

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

B01J 19/00

C01B 3/36 B01D 53/22

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99118184.0

[43]公开日 2000年3月8日

[11]公开号 CN 1246384A

[22]申请日 1999.8.30 [21]申请号 99118184.0

[30]优先权

[32]1998.8.31 [33]US [31]09/143974

[71]申请人 普拉塞尔技术有限公司

地址 美国康涅狄格州

[72]发明人 R·普拉萨德 C·F·戈特茨曼

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

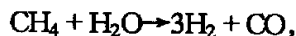
代理人 魏金玺 钟守期

权利要求书 3 页 说明书 17 页 附图页数 6 页

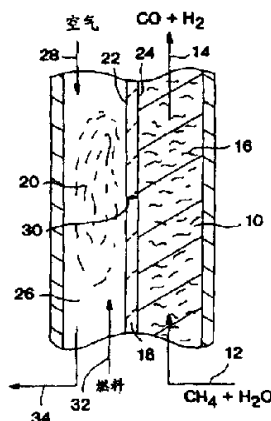
[54]发明名称 用于吸热反应的陶瓷膜

[57]摘要

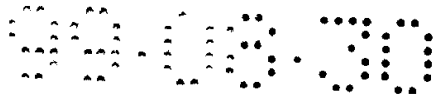
合成气体——氢与一氧化碳的混合物,是甲烷转化成液体燃料的中间体。对于某些应用,需要保持 H₂/CO 的摩尔比例为约 3。这一摩尔比例是由甲烷按下式进行蒸汽重整达到的:



为了提供推动吸热的蒸汽转化反应所需的热量,在反应器中燃烧低级燃料,并将燃烧热导入吸热反应。采用氧选择性离子迁移膜元件迁移燃烧所需的氧,使不希望的 NO_x 吸化化合物的生成最少。



ISSN 1000-8427-4



权 利 要 求 书

1. 一种向反应通道内的吸热反应提供热量的方法，该方法包括以下步骤：

用不透氧的隔离层将所述的吸热反应与燃烧区隔开；

5 在对分离氧有效的温度和氧分压下，使含氧气体沿着氧选择性离子迁移膜元件的阴极侧流过空气通道，将所述含氧气体中所含的氧分离成通过所述的氧选择性离子迁移膜元件迁移到阳极侧的渗透部分和保留在所述阴极侧的渗余部分；

10 使燃料与所述的渗透部分和所述的渗余部分中至少一个部分在所述的燃烧区燃烧，从而产生燃烧热；和

将所述的燃烧热传递到所述的吸热反应。

2. 权利要求1的方法，其中由所述的氧选择性离子迁移膜元件将所述的反应通道与所述的空气通道隔开，该膜元件具有与所述空气通道邻接的所述阴极侧，和与所述反应通道邻接的所述阳极侧。

15 3. 权利要求2的方法，其中包括使工艺气体通过所述的反应通道流动和使所述的渗透部分与所述的工艺气体成分在所述的反应通道中发生放热反应。

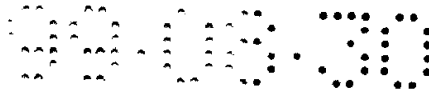
4. 权利要求3的方法，其中第二个氧选择性离子迁移膜元件将所述的空气通道与燃烧通道隔开，所述的第二个氧选择性离子迁移膜能有效地将所述含氧气体中包含的氧分离成通过所述第二个氧选择性离子迁移膜迁移到与所述的燃烧通道邻接的第二个阳极侧的第二个渗透部分和保留在所述的第二阴极侧的第二个渗余部分。

25 5. 权利要求4的方法，其中包括使工艺气体流过所述的反应通道，并使所述的渗透部分与所述的工艺气体成分在所述的反应通道内发生放热反应，同时使所述的燃料与所述的第二个渗透部分在所述的燃烧通道内发生放热反应。

6. 权利要求1的方法，其中由所述的氧选择性离子迁移膜元件将所述的空气通道与燃烧通道隔开，该膜元件具有与所述空气通道邻接的所述阴极侧和与所述反应通道邻接的所述阳极侧。

30 7. 一种反应器，该反应器包括：

中空的壳体，限定反应器的空间；



燃料管，伸进所述的反应器空间，所述的燃料管具有第一和第二相对的两端；

5 第一个管状的氧选择性离子迁移膜元件，限定至少一部分所述的燃料管，所述的第一个氧选择性离子迁移膜元件，具有与所述燃料管邻接的第一个阳极侧和其背面的第一个阴极侧；

不透氮的隔离管，限定至少一部分所述的第一个管状的氧选择性离子迁移膜元件，从而限定所述不透氮的隔离管内表面和所述第一个管状的氧选择性离子迁移膜元件外表面之间的环形空间；

10 转化增强催化剂，置于所述不透氮的隔离管的外面；燃料来源连接到所述燃料管的所述第一段；

含氧气体的气源，通到所述的环形空间；和
工艺气体，通到所述的反应器空间。

8. 权利要求7的反应器，其中所述环形空间的宽度小于5 mm。

9. 一种反应器，该反应器包括：

15 中空的壳体，限定反应器的空间；

管状的氧选择性离子迁移膜元件，其第一段以固定方式连接到第一块管板上，其第二段向反应器空间敞开，它具有在其内表面上的阴极侧和在其与所述中空壳体邻接的外表面上的阳极；

20 不透氮的管，同心地配置在所述的管状氧选择性离子迁移膜元件内，靠近所述的阴极侧，所述不透氮管的第一端，以固定方式固定到第二块管板上，其第二段以可滑动方式固定到第三块管板上，因而所述不透氮管的外表面和所述管状的氧选择性离子迁移膜的内表面形成一个环形空间；

转化增强催化剂，置于至少一部分所述不透氮的隔离管内；

25 燃料来源，与所述的中空的壳体连通；

含氧气体的气源，与所述环形空间的第一端连通；和
工艺气体的气源，与所述不透氮的隔离管连通。

10. 一种反应器，该反应器包括：

中空的壳体，限定反应器的空间；

30 工艺气体管，以固定方式固定到伸入所述中空的壳体的第一块管板上；



不透氮的管，限定所述工艺气体管的至少一部分长度，其一端是封闭的，其另一端以固定方式固定到第二块管板上；

转化催化剂，置于所述不透氮的隔离管和所述工艺气体管之间形成的环形空间的至少一部分中；

- 5 第一个管状的氧选择性离子迁移膜元件，其第一端是敞开的，其第二端是封闭的，此端以固定方式固定到与所述第二块管板位置相反的第三块管板上，该膜元件具有内侧的阳极和外侧面向壳体的阴极；

燃料气体管，同心地伸进所述离子迁移膜的至少一部分长度，在所述燃料气体管外壁和所述离子迁移膜管内壁之间形成的环形空间中的

- 10 至少一部分形成燃烧空间；

壳体接头，连接含氧气体的气源；

壳体接头，用于排出废气，紧靠所述离子迁移管敞开的第一端；

所述的燃料管接头，连接燃料来源；和

工艺气体管接头，连接工艺气体的气源。



说明书

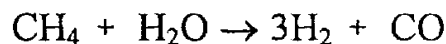
用于吸热反应的陶瓷膜

5 本专利申请是 1998 年 6 月 3 日提交的序号为 09/089,372, 题目为“具有陶瓷膜的合成气体反应器”的美国专利申请的部分继续申请, 在此将其全文引入作为参考。

