

公 告 本

申請日期	87.5.15
案 號	87106474
類 別	C01B 3/26

修正	04 年 月 日
補充	A4 C4

426638

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書 (89年1月修正)

一、發明 名稱	中 文	化學轉化之裝置及方法
	英 文	Device and Process for Chemical Conversions
二、發明 創作人	姓 名	1. 馬克 S. 克里費須 (Mark S. Kleefisch) 2. 卡羅 A. 尤度維屈 (Carl A. Udovich) 3. 阿拉卡南達哈塔查亞 (Alakananda Bhattacharyya) 4. 泰迪斯 P. 寇比林斯基 (Thaddeus F. Kobylinski)
	國 籍	1-4 皆屬美國
三、申請人	住、居所	1. 美國伊利諾州 60544 普蘭費爾德北維斯塔巷 413 號 2. 美國伊利諾州 60435 喬里特班克優巷 3526 號 3. 美國伊利諾州 60187 威頓希倫道 2230 號 4. 美國賓州 16052 普羅斯佩克特普羅斯佩克特路 2158 號
	姓 名 (名稱)	安莫克股份有限公司 Amoco Corporation
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國伊利諾州 60601 芝加哥東南道爾夫路 200 號
	代 表 人 姓 名	羅伯 E. 史羅特 (Robert E. Sloat)

426638

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C分類：

A6

B6

本案已向：

美 國 (地 區) 申請專利，申請日期： 案號： ， ☒有 ☐無主張優先權
1997年 4月25日 08/845,310號 (主張優先權)

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明()

本發明是關於同時進行放熱及吸熱的化學轉化並傳輸其間之熱之裝置。更特別者，本發明是關於使用傳導氧離子緻密陶瓷膜的自動生熱模組，從含氧氣體中以選擇性分離出氧，直接供給予氣態有機化合物作局部燃燒，以及使所成氣態混合物作吸熱的化學轉化，在自動生熱模組中成為增加價值之生成物。

使用根據本發明的自熱模組之方法，例如用於含有氧和碳和分子氫的合成氣的生產，最好該合成氣是不含有害物質及／或如氮氣之惰性氣態稀釋劑。本發明之裝置特別適合於在整體自熱模組中以複合局部燃燒和水蒸汽及／或二氧化碳的重組，轉化天然氣或其他形式之氣態低級烷烴使成為合成氣。

發明背景

諸如甲烷之低分子量烷之轉化成為合成燃料或化學品，由於低分子量烷可從穩定而可靠的來源供應，因此漸重視。例如天然氣井和油井於今產生大量的甲烷。此外，低分子量烷烴通常存在於煤的蘊藏中，而且可以形成於如在煉油程序、和煤、焦油砂、油頁岩、和沼氣等的氣化或液化等開採作業之中。

許多此等烷烴的來源位於比較偏遠的區域而遠離使用人。取得的便捷性是對有效而積極利用遠處之甲烷、乙烷和天然氣素的主要障礙。各項成本如壓縮液化天然氣，或建築和保養輸送天然氣至用戶的管線，常常高得嚇人。結果，企求將低分子量烷烴轉化為較易輸送的液態

五、發明說明(2)

燃料和化學原料的方法，而且已有若干如此之方法曾被提出報告。

所報導之方法可依簡便歸類為直接氧化途徑和間接的合成氣途徑。直接氧化途徑是將低級烷轉化為如甲醇、汽油、比較高分子量的烷烴。反之，間接合成氣途徑涉及產生作為中間產品的合成氣。

如業者之所知，合成氣是一氧化碳和分子氫的一種混合物，通常具有之二氫對一氧化碳之莫耳比為在1:5至5:1範圍內，而且可能含有其他氣體，如二氧化碳。合成氣具有一種用途，作為原料以供依習知之費托(Fischer-Tropsch)法以及其他方法轉化為醇類、烯烴類、或飽和烴類(鏈烴類)。合成氣並非一種物品，而是產於現場以供加工處理者。合成氣之一重要用途是作為原料以轉化成高分子量(例如C₅₀₊)之鏈烷烴，供作氫裂原料，轉化成高級噴射機燃料和超高十六烷值柴油機燃料之摻混成份。合成氣之另一重要用途為供大量轉化成甲醇之用。

為求生產較優於較低分子量(例如C₈至C₁₂)之線形鏈烷烴之高分子量鏈烷烴，或合成甲醇，所利用原料合成氣最好具有約為2:1或較小之H₂:CO莫耳比。如業者所習知，費托(Fischer-Tropsch)合成氣轉化反應使用具有比較高的H₂:CO比率的合成氣，以使產生具比較大量的甲烷的烴產物。例如，用H₂:CO比約為3者產生具比較大量之C₁-C₈直鏈烷烴。這些物質之特徵在於辛

五、發明說明()

烷值極低而雷德(Reid)蒸汽壓高，且極不適合作為汽油之用。

降低 $H_2:CO$ 莫耳比以增大產品每分子中平均碳原子數，改變產品的可選擇性，並減少甲烷和輕質鏈烷烴的生成量。因此，有許多原因希望產生氫對一氧化碳莫耳比約為 2:1 或更小的合成氣原料。

從天然氣生成合成氣的先前方法（通常稱為「天然氣重組」）可以區分為(a)低賴蒸汽重組，以天然氣於高溫與蒸汽作用，(b)依賴局部氧化，用氧以催化或非催化方法局部氧化甲烷，和(c)複合循環重組，包含蒸汽重組和局部氧化兩者之步驟。

蒸汽重組涉及甲烷和蒸汽在觸媒上的高溫反應而生成一氧化碳和氫。然而此項方法造成合成氣生成高比率的氫對一氧化碳，通常超過 3:1。

利用純氧局部氧化甲烷而提供具有接近 2:1 之 $H_2:CO$ 比率之生成物，和副產的碳，然而純氧為昂貴的氧化劑。

在複合的循環重組系統中，雖然因為蒸汽重組反應器比純粒的蒸汽重組法在規模大小方面有所減縮而節省投資，但空氣分離步驟昂貴。

所以，例如，經由減低氧氣設施的成本（包括減除低溫空氣分離設施）而可望降低合成氣的生產成本，同時經由減少碳、二氧化碳和水的副產物，以提高產率，使能於各種下游作業中最妥善利用產品。

為求在以易得之烴原料如天然氣者，製成中有重大的

五、發明說明(4)

商業利潤之合成氣，由於進行此等重組反應於存在有可長期使用而保持活性的觸媒有其利益，長久以來需要有新穎、不貴、耐用、抗焦化、更有活性和選擇性的觸媒，以供生產合成氣。本發明提供了如此之觸媒，以及利用此等觸媒以製備合成氣的方法。

歐洲專利申請案 90305684，公告於 1990 年 11 月 28 日公告號 EP 0 399 833 A1，授予 Cable 等人，記述一種電化反應器，使用固體膜，含有：(1) 電子傳導材料之多相混合物，(2) 氧離子傳導材料，及／或 (3) 鈣鈦礦結構之混合金屬氧化物。所述反應器，在其中氧從含氧氣體中經由膜片被傳輸至消耗氧之任何氣體。在反應器殼內，膜片各側上氣體的流動為對稱流越膜片，實質上從片之中央徑向向外流向圓筒形反應器殼之壁。各種氣體在膜片各側平行流動，並彼此同向。

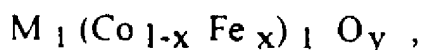
被視為「鈣鈦礦」之材料，為具有 X 光可鑑定其結晶結構是基於礦物質鈣鈦礦 CaTiO_3 者。在其理想的形狀中，鈣鈦礦結構具有一立方格子，在其單位晶格中含有各金屬離子，落在晶格之各個角落，另一金屬離子位於中央，而氧離子在各晶格邊緣之中點。此種立方格子被認為是一種 ABO_3 型結構，其間 A 和 B 代表金屬離子。通常鈣鈦礦結構之理想形狀中，A 離子與 B 離子之價總和須等於 6，一如在 CaTiO_3 典型鈣鈦礦之中。

許多具有鈣鈦礦型結構 (ABO_3 型) 之材料曾見於邇近出版品，包括在鈣鈦礦結構中 A 與 B 位址上穩定之各種

五、發明說明(5)

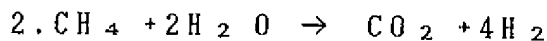
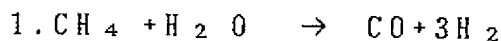
多陽離子取代基。類似者，為許多更為複雜之鈣鈦礦型化合物，含有A金屬離子和B金屬離子之混合物（氧以外），已有報導。關於鈣鈦礦型物之出版品包括：P.D. Battle等人之J. Solid State Chem., 76, 334(1988)；Y. Takeda等人之Z. Anorg. Allg. Chem., 550/541, 259(1986)；Y. Teraoka等人之Chem. Lett., 19, 1743(1985)；M. Harder和H. H. Muller-Buschbaum之Z. Anorg. Allg. Chem., 464, 169(1980)；C. Greaves等人之Acta Cryst., B31, 641(1975)。

美國專利第5,126,499號，在Takashi Hayakawa, Katsuomi Takehira, Hideo Orita, Masao Shimizu和Yoshihito Watanabe(Hayakawa等人)名下而授予日本Agency of Industrial Science and Technology者，記述用具有如下組成之金屬氧化物以氧化偶合甲烷而產生烴化物之方法：



因為B位金屬離子與A位金屬離子之比等於1，即為所述之一種鈣鈦礦型(Hayakawa等人，第2欄，第25-39行)。

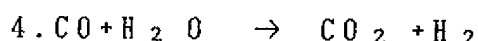
聯合王國專利申請案GB 2213496A列出以Lywood為發明人，^王記述含氫氣流以在甲烷和蒸汽之間用以熱催化重組而產生。此'496申請案提示以下各式，供作甲烷之蒸汽重組：



五、發明說明(6)



授予 Dsman 等人之美國專利 4,592,903, 說明一氧化碳可以放熱而被轉化成二氧化碳和氫, 以下式表示之水煤氣反應轉變:



