公告本

發明專利說明書 592832

（填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：91135177 ※IPC分類：B01J 8/02

※ 申請日期：91-12-04

壹、發明名稱

（中文）催化反應器及方法(一)

（英文）Catalytic Reactor and Process

貳、發明人（共 4 人）

發明人 1 （如發明人超過一人，請填說明書發明人續頁）

姓名：（中文）麥可約瑟夫鮑伊

（英文）Michael Joseph BOWE

住居所地址：（中文）英國OX11 0QJ牛津郡迪寇特哈威爾329號轉阿森特斯股份有限公司專利部門

（英文）c/o Accentus plc, Patents Dept, 329 Harwell, Didcot, Oxfordshire OX11 0QJ United Kingdom

國籍：（中文）英國 （英文）United Kingdom

參、申請人（共 1 人）

申請人 1 （如申請人超過一人，請填說明書申請人續頁）

姓名或名稱：（中文）GTL 微電腦系統股份有限公司

（英文）GTL Microsystems AG

住居所或營業所地址：（中文）瑞士巴爾CH-6340瑞吉街184號

（英文）Rigistrasse 184, CH-6340 Baar, Switzerland

國籍：（中文）瑞士 （英文）Switzerland

代表人：（中文）傑C. 奴特

（英文）Jay C. Nutt

☐ 續發明人或申請人續頁 （發明人或申請人欄位不敷使用時，請註記並使用續頁）

說明書發明人續頁

發明人 2

姓名：(中文) 克里夫德瑞克李 - 土夫奈爾

(英文) Clive Derek LEE-TUFFNELL

住居所地址：(中文) 英國 OX11 0QJ 牛津郡迪寇特哈威爾 329 號轉阿森特斯股份有限公司專利部門

(英文) c/o Accentus plc, Patents Dept, 329 Harwell, Didcot, Oxfordshire OX11 0QJ United Kingdom

國籍：(中文) 英國 (英文) United Kingdom

發明人 3

姓名：(中文) 傑森安卓慕德

(英文) Jason Andrew MAUDE

住居所地址：(中文) 英國 OX11 0QJ 牛津郡迪寇特哈威爾 329 號轉阿森特斯股份有限公司專利部門

(英文) c/o Accentus plc, Patents Dept, 329 Harwell, Didcot, Oxfordshire OX11 0QJ United Kingdom

國籍：(中文) 英國 (英文) United Kingdom

發明人 4

姓名：(中文) 伊安費德瑞克席摩曼

(英文) Ian Frederick ZIMMERMAN

住居所地址：(中文) 英國 OX11 0QJ 牛津郡迪寇特哈威爾 329 號轉阿森特斯股份有限公司專利部門

(英文) c/o Accentus plc, Patents Dept, 329 Harwell, Didcot, Oxfordshire OX11 0QJ United Kingdom

國籍：(中文) 英國 (英文) United Kingdom

捌、聲明事項

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期爲：＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿

☑ 本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號　順序註記】

1. 英國(United Kingdom)　2001.12.05　0129054.3
2.
3.

☑ 主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號　順序註記】

1. 英國(United Kingdom)　2001.12.05　0129054.3
2.
3.
4.
5.
6.
7.
8.
9.
10.

☐ 主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號　順序註記】

1.
2.
3.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐國內微生物　【格式請依：寄存機構；日期；號碼　順序註記】

1.
2.
3.

☐國外微生物　【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼　順序註記】

1.
2.
3.

☐熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明

（發明說明應敘明：發明所屬之技術領域、先前技術、內容、實施方式及圖式簡單說明）

(一)發明所屬之技術領域

本發明關於一種催化方法，及關於一種含有適用於進行該方法的催化反應器之設備。

(二)先前技術

WO 01/51194(Accentus plc)中敘述一種方法，其中在第一催化反應器中甲烷與蒸汽反應而產生一氧化碳和氫；然後在第二催化反應器中將所得到的氣體混合物用於進行費雪-闕布希合成。總結果爲將甲烷轉化成較高分子量的烴類，其在周圍條件下一般爲液體。此方法的兩階段，即蒸汽/甲烷重組和費雪-闕布希合成，係需要不同的觸媒，而且陳述各階段用的催化反應器。當反應器分別爲吸熱和放熱時，催化反應器能傳遞熱量至反應氣體或來自反應氣體；甲烷的燃燒提供蒸汽/甲烷重組所需的熱量此方法的潛在問題爲蒸汽/甲烷重組反應器中可能發生其它反應，產生二氧化碳或產生焦炭。有建議重組器可併有鈀/銠觸媒，反應在800℃進行。所建議的方法依賴於蒸汽/甲烷比，其接近1:1，因爲銠觸媒明顯地抗焦化。已經發現一種進行此方法的改良方式。