本发明涉及通过吸热的蒸汽转化反应在反应器中生产产品气体例如合成气或不饱和烃的方法。维持吸热反应的热能是由燃料与氧燃烧产生的, 氧是通过含氧气体与氧选择性离子迁移膜接触进行气体分离后从
10 渗透部分或渗余部分得到的。

要经济地输送天然气和甲烷 - 天然气的主要成分, 是很困难的, 而且不容易将其转化成液体燃料或化学品, 例如汽油、甲醇、甲醛和烯烃, 它们比较容易装贮和运输。为了便于运输, 一般将甲烷转化为合成气体
15 (合成气), 合成气是甲烷转化成液体燃料、甲醇或其它化学品的中间体。合成气是氢与一氧化碳的混合物, 其 H_2/CO 的摩尔比为约 0.6 - 约 6。

将甲烷转化成合成气的一个有效的化学反应是蒸汽转化。使甲烷与蒸汽反应, 吸热转化成氢和一氧化碳的混合物。维持吸热反应的热能是
20 由燃料在外部燃烧产生的。蒸汽转化反应的反应式为



产生 H_2/CO 摩尔比为 3 的合成气。

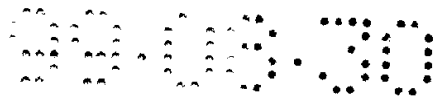
将甲烷转化成合成气的第二个有效的化学反应是部分氧化。甲烷按下式与氧发生放热反应:



产生 H_2/CO 摩尔比为 2 的合成气。

马扎尼克等人的美国专利 5,306,411 公开了将部分氧化和蒸汽转化结合起来生产合成气的方法, 在此全面引入该专利作为参考。然后利用 Fischer-Tropsch 方法将合成气转化成液体, 或利用一些商业方法将其转
30 化成甲醇。

按照马扎尼克等人的专利, 使含氧气体, 优选空气与混合导体氧选择性离子迁移膜元件的阴极侧接触, 并通过离子迁移向混合导体的阳极



侧渗透氧，从而得到用于阳极侧反应的氧。膜元件具有极高的氧选择性。规定“氧选择性”系指传送比其它元素和其离子优先通过膜迁移的氧离子。膜元件是由钙或钇稳定的二氧化锆为代表的无机氧化物或具有萤石或钙钛矿结构的类似的氧化物制造的。

5 一般在超过 400 °C 的高温下，膜元件含有可移动的氧离子空穴，它提供通过膜元件选择性迁移氧离子的传导位点。通过膜元件的迁移是由膜两侧的氧分压 (P_{O_2}) 的比例推动的： O^{2-} 离子从 P_{O_2} 高的一侧流向 P_{O_2} 低的一侧。

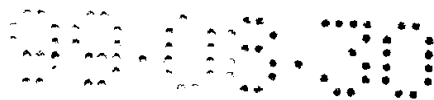
10 O_2 在膜元件的阴极侧电离成 O^{2-} ，然后该离子迁移过膜元件。 O^{2-} 离子随后结合成氧分子或与燃料反应，在这两种情况下都释放出电子 e^- 。只具有离子导电性的膜元件包括位于膜元件表面上的外部电极。电子流通过外电路返回到阴极。具有离子导电性和电子导电性的膜元件，能从内部将电子迁移回阴极侧，因此构成一个回路，而不需要外部电极。

15 序号为 09/089,372 的共同拥有的美国专利申请公开了生产以合成气为代表的产品气体的方法，该方法利用氧选择性离子迁移膜元件为兼有吸热和放热的反应提供氧，其总反应是放热的或能量平衡的。至少控制反应器内的吸热反应、放热反应和内部传热之一，将氧选择性离子迁移膜维持在前述的温度限度内，因为温度在约 1100 °C 以上，膜材料会发生降解。

20 离子迁移膜能使氧局部地转移到反应通道中，以维持部分氧化反应，而没有氮污染反应产品。转化和部分氧化反应之间的平衡，将依赖于受该方法进料组成、催化剂活性和所迁移的氧量影响的有关反应的动力学。这些反应一般在 400 °C - 1200 °C 下进行，优选 800 °C - 1050 °C。由于部分氧化反应是放热的，而转化反应是吸热的，二者之间的平衡将决定整个方法是放热的还是吸热的。随着操作压力的变化，该方法在 H_2/CO 摩尔比为 2.3 - 2.5 达到能量平衡，在上述范围以下产生过剩的能量，在该范围以上需要外加热量。

30 按照专利申请 09/089,372，由放热的部分氧化反应产生的热量，足以满足吸热反应的需要，优选产生能补偿热损失的多余热量。

当放热反应是甲烷的部分氧化作用时，对于生成的每摩尔一氧化碳，该反应生成 2 mol 氢。当吸热反应是蒸汽转化时，对于生成的每摩



尔一氧化碳，该反应生成 3 mol 氢。

在专利申请 09/089,372 中公开的方法和反应器设计，特别适合生产 H_2/CO 摩尔比为 2.3 - 2.5 的合成气， H_2/CO 的摩尔比视反应器的压力而定。

5 对于某些化学过程，要求合成气的 H_2/CO 摩尔比例大于约 2.3。

为将 H_2/CO 比例提高到 2.3 - 2.5 以上，通过推动部分氧化反应向比较完全的氧化方向进行，能够产生更多的热量。这种方法也会生成较多的水和 CO_2 ，必须花费一些钱从产品气体中除去它们。此外，在氧化过程中燃烧的外加燃料是高级天然气，因此较贵。

10 第二种方法是向反应器提供在外部产生的热量。这种方法也是不能令人满意的，其原因与费用有关。

鲁尔等人的美国专利 5,565,009 和 5,567,398，公开了通过甲烷在位于管壳反应器壳侧的催化剂床中进行蒸汽转化生产合成气的方法，在此全面引入这些专利作为参考。维持转化反应的热量是由燃料在管内燃烧提供的，燃料和氧源（空气）分别在管内加热，在它们达到其自动点火温度以后才合并。氧是由空气提供的，空气中所含的氮在燃烧过程中被加热，生成许多有害的 NO_x 化合物，很难才能从燃烧产生的气体中除去它们。

20 在 1997 年 4 月 29 日提交的戈茨曼等人题目为“固体电解质离子导体反应器的设计”的美国专利申请 08/848,204，公开了在将进料气体送到氧选择性离子迁移膜元件的阴极侧之前，利用由放热的氧化反应产生的热量加热含氧的进料气体的方法，在此全面引入该专利作为参考。专利申请 08/848,204 还公开了应用包围着膜元件的导热套管，在保持隔离气体的同时提高传热。

25 虽然上述的公开内容，叙述了利用氧选择性离子迁移膜元件和利用放热的部分氧化反应所产生的热量，推动吸热的蒸汽转化反应生产合成气的方法和反应器，但它们一般限于生产 H_2/CO 摩尔比例为 2.3 - 2.5 的合成气。 H_2/CO 的摩尔比视反应侧的压力而定，而且其中放热的部分氧化反应所释放的热量等于或大于吸热的重整反应所需要的热量。提供外加的热量推动蒸汽转化反应可以得到较高的摩尔比例，但这种方法需要加入以可观的费用在外部产生的热量，而且一般还生成所不希望的 NO_x 化合物。

