



NORGE

(12) PATENT

(19) NO

(51) Int Cl⁷

(11) 320525

C 01 B 3/36, 3/38, B 01 J 8/00, 8/02

(13) B1

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	19984735	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	1997.04.08 PCT/EP97/01803
(22)	Inng.dag	1998.10.09	(85)	Videreføringsdag	1998.10.09
(24)	Løpedag	1997.04.08	(30)	Prioritet	1996.04.11, IT, MI96A000690
(41)	Alm.tilgj	1998.12.08			
(45)	Meddelt	2005.12.19			
(73)	Innehaver	Snamprogetti SpA, Viale de Gasperi, 16, 20097 SAN DONATO MILANESE, IT			
(72)	Oppfinner	Luca Basini, Milano, IT Gianni Donati, Rho, IT			
(74)	Fullmektig	J.K. Thorsens Patentbureau AS, Postboks 9276 Grønland, 0134 Oslo, NO			
(54)	Benevnelse	Utstyr og fremgangsmåte for partiell oksydasjon			
(56)	Anførte publikasjoner	Ingen			
(57)	Sammendrag				

Utstyr for utførelse av partielle oksydasjonsreaksjoner som kjennetegnes ved at det i alt vesentlig omfatter fire driftssoner: en tilførselssone (A), en fordelingssone (B) med et konstant eller avtagende tverrsnitt langs aksene av utstyret i retningen av gassutbredelsen, foretrukket i form av et sylindrisk, avskåret konisk eller avskåret pyramideformet legeme, bestående av en eller flere deler av det nevnte legeme, eventuelt substituert med deres ytre eller indre mantelkrummede overflate, hvori vinkelen (α) av generatrisen med vertikalen parallell med den nevnte akse er mellom 0 og 65°, en reaksjonssone (C), bestående av et katalytisk sjikt, med et økende tverrsnitt langs aksene av utstyret i retningen av gassutbredelsen, som står i forbindelse med den nevnte fordelingssone ved hjelp av et felles tverrsnitt, foretrukket i form av et avskåret konisk eller avskåret pyramideformet legeme, bestående av en eller flere deler av det nevnte legeme, eventuelt substituert med deres ytre eller indre mantelkrummede overflate, hvori vinkelen (β) av generatrisen med vertikalen parallell med den nevnte akse er mellom 5 og 65°, og en gassekspansjonssone (D).

Den foreliggende oppfinnelse vedrører utstyr for utførelse av partielle oksydasjoner omfattende fire driftssoner anordnet sekvensielt, samt en fremgangsmåte for partiell oksydasjon med anvendelse av slikt utstyr.

5

Oppfinnelsen vedrører utstyr for utførelse av partiell oksydasjon ved hjelp av en egnet katalysator.

10 Dette utstyret kan særlig anvendes for fremstilling av syntesegass ved partiell oksydasjon av naturgass i nærvær av oksygen og/eller luft ved reaksjonen



15 I en industriell målestokk utføres den partielle oksydasjon av naturgass med to typer teknologiske løsninger.

I den første type teknologisk løsning anvendes ikke-katalytiske reaktorer hvori reaksjonsgassene blandes i en vannkjølt brenner og reageres i et forbrenningskammer ($T=1300$ - 1500°C) foret med ildfaste materialer. I denne prosessen konkurrerer de partielle oksydasjonsreaksjoner (OP) (1) med de følgende totale oksydasjonsreaksjoner (2) og med krakkingsreaksjonene (3):

25



30 I tillegg forårsaker de sub-støkiometriske forbrenningsreaksjoner radikaliske dehydrogeneringsreaksjoner av molekylene med to eller flere karbonatomer og dannelsen av etylen- og/eller acetylenforbindelser. Disse kan igjen være forløpere av karbonholdige rester.

35

Reaksjonsproduktene kommer ved 1400°C inn i en veksler hvis utforming og funksjon kompliseres av kombinasjonen av faktorer vedrørende den høye temperatur og tilstedeværelse av

karbonholdige rester. For å fjerne de karbonholdige rester fra produktene vaskes syntesegassen med vann.

Selektiviteten og omdanningene avhenger av forskjellige

5 faktorer blant hvilke de mest viktige er:

- utforming av brenneren,
- forholdet O_2/C (mol oksygen/mol karbonatomer) i blandingen av reagensene,
- redusert oppholdstid inne i reaktoren,
- 10 - hurtig avkjøling av reaksjonsproduktene som ved mellomliggende temperaturer ($700-400^\circ C$) kan rekombinere til å danne metan og H_2O ved hjelp av reaksjonen



15

I den andre typen teknologisk løsning anvendes autotermiske katalytiske reaktorer.

I denne prosessen blandes strømmene av de forvarmede

20 reagenser ved $500-650^\circ C$ i en brenner lokalisert ved innløpet av reaktoren, hvilket frembringer en turbulent flamme som strekker seg til et forbrenningskammer lokalisert mellom brenneren og et underliggende katalytisk sjikt.

