



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) ÚTLEGNINGSSKRIFT

Nr. 153564

(51) Int. Cl.⁴ C 01 B 3/34

(21) Patentsøknad nr. 774416

(22) Inngitt 22.12.77

(24) Løpedag 22.12.77

(41) Alment tilgjengelig fra 25.09.78
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 06.01.86
(30) Prioritet begjært 22.03.77, Frankrike, nr. 7708459.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **FREMGANGSMÅTE FOR FREMSTILLING AV SYNTESE-
GASS FRA EN AVSVOVLET HYDROKARBONHOLDIG
CHARGE.**

(71)(73) Søker/Patentihaver **FOSTER WHEELER ENERGY CORPORATION,
110 South Orange Avenue,
Livingston, NJ 07039,
USA.**

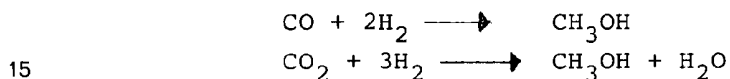
(72) Oppfinner **DAVID BANQUY,
Paris,
Frankrike.**

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

(56) Anførte publikasjoner **BRD (DE) off.skrift nr. 2104384,
BRD (DE) utl.skrift nr. 1417796.**

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av en syntesegass som enten har vesentlig den støkiometriske sammensetning som er nødvendig for metanolsyntese, eller et H_2/CO -molforhold under 2,5, fra en avsvovlet hydrokarbonholdig charge ved primær dampreforming fulgt av en sekundær oksygenreforming.

Syntesen av metanol oppnås kommersielt ved hjelp av en syntesegass inneholdende hydrogen (H_2), karbonmonooksyd (CO), karbondioksyd (CO_2) og små mengder av inerte gasser slik som metan og hydrogen. Karbonoksyder reagerer med hydrogen for dannelselse av metanol ifølge ligningene:



Hvis x , y og z er molalinnholdet av CO , CO_2 og H_2 , respektivt, i syntesegassen, tilsvarer den støkiometriske sammensetningen av syntesegassen følgende forhold: $z = 2x + 3y$.

Den optimale sammensetning som det vanligvis tas sikte på, er den som leder til det laveste trykk i metanol-synteseløyfen for en gitt produksjonshastighet, idet alt annet er likt. Nevnte optimale sammensetning kan enten være identisk med den støkiometriske sammensetning eller litt forskjellig fra denne av kinetiske grunner som er forbundet med aktiviteten og selektiviteten for syntese-katalysatoren, og også på grunn av forskjellene i oppløseligheter for de forskjellige reagerende gasser i flytende metanol.

I den aktuelle teknologi for metanolfremstilling hvorved man utgår fra en lett hydrokarboncharge, varierende fra naturgass til nafta, blir nevnte charge vanligvis først avsvovlet og deretter dampreformert ved moderat trykk i området 15-25 atm., og ved høy temperatur i området 850-900°C. Denne endoterme reaksjon utføres i ildfaste rør som oppvarmes utvendig ved hjelp av brennere, og hvilke rør er fylt med et fast katalysatorsjikt bestående i det

vesentlige av nikkell på en ildfast bærer.

På grunn av det lave karbon/hydrogen-forhold hos slike charger og den minimum dampshastighet som må anvendes ved dampreformering, har syntesegassen som fremstilles ved slik konvensjonell teknikk en sammensetning som er meget forskjellig fra den støkiometriske sammensetning som er nødvendig for metanolsyntese. Nevnte syntesegass blir deretter avkjølt og komprimert til trykket i metanolsyntesen som varierer fra 50 til 100 atm. i de såkalte "lavtrykks"-prosesser og kan nå 300 atm. i de eldre høytrykksprosesser. Syntesesløyfen foretas da med et meget stort overskudd hydrogen, på grunn av syntesegassens ikke-støkiometriske sammensetning, hvilket leder til en stor skillegasshastighet fra syntesesløyfen, idet skillegassen vanligvis anvendes som brennstoff.