30



因此，仍然需要有一种不受现有技术的限制，生产 H_2/CO 摩尔比大于 2.3 - 2.5 的合成气的方法。

因此本发明的目的是提供一种生产合成气的方法，产生该合成气的 H_2/CO 摩尔比例，需要比从放热和吸热反应的平衡中所得到的更多的热量。

本发明的另一个目的是提供一些方法和反应器设计，其中产生全部或至少一部分热量的氧化反应，通过采用只对氧有选择性的离子迁移膜从反应环境中除去氮，从而使 NO_x 的生成最少。

本发明的另一个目的是提供在合成气反应器中的燃烧反应，该反应是在能有效地向邻接的吸热反应传热的位置上进行的。用于燃烧反应的氧，是通过使含氧的气体，一般是空气，与氧选择性离子迁移膜接触提供的，然后使氧的渗透部分或渗余部分与燃料反应，释放出供给吸热反应的热量。

本发明的再一个目的是利用热值较低的燃料进行燃烧反应。这种燃料的热值一般在 500 BTU/ft^3 以下，明显低于天然气的热值，天然气的热值一般超过 900 BTU/ft^3 。这能利用便宜的火炬（flare）气体（在精炼厂或其它化学工厂火炬中燃烧的废气），或变压吸附（PSA）的尾气。利用这些从前被看成是废气流的低热值燃料，能显著地降低生产成本。

如果所需的 H_2/CO 比例需要，本发明的另一个目的包括部分氧化反应，它提供一部分合成气体产品和一部分能使吸热的部分氧化反应进行的热量。

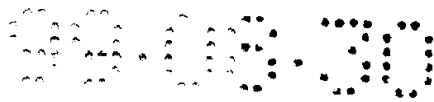
本发明的另一个目的是提供能有效达到本方法上述目标的合成气体反应器的设计。

本发明的一个方面包括向在反应通道内的吸热反应提供热量的方法，该方法包括以下步骤：

（1）用不透氮的隔离层将吸热反应与燃烧区分开；

（2）在对分离氧有效的温度和氧分压下，使含氧气体沿着氧选择性离子迁移膜元件的阴极侧流过空气通道，含氧气体中所含的氧分离成通过氧选择性离子迁移膜元件迁移到阳极侧的渗透部分和保留在阴极侧的渗余部分；

（3）使燃料与至少渗透部分和渗余部分之一在燃烧区燃烧，以产



生燃烧热；和

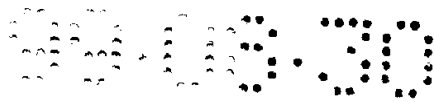
(4) 将燃烧热传递到吸热反应。

在这个方面的优选实施方案中，氧选择性离子迁移膜元件将反应通道与空气通道隔开。氧选择性离子迁移膜元件的阴极侧与空气通道邻接，该膜的阳极侧与反应通道邻接。将燃料注入空气通道，与包含在渗余部分中的氧反应，从而提供该方法所需的能量。在这个方面的另一个优选的实施方案中，由氧选择性离子迁移膜元件将反应通道与燃烧通道隔开，氧选择性离子迁移膜的阴极侧与燃烧通道邻接，而阳极侧与反应通道邻接。第二个氧选择性离子迁移膜元件把燃烧通道与空气通道隔
5
10

开。这第二个氧选择性离子迁移膜元件，能有效地将含氧气体分离成通过第二个氧选择性离子迁移膜元件迁移到邻接燃烧通道的第二个阳极侧的第二氧渗透部分，和保留在第二个阴极侧的第二氧渗余部分。
第三个优选的实施方案适合生产 H_2/CO 比例等于或大于 3 的合成气。在这个实施方案中，将反应通道与空气通道隔开的壁，是一种既不能使氧也不能使氮进入反应空间的不能透过的元件，从而只能使吸热的转化反应发生。该方法的能量是由燃料与从第二个离子迁移膜阴极侧的含氧气体渗透到阳极侧的氧燃烧提供的。
15

在所有上述优选的实施方案中，燃烧所利用的燃料优选热值低于 500 BTU/ft^3 的燃料，因而可以利用一般被看成是废气流的燃料来源。这类燃料来源包括火炬气体和 PSA 尾气。
20

本发明第二方面包括一个反应器，该反应器采用氧迁移膜向装填催化剂的工艺侧提供氧，以支持部分氧化反应，该反应将提供维持吸热转化反应所需的一部分能量，而且该反应器还有燃料在空气通道中燃烧产生额外热量的装置。该反应器具有一个限定反应器空间的中空的壳体。燃料管伸进反应器空间。该燃料管具有第一个和第二个相对的两端。第一个管状的氧选择性离子迁移膜管，其管侧与壳侧限定至少一部分燃料管。第一个氧选择性离子迁移膜的壳侧限定了中空的壳体内不透氮的区域。这第一个氧选择性离子迁移膜元件还具有与燃料管邻接的阴极侧，和其背面的阳极侧。转化增强催化剂被置于靠壳侧的第一个阳极侧的外
25
30



第二方面的优选实施方案能使燃烧反应在不存在空气中氮的条件下在第二个氧迁移膜的阳极上发生。在这个实施方案中，吸热反应的隔离管限定至少一部分第二个管状的氧选择性离子迁移膜元件，以限定环形的空间，该管可以是第一个氧离子迁移膜或不透氮的隔离层。该环形空间位于吸热反应隔离管的内表面，或第一个离子迁移膜元件的阴极与第二个管状的氧选择性离子迁移膜元件的外表面之间。在最优选的实施方案中，这个环形空间的宽度低于 5 mm，以提高对流传热系数。如果采用不能渗透的隔离层，该层可由金属或陶瓷材料制造。在这个实施方案中，加入环形空间的空气将氧迁移到在第二个离子迁移膜内的燃烧区，还可任选地迁移到在第一个离子迁移膜管外面的工艺侧，以支持部分氧化反应。在第二方面的另一个优选的实施方案中，燃料管的第二端被密封，燃料管上具有许多圆形的孔眼，它可将燃料有效地传送到所选位置的第一个阳极侧。

在本发明的第三方面，转化反应发生在内管内，该管可以是离子迁移膜管或不能渗透的隔离管，燃烧反应发生在壳侧或第二个离子迁移膜的外面，其中供氧的空气在二个管之间的环形空间内流动。该反应器具有由中空的壳体限定的反应器空间，在壳体内，设置一些二个同心的离子迁移膜管的支架。由内管外径和外管内径限定的环形空间用作空气通道。转化催化剂置于限定转化反应区的内离子迁移膜内。

象限定外离子迁移膜管和壳体之间的空间一样，内氧选择性离子迁移膜元件的管侧面，限定了不透氮的区域。将主要由甲烷和蒸汽组成的混合物的来源与内管的第一端连接，燃料气与在外管外面壳侧上的入口连接，空气气源与两管之间环形空间的第一端连接。内管的第二端与产品排出装置连接，而环形空间的第二端和壳体的出口与废气排出装置连接。任选地使外管中止在壳体内的空间中，可使环形空间和壳侧的排出物能在壳体内的空间中合并在一起。

这二个管状氧选择性离子迁移膜元件还具有与燃料侧和工艺气体侧邻接的阳极侧，和其背面面向环形空间或空气通道的阴极侧，能为在内管阳极上的部分氧化反应和外管阳极上的燃料反应迁移氧。为了产生具有高比例的 H_2/CO ，可任选内管为不渗透的隔离层。