25 De sub-støkiometriske forbrenningsreaksjoner bruker opp en del av naturgassen og produserer blandinger av karbonmonoksyder og damp så vel som den varme som er nødvendig for de etterfølgende reformerende sterkt endoterme reaksjoner av damp (5) og CO_2 (6):

30



35 Den sistnevnte foregår i et katalytisk sjikt under forbrenningskammeret som er fylt med en katalysator basert på Ni (15-30 vekt% avsatt på spineller av aluminium- og magnesiumoksyder med en høy varmeresistens). Disse reaktorene opererer ved en GHSV som typisk er mellom 5000 - 10.000

NL/(Lkat x t) og ikke i noe tilfelle høyere enn 15.000
NL/(Lkat x t).

- Som tidligere nevnt, må i tilfellet med ikke-katalytiske
5 prosesser den fremstilte syntesegass renses ved vasking med
vann. I autotermiske reaktorer på den annen side spaltes de
umettede molekyler og karbonholdige rester i det katalytiske
sjikt hvilket gjør vaskingen av gassen ubrukbar. Også de
temperaturer som forlater reaktoren er lavere (typisk 950°C).
10 Disse egenskapene forenkler karakteristikaene av vekslerne
for den termiske utvinning av gassen som forlater reaktoren
og forbedrer den termiske effektivitet av prosessen.

- Flere patentsøknader er i den senere tid blitt publisert (WO-
15 95/18062, EP-576096, EP-629578) som er rettet på katalytiske
prosesser utført ved en høy temperatur ($T > 950^{\circ}\text{C}$) og også høyt
trykk ($P = 1-150$ bar) i rørreaktorer med en GHSV på mellom
20.000 og 20.000.000 NL/(Lkat x t).

- 20 I forsøk utført i søkerens laboratorier er det blitt funnet
at betingelsene med høy temperatur og høyt trykk som det
gjøres krav på i disse patentpublikasjonene er vanskelige å
anvende ved trykk høyere enn 10 atmosfærer og temperaturer
høyere enn 950°C ettersom, under de fluid-dynamiske
25 betingelser som er beskrevet, blandingene av reagensene og
produktene antennes i gassfase hvilket forårsaker total for-
brenning av hydrokarbonene med tap i selektivitet mot CO og
H₂ og dannelsen av sot som hurtig blokkerer det katalytiske
sjikt.

30

- En nylig patentsøknad av den samme søkeren (EP-640559) er
rettet på integrerte prosesser av katalytisk partiell
oksydasjon for fremstilling av CO og H₂ og syntese av
metanol, dimetyleter og FT, hvori formaldehyd også frem-
35 stilles, utført ved temperaturer på mellom 300 og 950°C,
trykk på mellom 1 og 40 atmosfærer og en GHSV på mellom
20.000 og 1.500.000 NL/(Lkat x t).

Også i denne prosessen, hvori driftsbetingelsene er mindre drastiske enn de tre patentpublikasjonene anført i det foregående, hvorfra den også skiller seg i muligheten for utførelse av reaksjonene med C_2/CH_4 forhold $>0,5$ (volum/volum),
 5 er prosessbetingelsene vanskelige å anvende av de samme årsaker som er spesifisert i det foregående når trykkene overstiger 15 atmosfærer.

Det er nå blitt funnet en katalytisk reaktor som forbedrer
 10 kvaliteten av prosessen som er patentsøkt i den ovennevnte søknad til den samme søker og som er istand til å utføre partielle oksydasjonsreaksjoner som, bortsett fra å ha betydelig reduserte dimensjoner med hensyn til dem som anvendes i kommersielle prosesser, ikke krever nærvær av en
 15 brenner og muliggjør utførelse av partielle katalytiske oksydasjonsreaksjoner under opprettholdelse av blandingene av reagenser ved rater høyere enn flammehastighet og unngåelse av fall i trykk på grunn av ekspansjon av den gassformede reaksjonsblanding.

20

Den foreliggende oppfinnelse vedrører således utstyr for utførelse av partielle oksydasjoner omfattende fire driftssoner anordnet sekvensielt, som er kjennetegnet ved at de nevnte fire driftssoner er:

- 25 - en tilførselssone (A),
- en fordelingssone (B) med et konstant eller avtagende tverrsnitt langs aksene av utstyret i retningen av gassutbredelsen,
- en reaksjonssone (C), bestående av et katalytisk sjikt,
 30 med et økende tverrsnitt langs aksene av utstyret i retningen av gassutbredelsen, som står i forbindelse med den nevnte fordelingssone ved hjelp av et felles tverrsnitt,
- en gassekspansjonssone (D).

35

Fordelingssonen (B) er foretrukket i form av et sylindrisk, avskåret konisk eller avskåret pyramideformet legeme, bestående av en eller flere deler av det nevnte legeme, eventuelt substituert med deres ytre eller indre mantel-

krummede overflate, hvori vinkelen (α) av generatrisen med vertikalen, parallell med den nevnte akse, er mellom 0 og 65°, mer foretrukket mellom 10 og 45°.

- 5 Reaksjonssonen (C) er foretrukket i form av et avskåret konisk eller avskåret pyramideformet legeme, bestående av en eller flere deler av det nevnte legeme, eventuelt substituert med deres ytre eller indre mantelkrummede overflate, hvori vinkelen (β) av generatrisen med vertikalen parallell med den
10 nevnte akse er mellom 5 og 65°, mer foretrukket mellom 10 og 45°.