所報告者, 「轉變」反應可以在兩個變換轉化容器中於不同溫度操作而使完成產率最大化。'903號專利表示溫度從 600° 至 900°F, 壓力為約 300psig 至 1,000psig (磅每平方吋) 對含有受支持而用鉻提昇之鐵觸媒之高溫轉變轉化器有效。'903專利另更表明低溫轉變轉化藉一種含有鋅和銅的氧化物混合物之觸媒, 在 400° 至 500°F 之溫度和約 300psig 至約 1,000psig 之壓力時發生。

在上述烴化物的蒸汽重組與烴化物的局部氧化間之區分頗為重要。甲烷之局部氧化, 於每一莫耳被作用之甲烷產生 2 莫耳之二氫(雙原子氫); 反之, 蒸汽重組甲烷, 於每 1 莫耳被作用之甲烷產生 3 莫耳二氫。

例如在授予 Gent 之美國專利 4,681,451 中, 說明甲烷的局部氧化。'451號專利說明甲烷與來自空氣分離廠的氧作用, 氧的比例少於足供完全燃燒之量。據稱因而產生一種含氫和一氧化碳之熱氣體。'451號專利也說明蒸汽或氮可在燃燒中存在以作為一種溫度改良劑並避免形成煙灰。另加之烴化物, 據報導被射入熱氣中, 所構成之氣體混合物作用於一般重組觸媒上。

用於轉化甲烷或天然氣使成為合成氣之一類局部氣化

五、發明說明(7)

法已知為自熱法。在習用上，自熱法包括放熱的氧化步驟和吸熱的蒸汽重組步驟，其間大致存在熱的平衡。例如，授予Kobylinski並讓與本發明讓受人之美國專利5,112,257，說明一種用於轉化天然氣使成為合成氣的自熱方法，包含之各步驟如混合天然氣與空氣，使所得混合物同時接受局部氧化和蒸汽重組反應，而且隨後使未轉化之烷烴與水在有蒸汽重組活性之觸媒存在中反應。

使單碳飽和醇，甲醇，與蒸汽反應而生成氫或含氫混合物之方法，統稱為甲醇蒸汽重組法。授予Hindin等人之美國專利4,091,086記述以甲醇在有觸媒組成物存在中升高溫度而與蒸汽反應生成氫之方法。'086專利報告表示甲醇可以被轉化成氫於一單階反應，發生於一觸媒組成物上，其為含有氧化鋅、氧化銅、氧化鈦和氧化鋁者。此外，'086專利，在未引述前例或呈示支持例證下說明組成物觸生主要的甲醇分解。主要的分解被記述為產生明顯份量之一氧化碳，立即被消耗於水煤氣的變換反應。

授予Rostrup-Nielsen之美國專利3,791,993揭示用於利用蒸汽、氧化碳、氧及／或空氣重組氣態或可汽化液態烴所用觸媒的製備。美國專利3,791,993之實施例表示具有鎳、鎂和鋁的組成物為適合於用蒸汽重組轉化石腦油成為富氫氣態生成物。

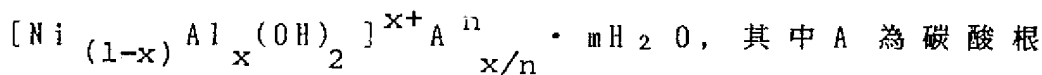
授予Schneider等人之美國專利4,743,576記述一種觸媒，用於以分解或蒸汽重組，從甲醇水溶液產生合成

五、發明說明(8)

氣或氫。據稱該觸媒含有貴金屬成份於氧化物載體上，其為含有鈾或鈦之氧化物，以及銦或鎳之氧化物。

水滑石類化合物曾在各項應用中被用作觸媒，其如醇醛縮合、烯烴氧化物的觸媒，氫化觸媒，脫氫觸媒等等，如在 F. Cavani 等人於 1991 所編 Catalys Today 第 11 冊，第 173-301 頁所載。Cavani 等人揭示共同沉澱之 Ni, Al 基觸媒，曾被視為在蒸汽重組以生產甲烷的作業中可滿足所需，而且共同沉澱之觸媒被煏燒於 723°K (450℃)，並還原於 723°K，在 673°K 至 923°K (450℃ 至 65℃) 範圍內具有活性以供石腦油作蒸汽裂解而生成甲烷。授予 Broecker 等人之美國專利 3,865,753，揭示使用製自煏燒 $[Ni_5 MgAl_2 (OH)_{16}]CO_3 \cdot 4H_2O$ 之觸媒，於 350℃ 至 550℃ 之溫度範圍，且於隨後用氫還原。此種觸媒已被用於蒸汽裂解具有 2 至 30 個碳原子之烴，使形成甲烷於 300℃ 至 450℃ 之範圍內。

Ross 等人於 1978 年所撰於 J. of catalysis, 第 52 卷，第 280-290 頁，曾於一衍生自 $Ni_5 Al_2 (OH)_{16} CO_3 \cdot 4H_2O$ 之觸媒上，在 873°K 至 973°K (600℃ 至 700℃) 試驗甲烷與水之反應。Kruissink 等人於 1981 在 J. Chemical Society. Faraday Trans. I. 第 77 卷，第 649-663 頁，討論具有似水滑石 X 光圖像特性之含鎳組成物之熱處理；Hernandez 等人於 1984 在 Thermo Chemica Acta, 第 81 卷，第 311-318 頁，調查水滑石類化合物之熱分解，其分子式為



五、發明說明(9)

和硫酸根。用X光繞射研究，這些研究人員證實氧化鎳在600℃以上之溫度為分解生成物，而相對應之尖晶石 NiAl_2O_4 則形成於高過1000℃之溫度。

英國專利1,342,020揭示具有化學組成如

$\text{Ni}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和

$\text{Ni}_3\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 之觸媒，並揭示其具有氫化，脫烷化和裂解等觸媒之用途。Clause等人於1992發表於J. of Catalysis, 第133卷，第231-246頁，揭示獲自水滑石型沉澱物之熱分解鎳-鋁混合氧化物之製備與分析。該文也揭示從水滑石類之共同沉澱物之熱分解所得鎳-鋁混合氧化，曾被研究用於蒸汽重組和甲烷化等反應。

共同授予Bhattacharyya、Chang、Kleefisch和Udovich等人之美國專利5,399,537，揭示一種含鎳觸媒前質組成物，至少含有一種水滑石類化合物而具有一預選之化學式。從中以升高溫度在重組條件下所形成之觸媒組成物，為特別適合於合成氣的生產，而且此種觸媒在用於催化烴基化合物與含氧氣體在高溫反應以生成合成氣時，能阻止焦碳之形成。而且可見於例如共同授予之美國專利5,921,238。專利'537和'238特別於此全部列為參考。

本發明之一目的在於克服前述之一或多項問題。

發明之利益與其他目的將於下述詳細說明，配合圖示與所附申請專利範圍，可為熟悉此技藝者所明白瞭解。

五、發明說明(10)

發明概述

在廣泛情況中，本發明是指用於同時進行放熱和吸熱的化學轉化和其間的熱傳輸之裝置。較特定而言，本發明是關於使用傳導氧離子的緻密陶瓷膜，從含氧氣體中選擇性分離出氧，並以之直接供給氣態有機化合物的局部燃燒及／或局部氧化，吸熱化學反應，並使所得氣態混合物的再轉化使成增加價值之產物。如此之化學反應器為有利於用作以受控制的局部氧化和重組反應，轉化天然氣成為合成氫，而且依需要於隨後將合成氣轉化成增加價值之產物，例如，用於水煤氣變換程序。

在一項目標中，本發明是一種裝置，其係包括具有進口、出口和在其間供氣體流動之通道的殼，及至少有一供作化學轉化之自熱模組在殼之中。各個模組含有一設有饋入口的局部燃燒室，和一具有產物出口的觸媒室。觸媒室與燃燒室經過其間的開口而可流通。各氧化室與通道間用一含有緻密陶瓷膜之隔板分隔，膜中含有混合的金屬氧化物結晶，在作業溫度，展現電子傳導性、氧離子傳導性和利用各傳導性而有將氧從含氧和一或多種揮發性成份之氣態混合物中分離之能力。各觸媒室在燃燒室內設有一牆以接受來自隔板之輻射熱，不使觸媒與通常容於觸媒室內之隔板有不良的接觸，特別是與緻密陶瓷膜之間。

在一項目標中，本發明是一種方法，用於製備合成氣，包含饋入一種氣態或可汽化的烴基化合物和一種含分

五、發明說明(11)

子氧或二氧化碳之含氧氣體，至一適合之反應區，含有一種經過熱處理而含活性金屬的水滑石類化合物所形成的觸媒，並使烴基化合物和含氧氣體在有觸媒存在之中於是使形成合成氣的溫度和壓力中反應。

在另一目標中，本發明提供一種方法，供將氣態之較低級烷烴（例如天然氣）轉化為合成氣，具有需求之低 $H_2:CO$ 莫耳比（例如約2:1或更小），在其中較低級烷烴均勻混合物接受局部氧化，使用預定量之氧，因而實際上避免烷烴的完全氧化，而且在其後將所成氣體混合物，包括水、氫、一氧化碳和未轉化烷烴，反應於高活性的蒸汽重組觸媒上，於烷烴分解溫度以下的反應溫度，將烷烴轉化為氫和一氧化碳。

在另一目標中，本發明為一用於製備合成氣的程序，包括：

(A) 設立一裝置，含有一外殼，具有一入口、一出口和其間之通道，供包含氧源之各種氣體流通，在外殼之內至少有一自熱模組供化學轉化，各模組含有一有饋入口之燃燒室，和一有化學轉化觸媒並有一產物口之觸媒室，觸媒室與燃燒室經由中間之開口流通，各燃燒室以含有緻密陶瓷膜之隔板與通道分隔，膜中含有混合金屬氧化物結晶，展現在作業溫度之電子傳導性、氧離子傳導性，和從含氧與一或多種其他揮發性成份，利用各傳導性將氧分離之能力，而且各觸媒室在燃燒室之內，有一牆被設立，以接受從含有緻密陶瓷膜之隔板輻射之熱。

五、發明說明(12)

