

ÖZET

HİDROKARBONLARIN KISMİ OKSİDASYONU

- 5 Girişteki birinci katalizörün, çıkışa yakın bir ikinci katalizöründen daha yüksek bir termal iletkenliğe sahip olduğu, hidrojen ve karbon monoksit içeren bir ürün oluşturmak için hidrokarbonların, özellikle metan ve / veya doğal gazın katalitik kısmi oksidasyon işlemi. Çıkışa daha yakın olan ikinci katalizör, girişteki birinci katalizöründen daha yüksek bir yüzey alanına sahiptir.

10

İSTEMLER

1. Bir katalitik kısmi oksidasyon işlemi olup, bahsedilen işlem bir besleme akımının (111) en az bir birinci reaksiyon bölgesinden ve ardından bir ikinci reaksiyon bölgesinden geçirilmesini içerir, burada,
- 5 birinci reaksiyon bölgesi, bir birinci yüzey alanına ve bir birinci termal iletkenliğe sahip bir birinci katalizör (101) içerir; birinci katalizör (101) desteklenir ve bir birinci metal içerir ve gözenekli köpük, gazlı bez, ağ, petek, monolit, kumaş, tel, topak, trilobe, halka, ekstrüdat, küre, boncuk, parçacık, granül ve bunların karışımlarından
- 10 oluşan gruptan seçilen bir birinci şekildedir ve birinci metal, demir, kobalt, nikel, rutenyum, rodyum, paladyum, osmium, iridyum, platin, titanyum, vanadyum, krom, molibid, tungsten, bunların alaşımları ve indirgenmiş formda ya da oksitlenmiş formda ya da bir alaşım halinde bunların karışımlarından oluşan gruptan seçilmiştir veya indirgenmiş formda veya oksitlenmiş formda kaplanmış, elektroliz edilmiş,
- 15 yayılmış olarak kaplanmış veya başka bir taşıyıcı üzerine birikmiş, bir birinci metal içerir ki taşıyıcı bir veya daha fazla metalik madde içerir, buradaki taşıyıcı, gram başına 1.0 metrekareden (m^2/g) daha az olan bir birinci yüzey alanına sahip olan düşük yüzey alanlı bir taşıyıcıdır; ve
- ikinci reaksiyon bölgesi, bir ikinci yüzey alanına ve bir ikinci termal iletkenliğe sahip
- 20 bir ikinci katalizör (103) içerir; ikinci katalizör (103), karbon monoksit ve hidrojeni içeren bir atık akışı (113) üretmek için bir taşıyıcı üzerinde desteklenen ikinci bir metal içerir;
- burada besleme akımı (111) (a) bir hidrokarbon besleme stoğunu ve (b) oksijen veya oksijen içeren bir karışımı içerir;
- 25 burada birinci katalizörün (101) birinci yüzey alanı, ikinci katalizörün (103) ikinci yüzey alanından daha düşüktür; ve
- burada birinci katalizörün (101) birinci termal iletkenliği, ikinci katalizörün (103) ikinci termal iletkenliğinden daha yüksektir.
- 30 2. İstem 1 'deki katalitik kısmi oksidasyon işlemi olup, birinci katalizörün (101) birinci termal iletkenliği, en az $0.10 \text{ cal} / \text{cm}^2 / \text{cm} / \text{saniye} / ^\circ \text{C}$ dir.
3. İstem l'in katalitik kısmi oksidasyon işlemi olup, buradaki ikinci metal, demir, kobalt, nikel, rutenyum, rodyum, paladyum, osmiyum, iridyum, platin, lantan,

seryum, gadolinyum, praseodim, neodim, disprosyum, holmium, yterbiyum, samaryum europium, erbiyum, terbiyum, lutetium, toryum, uranyum ve bunların karışımlarını içeren gruptan seçilir.

- 5 4. İstem 1'e ait katalitik kısmi oksidasyon işlemi olup, burada birinci reaksiyon bölgesi ile ikinci reaksiyon bölgesi arasında bir yan besleme bileşeni ilave edilir, burada besleme bileşeni bir geri dönüşüm gazı, buhar, hidrojen, karbon dioksit, karbon monoksit, metan ve bunların karışımlarından oluşan gruptan seçilir.
- 10 5. İstem 1'e ait katalitik kısmi oksidasyon işlemi olup, iki katalizör (101, 103) için boşluk hızı 10.000 ila 1.000.000 NL / kg / saat aralığındadır.
6. İstem 1'e ait katalitik kısmi oksidasyon işlemi olup, ikinci katalizörün (103) taşıyıcısı, bir veya daha fazla refrakter metal oksit, bir veya daha fazla nadir toprak
- 15 modifiye edilmiş refrakter metal oksit, bir veya daha fazla alkalın toprak metal modifiyeli refrakter metal oksit ve bunların karışımlarından oluşan gruptan seçilir.
7. İstem 1'e ait katalitik kısmi oksidasyon işlemi olup, giriş sıcaklığı 250 ° C ila 450 ° C aralığındadır.
- 20 8. İstem 1'e ait katalitik kısmi oksidasyon işlemi olup, reaktördeki basınç, 101 kPa ila 7.500 kPa arasındadır.
9. İstem 1'e göre bir katalitik kısmi oksidasyon işlemi olup, burada besleme akımı
- 25 (111) 1.7: 1 ila 2.3: 1 arasında bir karbon / oksijenin atomik oranına sahiptir.
10. Önceki istemlerden herhangi birine göre bir katalitik kısmi oksidasyon işlemi olup, burada ikinci katalizörün (103) taşıyıcısı, küre, topak, trilob, parçacık, boncuk, halka, granül ve bunların karışımlarından oluşan gruptan seçilen bir şekildedir; ve
- 30 ikinci katalizör (103) ayrıca, lanthanum, seryum, gadolinyum, praseodim, neodimyum, disprosyum, holmium, terbiyum, samaryum europium, erbiyum, terbiyum, lutetium, toryum, uranyum ve bunların karışımlarından oluşan gruptan seçilen bir destekleyici metal içerir.

