



Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 6275/86

(51) Int.Cl.5

B 01 J 12/00

(22) Indleveringsdag: 23 dec 1986

B 01 J 19/24

(41) Alm. tilgængelig: 01 jul 1987

// C 01 B 3/34

(45) Patentets meddelelse bkg. den: 21 mar 1994

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 30 dec 1985 FR 8519431

(73) Patenthaver: *INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE; 4, Avenue de Bois-Préau; 92502 Rueil-Malmaison, FR

(72) Opfinder: Jacques *Alagy; FR, Christian *Busson; FR

(74) Fuldmægtig: Lehmann & Ree A/S

(54) Fremgangsmåde til oxidation af en oxiderbar charge i gasfase med en gasblanding og reaktor til udøvelse af fremgangsmåden

(56) Fremdragte publikationer

(57) Sammendrag:

6275 - 86

En oxydation af en oxiderbar charge i gasfase omfatter følgende trin:

- a) at en oxiderbar charge (5) og en oxydationsgas (6) bringes til at strømme samtidigt og særskilt i en fordelingszone (2) af keramisk materiale, idet den oxiderbare charge og oxydationsgassen gennemstrømmer i det mindste i en del af denne zone en flerhed af rum (7), som frembyder passager med en dimension, der højest er lig med blokeringsafstanden for den flamme, der vil kunne fremkomme ved oxydation af chargin,
- b) at chargin og oxydationsgassen blandes i en blandingszone (3) af keramisk materiale og omfattende lag (8a, 8b, 8c) af gitterværk, som er væsentligt forskudt i forhold til hinanden, og som hver afgrænser en flerhed af rum, der frembyder passager med en dimension, som er sammenlignelig med den for passagerne under trin a) og

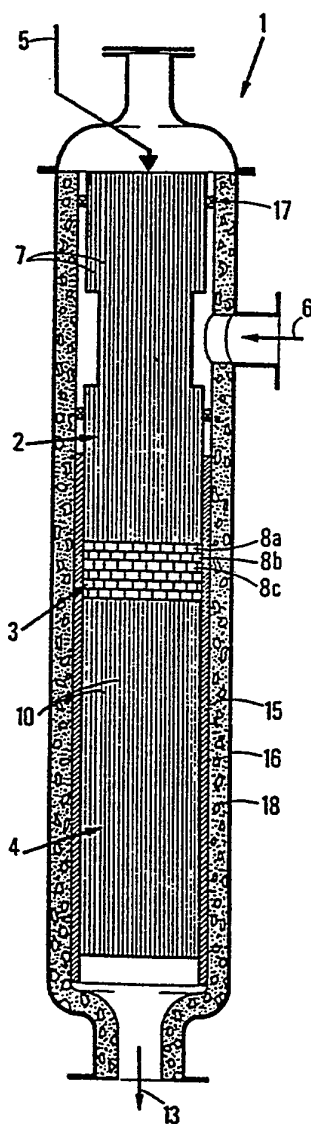
fortsættes

- c) at produktblandingen fra trin b) får lov til at reagere i en reaktionszone (4) af keramisk materiale omfattende en flæthed af rum (10), der frembyder passager med en dimension, der er sammenlignelig med den for passagerne i trin a) og b), idet afstanden mellem fordelingszonen (2) og blandingszonen (3) på den ene side og blandingszonen (3) og reaktionszonen (4) på den anden side højst er lig med blokeringsafstanden for flammen.

Oxydationen kan anvendes ved syntese af methanol og højere, homologe alkoholer.

6275-86

FIG.1



Den foreliggende opfindelse angår en ny fremgangsmåde til oxidation af en oxiderbar charge i gasfase med en gasblanding, som mindst indeholder én oxidationsgas, samt en reaktor til udøvelse af fremgangsmåden.

5

Opfindelsen angår nærmere bestemt langsom og delvis oxidation af oxiderbare charger, såsom f.eks. carbonhydrider med henblik på fremstilling af syntesegas, der i alt væsentligt omfatter carbonmonoxid og hydrogen, f.eks. til syntese af methanol og homo-
10 loge højere alkoholer. Opfindelsen kan også anvendes ved f.eks. oxidation af afgangsstrømme fra reformering af benzindamp eller ved ammoniumoxiderationsreaktioner.

15

Skønt oxidationsgasserne kan være især oxygen, ozon eller halogener, vil der som eksempel kun blive set på reaktioner med oxygen.

20

Det er kendt at frembringe en delvis oxidation af methan, som det f.eks. er angivet i US patentskrift nr. 2.621.117. Reaktionen foregår i en flamme, hvor blandingen af gasser aldrig er fuldkommen. Under disse forhold opnås der hurtigt forhøjede temperaturer i
20 zoner, der er rige på oxygen.

25

De ved høj temperatur frembragte gasser blandes derefter i en zone, der er rig på charge, som skal oxideres, og forårsager krakning af molekyler under dannelse af carbon, som er tilbøjeligt til f.eks. at
25 tilsode katalysatorerne i den fortløbende proces og derved formind-
ske udbyttet af omsætningen.

30

Når der er tale om methan, iagttages der en frembringelse af kulstof, og syntesegasserne må efterfølgende befris for støv inden deres anvendelse til f.eks. syntese af methanol ud fra carbonoxid og
30 hydrogen.

35

Ud over dannelse af carbon black kan der frembringes en ekstrem overophedning i den zone, hvor kontaktningen mellem reaktionsgasserne frembringes, og i et stort antal tilfælde kan disse uønskede
35 virkninger i alt væsentligt tilskrives blandeorganet for reaktionsgasserne ved indføringen i reaktoren, idet blandingen af gasserne frembringes med en hastighed, der er alt for langsom i

forhold til reaktionshastigheden i gasfase.

5 Dette er tilfældet, når oxygen injiceres gennem en enkelt kanal, som desuden må have et tværsnit, der er tilstrækkeligt til at indlede den samlede gennemløbsmængde, og skønt gassen injiceres med stor hastighed gennem dette tværsnit, er oxygenmolekylernes dispersions-
hastighed langsom i sammenligning med reaktionshastigheden.

10 På det sted, hvor oxygenstrålen forlader udmundingen for den, befinder den sig generelt (overvejende) i et miljø af den gas, som skal oxideres, og som cirkulerer med langsom hastighed i reaktoren, hvilket ikke er gunstigt for en hurtig dispergering af oxygenmole-
kylerne.

15 I EP patentskrift nr. 1.946 er der beskrevet en reaktor, hvori oxygenet, hvis gennemløbsmængde er vigtig, injiceres i procesgassen gennem en flerhed af parallelle kanaler, som hver ender i en afgangsåbning, hvor dimensionerne af mindst den ene er stærkt reduceret, såsom til en spalte, hvis størrelse fortrinsvis er mindre
20 end 8 mm.

