



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 136675

(51) Int. Cl.² C 10 G 9/48

(21) Patentsøknad nr. 761530

(22) Inngitt 04.05.76

(23) Løpedag 27.12.71

(62) Avdelt fra søknad nr. 4839/71

(41) Alment tilgjengelig fra 29.06.72

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 11.07.77

(30) Prioritet begjært 28.12.70, USA, nr. 102129

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte til fremstilling
av en metanrik gass.

(71)(73) Søker/Patenthaver
TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION,
135 East 42nd Street,
New York, NY 10017,
USA.

(72) Oppfinner
WARREN GLEASON SCHLINGER, Pasadena, CA,
WILLIAM LEON SLATER, La Habra, CA,
USA.

(74) Fullmektig Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

138675

Foreliggende oppfinnelse angår en kontinuerlig prosess til fremstilling av en gasstrøm som inneholder metan i en mengde på minst 10 volum-% på tørrbasis.

Mens metan i høye konsentrasjoner kan finnes i naturgass og koksovgass, er disse gasser ofte vanskelig å oppnå.

Metaneringsreaksjoner er benyttet til rensing av hydrogen ved å forbruke uønskede karbonoksyder. For eksempel er den katalytiske hydrogenering av karbonmonoksyd og karbondioksyd til metan benyttet for å eliminere små mengder av disse forbindelser som er blitt igjen i gasstrømmer etter at hovedmengden av karbondioksyd er fjernet ved hjelp av andre teknikker. Slike prosesser er økonomiske for behandling av gasstrømmer som inneholder oksydene av karbon i en konsentrasjon på omkring 2 mol-% eller mindre.

Ifølge foreliggende oppfinnelse frembringes det en fremgangsmåte for fremstilling av en blanding av gasser omfattende hydrogen, karbonmonoksyd og en uvanlig stor mengde metan der det til reaksjonssonen i en ikke-katalytisk fristrøms syntesegassgenerator tilføres og blandes et hydrokarbonholdig brennstoff, en oksygenrik gass og H_2O , og fremgangsmåten karakteriseres ved at forholdet mellom H_2O og brennstoffet i reaksjonssonen ligger innen området 3-5 vektdeler H_2O pr. vektdel brennstoff, og forholdet mellom fritt oksygen og karbon (O/C-forholdet) ligger innen området 0,6-1,2 atomer oksygen pr. atom karbon, hvorefter nevnte stoffer omsettes med hverandre i reaksjonen ved en autogen temperatur innen området $649-1204^{\circ}C$ og ved et trykk på 1-250 atmosfærer, hvorefter en avløpsgassblanding slippes ut fra reaksjonssonen, hvilken blanding består av metan, hydrogen, karbonmonoksyd, karbondioksyd og vanndamp.

Avløpsgassen kan benyttes som sådann eller den kan

underkastes ytterligere behandling slik som angitt i alment tilgjengelig norsk søknad nr. 4839/71, som angir en fremgangsmåte for fremstilling av en blanding av gasser omfattende hydrogen, karbonmonoksyd og metan og som omfatter følgende trinn:

- (1) tilførsel til reaksjonssonen i en ikke-katalytisk frittflytende syntesegassgenerator og blanding i denne av hydrokarbonholdig brensel, en oksygenrik gass og H_2O ;
- (2) omsetning av disse stoffer med hverandre i reaksjonssonen ved en autogen temperatur innen området $649-1649^{\circ}C$ og et trykk på 1-250 atmosfærer, og utslipping av en avløpsgassblanding fra reaksjonssonen omfattende metan, hydrogen, karbonmonoksyd, karbondioksyd og vanndamp;
- (3) blanding av suppleringsdamp med gassblandingen fra reaksjonssonen og omsetning av H_2O og CO i blandingen i en separat fristrøms ikke-katalytisk varngass-skiftkonverter ved en temperatur i området $1538-816^{\circ}C$ for derved å øke molforholdet H_2/CO i prosessgasstrømmen;
- (4) avkjøling av prosessgasstrømmen fra trinn (3) og separering fra denne av gassformige eller andre urenheter for derved å fremstille en prosessgasstrøm som omfatter metan, H_2 og CO ; og
- (5) omsetning av H_2 og CO p prosessgasstrømmen fra trinn (4) mens disse er i kontakt med en metaneringskatalysator for å oppnå en metanrik gasstrøm.

Når atomforholdet O/C i reaksjonssonen er innen området 0,6-1,0 kan karbondioksyd og hydrogensulfid fjernes fra avløpsgassen og man kan fremstille en brennstoffgass med en varmeverdi på minst 3560 kcal/m^3 ..