Funksjonene til fordelingssonen er de følgende:

- å virke som utbredelsesbarriere for de radikaliske
15 reaksjoner mot tilførselsinnløpet, både ved akselerasjon av fluidet og ved nærværet av inerte overflater, som er istand til å innfange radikalene,
- å fordele fluidet jevnt på tverrsnittet som er felles for de to fordelings- og reaksjonssonene.

20

Funksjonene til reaksjonssonen er:

- å aktivere reaksjonen i seksjonen hvor der er den høyeste gasshastighet,
- å følge ekspansjonen av fluidet på grunn av en økning i
25 antallet mol og temperatur uten ulempene forårsaket av høye tap i chargeringen,
- å opprettholde et overflaterate i hele sjiktet som er høyere enn den kritiske verdi som forårsaker dannelsen av flamme og sot.

30

De fluid-dynamiske betingelser inne i reaksjonssonen må være slik at man unngår overoppheting av reaksjonsblandingen men også fall i trykk i retningen av gassutbredelsen. Fallet i trykk forårsakes av den hurtige økning i volumet av den gass-
35 formede blanding i samsvar med tverrsnittminskningen inne i den katalytiske sonen. Stagnasjonen av reagensblandingen oppstrøms av tverrsnittminskningen forårsaker overoppheting og antennelse derav og må derfor unngås.

Variasjonen i diameteren i reaksjonssonen og reduksjonen som følger derav i gasshastigheten reduserer effekten av fallet i trykk. En differensiell fylling av det katalytiske sjikt med partikler med en økende diameter langs gassutbredelses-
5 retningen bidrar til å redusere fallet i trykk.

Utstyret ifølge den foreliggende oppfinnelse kan ha kjøle-systemer både i tilførselssonen og/eller i etterreaksjonssonen og i fordelings- og/eller reaksjonssonen.

10

Den foreliggende oppfinnelse vedrører også en fremgangsmåte for partiell oksydasjon med anvendelse av utstyret beskrevet i det foregående, som er kjennetegnet ved at den omfatter de følgende trinn:

- 15 - forblanding og, ved aktivering, forvarming til temperaturer på mellom 200 og 600°C, under antennesverdier, av reagensene bestående av naturgass, oksygen eller luft eller luft anrikt med oksygen, eventuelt damp og/eller CO₂, og overflatehastigheten av
20 reaksjonsgassene opprettholdes over flammehastigheten og temperaturen av reaksjonsblandingen i sonen forut for det katalytiske sjikt er under sin antennelsestemperatur,
- å reagere ved interaksjon av katalysatorene blandingen av reagenser i reaksjonssonen, idet reaksjonen aktiveres ved
25 temperaturer på mellom 200 og 600°C og utføres ved romhastigheter på mellom 10.000 og 10.000.000 Nl reagenser/L kat x t, idet temperaturer på mellom 700 og 1.350°C oppnås.

- 30 I en utførelsesform av den ovennevnte fremgangsmåten aktiveres reaksjonen mer foretrukket ved romhastigheter mellom 100.000 og 15.000.000 Nl reagenser/L kat x t.

Grensene for det første trinn er nødvendig for å unngå
35 dannelsen av ukontrollerte forbrenningsfenomener i gassformet homogen fase i sonen forut for eller inne i det katalytiske sjikt. Disse reaksjonene reduserer selektiviteten mot dannelsen av syntesegasser, forårsaker dannelse av karbonholdige rester som deaktiverer katalysatoren og når det er

nitrogen i reagensblandingen forårsaker de også dannelsen av nitrogenoksyder (NO_x).

De foretrukne forhold mellom reagensene i reaksjonsblandingen bestående av naturgass, luft eller luft anrikt med oksygen, eventuelt damp og/eller CO_2 er de følgende:

- forhold mellom mol damp/mol hydrokarbon-karbonatomer (damp/C) på mellom 0 og 3,5, mer foretrukket mellom 0,1 og 1,5,
- forhold mellom molekylært oksygen/mol hydrokarbon-karbonatomer (O_2/C) på mellom 0,15 og 0,7, mer foretrukket mellom 0,4 og 0,6.

Anvendelsen av disse romhastigheter tillater at svært små mengder katalysator forbrukes og høye produktiviteter oppnås som lett overskrider verdier på omtrent $200.000 \text{ m}^3 \text{ CO} + \text{H}_2/\text{døgn} \times \text{kg katalysator}$, dvs. to ganger så høyt som dem oppnådd med de kjente prosesser for fremstilling av syntesegasser.

Nærværet av damp og CO_2 så vel som andre molekyler som er mer kjemisk inert, slik som nitrogen, forandrer antennespunktet til de gassformede reagensblandinger, hvilket gjør det mulig å variere geometrien i reaksjonssonen og anvende høyere trykk med lavere overflatehastigheter.

I reaktoren som er valgt i fremgangsmåten anvendes foretrukket katalysatorer hvori ett eller flere edelmetaller (Rh, Ru, Ir, Pd, Pt etc.) og/eller Ni er avsatt på en bærer bestående av et material som er istand til å tåle betydelig termisk og mekanisk belastning (typisk SiC , $\text{Mg}_x\text{Al}_y\text{O}_z$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 , yttrium stabilisert med zirkonium). Katalysatorene fremstilles ved å feste edelmetallene (foretrukket Rh, Ru, Ir) og/eller Ni i posendeler på mellom 0,05 og 15 vekt%, foretrukket mellom 0,1 og 5 vekt%, på bærerene. Denne operasjonen utføres med tre metoder.