(三)發明內容

本發明提供一種用於進行蒸汽/甲烷重組以產生一氧化碳和氫之方法，其中使氣體混合物流經金屬片之間的窄流體

通道，該金屬片隔開流體通道與熱源，該流體通道含有一具金屬基材的流體可透過之觸媒結構，以便增加熱傳遞，通道內的滯留時間係少於 0.5 秒，而且沿著通道的平均溫度及通道出口溫度皆在 750℃至 900℃的範圍內，俾形成一氧化碳的選擇率在 85%以上。

較宜地，滯留時間係少於 0.1 秒，但是較佳爲至少 0.02 秒。推測如此短的時間係能讓製程在不平衡條件下操作，俾僅使有具比較快動力學的反應能發生。亦較宜地，蒸汽對甲烷的比例爲在 1.2 至 2.0 的範圍內，更佳 1.3 至 1.6，最佳約 1.4 或 1.5。在這些條件下，進行反應的甲烷之比例可超過 90%，且可能超過 95%。再者，形成一氧化碳而非二氧化碳的選擇率可超過 90%(在本文中選擇率係指 CO 莫耳數/(CO 莫耳數/CO_2 莫耳數))。

催化反應器較佳爲包括數個排列用於界定第一和第二流體通道的金屬片，通道係交替排列著以確保在它們之間流體有良好的熱接觸。視所需要的反應而定，在各通道中應提供適合的觸媒。爲了確保所需要的良好熱接觸，第一和第二流體通道在與片成垂直的方向較佳爲皆少於 5 毫米深。第一和第二流體通道更佳爲皆少於 3 毫米深。波形箔或具有凹坑的箔、金屬網或波形或皺摺的金屬氈片可在流體通道內用當作觸媒結構的基材，以增加熱的傳遞及觸媒的表面積。因爲蒸汽/甲烷重組方法需要良好的熱接觸以在 CO 的形成中達成高的選擇率，故較佳的結構爲包括一種具有薄塗層(其含觸媒材料)的金屬箔。

如 WO 01/51194 中所述，該反應器可用於進行甲烷/蒸汽重組，交替的通道含有甲烷/空氣混合物，故放熱氧化反應提供吸熱重組反應所需要的熱量。氧化反應可以使用數種不同的觸媒，例如陶瓷載體上的鈀、鉑或銅；例如經鑭、鈰或鋇所安定的氧化鋁載體上之銅或鉑，或氧化鋯上之鈀，或金屬六鋁酸鹽如鎂、鈣、鍶、鋇或鉀的六鋁酸鹽上之鈀，或較佳爲氧化鋁上的鈀或鉑。重組反應亦可以使用數種不同的觸媒，例如鎳、鉑、鈀、釕或銠，其可用在陶瓷塗層上；重組反應的較佳觸媒係氧化鋁或經安定的氧化鋁上之銠或鉑。觸媒塗層較佳爲 10-50μm 厚。氧化反應可實質上在大氣壓力下進行，然而反應也可在高壓進行，例如在高達 2MPa(20 大氣壓)的壓力，但在大氣壓力下操作係較宜的，或可以在稍微高的壓力，例如在大氣壓力以上的 0 至 200kPa 的範圍內。

將了解的是，反應器的材料在使用時係遭受嚴重的腐蝕環境，例如溫度可能與 900℃同樣高，但是更典型爲約 800℃或 850℃。反應器可爲金屬製，如帶有鋁的鈀粒鐵鋼，尤其已知稱爲費克拉洛尹(Fecralloy)(商標)的類型，其爲鐵與高達 20%鉻、0.5-12%鋁及 0.1-3%釔。例如其可包括鐵與 15%鉻、4%鋁及 0.3%釔。當在空氣中加熱此金屬時，其形成氧化鋁的黏附氧化物塗層以保護合金防止更進一步的氧化；此氧化物層亦保護合金在例如甲烷氧化反應器或蒸汽/甲烷重組反應器的條件下避免被腐蝕。當將此金屬用作觸媒基材且經一種內混有觸媒材料的陶瓷層所被覆時，

茲相信金屬上的氧化鋁層係與氧化物塗層結合，以確保催化材料黏附於金屬基材。一種替代性的結構金屬係爲Inconel HT800或另一種高溫合金。

爲了某些目的，可改將觸媒金屬直接沈積在金屬的黏附氧化物塗層上(沒有任何陶瓷層)。

上述蒸汽/甲烷重組方法所製造的氣體較佳爲接著經歷費雪-闕布希合成。此可使用具有不同觸媒的第二反應器來進行。在費雪-闕布希合成後，當過量的氫殘留時，較佳爲由所欲的產品中分離出氫，及將其送回蒸汽/甲烷重組反應器的燃燒流體通道。已經發現在此通道內，甲烷與氫的混合物之燃燒係能產生更均勻的溫度，而且當反應器爲冷時亦能較容易地引發燃燒反應。