De største ulempene med den ovenfor beskrevne konvensjonelle prosess hvorav noen er spesielt fremtredende for anlegg med stor kapasitet, dvs. over 2000 tonn/dag metanol, er følgende: (1) nødvendigheten av å skille store mengder hydrogen fra syntesesløyfen begrenser dennes kapasitet, idet kapasiteten ville være betydelig større dersom syntesegassen hadde den støkiometriske sammensetning; (2) det lave reformingstrykk i syntesegassfremstillingen samt den høye skillehastighet fra syntesesløyfen leder til en dårlig total effektivitet; (3) det høye CO₂-innhold i syntesegassen samt dennes ikke-støkiometriske sammensetning krever at man komprimerer en meget stor syntesegassmengde; (4) hestekraft-effekten og dimensjonene på syntesegasskompressoren blir for stor for metanolkapasiteter over 3000 tonn/dag; (5) kostnadene med dampreformings-oppvarmeren, hvilket utgjør en stor del av de totale anleggsomkostninger, øker omtrent lineært med kapasiteten, hvilket betyr at man ikke vinner noe ved å oppdimensjonere anlegget; (6) det høye CO₂-innhold i syntesegassen, vanligvis over 10 volum-%, gir korrelativt viktige vannmengder i syntesesløyfen og øker derved omkostningene ved fraksjonering av metanol-

vannblandingen.

5 En variasjon av den ovenfor beskrevne konvensjonelle metanol-fremstillingsprosess består i å tilsette CO₂ oppstrøms eller nedstrøms for reformingstrinnet, hvorved det oppnås en støkiometrisk sammensetning for den fremstilte syntesegass. Denne variasjon er bare av interesse i de tilfeller hvor CO₂ er tilgjengelig til en lav pris fra en nærliggende kilde. Med nevnte variasjon unngår man ikke 10 de andre ovenfor nevnte ulemper, og den kan bare anvendes under meget spesielle forhold.

Ved flere anvendelser av syntesegass andre enn metanolproduksjon, må man fremstille en gass med et høyt CO-innhold eller et lavt H₂/CO molalforhold, i området 1,5 til 2,5. 15 Dette gjelder okso-syntesegassproduksjon, ren CO-produksjon og reduksjonsgassproduksjon fra f.eks. den direkte produksjon av jernmalm. Når det gjelder metanol, er det ved den nåværende teknikk for disse tilfeller nødvendig å operere dampreformingen ved høy temperatur og lavt trykk, og i 20 tillegg til dette har den fremstilte syntesegass et høyt H₂/CO-forhold på grunn av det minimum damp/hydrokarbonforhold som må anvendes i dampreformingsprosessen. Denne situasjon forbedres delvis når en utenforliggende CO₂-kilde er tilgjengelig, slik som nevnt ovenfor for tilfellet 25 av metanol.

Formålet med foreliggende oppfinnelse er å unngå de ovennevnte ulemper ved å fremstille syntesegassen ved høyt 30 trykk og med en sammensetning som kan reguleres etter ønske, og spesielt med en sammensetning lik den støkiometriske sammensetning som kreves for metanolsyntesen, hvorved man betydelig reduserer apparaturdimensjonen i syntesesyklusen så vel som behovet for kompresjon av syntesegassen, og 35 endog i visse tilfeller fullstendig eliminerer denne kompresjon.

Fra DE-PS 1.417.796 er det kjent at syntesegasser kan frem-

stilles fra hydrokarboner ved anvendelse av en fremgangs-
måte omfattende en primær dampreforming fulgt av en sekun-
dær oksygenreforming. I denne kjente fremgangsmåte er
imidlertid den sekundære oksygenreforming en flertrinns
5 oksygenreforming hvori oksygen innføres i minst to suksess-
sive trinn mellom katalysatorsjikt, idet hvert trinn har
sitt eget adskilte sjikt.

Det er praktisk talt umulig å konstruere et system slik som
10 beskrevet i ovennevnte tyske patent, fordi oksygenet som
skal innføres for utførelse av den sekundære oksygen-
reforming, blandes med en gass ved meget høy temperatur
som kommer fra den primære dampreforming, og dette er en
kilde for meget kompliserte teknologiske problemer. Ikke
15 bare må det benyttes spesielle og kostbare konstruksjons-
materialer i blandesonen, men det må også sørges for en
kostbar designutførelse for adgang til sonen for vedlike-
holdsformål. Dette er vesentlig hovedgrunnen for hvorfor
fremgangsmåten i DE-PS 1.417.796 aldri såvidt vites har
20 vært realisert industrielt. Videre, som påpekt i flere
sammenheng i patentet, er innføringen av oksygen ved hvert
trinn slik at enhver partiell forbrenning utenfor
reformingskatalysator-sjiktet utelukkes; derfor øker
temperaturen i katalysatorsjiktene regelmessig fra den lave
25 innløpstemperaturen for blandingen på det første sjiktet
til den høye sluttutløpstemperaturen fra det siste sjiktet.
Det synes således at katalysatorsjiktene ikke alle
befinner seg ved den høyest mulige temperatur som kunne
tillate oppnåelsen av en høy reformingsreaksjonshastighet;
30 derfor er det ved denne kjente fremgangsmåten nødvendig
med en stor mengde katalysator for oppnåelse av en industrielt
akseptabel reformingsreaksjonshastighet. Uansett det
katalysatorvolum som er nødvendig, er dessuten størrelsen
på den sekundære reformer meget stor på grunn av det ekstra
35 store rom som trenges i det kjente fjersjiktsystemet for
hver innsprøyting av oksygen. Formålet med foreliggende
oppfinnelse er å overvinne de ovennevnte ulemper ved de
tidligere kjente prosesser.