En første metode utføres med hjelp av faststoff-væske-reaksjoner, ved interaksjon mellom bærerene dispergert i et

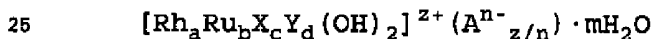
organisk løsningsmiddel og oppløsninger av sammenhopninger av edelmetaller (slik som $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$),

- 5 En andre utføres ved impregnering av de faste bærere med vannoppløsninger av uorganiske salter av edelmetaller (slik som RhCl_3 , $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiNO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$).

Metoden som omfatter anvendelsen av små karbonyl-sammen-
 10 hopninger av edelmetaller muliggjør dannelsen av spesielt aktive katalysatorer som er istand til å aktivere partielle oksydasjonsreaksjoner ved lavere temperaturer (typisk 250°C). Metoden som omfatter anvendelsen av uorganiske salter av edelmetaller fører til dannelsen av katalytiske materialer
 15 som er istand til å aktivere forbrenningsreaksjoner kun ved temperaturer høyere enn 350°C . I begge tilfeller er imidlertid aktiveringstemperaturene mye lavere enn dem anvendt i brennere i ikke-katalytiske reaktorer eller katalytiske autotermiske reaktorer.

20

En tredje metode for fremstilling av katalysatorene involverer syntese av et mellomprodukt av hydrotalcitt-type, beskrevet i patentsøknad IT-Mi95A00184, svarende til EP-A-0725038, representert med formelen:



hvor

X er et toverdig eller enverdig metallkation

Y er et treverdig eller fireverdig metallkation

$0 \leq a \leq 0,5$, $0 \leq b \leq 0,5$, $0,5 \leq c \leq 0,9$,

30 $0 \leq d \leq 0,5$, $a + b + c + d = 1$,

m er lik 0 eller et positivt tall,

A kan være et hydroksyl, et hvilket som helst uorganisk, organisk anion, iso- eller heteropolyanion, anionisk kompleks eller organometallisk kompleks, med ladning n,

35 z er den totale ladning av den kationiske komponent.

Atomforholdene mellom elementene er foretrukket innen de følgende områder:

$0 \leq a \leq 0,33$, $0 \leq b \leq 0,33$, $0,66 \leq c \leq 0,8$, $0 \leq d \leq 0,33$.

Det toverdige metallkation X er foretrukket valgt fra Mg, Ni, Co, Zn, Fe, Mn, Cu, Ca og Cd. Det enverdige metallkation X er foretrukket litium. Det treverdige kation Y er fore-

5 Det fireverdige metallkation Y er foretrukket titan.

Hydrotalcitt-mellomproduktet underkastes en termisk behandling ved temperaturer høyere enn 700°C før anvendelse i de katalytiske reaksjonene.

10

Fremstillingen av hydrotalcittmaterialet beskrevet i det foregående kan utføres som beskrevet i "Catalysis Today", 11, 173 (1991) (F. Cavani, F. Trifiro og A. Vaccari) og i "Expanded Clays and Other Microporous Solids", (A de Roy, C. Forano, K. El Malki og J.P. Besse) Ed., M.L. Occalli og H.E. Robson, Vol. 2, Reinhold, New York, 1992, side 108).

15

Særlig de katalytiske hydrotalcittmaterialer kan fremstilles ved anvendelse av en vannoppløsning inneholdende i passende forhold saltene av rhodium og/eller ruthenium, et toverdige eller enverdige element og et annet treverdige eller også fireverdige element. Denne oppløsningen tilsettes under kraftig omrøring og ved en temperatur på mellom 30 og 90°C, og foretrukket mellom 50 og 70°C, til en oppløsning av 20 alkalisk karbonat eller dikarbonat, idet det påses, også ved den ytterligere tilsetning av syrer eller baser, at pH opprettholdes under presipiteringen ved en konstant verdi innen området 7 til 12 og foretrukket 8 til 11. På denne måten er der en samtidig presipitering av alle elementene og 25 deres fin-interdispergering. Det dannede krystallinske presipitat separeres og vaskes med vann, foretrukket varmt, inntil der er et innhold av alkali uttrykt som oksyd på mindre enn 0,1%. Presipitatet tørkes deretter ved 100°C og kalsineres i luft eller nitrogen ved en temperatur på mellom 300 og 1100°C, foretrukket mellom 350 og 950°C. 30 35

For å komme tilbake til sammensetningen av katalysatorene kan både rhodium og ruthenium anvendes samtidig eller rhodium og nikkel, idet rhodium anvendes i et første lag av det kataly-

tiske sjikt og ruthenium eller nikkel i et andre lag av sjiktet under det første.

I dette tilfelle er det katalytiske sjikt inneholdende
5 rhodium foretrukket mellom 20 og 35 volum% av hele det katalytiske sjikt.

