

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03811903. X

B01D 71/02

B01D 53/22

C01B 13/02

B01J 12/00

B01J 8/00

[43] 公开日 2005 年 8 月 17 日

[11] 公开号 CN 1655865A

[22] 申请日 2003.5.21 [21] 申请号 03811903. X

[30] 优先权

[32] 2002. 5. 24 [33] US [31] 10/154,704

[86] 国际申请 PCT/US2003/015974 2003.5.21

[87] 国际公布 WO2003/099424 英 2003.12.4

[85] 进入国家阶段日期 2004.11.24

[71] 申请人 BP 北美公司

地址 美国伊利诺斯州

共同申请人 国家石油公司

[72] 发明人 查尔斯·J·贝塞克

特里·J·马扎内茨

谢尔曼·J·驱 埃尔林·里特

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任
公司

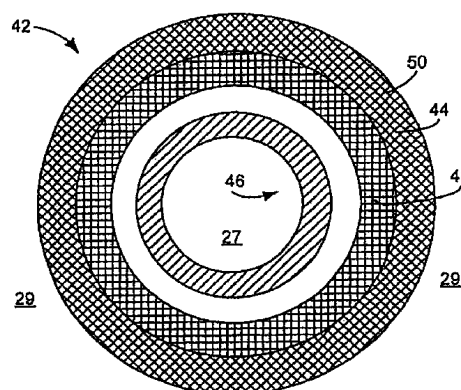
代理人 郭国清 樊卫民

权利要求书 6 页 说明书 17 页 附图 5 页

[54] 发明名称 包含氧传输膜和催化剂的膜体系

[57] 摘要

一种将氧与含氧气体分离并促进与分离氧的化学反应的设备，包括混合传导膜、多孔体和催化反应的材料。混合传导膜具有各自的氧化和还原表面，由能同时传导氧离子和电子的无孔、不透气的固体材料制成。至少膜与催化材料在氧分离和化学反应期间彼此不反应或物理分离。该设备可具体为管子，多个这样的管子形成部分反应容器，得益于该设备的构造，许多化学反应可在其中进行。



ISSN 1008-4274

1. 一种能将氧与含氧气体分离并促进与分离氧的化学反应的设备，它包括：

5 (a) 具有相对的氧化表面和还原表面的混合传导膜，它包括能同时传导氧离子和电子的无孔、不透气的固体材料或其混和物；

 (b) 多孔体；和

 (c) 催化反应的材料，它位于还原表面与多孔体之间，

10 其中膜、催化材料及多孔体由不同物质构成，其中催化材料与膜之间在氧分离和化学反应进行的条件下不发生反应。

2. 如权利要求 1 所述设备，其中固体材料或其混合物是下列通式的钙钛矿：



15 其中，A 选自第 II 族金属、钙、锶、钡、钪、镧、镧系金属、镧系金属和其混合物，

 B 选自铁、锰、铬、钒、钛、铜、镍、钴和其混合物。

3. 如权利要求 1 所述设备，其中膜具有的厚度 (T) 定义为还原和氧化表面之间的距离，为约 0.001 毫米 (mm) ~ 约 10mm。

20

4. 如权利要求 3 所述设备，其中催化材料置于距还原表面一定的距离 (D)，定义为：

$$D=x(T)$$

25

其中 x 为 0~20。

5. 如权利要求 1 所述设备，其中催化材料与多孔体相邻。

6. 如权利要求 1 所述设备，其中催化材料与膜相邻。

30

7. 如权利要求 1 所述设备, 其中催化材料包含一种或多种活性金属, 选自铁、钒、钴、铈、镍、钨、铂、铜、银、金和其混合物。

8. 如权利要求 7 所述设备, 其中催化材料包括镍。

5

9. 如权利要求 8 所述设备, 其中催化材料以其总重量计包含约 1wt.%~约 20wt.%的镍。

10. 如权利要求 7 所述设备, 其中催化材料具有表面积 (A_c), 活性金属与表面积之比至少约为 0.001 克/平方米 (g/m^2)。

10

11. 如权利要求 10 所述设备, 其中活性金属与表面积之比至少为约 0.05 g/m^2 。

12. 如权利要求 1 所述设备, 其中还原表面具有表面积 (A_R), 其中催化材料的表面积 (A_C) 由下式定义:

15

$$A_C = y (A_R)$$

其中, y 为 0.01~1000。

13. 如权利要求 1 所述设备, 其中多孔体包括一种或多种物质, 选自氧化铝 (Al_2O_3)、氧化硅 (SiO_2)、氧化铈 (CeO_2)、氧化锆 (ZrO_2)、氧化钛 (TiO_2)、氧化镁 (MgO) 和其混合物, 其中任选地, 所述的物质可再浸渍一种或多种碱土金属、镧、镧系金属和其混合物。