在另一个优选的实施方案中，用于转化一部分氧化反应和燃烧反应的单独的离子迁移膜管配置在共同的壳体内，并将转化和燃烧区与大气



中的氮隔开。这些管被固定到共同壳体的相对的管板上，第一个封端的离子迁移膜管限定至少一部分工艺气体的气源或排出管，并具有置于离子迁移膜管与工艺气体气源，或排料管之间环形空间内的转化催化剂。在该管内同时发生部分氧化和转化反应。该管的外表面或阴极表面面向壳侧。第二个离子迁移膜管的一端是敞开的，而另一端是封闭的，该管限定以在所希望的位置上具有燃料入口孔眼为特征的一端封闭的燃料加料管。第二个离子迁移膜的阴极面向壳侧。燃烧反应发生在这第二个离子迁移膜管内。壳侧与空气气源连接，通过相应的膜表面进行离子迁移，为部分氧化和燃烧反应提供氧。设置多块挡板使空气以交叉逆流方式流过壳体。由辐射和空气对流从燃烧反应管向转化管提供足够的传热。和在前一个实施方案中一样，在 H_2/CO 比例高的情况下，可用不能透过的隔离管代替第一个离子迁移膜管。

在上述的本发明的任一方面中，管状的氧选择性离子迁移膜元件优选由在高温下对元素氧的迁移有效的混合导体金属氧化物制造。

对于本领域里的技术人员而言，从下面对优选的实施方案和附图的说明中，会发现本发明的其它目的、特性和优点，在附图中：

图 1 是以剖面图说明在内部产生热量维持吸热反应的第一种方法。

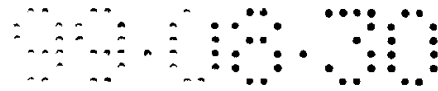
图 2 是以剖面图说明将燃料输送到优选的燃烧区的装置。

图 3 - 5 是以剖面图说明在内部产生热量维持吸热反应的可供选择的方法。

图 6 - 8 是说明根据本发明的方法能有效地生产合成气的反应器的设计。

图 9 是说明用于本发明的反应器中的许多产生热的燃烧管和需要热的转化管的方位图。

图 1 是以剖面图说明按照本发明将热量提供给吸热反应的第一种方法。吸热反应基本上发生在反应通道 10 内。优选的吸热反应是蒸汽转化。工艺气体 12 是一种含有蒸汽转化所需成分的气体混合物，它流过反应通道 10。对于生产合成气，工艺的气体 12 包括甲烷（或其它的轻质烷烃）和蒸汽。工艺气体 12 也可包含其它的反应成分，例如二氧化碳及惰性气体。



为了提高产品气体 14 的生成，优选产品气体为氢与一氧化碳的摩尔比大于约 2.3 - 2.5 的合成气，至少一部分反应通道 10 装填催化剂床 16。催化剂可由珠体组成，或采用另一种方案，将催化剂附着在整体式的基质上，或包含在固定到通道壁上的多孔层中。催化剂可被均匀地分布在 5 整个反应通道 10 中，并具有均匀的活性，或者是渐变地分布并具有逐渐变化的活性，以便增强在所选择的反应通道部分的蒸汽转化反应。选择对强化甲烷蒸汽转化生产合成气有效的催化剂。镍就是一种这样的催化剂，它可被负载在氧化铝基质上。作为一种实际限制，本发明的反应器包括至少一个氧选择性离子迁移膜元件 18。离子迁移膜元件 10 18 优选混合的导体金属氧化物，其在面向反应通道 10 的一侧上具有阳极，而在相反的一侧上具有阴极。在空气通道 26 中流动的空气通过离子迁移提供迁移到阳极上的氧，在阳极上发生部分氧化反应。

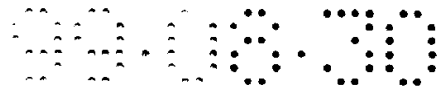
维持吸热反应所需的热量，一部分是由在离子迁移膜 18 阳极上的部分氧化反应产生的，一部分是由燃料在燃烧区 20 燃烧产生的。为了 15 将氮对产品气体 14 的污染减少到最少，用不透氮的隔离层将燃烧区 20 与吸热反应隔开。在图 1 所示的实施方案中，氧选择性离子迁移膜元件 18 起不透氮的隔离层的作用。

可将氧选择性离子迁移膜元件 18 制成混合固体氧化物致密壁或双相导体的形式，或优选制成混合固体氧化物薄膜或负载在多孔基质上的 20 双相导体。

表层膜优选只复盖在反应通道 10 装填催化剂 16 的部分，其余长度的表层是用金属的或陶瓷的、不透气的密封涂料例如镍或二氧化铈涂敷的。

当制成整体结构的形式时，氧选择性离子迁移膜 18 的标称厚度小 25 于 5,000 μm ，优选其厚度小于 1,000 μm 。当制成复合物时，膜元件的厚度一般小于 100 μm ，并负载在多孔的基质上，基质优选由成本低的陶瓷或含镍的金属合金制造。适宜的金属合金包括因康镍合金 200 和海纳合金 230。载体结构也可由高强度的陶瓷材料例如氧化铝、氧化铈或其混合物制造。

30 中间的多孔层一般置于氧选择性离子迁移表层膜和多孔的基质之间，对在基质和表层之间的化学和机械的不相容性起桥梁作用。例如在索罗古德等人的美国专利 5,240,480 中公开了致密的混合导电层对多孔



基质上的中间多孔过渡层的应用。

5 当在离子迁移膜两侧的表面，保持由在离子迁移膜的两侧保持氧分压正比例而引起的化学位差时，在温度为约 450 °C 至约 1200 °C，氧分压占优势的条件下，膜元件具有迁移氧离子和电子的能力。优选通过使迁移的氧与耗氧的工艺气体反应达到这一规定的比例。氧离子的电导率一般为 0.01 - 100 S/CM，其中 S（“西门子”）是欧姆的倒数（ $1/\Omega$ ）。

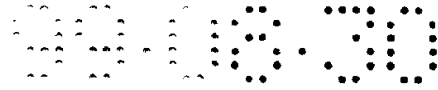
10 适合用作离子迁移膜的材料包括在美国专利 5,702,959（马扎尼克等人）、5,712,220（卡罗兰等人）和 5,733,435（普拉萨德等人）中公开的混合导电的钙钛矿和双相金属-金属氧化的混合物。在此将其全部引入作为参考。

由于在氧选择性离子迁移膜元件阳极侧上的反应环境一般产生非常低的氧分压，在援引的专利中列出的一些含铬的钙钛矿可能是优选的材料，因为它们在氧分压低的环境中往往是稳定的。含铬的钙钛矿一般不会在非常低的氧分压下分解。

15 可任选将可能由相同的钙钛矿材料制成的多孔催化剂薄层加到氧迁移膜元件的一侧或两侧，以增强氧的表面交换和在表面上的化学反应。采用另一种方案，氧选择性离子迁移膜元件的表面层可以掺入例如钴，以增强表面的交换动力学。氧选择性离子迁移膜元件 18 具有阴极侧 22 和阳极侧 24。氧选择性离子迁移膜元件 18 可制成任何所需要的形状，例如管状或板状。