(四)實施方式

現將參考圖式藉由實施例來更進一步且更詳細地說明本發明。

本發明關於一種用於將甲烷轉化成較長鏈的烴類之化學方法。第一階段涉及蒸汽/甲烷重組，即以下反應：

$$H_2O + CH_4 \rightarrow CO + 3H_2$$

此反應係吸熱的，且可在第一氣流通道中被銠或鉑/銠混合物所催化。此反應所需要的熱量由甲烷的燃燒所提供，即：

$$CH_4 + 3O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$

其係一種放熱反應，且可在相鄰的第二氣流通道中被鈀或鉑/鈀混合物所催化。這些反應皆可發生在大氣壓力，但

是重組反應也可能發生在高壓。燃燒反應所產生的熱將被導引經過用於分隔相鄰通道的金屬片。

蒸汽/甲烷重組所產生的氣體混合物於是可用於進行費雪-闕布希合成，以產生較長鏈的烴，即

$$nCO + 2nH_2 \rightarrow (CH_2)_n + nH_2O$$

其係一種放熱反應，發生在高溫，典型上介於 200 和 350℃之間，例如 230℃，及在高壓，典型上介於 2MPa 和 4MPa 之間，例如 2.5MPa，於觸媒如鐵、鈷或熔融磁鐵礦，具有促進劑如鉀。反應所形成的有機化合物之特性係取決於溫度、壓力、觸媒以及一氧化碳對氫的比例。較佳的觸媒包括比表面積 140-230m^2/g 且具有約 10-40%(相對於氧化鋁的重量)鈷的γ-氧化鋁，且具有釕、鉑或釷促進劑，該促進劑係爲鈷重量的 0.01%至 10%，並具有鹼性促進劑如 ThO_2。此合成反應所放出的熱係用來提供蒸汽/甲烷重組反應所需要的熱之至少一部分，例如可用傳熱流體如氦氣、加壓水或 Syltherm(Dow Corning 的商標)傳遞來自發生費雪-闕布希合成的反應器之熱，該熱用於預熱供應至重組反應器的至少一個氣流。

現參閱第 1 圖，以流程圖來顯示全部化學程序。進料氣 10 係主要由甲烷和小百分率(例如 10%)的乙烷和丙烷所構成。其通經一熱交換器 11，俾其之溫度約 400℃，然後經由流體漩渦式混合器 12 供應第一催化反應器 14；在混合器 12 中，進料氣係與亦約 400℃的蒸汽束流作混合，該束流經由切線入口進入混合器 12，及沿著螺旋路徑至軸出口

，俾它們變成徹底混合。二束流可在大氣壓力，或例如在大氣壓力以上的 100kPa。流動方式較佳爲使得蒸汽:甲烷莫耳比(在蒸汽/甲烷重組階段)介於 1.3 和 1.6 之間，較佳 1.4 至 1.5。反應器 14 的第一部分係在 400℃具有鉑/銠甲烷化作用觸媒的預重組器 15，其中高級烷類與蒸汽反應以形成甲烷(及一氧化碳)；需要額外的蒸汽以確保在此預重組階段後(此預重組器 15 可能爲一獨立的反應器，若進料氣 10 實質上不含有高級烷類時則其係不需要的)達成所欲的蒸汽/甲烷比例。反應器 14 的第二部分係具有鉑/銠觸媒的重組器 16，其中甲烷與蒸汽反應以形成一氧化碳和氫。此反應可在 850℃進行。

可由相鄰氣流通道內的鈀或鉑上的甲烷之燃燒來提供吸熱反應所需要的熱。觸媒可併有當作基材的γ-氧化鋁，經鈀/鉑 2:1 混合物所塗覆，其充當寬溫度範圍的觸媒，俾溫度由 500 增加至 800℃或 900℃。可在沿著反應器 14 的階段中供應甲烷/氧氣混合物，以確保燃燒係發生在遍及於其長度。

由重組器 16 所出來的一氧化碳和氫之熱混合物然後通經熱交換器 18 以被驟冷，俾提供熱蒸汽給漩渦式混合器 12，然後經過熱交換器 11，其中它失去熱量而送給進料氣。然後藉由通過一被水冷卻的熱交換器 20 而將混合物更進一步冷卻至約 100℃。氣體然後被壓縮機 22 壓縮至 2.5MPa(25atm)的壓力。

高壓的一氧化碳和氫之束流然後被送至催化反應器 26，

於其中氣體發生反應，進行費雪-闕布希合成，而形成烷屬烴或類似化合物。此反應係放熱的，較佳爲發生於約 230℃，且所產生的熱可用預熱要供應至熱交換器 18 的蒸汽，該熱交換器使用一種循環於反應器 26 與蒸汽發生器 28 的熱交換通道之間的熱交換流體。在此合成期間，氣體的體積減少。然後將所產生的氣體通入冷凝器 30，於其內與最初在 25℃的水作熱交換。高級烷類(例如 C5 以上)凝結成液體，如同水，此混合物通往重力分離器 31；所分離出的高級烷類於是可當作所要的產物被移出，而水經由熱交換器 28 和 18 回到混合器 12。