(B) 在通道中保持比較高的氧部份壓力，係藉供給一含有氧氣源之氣體混合物使通過入口，逼使從通道排放之氣體混合物通過出口予以達成；

(C) 在氧化室中維持比較低的氧部份壓力，係藉供給含有一或多種烴基化合物而無二氧之氣體進料，經過局部氧化室之進料口而至自熱模組予以達成；

(D) 使被傳輸之氧從具有比較高的氧部份壓力的含氧氣體混合物，通過膜片而進入具有比較低的氧部份壓力的氣體組成物，並且氧化在饋入料中之烴基化合物，約自20至40%，以獲得熱，並形成包含燃燒生成物和未轉化的烴基化合物等所構成的混合物；及

(E) 使所得混合物與在觸媒室中之化學轉化觸媒接觸於自約500℃至約1150℃之溫度範圍，以形成含氫和一氧化碳之合成氣；和

(F) 使待傳輸之熱從燃燒室進入觸媒室而通過其間之牆，驅迫合成氣從觸媒室經產物口排出。

本發明亦關於含有混合金屬氧化物組成物之緻密陶瓷膜的製備、結構，和性質，其為展現電子傳導性和氧離子傳導性，以及從含氧與一或多種其他揮發之氣體混合物，利用各傳導性而作選擇性分離出氧的能力。此種選擇性可透材料之主要特徵，為持有於適當時間期限中分離並傳輸氧氣。

根據本發明所用之自熱反應器，利用傳導氧離子的緻密陶瓷膜，從含氧氣體選擇性分離出氧，用於例如轉化

五、發明說明(14)

成氣，具有所需低的氫對一氧化碳莫耳比，例如小於3:1，較佳為約2:1，即在約為1.8:1至約2.2:1之範圍內。

圖式簡說

所附申請專利範圍，闡明各項突顯本發明之新穎特點。

本發明自身，以及其各項優點，可以自下述較佳具體例之簡要說明並配合附圖善予瞭解，其中：

第1圖為一斷面圖，說明本發明之較佳情形，利用傳導氧離子之緻密陶瓷膜，從含氧氣體選擇分離氧，並將其直接供作氣態有機化合物之局部氧化，同時以吸熱之化學反應轉化所成氣態混合物，使成價值增加之產品。

為使更為完整明瞭本發明，必須參考較為詳盡列示之具體例，配合圖式及記述如下之發明實施例。

發明詳細說明

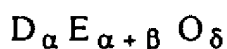
先予說明者，根據本發明所用之緻密陶瓷膜含有混合金屬氧化物結晶，展現在作業溫度時之電子傳導性、氧離子傳導性，和從含氧和一或多種其他揮發成份之氣態混合物中，利用各種傳導性以選擇性分離出氧之能力。

適合之混合金屬氧化物結晶組成物，通常可選自基於礦物鈣鈦礦 CaTiO_3 之結構而可用X光辨認之結晶結構之一類材料。根據本發明所用緻密陶瓷膜，較佳包含一種混合金屬氧化物結晶組成物，具有整體結晶結構，可用X光繞射圖紋分析辨識，其中整體結晶結構含有具有鈣鈦礦結構之各層，被具有不同結構之橋接層所分隔。

五、發明說明 (15)

較佳一類傳導氧離子之緻密陶瓷材料揭示於共同授予 Balachandran, Kleefisch, Kobylinski, Morissette 和 Pei 等人之美國專利 5,580,497，此專利之全部特別列為參考。

特別有用之混合金屬氧化物組成物結晶，選自下式所代表之一類材料。



其中 D 包含至少一金屬，選自包括鎂、鈣、鋇、和鋇之組群中，E 包含至少一元素，選自包括鈮、鉻、錳、鐵、鈷、和鎳之群中， α 為約自 1 至約 4 範圍內之數， β 為自 0.1 向上至約 20 範圍內之數，使

$$1.1 < (\alpha + \beta) / \alpha \leq 6,$$

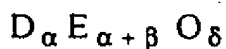
且 δ 為使化合物電荷中和之數，其中混合金屬氧化物組成結晶具有 X 光粉末繞射圖紋分析可以辨認之整體結晶結構。

較佳之膜包括含鋇、鐵、鈷和氧的無機結晶材料，較佳為具有如表 I 所示特性線條的 X 光粉末繞射圖紋。有益之混合金屬氧化物結晶，展現氧離子傳導性和電子傳導性。本發明包括製備至少含鋇、鈷、鐵和氧之混合金屬氧化物結晶組成物之方法。本發明也包括在具有電子傳導性和氧離子傳導性之緻密陶瓷膜中之混合金屬氧化物之用途，以及其從含氧氣態混合物將氧分離之用途。通常前述之膜之使用程序，用於在分離器具中，是從具有比較高的氧部份壓力之第一含氧氣態混合物，將氧傳輸至

五、發明說明 (16)

具有比較低的氧部份壓力之第二氣態混合物，且較佳含有一或多個成份，更佳含有與氧作用之有機化合物。如此之選擇性可滲透緻密陶瓷膜之主要特點為保持在操作條件中於適當時間期限內分離氧之能力。

有用之緻密陶瓷膜，其有利者含有下式所代表之混合金屬氧化物組成結晶

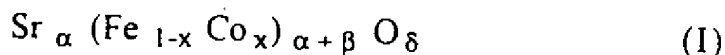


其中 D 和 E 為化學反應元素，獨立選自特定群組， α 和 β 之數使

$$1.1 < (\alpha + \beta) / \alpha \leq 6,$$

而且 δ 之數使化合物之電荷中和。本發明之混合金屬氧化物結晶組成物具有成層之結晶結構，可用 X 光粉末繞射圖紋辨認。本發明以混合金屬氧化物製成之緻密陶瓷膜，展現電子導性和氧離子導性。

在本發明另一目標中，緻密陶瓷膜以含下式所代表之混合金屬氧化物組成物為有利



其中 X 為自 0 至約為 1 範圍內之數，較佳在約 0.1 至約 0.8 之範圍，更佳為在約 0.3 至約 0.7 之範圍內； α 為在自約 1 至約 4 範圍內之數，通常約為 1 或約為 4； β 為從 0 起至約為 20 範圍內之數，較佳自約 0.1 至約為 6 之數；更佳為使

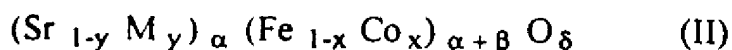
$$1.1 < (\alpha + \beta) / \alpha \leq 6,$$

且 δ 為一數，使化合物之電荷中和。為有利者，式 (I)

五、發明說明(17)

所代表混合金屬氧化物結晶組成物中具有 X 光粉末繞射圖紋，含有表 I 所示明顯線條。

在本發明之另一目標中，緻密陶瓷膜之較有利者含有下式所代表之混合金屬氧化物組成物結晶



其中 M 為一金屬，選自包括原子序數自 56 至 71 之元素，鈣（原子序數 20），和 釷（原子序數 39），y 為約自 0.01 至約 0.95 範圍之數，較佳在約 0.1 至 0.5 之範圍；x、α、β 和 δ 為獨立決定之數如前所界定。為有利者，式 II 所代表之混合金屬氧化物組成結晶具有含表 I 所示明顯線條之 X 光粉末繞射圖紋。

在發明之一目標中，緻密陶瓷膜較佳包含下式所代表之混合金屬氧化物組成物結晶



其中 x 和 δ 為先前所界定之數，而式 III 所代表混合金屬氧化物組成結晶具有含表 I 所示明顯線條之 X 光粉末繞射圖紋。

在作業中膜的正表面維持與具有比較高氧部份壓力之含氧氣體混合物接觸；而膜的反表面維持與具有比較低氧部份壓力或可含有非無作用氧之氣體混合物接觸；且氧經過膜從具有比較高氧部份壓力之含氧氣體混合物被傳輸入，進入具有比較低氧部份壓力或不含氧的氣體組成之中。

在本案方法中，從含氧氣體混合物分離出氧，較佳為

五、發明說明(18)

進行於用含選自式 I、II 和 III 所代表混合金屬氧化物所組成結晶之傳導氧離子的緻密陶瓷膜。本發明傳導氧離子之緻密陶瓷膜在較低溫度展現高的氧通量，較佳之透氧量在自約 0.01 公分³/分鐘起至約 100 公分³/分鐘，以標準狀態中每公分²之膜壁計算。這些膜可用習知技術製成而展現操作條件下所需之其他性質，包括良好的化學和熱穩定性。

如一般之所知，在 X 光繞射圖紋中所出現之強度隨試樣之特性而異。在任何特別之試樣中觀察所得線條強度與另一試樣不同，例如，與各結晶相、氧含量、及／或試樣中非晶物質等之量有關。而且，一特別的結晶材料之 X 光繞射線條可被所測試樣中存在之其他物質之線條所遮蔽。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(19)

表 I

主要 XRD (X 光繞射) 線條

面間間隔 $d, \text{\AA}^1$	出現強度
$9.52 \pm .05$	弱
$3.17 \pm .05$	弱
$2.77 \pm .05$	中-強
$2.76 \pm .05$	中-強
$2.73 \pm .03$	很強
$2.08 \pm .03$	弱-中
$1.96 \pm .02$	中
$1.90 \pm .02$	弱-中
$1.592 \pm .01$	弱-中
$1.587 \pm .01$	中
$1.566 \pm .01$	弱

¹ 埃

有用之混合金屬氧化物組成物結晶也可以選自己知之一類材料，通常為鈣鈦礦類之具有基於礦物鈣鈦礦， CaTiO_3 之 X 光可辨認結晶結構者。在其理想形狀中，鈣鈦礦結構具有立方格子，其中一個單元晶格在晶格各角含一金屬離子，在中央含另一金屬離子，而在立方各邊中點為氧離子。此種立方晶格已被證明為一種 ABO_3 型結構，其中 A 和 B 代表各金屬離子。在鈣鈦礦結構的理想形狀中 A 離子和 B 離子之價之總和等於 6，如同典

五、發明說明(20)