25 阴极侧 22 接触空气通道 26。含氧气体 28 流过空气通道 26 时接触阴极侧 22。在空气通道 26 和反应通道 10 中的氧分压，能有效地引起空气 28 中所含的一部分氧从阴极侧 22 迁移 30 到阳极侧 24。在阴极侧 22 上的氧分压优选至少比在阳极侧 24 上的氧分压大 1,000 倍。更优选氧分压差为约 10^{10} - 10^{15} 。例如在阴极侧上的氧分压可为约 0.1 - 10 atm，而在阳极侧上的为约 10 - 14 atm。

30 将燃料 32 注入空气通道 26 并使其在燃烧区 20 燃烧，产生的热量通过氧选择性离子迁移膜元件传导到吸热反应。虽然燃料 32 可以是高热值的燃料例如天然气或甲烷，但低热值的燃料能提供足以维持吸热反应的热量。一般热值为 150 - 500 BTU/ft³ 的低热值燃料，包括 PSA 尾气和精炼厂的火炬气体。由于这些低热值气体一般被看成是废气流，因此可以以相当低的成本提供燃料 32。



加入的含氧气体 28 一般为空气，在海平面上其中包含约 21 % (体积) 的氧。当含氧气体在有效的温度和氧分压下接触氧选择性离子迁移膜元件 18 时，氧中的一部分即渗透部分，通过氧选择性离子迁移膜元件迁移，而包含在空气中的第二部分氧与燃料 32 发生反应。残余的气流即渗余气体主要包含氮和一些残余的氧，作为贫氧气体 34 排出。这种贫氧气体一般包含不到 6 % (体积) 的氧，但能有效地支持燃烧。因此不需提供单独的氧源支持在燃烧区 20 的燃烧。

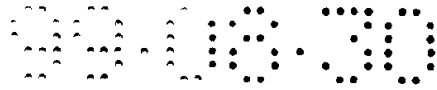
10 优选将燃料 32 沿空气通道 26 的长度均匀地注入，而不将燃料 32 与空气 28 混合去冒提早燃烧和不均匀燃烧的风险，或采用另一种方案，以预定的方式产生局部能量平衡所需的热量。参照图 2，燃料管 36 由足以耐燃烧温度的高温材料例如不锈钢或陶瓷制造，将其插入空气通道 26。燃料管 36 的第一端 38 一般是敞开的，而相对的第二端 40 一般是封闭的。在燃料管上开许多孔眼 42。燃料 32 从第一端 38 进入，流过燃料管 36，通过这些孔眼 42 流出。

15 沿着燃料管 36 的长度，这些孔眼 42 的间距是均匀的。优选这些孔眼按预定的方式配置，以产生局部能量平衡非常需要的热量。如图 2 所示，一般在反应通道 10 的工艺气体 12 的加入端能量缺少得较多。

20 利用 PSA 尾气作为燃料 32 和利用甲烷与蒸汽的混合物作为工艺气体的典型的合成气生产工厂，会产生足够的能量生成 H_2/CO 摩尔比例为约 2.7 的合成气。

25 图 3 是说明用于生产 H_2/CO 摩尔比例至少为 3 的合成气的另一种工艺流程方案。支持转化反应的能量是由燃料 32 在燃烧通道 44 中与氧燃烧提供的，该氧是通过离子迁移膜 24 离子迁移供给燃烧的。燃烧通道 44 配置在反应通道 10 和空气通道 26 之间。在这个实施方案中，在燃烧通道和转化通道之间的不透氮的隔离层 46，是由导热的不透气的材料例如金属的或陶瓷的管或板制成的。

30 配置氧选择性离子迁移膜元件 18，其阳极侧 24 形成燃烧通道 44 的壁，而阴极侧 22 形成空气通道 26 的壁。含氧气体 28 一般是空气，它流过空气通道 26 时接触阴极侧 22，所以包含在空气 28 中的一部分透过氧通过氧选择性离子迁移膜元件 18 迁移 30，以支持在燃烧通道 44 内燃烧区 20 的燃烧。



燃料 32 可以是低热值的燃料。与在图 1 所示的实施方案中不同，在燃烧的环境中不包含氮气，因为只有氧通过氧选择性离子膜元件迁移 30。因此，从燃烧通道 44 排出的燃烧产物 48 基本上不含 NO_x 化合物。

应用离子迁移燃烧膜的优点是，通过局部氧迁移，该反应分布在整个通道的长度上，且与燃烧通道内部局部燃料/氧的比例无关。因此，壁温容易控制在较窄的范围内。通过控制空气 28 和燃料 32 的质量流量、局部氧通量、由催化剂活性和流体组成控制通道 10 中的局部反动力学、以及由辐射和对流控制从膜表面到转化通道的适宜的传热，将氧选择性离子迁移膜元件的温度控制在所选择的离子迁移材料的操作范围内，一般为 $700\text{ }^\circ\text{C} - 1100\text{ }^\circ\text{C}$ ，优选 $800\text{ }^\circ\text{C} - 1000\text{ }^\circ\text{C}$ 。渗余气流的热容可起缓冲器的作用以限制局部温度的偏移。采用图 2 的方法分布注入的燃料可以提供其它的控制方法。

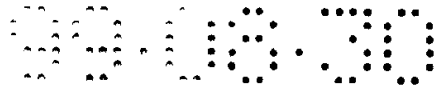
图 4 说明按照本发明的另一种方法。将空气通道 26 配置在燃烧通道 44 和反应通道 10 之间。第一个氧选择性离子迁移膜元件 18 将空气通道 26 与燃烧通道 44 隔开，其阴极侧 22 与空气通道 26 邻接，其阳极侧 24 与燃烧通道 44 邻接。

第二个氧选择性离子迁移膜元件 50 将燃烧通道 44 与反应通道 10 隔开，其第二个阴极侧 52 与燃烧通道 44 邻接，其第二个阳极侧 54 与反应通道 10 邻接。

包含在含氧气体 28 中的氧的第一渗透部分迁移 30 到燃烧通道 44，以支持燃烧区 20 并提供氧。氧的第二渗透部分通过第二个氧选择性离子迁移膜元件 50 迁移 30'，以支持反应通道中的部分氧化反应。吸热转化反应需要的热量，一部分是由部分氧化反应提供的，一部分是由燃料在燃烧通道 44 中燃烧提供的。通过使燃料 32 的质量流量与工艺气体 12 的轻烷烃质量流量成正比，控制产品气体 14 中 H_2/CO 的摩尔比例。燃料与天然气的比例高，有利于提高 H_2/CO 的摩尔比例，因为这样的配置减弱了反应通道中的部分氧化反应并促进了转化。

在这种构型中，还能利用不能渗透的隔离层代替第二个离子迁移膜 50，从而将反应通道 10 内的反应限制于蒸汽转化。

在图 5 所示的本发明的实施方案中，第一个氧选择性离子迁移膜元件 18 将空气通道 26 与燃烧通道 44 隔开，因而燃烧产物 48 基本上是不含 NO_x 的。



在这个实施方案中，由第二个氧选择性离子迁移膜元件 50 将燃烧通道 44 与反应通道 10 隔开。第二个氧选择性离子迁移膜元件 50 具有与燃烧通道 44 邻接的第二个阴极侧 52，和与反应通道 10 邻接的第二个阳极侧 54。