任何低級烷類或甲烷以及殘存的氫係通經冷凝器 30 及送往冷凍式冷凝器 32，於其中被冷卻至約 5℃。殘存的氣體主要係由氫、二氧化碳、甲烷和乙烷所構成，其通經減壓渦輪 33 及經由導管 34 被送入儲槽 35 內，然後經由閥 36 進入第一催化反應器 14 的燃燒通道。被冷凝的蒸氣主要係由丙烷、丁烷和水所構成，其通往重力分離器 37，來自其的水與來自分離器 31 的循環水結合，而烷類被循環至進料管 10，俾送入預重組器 15 內。如虛線所示，渦輪 33 所發出的電力可用於幫助壓縮機 22 的驅動。

當使用此形式時，程序的總結果爲將甲烷轉化成較高分子量的烴類，其在周圍溫度典型上係液體。該程序可用在油或氣體，良好地將甲烷氣轉化成液態烴，其係較易於運輸。

根據以上所給的蒸汽/甲烷重組反應，吾人預期蒸汽對甲

烷的適當莫耳比應爲 1:1。然而，在該比值時有焦化的重大危險，且有大比例的甲烷將不會進行反應之危險。增加蒸汽的比例會增加甲烷反應的比例，及減少焦化的危險，但是若蒸汽的比例太高則會同樣地增加二氧化碳的形成。過量的蒸汽係能量的浪費，而且會稀釋反應物氣體。已發現，在 1.3 至 1.6 間的蒸汽/甲烷比操作時，較佳爲在 1.4 或 1.5 的蒸汽/甲烷比，結合短的滯留時間，較佳爲 100ms，則能對一氧化碳的形成有高選擇率，而且有非常高比例的甲烷進行反應。經過重組器 16 的流速較佳爲使得滯留時間在 20 至 100ms 的範圍內，更佳約 50ms。

該短的滯留時間使得反應器 16 能在非平衡的條件下操作。一氧化碳與蒸汽之間的競爭反應(會形成不想要產物二氧化碳和氫)之動力學係慢於形成一氧化碳和氫的蒸汽/甲烷重組反應；且在重組反應中，逆向程序之動力學係慢於順向程序。短的滯留時間使得較慢的反應沒有足夠的時間抵達平衡。在這些條件下，甲烷進行反應的比率可能超過 90%，而且對一氧化碳的選擇率可超過 90%。

表中顯示此蒸汽/甲烷重組階段的實驗測量。在各情況中，蒸汽/甲烷比係 1.5，氣體混合物係被預熱至 450 或 550℃，且重組器內的滯留時間係 50ms。重組器具有三層，其內具有全部 15 個通道以供蒸汽甲烷重組反應，各通道的寬型爲 10mm，長度爲 100mm，深度爲 1.5mm，含有一具鉑/銠觸媒的薄氧化鋁塗層之相同尺寸的波形箔。這些通道與燃燒通道之 四層交替著，以達成所需的熱輸入。

在沿著中央通道的四個位置處(在其長度的 10%、40%、60%和 90%)測量溫度，這些測量值的第一個和最後一個在表中列爲入口和出口溫度，且亦將所有四個溫度的平均值列表。

入口溫度/℃	出口溫度/℃	平均溫度/℃	CO 選擇率/%	CH_4 轉化率/%
656	736	712	80.1	80.7
717	851	805	88.6	91.3
727	869	810	90.3	93.7
726	853	810	92.5	93.8
731	866	815	93.0	94.2

當平均溫度和出口溫度高於 750℃時，CO 選擇率爲 85%以上。當出口溫度在 830℃以上，較佳 850℃以上時，得到更佳的 CO 選擇率。於氫的存在下將反應器的溫度上升至約 850℃以進行預處理亦可改善反應器的性能，因爲其改善後續的觸媒活性。

如上述，進料至費雪-闕布托合成反應器的理想之氫/一氧化碳化學計量比例係 2 莫耳的氫對 1 莫耳的一氧化碳。如上討論的，藉由蒸汽/重組反應係不容易獲得此比例，在蒸汽/甲烷比爲 1.0 時，所得到的氣體混合物具有 3:1 之氫對一氧化碳比，而在必須採用高蒸汽/甲烷比以避免焦化時，氫對一氧化碳比係約 3，且可能高達 4 比 1。因此，在費雪-闕布托合成反應已經發生後，將有過量的氫殘存著。已經發現，將此氣體送入反應器 14 的燃燒通道會產生更均勻的溫度分佈，而使得在反應器冷時能更容易地引發燃燒反