型之鈣鈦礦礦物， CaTiO_3 。

傳導氧離子的陶瓷膜在通道(第一區)和氧化室(第二區)之間設立一氣密之隔板，其中陶瓷在大氣溫度為不透過含氧氣體混合物之成份。當一種含氧氣體混合物，具有適合而較高之氧部份壓力，亦即約自0.2大氣壓以上之範圍者，被施加於此型緻密陶瓷膜之一例(第一表面)時，則將吸附而在表面上解離，變成離子化而經過陶瓷擴散至另一側(第二表面)而脫離子化，聯結並脫附成為分離之氧，進入其氧之部份壓力低於施加於第一表面者之另一氣體混合物中。供給此種離子化／脫離子化程序所需要的電子電路，其有利者，在氧化物內部藉由其電子傳導性而被維持。

適於作為本程序之饋入料流之含氧氣體混合物，通常含氧在約10莫耳%至50莫耳%之間。水、二氧化碳、氮及／或其他氣體成份通常存在於饋入材料之中。較佳之含氧氣體混合物為大氣之空氣。揮發性烴之在本程序操作件下被轉化成為二氧化碳和水者，在對分離程序無負面影響下，可以含有小量。如此之烴，其代表者如直鏈和分枝之烷、烯和炔之具有自1至約8個碳原子者。

在第一和第二區之間，亦即跨越膜片，其間氧之部份壓力之差異，提供驅動力量，用於在作業溫度從含氧氣體混合物分離出氧，而且足以促使氧在第一區中吸附，在第一表面上被離子化，並以離子形式經過陶瓷膜傳輸而趨向陶瓷的第二表面和第二區，其氧部份壓力低於第

五、發明說明 (21)

一區。被傳輸之氧被收集及／或被反應於第二區中，在其中離子氧在第二表面釋出電子而被轉化成為中性形狀。

在第一區中高過第二區中所超出之氧部份壓力（正的氧部份壓力差）可以藉由壓縮第一區中氣體混合物而促成，以達足以回收被傳輸之氧之壓力，亦即氧的穿透流是在大於或等於約一個大氣壓。通常進氣壓力為自約 15 psia（每平方吋磅絕對壓力）至約 250 psia，主要隨進氣混合物中之氧量而定。習用壓縮機可以用以達成本程序實際所需之壓縮。

或者，在第一與第二區之間的氧部份壓力的正差可藉由所傳輸之氧與耗氧物質之反應達成，後者如揮發性有機化合物，形成增值之含氧產品及／或以機械將第二區抽真空以達足以回收所傳輸之氧之壓力。其有利者，為氣體混合物，含有機化合物如甲烷、乙烷、和其他輕烴氣體者，被饋入第二區中，其中各化合物至少有一與輸入之氧反應，形成增值之氧化生成物。

特別之處，已發現根據本發明（在操作溫度下）混合金屬氧化物能夠達到一定程度之氧離子傳導性。

在緻密陶瓷膜的製備中 useful 之材料和方法載於 U. Bala Chandran 等人之「用於天然氣直接轉化之陶瓷膜管之製作」，在 1992 年國際氣體研究會議 (IGRC92) 論文集中刊出，於 Orlando FL, (1992 年 11 月 16-19 日)；P. D. Battle 等人，J. Solid State Chem., 76, 334 (1988)；Y. Takeda 等人，Z. Anorg. Allg. Chem., 550/541,

五、發明說明 (22)

259(1986); Y. Teraoka等人, Chem. Lett., 19, 1743 (1985); M. Harder和H.H. Muller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem., 464, 169(1980); C. Greaves等人, Acta Cryst., B31, 641(1975)。於此將此等論述就其相關於緻密陶瓷膜之製作者列為參考。

如前所述, 在本發明之緻密陶瓷膜中 useful 之混合金屬氧化物材料包括任何為單相及 / 或多相、緻密相、密切混合物之材料, 其為具有電子傳導性和氧離子傳導性者。關於固體金屬氧化物材料, 「混合物」和「混合物等」之用語包括含二或多種固態相之材料和單相材料, 在其中所含元素之各原子是在相同固體相中被摻合, 其如在使用釔穩定之氧化鋯。「多相」一詞指一種材料含有二或多相遍佈而不形成一單相溶液。因此, useful 之芯材包括多相混合物, 因為電子導性之材料與氧離子導性材料以至兩個固體相出現, 故為「多相」, 使多成份固體之各個成份之各原子基本上不會摻合成同一固體相。

useful 之多相固體芯材料載於歐洲專利申請案 90305684.4, 以 EP 0 399 833 A1 公告於 1990 年 11 月 28 日, 其所揭示因而列為參考。

在製成含有根據本發明具有結晶結構之混合金屬氧化物材料之緻密陶瓷膜之間接方法中, 固體氧化物被製成粉狀, 粉料與溶劑液體和適當之添加物摻合成為塑料, 從塑料形成所需之形狀, 形坯被加熱至充份溫度, 使成為具有電子傳導性和氧離子傳導性的密緻而為固體之陶瓷

五、發明說明(之)

。通常如此之陶瓷獲自於約為 500°C 以上範圍之溫度，而且一般在約 800°C 以上之範圍。

根據本發明在陶瓷芯及／或反應器槽中之緻密陶瓷膜之混合金屬氧化物，可以含有惰性支撐物而有利。惰性支撐物可為任何可達所需目的之材料，只要在反應條件中不干擾反應程序即可。例如，鈣鈦礦結構之不透氣混合金屬氧化物材料之牆，可以被支撐於一種具有如梳狀截面之多孔或不透氣固體上。在另一例中，鈣鈦礦結構之不透氣混合金屬氧化物材料可以被澱積於一固體材料上，其為可透反應物及／或生成物氣體者，並有作為支撐含鈣鈦礦材料之功能。任何大多數的氧化物，包括用鉍穩定之氧化鋯，摻雜的氧化鈾，氧化鈦基材料，或摻雜之氧化鋇，也可用作傳導材料，且各種其他金屬氧化物可被使用。各實例包括 CaO 所穩定之 ZrO_2 ； Y_2O_3 所穩定之 CeO_2 ； CaO 所穩定之 CeO_2 ； ThO_2 ； Y_2O_3 所穩定之 ThO_2 ； ThO_2 、 ZrO_2 、 Bi_2O_3 、 CeO_2 或 HfO_2 等加入氧化鎢或 CaO 、 Al_2O_3 等之任一而被穩定者。

流過在本發明氣體分離器中緻密陶瓷膜之第一表面之含氧氣流，可以為空氣、純氧、或其他任何至少含約1莫耳%氧之氣體。在另一具體例中，含氧氣流所含之氧在其他形態之中，其如 N_2O 、 NO 、 SO_2 、 SO_3 、水蒸汽、 CO_2 等。較佳之含氧氣流至少含約1莫耳%之自由氧，而更佳之含氧氣流為空氣。

如上所述，根據本發明之各程序，包括以從含氧氣流

五、發明說明(24)

之氧，與從另一氣流而來之烴基氣態有機化合物反應而成合成氣之程序，不致受含氧氣流中其他氣體如空氣流中之氮者污染及於烴基化合物及／或氧化生成物。合成氣為一氧化碳(CO)和分子氫(H₂)的混合物，是製造各種有用之化學品之有價值化學原料。例如，合成氣可以用於製備甲醇或乙酸，合成氣也可以用於製備較高分子量之醇類或醛類以及較高分子量之烴。合成氣產自甲烷的局部氧化，例如根據下式，由一種放熱反應產生具有有用的氫對一氧化碳比率的合成氣：



較佳之具體例包括以任何可汽化之烴基化合物行局部氧化而製成合成氣之程序。適於本發明之程序中所用之烴基化合物，包含一或多種氣態或可氣化之化合物，其為可與分子氧或二氧化碳反應生成合成氣者。最適合之烴基化合物為如甲烷及／或乙烷之烴，然而含有不同量之氧或其他原子於烴基分子中者也可被採用。例如，可以被轉化為合成氣之烴基化合物包括甲醇、二甲基醚、氧化乙烯等等。然而，最合適之烴基化合物為低分子量烴，含有約1至約20個碳原子，更佳為1至約10個碳原子。甲烷，以甲烷為主之天然氣，或易得而不昂貴之其他輕烴混合物為本發明程序之特佳烴基原料。天然氣可以為井頭天然氣或經加工處理之天然氣。經過處理之天然氣之成份隨最終用戶之需要而改變。通常經處理之天然氣組成含約70重量%之甲烷和約10重量%之乙烷，

五、發明說明 (25)

10至15%之 CO_2 ，餘為數小量之丙烷、丁烷和氮。烴基及／或烴化合物也可被採用。

輕烴氣流可與任何惰性稀釋物混合，包括氮、氬、氖、氫、氫、氫，或其他氣體，包括水蒸汽，其為不干擾所希望之反應者。氮和蒸汽為所可選擇之稀釋劑。

根據本發明，氣態低級烷類（例如C1至C4烷類）被轉化為天然氣，其為含有分子氫（ H_2 ）和一氧化碳（CO）之氣態混合物，亦可含有小量（例如最高5容積%）之二氧化碳和相當量（例如40-45容積%）之分子氮（ N_2 ），其間是利用烷烴與空氣之觸媒局部氧化，及隨後之蒸汽重組未轉化之烷烴而成。

所根據之各程序，特別適於轉化天然氣（通常約為85至約95容積%甲烷，約2至約10容積%乙烷，和小量丙烷與丁烷和微量較高級鏈烷）使成為合成氣，具有所需之氫對一氧化碳莫耳比，例如少於3:1而較佳約2:1，亦即在約1.8:1至約2.2:1之範圍內。

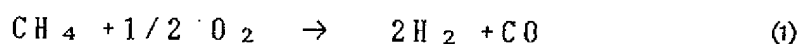
通常用於從甲烷、乙烷和其他輕烴氣體以觸媒製成合成氣之程序中，觸媒是在電化反應器內，一般上是在電化反應器槽內。然而，對於在何區域使用於含氧氣流和其他氣流，以及觸媒和惰性支撐物之位置之決定，若有需要，將取決於本發明特別用途之最合適安排。最佳安排之決定，為熟悉正常技藝者有能力完成而不須偏賴試驗。

本發明通常雖可施用於轉化低級烷烴，特別合適利用

五、發明說明(26)

