



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 136366

(51) Int. Cl.² C 10 G 9/48

(21) Patenisøknad nr. 4839/71
(22) Inngitt 27.12.71
(23) Løpedag 27.12.71

(41) Alment tilgjengelig fra 29.06.72
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 16.05.77
(30) Prioritet begjært 28.12.70, USA, nr. 101724, 102129

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte til fremstilling av en blanding av gasser, rik på metan.

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

(72) Oppfinner CHARLES PARKER MARION, Mamaroneck, NY,
WARREN GLEASON SCHLINGER, Pasadena, CA,
WILLIAM LEON SLATER, La Habra, CA,
USA.

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

(56) Anførte publikasjoner BRD utl. skrift nr. 1001451

136366

Foreliggende oppfinnelse angår en kontinuerlig prosess til fremstilling av en gasstrøm som inneholder metan i en mengde på fra 10 til 99 volumprosent på tørrbasis.

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

Metaneringsreaksjoner er benyttet til rensing av hydrogen ved å forbruke uønskede karbonoksyder. F.eks. 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 molprosent eller mindre.

Foreliggende oppfinnelse angår således en fremgangsmåte for fremstilling av en blanding av gasser, rik på metan, fra en gassstrøm omfattende metan, hydrogen, karbonmonoksyd, karbondioksyd og vandndamp, oppnådd ved omsetning av hydrokarbonholdig brensel, en oksygenrik gass og H_2O autogent i reaksjonssonen i en ikke-katalytisk fristrøms syntesegassgenerator ved en temperatur på fra $649-1649^{\circ}C$ og et trykk på 1-250 atmosfærer, og fremgangsmåten karakteriseres ved at (1) H_2O og CO i gasstrømmen fra reaksjonssonen under tilsetning av supplementsdamp omsettes i en separat fristrøms ikke-katalytisk **vanngass-skiftreaksjonssone** ved en temperatur innen området $1538-816^{\circ}C$ for å øke molforholdet H_2/CO i prosessgasstrømmen; (2) at prosessgasstrømmen fra trinn (1) avkjøles og enhver gassformig eller annen forurensning separeres fra denne for å fremstille en prosessgasstrøm som i det vesentlige består av metan, H_2 og CO og (3) at H_2 og CO i prosessgasstrømmen fra trinn (2) omsettes i kontakt med en metaneringskatalysator slik at det fremstilles en metanrik gasstrøm.

En kontinuerlig prosess for fremstilling av en metanrik gasstrøm, det vil si en som inneholder omkring 10 - 99 volumprosent CH_4 (tørrbasis) kan gjennomføres. Råsyntesegass som hovedsakelig inneholder H_2 , CO, CO_2 , H_2O og CH_4 og som inneholder små mengder N_2 , A, COS, H_2S samt noe partikkelformig karbon, kan fremstilles ved partiell oksydering av et hydrokarbonholdig råstoff i nærvær av damp i reaksjonssonen i en fristrøms ikke-pakket kompakt syntesegassgenerator ved en autogen temperatur i området 649° til $1649^{\circ}C$ og et trykk i området 1 til 250 atmosfærer. Helst er vektforholdet mellom H_2O og hydrokarbonholdig råstoff i området omkring 3 til 5, atomforholdet (O/C) i området fra omkring 0,6 til 1,2, og den autogene reaksjonstemperatur for avløpsgassen i området omkring 649° til $1204^{\circ}C$, og spesielt under $927^{\circ}C$ for maksimale metanutbytter. Uventet og ikke åpenbart er at metaninnholdet i avløpsgassen fra gassgeneratoren under slike betingelser er uvanlig høyt, det vil si omkring 10 til 25 volumprosent (tørrbasis) eller høyere. Den varme avløpsgass fra reaksjonssonen i syntesegassgeneratoren kan blandes i en fristrøms ikke-katalytisk skiftkonverter med supplementsdamp 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° til $816^{\circ}C$, helst i området 1538° til $927^{\circ}C$. Denne termiske

skiftreaksjon fortsettes inntil hydrogenet og karbonmonoksydet i prosessgasstrømmen foreligger i et molforhold mellom H_2 og CO i området 1,5 til 4, helst omkring 3.

Skiftgassen avkjøles i en spillvarmekoker til en temperatur omkring duggpunktet for H_2O i gassen, men under krakkingstemperaturen for vaskeoljen, det vil si 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 syntese-gassgeneratoren som hovedandel av tilmatingen. Eventuelt kan en del av oppslemmingen benyttes annetsteds i systemet som et brennstoff.

