



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93107412.6

[45]授权公告日 1998年1月7日

[11] 授权公告号 CN 1036913C

[22]申请日 93.6.23 [24]颁证日 97.10.11

[21]申请号 93107412.6

[30]优先权

[32]92.6.24 [33]EP[31]92201879.1

[73]专利权人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72]发明人 K·A·冯肯曼

L·L·G·雅格布斯

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标
事务所

代理人 吴大建

[56]参考文献

EP303438 C01B3 / 38

GB2239406 C01B3 / 26

审查员 倪 骏

权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 烃类的部分催化氧化方法

[57]摘要

烃原料部分催化氧化的方法，该方法包括在绝热条件下，使含有烃原料气、含氧气体和不是必需的蒸汽的进料气，在氧对碳的摩尔比为 0.45—0.75 条件下，在高压下，在反应区域内与催化剂接触，该催化剂包括了担持在载体上的从周期表第Ⅷ族中选出来的金属，并且以高沟路弯曲固定排列并保有于反应区中，催化剂的固定排列优选的是颗粒形式陶瓷泡沫形的固定床。

权 利 要 求 书

1. 烃原料部分催化氧化的方法，其中该方法包括在绝热条件下，使含有烃原料气、含氧气体和不是必需的蒸汽的进料气，在氧对碳的摩尔比为 0.45-0.75 的条件下，在 $2 \times 10^5 - 10^7$ 帕压力的反应区域内以进料空速 20,000 - 50,000,000 NI/l/hr 与催化剂接触，该催化剂包括选自担持在载体上的铈、钒、钨和铂金属，该催化剂以 1.1-10.0 沟路弯曲值的固定排列保留于反应区中。

2. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于烃原料包括甲烷。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征是含氧的气体基本上是纯氧。

4. 根据权利要求 1 的方法，其特征是进料气含有的烃原料和含氧气体的量使氧对碳的含量比例为 0.45-0.65。

5. 根据权利要求 1 的方法，其特征是其中进料气中含有蒸汽，蒸汽对碳的比例是 0.0-3.0。

6. 根据权利要求 1 的方法，其特征是催化剂含有选自铂和铈的金属。

7. 根据权利要求 1 的方法，其特征是其催化剂的固定排列形式选自颗粒状催化剂的固定床或陶瓷泡沫固定床。

8. 根据权利要求 1 或 7 的方法，其特征是该固定排列所具有的沟路弯曲值为 1.1-5.0。

9. 根据权利要求 8 的方法，其特征是该固定排列的沟路弯曲值为 1.3-4.0。

10.根据权利要求1的方法,其特征是进料的空速为 50,000-10,000,000NI/l/hr。

11.根据权利要求1的方法,其特征是进料的压力为 2×10^5 - 7.5×10^6 帕。

说 明 书

烃类的部分催化氧化方法

本发明是关于烃类的部分催化氧化方法,特别是关于由甲烷、天然气、伴生气或其他的轻质烃源来制备一氧化碳和氢混合物的方法。

在催化剂存在下,烃类例如甲烷或天然气的部分氧化,对于制备在公知技术中用作合成气的一氧化碳和氢气的混合物是具有吸引力的一种方法。如此制得的合成气可以转化成有价值的产品。例如,通过费-托(*Fisher-Tropsch*)合成法制备烃燃料油的中间馏分、以及烃腊,润滑基油或甲醇。

在高压,如约 3×10^6 帕,和很高的空速例如约 $100,000 \text{ Ni/l/h}$ 的数量级下,适当的部分催化氧化方法将可以得到高产率的一氧化碳和氢,从热力学观点来看,为了得到高产率的一氧化碳和氢,必须在高的温度下操作部分氧化的过程。然而,业已发现这对于避免产生极大的高峰温度,典型的是超过 1200°C (这种峰值温度对工业反应器是不需要的)是非常困难的。因此,需要一种避免产生高峰温度的,在高产率条件下高选择性地生产一氧化碳和氢的部分氧化方法。

对于部分催化氧化已经提出了多种方法和操作方案。从而, *Lapszewicz. J. A* 等人在 (*Symposium on Natural Gas upgrading II presented before The Division of Petroleum Chemistry, Inc. American Chemical Society, San Francisco Meeting, 5th to 10th April. 1992*) 中, 公开了试验室规模试验的细节, 即在等温方式下操作一个填充了未知组分的催化剂的单通路反应器, 使用空气对甲烷进行部分催化氧化。该报告中指出一氧化碳的产率已超过了在热力学平衡条件下的产率。然而, 在等温条件下, 操作工业规模的反应器, 存在着复杂的操作问题, 并且最好避免这些问题。