En hvilken som helst charge som kan gjennomgå en dampreformingsreaksjon, kan anvendes som charge i foreliggende fremgangsmåte. De charger som kan dampreformerer, består vesentlig av lette hydrokarboner varierende fra metan til en nafta med et endepunkt på ca. 220°C.

Hovedformålet med foreliggende fremgangsmåte er under høyt trykk å fremstille en syntesegass som enten har en sammensetning meget nær eller lik den støkiometriske sammensetning som kreves for metanolsyntese, eller har et lavt H₂/CO-forhold som er lavere enn det som ville være mulig å oppnå ved ren dampreforming.

Det er velkjent at dampreforming av den totale prosesscharge på den ene side krever en minimum dampmengde, hvilket leder til et overskudd hydrogen i den fremstilte syntesegass, og på den annen side en meget høy temperatur for å redusere mengden av resterende metan, hvorved driftstrykket begrenses til et lavt eller middels nivå.

Oksygenreforming er en annen industriell reaksjon som har vært anvendt for fremstilling av syntesegasser ved trykk varierende fra 8 til 35 atm. Den oksygenholdige gass som anvendes som oksydasjonsmiddel i denne reaksjon, er enten oksygen eller oksygenanriket luft eller endog luft slik som i tilfellet for ammoniakkfremstilling. Chargen som behandles industrielt i en slik reaksjon, er enten en hydrokarbonblanding slik som naturgass, flytendegjorte petroleumsgasser eller nafta, eller spesielt dampreformerte hydrokarboner slik som f.eks. for ammoniakkfremstilling. Oksygenreformingsreaksjonen utføres industrielt i en reaktor med ildfast foring som opereres vesentlig under adiabatisk betingelser og inneholdende, vanligvis i form av et fast sjikt, en nikkelbasert katalysator som tåler de høye temperaturer som råder i reaktoren.

Foreliggende fremgangsmåte kombinerer dampreformingsreaksjonen med oksygenreformingsreaksjonen på en måte som

tillater drift ved høyt trykk, hvilket trykk er meget høyere enn det som ville være mulig ved konvensjonell dampreformering, og under anvendelse av en lav total dampmengde pr. enhet total charge, nemlig en mengde som er lavere enn det som
5 ville være mulig ved ren dampreformering, og derved fremstilles en syntesegass som enten har den støkiometriske sammensetning som skal til for metanolsyntese, eller et lavt H_2/CO -forhold for andre anvendelser.

10 Ifølge foreliggende oppfinnelse er det således tilveiebragt en fremgangsmåte for fremstilling av en syntesegass som enten har vesentlig den støkiometriske sammensetning som er nødvendig for metanolsyntese, eller et H_2/CO -molforhold
15 under 2,5, fra en avsvovlet hydrokarbonholdig charge ved primær dampreformering fulgt av en sekundær oksygenreformering, og denne fremgangsmåten er kjennetegnet ved at man:

a) for fremstilling av metanolsyntesegass oppdeler
20 chargen i en første fraksjon omfattende mellom 30 og 100% og en annen fraksjon omfattende mellom 0 og 70% av den totale charge, eller for fremstilling av syntesegass med et H_2/CO -molforhold under 2,5, oppdeler chargen i en første fraksjon på 5-40% og en annen fraksjon på 60-95%
25 av den totale charge,

b) utsetter den første fraksjonen fra (a) for en primær dampreformingsreaksjon ved å blande fraksjonen med damp og oppvarme blandingen derav ved indirekte varme-
30 utveksling, i nærvær av en reformingskatalysator for dannelsen av et gassutløp inneholdende hydrogen med en temperatur mellom 650 og 880°C,

c) forvarmer den andre fraksjonen fra (a) til en
35 temperatur over 350°C,

d) kombinerer utløpsgass-strømmene fra (b) og (c) for således å oppnå en gassblanding inneholdende minst 37%

metanekvivalent,

e) reagerer gassblandingen fra (d) med en gass rik på fritt oksygen i en enkelttrinns sekundær reformingsreaktor som drives under vesentlig adiabatisk betingelse og inneholder et sjikt med reformingskatalysator, for dermed å danne en syntesegass med en minimumstemperatur på 880°C, og inneholdende mindre enn 7% metan på basis av tørr gass.