Med denne konfigurasjonen er det mulig å redusere, om nødvendig på grunn av mangel på tilgjengelighet og/eller høye
10 kostnader, anvendelsen av rhodium i hele det katalytiske sjikt, ved fullstendig å substituere det med ruthenium eller med nikkel og anvende sammensetninger av chargerings- og reaksjonsbetingelser som er mindre fordelaktige for crackingsreaksjoner av hydrokarbonene.

15 Med hensyn til det katalytiske sjiktet, er det formålstjenlig å fylle dette med katalysator som har en økende gjennomsnittlig partikkeldiameter langs retningen av gassutbredelsen for således å øke graden av vakuum og redusere tap av
20 chargerings.

En særlig fordel ved den katalytiske reaktor beskrevet i det foregående og således fremgangsmåtene som den anvendes i, består i å muliggjøre fremstilling av syntesegasser ved
25 anvendelse av blandinger inneholdende luft eller luft anrikt med oksygen som reduserer dannelsen av NO_x.

Denne overraskende fordel tillater at den partielle katalytiske oksydasjonsreaktor anvendes både for fremstillingen av
30 CO og H₂ for kjemisk bruk og for generering av elektrisk energi med gassturbiner idet forurensningseffekter således unngås på grunn av dannelsen av NO_x.

For tiden reduseres forurensning på grunn av dannelsen av NO_x
35 ved anvendelse av selektive reduksjonsprosesser i nærvær av ammoniakk hvis kjemi representeres syntetisk ved ligningen:



En utførelsesform av oppfinnelsen tilveiebringes med hjelp av fig. 1.

Utstyret består av en første tilførselssone (A), etterfulgt
 5 av en fordelingssone (B), med et avtagende tverrsnitt, i form av en avskåret konus, som har vinkelen α av generatrisen med vertikalen lik 25° , etterfulgt av en reaksjonssone (C), som har det sirkelformede tverrsnitt (1) felles med den foregående sone, med et økende tverrsnitt, i form av en avskåret
 10 konus, som har vinkelen β av generatrisen med vertikalen lik 35° , etterfulgt av en ekspansjonssone (D) bestående av en bærer med cellestruktur (2) og et videre kammer.

De etterfølgende eksempler gir en bedre illustrasjon av både
 15 den katalytiske reaktor og fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen.

Eksempel 1 - Sammenligning

20 Ildfaste aluminasyndre formet til å være istand til å inneholde et vanlig sylindrisk katalytisk sjikt (diameter 15 mm, høyde 20 mm, vekt 1 g) innføres i en sylinderformet stålreaktor med en tykkelse på 1 cm og en indre diameter på 5 cm. Katalysatoren ble oppnådd ved å anvende som bærer en
 25 skumaktig keramisk monolitt i α - Al_2O_3 med en porøsitet på 11,8 porer pr. cm (30 porer pr. tomme; ppi), inneholdende 3 vekt% Ru. Edelmetallet ble avsatt ved drypping av en vannopp-løsning av $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ på monolitten. Monolitten ble deretter kalsinert i 4 timer ved en temperatur på 550°C for å
 30 spalte rutheniumsaltene. Metallet av bæreren ble underkastet termisk behandling i en atmosfære av $\text{H}_2/\text{N}_2 = 1/1$ (volum/volum) ved 600°C i 8 timer før begynnelsen av den katalytiske testen.

35 Testen ble utført ved et trykk på 6 atmosfærer, idet luft-kjøling hjalp til å opprettholde temperaturen av reagensene ved innløpet under 300°C . En serie termoelementer, innstukket i to hylser, den indre laget av stål og den ytre av kvarts, beliggende langs lengdesnittet av reaktoren, gjorde

det mulig å overvåke temperaturen i forskjellige posisjoner og særlig ved innløpet og utløpet av det katalytiske sjikt (ved henholdsvis 5 og 9 mm derfra). Blandingen av utgående produkter avkjøles med en keramisk vannveksler. Varigheten
 5 av den katalytiske test var 100 t. I denne testen besto tilførselen (1000 Nl/t) av en blanding av CH_4 , O_2 og H_2O i et forhold på 2/1/1.

Driftsbetingelsene og resultatene er oppsummert i tabell 1.

10

Ved trykk høyere enn 8,5 atmosfærer gjorde den sylindereformede reaktoren det ikke lenger mulig å håndtere driftsparametrene korrekt på grunn av den ukontrollerte dannelse av flammereaksjoner og en økning i tapsverdiene av chargeringen.

15

Eksempler 2-5

Ildfaste aluminasyndre formet til å kunne danne en gassfordelingssone og et timeglassformet katalytisk sjikt som skjematisk i fig. 2, er innført i en sylindereformet stål-
 20 reaktor med en tykkelse på 1 cm og en indre diameter på 5 cm.

Utstyret består av:

- En første tilførselssone (A) som reagensene fylles inn i,
 25 utstyrt med et kjølesystem under anvendelse av et egnet fluid (F),
- en fordelingssone (B) med et avtagende tverrsnitt, i form av en avskåret konus, som har vinkelen α av generatrisen med vertikalen lik 20° , med et kjølesystem på utsiden
 30 derav,
- en reaksjonssone (C), som har det sirkelformede tverrsnitt (1) felles med den foregående sone, med et økende tverrsnitt, i form av en avskåret konus, som har vinkelen β av generatrisen med vertikalen lik 30° , med et kjøle-
 35 system på utsiden derav,
- en etterreaksjonssone bestående av en bærer med cellestruktur (2) og et videre kammer utstyrt med et kjølesystem.