於富含甲烷之天然氣之轉化。下列參考反應，用甲烷為氣態原料者，僅為使易於明瞭之舉例。

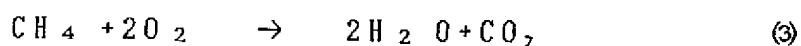
根據本發明，甲烷之局部氧化成為一氧化碳是依下式進行：



對烷烴之通式，其反應列示如下：



局部氧化反應為迅速而高度放熱之反應，必須予以控制以防止熱之散開（其於隨後將導致碳之澱積），並防相當比例之完全氧化（亦即最好少於20%，最好少於5%），免使甲烷成為二氧化碳和水，其為依下列反應而發生：



碳之澱積發生於高溫（例如高於約1750°F，隨留駐時間而定），根據下列之甲烷分解反應：



碳澱積較佳為予防止以免阻塞觸媒床，以及因碳澱積於觸媒孔內，隨成長而脹大，致以機械力破壞觸媒的物理完整性而使觸媒崩解。

本發明之程序說明如何控制局部氧化之問題，並提供實際之烷烴轉化程序。

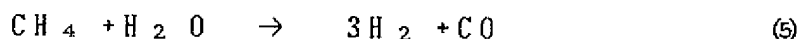
因為根據反應(1)之烷烴局部氧化，理論上造成 $\text{H}_2:\text{CO}$ 莫耳比約為2:1之反應混合物，而且因為通常蒸汽重組產生 $\text{H}_2:\text{CO}$ 比較高之生成物，因而企求使局部氧化步驟生成物之產率最大化。然而此須對付局部氧化反應之強

五、發明說明(27)

烈放熱本性，並須控制其溫度而予平衡。

接受局部氧化之進氣必須徹底而且較佳予以連續性混合，以避免在局部氧化的觸媒床中存在富氧區域，造成反應速率之區位變異，以致熱散開而有碳澱積之後果。因為本發明程序須進行於升高之壓力（亦即大於大氣壓力，例如50至200psia或更大，且最好為50至110psia），而且因壓力升高將削弱混合的效率，但壓力升高為流經局部氧化室之所需要，尤其接近隔板之處，須有足夠大小以保富有甲烷之進料，與通過隔板傳輸之氧，盡可能徹底混合，以避免反應器中形成放熱之量。一般上，在超過225°F之放熱應予避免。已曾發現「固定」混合元件或類似者適合設於自熱模組之局部氧化室中或在其進料管線之中。可用之固定混合器包括以商名「Kenics mixers」出售者或其他業者習知者。

適當控制局部氧化反應是選優設置使用局部氧化觸媒，選其兼有高度活性之蒸汽重組能力者。蒸汽重組反應說明如下，是一種吸熱反應，以其本性產生一種約為3:1之氫對一氧化碳比率：



水被供給予局部氧化和蒸汽重組觸媒床中的蒸汽重組反應，而被饋進甲烷之一小部份（較佳少於10%）事實上無可避免成為被完全氧化，通常發生於局部氧化觸媒床的入口（如須獲致低度完全氧化，可以供給補充的水，較佳是用蒸汽形式，來自外在汽源）為理想者，所供

五、發明說明(28)

之水僅為足以應付控制局部氧化反應溫度所需之量。因此蒸汽重組反應表現如同一種自然的受熱器以控制局部氧化觸媒床的溫度。此為遠勝於使用高表面積的機械傳熱元件，其為需要高額投資者。

重組反應的吸熱性能彌補熱傳所提供的控溫效果，其係將燃燒氣體和含緻密陶瓷膜發出之輻射熱，從氧化室至觸媒室通過其間之牆所傳輸者。

此外，因為在一般操作條件下，局部氧化反應，比較局部氧化和蒸汽重組等觸媒的蒸汽重組反應快速，因而可設法使用比較小的局部氧化觸媒床並控制流速，從而提供比較短的反應物留駐時間，以使甲烷可能承受完全氧化之量被最小化。因為留駐時間將被最小化，則可希望局部氧化觸媒之蒸汽重組活性相對較高，以維持觸媒溫度低於甲烷分解溫度。此溫度咸信為約1750°F（隨留駐時間而定），而且希求在氧化觸媒中具有足夠的蒸汽重組活性，使與徹底混合中之空氣和甲烷的進料結合，在反應溫度以上超出約225°F中之放熱被阻止，此時較佳為在約1100°F至約1750°F之範圍內。觸媒的蒸汽重組活性應高至足以維持局部氧化反應區之溫度在所希望之限度以內。

設若留駐時間充份低至可防止甲烷分解而有碳（煙灰）產物生成，則有可能操作於實質上高於約1750°F之較佳最高溫度之局部氧化觸媒區中。舉例而言，在局部氧化觸媒區之進入點（或表面）之溫度，在其間小量的進料

五、發明說明(29)

氣體發生完全氧化(即點燃),可能達到約為2375°F之溫度。然而在氣流通過觸媒床而進行時,此溫度快速下降。如果在此溫度之留駐時間很長,則即使溫度低於1750°F仍然發生甲烷分解(甲烷分解速率與溫度和留駐時間兩者在一定溫度時成正比)。因為整個反應系統之效率,由於是在絕熱狀況下,減少了外在熱源之需求,得以用較高的局部氧化和蒸汽重組溫度予以改善,在可企求於約1100°F至約1750°F範圍內,可望維持氧化觸媒床於比較高的溫度。

在一般操作條件下,相信在進料中至少約20%且較佳為至少60%之烷烴將在自熱模組中被轉化,而且可以獲得超過約80%之轉化程度。在自熱模組中烷烴轉化之程度直接關係於觸媒活性和留駐時間(因而關係觸媒床的大小),而且將決定局部氧化反應所產生之熱量。理想者,將可得到充份程度之烷烴轉化,使所生之熱足以維持發生於系統中之局部氧化和在蒸汽重組階段中各項蒸汽重組反應,而且不須從外在來源供熱。

根據本發明,在進料中之烷烴最好完全轉化於局部氧化和觸媒及/或蒸汽重組等各階段,並在局部氧化階段中將最大約30%(最好不高於約25%)之烷烴完全氧化成為二氧化碳和水。

局部氧化反應進行於有小量之水存在之中,其為被加至系統中或由部份烷烴進料之完全氧化所產生者,使能維持反應溫度低於所要求之最高值。

五、發明說明 (30)

局部氧化觸媒之一項重要功能，是控制碳的形成以避免阻塞或機械摧毀觸媒。雖然可希望在升高之壓力（例如 50 psia 或更大）時產生合成氣，使在隨後若須昇高壓力而輸送含合成氣生成物時可以免予加壓或減至最小，但高的操作壓力需要大的氣體混合段以避免有富氧區域，導致昇溫可能造成碳澱積。因為有些碳的生成作用可能是不可避免，希望氧化觸媒包含有促進如下之反應之催化功能，使發生於產生一氧化碳和氫之碳與水之間：



蒸汽重組活性是觸媒床中所存在之水（蒸汽）部份壓力的函數。因此可望維持足夠高的蒸汽部份壓力，以控制反應溫度於一般所需限度之內（亦即實質上不逾越所希望之最高溫度）。然而，因為蒸汽重組反應產生 3 莫耳之氫對每莫耳一氧化碳，因此希望最好促進局部氧化反應，其為僅僅產生 2 莫耳之氫對每莫耳二氧化碳，得以避免超過控制溫度所需之最高蒸汽部份壓力。

在高達至少約為 110 psia 壓力下而不產生碳的成功操作中，希望在若干應用中（其如以甲醇合成為例）可操作於高達 175 psia，而且可能更高。最高可操作之反應壓力為一函數，隨溫度（和影響熱傳能力之反應器幾何形狀），存於反應混合物中之蒸汽量（因為最大可操作壓力隨蒸汽之部份壓力之增大而增加），和所用氣體混合裝置的大小與效率（因為混合效率隨壓力增大而減少）等因素而改變。

五、發明說明 (31)

此中必須維持反應溫度低於產生碳（烷烴分解）之溫度，約1750°F（隨留駐時間而定），或為了增加壓力而加入小量蒸汽至反應混合物中。

得以經過膜片輸送至自熱模組中之氧，對進料中甲烷之比例，可以在寬廣之限度內變動，在實用的容積基礎上，操作於氧-對-甲烷為約0.2:1至約1:1之範圍內。一般上轉化程度隨氧對甲烷比例之減小而降低，而反應之可控制性於比較高的比例水準變為比較困難。因此，最好操作於氧化甲烷比約為0.4:1至約0.75:1之範圍內，而且較佳之比例範圍在約0.5:1至約0.65:1。

蒸汽重組觸媒的功能是將未轉化之甲烷以習知之蒸汽重組反應轉變成為合成氣。此反應為吸熱反應，利用產生於局部氧化室之熱，以及視需要從外在來源所供之熱，其如由電阻加熱器提供。適用之觸媒包括支撐於氧化鋁上之鎳。通常此種觸媒含Ni約為10-50重量%。

因為蒸汽重組反應比較慢，可依所需採用比較大的蒸汽重組觸媒床，以確保烷烴完全轉化。反應可易控制而穩定，所以僅在床的大小為投資成本的限制。蒸汽可依需要由外在汽源供給。

如業者所習知，一氧化碳在約400°F與約1100°F之間受到歧化作用。此項最小和最大的歧化溫度，業者已知分別為「最小和最大的Boudart溫度」。最大Boudart溫度一般低於局部氧化和蒸汽重組觸媒床等的反應溫度，而最小Boudart溫度一般上實質大於大氣溫度。結果，極

五、發明說明 (32)

度希望迅速將離開反應器的生成氣體淬冷至遠遠低於最小 Boudart 溫度，以求避免一氧化碳因歧化而損失。此項方法可以使生成氣體通過一在短的留駐時間中具有高的冷卻能力的熱交換器而達成。

局部氧化反應之溫度控制是以使被傳輸之氧通過用於烷烴氧化之膜片，並以蒸汽重組反應的吸熱性質，特別是在自熱模組之觸媒室中，而得以湊效。在氧化室中的留駐時間短提昇對高度放熱的局部氧化反應的控制。短的留駐時間有利於局部，但非全部的烷烴氧化。