Vaskegassen avkjøles deretter for å kondensere ut vann og flyktige hydrokarboner. CO_2 og H_2S fjernes deretter fra prosessgasstrømmen ved hjelp av en syre-gass separeringsenhet. Den gjenværende blanding av hydrogen og karbonmonoksyd omsettes katalytisk ved en temperatur i området 199° til $538^{\circ}C$ og ved et trykk i området på omkring 1 til 250 atmosfærer, slik at det fremstilles en gasstrøm som inneholder minst 45 volumprosent metan (tørrbasis). Karbondioksyd som er fremstilt ved metaneringen kan fjernes fra prosessgasstrømmen på vanlig måte slik at det fremkommer en i det vesentlige CO_2 -fri metanstrøm. Den meget eksoterme metaneringsreaksjon kan reguleres ved avkjøling av reaksjonssonen ved indirekte varmeveksling med vann og omdanning av vannet til damp. Denne damp benyttes fordelaktig annetsteds i prosessen, f.eks. som tilmating til gassgeneratoren eller til den ikke-katalytiske skiftkonverter. En egnet metaneringskatalysator omfatter $NiO-Al_2O_3$, utfelt på kaolin og redusert med hydrogen. Helst foregår alle trinn i prosessen, inkludert metaneringsreaksjonen, ved i det vesentlige det samme trykk som foreligger i reaksjonssonen i syntese-gassgeneratoren, minus vanlig trykkfall i rørledningene. Med andre ord holdes generatortrykket noe over det ønskede leveringstrykk for metanproduktgassen.

Metanrik gass, slik som den er fremstilt ifølge foreliggende oppfinnelse, kan benyttes som en brenngass med høy varmeverdi.

136366

Videre er en gasstrøm med en høy metankonsentrasjon, f.eks. 90 molprosent eller høyere, egnet til bruk ved den organiske syntese av mange kjemikalier. For eksempel er metanol og formaldehyd hovedproduktene for den direkte oksydasjon av metan. Ved å benytte et høyt forhold mellom CH_4 og Cl_2 , kan det oppnås gode utbytter av metylklorid og metylendiklorid ved 400°C .

Ifølge oppfinnelsen er det mulig å frembringe en kontinuerlig økonomisk prosess til fremstilling av en gassformig strøm som hovedsakelig inneholder metan.

Det er mulig å frembringe en fremgangsmåte til fremstilling av store volumer brenngass med høy varmeverdi og å fremstille en metangass egnet til bruk i organiske synteser som petrokjemisk råstoff.

Det er mulig å frembringe en fremgangsmåte til fremstilling av en metanrik gass fra et hydrokarbonholdig brennstoff hvori i det vesentlige alt karbon i nevnte brennstoff omdannes til metan eller benyttes på grunn av brennverdien.

Foreliggende oppfinnelse omfatter en forbedret kontinuerlig fremgangsmåte til fremstilling av en gassformig strøm som inneholder omkring 10 til 99 molprosent metan (tørrbasis).

Syntesegass som inneholder hovedsakelig hydrogen, karbonmonoksyd, karbondioksyd, vanndamp og metan og som inneholder små mengder nitrogen, argon, karbonylsulfid, hydrogensulfid og medrevet partikkelformig karbon, fremstilles ved reaksjonen mellom et hydrokarbonholdig brennstoff ved delvis oksydasjon med en oksygenrik gass og damp i reaksjonssonen i en fristrøms syntese-gassgenerator uten pakning eller katalysator. Sammensetningen av chargen og betingelsene i reaksjonen reguleres slik at det helst fremstilles en avløpsgasstrøm som inneholder 10 til 26 volumprosent metan og fra omkring 0,1 til 10 vektprosent 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 vektprosent partikkelformig karbon i en flytende hydrokarbonbrennstoffolje ved en temperatur innen området 66° til 427°C . Dette hydrokarbonholdige råstoff blandes med eller dispergeres i damp ved en temperatur i området omkring 149° til 538°C . Denne blanding tilføres deretter til reaksjonssonen i en fristrøms

ikke-katalytisk syntese-gassgenerator ved hjelp av en brenner. Helst benyttes det en brenner av ringtypen, slik som beskrevet i U.S. patent nr. 2.928.460.

Samtidig tilføres så å si rent oksygen (95 molprosent 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 oksygenanriket luft (22 molprosent oksygen eller mer). Imidlertid er så å 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 til 1,2.