Til forøgelse af oxygenets dispergeringshastighed i procesgassen fremmes denne endvidere af en kraftig spiralformet bevægelse rundt om kanalerne, hvilket opnås ved en tangentiel injektion af gassen
25 langs apparatets indervægge.

US patentskrifterne nr. 4.381.187 og nr. 3.741.533 belyser den teknologiske baggrund.

30 I øvrigt er det velkendt, især fra G. de Soete og A. Feugier's bog: "Aspects physiques et chimiques de la combustion", Editions Techniq, side 87-93, at udnytte indervægsvirkningen til nedsættelse af reaktionshastigheden og undgå spredning af flammen.

35 I det foreliggende tilfælde medfører tilstedeværelsen af rent oxygen og forhøjede temperaturer en forstærket varmestrøm, hvilket nødvendiggør flammestandsningsorganer, som tillader reaktionen at fortsætte uden eksplosion, selv om man befinder sig inden for eksplosionsgrænserne (især når der er tale om delvis oxidation af methan).

Formålet med opfindelsen, som løser ovennævnte problemer ved den kendte teknik, er:

- 5 - En fordeling af oxygen og afpasset charge ved at tilstræbe en kvasihomogen blanding, som er under fuldstændig kontrol, af oxygen og den charge, der skal oxideres. Denne fordeling må især være tilpasset hurtig dispergering af oxygenmolekylerne.
- 10 - En "flammestandsning eller -blokering" til undgåelse af eksplosion, og som dog tillader arbejde ved temperaturer, der vil kunne nå op på mere end 1000°C, samtidig med omhyggelig beskyttelse af reaktoren og blandeorganet mod den ved den partielle oxidation frigjorte ekstreme varme.
- 15 Den foreliggende opfindelse angår en ny fremgangsmåde, som afhjælper ulemperne ved den kendte teknik. Opfindelsen angår nærmere bestemt en fremgangsmåde til oxidation af en oxiderbar charge i gasfase med en gasblanding, der indeholder mindst én oxiderbar gas, og ved hvilken følgende trin udføres:
- 20 a) Den oxiderbare charge og oxidationsgassen bringes til at strømme samtidigt i en fordelingszone af keramisk materiale, som i det mindste omfatter en række af kanaler af en første type, således at en af de to gasser, den oxiderbare charge
- 25 eller oxidationsgassen, strømmer særskilt i det indre af denne række, og således at den anden gas strømmer særskilt uden for denne række, idet den oxiderbare charge og oxidationsgassen gennemløber i det mindste i en del af denne zone en flerhed af rum, som frembyder passager, der i mindst én retning har en
- 30 dimension, der højst er lig med 10 mm svarende til blokeringsafstanden for den flamme, der vil kunne fremkomme ved oxidation af chargen med oxidationsgassen,
- 35 b) den således fordelte oxiderbare charge og oxidationsgas blandes derpå i en blandingszone af keramisk materiale, som afgrænser en flerhed af rum, der frembyder passager, som i mindst en retning har en dimension, der er sammenlignelig med den for passagerne nævnt under trin a), og

- c) produktblandingen fra trin b) får lov til at reagere i en reaktionszone af keramisk materiale, som omfatter en flerhed af rum, der frembyder passager, som i det mindste i én retning har en dimension, der er sammenlignelig med den for de passager, der er defineret under trin a) og b), idet afstanden mellem på den ene side fordelingszonen og blandingszonen og på den anden side mellem blandingszonen og reaktionszonen højst er lig med den nævnte flammeblokeringsafstand.

10 Kanalerne i rækken kan være anbragt ved siden af hinanden.

Rummet på rækkens yderside kan ifølge en udførelsesform omfatte en første keramisk fyldning, som kan omfatte dels mindst en række kanaler af en anden type og dels partikelformige elementer.

15

Ifølge disse to udførelsesformer strømmer den ene af de to gasser (f.eks. den oxiderbare charge) gennem kanalerne af første type, medens den anden gas (f.eks. oxidationsgassen) strømmer gennem fyldningen.

20

Fladerne over for blandingszonen og fordelingszonen på den ene side og fladerne over for blandingszonen og reaktionszonen på den anden side er fordelagtigt dimensionerede således, at fladen for blandingszonen mindst er lig med fordelingszonens og højst er lig med reaktionszonens.

25

Passagernes dimension, der svarer til blokeringsafstanden for flammen, er fordelagtigt højst lig med 5 mm og ligger fortrinsvis mellem ca. 0,1 og 2 mm.

30

Fordelingszonen, blandingszonen og reaktionszonen er fordelagtigt fremstillet af ildfast keramisk materiale, som kan være udvalgt fra gruppen, der omfatter mullit, kordierit, siliciumnitrid, såsom Si_3N_4 , oxider af alkaliske jordarter, oxider af overgangsmetaller og siliciumcarbid.

35

Med den foreliggende fremgangsmåde opnås bedre udbytter, f.eks. af syntesegas, i forhold til eksisterende fremgangsmåder.

Opfindelsen angår også en reaktor til oxidation af en oxiderbar charge i gasfase med en gasblanding, der indeholder mindst en oxidationsgas. Reaktoren omfatter organer til fødnings af oxiderbare charge og oxidationsgas og organer til udtagning af reaktionsprodukter.

Desuden omfatter reaktoren i kombination i det mindste over en del af sit tværsnit fordelingsorganer eller -midler af keramisk materiale, som fatter mindst en række af mindst en kanal af en første type, der er forbundet med fødeorganerne for en af de to gasser (den oxiderbare charge eller oxidationsgassen), og i hvis indre den pågældende gas strømmer, hvilke fordelingsorganer uden for denne kanal omfatter en første fyldning, som er forbundet med fødeorganerne for den anden gas, hvorhos det indre af kanalen desuden er fyldt med en anden fyldning, hvilke fyldninger er afpasset til afgrænsning i det mindste i en del af fordelingsorganerne af en flerhed af rum, som frembyder passager, der i mindst én retning har en dimension, som højst er lig med 10 mm, hvilken række og hvilken første fyldning især er indrettet til at fordele særskilte strømme af oxiderbar charge og oxidationsgas i et blandeorgan af keramisk materiale ved den af deres ender, der ligger nærmest blandeorganet, hvilket blandeorgan er indrettet til at blande chargen og oxidationsgassen og til i hele blandeorganets længde at afgrænse en flerhed af rum, der frembyder passager, som i mindst en retning har en dimension på højst 10 mm, hvilket blandeorgan er beliggende i en afstand på højst 10 mm fra på den ene side enden af kanalrækken og den første fyldning og på den anden side fra et reaktionsorgan af keramisk materiale, som omfatter den anden fyldning af keramisk materiale, der er indrettet til i det mindste i en del af reaktionsorganerne og fortrinsvis i hele disse organers længde at afgrænse en flerhed af rum, som frembyder passager, der i mindst en retning har en dimension på højst 10 mm, og med hvilke reaktionsprodukterne kanaliseres mod udtømningsorganerne.