應(因此催化燃燒可在與15或20℃同樣低的溫度發生)。製程的總熱效率係被改善了，直接送入燃燒通道的甲烷量係減少了，而且一氧化碳排放至環境的量亦減少了。

現參閱第2圖，反應器40(適合於蒸汽/甲烷重組的例子)包括一堆板42，各屬費克拉洛尹鋼，各爲側邊250mm且厚度3mm之六角形。應了解的是，所給予的反應器40係僅爲例子而已，而且其它催化反應器設計可代替地使用。在各板中切削出寬20mm且深2.5mm的溝槽44，其從各板之一邊橫過至另一邊，被寬3mm的陸面45所隔開(爲了簡明起見，圖中僅顯示四條溝槽44和三個陸面45)。一經含觸媒材料的厚10-20μm陶瓷塗層所被覆且具有高2.5mm波紋的厚50μm費克拉洛尹鋼之載體箔46可滑入各溝槽44(圖中僅顯示一個)內。一疊板42被組裝，在相繼的板42中溝槽44的方向差異係60°，且係被費克拉洛尹鋼的扁平頂板所覆蓋；該堆疊體於是擴散地結合一起。然後將波形箔46插入。接著使頭部48附著於所組裝的堆疊體的面。因此，溝槽44界定氣流通道；且板42的方向爲使得任一個板42之上或下板42中的流向爲互相成120°(這些構槽係分別由虛線和鏈線所示)。

蒸汽/甲烷混合物係供應至頭部48a，而所得到的氫與一氧化碳之混合物係經由頭部48d流出。甲烷/空氣混合物係供應經過頭部48c及48e(即頭部48a之任一側的頭部，俾來自燃燒程序的廢氣係經由頭部48b及48f流出，因此氣流係至少部分逆流的，俾燃燒通道中最熱的區域(其最靠近

這些通道的入口)係最接近蒸汽/甲烷重組反應的出口。另外，在某些情況中，可爲部分並流。

頭部 48 各包括一簡單矩形帽，其周緣密封於堆疊體外側，俾蓋住堆疊體的一面。它們可焊接到堆疊體的外側。將了解的是，在使用一段時間後，若通道兩者或之一中的觸媒已經被耗盡，則可移除或分離頭部 48，及移除並替換對應的帶有觸媒之箔 46。然後，再裝上頭部 48。

將了解的是，氣流通道內的波形箔 46 上所沈積的陶瓷之類型可能不同於堆疊體中的連續板 42，而且觸媒材料亦可能不同。例如，陶瓷可包括在氣流通道之一中的氧化鋁及在其它氣流通道中的氧化鋯。板 42 所形成的反應器 40 亦可適用於進行費雪-闕布希合成。因爲形成堆疊體的板 42 係接合在一起，故氣流通道係氣密的(除了各端與頭部 48 連通外)，且板 42 和溝槽 44 的尺寸係爲使得交替的氣流通道內之壓力可能相當不同。波形箔 46 的間距或樣式可沿著反應器通道 44 而變化，以便調整催化活性，因此在反應器 40 的不同點提供對溫度或反應速率的控制。可有超過一層的波形箔配置成爲通道 44 中的堆疊體。波形箔 46 亦可爲具有穿孔者，以便促進通道 44 內流體的混合。再者，箔 46 的部分可沒有觸媒。

在反應器 40 的一修飾例中，箔 46 係再度爲費克拉洛尹材料製，但是觸媒材料係直接沈積在費克拉洛尹的氧化物層上。作爲另一替代例，箔 46 可金屬線網或波形或打摺的纖維板所替換。將了解的是，反應器 40 可爲其它材料製，

例如，費雪-闕布希合成用的反應器 40 可爲鈦或不銹鋼製。

特別地，當反應器 40 將用於費雪-闕布希合成時，反應器的氣流通道 44 可減少寬度，及可能的話以及沿著其長度之深度，俾改變流體流動條件，及熱傳或質傳係數。在合成反應期間，氣體體積減少，且藉由適當地使通道 44 逐漸變細，則在反應進行時可維持氣體速度。再者，波形箔 46 的間距或樣式可沿著反應通道 44 而變化，俾調整催化活性，而因此在反應器 40 的不同點提供對溫度或反應速率的控制。反應器亦可爲不同形狀者，例如由具有溝槽界定流體通道的一疊矩形板，在連續板中溝槽係爲不同方向，例如在相對於板之縱軸分別成 0°、+45°、0°、-45°角度。沿著堆疊體側面的頭部係能使得氣體由一組通道流向下一組。

當反應器如反應器 40 係用於氣體之間的反應以產生氣態產物時，則通道的方向係不重要的。然而，若產物爲液體，則較佳安排反應器 40 以使得反應的流動途徑係向下傾斜，以確保所形成的任何液體將由通道 44 排出。矩形反應器，其中頭部提供連續通道之間的連通，係意味該頭部可增進所夾帶的液滴由氣液中分離，或凝結一些的蒸氣。