20

14. 如权利要求 1 所述设备, 其中多孔体具有多个平均直径至少约为 5 微米的孔。

25

15. 如权利要求 1 所述设备, 其中多孔体的孔隙率为约 25%~约 98%。

30

16. 如权利要求 15 所述设备，其中多孔体的孔隙率为约 50%～约 95%。

5 17. 如权利要求 16 所述设备，其中多孔体的孔隙率为约 70%～约 92%。

18. 如权利要求 1 所述设备，其中催化材料的表面积 (A_c) 至少为 0.1 平方米/克 (m^2/g)。

10 19. 如权利要求 18 所述设备，其中表面积 (A_c) 至少为 1.0 m^2/g 。

20. 如权利要求 19 所述设备，其中表面积 (A_c) 至少为 10 m^2/g 。

15 21. 一种能将氧与含氧气体分离并促进与分离氧的化学反应的设备，它包括：

(a) 具有相对的氧化表面和还原表面的混合传导膜，它包括能同时传导氧离子和电子的无孔、不透气的固体材料或其混和物；

(b) 多孔体；

20 (c) 催化反应的材料，它位于还原表面与多孔体之间，但不与还原表面物理接触；和

(d) 任选地，位于还原表面和催化材料之间的一个或多个垫板，

其中膜、催化材料及多孔体由不同物质构成。

25 22. 如权利要求 21 所述设备，其中催化材料与膜彼此之间在氧分离和化学反应进行的条件下彼此反应。

23. 如权利要求 22 所述设备，其中催化材料与多孔体相邻。

30 24. 一种能将氧与含氧气体分离并促进与分离氧的化学反应的设

备，它包括：

(a) 具有相对的氧化表面和还原表面的混合传导膜，它包括能同时传导氧离子和电子的无孔、不透气的固体材料或其混和物；及

(b) 包含催化反应的材料的多孔体，它与还原表面相邻，

5 其中膜材料与催化材料互不相同，彼此之间在氧分离和化学反应进行的条件下没有反应性。

25. 权利要求 24 所述设备，进一步包括位于还原表面和多孔体之间的一个或多个垫板，其中垫板与膜材料和多孔体之间没有反应性。

10

26. 如权利要求 25 所述设备，其中催化材料与膜相邻。

27. 一种能将氧与含氧气体分离并促进与分离氧的化学反应的设备，它包括：

15

(a) 具有相对的氧化表面和还原表面的混合传导膜，它包括能同时传导氧离子和电子的无孔、不透气的固体材料或其混和物；及

(b) 包含催化反应的材料的多孔体，它与还原表面相邻，

其中膜材料与催化材料互不相同，且彼此间不物理接触。

20

28. 如权利要求 27 所述设备，其中催化材料与多孔体相邻。

29. 如权利要求 27 所述设备，其中催化材料与膜相邻。

30. 权利要求 27 所述设备，进一步包括位于还原表面和多孔体之间的一个或多个垫板，其中垫板与膜材料和多孔体之间没有反应性。

25

31. 一种能将氧与含氧气体分离并促进与分离氧的化学反应的设备，它包括：

30

(a) 具有相对的氧化表面和还原表面的混合传导膜，它包括能同时传导氧离子和电子的无孔、不透气的固体材料或其混和物；

(b) 催化反应的材料；及

(c) 位于还原表面与催化材料之间的多孔体，

5 其中膜、催化材料和多孔体由不同的物质构成。

32. 如权利要求 31 所述设备，其中催化材料与多孔体相邻。

33. 如权利要求 31 所述设备，其中膜与多孔体相邻。

10

34. 如权利要求 31 所述设备，其中催化材料与多孔体不存在物理接触。

15

35. 权利要求 31 所述设备，进一步包括位于多孔体和催化材料之间的一个或多个垫板，其中垫板与催化材料和多孔体之间没有反应性。

36. 一种能将氧与含氧气体分离并促进与分离氧的化学反应的设备，它包括：

20

(a) 多层混合传导膜，包括无孔层和多孔层，膜包括能同时传导氧离子和电子的无孔、不透气的固体材料或其混和物；以及

(b) 催化反应的材料，其中催化材料位于多孔层的孔内，

其中催化材料与膜材料之间在氧分离和化学反应的操作条件下没有反应性。

25

37. 一种能将氧与含氧气体分离并促进与分离氧的化学反应的设备，它包括：

(a) 具有各自的氧化表面和还原表面的混合传导膜，它包括能同时传导氧离子和电子的无孔、不透气的固体材料或其混和物；

30

(b) 多孔体；和

(c) 催化反应的材料，
其中至少膜与催化材料在氧分离和化学反应进行的条件下不互相
反应，或者物理彼此分离。

包含氧传输膜和催化剂的膜体系

5 发明背景

发明领域

本发明一般涉及催化膜反应器的设计和使用。更具体地说，本发明涉及包含一个或多个包含氧传输膜和催化剂的反应器，以及用它进行更有效的化学反应的方法。

10

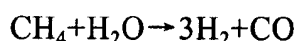
相关技术简述

15

将固态膜用于各种化学组分的氧化和/或分解的催化膜反应器已有研究和使用。这种反应器的一个很有价值的用途就是合成气的生产。合成气是一氧化碳（CO）和氢气（H₂）的混合物，可作为生产散装化学品的原料，例如甲醇、醋酸、氨、含氧产物、氢气、氢醌、乙醇、乙烯、烷烃、芳烃、烯烃、乙二醇、Fischer-Tropsch 产物、合成天然气以及其它液体燃料如汽油。

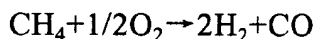
20

通过蒸汽转化或局部氧化，合成气典型地由天然气（即含甲烷（CH₄）的气体）或者其它轻烃产生。在蒸汽转化中，天然气与蒸汽混合，加热至高温。然后将加热的混合物通过催化剂，例如氧化铝（Al₂O₃）负载的镍（Ni），形成合成气：



25

当天然气与氧气（O₂）在放热反应（即反应放热）中反应时，合成气就通过局部氧化反应获得：



30

蒸汽转化反应和局部氧化反应都需要昂贵的费用才得以维持。传统的蒸汽转化技术遇到许多问题。首先，从天然气和蒸汽（H₂O）生成合成气的化学反应是吸热的（即反应需要能量）。在蒸汽转化方法

中，消耗的天然气中大约 1/3 用于产生吸热反应所需的热量，而非用于生产合成气。其次，蒸汽转化产生的合成气中 $H_2:CO$ 的比例比较高（约 3:1~约 5:1）。例如，在合成甲醇时，为了更有效地利用，合成气中 $H_2:CO$ 的比例应当为约 2:1。但是，调整该比例会增加该方法的成本和复杂性。在局部氧化反应中，需要大量的能量和投资才能得到足使反应进行的分子氧。典型地，氧气通过投资大的空分装置获得。

催化膜反应器可用在合成气的生产中。在促进氧化/还原反应的催化膜反应器中，催化膜将含氧气体与被氧化的反应物气体分离。氧气或其它含氧物质（如 NO_x 或 SO_x ）在膜的还原性表面被还原为氧离子（ O^{2-} ），然后穿过膜到另一表面，与反应物气体接触。反应物气体如甲烷被氧离子氧化（即由 CH_4 生成 CO ），电子（ e^- ）释放到膜的氧化性表面。可以相信，采用这种催化膜反应器是有利的，原因有多个。首先，如上所述，催化膜反应器上产生合成气的反应（ $CH_4 + 1/2O_2 \rightarrow 2H_2 + CO$ ）是放热的。举例来说，释放的热量可用配套的装置很好地回收。其次，用催化膜反应器产生的合成气可以得到 $H_2:CO$ 的比例为约 2:1 的合成气。因此，在传统的蒸汽转化技术中必需的额外而昂贵的操作步骤可被省去，所有消耗的天然气都用于生产合成气。

用于将氧从含氧气体中分离的膜材料一般是混合导体，它既能传导氧离子又能导电。氧穿过膜的传输速度的驱动力是膜两侧的氧压差。合适的膜是紧密而不透气的。因此，氧分子和其他分子直接通过膜受到阻碍。然而，氧离子可以选择性地通过膜。膜由此将氧与其他气体分离。

更具体地说，在高温下，通常超过 $400^\circ C$ ，合适的膜材料含有可移动的氧离子空位，为氧离子选择性地穿过膜提供传导位。穿过膜材料由膜两侧的氧分压（ P_{oxygen} ）比驱动，氧离子从高 P_{oxygen} 的一侧到低 P_{oxygen} 的一侧。在膜阴极（或还原）表面发生氧的裂解和离子化（由

O_2 到 O^{2-}), 其中电子来自附近表面的电子态。电荷载体在相反方向同时流动以补偿氧离子流动的电荷。当氧离子穿过膜, 到达膜另一侧的阳极(或氧化)表面, 各个离子就释放其电子, 再重新结合为氧分子, 进入反应物气流, 电子则返回膜的另一侧。