Med udtrykket "i det mindste i en del" af fordelings- eller reaktionsorganerne forstås i det mindste i det umiddelbare nabolag til blandeorganet på fordelingsorganernes og reaktionsorganernes side.

Ifølge en første udførelsesform for blandeorganet omfatter denne en

flerhed af lag med mellemrum, som er forskudt væsentligt i forhold til hinanden og fyldt med den anden fyldning af keramisk materiale.

5 Ifølge en anden udførelsesform omfatter blandeorganet en flerhed af plader, som fortrinsvis overvejende er lodrette, og som på begge sider omfatter en flerhed af kamme og kanaldannelser, der fra den ene til den anden side af hver plade er skråtrettet modsat, hvilke plader er anbragt på en sådan måde, at kammene og kanalerne vil være krydset.

10 For at lette forståelsen beskrives som et eksempel i nærværende beskrivelse en reaktor, hvori fordelingsorganerne fordelagtigt omfatter en monolitisk enhed med flere kanaler, der er anbragt ved siden af hinanden, og som omfatter mindst en række af mindst en
15 kanal af en første type, der er forbundet med fødeorganer for oxiderbar charge, hvilken række veksler med en række af mindst en kanal af en anden type, der er forbundet med fødeorganer for oxidationsgas, hvorhos hver kanal vil være fyldt med en fyldning, der er afpasset til at afgrænse en flerhed af rum.

20 Fortrinsvis vil den første og den anden række være forbeholdt den oxiderbare charge.

25 Ovennævnte dimensioner og afstanden fra blandeorganet til enden eller afgangens af fordelingsorganerne og afstanden fra blandeorganet til indføringen til reaktionsorganet eller reaktionszonen er højst lig med 5 mm og ligger fortrinsvis mellem 0,1 og 2 mm.

30 Ifølge en udførelsesform afgrænses mellemrummene af keramiske fyldninger, som kan omfatte mindst en monolitisk enhed med en flerhed af ved siden af hinanden anbragte kanaler, som med fordel i alt væsentligt er parallelle, hvorhos hver kanal har et tværsnit på mellem 0,0025 og 100 mm².

35 Fortrinsvis har de kanaler, der hører til den monolitiske fordelingsenhed eller de, der hører til den monolitiske enhed i reaktionszonen, et tværsnit på mellem 0,01 og 25 mm². Dette tværsnit kan have en hvilken som helst form, men er fortrinsvis polygonalt og især fortrinsvis firkantet eller rektangulært.

Når blandeorganet omfatter en flerhed af lag af forskudte mellemrum, har de kanaler i den monolitiske enhed, der er anbragt i mellemrummene i blandeorganet, et tværsnit på fortrinsvis mellem 0,01 og 25 mm². Tilsvarende er tværsnittet af kanalerne i blandeorganet i det tilfælde, hvor pladerne er anbragt i alt væsentligt i gassens strømningsretning, målt når pladerne er anbragt ved siden af hinanden, i overensstemmelse med afstanden for flammeblokering og ligger altså mellem 0,0025 og 100 mm², fortrinsvis mellem 0,01 og 25 mm².

Dette kanaltværsnit kan have en hvilken som helst form, f.eks. polygonalt og fortrinsvis firkantet eller rektangulært.

Kanalerne er almindeligvis skråtstillet på variabel måde, og hældningsgraden kan variere nogle grader i forhold til lodret og nogle grader i forhold til vandret. Fortrinsvis er den mellem 30 og 50 grader.

For at begunstige blandingen er pladerne almindeligvis af ringe tykkelse. De er almindeligvis anbragt ved siden af hinanden, men de kan eventuelt have et mellemrum, såsom i niveau med det indre af kanalkrydsninger, som dog forbliver foreneligt med blokeringsafstanden.

Ifølge en anden udførelsesform kan afstandene også være begrænset af fyldninger, der omfatter partikelformige elementer, såsom f.eks. små kugler og små stave af keramik.

Ifølge en særlig fordelagtig udførelsesform er de monolitiske enheder ikke tomme, men mindst en af dem kan omfatte i det mindste en fyldning af elementer, såsom f.eks. små keramiske kugler eller stave med en størrelse, som er væsentligt mindre end den for en enhedskanal, hvilke elementer tilbageholdes i niveau med de forskellige zoner af gitre af keramisk material.

Generelt strømmer chargen og oxidationsgassen gennem fyldningerne og/eller pakningen i retning mod blandingszonen.

De tre zoner, der udgør reaktoren ifølge opfindelsen, og navnlig

fordelingszonen med mindst en række med mindst en kanal, kan være fyldt med de ovenfor beskrevne partikelformige elementer, men kun mindst én af de tre zoner kan tænkes fyldt fuldstændigt eller delvis under forudsætning af, at størrelsen af hver enhedskanal i en
5 bestemt zone er forenelig med flammeblokeringslængden.

F.eks. kan kun den monolitiske enhed i reaktionszonen eller også denne og den monolitiske enhed i fordelingszonen fyldes med små kugler.

10

Størrelsen af partiklerne ligger almindeligvis mellem 0,01 og 10 mm.

Ifølge endnu en anden udførelsesform kan pakningerne også være en katalysator, enten alene eller kombineret med ovennævnte fyldning.
15 Katalysatoren kan f.eks. være kobberchlorid eller kaliumchlorid aflejret på aluminiumoxid, vanadiumoxid aflejret på aluminiumoxid eller med tilsætning af kaliumsulfat aflejret på siliciumoxid, cerium eller lanthan aflejret på siliciumoxid, bismuthphosphomolybdat eller kobaltmolybdat aflejret på siliciumoxid, metaloxider
20 (f.eks. af Ag eller Cu) og porøst siliciumcarbid overtrukket med sølv.

Ovennævnte pakninger og fyldning tillader en formindskelse af dimensionerne for flammeblokering med en størrelse, som det er
25 vanskeligt at nå teknologisk uden risiko for udførelsesfejl, og følgelig er det vanskeligt at realisere oxidationsreaktioner i nærværelse af rent oxygen.

I fordelingszonen gennemstrømmes kanalrækkerne af første type med
30 f.eks. rækkefølgen $n-2$, n , $n+1$, $n+3$, $n+5$, hvor n er et hvilket som helst helt tal, af oxidationsgas.