5 包含在含氧气体 28 中的氧通过第一个氧选择性离子迁移膜元件迁移 30，以支持在燃烧区 20 的燃烧。迁移的氧量超过燃烧所需的量，因而在空气通道 26 和反应通道 10 中的氧之间建立氧分压，如果保持燃烧通道 44 中的氧分压为空气通道 26 的氧分压和反应通道 10 的氧分压的中间水平，在燃烧通道 44 中所包含的过量氧就会通过第二个氧选择性离子迁移膜元件迁移 30' 到反应通道 10。

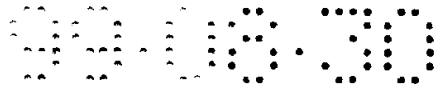
15 燃料 32 低于化学计算需要量（燃料不足），并沿燃烧通道 44 的长度分布，以有利于整个燃烧通道内的氧分压均匀。通过控制含氧气体 28、燃料 32 和工艺气体 12 的质量流量，达到所要求的氧分压分布。在这个实施方案中，吸热转化反应所需的热量，一部分由反应通道中的部分氧化反应提供，一部分由燃料在燃烧通道 44 中燃烧提供。

虽然上述的工艺流程说明了利用蒸汽进行转化，但可以认识到，可用二氧化碳取代上述任一实施方案中的一部分或全部蒸汽。

20 图 6 以剖面图说明反应器 60 特别适合图 4 所示的工艺流程。反应器 60 具有一个限定反应器空间的中空的壳体 62。燃料管 36 具有第一端 38 和相对的第二端 40，第一个管状的氧选择性离子迁移膜元件 18 限定至少一部分燃料管 36。第一个氧选择性离子迁移膜元件 18 具有与燃料管 36 邻接的阳极侧 24 和其背面的阴极侧 22。

25 第二个离子迁移元件 50 围绕着离子迁移元件 18，限定阴极侧 22、52 之间的环形空间 26。第二个阳极侧 54 的外面是转化增强催化剂 16，催化剂填充在中间反应区的长度内。预热区从工艺气体进口 12 延伸至反应区，热回收或冷却区从反应区的底部延伸至产品出口 14。在反应器中加入预热和冷却区降低了管板的温度，允许管板使用普通的工程材料例如碳钢和不锈钢，且使管与管板的连接和密封容易进行。

30 将燃料 32 加入反应器 60。例如将反应器顶盖 64 与第一块管板 66 组合，形成一个将燃料 32 的来源与燃料管（多个）36 的第一端 38 连接的汇流腔。



含氧气体 28 例如空气的气源沿阴极侧 22 和 52 提供空气流。反应器底盖 68 与第二块管板 70 组合，限定将含氧气体 28 的气源与空气通道 26 连接的汇流腔，空气通道 26 分别以第一个氧选择性离子迁移膜元件 18 和第二个氧选择性离子迁移膜 50 的阴极 22 和 52 为界。

5 在壳侧将工艺气体 12 送入反应器 60，或第二个氧选择性离子迁移膜元件 50 的外面。工艺气体 12 在预热区与热的贫氧空气逆流预热，然后进入反应区，它们在反应区与通过第二个离子迁移膜 50 从空气通道 26 迁移 30' 的氧发生部分氧化反应，它们相互之间发生转化反应，生成具有所要求的 H_2/CO 比例的合成气。得到的产品与进入的空气逆流冷
10 却，并作为产品气体 14 离开反应器。

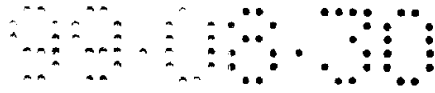
用于吸热的蒸汽转化反应的热量，一部分由放热的部分氧化反应提供，一部分由通过工艺气体 12 和燃料进料管 38 加入的燃料与通过离子迁移膜 50 离子迁移透过的氧在燃烧通道 44 内反应提供的。燃料在燃烧通道 44 内燃烧释放的热量通过辐射和对流传入反应通道 10。由同心管
15 构成的配置对辐射传热有利。采用宽度小的环形空间和/或高的气体速度可以达到高的对流传热系数。

由于离子迁移管 50 不能透过氮，第三块管板 72、第二块管板 70 以及底盖 73 组合，形成一个不透氮的隔离层。阻止空气中的氮进入燃烧通道 44 中，并使氮氧化物的生成最少。由于燃烧通道 44 和反应通道
20 10 是互相独立的，可以在燃烧通道 44 中采用燃烧值低的燃料。

产品气体 14 的组成，通过控制工艺气体 12 的组成和质量流量以及燃料 32 的质量流量和浓度来控制。为了促进完全燃烧，优选保持燃烧通道 44 内燃料/氧的比例处于下限。如前所述，可任选将燃料管 36 的第二端 40 封死，燃料通过燃料管壁上的许多孔眼加入，以便更好地控
25 制燃烧区 20。

为了向部分氧化和燃烧反应供氧，通过接头 75 和孔眼 77 将空气加入空气通道 26。燃烧通道 44 的燃烧产物和空气通道 26 中贫氧的剩余气体排入共同的空间 29，它们通过接头 81 从其中离开反应器。

为使由温度和组成的变化所引起的燃料管 36、第一个和第二个氧
30 选择性离子迁移膜元件管 18 和 50 长度的变化不受限制，采用固定密封和滑动密封相结合。在专利申请 09/089,372 中比较详细地叙述了固定密封和滑动密封在壳体反应器中的应用。通过将第一端 38 以固定方式连



接到第一块管板 66 上来限制燃料管 36。相反的第二端 40 保持自由状态，以补偿轴向的尺寸变化。

第一个氧选择性离子迁移膜元件 18 的第一端 76 以固定方式连接到第二块管板 70 上，第二端 78 保持自由状态，以补偿轴向的尺寸变化。

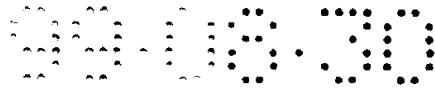
5 第二个离子迁移膜管 50 以固定方式固定到底盖 73 上，位于第三块管板 72 和第四块管板 74 上的滑动密封 80 以可滑动方式支持第二个氧选择性离子迁移膜元件 50，使其不受轴向尺寸变化的限制。为了减少对滑动密封 80 维修的困难并提高安全性，可在滑动密封和第四块管板 74 之间加入缓冲气体 82 例如蒸汽。只举例说明底部密封的缓冲气体装置。如果需要，可通过加入一块管板和壳体接头，在顶部滑动密封加入
10 同样的缓冲气体装置。缓冲气体在稍大于工艺气体 12 或产品气体 14 的压力下引入，所以如果滑动密封 80 发生泄漏，蒸汽、蒸汽转化反应的成分会流进反应器的空间中。结果，可基本上放松对滑动密封的质量要求，并避免反应气体泄漏到含氧的空间中。

15 工艺侧的气体，在预热区和冷却区，也任选在反应区，由横向挡板 84 引导，以交叉逆流方式通过反应器，以得到高的传热系数，如果在反应区采用横向挡板，就能补偿流动分布不均匀和不均匀的反应动力学。

如果需要生产 H_2/CO 摩尔比例至少为 3 的合成气，可任选由金属
20 或陶瓷制造的不能渗透的隔离管代替第二个离子迁移膜管 50。在这个实施方案中，转化反应所需的全部热量是由燃料燃烧提供的。