重組觸媒完成最後步驟，在其中蒸汽重組反應是吸熱的，並且利用產於局部氧化步驟中之熱和水。因為這是穩定而且高度可控制的反應，所以可以得到烷烴實質上的完全轉化。

在所有上述用於製備合成氣的各程序中，以在存在觸媒之中進行烴基化合物與氧源間之反應為有利。例如，用於甲烷和其他烴化合物作蒸汽重組之觸媒均以鎳基為有效觸媒成份。

用於根據本發明之各項程序，在其中從甲烷、乙烷、和其他輕烴氣體製得合成氣，其合適之可用觸媒包括商業上用於甲烷和其他烴類蒸汽重組之觸媒。其有利者，對合成氣之生產有用之觸媒組成物；為當用於催化烴基化合物與來自含氧氣體之氧在升高之溫度以形成合成氣的反應之時能防止形成焦碳者。例如，Vernon 等人在 *Catalysis Letters*, 6，第 181-186 頁 (1990) 中，揭示

五、發明說明(33)

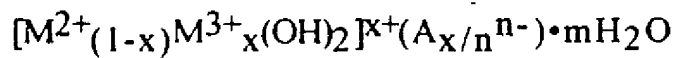
甲烷可以經過觸媒而被轉化為合成氣，此種觸媒如在氧化鋁上之鈦、鉑、或鈦，和在氧化鋁以及某些過渡金屬氧化物，包括 $\text{Pr}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ 上之鎳。

Ashcroft等人在 Nature, 352, 第225頁(1991)中記述甲烷與二氧化碳之蒸汽重組形成合成氣，所用觸媒例如於氧化鋁上之鈦、鈦和鈦，以及在氧化鋁上之鎳。這些參考資料各列於此，就其對重組觸媒相關所揭示者作為參考。

一種較佳種類之重組觸媒載於授予 Alakananda Bhatta Charyya, Mark S. Kleefisch 和 Carl A. Udovich 等人之美國專利 5,439,861，此專利特別列此以其全部作為參考。

在本發明程序中有用之觸媒可以製自具有被視為「水滑石類」之結構之含鎳觸媒前置物。水滑石類化合物為陰離子黏土，天然和合成兩者均具有成層或似片狀之結構。例如水滑石，一種天然存在之礦物，具有 $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 之化學組成，並由分子之「片」組成，各片含有鎂和鋁的氫氧化物。各片被碳酸根離子分隔，平衡各片的正離子。在這些「片」中，鎂和鋁離子是以6倍配位於氫氧化物中，造成八面體共邊而形成無數之片。水分子，如同碳酸根離子，隨機落在各片間之間隔。雖然純的水滑石僅含鎂和鋁陽離子，已知有各種天然存在，以及合成的仿水滑石組成物。一般的仿水滑石化合物分子式為：

五、發明說明 (34)



其中 x 一般為在 0.1 與 0.50 間之數， M^{2+} 為一種 2+ 金屬離子，例如， Mg^{2+} ，而 M^{3+} 為一種 3+ 金屬離子，例如 Al^{3+} 。陰離子 A^{n-} 可以是件多陰離子中之一種，其如碳酸根。仿水滑石類化合物含有硼酸鹽而為陰離子者，曾揭示於 Bhattacharyya 等人在 *Inorganic Chemistry*，第 31 卷，第 3869 頁 (1992)。Drezdson 和 *Inorganic Chemistry*，第 27 卷，第 4628 頁 (1988) 中揭示同多金屬化物所支持的水滑石的合成。

如上所述，水滑石類化合物也具有「似片」的結構特性，可利用 X 光粉末繞射 (XRD) 分析法鑑定。水滑石類材料通常具有至少約 $7.8\text{\AA}$ 之 $d(001)$ 值。基於所用陰離子之大小，水滑石類分子可有最高為 $15\text{\AA}$ 之 $d(001)$ 值。 $d(001)$ 值為出現於水滑石類材料中層間間隔的指標。

下列各實施例將用於證明本發明在此所揭示之特定具體例。然而此等實施例不應被視為此新穎發明之限制，因為在不離本發明所揭示之精神中，可以作成許多改變，其為熟悉此技之人士所共知。

發明之較佳具體例

第 1 圖列舉本發明之一較佳具體例，利用傳導氧離子之緻密陶瓷膜以選擇性分離氧氣體中之氧，直接將其供給至氣態有機化合物作局部氧化，同時，以吸熱反應將所成氣態混合物轉化成為增加價值之生成物。如剖面第 11 圖所示，根據本發明之一種裝置含有一外殼 20，具有

五、發明說明(35)

入口12、出口14和通道21，供通常為空氣而含二氧之氣態混合物運動，通過通道，並在運轉中於通道內維持正的二氧部份壓力。

第1圖所示，為求清晰，僅列位於外殼內中供化學轉化之一個自熱模組，然而一個外殼可以含有任何適當多數個之模組。各模組含有一個具進料口16之燃燒室31；和具有產物出口18之觸媒室41。各室通過其間之開口43而流通。燃燒室31與通道21被氣密的隔板35所分隔，而且與觸媒室41被牆45分隔。在運轉當中，觸媒室實質上被轉化觸媒（未示）所填充。

自熱模組所必需之元件包括：(i)至少一部份氣密隔板為緻密陶瓷膜，較佳含有混合金屬氧化物結晶，在升高溫度時，展現電子傳導性和氧離子傳導性，和用此等傳導性從含有二氧和一或多種其他揮發性成份之氣態混合物中分離出氧的能力，以及(ii)各觸媒室在燃燒室中具有牆45之主要部位，用於接受從含有緻密陶瓷膜之隔板21輻射之熱。

在垂直於第1圖剖面之橫切面中，觸媒室之牆可為任何封合幾何形狀，其較佳為選自圓、方或長方等形者，而以圓形為更佳。在如此之橫截面中，緻密陶瓷膜可以具有任何對等之幾何形狀，同樣是選自圓、方或長方形而更佳者為圓形。本發明之較佳自熱模組含有形成同心圓筒形之緻密陶瓷膜和觸媒室。

「輻射熱」一詞意指能量被輻射於電磁波形狀而以光

五、發明說明(36)

圖示之簡單說明：

第1圖所示為本發明化學轉化裝置所含外殼之剖面圖。

參照符號說明

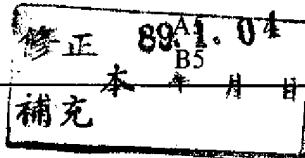
11	裝置
12	入口
14	出口
16	進料口
18	產品出口
20	外殼
21	通道
31	燃燒室
35	隔板
41	觸媒室
43	開口
45	牆

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



四、中文發明摘要(發明之名稱：

化學轉化之裝置及方法

本發明是關於同時進行放熱和吸熱的化學轉化並傳輸其間之熱之裝置。更特別者，本發明是關於使用傳導氧離子之緻密陶瓷膜的自熱模組，從含氧氣體中選擇分離出氧，直接供給予氣態有機化合物作局部燃燒。

使用根據本發明自熱模組之方法為有利於用於含有一氧化碳和分子氫之合成氣之生產，該合成氣係實質上不含有害物質及或如氮氣之惰性氣態稀釋劑。尤其，在整體自熱模組內用於對天然氣或其他形式之氣態低級烷烴以局部燃燒成為合成氣，及繼予蒸汽及／或二氧化碳重組之各項轉化。

英文發明摘要(發明之名稱：

Device and Process for Chemical Conversions

The present invention relates to devices for conducting, simultaneously, exothermic and endothermic chemical conversions with transfer of heat therebetween. More particularly, this invention relates to autothermic modules using oxygen ion-conducting dense ceramic membranes to separate, selectively, oxygen from an oxygen-containing gas and supply it directly to partial combustion of gaseous organic compounds.

Processes using autothermic modules in accordance with this invention are, advantageously, used for production of synthesis gas comprising carbon monoxide and molecular hydrogen which synthesis gas is substantially free of deleterious and/or inert gaseous diluents such as nitrogen. In particular, for conversions, within the integral autothermic module, of natural gas or other forms of gaseous lower alkanes to synthesis gas by means of partial combustion followed by steam and/or carbon dioxide reforming.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

公告本

六、申請專利範圍

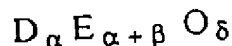
修正
本 年 月 日
補充

第 87106474 號「化學轉化之裝置及方法」專利案

(89 年 1 月修正)

六 申請專利範圍：

1. 一種用於同時進行放熱與吸熱的化學轉化之裝置，此裝置包含一具有一入口、一出口、和在其間供含有氧來源之氣體流通之通道等之外殼，在外殼之內至少有一供化學轉化用之自熱模組，各模組合一具有進料口之燃燒室和一具有產品出口之觸媒室，觸媒室與燃燒室經由其間之開口流通，各氧化室被隔板自通道分開，隔板含有緻密陶瓷膜，內含混合金屬氧化物結晶，在運轉溫度展現電子傳導性、氧離子傳導性和以各種傳導性從含有氧和一或多種其他揮發成份之氣態混合物分離出氧之能力，而且各觸媒室在燃燒室內具有一牆，用於接受來自含緻密陶瓷膜之隔板之輻射熱。
2. 如申請專利範圍第 1 項之裝置，其中混合金屬氧化物結晶組成物選自一類材料，其係具有基於礦物鈣鈦礦 CaTiO_3 結構之一種 X 光可鑑別之結晶結構。
3. 如申請專利範圍第 1 項之裝置，其中混合金屬氧化物結晶組成物由