將了解的是，相關於第 1 圖所述的全部程序可被不同方式所修改。例如，來自分離器 37 的短鏈烷類可被送入燃燒通道 14 內。若在費雪-闕布希反應器 26 中發現長鏈蠟狀產物時，則冷凝器 30 可僅將此產物冷到到例如 60 或 80℃。

將了解的是，可由相鄰通道中的催化燃燒來提供蒸汽/甲

烷重組反應的熱(如上述)，但是作爲替代例，燃燒可發生在外部燃燒器(如層流燃燒器)中，約 900 或 1000℃之非常熱的廢氣係通經反應器 14 的第二氣流通道，與甲烷的流動方向成反向；此使得重組器 16 內的反應氣體能抵達與900℃同樣高的最終溫度。在此情況中，未必要在具有陶瓷塗層或觸媒的燃燒通道中提供箔，但是藉由傳遞熱量給分離板 42，該箔應能增進帶有熱廢氣的第二氣流通道與預重組器和重組器通道中的反應物之間的熱傳遞。在催化反應器 14 的燃燒通道中，若使用催化燃燒來產生熱(如所示)時，則燃燒觸媒本身可被薄的多孔惰性陶瓷層所塗覆，俾限制氣體混合物與觸媒的接觸，及因此限制反應速率，尤其在通道的開始處。

特別地，當無法取得氫時，可使電流直接通過形成反應器用的板，而提供電熱。此可在最初使用以提高溫度，例如在供應氣體之前將重組反應器 14 的溫度提高到例如 400℃，以確保催化燃燒的發生。在操作期間亦可使用該電熱來調整反應器溫度。在反應器 14 出口附近亦可使用該電熱，以確保進行重組反應的氣體能達到例如 900℃的溫度。

(五)圖式簡單說明

第 1 圖係本發明的化學方法之流程圖；及

第 2 圖係一適用於進行第 1 圖中所示方法之步驟的反應器之平面圖。

符號說明：

10　　進料氣

11	熱交換器
12	混合器
14	反應器
15	預重組器
16	重組器
18	熱交換器
20	熱交換器
22	壓縮機
26	反應器
28	蒸汽發生器、熱交換器
30	冷凝器
31	重力分離器
32	冷凍式冷凝器
33	減壓渦輪
34	導管
35	儲槽
36	閥
37	重力分離器
40	反應器
42	板
44	溝槽
45	陸面
46	箔
48a-f	頭部

肆、中文發明摘要

甲烷與蒸汽在第一催化反應器內反應以產生一氧化碳和氫；所得到的氣體混合物然後可用於在第二催化反應器內進行費雪-闕布希合成。在進行蒸汽/甲烷重組時，氣體混合物係通經一含有觸媒結構在金屬基材上的窄流體通道，且相鄰於熱源，時間爲少於 0.5 秒，俾僅發生具有比較快速動力學的反應。通道的平均溫度及出口溫度皆在 750℃至 900℃的範圍內。蒸氣對甲烷的比例較佳係在 1.4 至 1.6 的範圍內，例如約 1.5。幾乎所有的甲烷將進行重組反應，幾乎完全地形成一氧化碳。在進行費雪-闕布希合成後，較佳爲使用殘留的氫來提供熱給重組反應。

伍、英文發明摘要

Methane is reacted with steam, to generate carbon monoxide and hydrogen in a first catalytic reactor; the resulting gas mixture can then be used to perform Fisher-Tropsch synthesis in a second catalytic reactor. In performing the steam/methane reforming, the gas mixture is passed through a narrow flow channel containing a catalyst structure on a metal substrate, and adjacent to a source of heat, in a time less than 0.5 s, so that only those reactions that have comparatively rapid kinetics will occur. Both the average temperature and the exit temperature of the channel are in the range 750° to 900°C. The ratio of steam to methane should preferably be 1.4 to 1.6, for example about 1.5. Almost all the methane will undergo the reforming reaction, almost entirely forming carbon monoxide. After performing Fischer-Tropsch synthesis, the remaining hydrogen is preferably used to provide heat for the reforming reaction.