Fig. 1 representerer et forenklet flytskjema av foreliggende fremgangsmåte i sin foretrukne form.

I det første trinn S eller avsvovlingstrinnet kan man anvende en hvilken som helst svovelfjerningsprosess forutsatt at den på den ene side er tilpasset de svovelforbindelser som finnes i chargen, og på den annen side at den kan redusere svovelinneholdet til et restnivå som er akseptabelt for de katalysatorer som anvendes i nedstrøm i reformings- og synteseseksjonene. Generelt, når chargen er en naturgass hvori svovelurenheter bare utgjøres av hydrogensulfid og merkaptaner, med et totalt svovelinnehold som ikke overskrider 50-100 ppm, blir disse urenheter fjernet over en sinkoksyd-katalysator ved en temperatur varierende fra 360 til 400°C ved det samme trykk som for reformingsreaksjonen.

I foreliggende fremgangsmåte bringes chargen til reformingstrykket ved kompresjon eller pumping, enten før eller etter avsvovlingstrinnet S. På grunn av de moderate temperaturer som anvendes i dampreformingsstrinnet F i foreliggende oppfinnelse, er det fordelaktig at driften foretas ved så høyt trykk som mulig, og ihvertfall over 40 atm. I de fleste interessante anvendelser av foreliggende oppfinnelse finner man det fordelaktig å operere ved et trykk som fortrinnsvis ligger mellom 50 og 120 atm.

Etter kompresjon og avsvovling blir chargen, strøm $\diamond 2$ på

fig. 1, oppdelt i to fraksjoner. Den første fraksjon, strøm $\diamond 3$, gjennomgår en primær dampreformingsreaksjon i reformingsoppvarmeren F. Nevnte fraksjon blandes med en bestemt mengde damp, tilsvarende strømmen $\diamond 5$ på fig. 1, og blandingen innsprøytes i reformingsrørene ved en temperatur vanligvis mellom 400 og 600°C.

Den dampmengde som anvendes i den primære dampreformingsreaksjon uttrykkes vanligvis ved forholdet mellom antall mol H_2O og antall karbonatomer i hydrokarbonene i den chargefraksjonen som gjennomgår damp-reformingsreaksjonen, idet dette forhold vanligvis er kjent som damp/karbonforholdet. Avhengig av den elementære sammensetning av chargen og den tiltenkte anvendelse av syntesegassen, er det mulig i foreliggende fremgangsmåte å anvende et bredt område for damp/karbonforhold i den primære dampreforming, hvilket forhold strekker seg fra 1,2 til 5,0. Driftstrykket og/eller aktiviteten og selektiviteten for de benyttede katalysatorer kan videre påvirke valget av dette forhold.

Den endoterme reaksjon som finner sted i reformingsrørene ved kontakten med katalysatoren, omdanner de reagerende gasser til en gassblanding inneholdende hydrogen, karbonoksyder, metan og en liten mengde etan, idet alle de andre hydrokarboner blir fullstendig omdannet. Den varme som skal til for denne endoterme reaksjon, tilføres ved hjelp av brennerne i den primære reformingsoppvarmeren F.

Et av hovedtrekkene i foreliggende fremgangsmåte er at temperaturen til prosessgassutløpet fra den primære dampreforming er meget moderat, mellom 650 og 880°C, og fortrinnsvis mellom 700 og 780°C, og dette er nettopp grunnen for at det er mulig å operere ved et trykk som er betydelig høyere enn 40 atm mens man fremdeles kan anvende reformingsrør som består av de samme ildfaste legeringer som er i bruk i kommersiell praksis. Som en følge av dette er det resterende metaninnhold i gassutløpet fra den primære dampreforming F forholdsvis høyt, dvs.

vanligvis over 5 volum-% på basis av tørr gass.