Oksygen blandes med det hydrokarbonholdige råstoff og H_2O i reaksjonssonen i den fristrøms ikke-katalytiske syntese-gassgenerator; og blandingen omsettes ved en autogen temperatur i området 649° til $1649^\circ C$, helst i området 649° til $1204^\circ C$ og ved et trykk i området på omkring 1 til 250 atmosfærer, helst innen området 15 til 250 atmosfærer. Reaksjonstiden i gassgeneratoren er omkring 1 til 8 sekunder.

Hydrokarbonholdige brennstoffer som er egnet som råstoffer til foreliggende fremgangsmåte omfatter ifølge definisjonen forskjellige petroleumdestillater 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, partikkel-formig 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 blanding 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 til 6 vektdeler H_2O benyttes pr. vekt-del hydrokarbonholdig brenselråstoff. Helst bør vektforholdet mellom H_2O og brensel ligge i området omkring 3 til 5 for å oppnå maksimalt metaninnhold i avløpsgassen fra generatoren. For eksempel kan det fremstilles fra omkring 10 til 26 volumprosent metan og sågar høyere, f.eks. 35 volumprosent, beregnet på tørrbasis.

136366

Som vist i tegningen, er syntese-gassgeneratoren uten pakning eller andre hindringer til gjennomstrømmingen av gassene. Det er en sylindrisk formet vertikal trykkbeholder av stål hvis innvendige vegger er utført med ildfast materiale. En aksialt anbrakt 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° til 538°C . Helst benyttes en brenner av ringtypen, 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 metaneringsreaksjonen 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 til 4, helst omkring 3. Ifølge oppfinnelsen oppnås dette ved den ikke-katalytiske høytemperatures vann-gass skiftreaksjon som beskrives nedenfor.

I et separat fristrøms ikke-pakket reaksjonskammer blandes omkring 0,1 til 2,5 mol supplementsdamp, fremstilt senere i prosessen, med en temperatur i området omkring 260° til 816°C , helst i området 260° til 399°C , med et mol tørr avløpsprosessgass fra syntese-gassgeneratoren. Avløpsgassen tilføres til den ikke-katalytiske termiske skiftkonverter ved i det vesentlige de samme betingelser for trykk og temperatur som når den fremstilles i gassgeneratoren. Deretter reagerer ved den ikke-katalytiske adiabatisk vann-gass direkte skiftreaksjon, damp og CO fra avløpsstrømmen av syntese-gass ved en temperatur på minst 816°C , helst ved en temperatur i området 1538° til 927°C , slik at det fremstilles ekstra H_2 og CO_2 . Ved hjelp av denne reaksjon kan H_2/CO forholdet justeres til det ønskede forhold. Det er ikke nødvendig med noen katalysator på grunn av reaktantenes høye temperatur. Helst inntreffer denne høytemperatures termiske skiftreaksjon i den isolerte rørledning som forbinder bunnuttaket i syntese-gassgeneratoren med bunninntaket i spillvarmekokeren. Således utsettes avløpsprosessgassen for den termiske skiftreaksjon mens den befinner seg mellom prosessstrømmene. Oppholdstiden ligger i området 0,1 til 5 sekunder.

Etter den termiske skiftreaksjon tilføres prosessgassstrømmen til spillvarmekokeren, hvor den avkjøles til en temperatur i området 204° til 427°C ved indirekte varmeveksling med vann. Vannet i spillvarmekokeren omdannes til damp med et trykk som er avhengig av prosessstrykket og uttakstemperaturen. Dampen kan overhetes hvis ønskelig. En del av dampen kan benyttes til å drive en turbokompressor for luftsepareringsenheten. En andre del av nevnte damp kan tilføres til forannevnte termiske skiftkonverter som supplementsdamp. Den komprimerte luft tilføres til en vanlig luftsepareringsenhet som skiller ut nitrogen og andre gassurenheter og som tilfører i det vesentlige rent oksygen (f.eks. 99,5 molprosent O_2) til syntese-gassgeneratoren. Et eksempel på en typisk luftsepareringsenhet er beskrevet i "Perry's Chemical Engineers' Handbook", 4. utgave, McGraw-Hill 1963, side 12-14, fig. 12-30.