5

通过无孔陶瓷膜的透过速率或扩散速率(这里也称为流动速率)由以下因素控制:(a) 固态离子在膜内的传输速率, 和(b) 膜两侧的离子表面交换速率。分离气体的流速通常可通过减小膜厚度而得到提高, 直到厚度达到临界值。在临界值以上, 氧流速既可通过离子表面交换动力学控制, 又可通过固态离子传输速率控制。在临界厚度以下, 氧流速主要由离子表面交换速率控制。因此, 由于较薄的膜比较厚的膜具有较高的固态离子传输速率, 因此它是所期望的。但是, 较薄膜的低离子表面交换速率(即较高的表面传输阻力)在总组分传输速率中成为控制因素。表面阻力起因于多种机理, 包括在膜的两表面将分子转变分离为离子, 或相反情况。

15

材料中氧离子的传导性起源于氧离子缺陷的存在。缺陷就是物质偏离其理想组成或原子偏离其理想位置。材料中氧离子传导的一个机理是氧离子从一个氧空位到另一个氧空位“跳跃”。氧空位促进这种“跳跃”, 从而促进氧离子传导。氧离子缺陷与已知计量组成的物质结构和晶格结构相关, 或者通过膜材料与气体在催化膜反应器的操作条件下反应而在膜材料中产生。在给定膜材料的给定膜体系中, 固有缺陷和诱导缺陷都存在。

20

具有固有氧离子空位的材料一般优选用作膜。由于反应使得膜材料的氧失去而形成空位一般会对材料的结构完整性产生不利的影响。当氧失去后, 晶格的微观体积会增大。这种微观上的变化会导致宏观体积的改变。由于膜材料易碎, 因此体积的增大导致其断裂, 使得该膜机械不稳定而不能使用。再者, 断裂和体积改变会不期望地使本来不透气的材料透气。

25

30

合成气的生产采用的催化剂是已知的，以前是将它涂在膜表面，例如 Mazanec 等的专利 US 5,714,091 及 5,723,035，和 Schwartz 等的专利 US 6,214,757。一般地，该催化剂包括但不限于氧化铝和氧化镁负载的钴和镍。但是，在催化膜反应器中并非必需用这些催化剂产生合成气。

催化膜反应器的有效利用不限于天然气转化为合成气。该反应器也能用于氮氧化物（ NO_x ）和硫氧化物（ SO_x ）以及硫化氢（ H_2S ）的分解，例如专利' 757 所公开的。

现有技术没有足够重视在建造和维护催化膜反应器中存在的许多不可忽视的挑战。例如，膜材料必须具有传导氧离子的能力，同时在反应器运转的高操作温度和其它苛刻条件下应具有化学和机械的稳定性。而且，膜材料相对于反应器中用来催化化学反应的各种催化剂必须是非反应性或惰性的。更进一步，膜材料相对于反应器中化学反应消耗的各种不含氧反应物也必须是非反应性或惰性的。另外，反应器应预先具有电导性，以维持膜为电中性。

发明概述

将氧与含氧气体分离并促进与分离氧的化学反应的设备包括混合传导膜、多孔体和催化反应的材料。混合传导膜具有氧化和还原两个表面，由能同时传导氧离子和电子的无孔、不透气的固体材料制成。在氧分离和化学反应时，至少膜和催化材料之间应没有反应性或者彼此物理上分开。

在一个可选的具体实施方式中，催化反应的材料位于还原表面和多孔体之间。而且，膜、催化材料以及多孔体由不同物质构成，催化材料与膜在氧分离和化学反应的操作条件下不具有反应性。

在另一个可选的具体实施方式中，催化反应的材料位于还原表面和多孔体之间，但与还原表面没有物理接触。该可选的具体实施方式任选包括一个或多个垫板位于还原表面和催化材料之间。而且，膜、催化材料以及多孔体由不同物质构成。

5

同样在另一个可选的具体实施方式中，设备包括混合传导膜和本身包含催化反应材料的多孔体，其中多孔体与还原表面靠近。膜材料和催化材料彼此不同，在氧分离和化学反应的条件下彼此间没有反应性。在该具体实施方式中，膜材料和催化材料彼此不同，而且彼此间没有物理接触。

10

在另一个可选的具体实施方式中，设备包括混合传导膜、多孔体和催化反应的材料。在该具体实施方式中，多孔体位于还原表面和催化材料之间。另外，膜、多孔体和催化材料由不同的物质构成。

15

在本发明的另一个具体实施方式中，设备包括（a）多层混合传导膜，其中包括非孔层和有孔层，膜由能同时传导氧离子和电子的无孔、不透气的固体材料或其混合物制成；以及（b）催化反应的材料，其中催化材料位于有孔层的孔内。在本具体实施方式中，催化材料与膜之间在氧分离和化学反应的操作条件下没有反应性。

20

通过下面的详细描述，结合附图和所附的权利要求书，本发明的其他特征对本领域的普通技术人员是显而易见的。

25

附图简述

为完全理解本发明，应当参考下面的详细描述和附图，其中：

图 1 为本发明设备的局部断面剖视图；

图 2 为本发明设备的断面横截面图；

图 3 为本发明设备的断面横截面图；

30

图 4 为本发明设备的断面横截面图；

图 5 为本发明设备的断面横截面图；
图 6 为本发明设备的断面横截面图；
图 7 为本发明设备的断面横截面图；
图 7A 为图 7 所示设备的局部放大图；
图 8 为本发明设备的局部断面横截面图；
图 8A 为图 8 所示设备的局部放大图；
图 9 为本发明设备的断面横截面图；以及
图 10 为本发明中多层膜催化反应器的透视图。

虽然公开的设备和方法体现在各种形式的具体实施方式中，但应理解为，附图说明和之后的本发明具体实施方式的描述是阐明性的，并不意欲将本发明限于这里描述和阐明的具体实施方式。

优选具体实施方式详述

将氧与含氧气体分离并促进与分离氧的化学反应的设备包括混合传导膜、多孔体和催化反应的材料。混合传导膜具有氧化和还原两个表面，由能同时传导氧离子和电子的无孔、不透气的固体材料制成。在氧分离和化学反应时，至少膜和催化材料之间应没有反应性或者彼此物理上分开。

参看附图，其中各图中同样的数字表示同一元素或特征，图 1 为从含氧气体中除去氧的设备 20 的局部断面剖视图。设备 20 包括混合传导膜 22、多孔体 24 和催化反应的材料 26。如图 1 所示，多孔体 24 位于膜 22 和催化剂 26 之间。在操作时，含氧气体占据并通过膜 22 的第一区域 27，特别是还原（或还原性）表面 28，而反应物气体则位于膜 22 外侧的第二区域 29，邻近氧化（或氧化性）表面 30。这里称表面 28 为还原（或还原性）表面指它的作用在于还原含氧气体中的氧，而称表面 30 为氧化（或氧化性）表面指其作用在于氧化反应物气体。因此，一般地，在膜的氧化一侧，处理气体被膜分离后的氧离子氧化。在膜的还原一侧，处理气体通过氧的除去而被还原。虽然