Man vil også kunne stille kanalrækkerne ... $n-2$, $n-1$, $n+2$, $n+3$, $n+6$, $n+7$... til rådighed for chargen og rækkerne ... n , $n+1$, $n+4$, $n+5$,
35 $n+8$, $n+9$... for oxidationsgassen.

Uanset hvilket fluidum, der vælges til den første række, er det generelt af interesse at respektere alterneringen og fortrinsvis således, at en række af kanaler, der er reserveret til

oxidationsgassen, vil være indesluttet mellem rækker, der er reserveret til chargen, når man har at gøre med f.eks. en monolitisk enhed i fordelingszonen. Dette frembyder den fordel, at oxidationsgassen opbruges fuldstændigt.

5

Multikanalsfordelingszonen byder på den fordel, at den oxiderbare charge og oxidationsgassen bringes til at strømme ud i form af jævne strømme, og at tilbageslag af flammen undgås, i betragtning af, at oxidationsreaktionen initieres straks fluiderne, som indføres varme i reaktoren, blandes.

10

Blandingsorganet er fordelagtigt anbragt i et plan, som i alt væsentligt er vinkelret på udstrømningen af gasserne, men det kan være orienteret på anden måde.

15

Et stort antal N blandingslag, forårsaget af tilstedeværelse af f.eks. N skiver af ringe tykkelse med forskudte eller decentrerede mellemrum og med et hvilket som helst polygonalt men med fordel firkantet eller rektangulært tværsnit, opdeler udstrømningen. Blandingszonen tillader følgelig opnåelse af en kvasihomogen, fuldstændig styret mikroblanding, hvor f.eks. oxygenet dispergeres hurtigt, og en oxidationsreaktion med standsning af flammens udbredelse, hvilket medfører undgåelse af eksplosionsrisiko.

20

Endelig tillader den egentlige reaktionszone oxidationsreaktionens fremadskriden, dens regulering under hensyntagen til de opnåede termiske niveauer og udtømming af reaktionsprodukterne.

25

Endelig tilvejebringes der på grund af kanalernes ringe tværsnit og mellemrummene i blandeorganets forskellige lag (etager) eller kanaler og tillige på grund af afstanden mellem reaktorens forskellige kombinerede organer en ny fremgangsmåde og oxidationsreaktor, uden at der hverken forekommer tilbageblanding eller eksplosioner (eller flammetilbageslag).

30

35

Apparatenheden, som er af ildfast materiale (keramik) og let at fremstille (implementere), er neutral over for chargen, oxidationsgassen og reaktionsprodukterne; den kan fungere ved vægtemperaturer, der når op på 1200 til 1500°C.

De monolitiske enheders kanaler har et enhedstværsnit på mellem 0,0025 og 100 mm² og er fortrinsvis i alt væsentligt lige store. Særligt fordelagtigt vil de kunne optage hele reaktorens overflade og f.eks. være af cylindrisk form, når reaktoren er rørformet, men
5 de monolitiske enheder vil også kunne have en firkantet, rektangulær eller en hvilken som helst anden tværsnitsform.

Længden af hver enhedskanal er eksempelvis på fra 10 mm til 3000 mm.

10 Antallet af skivelag, som adskiller gasstrømmene af oxiderbar charge og oxidationsgas, kan f.eks. være på mellem 6 og 50 og fortrinsvis på mellem 20 og 40. Deres enhedstykkelser varierer fra 1 til 10 mm og er fortrinsvis lig med 5 mm.

15 Der er blevet opnået meget interessante resultater uden aflejring af f.eks. koks og med et maksimalt udbytte, når de flader, der er beliggende over for blandingszonen og fordelingszonen og fladerne over for blandingszonen og reaktionszonen, i alt væsentligt er lige store.

20 Indstrømningen af den oxiderbare charge i rækkerne af den første kanaltype, der er beregnet til at fordele den i fordelingszonen, sker i alt væsentligt vinkelret på akserne for rækkerne i et mellem-punkt, der er beliggende i en afstand fra blandingszonen på mellem
25 40 og 95% af fordelingszonens totale længde; derimod sker indstrømningen af oxidationsgas i rækkerne af den anden kanaltype (første fyldning), der er beregnet til at fordele den i fordelingszonen, langs disse kanalers akse.

30 Det er desuden muligt at bytte om på indstrømningen af de gasformige fluider, og den oxiderbare charge kan f.eks. indføres langs kanalernes akse, medens oxidationsgassen kan ledes i alt væsentligt vinkelret herpå, som beskrevet i ovenstående tilfælde.

35 Til kanalernes tværsnit kan i det mindste en af følgende former vælges: firkantet, rektangulær, cylindrisk, elliptisk, cirkulær eller triangulær.

Den oxiderbare charge og oxidationsgassen strømmer i alt væsentligt

i samme retning mod blandingszonen, f.eks. nede fra og op eller oven fra og ned, når der er tale om en vertikal reaktor med rørform.

5 Den oxiderbare charge, der kan anvendes inden for opfindelsens rammer, omfatter f.eks. mættede, alifatiske carbonhydrider, såsom methan og udstrømninger fra dampfasereformeringsfremgangsmåden, orthoxysten, naphthalen, benzen, methanol, methan-toluen-blanding og ethylen-hydrogenchloridblanding.

10 Opfindelsen vil bedre kunne forstås ud fra beskrivelsen af nogle udførelsesformer, som meddeles til illustration, og som fremgår af det følgende i forbindelse med tegningen, hvor:

15 figur 1 skematisk gengiver en udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen på basis af et længdesnit,

figur 2A og 2B viser forskellige udførelsesformer for fordelingszonen for den oxiderbare charge og oxidationsgassen,

20 figur 3A, 3B, 3C og 3D er et skematisk billede set fra oven af blandeorganets skiver ifølge tre forskellige udførelsesformer,

25 figur 3E er et skematisk billede set fra siden af en skive i blandeorganet,

figur 4 viser et blandeorgan med plader,

30 figur 5 viser et skematisk billede af en anden monolitisk enhed til reaktionszonen, og

figur 6 og 7 viser to andre udførelsesformer ifølge opfindelsen.

35 I figur 1 er der ifølge en udførelsesform gengivet en vertikal, cylindrisk oxidationsreaktor 1 med aflang form og en pakning, der omfatter en første monolitisk enhed 2 af cylindrisk form, men hvis udnyttede tværsnit f.eks. er firkantet, og i hvilken der er tilvejebragt kanaler 7 af siliciumcarbid, som i alt væsentligt er indbyrdes parallelle og parallelle med reaktorens akse samt en blandingsenhed 3, f.eks. af mullit, der udgøres af en flerhed af skiver 8a, 8b, 8c

... med cylindrisk form, af ringe tykkelse og med forskudte mellemrum.