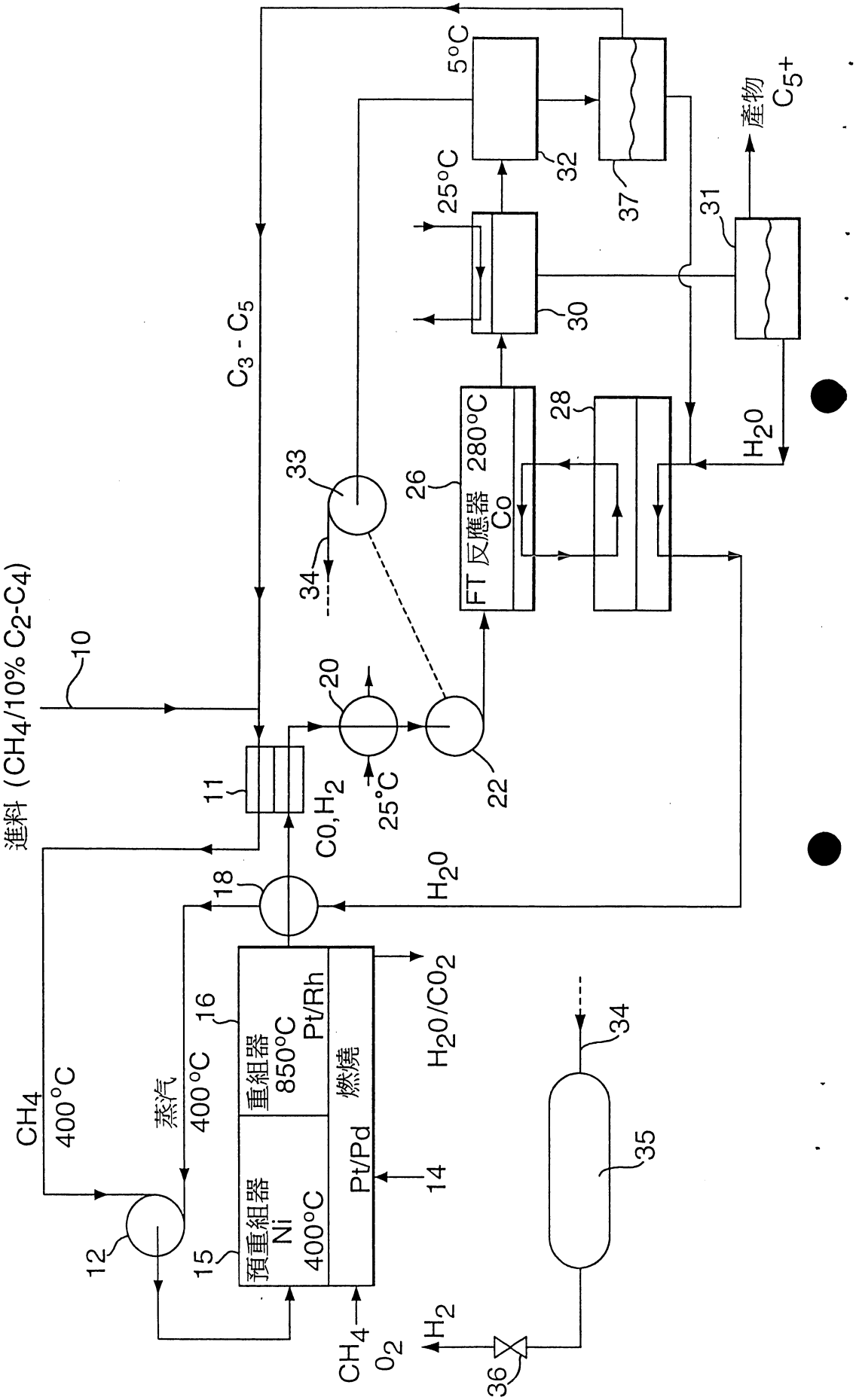
陸、(一)、本案指定代表圖爲：第__1__圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

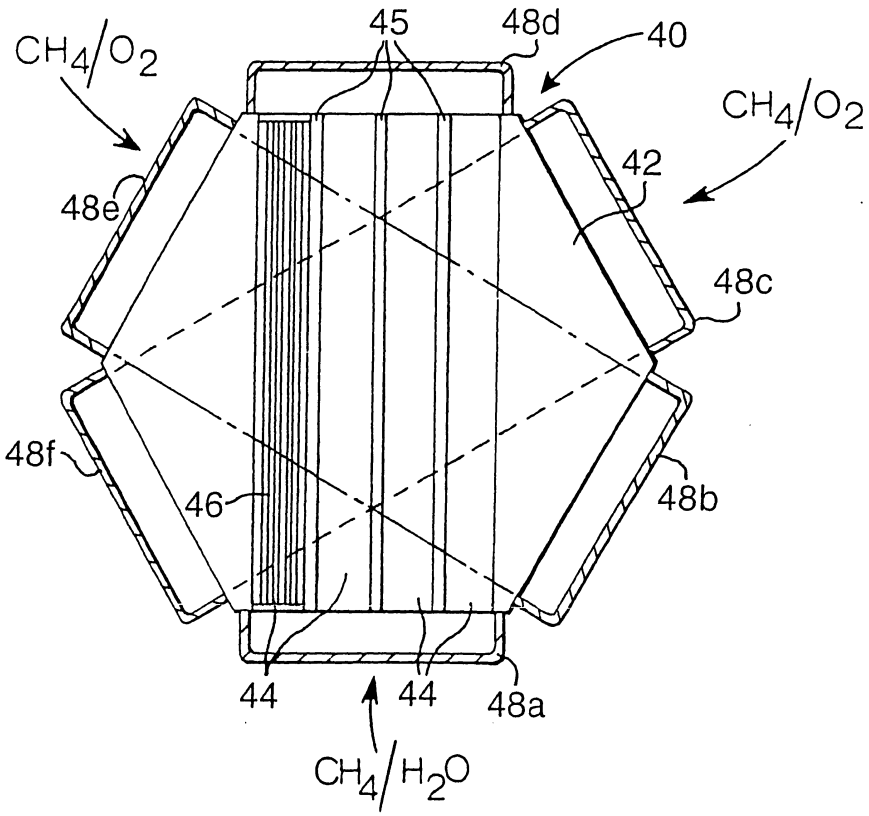
10	進料氣
11	熱交換器
12	混合器
14	反應器
15	預重組器
16	重組器
18	熱交換器
20	熱交換器
22	壓縮機
26	反應器
28	蒸汽發生器、熱交換器
30	冷凝器
31	重力分離器
32	冷凍式冷凝器
33	減壓渦輪
34	導管
35	儲槽
36	閥
37	重力分離器