膜的氧化和还原表面（分别为 30 和 28）的几何形状和设计是相反的，但占据第一区域 27 的反应物气体与占据第二区域 29 的含氧气体一样重要。虽然这里进行了详细描述，但本发明并不限于这些布置，其他布置也应重视，也在本发明的范畴之内，例如图 2~10 所表示的。

5

举例而言，在可选的具体实施方式中，催化反应的材料位于还原性表面和多孔体之间。图 2 为该可选具体实施方式中设备 32 的断面横截面图。如图 2 所示，催化材料 34 位于膜 38 的还原性表面 36 和多孔体 40 之间。在此具体实施方式中，膜 38、催化材料 34 以及多孔体 40 由不同物质构成，催化材料 34 与膜 38 之间在氧分离和化学反应的操作条件下不具有反应性。

10

在另一个可选的具体实施方式中，催化反应的材料位于还原表面和多孔体之间，但与还原表面没有物理接触。图 3 为该可选具体实施方式中设备 42 的断面横截面图。如图 3 所示，催化材料 44 位于膜 48 的还原表面 46 和多孔体 50 之间。该可选的具体实施方式任选包括一个或多个垫板（未表示出）位于还原表面 46 和催化材料 44 之间。而且，膜 48、催化材料 44 以及多孔体 50 由不同物质构成。在此具体实施方式中，催化材料 44 与膜 48 在氧分离和化学反应的条件下彼此相对具有反应性。

15

20

在另一个可选的具体实施方式中，设备包括混合传导膜和本身包含催化反应材料的多孔体，其中多孔体与还原表面靠近。图 4 和 5 为本可选具体实施方式中设备 52 的断面横截面图。如图 4 所示，设备 52 包括膜 54 以及局部或全部由催化材料构成的多孔体 56。包含膜 54 的材料与催化材料彼此不同，在氧分离和化学反应的条件下彼此间没有反应性。可选地，如图 5 所示，包括膜 54 的材料和催化材料彼此不同，而且彼此间没有物理接触。任选地，一个或多个垫板（未表示出）位于膜 54 的还原表面和多孔体 56 之间，其中这些垫板与膜 54 材料和多孔体 56 之间没有反应性。

25

30

在另一个可选的具体实施方式中，设备包括混合传导膜、多孔体和催化反应的材料。在该具体实施方式中，多孔体位于还原表面和催化材料之间。图 6 和 9 为本可选具体实施方式中设备 58 的断面横截面图。如图 6 和 9 所示，多孔体 60 位于膜 64 的还原表面 62 与催化材料 66 之间。另外，膜 64、催化材料 66 和多孔体 60 由不同的物质构成。在此具体实施方式中，任选地，多孔体 60 可与催化材料 66 和膜 64 二者或之一相邻。可选地，催化材料 66 与多孔体 60 彼此没有物理接触。任选地，一个或多个垫板（未表示出）位于多孔体 60 和催化材料 66 之间，其中这些垫板与催化材料 66 和多孔体 60 之间没有反应性。

在本发明的另一个具体实施方式中，设备包括（a）多层混合传导膜，其中包括非孔层和有孔层，膜由能同时传导氧离子和电子的无孔、不透气的固体材料或其混合物制成；以及（b）催化反应的材料，其中催化材料位于有孔层的孔内。图 7 和 8 为本可选具体实施方式中设备 68 的断面横截面图。图 7A 和 8A 分别为图 7 和 8A 所示设备中一部分的局部放大图。如图 7、7A、8、8A 所示，设备 68 包括多层膜 70，其中包括非孔层 72 和有孔层 74。催化材料 76 位于有孔层 74 的孔内。在本具体实施方式中，催化材料 76 与膜 70 之间在氧分离和化学反应的操作条件下没有反应性。

图 1~10 显示本发明部分设备的各种具体实施方式。虽然这些具体实施方式实际呈管状，但不是必须这样，可以是任何合适的几何形状。合适的几何形状设计例子包括壳-管式设计（如这里所述）、固定管板式设计、板式设计（如 EP 732,138B1 公开的板框式或环状布置）、插入管式设计、螺旋管式设计以及在热交换设备领域普遍存在的其它设计。

实际上，反应器可包括一个或多个前述具体实施方式。例如，从

图 10 可见, 反应器 80 使用前述以及图 1~9 描述的设备 (呈密封管 78 形式)。如同图 1~10 所描述, 管 78 包括端密封的膜管, 它们封闭在反应器模型 80 中, 用复式接头 82 连接起来。进料管 84 将含氧气体 86 送入密封管 78, 缺氧气体 88 通过出口管 90, 经过复式接头 82 从管 78 流出。反应物气体 92 通过反应器壁上入口 96 被送进还原区域 94。反应后气体 98 经过出口 100 流出还原区域 94。

在这里, 术语“混合传导膜”指同时传导氧离子和电子物种 (如电子) 的固体材料或其混合物。而且, 膜既能还原含氧气体, 又能氧化反应物气体。这种膜包括任何适合的具有这些多功能的固体材料。这些材料在文献中一般有描述, 例如 Mazanec 等的专利 US 5,306,411 和 5,702,959、Carolán 等的专利 US 5,712,220、Prasad 等的专利 US 5,733,435 以及 Mazanec 的论文, *Electrochem. Soc. Proceedings* 95: 16-28 (1997), 所有这些在此引入作为参考。

可选地, 混合传导膜可为一种或多种离子导体、固体材料和一种或多种传导电物种 (如电子) 的固体材料的混合物, 其中固体材料混合物形成组合的混合传导膜。这种组合的混合传导膜的一个例子是锆作氧离子导体、固体材料和钇为电导体。这种组合的混合传导膜的另一个例子是锆作氧离子导体、固体材料与铈和锆氧化物的混合物为电导体。由于膜的还原一侧的反应气氛一般为低氧分压, 因此含铬的钙钛矿是特别适合的材料, 因为这种材料在低氧分压环境下很稳定。比较而言, 含铬的钙钛矿在低氧分压下一般不分解。

优选地, 膜为具有下面通式的钙钛矿:



式中, 元素 A 选自第 II 族金属、钙、锶、钡、钪、镧、镧系金属、铪系金属和其混合物。元素 B 选自铁、锰、铬、钒、钛、铜、镍、钴和其混合物。

按照本发明，膜成型为两个表面：还原表面和氧化表面。这种膜可制成适于特殊反应器设计的各种形状，包括片状、管状、密封管状或为侧流反应器的反应器芯。该膜要制成足够厚，使其基本不透气，并且具有机械稳定性，以耐反应器运转产生的应力，但又不能太厚，以致基本限制了氧透过膜的速率。膜具有的厚度（T）定义为还原和氧化表面之间的距离，优选约为 0.001 毫米（mm）～约 10mm，更优选为约 0.05mm～约 0.5mm。

优选地，在维持膜两侧的化学势差时，在常见的氧分压、温度为约 350℃～约 1200℃下膜具有传输氧离子和电子的能力。化学势差可通过维持膜两侧氧分压的正比而实现。该正比优选通过传输的氧与消耗氧（或反应物）气体反应而获得。氧离子传导性一般为约 0.01～约 100S/CM，其中 S（“西门子”）为欧姆倒数（ $1/\Omega$ ）。除提高氧流速外，优选地，膜在约 0℃～1400℃（更优选为约 25℃～1050℃）的宽温度范围以及约 1×10^{-6} ～约 10 大气压（绝对）的氧分压范围内具有稳定性，不发生相变。

在用于氧化/还原反应的催化反应器中，膜在含氧气体和反应物气体之间形成阻隔，例如膜的还原表面与第一区域 27 中含氧气体接触，膜的氧化表面与第二区域 29 中反应物气体接触。含氧气体在膜的还原表面被还原，在表面产生氧阴离子（ O^{2-} ），它通过膜传导到膜的氧化表面。氧化表面上氧阴离子（ O^{2-} ）氧化反应物气体，在表面产生电子（ e^- ），它再通过膜传导回去，以维持膜的电中性，加速其它还原和氧阴离子传导。

在分离氧的催化反应器中，膜在与还原表面接触的含氧气体和与氧化表面接触的缺氧气体或部分真空之间形成阻隔。氧在还原表面被还原，形成氧阴离子，传输通过膜后，在氧化表面被氧化，进入缺氧气体或部分真空中。缺氧气体基本上不与氧阴离子反应。

使用本发明的膜和反应器促进催化膜反应的例子包括甲烷、天然气、轻烃、其它气态烃的部分氧化，以及含或不含二氧化碳（ CO_2 ）的甲烷或其它烃的混合物转变为合成气，氮氧化物（ NO_x ）、硫氧化物（ SO_x ）、 CO_2 及硫化氢（ H_2S ）完全或部分还原性分解，和分子氧（ O_2 ）从其它气体的混合物中分离，特别是从空气中分离。按本发明使用的催化膜能促进 NO_x 还原为分子氮（ N_2 ）、 SO_x 还原为硫（ S ）、 CO_2 还原为一氧化碳（ CO ）以及 H_2S 还原为 S 和 H_2O 。这种膜也能用于促进 Mazanec 等的专利 US 5,306,411 所公开的脱氢和氧化脱氢反应，在此引入作为参考。

按照本发明，催化材料的选择依赖于在反应器的第二区域 29 中期望的反应。典型地，不管催化材料包含一种或多种活性金属，它们都选自铁、钌、钴、铑、镍、钯、铂、铜、银、金和其混合物。

催化材料应当有表面积（ A_c ），活性金属与表面积之比至少约为 0.001 克/平方米（ g/m^2 ），优选至少为 0.05 g/m^2 ，更优选至少为 0.25 g/m^2 。可选地，如果膜还原表面的表面积定义为 A_R ，则催化材料的表面积（ A_c ）由下式定义：

$$A_c = y (A_R)$$

其中， y 为 0.01~1000，优选为 1~100。以另一种方式考虑，则催化剂表面积（ A_c ）至少应约为 0.1 平方米/克（ m^2/g ），优选至少为约 0.5 m^2/g ，更优选至少约为 1.0 m^2/g ，再优选至少约为 10 m^2/g 。

在合成气的生产中合适的催化材料包括一种或多种活性金属，选自铁、钌、钴、铑、镍、钯、铂、铜、银、金和其混合物。优选地，催化材料为占总重量约 1wt.%~约 20wt.%的镍。更优选地，催化材料为占总重量约 7wt.%~约 15wt.%的镍。

用于 NO_x 变为氮气和氧气、 SO_x 变为硫和氧气以及 H_2S 变为氢气和硫的完全或部分还原性分解，以及脱氢和氧化脱氢反应的合适催化

材料的例子在如 Mazanec 等的专利 US 5,306,411 中公开，在此引入作为参考。

催化材料制成合适的形状和结构，与膜、多孔体和反应容器匹配。
具体地说，催化材料可制成片状、管状或密封管状。催化材料与还原性表面应当有一个距离 (D)，定义为：

$$D=x(T)$$

其中 x 为 0~20。在本发明的一些具体实施方式中，催化材料与多孔体相邻，和/或催化材料与膜相邻。

对给定的膜材料而言，较薄的膜可提高总的流动或扩散速率。为利用这一现象，将较薄的膜用一种或多种多孔体支撑。

多孔体的支撑物可用在操作条件下不传导氧离子和/或电物种的惰性材料制成。可选地，支撑物可以是离子传导材料、导电材料，或者是与混合传导膜材料的活性层相同或不同组成的混合传导氧化物材料。优选地，多孔支撑物用具有热膨胀性能的材料制成，它能与混合传导膜材料相容，补偿各个层的组分选自在操作条件下彼此之间没有可逆化学反应的材料。优选地，多孔体包括一种或多种物质，选自氧化铝 (Al₂O₃)、氧化硅 (SiO₂)、氧化铈 (CeO₂)、氧化锆 (ZrO₂)、氧化钛 (TiO₂)、氧化镁 (MgO) 和其混合物，其中任选地，可再浸渍一种或多种碱土金属、镧、镧系金属和其混合物。

按照本发明优选的具体实施方式，多孔体应当包含许多孔，其平均直径至少约为 5 微米。多孔体应当具有约 25%~约 98% 的孔隙率，优选为约 50%~约 95%，更优选为约 70%~约 92%。

若非另外说明，这里术语“氧”一般用于描述在气流和反应器中存在的任何形式的氧(O，原子序数为 8)。通称术语氧包括分子氧(O₂)、氧离子(如 O⁻或 O²⁻)、原子氧(O—)，或其他各种源自分子氧的氧。

在上述气流和体系中，这里使用的术语“氧”不包括碳、氮和硫的氧化物或其他含氧化合物中化学键相连的氧。

5 这里广泛使用的术语“含氧气体”包括气体和气体的混合物，其中至少一种组分气体是氧或氧化物。气体的氧或氧化物能在本发明的膜的还原表面被还原。该术语包括存在于其它气体和气体混合物中的碳氧化物（ CO_x ）、氮氧化物（ NO_x 和 N_xO ）和硫氧化物（ SO_x ），氧化物为其中一个组分，如在惰性气体或与膜不反应的其它气体中的 NO_x 。该术语也包括氧在其它气体中的混合物，如 O_2 在空气中和 O 在 H_2O 10 中。在本发明的设备中，含氧气体与膜的还原性表面接触，气体的含氧组分在还原性表面至少部分被还原，如 NO_x 变为 N_2 。从反应器的还原区域出来的气体含有残留的氧或含氧组分。“氧选择性”用于表示氧离子比其它元素和离子优先通过膜的程度。