Partikkelformig karbon og andre faststoffer som er revet med av den avkjølte avløpsprosessgass, fjernes deretter i en gassvæske vaskesone. Det partikkelformige karbon fjernes helst ved vasking av prosessgasstrømmen med vaskeolje. Helst holdes temperaturen i vaskeoljen under krakkingstemperaturen og under duggpunktet for H_2O i prosessgasstrømmen. Ved en utførelsesform ifølge oppfinnelsen tilføres prosessgasstrømmen til en væske-gass kolonne av skåltypen, slik den er beskrevet i "Perry's Chemical Engineers' handbook", 4. utgave, McGraw-Hill 1963, side 18-3 til 5, motstrøms en flytende hydrokarbonbrenselolje. En oppslemming av partikkelformig karbon og flytende hydrokarbonbrenselolje fjernes fra bunnen av vaskekolonnen ved en egnet forvarmingstemperatur for tilførsel til reaksjonssonen i syntese-gassgeneratoren som størstedelen av råstoffet. Hvis nødvendig kan ytterligere vasking gjennomføres som supplement til den forannevnte gassvasking. For eksempel kan gasstrømmen hurtig avkjøles i hydrokarbonolje eller vaskes med et flytende hydrokarbonbrennstoff ved hjelp av en vaskedyse eller venturivasker, slik som beskrevet i "Perry's Chemical Engineers' Handbook", 4. utgave, McGraw-Hill 1963, side 18-54 til 56. Prosessgasstrømmen som forlater toppen av vasketårnet og som i det vesentlige er fri for partikkelformig karbon og som har en temperatur i området på omkring 204° til 343°C , avkjøles deretter for å kondensere ut og å separere flyktige hydrokarboner og vann som måtte forefinnes.

136366

CO_2 , H_2S og COS kan fjernes fra prosessgasstrømmen i en syre-gass separeringssone ved hjelp av en egnet vanlig fremgangsmåte som omfatter avkjøling og fysikalsk eller kjemisk absorpsjon med oppløsningsmidler slik som n-metylpyrrolidon, trietanolamin, propylenkarbonat eller eventuelt med varm kaliumkarbonat. Metan bør i det vesentlige være uoppløselig i det valgte oppløsningsmiddel. Mesteparten av den CO_2 som absorberes i oppløsningsmidlet kan fjernes ved enkel bråoppvarming, resten fjernes ved stripping. Dette gjøres mest økonomisk med urent nitrogen som omkostningsfritt oppnås fra luftsepareringsenheten som benyttes til å frembringe oksygen til forgassingstrinnet. CO_2 -strømmen har en renhet på mer enn 98,5% og kan derfor benyttes til organiske synteser. Det regenererte oppløsningsmiddel føres deretter tilbake til absorpsjonskolonnen for fornyet bruk. Hvis nødvendig kan en endelig rensing gjennomføres ved å føre prosessgassen gjennom jernoksyd, sinkoksyd eller aktivert karbon for å fjerne de siste spor av H_2S eller organisk sulfid.

Den i det vesentlige tørre gassformige blanding fra syre-gass separeringssonen som har den følgende sammensetning i molprosent, føres deretter til en metaneringssone: H_2 30 til 90, CO 10 til 30, CH_4 1 til 40, CO_2 mindre enn 1, og mindre enn omkring 0,1 ppm totalt svovel, det vil si $\text{H}_2\text{S} + \text{COS}$.

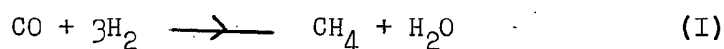
På samme måte regenereres det H_2S og COS -holdige oppløsningsmiddel ytterligere ved oppvarming og stripping med nitrogen. H_2S og COS omdannes deretter til svovel ved en egnet prosess; f. eks. Claus-prosessen til fremstilling av elementært svovel fra H_2S slik det er beskrevet i "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 2. utgave, bind 19, John Wiley, 1969, side 352.

Den katalytiske fremstilling av metan fra karbonmonoksyd og karbondioksyd er meget eksoterm. Med mindre varme fjernes fra katalysatorsjiktet, kan en høy mate-gass gjennomgang frembringe slike katalysatorsjikt-temperaturer at katalysatorens aktivitet kan ødelegges, noe som reduserer metanutbyttene. Temperaturreguleringen kan bevirkes ved hjelp av en av de følgende teknikker: fordeling av mate-gass strømmen gjennom faste eller virvelsjikt reaktorer ved hjelp av atskilte inntakspunkter, innlagte rørkjølere i katalysatorsjiktene og fremstilling av damp som kan brukes annetsteds i prosessen, avkjøling av avløpsgassen mellom sjiktene med samtidig dampfremstilling, eller ved bruk av en fristrøms rørreaktor hvis innvendige overflater er belagt med katalysator.

