke vist), det avkjølte vann føres så gjennom ledningen 152 for å blandes med kaldt kondensat tilført gjennom ledningen 238 og føres til ledning 148.

I et spesifikt beregnet eksempel av prosessen omsettes 1400 kmol.t^{-1} naturgass (beregnet som karbonatomer i en blanding av 92,7 volum% metan og 7,3 volum% etan) med $3500 \text{ kmol pr.t}^{-1}$ damp over en katalysator i rør 124, og produktet fra denne reaksjonen omsettes med luft og gir $620 \text{ kmol pr.t}^{-1}$ oksygen, bringes til reformeringslikevekt over katalysatoren 136, avkjøles og bringes til forskyvningslikevekt ved en utløpstemperatur på 230°C i reaktoren 142. Til slutt avkjøles gassen, befris hovedsakelig for vanndamp i oppfangningspotten 154, og underkastes PSA separasjon i PSA systemet 160. Tabell 3 viser strømningshastighetene, temperaturene og trykkene av innløpet, dvs. rågass, produktgass og avløpsgass fra PSA trinnet.

Tabell 3

Strøm	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Trykk (bar abs)	Strømningshastighet (kmol.t^{-1})					
			CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	N ₂	AR
Innløp	35	35	25	1285	4246	38	2354	49
Produkt	40	34	-	-	3736	-	116	34
Avløp	30	1,5	25	1285	510	38	2238	15

Karbonmonoksyddinnholdet av produktet er 100 ppm (volumdeler). Hydrogenutvinningen er 88%. Avløpsgassen har en kaloriverdi på $1,84 \text{ MJ.m}^{-3}$.

Avløpsgassen komprimeres til 3,0 abs. bar med kompressoren 166 og karbondioksyd fjernes så fra avløpsgassen ved bruk av metyldietanolamin som absorbent med en absorbenttemperatur på 60°C i kolonnen 170. Den karbondioksydforarmede brenselsgass har et vanndampinnhold på 5,5 volum% og inneholder 19,9 volum% karbondioksyd. Mengden av forbrenningsluft ført til metningsanordningen 186 er 1800 kmol pr. time, og etter metning er vanndampinnholdet 45 volum% og temperaturen 108°C . Den mettede forbrenningsgass og luft oppvarmes til 400°C i varmevekslere 176 og 190. Nok varme gjenvinnes i varmeveksler 198 til å holde temperaturen i absorbentløsningen i kolonnen 222 på 80°C .

Nettoenergiutbyttet fra turbinen er i hovedsakelig balanse med energibehovet for den totrinns luftkompressor.

165260

16

P a t e n t k r a v:

1. Fremgangsmåte for energiutvinning ved fremstilling av akselenergi fra en forbrenningsgass inneholdende minst én forbrennbar gass og karbondioksyd omfattende:

- a) gassen underkastes et vått rensetrinn og samtidig mettes gassen ved å kontakte den med et oppvarmet vandig medium;
- b) luften komprimeres i en kompressor, og den komprimerte luft mettes ved kontakt med et oppvarmet, vandig medium;
- c) den mettede gass forbrennes med den mettede, komprimerte luft i en forbrennings-sone;
- d) de resulterende forbrenningsprodukter ekspanderes i en turbin som driver kompressoren og produserer akselenergi; og
- e) varmen fra turbinutløpsgassen utvinnes ved indirekte varmeveksel og ved å bruke den utvunnede varme til å oppvarme de vandige medier som anvendes for metning;

k a r a k t e r i s e r t v e d a t

- i) det våte rensetrinn omfatter et karbondioksydffjernings-trinn hvor brenselsgassen kontaktes med en vandig løsning av en absorbent for karbondioksyd, hvorved karbondioksyd absorberes fra brenselsgassen samtidig som sistnevnte mettes,
- ii) den mettede karbondioksydforarmede gass skilles fra absorbentløsningen som regenereres ved oppvarming før gjenbruk for kontakt med brenselsgassen, og
- iii) den utvunnede varme fra turbinutløpet brukes til å oppvarme absorbenten ved regenereringen av denne.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, hvor brenselsgassen fremstilles ved å omsette et karbonholdig brensel ved et trykk over atmosfærisk med en oksygenholdig gass komprimert i en kompressor drevet av turbinen, og, eventuelt også med damp, hvilket gir en rågass inneholdende hydrogen, karbonmonoksyd og karbondioksyd, k a r a k t e r i s e r t v e d a t brenselsgassen fremstilles fra rågassen ved separering av rågassen, eventuelt etter katalytisk forandring, med en trykksving-adsorbsjonsprosess til en hydrogenholdig gass-strøm og brenselsgass-strømmen

inneholdende karbondioksyd og forbrennbar gass inneholdende noe hydrogen.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 2,
k a r a k t e r i s e r t v e d at en karbonholdig tilførsel primærdampreformerer katalytisk og gir en primær reformert gass inneholdende et dampoverskudd som anvendes som den karbonholdige tilførsel i reaksjonen med den komprimerte oksygenholdige gass og underkastes katalytisk sekundærdampreforming, og den nødvendige varme for primærdampreformingene tilføres ved varmeveksel med sekundær-reformerutløpsgassen.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 2 eller 3,
k a r a k t e r i s e r t v e d at prosessbetingelsene velges slik at det er tilnærmet likhet mellom den nødvendige energi til å komprimere den oksygenholdige gass og nettoenergiutbyttet fra turbinen.

165260