15 这里广泛使用的术语“反应物气体”指含有至少一种能在膜反应器氧化表面被氧化的组分的气体或气体混合物。反应物气体组分包括但不限于甲烷、天然气（其主要组分是甲烷）以及包括轻烃（此术语同化学领域所定义）的气态烃。本领域普通技术人员都知道，甲烷是天然气的主要组分，其它较少量的组分包括 C_{3-6} 烃以及痕量的 C_7 或以上 20 烃。反应物气体包括反应物气体组分的混合物、这些组分与惰性气体的混合物、或者这些组分与含氧物种如 CO 、 CO_2 或 H_2O 的混合物。这里使用的术语“耗氧气体”用于描述与膜反应器氧化表面上产生的氧阴离子反应的反应物气体。

25 根据情况，术语“缺氧气体”指（1）其中氧已通过本发明反应器被分离的气体或气体混合物（即含氧气体的剩余气体）或（2）引入用于氧分离以运载分离氧的反应器氧化区域的气体或气体混合物。在第二种情况下，缺氧气体为惰性气体、空气或其它非反应性气体，它们基本不含将在反应器氧化区域被氧化的组分。在第二种情况下， 30 该术语可表示含有一些氧的混合物，例如空气，其中氧含量在通过反

应器的氧化区域后会增加。

5 这里所用的术语“含氧气体”、“反应物气体”、“耗氧气体”和“缺氧气体”以及其它气体混合物包括在本发明相关工艺的温度范围以下不是气态的物质，也包括在室温下呈液态或固态的物质。在室温下为液态的含氧气体的一个例子是水蒸气。

10 用于本发明的膜材料的术语“不透气的”指膜对反应器中含氧气体或反应物气体基本不渗透。在不损害反应器效能的情况下，少量的气体可以通过膜。术语“不透气的”的含义与材料的相对密度有关。例如，假设材料的孔隙是随机分布的而且材料中没有破裂，则理论密度大于 87%的材料一般被认为不透气。

15 词语“不同的物质”指两种物质在化学上彼此不同。例如，由不同组成制成的材料即为由“不同的物质”构成，但由同一组成制成的材料但具有不同的孔隙率则不属于由“不同的物质”构成。词语“不同的物质”不排除催化剂和载体具有相同元素的情况（如 Al_2O_3 负载的 LaSrFeAlO_x ）。

20 术语“非反应性”指两种物质之间的初始反应在它们之间形成分解面并稳定时停止。因此，当分解面在短时间内形成，如约 24h~约 48h，则物质相对于彼此具有“非反应性”。

实施例

25 下面的实施例用于说明本发明但不意欲限制本发明的范围。

将具有密封端和开口端的紧密的混合传导瓷管放入反应器系统，燃料气体加入管子外面，空气加入管子里面。管子由 LaSrFeCrO_x 材料构成，长度为 12.8 厘米 (cm)，外径为 1.02cm，内径为 0.82cm。管子
30 被包裹在 2cm 宽的泡沫状多孔镍带中，该镍带可从加拿大 Toronto 的

5 Special Products 公司购得，牌号为 Incofoam™。带子以螺旋的方式缠绕管子，在拐弯处有重叠，以保证管子的整个外表面被覆盖。整个反应器系统放在炉子里，加热到大约 940℃。反应器金属与管子之间的密封性要进行测试，保证不从高压的燃料一侧泄漏到低压的空气一侧。

10 大气压下的空气以大约 6~8 标准升/分 (SLPM) 的速率加入管子里面。将燃料加入管子外面的压力大为约 185~约 210 磅/平方英寸 (psig)，速率为约 1.7~约 2.5SLPM。燃料组成为 10%氢气 (H₂)、10%一氧化碳 (CO)、40%甲烷 (CH₄) 和 40%二氧化碳 (CO₂)。水蒸气与碳的比例为约 0.95~约 1.26。在试验时，设定炉子温度以控制反应，温度为约 915℃~约 942℃。管子/反应器之间的密封性通过检查空气中 CO₂ 的存在来测试。

15 用热电偶在管子的中间测定催化剂的温度，热电偶放在泡沫状多孔的镍催化剂与管子之间。催化剂的温度在试验过程中在约 750℃~约 890℃之间变化。用气相色谱分析燃料侧和空气侧的流出物。根据空气一侧氧的损失和管子的内表面积计算得到，氧流速为每平方厘米膜表面上大约 13 标准立方厘米 (氧) (sccm/cm²) ~约 16sccm/cm²。
20 甲烷转化率大于 95%。产物分布与给定温度、压力和反应物比例下的计算平衡值吻合。

试验过程中不同阶段的产率数据列于下表。表中数据为原始数据，未经质量衡算校正。流速单位是 sccm。

表.产率数据

运行 时间 (Hours)	空气侧 (°C)	压力 (psig)	流入 (sccm)					流出 (sccm)					甲烷 转化率 (%)
			H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂ O	
0.7	974	188	195	789	155	800	1728	1316	63	970	810	1674	92
40	974	208	196	800	202	800	1728	1428	26	1026	823	1674	97
60	986	209	216	881	223	880	1965	1512	35	1086	900	1674	96
90	990	183	216	880	223	880	2462	1565	56	1040	973	2058	94
130	986	185	216	881	223	880	2462	1585	80	982	987	2272	91