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

第 1 圖


進料 (CH4/10% C2-C4)
10
CH4
400°C
蒸汽
400°C
12
預重組器
Ni
400°C
15
重組器
850°C
Pt/Rh
16
燃燒
Pt/Pd
14
CH4
O2
H2
36
35
34
H2O/CO2
18
H2O
11
CO,H2
25°C
20
22
C3 - C5
33
34
FT 反應器
Co
280°C
26
28
H2O
5°C
32
37
25°C
30
31
產物
C5+

第 2 圖



修正替換頁
93 年 3 月 日

拾、申請專利範圍

第 91135177 號「催化反應器及方法(一)」專利案

(93 年 3 月修正)

1.一種用於進行蒸汽/甲烷重組以產生一氧化碳和氫之方法，其包括以下步驟：

(a)混合一含有甲烷和蒸汽的原料氣體以形成一種氣體混合物，其中蒸汽對甲烷的比例係在 1.2 至 2.0 的範圍內；

(b)使該氣體混合物在一界定數個窄流體通道(44)的催化重組反應器中重組，流體通過其而與熱源通道成平行且交替配置著，具有金屬片(42)隔開各流體通道與相鄰的熱源通道，且其中各流體通道設有流體可透過之結構(46)，該流體可透過之結構併有一用於增加熱傳遞的金屬基材及一用於蒸汽/甲烷重組反應的觸媒，使氣體混合物流經該窄流體通道，流速爲使得在通道內的滯流時間爲少於 0.5 秒；

(c)調整熱源以使得沿著通道的平均溫度及通道的出口溫度皆在 750℃至 900℃的範圍內；

(d)使來自重組步驟的一氧化碳和氫接受後續的費雪-闕布希合成(26)；

(e)使含氫的氣流與所產生的較長鏈烴分離(32)；及

(f)使含氫的氣流在重組反應器的熱源通道中被燃燒，俾提供至少一部分的熱源給重組步驟。

2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中滯留時間係 0.02 秒至 0.1 秒。

3.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中重組反應係在大氣壓力進行。

4.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中蒸氣對甲烷的比例係在 1.4 至 1.6 的範圍內。

5.一種用於蒸汽/甲烷重組以產生一氧化碳和氫之設備，其包括：

a)一混合器，其用於混合一含有甲烷和蒸汽的原料氣體以形成一種氣體混合物，其中蒸汽對甲烷的比例係在 1.2 至 2.0 的範圍內；

b)一界定數個窄流體通道(44)的催化重組反應器，流體通過其而與熱源通道成平行且交替配置著，具有金屬片(42)隔開各流體通道與相鄰的熱源通道，且其中各流體通道設有流體可透過之結構(46)，該流體可透過之結構併有一用於增加熱傳遞的金屬基材及一用於蒸汽/甲烷重組反應的觸媒，及一用於使氣體混合物流經該窄流體通道的裝置，流速爲使得在通道內的滯流時間爲少於 0.5 秒；

(c)一調整該熱源的裝置，俾使得沿著通道的平均溫度及通道的出口溫度皆在 750℃至 900℃的範圍內；

(d)一費雪-闕布希反應器(26)，其被供應來自重組步驟的一氧化碳和氫；

(e)一用於使含氫的氣流與由費雪-闕布希反應器所流

出的較長鏈烴分離之裝置(32)；及

(f)一用於使含氫的氣流在重組反應器的熱源通道中被燃燒以便提供至少一部分的熱源給重組步驟之裝置。