空气通道 26 可能起燃烧区 20 和反应通道 10 之间热绝缘体的作用。为了通过达到高空气速度和高对流传热系数抵消这种作用，空气通道 26 的宽度应当小，优选低于 5 mm，更优选的 1 - 3 mm。这一点在
25 单纯的转化炉实施方案中是特别重要的，其中必须将更多的热量从燃烧区传递到转化反应。采用另一种方案，可以将燃烧通道和空气通道互相交换，使燃烧通道的位置与转化通道邻接。这一方案改善了反应区中的热传导，但使预热和冷却区的传热变差。

图 7 以剖面图说明反应器 90，在反应器中，具有催化剂 16 的转化
30 (反应) 通道 10 被配置在第一个管状的氧选择性离子迁移膜元件 18 内。第一个氧选择性离子迁移膜 18 与第一和第二块管板 66、70 一起构成反应区不透氮的隔离层。第二个离子迁移膜管 50 包围在离子迁移



膜管 18 的周围，限定以两个离子迁移膜 18、50 的阴极侧 22、52 与界的空气通道 26 的环形空间。燃烧通道 44 被配置在壳侧和第二个氧选择性离子迁移膜元件 50 的外面，该通道可包括挡板 86，以增强传热和补偿流动分布不均匀和不均匀的热效应。如上面所公开的，该反应器包括反应区、预热区和冷却区。

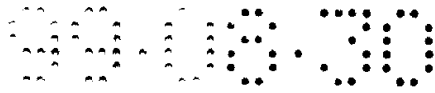
含氧气体 28 一般是空气，它被加入空气通道 26 中。在空气 28 内包含的氧的第一渗透部分迁移 30 到反应通道 10 进行部分氧化反应。第二部分透过氧迁移 30' 到燃烧通道 44。也将燃料 32 引进燃烧通道 44，并在燃烧区 20 与渗透氧反应，产生在反应通道 10 内发生的吸热反应需要补充的热量。

将工艺气体 12 加入反应器 90 并通到工艺气体管 92。由反应器顶盖 64 和第一块管板 66 形成的汇流腔连接。通过工艺气体管 92 上的许多孔眼 94 加入工艺气体。工艺气体管的进入端被扩大，并密封到管板 66 上。工艺气体管 92 伸进反应区，在其外径和离子迁移管 18 内径之间形成很窄的环形流动空间 95，以便提高在工艺气体侧面的预热区的传热系数。对于管 18 底端的冷却区和排料采用类似的配置。工艺气体管 92 和与其相对应的排料管 97 优选由金属制造。

第一个氧选择性离子迁移膜元件 18，在一端以固定方式连接到例如第二块管板 70 上，它在相反端以可滑动方式固定到第一块管板 66 上，使由温度和组成变化引起的轴向膨胀不受限制。第二个氧选择性离子迁移膜元件 50，在一端以固定方式连接到例如第三块管板 72 上，其相对的一端不受限制，以使由于温度和组成变化而引起的轴向长度变化所导致的轴向膨胀不受限制。

与前一个实施方案相同，可以采用分段式的蒸汽缓冲滑动密封。如果优选反应器 90 的设计是单纯的转化炉，第一个氧选择性离子迁移膜元件 18 可用不迁移氧离子的金属或陶瓷管代替。

图 8 示出反应器 100，其中具有反应通道 10 和燃烧通道 44，它们分别位于反应器 100 封入空间中单独的管内。燃烧由燃料 32 支持，燃料 32 由例如反应器底盖 68 和第一块管板 66 限定的汇流腔通入燃料管 36。燃料 32 通过许多孔眼 42 送入燃烧通道 44，或采用另一种方案，通过上述燃料管敞开的第二端送入。



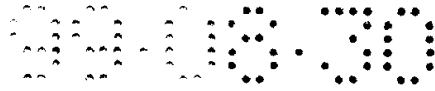
燃料管 36 限定燃烧通道 44 的一个表面。由第一个氧选择性离子迁移膜元件 18 的阳极侧 24 限定其相对的表面。含氧的气体 28 一般是空气，它沿着氧选择性离子迁移膜元件的阴极侧 22 在壳侧流动。所含氧的一部分通过氧选择性离子迁移膜迁移 30，这一部分透过氧在燃烧区 20 与燃料 32 结合，产生热量支持在反应通道 10 中进行蒸汽转化。

转化反应与燃烧反应是分开的，转化反应是通过将工艺气体 12 送入装填催化剂的反应通道 10 发生的，该反应通道是由产品排出管 81 和离子迁移管 50 之间的环形空间形成的，在催化剂 16 存在下，工艺气体在其中被转化成产品气体 14，它一般为合成气。不透氮的隔离层将反应通道 10 与在反应器 100 封入空间中流动的含氧气体 28 隔开。如果要支持在反应通道 10 中的部分氧化反应，那么不透氮的隔离层就构成第二个氧选择性离子迁移膜元件 50，它具有与流动的含氧气体 28 接触的第二个阴极侧，使含氧气体 28 中所含的一部分氧迁移 30' 到第二个阳极侧 54。如果需要单独的蒸汽转化，不透氮的隔离层由不迁移氧离子的金属或陶瓷制造。

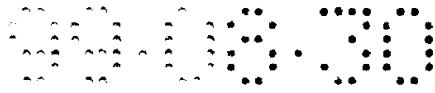
空气以交叉逆流方式通过壳侧。反应器 100 可以包括横向流动挡板 84，用以导流、产生高速度、增强传热和补偿流动分布不均匀和单管之间的不均匀反应。燃料燃烧反应的热量通过辐射和对流传热传递到反应通道。

第一个氧选择性离子迁移膜 18 在一端以固定方式固定到第一块管板 66 上，氧选择性离子迁移膜元件 18 相对的第二端是自由移动的。同样，第二个氧选择性离子迁移膜元件 50 在第一端以固定方式固定到第二块管板 70 上，其相对的第二端是自由移动的。该反应器的设计使轴向尺寸的变化不受限制，因而不需任何滑动密封。

第一块管板 66 与第一个氧选择性离子迁移膜元件 18 之间的密封必须只耐较小的压差，且很容易由常规方法制成，例如在金属管板和金属化的管端之间进行金属钎焊。第二块管板 70 与第二个氧选择性离子迁移膜元件 50 之间的密封必须耐高得多的压差。虽然常规密封是足够的，但在本发明的范围内，由在工艺气体 12 入口 102 和密封之间加入缓冲气体进行分段密封。结果，泄漏到密封周围的中空壳体中的是缓冲气体例如蒸汽，而不是烷烃。



虽然图 8 只示出了一对管，但典型的反应器将包含许多管，这些管是有间隔的，并由间隔较小的横向挡板不紧固的支持，以提供足够的传热。图 9 以示意图示出有代表性的管束的一部分，该管束中包含反应通道 10 的多排管与包含燃烧通道 44 的多排管互相交替。当然任何其它适宜的管配置也适合于本发明的反应器。