5 Under dette blandeorgan er der vist en anden monolitisk enhed 4 af cylindrisk form men med et udnyttet tværsnit, der er sammenligneligt med det for den monolitiske enhed 2, hvilken anden monolitiske enhed udgør reaktionszonen (figur 5), som er af mullit og omfatter en flerhed af ved siden af hinanden anbragte kanaler 10, som i alt væsentligt er indbyrdes parallelle og parallelle med reaktorens
10 akse. Det individuelle tværsnit af hver kanal 10, såsom den i hver kanal 7 med f.eks. firkantet form, er ca. 1 mm², og kanalens længde er f.eks. ca. 50 cm.

15 Kanalerne 10 er på den ene side beregnet til at lede reaktionsprodukterne til en udtømningsledning 13 og på den anden side beregnet til at "blokere flammen" som følge af deres af skillevægge frembragte ringe størrelse, hvilket muliggør reaktionens forløb uden eksplosion.

20 I dette udførelseseksempel indføres den oxiderbare charge, der forinden er opvarmet til f.eks. ca. 400°C, via en ledning 5 og tilføres fra oven og nedad en flerhed af rækker 11 af en første type af kanaler 7a (figur 2A).

25 Chargen fordeles på denne måde i form af tynde ensartede strømme, som i alt væsentligt er indbyrdes parallelle og parallelle med akse for reaktoren 1.

30 Oxidationsgassen, der forinden er opvarmet til omkring 150°C, fordeles ligeledes i form af tynde ensartede strømme, som i alt væsentligt er indbyrdes parallelle og parallelle med akse for reaktoren 1 og strømmer fra oven og nedad i rækker 12 af kanaler 7b af en anden type, som er anbragt alternerende med rækkerne 11 af kanalerne 7a.

35

Den øvre ende af kanalerne 7b er tillukket med en (brændt) masse af keramisk materiale. Fødsningen af gas til rækkerne 12 gennemføres f.eks. langs en retning, der overvejende er vinkelret på akse for kanalerne 7b, via en fødeledning 6 og til et mellemliggende punkt på

i det mindste en reaktorgenerator, der ligger i en afstand fra blandingszonen 3 på mellem 40 og 95% af den totale længde af den første monolitiske enhed 2.

5 For at nå rækkerne 12 (figur 2A) er den monolitiske enhed 2 udsparet på to modstående flader i akseretningen for tilførselsledningen 6 for oxidationsgassen (ikke vist på figuren), således at den lodrette retning for rækkerne 12 nås inden fordeling af gassen.

10 De herved blotlagte skillevægge er gennembrudt af spalter, således at kanalerne 7b åbnes i hele dybden af hver række 12 til passage af oxidationsgassen.

15 De overflødige kanaler, som hverken tjener til passage for oxidationsgassen eller passage for den oxiderbare charge, er lukket med en keramisk masse i niveau med udsparingen.

20 Hvis den første monolitiske enhed 2 ikke har et firkantet tværsnit, f.eks. som følge af blokering med en keramisk masse af kanaler omkring reaktorens ydre væg, men derimod ifølge en anden udførelsesform udfylder reaktoren helt til den ydre overflade, som det er vist i figur 2B, er det muligt kun at udspare reaktorens væg ud for de rækker 12, der er beregnet til at fordele oxidationsgassen og forbinde sidstnævnte med gastilførselsledningen 6.

25 Bredden af de således tilbejbragte spalter er højst lig med den for hver række 12. Bredden af hver række kan svare til bredden af 1, 2 eller 3 kanaler alt efter størrelsen af mellemrummene i blandeorganet.

30 Strømmene af oxidationsgas og oxiderbar charge forekommer alternerende og bringes i kontakt i blandeorganet 3.

35 Oxidationsreaktionen initieres i dette trin straks, eftersom fluiderne er blevet forvarmet. For at undgå enhver løbsk reaktion og følgelig enhver eksplosion er tværsnittet af hver enhedskanal lig med en værdi, der ligger mellem 0,0025 og 100 mm² svarende til flammeblokeringsdimensionen.

Tilsvarende bør tværsnittet af hvert mellemrum eller kanal i den monolitiske enhed 9 ud for hver skive 8 i blandeorganet 3 være en sådan, at det svarer til en dimension, som højst er lig med flammeblokeringslængden. Endelig er afstanden mellem den første monolitiske enhed og blandeorganet højst lig med 10 mm, en afstand som af de samme grunde også genfindes mellem blandeorganet 3 og den anden monolitiske enhed 4.

Fladerne over for blandingszonen og fordelingszonen på den ene side og fladerne over for blandingszonen og reaktionszonen på den anden side er med fordel i alt væsentligt lige store.

Disse flader er de, der fastlægges af et plan vinkelret på retningen for strømmingen eller kanalerne.

Fortrinsvis er de i alt væsentligt lig med tværsnittet med et radialt plan i reaktoren, således at hele reaktorens flade udnyttes ved fuld kapacitet (figur 2B).

Figurerne 3A, 3B, 3C og 3D viser forskellige udførelsesformer for blandingsenheden 3. Den omfatter i virkeligheden en flerhed af cylindriske skiver 8a, 8b, 8c med diametre, som fortrinsvis er lig med reaktorens, og en tykkelse på mellem 1 og 10 mm. Hver skive 8 er forsynet med et gitter af kanaler (monolitisk) med individuelle tværsnit, som ligger mellem $0,0025 \text{ mm}^2$ og 100 mm^2 , og som svarer til fladen af en firkant, hvori mindst den ene dimension er lig med flammeblokeringslængden.

Gitteret i hver skive er forskudt i retningerne x og y i planet, fortrinsvis med $\frac{a}{2}$, hvor a er siden i firkanten.

Skiverne er stablet og holdt på plads af f.eks. en tværpind (fransk: barrette), der ikke er vist på figuren, men som er anbragt i en indskæring 14, som er tilvejebragt med dette formål. Dette fører til et forløb af fluidstrømme, som er vist i figur 3E, hvilket muliggør en homogen blanding, samtidig med at risikoen for, at oxidationsreaktionen løber løbsk eller eksploderer, undgås.

Ifølge en anden udførelsesform, der er vist i figur 3B, kan skiverne

8a, 8b, der f.eks. har kvadratisk tværsnit, når den monolitiske enhed 2 har et kvadratisk tværsnit, være anbragt alternerende, således at en af skiverne vil have gitteråbningerne eller kanalerne orienteret efter den andens diagonaler og så fremdeles.

5

Man kan med fordel f.eks. tilvejebringe stablingen af skiverne ved veksling på 45° med gitterskæringerne for en skive og en gitterstørrelse $b = \frac{a\sqrt{2}}{2}$ for den anden, der er anbragt i 45° position.