11. İstem l'e göre katalitik kısmi oksidasyon işlemi olup, buradaki birinci katalizördeki (101) birinci metalin miktarı ağırlıkça en az % 0.1'dir; ikinci katalizördeki (103) ikinci metalin miktarı, ağırlıkça % 0.5 ila ağırlıkça% 16 arasındadır; ve ikinci katalizör (103) ayrıca ağırlıkça % 2 ila ağırlıkça % 20 arasında bir destekleyici içerir.
- 5

TARİFNAME

HİDROKARBONLARIN KISMİ OKSİDASYONU

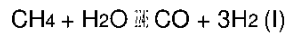
5 TEKNİK ALAN

Mevcut buluş genellikle, hidrojen ve karbon monoksit içeren bir ürün karışımı üretmek için hidrokarbonların katalitik kısmi oksidasyonları ile ilgilidir.

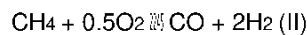
10 ARKA PLAN TEKNİĞİ

Petrol üretimi hızla doruğa ulaşmakta ve doğal gazın, endüstriyel kimyasal işlemler için enerji üretimi ve / veya hammadde için tercih edilen başlangıç malzemesi haline gelmesi beklenmektedir. Genellikle çoğunlukla metan içeren doğal gaz, ilk önce sentez gazına dönüştürülür (bundan sonra "sentetik gaz" olarak değiştirilir). Sentetik gaz genel olarak bir karbon monoksit ve hidrojen karışımı anlamına gelir. Sentetik gaz daha sonra sonraki reaksiyonlarda veya reaksiyonlarda farklı ürünlere dönüştürülür.

20 Buhar reformu, doğal gaz endüstrisinde uzun yıllardır sentez gazı yapmak için en yaygın şekilde uygulanan ticari işlem olmuştur. Bu reform reaksiyonu oldukça endotermiktir ve ısı girişi gerektirir. H₂ nın CO ya molar oran sentetik gaz sonucu, 3: 1, metanol sentezi veya çeşitli hidrokarbon sıvıları üreten Fischer-Tropsch reaksiyonları için ideal olarak uygun değildir. Metan buharının reformik bir stokiyometrik denklemi, aşağıda denklem (I) olarak gösterilmiştir:

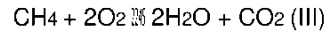


Diğer yandan, metanın kısmi oksidasyon reaksiyonu hafif ekzotermiktir ($\Delta H^\circ_{298} = -8.5 \text{ kcal}$). Aşağıdaki denklem (II) 'ye göre H₂ nın CO ya molar oran sentetik gaz sonucu, 2: 1, metanol sentezi veya Fischer-Tropsch reaksiyonları için ideal stokiyometri üretir.

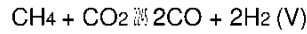
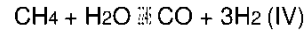


Sentetik gazı yapmak için metan katalitik kısmi oksidasyon gibi hafif hidrokarbon araştırmaları 1990'ların başından beri daha fazla dikkat çekti. Gözenekli seramik monolitler veya taşıyıcılar olarak partiküllü katı maddeler üzerinde desteklenen

değerli metaller, bu tür bir kısmi oksidasyon reaksiyonunu gerçekleştirmek için katalizörler olarak yaygın şekilde kullanılır. Arzu edilen kısmi oksidasyon reaksiyonuna ek olarak, birçok yan reaksiyon vardır. Bunlardan biri, aşağıda gösterildiği gibi metanın tamamen oksidasyonudur. Metan ya da diğer hidrokarbonların tam oksidasyon reaksiyonu, istenen kısmi oksidasyon reaksiyonundan çok daha ekzotermiktir, böylece daha fazla ısı açığa çıkarır.



İstenen kısmi oksidasyon ürünleri H₂ ve CO ile birlikte yan ürünler H₂O ve CO₂'nin her zaman bir miktarları vardır. Ürün akışında reaksiyona girmemiş bazı CH₄ de bulunduğundan, aşağıdaki (IV) ve (V) gibi bazı reformasyon reaksiyonları reaktörde olası bir yan reaksiyonlardır.



Daha ekzotermik komple metan (veya diğer hidrokarbonlar) oksidasyon reaksiyonunun varlığı nedeniyle, katalizör yatağının üstünde veya önünde yüksek sıcaklıkta bir sıcak alan / bölge oluşur. Sıcak alan / bölgedeki sıcaklık artışının, hesaplamalar veya modelleme ile öngörüldüğü gibi kısmi oksidasyon adyabatik sıcaklığından çok daha yüksek olduğu yaygın olarak görülmektedir. Yüksek sıcaklık artışı, katalizör deaktivasyon hızı sıcaklıkla arttıkça katalizöre zarar verebilir. Üst tabaka katalizörü devre dışı bırakıldıktan sonra, sıcak alan / bölge katalizör yatağı boyunca aşağı doğru hareket eder. Sonuç olarak, tipik olarak bir deneyde reaksiyon sistemi çıkış sıcaklığının arttığı ve dönüşüm ve seçiciliğin zamanla düştüğü görülmektedir.

Öte yandan, reform reaksiyonları güçlü bir şekilde endotermiktir. Sonuç olarak, bir reaktör veya reaksiyon sistemindeki katalizör yatağındaki sıcaklık oldukça hızlı bir şekilde düşer ve reaksiyon hızını korumak için ısı veya termal girdi gerektirir. Yüksek sıcaklıklarda, reform reaksiyonları çok hızlıdır. Reform reaksiyonu, katalizörsüz gaz fazında bile çok hızlı olabilir. Ancak düşük sıcaklıklarda, reform önemli ölçüde yavaşlar. WO0132556 sayılı patent başvurusundaki örneklerle göre, oksijenin% 90 ila% 95'i öndeki çok ince bir reaksiyon bölgesinde, katalizör yatağı girişinden üç tanecik çapından daha az tüketilmektedir. Yukarıdaki patent örneğindeki parçacık büyüklüğü 192 ila 450 mikron aralığındadır ve katalizör yatağı uzunluğu 10 mm'dir.

Sadece üç partikül uzunluğu boyunca, katalizörün derinliği oksidasyon için kullanılan

yatak tüm katalizör yatağının sadece küçük bir kısmıdır. Bu nedenle, katalizör yatağının geri kalan kısmında sadece reform reaksiyonları meydana gelir.