说明书附图

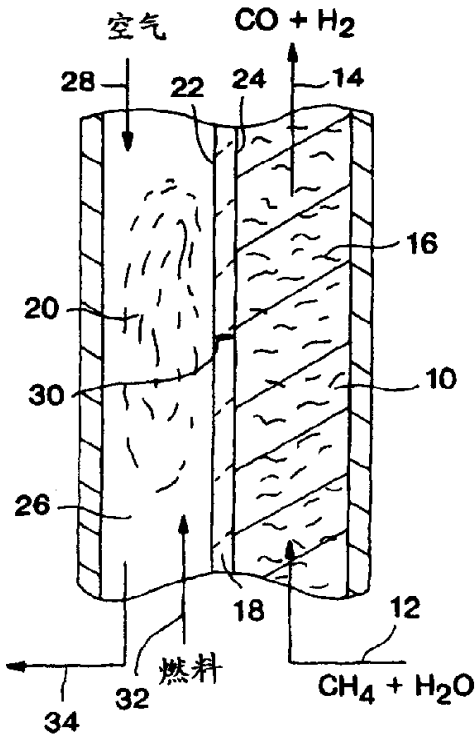


图 1

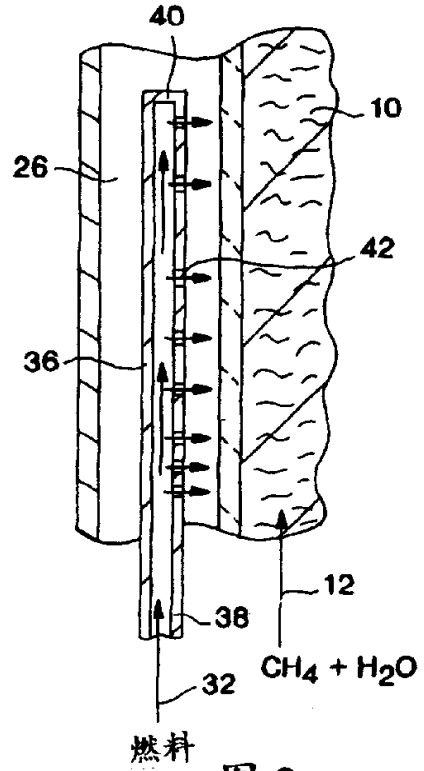


图 2

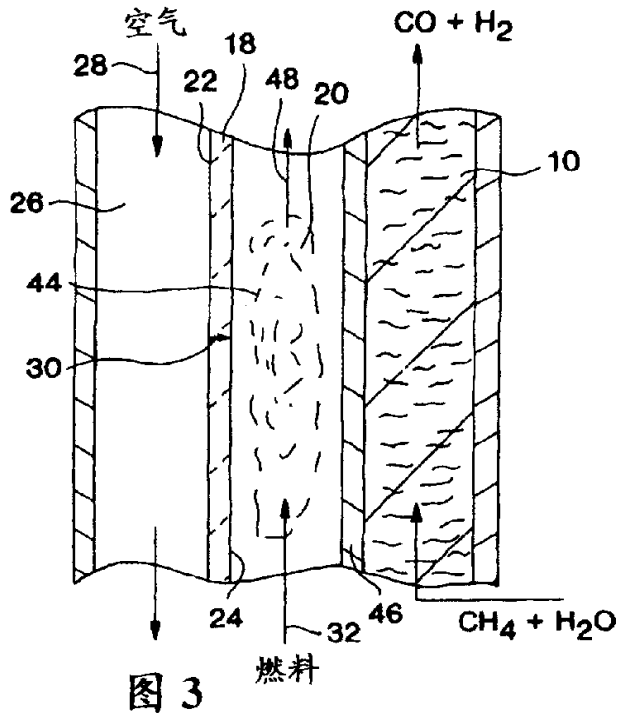


图 3

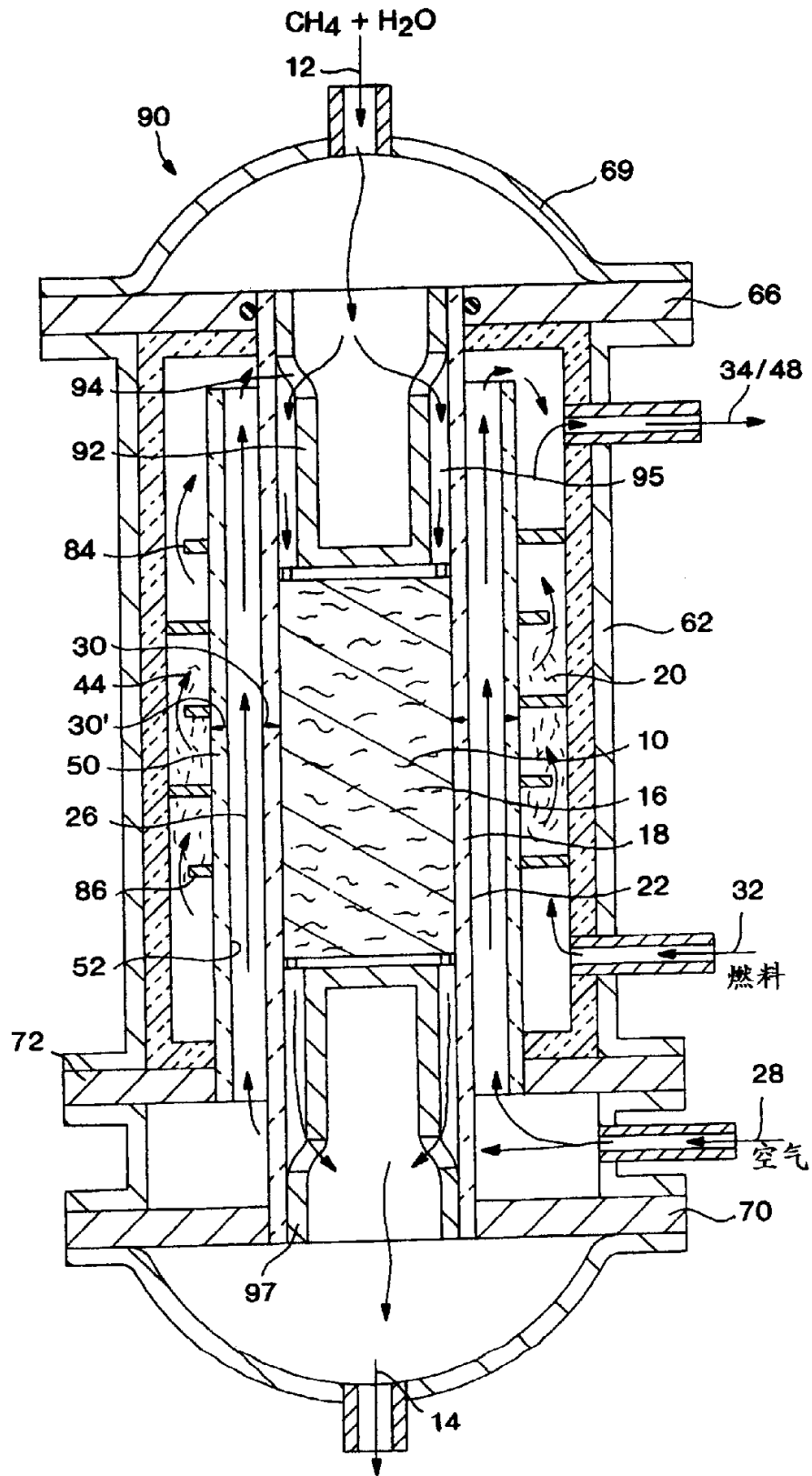


图 7