En annen fremgangsmåte til regulering av katalysatorsjikt-temperaturene mens konsentrasjonen av metan i produktet økes består av tilbakeføring av en del av produktgassene gjennom katalysatorsjiktet i forskjellige forhold som ligger i området fra 1 til 50 volumdeler tilbakeført gass pr. volumdel frisk mategass, helst i tilbakeføringsforhold i området 1 til 5.

Overgangselementer i gruppen VIII i det periodiske system, hovedsakelig jern, nikkel og kobolt, ser ut til å være mest egnet som katalysator ved metandannelsen. Typiske kommersielle preparater inneholder omkring 33 til 78 vektprosent nikkeloksyd og omkring 12 til 25 prosent aluminiumoksyd og benyttes i form av 9,52 x 9,52 mm eller 6,35 x 6,35 mm sylindriske skiver. En typisk nikkeloksyd-katalysator er "Girdler G65". Egnede katalysatorsammensetninger omfatter de følgende: $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ eller NiO-MgO , utfelt på kaolin og redusert med hydrogen; og også, angitt i vektdeler, 100 Ni, 6 ThO_2 , 12 MgO og 400 kiselgur (diatoméjord), redusert med hydrogen i to timer ved 400°C fulgt av oppvarming i 100 timer til 500°C . Katalysatorens levetid kan forlenges ved å holde svovelnivået i reaktantgassene under omkring 1,15 mg svovel pr. 100 m^3 . Karbonavsetning på katalysatoren kan minimaliseres ved å holde et høyt molforhold H_2/CO i området 1,5 til 5, og helst i området 2,5 til 5, i prosessmategassen. Damp kan tilsettes til reaktantgassen for å redusere mengden karbon som avsettes; imidlertid kan det i dette tilfellet fremkomme en reduksjon i metanutbyttet. Driftstemperaturen i metanatoren ligger i området på omkring 199° til 538°C . For eksempel er den foretrukne utgangstemperatur for den forannevnte $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ -katalysator omkring 350°C . Romhastighetene ligger i området fra 100 til 10.000 standard volumenheter gass pr. volumkatalysator (time^{-1}) og trykkene ligger i området fra 1 til 250 atmosfærer.

Avløpsgassen fra den katalytiske metanreaktor består av fra omkring 45 til 95 volumprosent metan eller mer. Ved imidlertid å holde råstoffet til metaneringsreaktoren tørt og holde molekylforholdet H_2/CO på omkring 3, omdannes så og si alt CO og hydrogen i råstoffet til metan og vann, slik som vist i ligning I.



Vannet i avløpsgasstrømmen kondenseres ut og etterlater i det vesentlige rent metan (99 volumprosent). Hvis nødvendig kan kryogenavkjø-

136366

ling benyttes for å separere metan fra nitrogen og argon som kan være tilstede i en mengde på fra 0,1 til 0,3 volumprosent.

Ledsagende tegning som viser den foran beskrevne prosess i detalj, tjener til en bedre forståelse av oppfinnelsen. Selv om tegningen viser en foretrukket utførelsesform av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, er det ikke ment å begrense den kontinuerlige prosess som er vist til den spesielle apparatur eller de spesielle stoffer som er beskrevet. I de forskjellige strømmen er det også angitt mengder slik at beskrivelsen kan tjene som et eksempel.

På timebasis, med referanse til tegningen, føres omkring 171003 kg hydrokarbonholdig råstoff med en temperatur på omkring 399°C fra lagringstanken 1 gjennom rørledningene 2 og 3 ved hjelp av en pumpe 4, og dette blandes i rørledning 5 med 673255 kg damp fra rørledning 6, overhetet til en temperatur på 399°C. Blandingen føres til ringinnretningen 7 i en ringbrenner 8, anbrakt i det øvre inntak 9 i en fristrøms ikke-katalytisk syntese-gassgenerator 10 med et forbrenningskammer på 168 m³, beregnet på partiell oksydasjon. Den hydrokarbonholdige tilmatningsblanding i reservoartanken 1 består av 110871 kg frisk bunkerbrenselolje, tilført gjennom rørledning 11, og med en varneverdi på 9838 kal. pr. kg og 8,0°API, 53822 kg av en oppslemming fra rørledning 12 som består av 2692 kg partikkelformig karbon og 51529 kg vaskeolje, og 6311 kg lett flytende hydrokarbondestillat fra rørledning 13 med 36,5° API. 176311 kg rent oksygen (95,6 molprosent O₂) med en temperatur på 149°C fra rørledningen 14 føres gjennom senteråpningen 15 i brenneren 8.