- 5 ABD 2003/83198 A1 ve ABD 2006/0143980 A1, hidrokarbon ve oksijen içeren bir gaz besleme akımının sentetik gaz gibi bir ürün akışına dönüştürülmesi için yöntemler ve aparatlar tarif eder. ABD 2004/76562 A1, her biri kademeli bir katalizöre sahip olan mikrokanalları içeren bir reaktör sistemini tarif eder, burada katalizörlerin özellikleri mesafenin fonksiyonu olarak değişir. ABD 2004/01927921 A1, bir çekirdek bölgeye ve bir dış bölgeye sahip olan partikülleri içeren özel bir katalizörü tarif eder,
- 10 katalizör malzemesi çoğunlukla dış bölgede sağlanır. WO 99/35082 A1, ancak reaksiyonu sürdürmek için enerji girişi gerektiren, sentetik gaz üretmek için başka bir sistem ile ilgilidir. Ayrıca bu sistemler ve yöntemler yukarıda belirtilen paragrafta belirtilen sorunlara sahiptir.
- 15 Bu nedenle, (a) öndeki sıcaklık yükselmesini azaltmak için metan ve / veya doğal gaz ve / veya diğer organik bileşik karışımlarının başlangıçtaki tam oksidasyonunu azaltan katalitik bir kısmi oksidasyon reaksiyon işleminin olması arzu edilir. Reaktörün veya reaksiyon sisteminin ve aynı zamanda ve / veya (b) istenmeyen tam oksidasyon ürünlerinin, su ve CO₂, dönüştürülmesi için reaksiyonların yeniden düzenlenmesi için
- 20 makul bir reaksiyon oranının muhafaza edilmesi amacıyla, ilave sentez gazı- hidrojen ve CO oluşturmak için, reaktör veya reaksiyon sisteminin geri kalan kısmında bir sıcaklık mümkün olduğu kadar yüksek tutulmalıdır.

BULUŞUN AÇIKLAMASI

25

Yukarıda belirtilen amaçlar, istem 1 'e göre olan katalitik kısmi oksidasyon işlemleri ile çözülmektedir. Buluşun avantajlı geliştirmeleri, ilgili bağımlı istemlerle açıklanmaktadır.

- 30 Mevcut buluş, bir besleme akımının en az bir birinci reaksiyon bölgesi ve ardından bir ikinci reaksiyon bölgesi içinden geçirilmesini içeren bir katalitik kısmi oksidasyon işlemi ile ilgilidir, burada birinci reaksiyon bölgesi bir birinci katalizörü içerir, birinci katalizör gözenekli köpük, gazlı bez, ağ, petek, monolit, kumaş, tel, topak, trilob, halka, ekstrüdat, küre, boncuk, tanecik, granül ve bunların karışımlarından oluşan

gruptan seçilen birinci şekildeki bir birinci malzemeyi içerir, ve birinci malzeme, birinci yüzey gram başına yaklaşık 1.0 metrekare (m² / g) 'den daha az olan ve bir birinci ısı iletkenliği olan en az bir düşük yüzey alanı taşıyıcısı üzerinde desteklenen en az bir birinci metal içerir; ve ikinci reaksiyon bölgesi, bir ikinci yüzey alanına ve

5 bir ikinci termal iletkenliğe sahip bir ikinci katalizör içerir, ikinci katalizör, karbon monoksit ve hidrojeni içeren bir atık su akışı üretmek için yüksek yüzey alanlı bir taşıyıcı üzerinde desteklenen ikinci bir metal içerir, burada besleme akımı (a) bir hidrokarbon besleme stoğu ve (b) oksijen veya oksijen içeren bir karışım içerir; burada birinci katalizörün birinci yüzey alanı, ikinci katalizörün ikinci yüzey

10 alanından daha düşüktür; ve burada birinci katalizörün birinci termal iletkenliği, ikinci katalizörün ikinci termal iletkenliğinden daha yüksektir.

Mevcut buluş, birinci katalizörün birinci metalinin, demir, kobalt, nikel, rutenyum, rodyum, paladyum, osmium, iridyum, platin, titanyum, vanadium, krom, molibden,

15 tungsten, bunların alaşımları ve bunların karışımlarından oluşan gruptan seçildiği, katalitik bir kısmi oksidasyon işlemine ilişkindir ve burada birinci metal bir veya daha fazla metalin indirgenmiş formlarından, bir veya daha fazla metalin oksitlenmiş formlarından, bir veya daha fazla alaşımdan ve bunların karışımlarından oluşan gruptan seçilen bir formdadır; ve / veya ikinci metal, demir, kobalt, nikel, rutenyum,

20 rodyum, paladyum, osmiyum, iridyum, platin, lantan, seryum, gadolinyum, podyum, podyum, neodim, disprosyum, holmium, iterbiyum, samyum, neodimyum, sodyum erbiyum, terbiyum, lutetium, toryum, uranyum ve bunların karışımlarından oluşan grupdan seçilir; ve / veya ikinci katalizör ayrıca, lanthanum, seryum, gadolinyum, praseodim, neodimyum, disprosyum, holmium, iterbiyum, samaryum europium,

25 erbiyum, terbiyum, lutetium, toryum, uranyum ve bunların karışımlarından oluşan gruptan seçilen bir destekleyici metalini içerir.

Mevcut buluşun bir başka yönü, birinci katalizör ile ikinci katalizör arasına bir yan besleme bileşeninin ilave edildiği, besleme bileşeninin bir geri dönüşüm gazı, buhar,

30 hidrojen, karbon dioksit, karbon monoksit, metan ve bunların karışımlarını içeren gruptan seçildiği bir katalizör kısmi oksidasyon işlemi ile ilgilidir.

Mevcut buluşun başka bir düzenlemesi, mevcut buluşa uygun bir işlemde, metan içeren ancak bunlarla sınırlı olmayan bir hidrokarbonun dönüşümünün en az % 50,

tercihen en az yaklaşık % 60, daha tercihen en az yaklaşık % 70, ve en çok tercih edildiği durumda en az % 75 olmasıdır.

5 Mevcut buluşun bir başka yönü, iki katalizör için boşluk hızının yaklaşık 1,000 ila yaklaşık 10,000,000 NL / kg / saat, tercihen yaklaşık 10,000 ila yaklaşık 1,000,000 NL / kg / saat aralığında olduğu bir katalitik işlem içerir.

10 Mevcut buluşun bir başka yönü, yüksek yüzey alanlı taşıyıcının bir veya daha fazla refrakter metal oksitten, bir veya daha fazla nadir toprak modifiye edilmiş refrakter metal oksitten, bir veya daha fazla alkalın toprak metalinden modifiye edilmiş refrakter metal oksitten ve bunların karışımlarından oluşan gruptan seçildiği bir işlemi içerir; ve / veya yüksek yüzey alanlı taşıyıcı, küre, topak, trilobe, partikül, boncuk, halka, granül ve bunların karışımlarının şeklinden seçilir; ve / veya yüksek yüzey alanlı taşıyıcının metali, alüminyum, zirkonyum, magnezyum, titanyum, silikon, 15 lantan, seryum, gadolinyum, praseodim, neodim, disyum, holmium, yt-bium, samaryum europium, erbiyum, terbiyum, lutetium, toryum, uranyum oksitlerinden ve bunların karışımlarından oluşan gruptan seçilir.