Blanks, R. F 等人 1990 年在“化学工程科学”第 45 卷 No. 8, 2407—2413 页中, 公开了用空气部分催化氧化天然气制备合成气的方法。为了保持很高的操作温度, 在该方法中使用了双通路绝热反应器, 并以循环的方法使气流周期地返回。然而, 这种循环方式的结果会使反应器处于不稳定的状态。如果将其用于工业规模的操作上, 这种方法将会出现操作上的问题。

欧洲专利申请公开号 0,303,438 (*EP-A-0,303,438*) 公开了一种部分催化氧化烃原料的方法, 该方法是把含有烃原料、氧气或含氧气体和不是必需的蒸汽的气体混合物引入到部分催化氧化区中与其中存在的催化剂接触, 其中催化剂的表面积对体积的比至少为 $5\text{cm}^2/\text{cm}^3$ 。该部分催化氧化区通过多层浇注的绝热材料进行绝热以防止热损失。在该过程中所使用的催化剂可包括宽范围的催化活性

组分,例如,钨、铂、铑、铈、钒、钨、钼、钨、钨、和它们的混合物。进而,在 EP-A-0303438 中描述了一般认为没有催化活性的材料也可以作为催化剂使用,例如,难熔氧化物,如,堇青石、铝红柱石、钴红柱石钛酸铝、二氧化锆尖晶石和氧化铝。催化剂可以是各种形状,例如可以是堆积形成细长管路的波纹金属片或者线网。然而,在 EP - A - 0303438 中优选的是使用单片形。

在 EP-A-0303438 的实施例中所涉及的部分催化氧化反应器,使用了一系列留有 9 个空间的催化剂盘,每个盘含有厚度为 10 英寸 (0.25 米) 的蜂窝状单片。使用含有天然气 (>95% 甲烷) 和蒸汽的进料,该蒸汽具有各种对碳的比例,气体空速为 $97,000\text{hr}^{-1}$ 和温度为 870°C 、 950°C 和 1040°C 下操作反应器,为了保证反应器在催化剂间有足够低的压力降以达到该方法中的非常高的空速,采用蜂窝状的单片结构是非常需要的。然而,这种反应器的制备和操作均是昂贵的,所以不适于工业规模的使用。

一种引起注目的方式是使进料气体与在反应器内停留在固定床上的颗粒状催化剂进行接触。这种方式已经公知地应用在广泛的工艺中。然而,到目前为止,对于烃的稳定态的部分催化氧化方面,还没有把这种反应器应用在工业规模中,其原因是由于在固定床中所需的催化剂的体积导致了通过床的高的压力降,这样就妨碍了为达到操作目的而要求的很高的气体空速。

令人吃惊的是，现发现使用具有高沟路弯曲度的催化剂床，如颗粒状催化剂的固定床、陶瓷泡沫固定床或纱网的无定形叠层床，如果特定的工艺参数被满足，能在所需的很高的空速下实施烃类原料的部分催化氧化。进而，发现了其优点，即在不产生高峰值温度下，在上述设定的工艺参数条件下进行操作，可使得一氧化碳和氢都以很高的产率制备出来。

因此，本发明提供了一种烃类原料部分催化氧化的方法，该方法包括，在绝热条件下，使含有烃原料气、含氧气体和不是必需的蒸汽的进料气，在氧对碳的摩尔比为 0.45—0.75 条件下，在高压下，在反应区域内与催化剂接触，该催化剂包括了担持在载体上的从周期表第 VIII 族中选出来的金属，并且以高沟弯曲度固定排列于反应区中。

本发明的方法也可以用来从任何气体或者具有低沸点的烃原料制备一氧化碳和氢的混合物。该方法特别适应于甲烷、天然气、伴生气或其它轻质烃源的部分氧化。

烃原料与含氧气进行反应。空气是适用的含氧气体，优选的是使用纯氧作为含氧气体。这样就避免了当用空气作为含氧气体时所需的对大量惰性气体（如氮气）的处理。该进料气可含蒸汽但不是必需的。

在进料气含有的烃原料和含氧气体中，氧对碳的量的比例范围为 0.45—0.75。关于氧对碳的比例是以分子氧(O_2)对存在于烃原料

中的碳原子的比例为基准的,优选的氧对碳的比例范围为 0.45—0.65,其中氧对碳的比例接近化学计量比 0.5 时是最为优选的。如果蒸汽存在于进料气中,蒸汽对碳比例优选的是 0.0—3.0,最优选的是 0.3—2.0。

在绝热条件下,进料气与催化剂接触。为了达到这种特殊的目的,在反应条件中提到了术语“绝热”,其意味着防止从催化剂床的所有热损失和辐射,除了反应器的气流蒸汽带走的热量。