Fordelaktig oppnås oksygenet ved tilførsel av luft til turbokompressoren 16 gjennom rørledning 17.

Damp fra rørledning 18, fremstilt etter hvert i prosessen, kan benyttes til å drive nevnte turbokompressor. Den komprimerte luft i rørledning 19 tilføres en vanlig luft-separeringsenhet 20 fra hvilken nitrogen fjernes ved hjelp av rørledning 21 og rent oksygen ved hjelp av rørledning 14. Nitrogenet kan benyttes etter hvert i fremgangsmåten til å skille ut uønskede gasser fra prosessgasstrømmen. Det rene oksygen, H₂O og hydrokarbonholdig råstoff blandes i reaksjonen 22 i syntese-gassgeneratoren 10 og omsettes ved partiell oksydasjon ved en autogen reaksjonstemperatur på omkring 1166°C og et trykk på omkring 94,5 kg pr. cm² manometertrykk. Reaksjonstiden er omkring 3 sekunder.

417816 m³ pr. time avløpssyntesegass (på tørrbasis), inneholdende 60745 kg pr. time damp forlater gassgeneratoren gjennom uttaket 23, og denne gass har den sammensetning som er vist i tabell 1. Avløpssyntesegassen føres gjennom den ildfast utforete fristrømsforbindelsesrørledning 24 som er fri for pakning og katalysator og som forbinder uttaket 23 i bunnen av gassgeneratoren med inntaket 25 i bunnen av spillvarmekokeren 26. 143010 kg supplementsdamp, fremstilt etter hvert i prosessen, med en temperatur på 319°C og overhetet til 399°C, tilføres til den ikke-pakkede fristrømsforbindelsesrørledning 24 ved hjelp av rørledning 27. Ved den ikke-katalytiske direkte vann-gass skiftreaksjon, reagerer supplementsdamp med CO i prosessgasstrømmen som strømmer gjennom forbindelsesrørledningen slik at det fremstilles ekstra hydrogen. Reaksjonstiden er omkring $\frac{1}{2}$ sekund. Molforholdet H₂/CO i prosessgasstrømmen økes derved fordelaktig til omkring 3.

Omkring 424452 m³ pr. time skiftprosessgasstrøm (på tørrbasis) som inneholder 736751 kg damp, avkjøles i spillvarmekokeren 26 fra en temperatur på 1088°C ved indirekte varmeveksling med vann. Vannet igjen fordampes slik at det dannes høytrykksdamp. Kjølevannet kommer inn i spillvarmekokeren 26 ved hjelp av rørledningen 28 og forlater denne ved hjelp av rørledning 29 med en temperatur på omkring 319°C. En del av dampen i rørledning 30 kan føres til forbindelsesrørledningen 24 ved hjelp av rørledning 27. Alternativt kan denne damp overhetes, f.eks. til 399°C. På samme måte kan en del av den overhetede damp fra spillvarmekokeren 26 føres gjennom rørledningene 29 og 18, slik som tidligere beskrevet, for å drive turbokompressoren 16. En annen del av nevnte overhetede damp kan føres gjennom rørledning 6 og tilføres til gassgeneratoren i blanding med brenseloljen ved hjelp av rørledning 5.

Den avkjølte prosessgasstrøm forlater spillvarmekokeren 26 gjennom uttaket 31 med en temperatur på omkring 371°C, og føres gjennom forbindelsesledningen 32 og gjennom bunninntaket 33 til en gassvæske vaskekolonne 34 av kartypen. Gassene og dampene som går gjennom vaskekolonnen 34 bringes motstrøms i kontakt med 63120 kg flytende karbonbrennstoff av 14,5° API og med en brennverdi på 9721 kg kalorier pr. kg og en temperatur på omkring 316°C, og som tilføres gjennom rørledning 35. På denne måte vaskes så og si alt det partikkelformige karbon og andre faststoffer i prosessgasstrømmen ut, og

136366

dette fjernes deretter fra bunnen av vaskekolonnen 34 ved hjelp av rørledning 36 som en forvarmet oppslemming med en temperatur på omkring 343°C , og består av 56809 kg vaskeolje og 2992 kg partikkelformig karbon. Som tidligere nevnt, kan denne oppslemming utgjøre en del av råstoffet til syntese-gassgeneratoren. Eventuelt kan en del av denne oppslemming, f.eks. 5980 kg, fjernes ved hjelp av rørledningene 37 og 38 og ventilen 39 for bruk annetsteds som brennstoff.