20 Mevcut buluşun bir başka düzenlemesi, bir katalitik hidrokarbon kısmi oksidasyon işlemini içerir; burada birinci katalizörün birinci metali, tercihen değerli bir metali kaplanır, elektroliz edilir, yayılır şekilde kaplanır veya başka türlü yüksek ısı iletkenliği olan bir veya daha fazla başka metalik madde içeren düşük yüzey alanı taşıyıcısı üzerine bırakılır.

25 Mevcut buluşun yine bir başka yönü, katalitik bir kısmi oksidasyon işlemine ilişkindir; burada işlem, bir besleme akımının en az bir birinci reaksiyon bölgesi ve ardından bir ikinci reaksiyon bölgesi içinden geçirilmesini içerir; birinci reaksiyon bölgesi bir birinci katalizör içerir, birinci katalizör, gözenekli köpük, gazlı bez, ağ, bal peteği, monolit, kumaş, tel, topak, trilobe, halka, ekstrüdat, küre, parçacık, boncuk, 30 granül ve bunların karışımlarından oluşan gruptan seçilen birinci şekildeki bir birinci materyali bir birinci termal iletkenlik içerir; ve ikinci reaksiyon bölgesi bir ikinci yüzey alanına ve bir ikinci termal iletkenliğe sahip bir ikinci katalizör içerir, ikinci katalizör, karbon monoksit ve hidrojeni içeren bir atık akışı üretmek için yüksek yüzey alanlı bir taşıyıcı üzerinde desteklenen ikinci bir metal içerir; burada besleme

akımı (a) bir hidrokarbon besleme stoğu ve (b) oksijen veya oksijen içeren bir karışım içerir; burada birinci katalizörün birinci yüzey alanı, ikinci katalizörün ikinci yüzey alanından daha düşüktür; ve burada birinci katalizörün birinci termal iletkenliği, ikinci katalizörün ikinci termal iletkenliğinden daha yüksektir; birinci katalizörün birinci metali, demir, kobalt, nikel, rutenyum, rodyum, paladyum, osmiyum, iridyum, platin, titanyum, vanadyum, krom, molibden, tungsten, bunların alaşımlarını ve bunların karışımlarını kapsayan gruptan seçilmektedir ve burada birinci metal, bir veya daha fazla metalin indirgenmiş formlarından, bir veya daha fazla metalin oksitlenmiş formlarından, bir veya daha fazla metal alaşımından ve bunların karışımlarından oluşan gruptan seçilen bir formdadır; ikinci metal, demir, kobalt, nikel, rutenyum, rodyum, paladyum, osmiyum, iridyum, platin, lantan, seryum, gadolinyum, praseodim, neodim, disprosyum, holmium, iterbiyum, samyum, euro- terbiyum, lutetium, toryum, uranyum ve bunların karışımlarından seçilir, yüksek yüzey alanlı taşıyıcı, bir veya daha fazla refrakter metal oksitten, bir veya daha fazla nadir toprak modifiye edilmiş refrakter metal oksitten, bir veya daha fazla alkalin toprak metal modifiyeli refrakter metal oksitler ve bunların karışımlarını içeren gruptan seçilir; yüksek yüzey alanlı taşıyıcı, küre, topak, trilobe, parçacık, boncuk, halka, granül ve bunların karışımlarının şeklinden seçilir; destekleyici metali, lantan, seryum, gadolinyum, praseodim, neodim, disprosyum, holmium, iterbiyum, samaryum europium, erbiyum, terbiyum, lutetium, toryum, uranyum ve bunların karışımlarından oluşan gruptan seçilir; boşluk hızı yaklaşık 10.000 ila yaklaşık 1.000.000 NL / kg / s arasındadır; giriş sıcaklığı yaklaşık 250 ° C ila yaklaşık 450 ° C arasındadır; basınç, yaklaşık 101 kPa ila yaklaşık 7.500 kPa aralığındadır; besleme akımının karbonunun oksijene atomik oranı yaklaşık 1.7: 1 ila yaklaşık 2.3: 1 arasındadır; ve isteğe bağlı olarak birinci katalizör ile ikinci katalizör arasına bir yan besleme bileşeni eklenir ve burada besleme bileşeni bir geri dönüşüm gazı, buhar, hidrojen, karbon dioksit, karbon monoksit, metan ve bunların karışımlarından oluşan gruptan seçilir.

ÇİZİMLERİN KISA TARİFİ

30

Şekil 1, tercih edilen kombinasyonun katalizörlerinin laboratuvar ölçekli testleri için uygun paslanmaz çelikten yapılmış bir katalitik reaktörün şematik bir çizimidir. Metal gazlı bez katalizörü, katalizörün tepesinde birinci metal katalizör olarak kullanılır. İlk

yüksek yüzey alanlı taşıyıcı destekli gözenekli katalizör, büyük reaksiyon yüzeyi vermek için metal gazlı katalizör ile takip edilir.

BULUŞU GERÇEKLEŞTİRMENİN EN İYİ YOLU

5

Hidrokarbonların sentez gazına dönüştürülmesindeki analitik ve deneysel sonuçlardan, kısmi oksidasyon reaksiyonları ve H₂O ve CO₂'yi meydana getirmek için diğer yüksek ekzotermik istenmeyen yan oksidasyon reaksiyonları, katalizör yatağının tepesinde (yakınında) yakınında veya yakınındayken, bu oksidasyon reaksiyonlarını takiben reformasyon reaksiyonları gerçekleştirilir. Bu nedenle, en az iki reaktör veya iki katalizör yatağı olması arzu edilir. İlk reaksiyon bölgesi, daha sonra daha detaylı olarak tartışılacak olan belirli bir biçimde bir birinci materyali içeren bir birinci katalizörü içerir.