业已发现。为了防止在催化剂反应床中产生过度的高峰温度,在绝热条件下操作反应器是非常必要的。最意外地发现了,如果热量,特别是借助于反应器的壁幅射或对流形式的热量,离开催化剂床时,会引起催化剂床的操作温度升高并且在该过程中氢和一氧化碳的选择性下降。相反地,发现了如果绝热操作反应器,如上文所述,则催化剂床的操作温度下降,并且在反应中对一氧化碳和氢的选择性增加。

在催化剂的存在下,烃原料的部分氧化可有效地进行,该催化剂包括了周期表中第 VIII 族的金属元素做为催化活性组分。用于本方法中的优选催化剂包括从钨、铑、钼、钨、铱和铂中选择出来和一种或多种金属,特别优选的催化剂是含从铱、铂、铑、和钨中选择出来的一种或多种金属。用于本发明方法中最合适的催化剂是含铑催化剂。

该催化剂是将其化活性组分担持在载体上并以具有高沟路弯曲

度的排列保持在反应器的反应区。以往技术的象蜂窝状单片的催化剂结构具有很低的沟路弯曲度,而不适于用在本发明的方法中。用在本发明说明书中的术语“高沟路弯曲度”是指物质或其排列具有大于上述单片结构的沟路弯曲度而言,因此该术语由此被确定。具有高沟路弯曲度结构或排列的例子是颗粒状催化剂、金属网和陶瓷泡沫的固定床。挤压出的单片可以用在本发明中,只要其排列成具有高沟路弯曲度的结构,在这样的排列中,单片的每片或其层是以打破和切断在材料中存在的细长通路的形式排列的,因而,可以显著地增加结构的沟路弯曲。颗粒催化剂的固定床是一种适用在本发明中方法的排列。含有担持在陶瓷泡沫载体上的催化活性金属的固定床也可用在本发明的方法中并且是最适合的结构。

术语“沟路弯曲度”是本技术领域中的普通术语,对于固定床来说,其沟路弯曲度是以通路长度再加上气体流过床层的长度和通过固定床最短的直线通路长度的比来确定的,因此,以往技术的蜂窝单片结构的沟路弯曲度值为1.0。本发明方法的固定床排列具有高的沟路弯曲值,其沟路弯曲值至少为1.1。颗粒状固定床一般的沟路弯曲值为约1.5,而若以陶瓷泡沫为载体时,可制得具有约3.0到4.0或甚至更高的沟路弯曲值。一般而言,在本发明中固定床排列的沟路弯曲值为1.1至约10.0,优选的是约5.0。最适宜的沟路弯曲值范围为1.3至4.0。

催化剂包括有载体。对于催化剂的催化活性组分的载体可以使

用金属网类的金属或陶瓷泡沫的陶瓷材料。被用于制备颗粒状催化剂的合适载体已经是公知的技术,它包括了难熔氧化物如,二氧化硅、氧化铝,二氧化钛、氧化锆和它们的混合物。对于颗粒状催化剂最优的载体材料是氧化铝。特别是 α -氧化铝。催化活性组分可以通过公知的技术沉积在载体上。颗粒状催化剂中的催化活性组分沉积在载体材料上的合适方法是浸渍。用做催化活性金属载体的陶瓷泡沫可由上述的难熔氧化物来制备,一般是氧化锆并且是商业上可得到的,合适的陶瓷泡沫是具有30—150孔/每英寸(12—60孔/每厘米)的那些陶瓷泡沫对于将催化活性金属沉积在陶瓷泡沫载体上的最合适的方法是浸渍。

前述讨论的工艺特点的总和及要求使用小体积的固定催化剂床,并且采用的工业催化部分氧化方法要求使用高空速,一般的气体空速在20,000—50,000,000 Nl/l/hr ,更为优选的是在50,000—10,000,000 Nl/l/hr 。空速为约1,000,000 Nl/l/hr 是本发明方法中典型使用的值。

一般地,本发明中的操作压力可高至 10^7 帕,较为优选的是 $2 \times 10^5 - 7.5 \times 10^6$ 帕的范围。

在高温下进料气与催化剂进行接触,部分催化的操作温度为750—1200 $^{\circ}\text{C}$,其中一般使用的是1000—1200 $^{\circ}\text{C}$ 。有利的是将进料气在与催化剂接触前预热。本发明方法的进一步的优点是由于应用了上述的很高的气体空速,所以在进料气与催化剂接触之前不需要对