Den rene prosessgasstrømmen som forlater vaskekolonnen 34 i toppen gjennom rørledning 40 og med en temperatur på omkring 368°C , avkjøles i en spillvarmekoker 41 til en temperatur på omkring 232°C . For eksempel kan det her fremstilles damp til bruk i systemet fra vann som kommer inn i kokeren 41 gjennom rørledning 42, og denne damp forlater kokeren gjennom rørledning 43 som damp med omkring 14 kg pr. cm^2 manometertrykk. Prosessgasstrømmen føres deretter gjennom rørledningen 44 til kjøleren 45 hvor den kjøles til en temperatur på 38°C , hvorved vann kondenseres ut sammen med flyktige hydrokarboner. Den avkjølte prosessgasstrøm føres gjennom rørledning 46 til en gassvæskeseparator 47. De kondenserte væsker gravitetssepareres, og 736751 kg vann trekkes av fra bunnrørledningen 48. Et lett flytende hydrokarbondestillat med $36,5^{\circ}$ API trekkes av separatoren 47 ved hjelp av rørledning 13, og dette kan benyttes som en del av tilmatingen til syntese-gassgeneratoren 9, slik som tidligere beskrevet.

Den tørre prosessgass som gjennom rørledning 49 forlater toppen av separatoren 47 og som har den sammensetning som er vist i tabell I, tilføres syre-gass separeringssonen 50. CO_2 og H_2S kan f.eks. ved hjelp av en vanlig oppløsningsprosess slik som tidligere beskrevet, vaskes fra prosessgasstrømmen ved i det vesentlige det samme trykk som i reaksjonssonen i syntese-gassgeneratoren minus vanlig trykkfall i rørledningene. Omkring 278738 kg CO_2 , det vil si omkring 96,5 molprosent av det totale CO_2 , fjernes fra syre-gass separatoren 50 ved hjelp av rørledning 51. Resten av CO_2 og 8767 kg H_2S forlater syre-gass separeringsenheten 50 ved hjelp av rørledning 52, og tilføres til en vanlig claus-enhet 53. 7836 kg svovel fremstilles i claus-enheten 53 og trekkes av ved hjelp av rørledning 54.

Omkring 266588 m^3 pr. time tørr, CO_2 fri prosessgasstrøm forlater syre-gass separeringsenheten 50 ved hjelp av rørledning 55 ved en temperatur på 27°C og forvarmes til en temperatur i området

omkring 260 til 343°C i en varmer 56 ved indirekte varmeveksling med produktgassen som forlater metanatoren 57 ved hjelp av rørledning 58.

Den forvarmede prosessgasstrøm føres gjennom rørledning 59 og blandes i rørledning 60 med en tilbakeført del av metanproduktgasstrømmen fra rørledningene 61 og 62 og ventilen 63. Den delvis avkjølte våte produktgasstrøm som forlater forvarmeren 56 gjennom rørledning 64 og med en temperatur på omkring 288°C , kan f.eks. tilføres kjøleren 65 og avkjøles under duggpunktet, f.eks. 38°C , for å kondensere ut vannet i gasstrømmen. Prosessgasstrømmen føres deretter til gass-væskeseparatoren 66 gjennom rørledning 67. Omkring 35367 kg vann trekkes av fra bunnen av separatorens 66 gjennom rørledning 68. Metanproduktgass fjernes fra toppen av separatorens 66 gjennom rørledning 69. En tilstrekkelig mengde av produktgassen komprimeres ved hjelp av en ikke vist kompressor og føres tilbake til metanatoren 57 i blanding med prosessgasstrømmen fra rørledning 59, slik som tidligere beskrevet, for å regulere inntakstemperaturen i råstoffgassen til metanatoren 57 til omkring 288°C og uttakstemperaturen for gassene til omkring 454°C .