10

15 Daha ayrıntılı olarak tartışıldığı gibi, iki reaktör ve / veya katalizör yatağı ayrılabilir ve bu iki reaktör veya iki yatak arasına yan ürün akışı gibi geri dönüştürülmüş bir gaz ilave edilebilir. H₂'ye CO oranını ayarlamak için iki reaktör veya iki yatak arasına buhar veya CO₂ de eklenebilir. İki reaktör, aralarında veya aralarında olmayan veya başka materyaller / maddeler olan veya aynı veya başka bir şekilde aynı kabın içine de yerleştirilebilir.

20

Birinci katalizör materyali, birinci yüzey alanı gram başına yaklaşık 1.0 metrekare (m² / g) 'den daha az olan bir birinci yüzey alanına sahip en az bir düşük yüzey alanlı taşıyıcı üzerinde desteklenen en az bir birinci metal ve bir birinci termal iletkenlik içerir. Örneğin, katalizör yatağının tepesindeki katalizör, gözeneği doldurmak için çok miktarda metal ile yüklenebilir, çünkü iç yüzey, tepede kullanışlı değildir ve ısı iletkenliği, metal dolu gözenekle artırılabilir. Katalizördeki metal dolgu miktarı, katalizör yatağından daha yavaş reformasyon reaksiyonu için iç yüzeyi arttırmak için katalizör yatağı boyunca azaltılabilir.

25

30

Birinci yatakta kısmi / tam hidrokarbon oksidasyon reaksiyonu için kullanılan ilk katalizör, tercihen, bir birinci yüzey alanı gram başına yaklaşık 1.0 metrekare (m² / g) 'den daha az olan ve bir birinci ısı iletkenliği olan düşük yüzey alanlı bir taşıyıcı üzerinde desteklenen bir veya daha fazla değerli metal gibi bir metaldir. Re, Rh, Pt

gibi değerli metaller, maliyeti azaltmak için Ni, Co, Al, Cu ve bunların karışımları gibi daha ucuz metaller üzerinde gözenekli köpük, gazlı bez, ağ, petek, monolit, bez, tel, topak, halka, halka, ekstrüdat, küre, boncuk, parçacık, granül içeren gruptan seçilen bir birinci şekilde karışımları halinde biriktirilebilir, veya kaplanabilir, 5 elektrolizle kaplanabilir, yayılabilir şekilde kaplanabilir. Bu değerli metal (ler) ayrıca, diğer ucuz metallerin yüzeyinde metal alaşımları oluşturabilir.

Katalizör yatağının tepesinde veya başlangıcındaki ilk katalizör, ısı ve ısı iletkenliğini arttırmak için gözenegi doldurmak için uygun bir doldurma metali ile yüklenebilir. İlk 10 katalizördeki metal doldurma miktarı, katalizör yatağının içine daha yavaş reformasyon reaksiyonu için iç yüzeyi arttırmak için katalizör yatağı boyunca azaltılabilir.

Başka bir deyişle, birinci metalin kullanımını azaltmak için, mevcut buluşun kapsamı 15 içinde, birinci metalin bir veya daha fazla başka metalik maddeye kaplanması da söz konusudur. Böyle bir veya daha fazla metalik maddenin aynı zamanda yüksek ısı iletkenliğine sahip olması tercih edilir. Uygun bir metalik madde, bunlarla sınırlı olmamak üzere, nikel, kobalt, alüminyum, bakır, bunların alaşımlarını ve bunların karışımlarını içerir. İyi metal iletkenliği ve mekanik mukavemet sergilemeleri ve 20 sentez gazı ve / veya karbon monoksit ve hidrojen içeren diğer istenen karışımları üretmek için mevcut buluşun istenen katalitik kısmi oksidasyon reaksiyonuna büyük ölçüde müdahale etmemesi koşuluyla diğer metalik maddeler de kullanılabilir. Bir örnek, malzemenin veya taşıyıcının kendisinin bir veya daha fazla metalik maddeden yapılmış olmasıdır.

25

Tartışıldığı gibi, birinci katalizör için birinci metal olarak mevcut buluş için birçok metal uygundur. Mevcut buluş için, birinci katalizörün uygun bir birinci metali, demir, kobalt, nikel, rutenyum, rodyum, paladyum, osmiyum, iridyum, platin, titanyum, vanadyum, krom, molibden, tungsten, bunların alaşımları ve bunların 30 karışımlarından oluşan gruptan seçilir. Tercih edilen bir birinci metal, nikel, rutenyum, rodyum, paladyum, iridyum, tungsten, bunların alaşımları ve bunların karışımlarından oluşan gruptan seçilir.

Ek olarak, birinci katalizörün birinci metali çeşitli şekillerde bulunabilir - metalik halde, indirgenmiş formlarda, oksitlenmiş formlarda, hidritler, sülfidler, alaşımlar, kompleksler ve bunların karışımları.

- 5 Mevcut buluşa uygun ikinci reaksiyon bölgesindeki ikinci bir metalin bazı örnekleri, bunlarla sınırlı olmamak üzere, demir, kobalt, nikel, rutenyum, rodyum, paladyum, osmium, iridyum, platin, lantan, seryum, gadolinyum, praseodim, neodim, disprosyum, holmiyum, itteriyum, samaryum europium, erbiyum, terbiyum, lutetium gibi lantanitler, toryum, uranyum gibi aktinitlerden ve bunların karışımlarından oluşan
- 10 gruptan seçilir. Tercih edilen ikinci metal, bunlarla sınırlı olmamak üzere, kobalt, nikel, rutenyum, rodyum, paladyum, osmium, iridyum, platin içerir.

- Bu buluşun ikinci katalizörü için uygun taşıyıcılar, bunlarla sınırlı olmamak üzere, yüksek yüzey alanlarına, özellikle de yüksek iç yüzey alanlarına sahip olan bileşikleri
- 15 içerir. Tercih edilen taşıyıcılar, bunlarla sınırlı olmamak üzere, bir veya daha fazla refrakter metal oksiti, bir veya daha fazla nadir toprak metali modifiye edilmiş refrakter metal oksidi, bir veya daha fazla alkalın toprak metal modifiyeli refrakter metal oksidi ve bunların karışımlarını içerir. Bu metal oksitler için bu tür metallerin örnekleri, berilyum, magnezyum, kalsiyum, stronsiyum, baryum, bor, alüminyum,
- 20 zirkonyum, titanyum, silikon, lantan, seryum, gadolinyum, podyumyum, iterbiyum, neodim, disprosyum, holmium, iterbiyum, samaryum europumum, erbiyum, terbiyum, lutetium, toryum, uranyum ve bunların karışımlarını içeren gruptan seçilir.