上述描述的目的仅在于清楚地理解，应当理解为不存在不必要的限制，修改都在本发明的范畴之内，这对本领域的普通技术人员来说是显而易见的。

图1

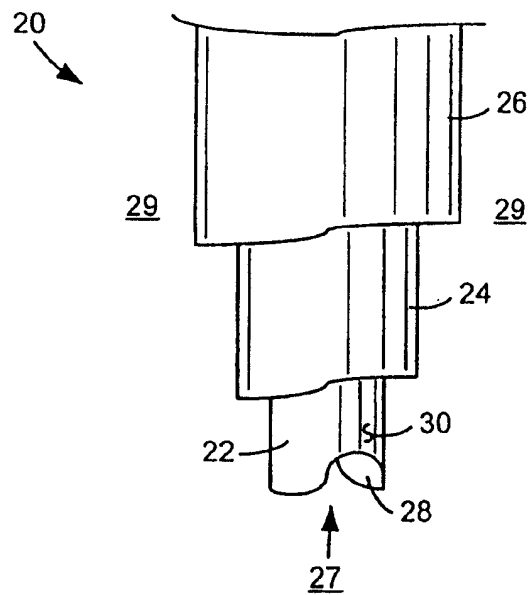


图2

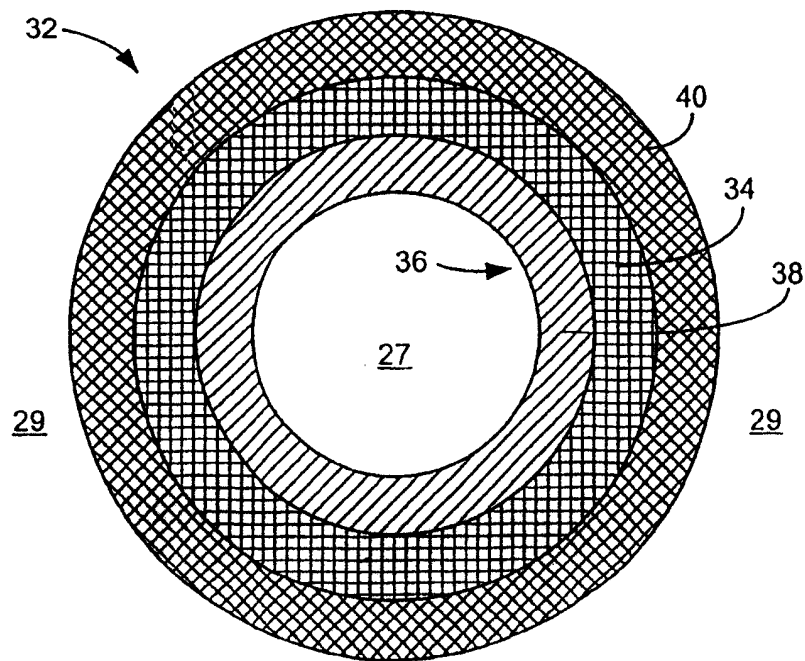


图3

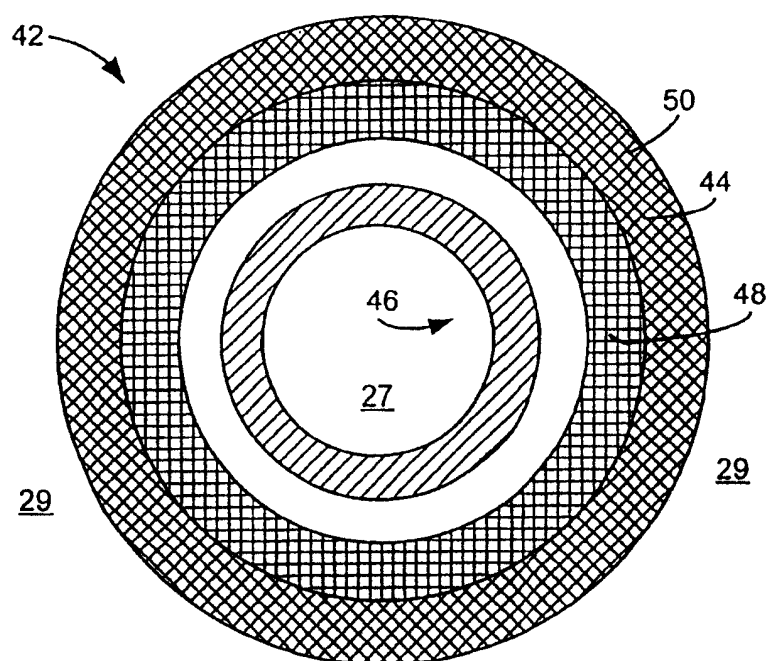


图4

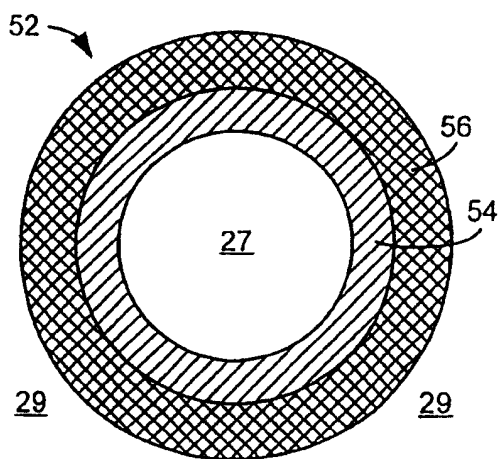


图5

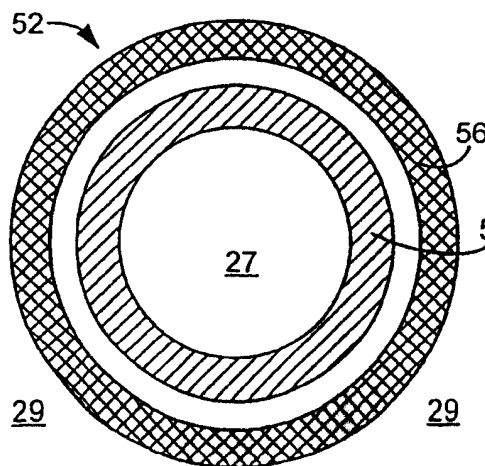


图6