Uventet og ikke åpenbart er at metaninnholdet i avløpsgassen fra gassgeneratoren under slike betingelser er uvanlig høyt, dvs. omkring 10-26 volum-% (tørrbasis) eller høyere. Den varme avløpsgass fra reaksjonssonen i syntesegassgeneratoren kan som angit i 4839/71 blandes i en fristrøms ikke-katalytisk skiftkonverter med supplementdamp som fremstilles etter hvert i prosessen. Deretter omsettes CO i avløpsgassen ikke-katalytisk med supplements- H_2O , slik at det i tillegg fremstilles H_2 og CO_2 ved en forhøyet temperatur i området på omkring $1538-816^{\circ}C$, helst i området $1538-927^{\circ}C$. Denne termiske skiftreaksjon fortsettes inntil hydrogenet og karbonmonoksydet

i prosessgasstrømmen foreligger i et molforhold mellom H_2 og CO i området 1,5:1 til 5:1, helst omkring 3.

Skiftgassen avkjøles i en spillvarmekoker til en temperatur over duggpunktet for H_2O i gassen, men under krakkings-temperaturen for vaskeoljen, dvs. mindre enn omkring $427^{\circ}C$. Den avkjølte gass vaskes deretter med en flytende hydrokarbonolje (f. eks. råstoffet til prosessen) i en gass-væske vaskesone. Ved denne innretning avkjøles prosessgassen til en temperatur over duggpunktet, og vaskeoljen oppvarmes. Den forvarmede oppslemming av partikkelformig karbon og vaskeolje fra bunnen av vaskesonen pumpes helst til syntesegassgeneratoren som hovedandel av tilmatningen. Eventuelt kan en del av oppslemmingen benyttes annetsteds i systemet som et brennstoff.

Syntesegass som inneholder hovedsakelig hydrogen, karbonmonoksyd, karbondioksyd, vanndamp og metan og som inneholder små mengder nitrogen, argon, karbonylsulfid, hydrogensulfid og medrevet partikkelformig karbon, fremstilles ifølge oppfinnelsen ved reaksjonen mellom et hydrokarbonholdig brennstoff ved delvis oksydasjon med en oksygenrik gass og damp i reaksjonssonen i en fristrøms syntesegassgenerator uten pakning eller katalysator. Sammensetningen av chargen og betingelsene i reaksjonen reguleres slik at det helst fremstilles en avløpsgasstrøm som inneholder 10-26 volum-% metan og fra omkring 0,1-10 vekt-% medrevet partikkelformig karbon (beregnet på karbonvekten i det hydrokarbonholdige brennstoff).

For eksempel kan det partikkelformige karbon vaskes ut fra avløpsgasstrømmen og gjenvinnes som en pumpbar oppslemming som inneholder opptil 15 vekt-% partikkelformig karbon i en flytende hydrokarbonbrennstoffolje ved en temperatur innen området $66-427^{\circ}C$. Dette hydrokarbonholdige råstoff blandes med eller dispergeres i damp ved en temperatur i området omkring $149-538^{\circ}C$. Denne blanding tilføres deretter til reaksjonssonen i en fristrøms ikke-katalytisk syntesegassgenerator ved hjelp av en brenner. Helst benyttes det en brenner av ringtypen, slik som beskrevet i US-patent nr. 2.928.460.

Samtidig tilføres så og si rent oksygen (95 mol-% O_2 eller mer) ved en temperatur i området fra omkring omgivelsestemperatur og til $538^{\circ}C$ til reaksjonssonen ved hjelp av nevnte brenner. Mengden oksygen reguleres slik at total oksydasjon av

hydrokarbonråstoffet forhindres. Andre oksygenrike gasser kan benyttes, f.eks. luft og oksygenanrikt luft (22 mol-% oksygen eller mer). Imidlertid er så og si rent oksygen foretrukket for å unngå mindre mengder nitrogen og argon i avløpsgassen. Atomforholdet mellom fritt (ikke-bundet) oksygen og karbon i råstoffet (O/C-forholdet) holdes i området på omkring 0,6-1,2.

Oksygen blandes med det hydrokarbonholdige råstoff og H_2O i reaksjonssonen i den fristrøms ikke-katalytiske syntesegassgenerator; og blandingen omsettes ved en autogen temperatur i området $649-1204^{\circ}C$ og ved et trykk i området på omkring 1-250 atmosfærer, helst innen området 15-250 atmosfærer. Reaksjonstiden i gassgeneratoren er omkring 1-8 sekunder.

Hydrokarbonholdige brennstoffer som er egnet som råstoffer til foreliggende fremgangsmåte omfatter ifølge definisjonen forskjellige petroleumsdestillater og residuer, nafta, gassolje, avfallsbrennstoff, redusert råolje, hel råolje, kulltjære, kullolje, skiferolje og tjæresandolje. Også omfattet er pumpbare oppslemminger av faste hydrokarbonholdige brennstoffer, f.eks. kull, partikelformig karbon og petroleumkoks i vann eller i et flytende hydrokarbonbrennstoff slik som tidligere angitt.