代表，其間 D 至少含一金屬，選自包括鎂、鈣、鋇、和鋇之組群，E 至少含一元素，選自包括鈦、鉻、錳、鐵、鈷和鎳等之組群， α 為自 1 至 4 範圍內之數， β

六、申請專利範圍

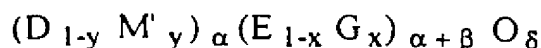
爲自 0.1 至 20 範圍內之數，使

$$1.1 < (\alpha + \beta) / \alpha \leq 6,$$

且 δ 爲使化合物電荷中和之數，其中混合金屬氧化物結晶組成物內，具有一種整體結晶結構，可用 X 光粉末繞射圖紋分析法鑑定。

4. 如申請專利範圍第 3 項之裝置，其中整體結晶結構含有具有鈣鈦礦結構之各層，被具有不同結構之各個橋連層分隔。

5. 如申請專利範圍第 1 項之裝置，其中混合金屬氧化物結晶組成物由



代表，其 D 爲一金屬，選自包括鎂、鈣、鋁、和鋇之組群，M' 爲一金屬，選自包括鎂、鈣、鋁、鋇、銅、鋅、銀、鎳、金、和汞等之組群，E 爲一元素，選自包括鈦、鉻、錳、鐵、鈷、和鎳等之組群，G 爲一元素，選自包括鈦、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、鋁、鉬、鎢、鈦、鉍、鈹、銻、錫、銻、銻、鉛、和鉍等之組群，其條件爲 D、E、G 和 M' 爲分別獨立選定之元素，y 爲一自 0.1-0.5 範圍內之數，x 爲 0.1-0.8， α 爲一自 1 至 4 範圍內之數， β 爲一自 0.1 起至 20 範圍內之數，使

$$1.1 < (\alpha + \beta) / \alpha \leq 6,$$

且 δ 爲一使化合物電荷中和之數，其中混合金屬氧化物結晶組成物內，具有一種整體結晶結構，可用 X 光

六、申請專利範圍

粉末繞射圖紋分析法鑑定，而且其中之整體結晶結構含有具有鈣鈦礦結構之各層，被具有不同結構之各橋搭層分開。

6. 如申請專利範圍第 1 項之裝置，其中混合金屬氧化物結晶組成物由

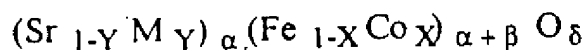


所代表，其中 x 為一自 0.01 至 1 範圍內之數， α 為一自 1 至 4 範圍內之數， β 為一自 0 至 20 範圍內之數，使

$$1 < (\alpha + \beta) / \alpha \leq 6,$$

且 δ 為一使化合物電荷中和之數，而其中之組成物具有 X 光粉末繞射圖紋，含有明顯之線條，實質上如表 1 所示。

7. 如申請專利範圍第 1 項之裝置，其中混合金屬氧化物結晶組成物由



所代表，其 M 為一元素，選自包括鉕、鋇、和鏷之組群， X 為一自 0.01 至 0.95 範圍內之數， Y 為一自 0.01 至 0.95 範圍內之數， α 為一自 1 至 4 範圍內之數， β 為一自 0 至 20 範圍內之數，使

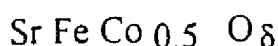
$$1.1 < (\alpha + \beta) / \alpha \leq 6,$$

且 δ 為一使化合物電荷中和之數，又其中混合金屬氧化物結晶組成物內具有一種整體結晶結構，可用 X 光

六、申請專利範圍

粉末繞射圖紋分析法鑑定，而且其中整體結晶結構含有具有鈣鈦礦結構之各層，被具有不同結構之各橋搭層所分開。

8. 如申請專利範圍第 1 項之裝置，其中混合金屬氧化物結晶組成物由



所代表，其 δ 為一使化合物電荷中和之數，且其中之組成物具有 X 光粉末繞射圖紋，含有明顯線條，實質如下：

面間間隔 $d, \text{\AA}^1$	出現強度
$9.52 \pm .05$	弱
$3.17 \pm .05$	弱
$2.77 \pm .05$	中 - 強
$2.76 \pm .05$	中 - 強
$2.73 \pm .03$	很強
$2.08 \pm .03$	弱 - 中
$1.96 \pm .02$	中
$1.90 \pm .02$	弱 - 中
$1.592 \pm .01$	弱 - 中
$1.587 \pm .01$	中
$1.566 \pm .01$	弱

¹ 埃

六、申請專利範圍

9. 一種製備合成氣之方法，包含：

(A) 提供一種裝置，含有一具有一入口、一出口和在其間供含有氧來源之氣體流通之通道等之外殼，在外殼之內至少有一供化學轉化用之自熱模組，各模組含一具有進料口之燃燒室和一具有產品出口之觸媒室，觸媒室與燃燒室經由其間之開口流通，各氧化室被隔板自通道分開，隔板含有緻密陶瓷膜，內含混合金屬氧化物結晶，在運轉溫度展現電子傳導性，氧離子傳導性和以各種傳導性從含氧和一或多種其他揮發成份之氣態混合物分離出氧之能力，而且各觸媒室在燃燒室之內具有一牆，用於接受來自含緻密陶瓷膜之隔板之輻射熱；

(B) 在通道中維持比較高的氧部份壓力，係利用供應含有氧源之氣體混合物於其間通過入口，並驅使被放出之氣體混合物從通道通過出口予以達成；

(C) 在燃燒室中維持比較低的氧部份壓力，係利用供應一種無雙氧原子而含有一或多種烷基化合物之氣態進料，經過氧化室的進料口而至自熱模組而予以達成；

(D) 使氧被傳輸自具有較高氧部份壓力之含氧氣態混合物，經過膜片而進入具有較低氧部份壓力之氣態組成物中，並氧化佔進料 20 至 40 百分比之烴基化合物，以獲得熱並構成含氧化生成物與未被轉化之烴基化合物等之混合物；和

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

(F) 使熱被輸送自局部燃燒室進入觸媒室而經過其間之牆，並驅使合成氣從觸媒室通過產品出口。

- 一、



度

- 經濟部智慧財產局員工消費合作社印製



六、申請專利範圍

所代表，其 δ 為使化合物電荷中和之數，且其中之組成物具有 X 光粉末繞射圖紋，含有明顯線條，實質如下：

面間間隔 $d, \text{\AA}^1$	出現強度
$9.52 \pm .05$	弱
$3.17 \pm .05$	弱
$2.77 \pm .05$	中 - 強
$2.76 \pm .05$	中 - 強
$2.73 \pm .03$	很強
$2.08 \pm .03$	弱 - 中
$1.96 \pm .02$	中
$1.90 \pm .02$	弱 - 中
$1.592 \pm .01$	弱 - 中
$1.587 \pm .01$	中
$1.566 \pm .01$	弱

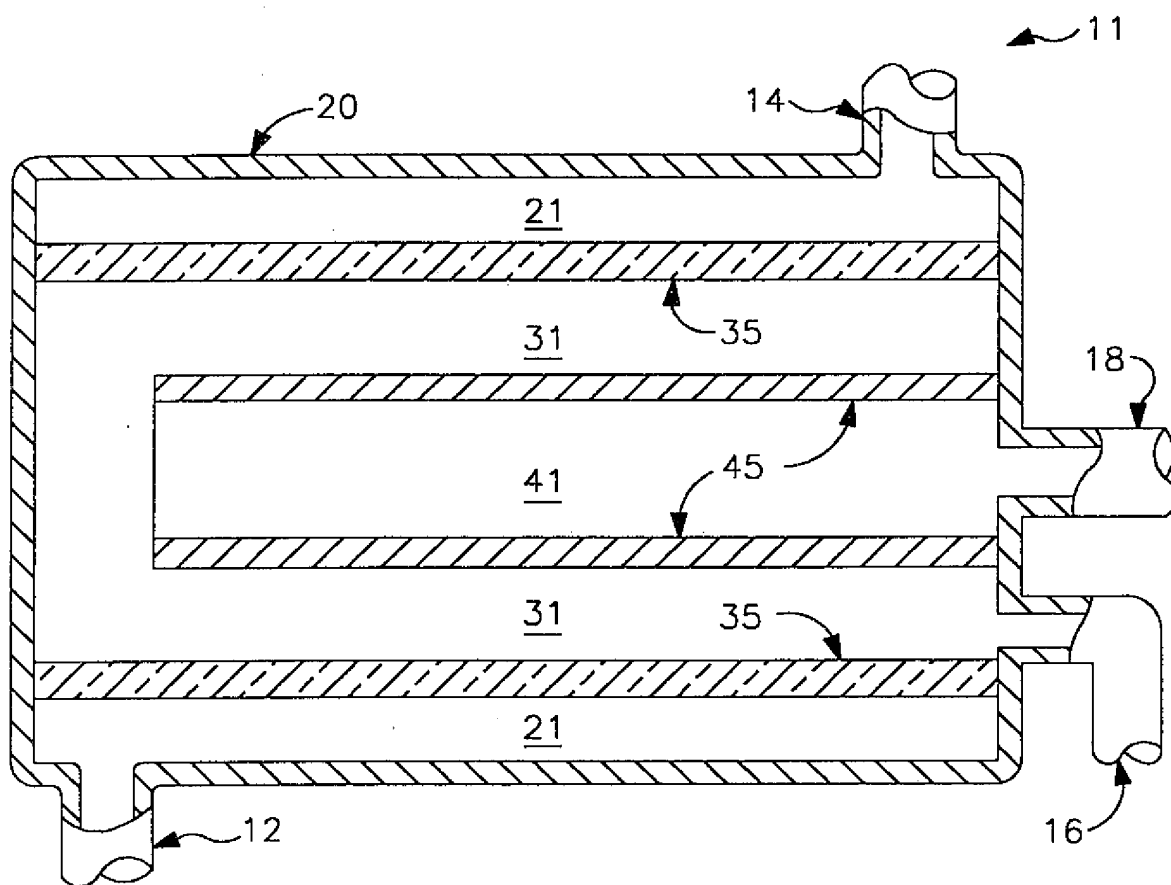
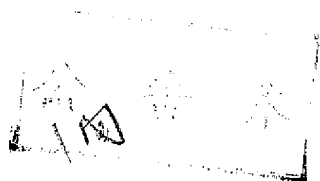
¹ 埃

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

展



第 1 圖

公 告 本

申請日期	87.5.15
案 號	87106474
類 別	C01B 3/26

修正	04 年 月 日
補充	A4 C4

426638

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書 (89年1月修正)

一、發明 名稱	中 文	化學轉化之裝置及方法
	英 文	Device and Process for Chemical Conversions
二、發明 創作人	姓 名	1.馬克S.克里費須 (Mark S. Kleefisch) 2.卡羅A.尤度維屈 (Carl A. Udovich) 3.阿拉卡南達哈塔查亞 (Alakananda Bhattacharyya) 4.泰迪斯P.寇比林斯基 (Thaddeus F. Kobylinski)
	國 籍	1-4 皆屬美國
三、申請人	住、居所	1.美國伊利諾州60544普蘭費爾德北維斯塔巷413號 2.美國伊利諾州60435喬里特班克優巷3526號 3.美國伊利諾州60187威頓希倫道2230號 4.美國賓州16052普羅斯佩克特普羅斯佩克特路2158號
	姓 名 (名稱)	安莫克股份有限公司 Amoco Corporation
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國伊利諾州60601芝加哥東南道爾夫路200號
	代 表 人 姓 名	羅伯E.史羅特 (Robert E. Sloat)