- İkinci katalizörün yüksek yüzey alanı taşıyıcısı, reaksiyon koşulları altında büyük
- 25 ölçüde stabil bir yüzey alanına sahiptir. Bu buluş dahilinde "büyük ölçüde kararlı" terimi, zaman içinde hakim reaksiyon koşulları altında yüzey alanı kaybının saatte % 2'den az olduğu anlamına gelir.

- Birinci katalizörün ısı iletkenliğinin, reaksiyon sisteminde herhangi bir varsa, ikinci
- 30 katalizörün ve sonraki katalizörlerin ısı iletkenliğinden daha yüksek olması mevcut buluşun bir parçasıdır. Isı iletkenliği açısından, birinci katalizörün ısı iletkenliğinin en az 0.05 cal / cm² / cm / saniye / ° C olması mevcut buluşun kapsamı dahilindedir. Isı iletkenliğinin en az 0.10 cal / cm² / cm / saniye / ° C olması daha çok tercih edilir. Isı iletkenliğinin en az 0.15 cal / cm² / cm / saniye / ° C olması daha çok tercih edilir.

Besleme akımı bir hidrokarbon besleme stoğunun ve bir oksitleyici maddenin bir karışımını içerir. Karışım, tek bir besleme halinde yapılabilir; veya alternatif olarak, hidrokarbon besleme stoğu ve oksitleyici madde, reaksiyon bölgesine dahil edilmeden önce karıştırılabilir.

Hidrokarbon besleme stoğu, metan, etan, propan, bütanlar, pentanlar, heksanlar, heptanlar, oktanlar, nonanlar, dekanlar ve bunların karışımları dahil, ancak bunlarla sınırlı olmamak üzere, C1 ila C10 organik bileşikler gibi çeşitli bileşiklerden seçilebilir. Doymamış hidrokarbonlar mevcut olabilir ve / veya tek başlarına ya da doymuş hidrokarbonlarla birlikte kullanılabilir. Örnekler arasında, bunlarla sınırlı olmamak üzere, bütün-1, butin-1 ve diğerleri gibi etilen, asetilen, propilen, propilen, allen, C4 ila C10 doymamış bileşikler ve bunların karışımları bulunur. Hidrokarbon besleme stoğunda başka heteroatom içeren bileşikler de bulunabilir. Örnekler arasında, bunlarla sınırlı olmamak üzere, CO, CO₂, metanol, metilamin, formaldehit, formik asit, etanol, asetaldehit, asetik asit, diğer benzer oksijen veya azot içeren bileşikler ve bunların karışımları bulunur. Hidrokarbon besleme stoğunda da daha ağır hidrokarbonlar bulunabilir. Ancak, aşırı katalizör deaktivasyonunu önlemek için küçük miktarlarda mevcut olmaları tercih edilir.

Hafif hidrokarbonlar, C1-C5 doymuş veya doymamış bileşikler ve / veya bunların karışımları tercih edilir. Mevcut buluş için metan veya etan veya propan veya bütanlar ve / veya bunların karışımlarını içeren bir hidrokarbon besleme stoğunun kullanılması daha çok tercih edilir. Sözde doğal gaz ve sıvılaştırılmış doğal gaz da daha çok tercih edilmektedir. Öncelikle metan, etan, propan ve diğer bazı hidrokarbonları az miktarda içerirler. Tekli hidrokarbon kullanıldığında, en çok tercih edilen metandan oluşan bir beslemedir. Daha önce belirtildiği gibi, bu buluşun katalitik kısmi oksidasyon işleminde belirli ürün akışlarının geri dönüşümü varsa, CO, CO₂, metanol, formaldehit, formik asit ve diğerleri gibi bazı oksijen içeren bileşikler de mevcut olabilir. Miktarlar, taze beslemeye göre geri dönüşüm akımının oranına bağlı olacaktır.

Birçok farklı oksitleyici ajan kullanılabilirken, oksijen, hava, oksijen içeren başka bileşimler ve bunların karışımlarının kullanılması tercih edilir. Toplam besleme

akışındaki oksijen konsantrasyonu, hacimce yaklaşık % 0.01 ila yaklaşık % 50, tercihen ağırlıkça yaklaşık % 0.1 ila yaklaşık % 35 aralığındadır. Hidrokarbon besleme stoğuna bağlı olarak, operasyonel riskleri en aza indirmek için yanıcı bölgenin dışında oksijen konsantrasyonlarının kullanılması tercih edilir.

5

Karbon-oksijen oranları yaklaşık 1: 1 ila yaklaşık 3.3: 1, daha çok tercihen yaklaşık 1.3: 1 ila yaklaşık 2.5: 1 ve en çok tercihen yaklaşık 1.7: 1 ila 2.3: 1'dir.

10 Mevcut buluş kapsamında, birinci ve ikinci katalizör arasındaki reaksiyon sistemine bir yan besleme bileşeni ilave edilir. Uygun bir yan besleme bileşeni bir geri dönüşüm gazı, buhar, hidrojen, karbon dioksit, karbon monoksit, metan, etan, metanol, formaldehit, formik asit ve bunların karışımlarından seçilen, ancak bunlarla sınırlı olmamak üzere, bir veya daha fazla eleman içerir.

15 Tartışıldığı gibi, bir atık su akışı oluşturmak için hidrokarbon besleme stoğunu katalitik ve kısmen oksitlemek için mevcut buluş için en az iki farklı katalizör kullanılır. Atık su akışı karbon monoksit ve hidrojeni içerir. Yukarıda belirtildiği gibi ve işlem koşullarına ve besleme stoğu bileşimlerine bağlı olarak, atık akışında karbon dioksit, su, metanol, formaldehit, formik asit ve diğerleri gibi başka yan ürünler ve /
20 veya yan ürünler olabilir.

Bir reaktörde veya seri olarak bir reaksiyon sisteminde en az iki katalizör bulunması tercih edilir. Mevcut buluş için bu düzenlemeyi gerçekleştirmenin birçok farklı yolu vardır. Bir yol, katalizörün, katalizör tabakaları arasında herhangi bir boşluk ya da
25 başka malzeme ya da boru olmadan ya da bulunmadan reaktörde istiflenmesini sağlamaktır. Reaktör, dikey olarak, yatay olarak veya teknikte uzman kişilerce bilinen herhangi bir uygun açıya, düzenlemeye veya kombinasyonuna yerleştirilebilir. Aynı zamanda, , önde birinci katalizörün bir - -% 100 gradyanını oluşturmak üzere iki veya daha fazla katalizörün (ayrıcılık olmayan bir örnek olarak) karıştırılması, birinci
30 katalizörün miktarının azaltılması ve reaktör boyunca ikinci katalizörünün artırılması ve son olarak reaktörün arka ucunda ikinci katalizörün % 100'üne kadar, mevcut buluşun kapsamı dahilindedir.