Fordelingssystemet for reagensblandingen ble oppnådd under anvendelse av kuleformede aluminapartikler ($d = 1,5-2$ mm), kalsinert i 4 t ved 1020°C . Fordeleren har en diameter ved innløpet (r_i) på 15 mm, en diameter ved utløpet (r_f) på 5 mm og en lengde (L) på 20 mm. Det katalytiske sjikt (2,45 g) ble dannet ved anvendelse av de samme aluminapartikler som anvendes i fordeleren, inneholdende 0,5% Rh. Edelmetallet ble avsatt på aluminaet ved kontakt med en oppløsning av $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ i n-heksan. Etter tørking ble katalysatoren fylt i reaktoren og anvendt i reaksjon uten noen aktiveringsbehandling. Dimensjonene av reaksjonssonen er som følger:

$$R_i = 5 \text{ mm}, r_f = 25 \text{ mm}, L = 20 \text{ mm}.$$

Som en bærer for de kuleformede partikler av katalysator ble det anvendt en porøs keramisk monolittisk skive, med 15,7 porer pr. cm (40 ppi), i alumina (diameter 40 mm og tykkelse 20 mm).

Testen ble utført ved et trykk på 10 atmosfærer.

Termoelementene for overvåking av temperaturen ved innløpet og utløpet av det katalytiske sjikt var plassert ved en avstand på henholdsvis 25 og 27 mm. Varigheten av den katalytiske testen var 20 t. Trykktapet var lik omtrent 0,2 atmosfærer. I disse eksemplene ble CH_4 og O_2 tilført med volumetriske forhold CH_4/O_2 som varierer fra 2,4 til 6. Under de katalytiske testene ble temperaturen av gassen ved innløpet av fordelingssonen opprettholdt ved mellom 250 og 300°C .

De oppnådde resultater er vist i tabell 2.

Eksempel 6

Det ble anvendt de samme forsøksbetingelser som i eksempler 2-5 med den samme katalysator, men ved tilførsel i tillegg til CH_4 og O_2 også av CO_2 i forholdet 8:4:1.

De oppnådde resultater er vist i tabell 2.

Eksempler 7-9

I dette tilfellet har fordelingssonen en diameter ved innløpet (r_i) på 15 mm, en diameter ved utløpet (r_f) på 5 mm og en lengde (L) på 20 mm, mens den katalytiske reaksjonssone
5 er karakterisert ved en r_i på 5 mm, en r_f på 33 mm og en lengde lik 30 mm.

Katalysatoren oppnås ved anvendelse av de samme kuleformede aluminapartikler som er beskrevet i eksempler 2-6 men med en
10 økende diameter på mellom 1,5 og 5 mm. Som en bærer for katalysatoren ble det anvendt en porøs keramisk monolittisk zirkondioksydiskive (15,7 porer pr. cm; 40 ppi), med en diameter på 40 mm og en tykkelse på 20 mm. Katalysatortesten ble utført ved et trykk på 17 atmosfærer. For å øke varme-
15 vekslingen og redusere temperaturene ved innløpet ble det anvendt en luftkjølingskrets bestående av et perforert kobberrør, ringformet og plassert rundt kjernen av reaktoren. Termoelementene for overvåkning av temperaturen ved innløpet og utløpet av det katalytiske sjikt var i begge tilfeller
20 plassert ved en avstand på 25 mm. I eksempel 7 ble en reagensblanding bestående av CH₄ og O₂ tilført i et forhold på 3:1. I eksempel 9 ble en reagensblanding bestående av CH₄, O₂ og CO₂ tilført i et forhold på 4:2:1. De resterende forsøksbetingelser er de samme som i eksempel 1.
25 Driftsbetingelsene og resultatene av de katalytiske testene beskrevet i eksempler 7, 8 og 9 er skjematiskert i tabell 3.

TABELL 1

	Eks. 1
P (atm)	6
GHSV (t^{-1})	1000000
CH ₄ /O ₂	2
T _{inn} kat (°C)	502
T _{ut} kat (°C)	878
h gass _{inn} (m/s)	0,87
h gass _{ut} (m/s)	2,39
% Omd. CH ₄	92,7
% Omd. O ₂	100
% Selekt. CO	92,7
% Selekt. H ₂	98,6
CH ₄ % (gass ut)	1,9
O ₂ % (" ")	0
CO % (" ")	22,6
H ₂ % (" ")	48,4
CO ₂ % (" ")	5,1
H ₂ O % (" ")	21,9

(Selektiviteter for CO og H₂ er beregnet på basis av omdanningen av CH₄)