Det etterfølgende trinn i foreliggende fremgangsmåte er en sekundær eller oksygenreforming hvorved minst de tre følgende strømmer omsettes sammen: (a) gassutløpet fra den forutgående primære dampreforming, strøm $\diamond 6$ på fig. 1, og som fortrinnsvis innsprøytes i den sekundære reformer R uten forandring i temperatur; (b) den andre eller en annen fraksjon av chargen, strøm $\diamond 4$, som ikke enda har gjennomgått noen reformingsreaksjon, og som er forvarmet til en temperatur fortrinnsvis over 350°C ; (c) en oksygenrik gass, strøm $\diamond 7$, vanligvis oppnådd i det minste delvis ved fraksjonering av luft, og som har et totalt innhold av nitrogen og edelgasser under 20 volum-% og fortrinnsvis under 5%, idet den oksygenrike gass først komprimeres til reformingstrykket og deretter fortrinnsvis oppvarmes til en temperatur over 400°C .

Forvarmingen av strømmene $\diamond 4$ og $\diamond 7$ kan fortrinnsvis oppnås i konveksjonsseksjonen i den primære reformingsoppvarmer, slik som vist på fig. 1.

Det er mulig i tillegg å injisere en CO_2 -rik gass i den sekundære reformer R dersom en slik gass er tilgjengelig fra en utenforliggende kilde, i den hensikt å forbedre den sluttelige syntesegass-sammensetning i ønsket retning. Ikke desto mindre er nevnte tilleggsinjeksjon ikke nødvendig for utførelse av foreliggende oppfinnelse.

I foreliggende fremgangsmåte er den sekundære reformer R lik dem som anvendes industrielt, og som er beskrevet ovenfor. Den eksoterme reaksjon som finner sted i den sekundære reformer R, hever temperaturen til den reagerende gassblanding betydelig, nemlig til et nivå mellom 880 og 1200° , og fortrinnsvis mellom 960 og 1100°C . Oksygenet forsvinner fullstendig i løpet av reaksjonen, og den således fremstilte syntesegass, strøm $\diamond 10$ på fig. 1, inne-

holder en liten resterende mengde metan, mindre enn 7 volum-% og fortrinnsvis mindre enn 3 volum-%, beregnet på basis av tørr gass.

5 Ved utførelse av foreliggende fremgangsmåte må man ta i betraktning alle de hovedparametere som har en innvirkning på den sluttlige syntesegass-sammensetning, nemlig: den elementære sammensetning av chargen, delingen av chargen mellom første og andre fraksjon, damp/karbon-forholdet
10 benyttet i den primære dampreforming, driftstrykket i den primære og sekundære reforming, utløpstemperaturene for den primære og sekundære reforming, den oksygenrike gassmengde benyttet i den sekundære reforming, forvarmings-temperaturene til de forskjellige gass-strømmer injisert i
15 den andre reforming, muligens injeksjonen i sistnevnte av andre gass-strømmer enn de tre hovedstrømmene (a), (b), (c) som angitt ovenfor.

20 For at man i den sluttlige syntesegass $\diamond 10$ skal oppnå et lavt H_2/CO -forhold, dvs. mellom 1,0 og 2,0, bør generelt den første fraksjon $\diamond 3$ av chargen være liten, f.eks. mellom 5 og 40% av den totale charge $\diamond 2$. Dampkarbonforholdet bør være så lavt som mulig, i overensstemmelse med katalysatorens aktivitet og selektivitet.

25 Ved fremstilling av en metanol-syntesegass tar man på den ene side sikte på å oppnå en støkiometrisk gass-sammensetning og på den annen side å ha et CO_2 -innhold i sluttgassen lik det nedstrøms benyttede minimum som er forenlig med metanol-synteseprosessen. I lavtrykks-metanol-synteseprosessene er
30 nevnte minimum CO_2 -innhold i området 3-8 volum-%, og dette er en regulerende faktor ved valg av damp/karbon-forholdet i den primære dampreforming og den relative deling av chargen mellom de to fraksjonene.

35 Den elementære sammensetning av chargen er også en viktig faktor i delingen av den totale charge mellom den første og andre fraksjon. Det skal her nevnes at jo høyere C/H-

forholdet i chargen er, jo større vil den første fraksjon eller strømmen $\diamond 3$ være. For metanolproduksjon kan nevnte fraksjon variere mellom 30 og 100% av den totale charge.

5

Valgét av prosessparametere avhenger også i stor grad av de økonomiske forhold, f.eks. relative priser på oksygen og brønstoff.