10

Kanalerne ifølge figur 3C kan også være runde, og kanalerne i en skive kan være forskudt f.eks. efter en enkelt akse for planet eller efter dens to akser (figur 3C).

15

Figur 4 viser en anden udførelsesform for blandeorganet. Det omfatter en flerhed af plader 21, som generelt er anbragt i overensstemmelse med gasstrømmen og fordelagtigt lodret og parallelt med akserne for kanalerne 7a.

20

Her plade, hvis dimensioner f.eks. er 200 x 50 x 3 mm, er krydset fra den ene side til den anden af kanaldannelser 23, som er ca. 1 mm brede og 1 mm dybe.

25

De herved fastlagte kamme 22 har i alt væsentligt de samme dimensioner. Kanalerne 23 er i den ene af dens flader skråtstillet ca. 45° i forhold til reaktorens akse eller strømmen af fluider og stort set med samme vinkel med i modsat retning på den anden overflade. De kan være anbragt ved siden af hinanden på en sådan måde, at de overflader, der på to nærliggende plader er i kontakt, tilvejebringer krydsede kanaler, hvilket begunstiger en effektiv blanding af fluiderne.

30

I det i figur 4 viste eksempel er de to plader imidlertid trukket fra hinanden for bedre at illustrere krydsningen af kanalerne 23.

35

Ved udgangen af blandingsenheden fortsætter gasblandingen oxidationsreaktionen i reaktionszonen, som er repræsenteret af den anden monolitiske enhed 4, der er beskrevet ovenfor, og som befinder sig i en afstand på højst 10 mm fra blandeorganet 3 for at undgå enhver risiko for at reaktionen løber løbsk.

Samlingen af beskrevne midler eller organer 2,3,4 fastholdes i en muffe 15, f.eks. af mullit, og indføres i en stålkappe 16, der er beklædt med ildfast beton 18 ifølge kendt teknik. Forbindelsesstykker af ildfast fiber er anbragt her og der i hulrummet, hvilket
5 muliggør isolering af den oxiderbare charge og oxidationsgassen.

Tilvejebringelse af tæthed med forbindelsesstykker, der er fastklemt mellem den monolitiske enhed og metalkappen, som er beklædt med ildfast beton, er en interessant teknik, eftersom den undgår sammenføjninger mellem keramiske rør og metalliske rør, der som følge af termiske spændinger ved opvarmning eller afkøling ville fremskynde
10 brud i det keramiske materiale.

Denne teknik muliggør endvidere sammenkobling af flere monolitiske enheder uden anvendelse af en limning af de monolitiske enheder eller en keramik-keramiksammenføjning med flanger under opnåelse af tæthed ved sammenspænding af flangerne.
15

Når man har at gøre med oxidationsreaktioner under tryk og støkiometri, der nødvendiggør meget små flammelokkeringslængder, som det er vanskeligt at realisere på det teknologiske plan, er det muligt ifølge en anden udførelsesform, der er vist i figur 6, at fylde reaktoren 1 i det mindste delvis, f.eks. blandingszonen og navnlig reaktionszonen 4, med små keramiske kugler 19 eller med en hvilken
20 som helst anden form for pakning, som f.eks. omfatter små keramiske stave, med dimensioner, der er valgt som funktion af blokeringsafstanden, og som tilbageholdes af en rist 20, eller en katalysator.
25

Ifølge en anden udførelsesform for fordelingszonen, der er vist i figur 7, kan reaktoren have mindst en kanalrække 11, der omfatter mindst en kanal 7a, som er forbundet med fødeorganer 5, og hele vejen rundt om rækken 11 et fyldningsmateriale 12a, som er forbundet med fødeorganer 6 og omfatter partikelformige elementer med en størrelse på mellem 0,01 og 10 mm, hvilket muliggør, at
30 mellemrummene i passagerne har en dimension på højst 10 mm.
35

En rist 20 tilbageholder de partikelformige elementer i reaktoren. Kanalrækkerne 11 er fyldt med partikelformige elementer 25, hvis kanalernes dimensioner ikke er forenelige med

flammeblokeringslængden.

Forbindelsesstykkerne 17 af ildfaste fibre er anbragt mellem hver række 11, hvilket muliggør isolering af den oxiderbare charge fra
5 oxidationsgassen og kan let fjernes ved fyldning eller udtagning af pakningsmaterialet.

Takket være disse foranstaltninger og de benyttede materialer er det lykkedes at realisere oxidationsreaktioner ved meget høje tempera-
10 turer af størrelsesordenen f.eks. 1300°C uden ubejlejl aflejring af kulstof og med opholdstider i reaktoren, som ikke overstiger f.eks. 1000 ms, samtidig med at reaktoren beskyttes mod den ved reaktionen frigjorte varme.

15 Det følgende eksempel tjener til illustration.

Eksempel

Der tilvejebringes en vertikal, rørformet reaktor 1, som omfatter:
20

en første monolitisk enhed 2 af siliciumcarbid og med en længde på 170 mm og et rundt tværsnit (diameter = 40 mm), hvor tvær-
snittet af hver kanal er 0,64 mm² (tykkelsen af en skillevæg er
0,1 mm).

25

På de flader af den monolitiske enhed, som repræsenterer den øvre del, lukkes en del af kanalerne med en keramisk masse, således at der opnås et kvadrat med en side på 26 mm. I dette kvadrat tillukkes
skiftevis to kanalrækker ud af fire.

30

Dernæst udspares den monolitiske enhed 2 i et bælte på 30 mm i en afstand af 60 mm regnet fra blandingsenheden 3 i to i forhold til akseretningen for tilførselsrøret for oxygen eller oxidationsgas modstående flader. Dybden af udsparingen midt i denne er 7 mm,
35 således at den befinder sig i lodlinie med det ovenfor definerede kvadrat.

I de således blotlagte skillevægge udskæres spalter, hvis placering svarer til de kanalrækker, der er tillukket i den øvre flade af den

monolitiske enhed. Den oxiderbare charge og oxygenet bringes til at strømme under et tryk på 10 bar.

5 De ved bunden af udsparingen åbne kanaler tillukkes ligeledes for at undgå, at oxygenet kan trænge ind i reaktoren via disse kanaler.

10 En blandingsenhed 3 med samme flader som den monolitiske enhed 2 og dannet af monolititske enheder af mullit med samme mellemrum som ovenfor er $0,64 \text{ mm}^2$ i tværsnit med en tykkelse på 5 mm og klinet mod den første monolitiske enhed. Tyve monoliter, hvis centre svarer til krydsning af to skillevægge i kanalerne, anbringes som beskrevet ovenfor alternerende med tyve monoliter, hvis centre svarer til centrum for en kanal.