TABELL 2

	Eks. 2	Eks. 3	Eks. 4	Eks. 5	Eks. 6
P (atm)	10	10	10	10	10
GHSV (t^{-1})	381220	408160	434690	464080	530610
CH ₄ /O ₂	6	4	3	2,4	2
T _{inn} kat (°C)	346	263	259	264	362
T _{ut} kat (°C)	625	662	704	714	762
h gass _{inn} (m/s)	4,15	2,98	3,14	3,41	4,28
h gass _{ut} (m/s)	0,45	0,32	0,36	0,44	0,56
% Omd. CH ₄	27,4	36,1	48,8	49,1	75,5
% Omd. O ₂	100	100	100	100	100
% Selekt. CO	81,8	85,1	84,5	83,8	99,7
% Selekt. H ₂	84,5	91,0	86,4	81,0	86,0
CH ₄ % (gass ut)	47,4	37,4	26,3	25,9	9,3
O ₂ % (" ")	0	0	0	0	0
CO % (" ")	14,7	17,9	21,1	20,9	28,5
H ₂ % (" ")	30,3	38,3	43,3	40,4	49,2
CO ₂ % (" ")	2,7	2,5	2,2	1,9	4,6
H ₂ O % (" ")	4,9	3,8	7,1	10,9	8,4

(Selektiviteter for CO og H₂ er beregnet på basis av omdanningen av CH₄)

TABELL 3

	Eks.7	Eks. 8	Eks. 9
P (atm)	17	17	17
GHSV (t ⁻¹)	164180	158960	208955
CH ₄ /O ₂	4	3	2
T _{inn} kat (°C)	372	273	372
T _{ut} kat (°C)	641	619	788
h gass _{inn} (m/s)	2,53	2,08	3,21
h gass _{ut} (m/s)	0,14	0,14	0,27
% Omd. CH ₄	31,4	43,7	88,7
% Omd. O ₂	100	100	100
% Selekt. CO	90,4	85,7	90,8
% Selekt. H ₂	74,5	79,3	69,1
CH ₄ % (gass ut)	40,5	30,2	4,6
O ₂ % (" ")	0	0	0
CO % (" ")	16,8	20,1	32,8
H ₂ % (" ")	27,7	37,2	49,9
CO ₂ % (" ")	5,8	2,9	3,8
H ₂ O % (" ")	9,3	9,7	8,9

(Selektiviteter for CO og H₂ er beregnet på basis av
s omdanningen av CH₄).

PATENTKRAV

1. Utstyr for utførelse av partielle oksydasjoner omfattende fire driftssoner anordnet sekvensielt,

5 k a r a k t e r i s e r t v e d a t de nevnte fire driftssoner er:

- en tilførselssone (A),
- en fordelingssone (B) med et konstant eller avtagende tverrsnitt langs aksene av utstyret i retningen av gass-
10 utbredelsen,
- en reaksjonssone (C), bestående av et katalytisk sjikt, med et økende tverrsnitt langs aksene av utstyret i retningen av gassutbredelsen, som står i forbindelse med den nevnte fordelingssone ved hjelp av et felles
15 tverrsnitt,
- en gassekspansjonssone (D).

2. Utstyr som angitt i krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d a t fordelingssonen (B),

20 med et konstant eller avtagende tverrsnitt, er i form av et sylinderformet, avskåret konisk eller avskåret pyramideformet legeme, bestående av en eller flere deler av det nevnte legeme, eventuelt substituert med deres ytre eller indre mantelkrummede overflate, hvori vinkelen (α) av generatrisen
25 med vertikalen, parallell med aksene av det nevnte utstyr, er mellom 0 og 65°,

og reaksjonssonen (C) med et økende tverrsnitt, som står i forbindelse med fordelingssonen ved hjelp av et felles tverrsnitt, er i form av et avskåret konisk eller avskåret
30 pyramideformet legeme, bestående av en eller flere deler av det nevnte legeme, eventuelt substituert med deres ytre eller indre mantelkrummede overflate, hvori vinkelen (β) av generatrisen med vertikalen, parallell med aksene av det nevnte utstyr, er mellom 5 og 65°.

35

3. Utstyr som angitt i krav 2,

k a r a k t e r i s e r t v e d a t vinkelen (α) er mellom 10 og 45° og vinkelen (β) er mellom 10 og 45°C.

4. Utstyr som angitt i krav 1,
karakterisert ved at tilførselssonen er
utstyrt med et kjølesystem for reagensene.

5 5. Utstyr som angitt i krav 1,
karakterisert ved at ekspansjonssonen er
utstyrt med et kjølesystem.

10 6. Utstyr som angitt i krav 1,
karakterisert ved at fordelingssonen
og/eller reaksjonssonen er utstyrt med et kjølesystem.

7. Fremgangsmåte for partiell oksydasjon med anvendelse av
utstyret som angitt i ett eller flere av kravene 1 til 6,
15 karakterisert ved at den omfatter de
følgende trinn:
- forblending og, ved aktivering, forvarming til
temperaturer på mellom 200 og 600°C, under
antennelsesverdier, av reagensene bestående av naturgass,
20 oksygen eller luft eller luft anrikt med oksygen,
eventuelt damp og/eller CO₂, og overflatehastigheten av
reaksjongassene opprettholdes over flammehastigheten og
temperaturen av reaksjonsblandingen i sonen forut for det
katalytiske sjikt er under sin antenningstemperatur,
25 - å reagere ved interaksjon av katalysatorene blandingen av
reagenser i reaksjonssonen, idet reaksjonen aktiveres ved
temperaturer på mellom 200 og 600°C og utføres ved rom-
hastigheter på mellom 10.000 og 10.000.000 Nl reagenser/L
kat x t, idet temperaturer på mellom 700 og 1.350°C
30 oppnås.