Besleme akımı ilk olarak ön ve seçilen reaksiyon koşulları altında öndeki bir birinci katalizör ile temas ettirilir. Birinci katalizör, gözenekli köpük, gazlı bez, ağ, petek, tekerlek, monolit, bunların karışımları ve diğer uygun formlar şeklinde bir malzemeden oluşur. Malzemenin kendisi bir ilk metalden yapılabilir veya, bu malzeme ilk katalizör için bir birinci metal ile yüklenir.

Katalitik kısmi oksidasyon reaksiyonu, çeşitli reaksiyon koşulları altında gerçekleştirilebilir. Koşullar, seçilen besleme akımına, seçilen hidrokarbon, seçilen oksitleyici madde, seçilen ilk katalizör, seçilen ikinci katalizör, seçilen diğer katalizörlere, katalizörlerin konfigürasyon şekli, reaktör tipi, istenen sentez gazı bileşimi (Hidrojen - karbon monoksit oranı), herhangi bir ürün veya yan ürünün geri dönüştürülüp dönüştürülmeyeceği ve diğerlerine göre seçilir ve ayarlanır.

Genel olarak, bu buluş için uygun, uzay hızı olarak ölçülen bir akış hızı, yaklaşık 1,000 ila yaklaşık 10,000,000 NL / Kg / Hr (saatte bir kilogram katalizör başına normal litre), tercihen yaklaşık 10,000 ila yaklaşık 1,000,000 NL / Kg / Hr ve daha tercihen yaklaşık 50,000 ila yaklaşık 500,000 NL / Kg / Hr dir. Katalitik kısmi oksidasyonun istenen dönüşüm, seçicilik ve katalizör ömrünü elde etmek için akış hızı ayarlanabilir.

Mevcut buluş için, yaklaşık 15 ° C ila yaklaşık 750 ° C arasındaki bir giriş sıcaklığının uygun olduğu kabul edilir. Aralığın yaklaşık 150 ila yaklaşık 550 ° C, daha çok tercihen yaklaşık 250 ° C ila yaklaşık 450 ° C arasında olması tercih edilir.

Reaktör basınç altında çalıştırıldığında katalizörün daha hızlı bozulduğu tespit edilmiştir. Yüksek basınç durumunda, tepken yoğunluğu daha yüksektir ve birim başına ısı üretimi (ağırlık veya hacim veya diğer uygun ölçümler) katalizörü de daha yüksektir. Düşük ısı (termal) iletkenliği ve yüksek ısı direncine sahip gözenekli katalizör taşıyıcı, ağır koşulları koruyamaz ve aktif ilk (veya katalitik aktif) metal, düşük basınçlarda gerçekleştirilen bir reaksiyon için sinterleme hızından daha hızlı bir şekilde sinterlenir.

Katalitik kısmi oksidasyon reaksiyonunun denge dönüşümü, çalışma basıncıyla birlikte değişir. Genel bir kural olarak, reaktördeki basınç arttıkça yan reaksiyonlar artar, hidrokarbon dönüşümü, ürün seçiciliği ve katalizör ömrü düşer. Basınç yaklaşık 101 kPa ile yaklaşık 7.500 kPa aralığındadır; tercihen yaklaşık 600 kPa ile yaklaşık 3500 kPa; ve daha tercihen yaklaşık 1.200 kPa ile yaklaşık 2.500 kPa'dır. İstenilen reaksiyon sonuçlarını elde etmek için reaksiyon ilerledikçe basınç ayarlanabilir.

Mevcut buluşun bir başka yönü, belirli yan ürünlerin veya ürünlerin, giriş ile çıkış arasındaki bir noktada reaksiyon sistemine geri dönüşümü ile ilgilidir. İki katalizör, bir birinci katalizör ve bir ikinci katalizör kullanılırsa, geri dönüşüm akışını enjekte etmek için tercih edilen bir nokta iki katalizör yatağı arasında bir yerdedir.

Mevcut buluşun bir başka yönü, yakıt hücresi ile ilgilidir. İki katalizör yatağı arasında reaktöre buhar verilir, bu sayede CO'yu H₂'ye dönüştürmek için su gazı değiştirme reaksiyonu yapılır.

Mevcut buluşa göre bir işlemde metan gibi bir hidrokarbonun dönüştürülmesi en az% 50, tercihen en az yaklaşık% 60, daha çok tercihen en az yaklaşık % 70 ve en çok tercihen en az % 75'tir.

H₂'ye seçicilik en az% 65 mol, daha tercihen en az yaklaşık% 75 mol, en çok tercihen en az% 85 mol; ve CO'ya seçicilik, en az% 65 mol, daha tercihen en az yaklaşık% 75 mol, en çok tercihen en az% 85 mol olarak tercih edilir.

ÖRNEK 1 (buluşun bir parçası değil)

Birinci reaksiyon bölgesinde ilk katalizör olarak 20 milimetre çapında ve 60 elek ile 5 milimetre kalınlığında bir Ni gazlı bez kullanıldı. İkinci reaksiyon bölgesinde ikinci katalizör olarak% 13 Ni ve% 12 La içeren 10 milimetre kalınlığında bir gözenekli taşıyıcı destekli Ni katalizörü kullanılmıştır. Bir besleme karışımı % 67 hacim metan ve % 33 hacim oksijen içerir. Besleme yanıcılık aralığındadır. Fakat iyi bir karıştırıcıda sorun yoktur. Daha yüksek giriş sıcaklığı daha fazla reform yapılabilir ve böylece daha yüksek CH₄ dönüşümü ve CO ve H₂ seçiciliği elde edilebilir. Katalizöre temas eden karışık gaz, katalizör ile temas eden karışık gazın saatte 46.000'lik bir boşluk hızında yukarıdaki katalizör içeren reaktörden geçirilmesinden

önce, daha yüksek giriş sıcaklığı problemi daha önce ateşlenmeden daha kolaydır. Metan dönüşümü % 86.1, CO seçiciliği % 84.1, H₂ seçiciliği % 99.9, giriş sıcaklığı 235 ° C, Çıkış sıcaklığı 920 ° C dir .