10

I tabell I nedenfor er det angitt fem typiske eksempler på anvendelse av foreliggende oppfinnelse, idet hvert eksempel er identifisert ved tilsvarende hovedprosess-parametre og ved utløpsgass-sammensetningene fra de to reformeringstrinn. I alle disse eksempler ansees chargen for å være ren metan som har det laveste C/H-forhold av alle hydrokarboner, og er derfor den vanskeligste å omdanne til en syntesegass som enten har en støkiometrisk sammensetning for metanol-syntese eller et lavt H_2/CO -forhold for de ovenfor omtalte andre anvendelser. Gass-strømmene i tabell I har de samme referansetall som de i fig. 1.

15

20

Eksemplene 1 og 2 i tabell I tilsværer fremstilling av metanol-syntesegass egnet for en metanol-synteseprosess ved lavt eller middels trykk og beregnet for drift med et relativt lavt CO_2 -innhold i tilførselsgassen.

25

Eksemplene 3 og 4 i tabell I tilsværer fremstilling av metanol-syntesegass egnet for en lavtrykks-metanol-synteseprosess som krever et relativt høyere CO_2 -innhold i tilførselsgassen.

30

Materialbalansene i eksemplene 1, 2, 3 og 4 i tabell I er basert på et oksygenforbruk på 3000 tonn/dag, hvilket representerer omkring den største enkeltkjede-oksygenproduksjons-enhet som i dag er aktuell. Det fremgår da at den tilsvarende metanolkapasitet er lik eller større enn 6000 tonn/dag i alle disse tilfeller. Foreliggende fremgangsmåte gjør det dermed mulig å innebygge en slik kapasitet i et enkeltkjede-anlegg, mens man på den ene side anvender en syntesegass-

35

kompressor med en rimelig effekt og muligens fullstendig utelatelse av behovet for en slik kompressor under det høye trykk hvorved gassen er tilgjengelig, og på den annen side anvendelse av en dampreformingsoppvarmer av en størrelse som kan sammenlignes med de største oppvarmingsanordninger som for tiden er i drift. I tillegg til dette representerer reformingsoppvarmingsanordningen som anvendes i foreliggende oppfinnelse, en mye mindre del av de totale omkostninger, og fordelene med en oppdimensjonering blir derfor tydelig ettersom annet utstyr i metanolanlegget er billig i forhold til kapasitet.

Eksempel 5 i tabell I tilsvarer andre anvendelser enn metanolsyntese, hvorved det trengs et lavt H_2/CO -forhold, dvs. under 2,5. Det skal påpekes at produksjonen av en syntesegass med et lavt H_2/CO -forhold leder korrelativt til et høyt (H_2+CO) -innhold på grunn av kjemisk likevekt, og dette er også et viktig formål ved fremstilling av reduserende gasser for direkte reduksjon av jernmalm.

Det skal påpekes at i de fem eksemplene som er angitt i nedenstående tabell, varierer prosent metan-ekvivalent i chargen $\diamond 6$ og $\diamond 9$, mellom 37 og 76%, mens derimot prosent metan-ekvivalent i avløpet fra nevnte reformer varierer mellom 1,3 og 2,2%. Med det benyttede uttrykk "prosent metan-ekvivalent" menes mol-% hydrokarboner uttrykt som metan, på en tørr basis, f.eks. 10 mol-% etan er 20% metan-ekvivalent. Derfor har prosent metanekvivalent blitt redusert med en faktor på fra 23-49 gjennom den sekundære reformeren. Som angitt i de fem eksemplene i nedenstående tabell I, er nevnte prosent metan-ekvivalent i chargen til den sekundære reformeren i det minste lik 37% i alle anvendelsene av foreliggende oppfinnelse.

Alle materialmengdene i tabell I er basert på følgende antagelser: (a) den oksygenrike gass inneholder 99,5 volum-% oksygen og 0,5 volum-% (N_2+A) , og nevnte gass forvarmes til $650^{\circ}C$ før innføring i reaktoren R; (b) fraksjonen $\diamond 4$ av

chargen blir også forvarmet til 650°C før innføring i reaktoren R; (c) tilstedeværelsen av etan kunne ignoreres i utløpet fra den primære og sekundære reforming.

5 Det er flere måter å utføre foreliggende oppfinnelse på når to eller flere charger skal anvendes samtidig. Man kan f.eks. enten blande chargene ved begynnelsen, delvis eller fullstendig, og deretter fortsette med oppdelingen mellom fraksjoner $\diamond 3$ og $\diamond 4$ som beskrevet ovenfor, eller velge en
10 eller to av de nevnte charger som skal dampreformerer i det primære dampreformingstrinn, og innføre alle de andre charger direkte i det sekundære reformingstrinn med oksygen. Disse forskjellige måter å kombinere chargene på, skjønt de ikke er representert i nevnte materialbalanser eller
15 -mengder, dekkes av foreliggende oppfinnelse, som er basert på en original kombinasjon av prosesstrinn, og hvilken kombinasjon gir de samme fordeler hva enn antallet av og kombinasjonen av charger som benyttes, måtte være.