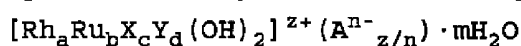
8. Fremgangsmåte som angitt i krav 7,
karakterisert ved at reaksjonen aktiveres
ved temperaturer på mellom 250 og 450°C, mens romhastighetene
35 er mellom 100.000 og 5.000.000 Nl reagenser/L kat x t.

9. Fremgangsmåte som angitt i krav 7,
karakterisert ved at blant reagensene er
forholdet mellom mol damp/mol hydrokarbon-karbonatomer
(damp/C) mellom 0 og 3,5,
5 og forholdet mellom mol molekylært oksygen/mol hydrokarbon-
karbonatomer (O_2/C) er mellom 0,15 og 0,7.
10. Fremgangsmåte som angitt i krav 9,
karakterisert ved at forholdet mellom mol
10 damp/mol hydrokarbon-karbonatomer (damp/C) er mellom 0,1 og
1,5 og forholdet mellom mol molekylært oksygen/mol
hydrokarbon-karbonatomer (O_2/C) er mellom 0,4 og 0,6.
11. Fremgangsmåte som angitt i krav 7,
15 karakterisert ved at fordelingssonen av
utstyret er fylt med skumaktige monolitter og/eller partikler
av keramisk material.
12. Fremgangsmåte som angitt i krav 11,
20 karakterisert ved at det porøse keramiske
material er valgt fra $\alpha-Al_2O_3$, $Al_xMg_yO_z$, ZrO_2 og SiC.
13. Fremgangsmåte som angitt i krav 7,
karakterisert ved at katalysatoren består
25 av en forbindelse av ett eller flere edelmetaller og/eller en
forbindelse av nikkel avsatt på en egnet bærer i en mengde på
mellom 0,05 og 15 vekt%.
14. Fremgangsmåte som angitt i krav 13,
30 karakterisert ved at edelmetallene
og/eller nikkel avsatt på bæreren er i en mengde på mellom
0,1 og 5 vekt%.
15. Fremgangsmåte som angitt i krav 13,
35 karakterisert ved at edelmetallene er
valgt fra rhodium, ruthenium, iridium, palladium og platina.

16. Fremgangsmåte som angitt i krav 13,
 k a r a k t e r i s e r t v e d a t metallene er rhodium
 og ruthenium eller rhodium og nikkel, idet rhodium anvendes i
 et første lag av det katalytiske sjikt og ruthenium eller
 5 nikkel i et andre lag av sjiktet under det første.

17. Fremgangsmåte som angitt i krav 16,
 k a r a k t e r i s e r t v e d a t det katalytiske sjikt
 inneholdende rhodium er mellom 20 og 35 volum% av hele det
 10 katalytiske sjikt.

18. Fremgangsmåte som angitt i krav 7,
 k a r a k t e r i s e r t v e d a t katalysatoren er et
 hydrotalcitt-mellomprodukt, underkastet termisk behandling
 15 ved temperaturer høyere enn 700°C før anvendelse i den
 katalytiske reaksjon, med den følgende formel:



hvor

X er et toverdig eller enverdig metallkation

20 Y er et treverdig eller fireverdig metallkation

$0 \leq a \leq 0,5, \quad 0 \leq b \leq 0,5, \quad 0,5 \leq c \leq 0,9,$

$0 \leq d \leq 0,5, \quad a + b + c + d = 1,$

m er lik 0 eller et positivt tall,

A kan være et hydroksyl, et hvilket som helst uorganisk,

25 organisk anion, iso- eller heteropolyanion, anionisk kompleks
 eller organometallisk kompleks, med ladning n,

z er den totale ladning av den kationiske komponent.

19. Fremgangsmåte som angitt i krav 7,
 30 k a r a k t e r i s e r t v e d a t det katalytiske sjikt
 er fylt med katalysator som har en økende gjennomsnittlig
 diameter av partiklene langs retningen av gassutbredelsen.

Fig.1

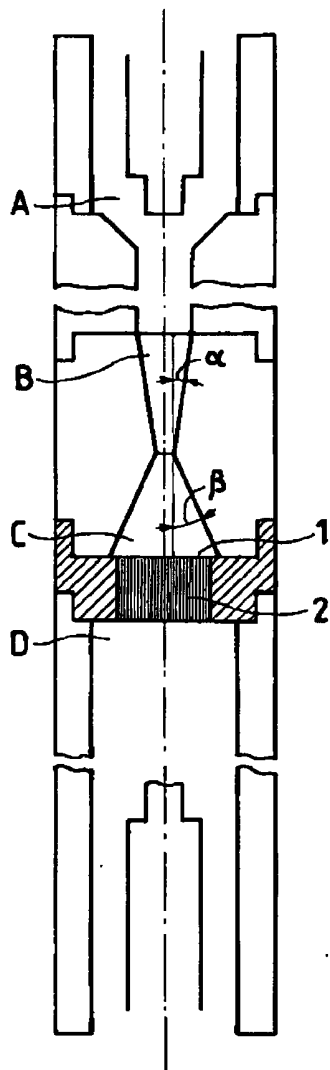


Fig.2