H_2O kan tilføres til generatoren i flytende eller gassformig fase og i blandingen med den oksygenrike gass eller det hydrokarbonholdige råstoff. Vannet vil moderere temperaturen i reaksjonssonen og kan også reagere med CO og hydrokarbonbrennstoffet i reaksjonssonen. Fra omkring 0,1-6 vektdele H_2O benyttes pr. vektdele hydrokarbonholdig brenselråstoff. Helst bør vektforholdet mellom H_2O og brensel ligge i området omkring 3-5 for å oppnå maksimalt metaninnhold i avløpsgassen fra generatoren. For eksempel kan det fremstilles fra omkring 10-26 volum-% metan og sågar høyere, f.eks. 35 volum-%, beregnet på tørrbasis.

Syntesegassgeneratoren er uten pakning eller andre hindringer til gjennomstrømning av gassene. Det er en sylindrisk formet vertikal trykkbeholder av stål hvis innvendige vegger er utformet med ildfast materiale. En aksialt anbragt inntaksåpning utstyrt med flenser befinner seg på toppen av beholderen, og en uttaksåpning med flenser befinner seg i bunnen. De forskjellige råstoffstrømmer kan tilføres til gassgeneratoren ved omgivelsestemperatur, men helst tilføres de ved en temperatur i området omkring $38-538^{\circ}C$. Helst benyttes en brenner av ring-

typen, montert aksialt i toppåpningen i generatoren, til å føre inn og blande råstoffstrømmene. Når mengden hydrogen i prosessgasstrømmen som forlater gassgeneratoren, er utilstrekkelig til å frembringe et egnet H_2/CO -molforhold for metanringsreaksjonen som deretter inntreffer i prosessen, kan mengden hydrogen i prosessstrømmen økes slik at det fremkommer et molforhold mellom H_2 og CO i området på omkring 1,5:1 til 5:1, helst omkring 3. Dette kan oppnås ved den ikke-katalytiske høytemperatures vann-gass-skiftreaksjon som beskrives i norsk søknad nr. 4839/71.

Eksempel

På timebasis, blandes omkring 171003 kg hydrokarbonholdig råstoff med en temperatur på omkring $399^{\circ}C$ med 673255 kg damp, overhett til en temperatur på $399^{\circ}C$. Blandingen føres til ringene i en ringbrenner, anbragt i det øvre inntak i en fristrøms ikke-katalytisk syntesegassgenerator med et forbrenningskammer på 168 m^3 , beregnet på partiell oksydasjon. Den hydrokarbonholdige tilmatningsblanding består av 110871 kg frisk bunkerbrenselolje med en varmeverdi på 9838 kcal og $8,0^{\circ}API$, 53822 kg av en oppslemming som består av 2629 kg partikkelformig karbon og 51529 kg vaskeolje, og 6311 kg lett flytende hydrokarbondestillat fra rørledningen med $36,5^{\circ}API$ 176311 kg rent oksygen ($95,6\text{ mol-\% } O_2$) med en temperatur på $149^{\circ}C$ føres gjennom sentralåpningen i ringbrenneren.

Det rene oksygen, H_2O og hydrokarbonholdig råstoff blandes i reaksjonen i syntesegassgeneratoren og omsettes ved partiell oksydasjon ved en autogen reaksjonstemperatur på omkring $1166^{\circ}C$ og et trykk på omkring $94,5\text{ kg/cm}^2$ manometertrykk. Reaksjonstiden er omkring 3 sekunder.

$417816\text{ m}^3/\text{time}$ avløpssyntesegass (på tørrbasis), inneholdende 60745 kg/time damp forlater gassgeneratoren med følgende sammensetning:

<u>Gass i avløp</u>	<u>Mol-% på tørrbasis</u>
CO	13,71
H_2	30,97
CH_4	18,10
CO_2	34,23
COS	0,03
H_2S	1,41
A	1,00
N	0,55

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for fremstilling av en blanding av gasser omfattende hydrogen, karbonmonoksyd og metan, der det til reaksjonssonen i en ikke-katalytisk fristrøms syntesegassgenerator tilføres og blandes et hydrokarbonholdig brennstoff, en oksygenrik gass og H_2O , k a r a k t e r i s e r t v e d at forholdet mellom H_2O og brennstoffet i reaksjonssonen ligger innen området 3-5 vektdeler H_2O pr. vektdel brennstoff, og forholdet mellom fritt oksygen og karbon (O/C-forholdet) ligger innen området 0,6-1,2 atomer oksygen pr. atom karbon, hvorefter nevnte stoffer omsettes med hverandre i reaksjonen ved en autogen temperatur innen området $649-1204^{\circ}C$ og ved et trykk på 1-250 atmosfærer, hvorefter en avløpsgassblanding slippes ut fra reaksjonssonen, hvilken blanding består av metan, hydrogen, karbonmonoksyd, karbondioksyd og vanndamp.

2. Fremgangsmåte i henhold til krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at O/C-atomforholdet er mindre enn 1.0 og at enhver karbondioksyd og hydrogensulfid fjernes fra nevnte avløpsgass, slik at det fremstilles en brennstoffgass med en varmeverdi på minst 3560 kcal/m^3 .