15 En anden monolitisk enhed 4 af mullit, hvori tværsnittet for hver kanal er $0,64 \text{ mm}^2$, med en længde på 450 mm og med samme flade som blandingsenheden 3 bringes i kontakt med blandingsenheden.

20 Den samlede reaktor 2,3,4 sammenholdes af en muffe af mullit og med en længde på 335 mm.

25 I reaktoren, som den er beskrevet ovenfor, og som kan drives ved 10 bar, indføres via den øvre ledning 5 en oxiderbar charge, der omfatter en blanding af gas ved 400°C , og hvis sammensætning er som følger:

	Mol
Methan	25,55
Hydrogen	42,74
Carbondioxid	8,18
30 Carbonmonoxid	6,09
Vand	46,76

35 Via den radiale rørformede kanal 6 injiceres der 13,20 mol rent oxygen ved 150°C .

Ved reaktorens udgang er temperaturen 940°C . Produktet har følgende sammensætning:

19

	Methan	4,18
	Hydrogen	82,50
	Carbondioxid	10,21
	Carbonmonoxid	25,38
5	Vand	49,73

10

15

20

25

30

35

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåden til oxidation af en oxiderbar charge i gasfase med en gasblanding, der indeholder mindst én oxidationsgas, k e n -
5 d e t e g n e t ved,
- a) at den oxiderbare charge og oxidationsgassen bringes til at strømme samtidigt i en fordelingszone af keramisk materiale, som i det mindst omfatter en række af kanaler af en første
10 type, således at en af de to gasser, den oxiderbare charge eller oxidationsgassen, strømmer særskilt i det indre af denne række, og således at den anden gas strømmer særskilt uden for denne række, idet den oxiderbare charge og oxidationsgassen gennemløber i det mindste i en del af denne zone en flerhed af
15 rum, som frembyder passager, der i mindst en retning har en dimension, der højst er lig med 10 mm svarende til blokeringsafstanden for den flamme, der vil kunne fremkomme ved oxidation af chargen med oxidationsgassen,
- 20 b) at den således fordelte oxiderbare charge og oxidationsgas derpå blandes i en blandingszone af keramisk materiale, som afgrænser en flerhed af rum, der frembyder passager, som i mindst én retning har en dimension, der er sammenlignelig med den for passagerne nævnt under trin a), og
25
- c) at produktblandingen fra trin b) får lov til at reagere i en reaktionszone af keramisk materiale, som omfatter en flerhed af rum, der frembyder passager, som i det mindste i én retning har en dimension, der er sammenlignelig med den for de passager,
30 der er defineret under trin a) og b), idet afstanden mellem på den ene side fordelingszonen og blandingszonen og på den anden side mellem blandingszonen og reaktionszonen højst er lig med den nævnte flammeblokeringsafstand.
- 35 2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den anden gas bringes til at strømme uden for rækken gennem en første fyldning.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at den

første fyldning omfatter mindst én række af kanaler af en anden type.

5 4. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at den første fyldning omfatter partikelformige elementer.

10 5. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at indføringen af den oxiderbare charge i rækkerne med den første kanaltype, som er beregnet til fordeling i fordelingszonen, foretages i en retning, der i alt væsentligt er vinkelret på akse for rækkerne, i et mellemliggende punkt, som er beliggende i en afstand fra blandingszonen på mellem 40 og 95% af den totale længde af fordelingszonen, og at indføringen af oxidationsgassen i den fyldning, der er beregnet til fordeling i fordelingszonen, foretages i 15 rakkernes akseretning.

20 6. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at indføringen af den oxiderbare charge i rækkerne med den første kanaltype, der er beregnet til fordeling i fordelingszonen, foretages i akseretningen for disse kanaler, og at indføringen af oxidationsgassen i den fyldning, der er beregnet til fordeling i fordelingszonen, foretages i en retning, der i alt væsentlig er vinkelret på akse for disse kanaler af første type, i et mellemliggende punkt, der er beliggende i en afstand fra blandingszonen på 25 mellem 40 og 95% af den totale længde af fordelingszonen.

7. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-6, k e n d e t e g n e t ved, at oxidationsgassen er oxygen.

30 8. Oxidationsreaktor til udøvelse af fremgangsmåden ifølge krav 1 og omfattende fødeorganer (6) for oxidationsgas, fødeorganer (5) for oxiderbar charge og udtømningsorganer (13) for reaktionsprodukter, k e n d e t e g n e t ved, at den yderligere omfatter i det mindste over en del af sit tværsnit fordelingsorganer (2) af keramisk 35 materiale, som omfatter mindst en række (11) af mindst en kanal af en første type (7,7a), der er forbundet med fødeorganerne (5) for en af de to gasser (den oxiderbare charge eller oxidationsgassen), og i hvis indre den pågældende gas strømmer, hvilke fordelingsorganer uden for denne kanal omfatter en første fyldning (12a), som er

forbundet med fødeorganerne (6) for den anden gas, hvorhos det indre af kanalen desuden er fyldt med en anden fyldning (25), hvilke fyldninger (12a,25) er afpasset til afgrænsning i det mindste i én del af fordelingsorganerne af en flerhed af rum, som frembyder

5 passager, der i mindst én retning har en dimension, som højst er lig med 10 mm, hvilken række (11) og hvilken første fyldning (12a) især er indrettet til at fordele særskilte strømme af oxiderbar charge og oxidationsgas til et blandeorgan (3) af keramisk materiale ved den af deres ender, der ligger nærmest blandeorganet, hvilket

10 blandeorgan er indrettet til at blande chargen og oxidationsgassen og til i hele blandeorganets (3) længde at afgrænse en flerhed af rum, der frembyder passager, som i mindst én retning har en dimension på højst 10 mm, hvilket blandeorgan (3) er beliggende i en afstand på højst 10 mm fra på den en side enden af kanalrækken (11)

15 og den første fyldning (12a) og på den anden side fra et reaktionsorgan (4) af keramisk materiale, som omfatter den anden fyldning af keramisk materiale, der er indrettet til i det mindste i en del af reaktionsorganet at afgrænse en flerhed af rum, som frembyder passager, der i mindst én retning har en dimension på

20 højst 10 mm, og med hvilke reaktionsprodukterne kanaliseres mod udtømningsorganerne (13).

9. Reaktor ifølge krav 8, k e n d e t e g n e t ved, at blandeorganet (3) omfatter en flerhed af lag (8a,8b,8c ...) med

25 mellemrum, som er væsentligt forskudt i forhold til hinanden og udfyldt med den anden fyldning af keramisk materiale.