20

25

30

35

Tabell I
 Anvendelseseksempler

Eksempel	1	2	3	4	5
Total CH ₄ -mengde ²	8753.21	8704.06	9322.93	9052.30	600
reformingsstrykk, atm. abs.	49.3	69	49.3	69	49.3
PRIMER DAMP-REFORMING					
CH ₄ -inntaksmenge ³	4376.60	4352.03	5327.39	6034.87	100
H ₂ O-inntaksmenge ⁵	10502.85	12185.68	18645.85	19915.07	240
Damp / karbon-forhold	2.4	2.8	3.5	3.3	2.4
Utløpsgass ⁶ : H ₂ O kg.mol/t	7846.68	9569.33	14508.33	15870.20	179.287
H ₂	5951.31	5756.08	9133.16	8851.10	135.980
CO	636.97	523.37	858.19	761.30	14.554
CO ₂	1010.12	1046.49	1639.66	1641.79	23.080
CH ₄	2729.56	2782.17	2829.53	3631.78	62.367
totalt	18174.64	19677.44	28968.88	30756.17	415.268
Temperatur, °C	760	760	760	760	760
SEKUNDER REFORMING					
CH ₄ -inntaksmenge ⁴	4376.60	4352.03	3995.54	3017.43	500
Inntak av oksydasjon- middelmenge ⁷ :					
O ₂	3906.24	3906.24	3906.24	3906.24	307.655
N ₂	19.63	19.63	19.63	19.63	1.546
Utløpsgass ¹⁰ :					
H ₂ O	8473.19	10118.34	15063.45	16551.17	236.367
H ₂	18620.70	18319.35	21442.25	20655.12	1149.833
CO	6746.89	6372.11	6464.89	6114.71	527.258
CO ₂	1548.14	1753.87	2465.03	2530.84	45.843
CH ₄	458.19	578.04	393.00	406.75	26.90
N ₂	19.63	19.63	19.63	19.63	1.546
Temperatur, °C	1060	1060	1027	1049	1149
FORHOLD H ₂ /2(CO)+3(CO ₂)	1.027	1.017	1.055	1.042	-
METANOLPRODUKSJON (omtrentlig) T/d	6124	5999	6592	6383	-

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for fremstilling av en syntese-
gass som enten har vesentlig den støkiometriske sammen-
5 setning som er nødvendig for metanolsyntese, eller et
H₂/CO-molforhold under 2,5, fra en avsvovlet hydrokarbon-
holdig charge ved primær dampreformering fulgt av en sekun-
dær oksygenreformering, k a r a k t e r i s e r t v e d
at man:
- 10 a) for fremstilling av metanolsyntesegass oppdeler
chargen i en første fraksjon omfattende mellom 30 og 100%
og en annen fraksjon omfattende mellom 0 og 70% av den
totale charge, eller for fremstilling av syntesegass med
15 et H₂/CO-molforhold under 2,5 oppdeler chargen i en
første fraksjon på 5-40% og en annen fraksjon på 60-95%
av den totale charge,
- 20 b) utsetter den første fraksjonen fra (a) for en
primær dampreformingsreaksjon ved å blande fraksjonen med
damp og oppvarme blandingen derav ved indirekte varme-
utveksling, i nærvær av en reformingskatalysator, for
dannelse av et gassutløp inneholdende hydrogen med en
temperatur mellom 650 og 880°C,
- 25 c) forvarmer den andre fraksjonen fra (a) til en
temperatur over 350°C,
- 30 d) kombinerer utløpsgass-strømmene fra (b) og (c)
for således å oppnå en gassblanding inneholdende minst 37%
metanekvivalent,
- 35 e) reagerer gassblandingen fra (d) med en gass rik
på fritt oksygen i en enkelttrinns sekundær reformings-
reaktor som drives under vesentlig adiabatisk betingel-
ser og inneholder et sjikt med reformingskatalysator, for
dermed å danne en syntesegass med en minimumstemperatur
på 880°C, og inneholdende mindre enn 7% metan på basis av

tørr gass.