Prosessgassen kan føres gjennom en eller flere sjikt av en kommersielt oppnåelig varmemotstandsdyktig nikkeloksyd-metaneringskatalysator i en egnet romhastighet for å oppnå den ønskede reaksjonstemperatur og CO omdanning, slik som tidligere nevnt. Da metaneringsreaksjonen er høyt eksoterm, kan temperaturen i reaksjonssonen reguleres ytterligere ved å føre de reagerende gasser i indirekte varmeveksling med vann. Vannet fordampes derved og kan brukes annetsteds i prosessen. For eksempel kan metanatoren 57 bestå av flere rør hvis indre eller ytre overflater er belagt med nikkeloksydkatalysator. Reaksjonen mellom H_2 og CO kan inntre når prosessgassen strømmer gjennom eller forbi rørene i indirekte varmeveksling med vann. Det er å foretrekke at trykket i metanatoren så vel som i resten av systemet i det vesentlige er likt trykket i reaksjonssonen 22 i syntese-gassgeneratoren, minus vanlig trykkfall i rørledningene. Omkring 128744 m^3 pr. time tørr metanproduktgass forlater systemet gjennom rørledning 70, ventilen 71 og rørledningen 72, og gassen har den sammensetning som er vist i tabellen.

Hvis eventuelt nødvendig kan en endelig rensing av metanproduktstrømmen gjennomføres ved vanlige, ikke viste prosesser. For eksempel kan det benyttes en kobber væskevasking for å fjerne enhver gjenværende karbonmonoksyd og hydrogen. Nitrogen og argon kan

separeres ved vanlige diffusjonsprosesser og kryogene teknikker. Ved imidlertid å drive syntese-gassgeneratoren med 99,5% oksygen, kan i det vesentlige all nitrogen og argon fjernes fra produktgassen. Ved å holde tilmatingsgassen til metanatoren tørr og å justere molforholdet H_2/CO til 3/1, vil så og si alt H_2 og CO reagere til CH_4 . I et slikt tilfelle vil det i det vesentlige ikke befinne seg H_2 og CO i produktgassen.

TABELLRørledning nr. (molprosent på tørrbasis)

	23	49	55	72
CO	13,71	10,89	17,24	0
H_2	30,97	32,68	52,28	1,20
CH_4	18,10	17,65	28,09	93,85
CO_2	34,23	35,85	0	0
COS	0,03	0,03	0	0
H_2S	1,41	1,38	0	0
A	1,00	0,98	1,52	3,15
N	0,55	0,54	0,87	1,80

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for fremstilling av en blanding av gasser, rik på metan, fra en gasstrøm omfattende metan, hydrogen, karbonmonoksyd, karbondioksyd og vanddamp, oppnådd ved omsetning av hydrokarbonholdig brensel, en oksygenrik gass og H_2O autogent i reaksjonssonen i en ikke-katalytisk fristrøms syntesegassgenerator ved en temperatur på fra $649-1649^{\circ}C$ og et trykk på 1-250 atmosfærer, k a r a k t e r i s e r t v e d a t

(1) H_2O og CO i gasstrømmen fra reaksjonssonen under tilsetning av supplementsdamp omsettes i en separat fristrøms ikke-katalytisk **vanngass-skiftreaksjonssone** ved en temperatur innen området $1538-816^{\circ}C$ for å øke molforholdet H_2/CO i prosessgasstrømmen;

(2) at prosessgasstrømmen fra trinn (1) avkjøles og enhver gassformig eller annen forurensning separeres fra denne for å fremstille en prosessgasstrøm som i det vesentlige består av metan, H_2 og CO og

(3) at H_2 og CO i prosessgasstrømmen fra trinn (2) omsettes i kontakt med en metaneringskatalysator slik at det fremstilles en metanrik gasstrøm.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t temperaturen i trinn (3) ligger innen området $199-538^{\circ}C$ og at trykket ligger innen området 1-280 atmosfærer.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d a t metaneringsreaksjonen i trinn (3) gjennomføres ved å føre prosessgasstrømmen som er fri for H_2O og CO_2 og som har et H_2/CO -forhold innen området omkring 2,5-3,5 i kontakt med metaneringskatalysatoren.

4. Fremgangsmåte ifølge kravene 1-3, k a r a k t e r i s e r t v e d a t trykket i systemet i det vesentlige er det samme som trykket i reaksjonssonen i nevnte fristrøms syntesegassgenerator minus vanlige trykkfall i rørledningene.

5. Fremgangsmåte ifølge kravene 1-4, k a r a k t e r i s e r t v e d a t metaneringsreaksjonen i trinn (3) gjennomføres ved å føre nevnte prosessgasstrøm gjennom rørledninger belagt med metaneringskatalysator.

6. Fremgangsmåte ifølge kravene 1-5, k a r a k t e r i s e r t v e d a t den metanrike strøm som forlater trinn (3) renses for å fjerne dampfaseurenheter for å oppnå i det vesentlige ren metan.