10. Reaktor ifølge krav 8, k e n d e t e g n e t ved, at blandeorganet (3) omfatter en flerhed af plader (21), som i alt

30 væsentligt er lodret og på begge sider af hver enkelt har en flerhed af kamme (22) og kanaler (23), som er skråtstillet modsat fra den ene til den anden side af hver plade, hvilke plader er anbragt således, at kammene (22) og kanalerne (23) er krydsede.

35 11. Reaktor ifølge et hvilket som helst af kravene 8-10, k e n d e t e g n e t ved, at blandeorganet (3) i et plan, der er vinkelret på strømningsretningen, frembyder et tværsnit i kanalen (7a) med en flade, der mindst er lig med fordelingsorganernes (2) og højst er lig med reaktionsorganernes (4).

12. Reaktor ifølge et hvilket som helst af kraven 8-10, k e n d e -
t e g n e t ved, at blandeorganet (3) i et plan, der er vinkelret
på strømningsretningen, frembyder et tværsnit i kanalen (7a) med en
flade, der i alt væsentligt er lig med den over for forde-
lingsorganerne (2) og den over for reaktionsorganerne (4).
13. Reaktor ifølge et hvilket som helst af kravene 8-12, k e n -
d e t e g n e t ved, at tilførselsorganerne (5) for oxiderbar
charge er forbundet med kanalerne af første type (7a) i et
mellem punkt, der er beliggende i mindst én reaktorgenerator i en
afstand fra blandeorganet (3) på mellem 40 og 95% af den totale
længde af fordelingsorganet (2), og at tilførselsorganerne (5) for
oxidationsgas er forbundet med den første fyldning (12a) i et punkt
modsat den ende, der er nærmest blandeorganet (3).
14. Reaktor ifølge et hvilket som helst af kravene 8-12, k e n -
d e t e g n e t ved, at tilførselsorganerne (5) for oxiderbar
charge er forbundet med kanalerne af første type (7a) i et punkt
modsat den ende, der er nærmest blandeorganet (3), og at
tilførselsorganerne for oxidationsgas (6) er forbundet med den
første fyldning (12a) i et mellem punkt, der er beliggende i mindst
en reaktorgenerator i en afstand fra blandeorganet på mellem 40 og
95% af den totale længde af fordelingsorganet.
15. Reaktor ifølge et hvilket som helst af kravene 8-14, k e n -
d e t e g n e t ved, at den første og den anden fyldning (12a,25)
omfatter mindst én monolitisk enhed (2 eller 4), som omfatter en
flerhed af ved siden af hinanden anbragte kanaler.
16. Reaktor ifølge et hvilket som helst af kravene 8-14, k e n -
d e t e g n e t ved, at den første og den anden fyldning (12a,25)
omfatter elementer, såsom små kugler eller stave af keramik.
17. Reaktor ifølge krav 15, k e n d e t e g n e t ved, at mindst
én af de monolitiske enheder (2 eller 4) desuden omfatter mindst én
fyldning af elementer, såsom små kugler eller stave af keramik.
18. Reaktor ifølge et hvilket som helst af kravene 8-17, k e n -
d e t e g n e t ved, at fyldningerne omfatter en katalysator.

19. Reaktor ifølge et hvilket som helst af kravene 8-17, k e n -
d e t e g n e t ved, at mindst ét af organerne (2,3,4) i det
mindste i en del omfatter en fyldning af elementer, såsom små kugler
eller stave af keramik.

5

20. Anvendelse af reaktoren ifølge et hvilket som helst af kravene
8-19 til syntese af methanol og højere, homologe alkoholer ud fra
carbonoxider og hydrogen.

10

15

20

25

30

35

FIG.1

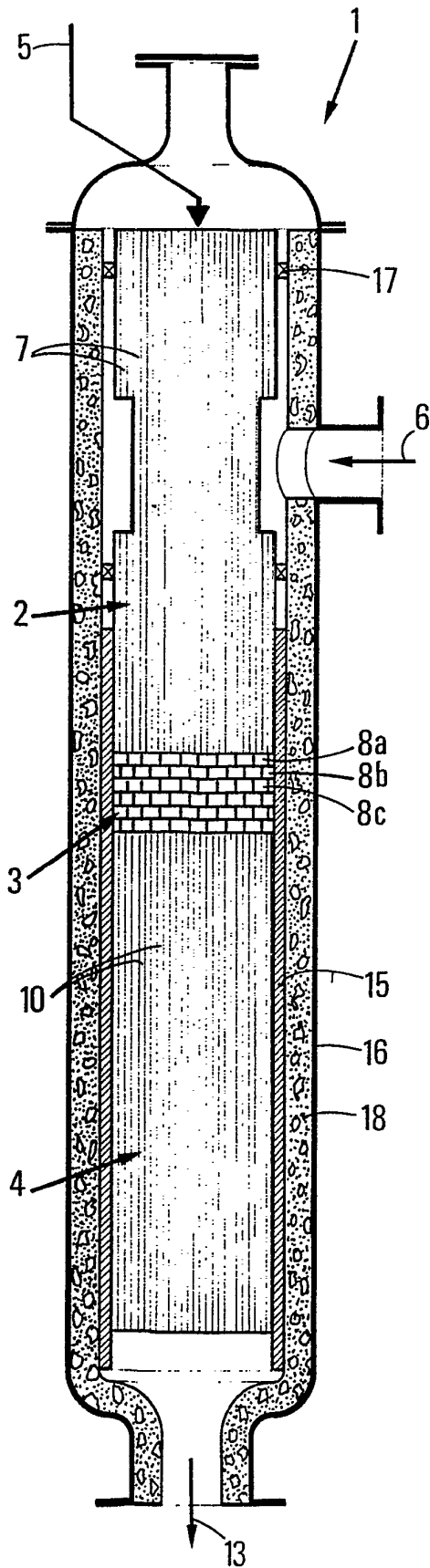


FIG.2A

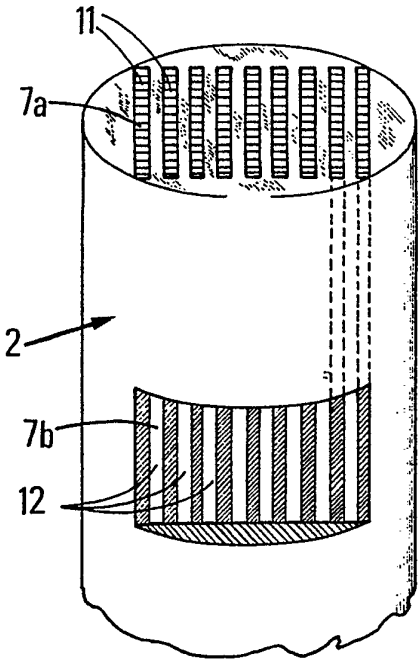


FIG.2B