五、發明說明()

本發明是關於同時進行放熱及吸熱的化學轉化並傳輸其間之熱之裝置。更特別者，本發明是關於使用傳導氧離子緻密陶瓷膜的自動生熱模組，從含氧氣體中以選擇性分離出氧，直接供給予氣態有機化合物作局部燃燒，以及使所成氣態混合物作吸熱的化學轉化，在自動生熱模組中成為增加價值之生成物。

使用根據本發明的自熱模組之方法，例如用於含有氧和碳和分子氫的合成氣的生產，最好該合成氣是不含有害物質及／或如氮氣之惰性氣態稀釋劑。本發明之裝置特別適合於在整體自熱模組中以複合局部燃燒和水蒸汽及／或二氧化碳的重組，轉化天然氣或其他形式之氣態低級烷烴使成為合成氣。

發明背景

諸如甲烷之低分子量烷之轉化成為合成燃料或化學品，由於低分子量烷可從穩定而可靠的來源供應，因此漸重視。例如天然氣井和油井於今產生大量的甲烷。此外，低分子量烷烴通常存在於煤的蘊藏中，而且可以形成於如在煉油程序、和煤、焦油砂、油頁岩、和沼氣等的氣化或液化等開採作業之中。

許多此等烷烴的來源位於比較偏遠的區域而遠離使用人。取得的便捷性是對有效而積極利用遠處之甲烷、乙烷和天然氣素的主要障礙。各項成本如壓縮液化天然氣，或建築和保養輸送天然氣至用戶的管線，常常高得嚇人。結果，企求將低分子量烷烴轉化為較易輸送的液態

五、發明說明()

烷值極低而雷德(Reid)蒸汽壓高，且極不適合作為汽油之用。

降低 $H_2:CO$ 莫耳比以增大產品每分子中平均碳原子數，改變產品的可選擇性，並減少甲烷和輕質鏈烷烴的生成量。因此，有許多原因希望產生氫對一氧化碳莫耳比約為 2:1 或更小的合成氣原料。

從天然氣生成合成氣的先前方法（通常稱為「天然氣重組」）可以區分為(a)低賴蒸汽重組，以天然氣於高溫與蒸汽作用，(b)依賴局部氧化，用氧以催化或非催化方法局部氧化甲烷，和(c)複合循環重組，包含蒸汽重組和局部氧化兩者之步驟。

蒸汽重組涉及甲烷和蒸汽在觸媒上的高溫反應而生成一氧化碳和氫。然而此項方法造成合成氣生成高比率的氫對一氧化碳，通常超過 3:1。

利用純氧局部氧化甲烷而提供具有接近 2:1 之 $H_2:CO$ 比率之生成物，和副產的碳，然而純氧為昂貴的氧化劑。

在複合的循環重組系統中，雖然因為蒸汽重組反應器比純粒的蒸汽重組法在規模大小方面有所減縮而節省投資，但空氣分離步驟昂貴。

所以，例如，經由減低氧氣設施的成本（包括減除低溫空氣分離設施）而可望降低合成氣的生產成本，同時經由減少碳、二氧化碳和水的副產物，以提高產率，使能於各種下游作業中最妥善利用產品。

為求在以易得之烴原料如天然氣者，製成中有重大的

五、發明說明(10)

發明概述

在廣泛情況中，本發明是指用於同時進行放熱和吸熱的化學轉化和其間的熱傳輸之裝置。較特定而言，本發明是關於使用傳導氧離子的緻密陶瓷膜，從含氧氣體中選擇性分離出氧，並以之直接供給氣態有機化合物的局部燃燒及／或局部氧化，吸熱化學反應，並使所得氣態混合物的再轉化使成增加價值之產物。如此之化學反應器為有利於用作以受控制的局部氧化和重組反應，轉化天然氣成為合成氫，而且依需要於隨後將合成氣轉化成增加價值之產物，例如，用於水煤氣變換程序。

在一項目標中，本發明是一種裝置，其係包括具有進口、出口和在其間供氣體流動之通道的殼，及至少有一供作化學轉化之自熱模組在殼之中。各個模組含有一設有饋入口的局部燃燒室，和一具有產物出口的觸媒室。觸媒室與燃燒室經過其間的開口而可流通。各氧化室與通道間用一含有緻密陶瓷膜之隔板分隔，膜中含有混合的金屬氧化物結晶，在作業溫度，展現電子傳導性、氧離子傳導性和利用各傳導性而有將氧從含氧和一或多種揮發性成份之氣態混合物中分離之能力。各觸媒室在燃燒室內設有一牆以接受來自隔板之輻射熱，不使觸媒與通常容於觸媒室內之隔板有不良的接觸，特別是與緻密陶瓷膜之間。

在一項目標中，本發明是一種方法，用於製備合成氣，包含饋入一種氣態或可汽化的烴基化合物和一種含分

五、發明說明 (21)

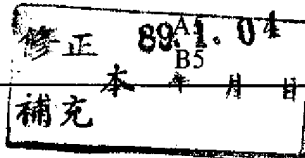
一區。被傳輸之氧被收集及／或被反應於第二區中，在其中離子氧在第二表面釋出電子而被轉化成為中性形狀。

在第一區中高過第二區中所超出之氧部份壓力（正的氧部份壓力差）可以藉由壓縮第一區中氣體混合物而促成，以達足以回收被傳輸之氧之壓力，亦即氧的穿透流是在大於或等於約一個大氣壓。通常進氣壓力為自約 15 psia（每平方吋磅絕對壓力）至約 250 psia，主要隨進氣混合物中之氧量而定。習用壓縮機可以用以達成本程序實際所需之壓縮。

或者，在第一與第二區之間的氧部份壓力的正差可藉由所傳輸之氧與耗氧物質之反應達成，後者如揮發性有機化合物，形成增值之含氧產品及／或以機械將第二區抽真空以達足以回收所傳輸之氧之壓力。其有利者，為氣體混合物，含有機化合物如甲烷、乙烷、和其他輕烴氣體者，被饋入第二區中，其中各化合物至少有一與輸入之氧反應，形成增值之氧化生成物。

特別之處，已發現根據本發明（在操作溫度下）混合金屬氧化物能夠達到一定程度之氧離子傳導性。

在緻密陶瓷膜的製備中 useful 之材料和方法載於 U. Bala Chandran 等人之「用於天然氣直接轉化之陶瓷膜管之製作」，在 1992 年國際氣體研究會議 (IGRC92) 論文集中刊出，於 Orlando FL, (1992 年 11 月 16-19 日)；P. D. Battle 等人，J. Solid State Chem., 76, 334 (1988)；Y. Takeda 等人，Z. Anorg. Allg. Chem., 550/541,



四、中文發明摘要(發明之名稱：

化學轉化之裝置及方法

本發明是關於同時進行放熱和吸熱的化學轉化並傳輸其間之熱之裝置。更特別者，本發明是關於使用傳導氧離子之緻密陶瓷膜的自熱模組，從含氧氣體中選擇分離出氧，直接供給予氣態有機化合物作局部燃燒。

使用根據本發明自熱模組之方法為有利於用於含有一氧化碳和分子氫之合成氣之生產，該合成氣係實質上不含有害物質及或如氮氣之惰性氣態稀釋劑。尤其，在整體自熱模組內用於對天然氣或其他形式之氣態低級烷烴以局部燃燒成為合成氣，及繼予蒸汽及／或二氧化碳重組之各項轉化。

英文發明摘要(發明之名稱：

Device and Process for Chemical Conversions

The present invention relates to devices for conducting, simultaneously, exothermic and endothermic chemical conversions with transfer of heat therebetween. More particularly, this invention relates to autothermic modules using oxygen ion-conducting dense ceramic membranes to separate, selectively, oxygen from an oxygen-containing gas and supply it directly to partial combustion of gaseous organic compounds.

Processes using autothermic modules in accordance with this invention are, advantageously, used for production of synthesis gas comprising carbon monoxide and molecular hydrogen which synthesis gas is substantially free of deleterious and/or inert gaseous diluents such as nitrogen. In particular, for conversions, within the integral autothermic module, of natural gas or other forms of gaseous lower alkanes to synthesis gas by means of partial combustion followed by steam and/or carbon dioxide reforming.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

公告本

六、申請專利範圍

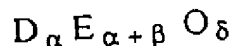
修正
本 年 月 日
補充

第 87106474 號「化學轉化之裝置及方法」專利案

(89 年 1 月修正)

六 申請專利範圍：

1. 一種用於同時進行放熱與吸熱的化學轉化之裝置，此裝置包含一具有一入口、一出口、和在其間供含有氧來源之氣體流通之通道等之外殼，在外殼之內至少有一供化學轉化用之自熱模組，各模組合一具有進料口之燃燒室和一具有產品出口之觸媒室，觸媒室與燃燒室經由其間之開口流通，各氧化室被隔板自通道分開，隔板含有緻密陶瓷膜，內含混合金屬氧化物結晶，在運轉溫度展現電子傳導性、氧離子傳導性和以各種傳導性從含有氧和一或多種其他揮發成份之氣態混合物分離出氧之能力，而且各觸媒室在燃燒室內具有一牆，用於接受來自含緻密陶瓷膜之隔板之輻射熱。
2. 如申請專利範圍第 1 項之裝置，其中混合金屬氧化物結晶組成物選自一類材料，其係具有基於礦物鈣鈦礦 CaTiO_3 結構之一種 X 光可鑑別之結晶結構。
3. 如申請專利範圍第 1 項之裝置，其中混合金屬氧化物結晶組成物由



代表，其間 D 至少含一金屬，選自包括鎂、鈣、鋇、和鋇之組群，E 至少含一元素，選自包括鈦、鉻、錳、鐵、鈷和鎳等之組群， α 為自 1 至 4 範圍內之數， β