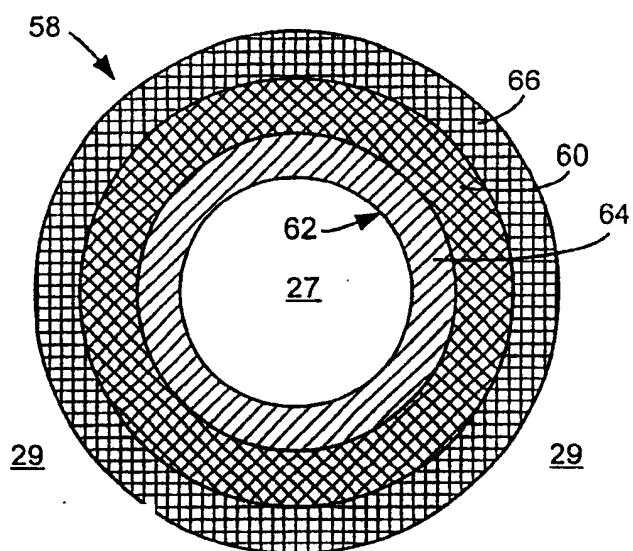


图9

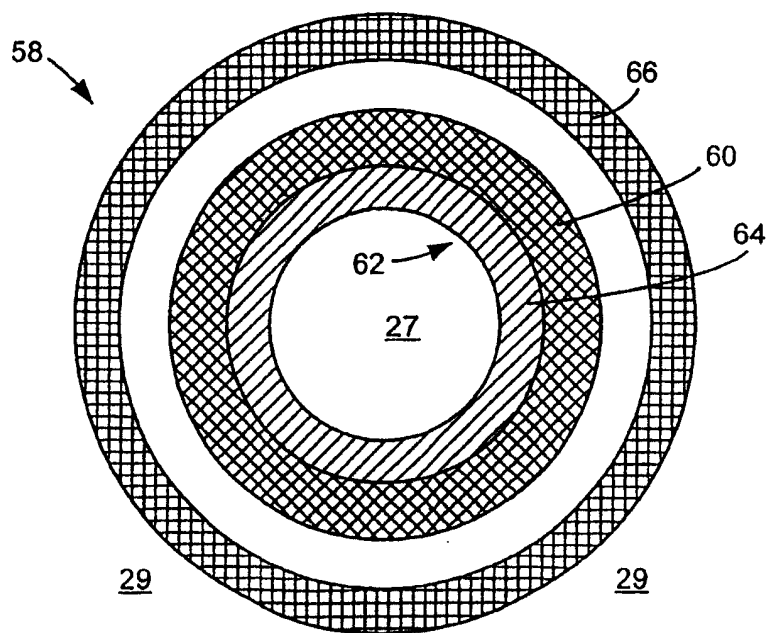


图7

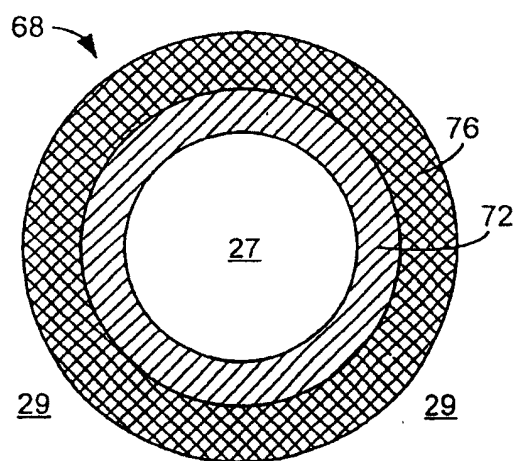


图7A

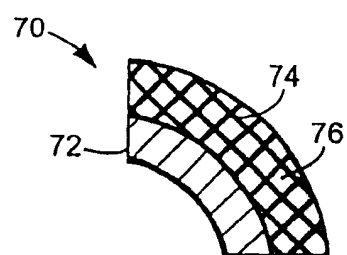


图8

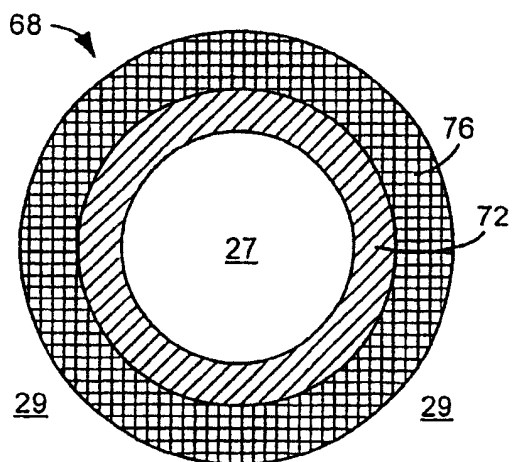
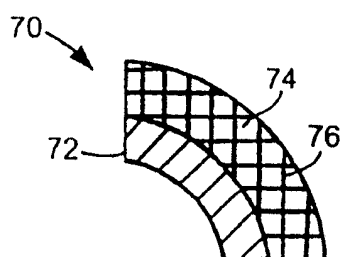


图8A



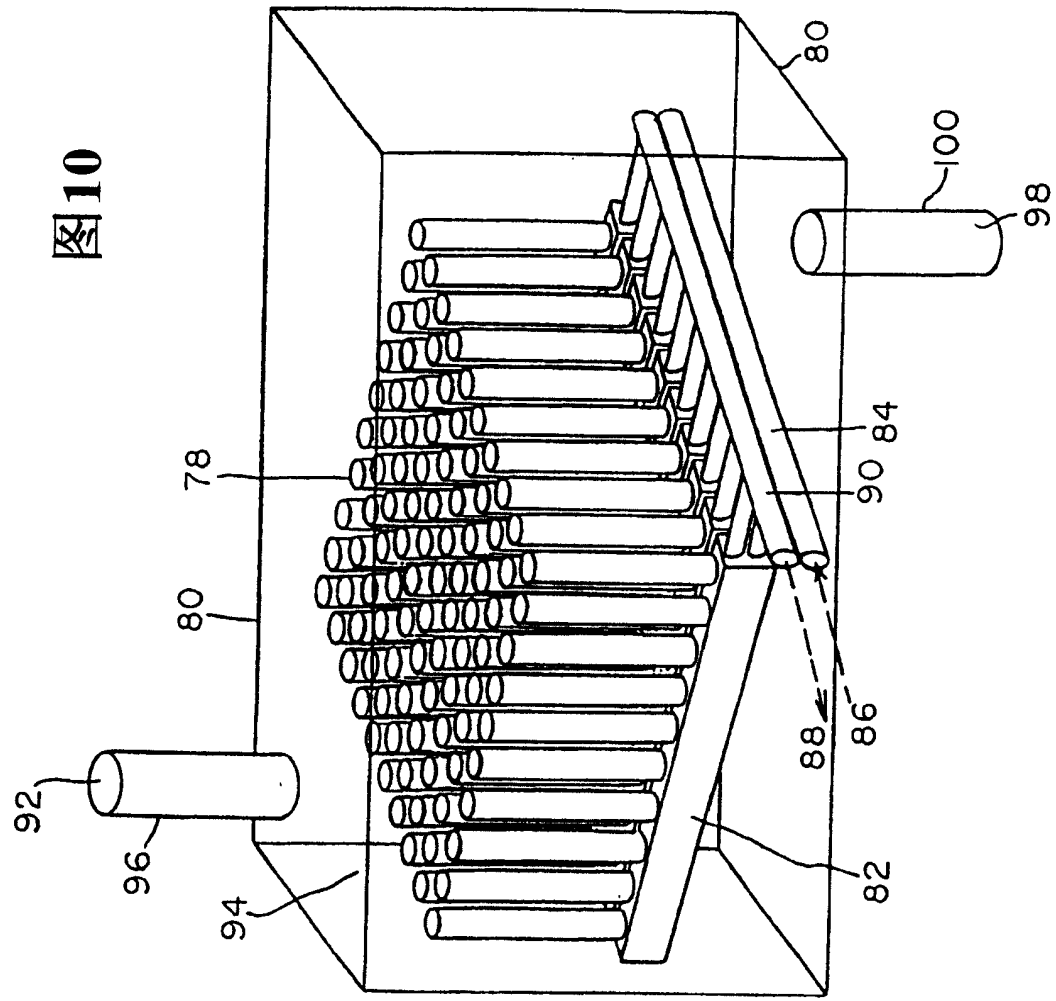


图10