- 5 2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e -
r i s e r t v e d at utløpstemperaturen fra det pri-
mære dampreformingstrinn (b) innstilles mellom 700 og 800°C.
- 10 3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2,
k a r a k t e r i s e r t v e d at utløps-gass-
temperaturen fra det sekundære oksygenreformingstrinnet (e)
innstilles mellom 880 og 1200°C.
- 15 4. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kra-
vene 1-3, k a r a k t e r i s e r t v e d at
driftstrykket ved den primære dampreforming og den
sekundære oksygenreforming innstilles mellom 40 og
120 atm.
- 20 5. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av
kravene 1-4, k a r a k t e r i s e r t v e d at gassen
rik på fritt oksygen som anvendes i den sekundære reforming,
inneholder mindre enn 5 volum-% nitrogen og edelgasser.
- 25 6. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene
1-5, k a r a k t e r i s e r t v e d at forholdet
mellom antall damp-mol benyttet i den primære dampreforming
og antall mol hydrokarbon-karbonatomer behandlet i den
primære dampreforming innstilles mellom 1,2 og 5,0.

30

35

153564

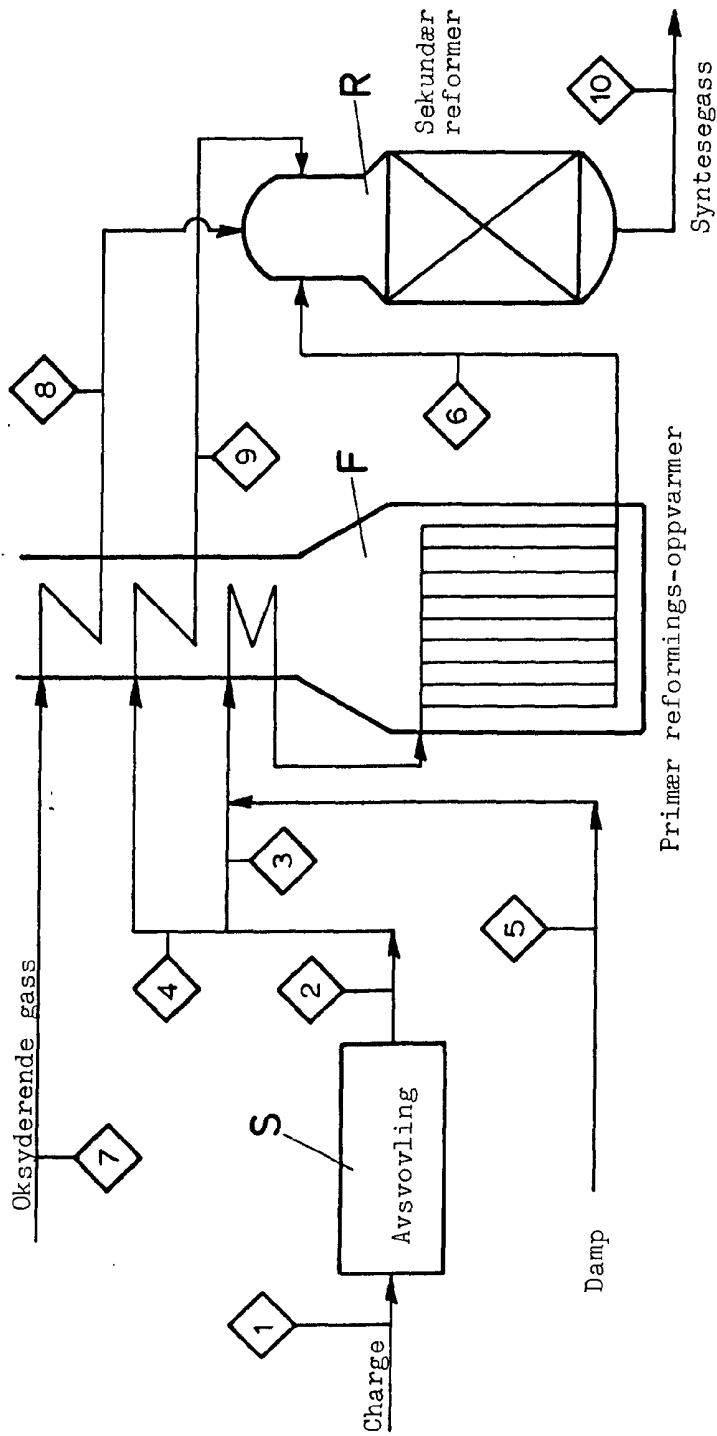


Fig. 1