原料气预热进行限制,以保证进料混合物温度高于自动点火温度。在与催化剂接触之前,可以使得原料气组分进行充分的混合,因而,在自动点火延迟时间过去之前,保证了进料气一旦充分混合即与催化剂接触。

另一方面,本发明是关于通过使用如上所述的方法任何时候制备一氧化碳或氢。

本发明的方法通过如下说明例的方式进一步得到说明,其中的实施例1、2和4是按照本发明的方法列举的例子,而实施例3和5是比较实施例。

实施例1

催化剂的制备

通过用氯铂酸(H_2PtCl_6)水溶液浸渍市售到的颗粒状 α -氧化铝载体,接着进行干燥和焙烧此浸渍物质而得到的铂/ α -氧化铝催化剂。此催化剂含有0.5%重量的铂。

部分催化氧化

反应器的结构是包括一个透明的兰宝石管并同心地安装在外部透明的聚碳酸酯管内。一种不可透过辐射的铂片围绕在内部兰宝石管的周围。催化剂装在内部的兰宝石管中。催化剂以催化剂颗粒,其具有1.5沟路弯曲值的形式保持在固定床中。甲烷和氧气(足以使氧对碳的比为0.5的量)进入反应器中并在以2巴压力和气体小时空速(GHSV)为900,000 $Nl/l/hr$ 进入反应器之前进行彻底混合。

进料气在催化床中的停留时间为 8 毫秒。

离开反应器的气体混合物组分用气相色谱加以测定。反应器的操作温度通过光学高温计测定。反应器的操作条件和实际结果列举在下列表 1 中。

实施例 2

使用同样的一般方法,重复实施例 1 中的试验。反应器的操作条件和结果列举在表 1 中。

实施例 3—比较例

为了比较的目的,重复实施例 1 的试验,但省去了铂片。此比较试验的操作条件和结果列于下述表 1 中。

实施例 4

催化剂的制备

通过用氯化铑($RhCl_3$)水溶液浸渍市售的颗粒状 α -氧化铝载体,接着干燥和焙烧此浸渍物来制备铑/ α -氧化铝催化剂。制成的催化剂含有 5.0% 重量的铑。

部分催化氧化

将含有铑的催化剂置于具有沟路弯曲值为 1.5 的颗粒固定床中,并用实施例 1 描述的步骤对甲烷进行部分催化氧化。反应器的操作条件和试验结果综合在下面的表 II 中。

实施例 5—比较例

为了比较的目的,重复实施例 4 的试验,但是省略了铂片,比较

试验的操作条件和结果,表示在下面的表 II 中。

从表中列出的数据可以看出,当使用含铂催化剂,在绝热条件下操作反应器时,由于放置了铂片导致了对催化剂床而言显著降低的操作温度。进而,可看出甲烷的总转化率和本方法对一氧化碳和氢的选择性有明显的增加。

从表 II 中列出的数据可以看出,当使用含铑的催化剂时,对于甲烷的转化率和本方法对氢和一氧化碳二者的选择性得到了类似的结果。含铑催化剂比钯催化剂,在部分催化氧化反应中,显示了更大的固有活性,这就导致了总的转化率和选择性非常接近处于热力学的平衡状态下可望达到的状况。然而,在绝热条件下使用含铑催化剂也可以观察到本方法显著地增加了转化率和选择性。

表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3 (比较)
操作条件			
温度 (°C)	850	860	1150
压力 ($\times 10^5$ 帕)	2	3	2
GHSV (Nl/l/hr)	900,000	900,000	900,000
氧/碳的比	0.5	0.5	0.5
反应器出口气体组成			
CH ₄ (%)	22	20	31
CO (%)	34	34	28
CO ₂ (%)	5	6	7
H ₂ (%)	31	35	15
H ₂ O (%)	8	6	20
CH ₄ 转化率 (%)	64	67	53
O ₂ 转化率 (%)	100	100	100
CO : 选择性 (%) ¹	87	85	80
H ₂ : 选择性 (%) ²	79	86	43

¹ 基于 CH₄ 转化率的 CO 的选择性

² 基于 CH₄ 转化率的 H₂ 的选择性

表 II

	实施例 4	实施例 5 (比较)
操作条件		
温度 (°C)	#	950
压力 ($\times 10^5$ 帕)	1.75	1.75
GHSV (Nl/l/hr)	1,000,000	900,000
氧/碳比	0.61	0.61
CH ₄ 转化率 (%)	98.3	97.2
O ₂ 转化率 (%)	100	100
CO 选择性 (%) ¹	94.0	93.5
H ₂ 选择性 (%) ²	93.4	93.3

1 基于 CH₄ 转化率的 CO 选择性

2 "

通过检查所测定的温度基本上低于 950°C