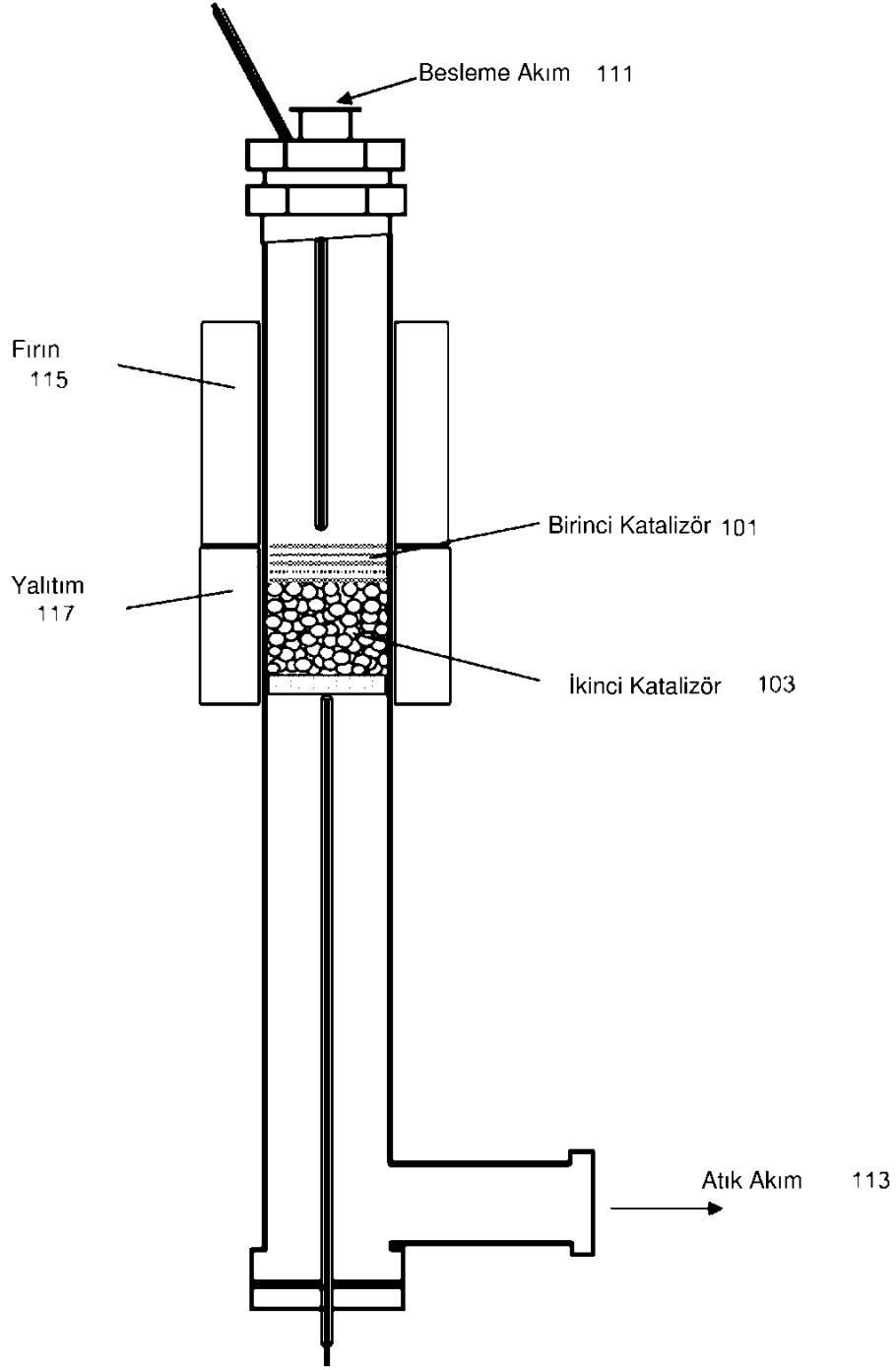
5 ÖRNEK 2 (buluşun bir parçası değil)

Birinci reaksiyon bölgesinde ilk katalizör olarak 20 milimetre çapında ve 80 elekli 3 milimetre kalınlığında Rh gazlı bez kullanıldı. İkinci reaksiyon bölgesinde ikinci katalizör olarak % 4 Rh ve % 8 La içeren bir 10 milimetre kalınlığında gözenekli taşıyıcı destekli Rh katalizörü kullanıldı. % 67 hacim metan ve % 33 hacim oksijen içeren bir besleme karışımı, yukarıdaki katalizörü içeren reaktörden saatte 128.000 bir boşluk hızında geçirilmiştir. metan dönüşümü % 96,1, CO seçiciliği % 95,6, H₂ seçiciliği % 96,4, giriş sıcaklığı 235 ° C, çıkış sıcaklığı 875 ° C dir.

Yukarıda tarif edilen örnekler sadece örnekleme amaçlıdır. Bu buluşun kapsamını veya ruhunu sınırlandırma amacı taşımamaktadır ve yorumlanmamalıdır. Teknikte uzman kişiler, yalnızca yazılı açıklama ve istemlerle tanımlanan, bu buluşun amaçları için eşdeğer olarak başka birçok varyasyon veya ikame edicinin kullanılabileceğini takdir edecektir.

20 ENDÜSTRİYEL UYGULANABİLİRLİK

Mevcut buluşun katalitik kısmi oksidasyon reaksiyonu işlemi, (a) katalizör ömrünü uzatmak için katalizör sinterlemesini ortadan kaldırabilir, (b) hidrokarbon beslemesinin başlangıçtaki tam oksidasyonunu azaltmak için reaktör sisteminin önündeki sıcaklık yükselmesini azaltır. ve / veya (c) istenmeyen komple oksidasyon ürünlerini, su ve CO₂'yi dönüştürmek için reaksiyonları düzeltmek için makul bir reaksiyon hızını korumak amacıyla, giderek artan bir şekilde enerji üretimi ve / veya endüstriyel kimyasal işlemler için hammadde için tercih edilen başlangıç maddesi olması beklenen, sentez gazı (yani, yani gittikçe artan bir şekilde hidrojen ve CO) oluşturmak üzere, reaktör sisteminin geri kalan kısmında bir sıcaklığı mümkün olduğunca yüksek tutar.



ŞEKİL 1 REAKTÖR KONFIGÜRASYONU