

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C21D 1/76

B01J 7/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95106546.7

[45]授权公告日 1999 年 12 月 29 日

[11]授权公告号 CN 1047799C

[22]申请日 95.6.5 [24]颁证日 99.9.18

[21]申请号 95106546.7

[30]优先权

[32]94.6.6 [33]US[31]254796

[73]专利权人 普拉塞尔技术有限公司

地址 美国康涅狄格州

[72]发明人 J·S·V·D·赛普

A·R·巴洛

[56]参考文献

US5160380 1992.11.3 C21D1/00

US5160380 1992.11.3 C21D1/00

US5242509 1993.9.7 C21D1/76

US52989090 1994.3.29 C21D1/00

WO93/21350 1993.10.28 C21D1/76

审查员 倪 骏

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

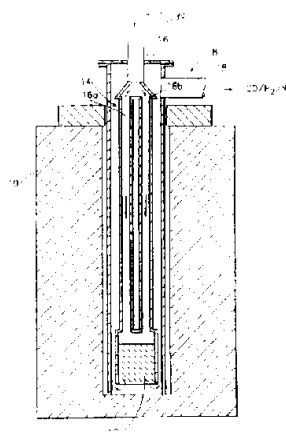
代理人 刘元金 魏金玺

权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图页数 6 页

[54]发明名称 一种吸热式生成一氧化碳和氢气的方法

[57]摘要

提供了一种吸热型发生器,其中 CO 和 H₂ 作为烃氧化的主产物生成。贵金属催化剂,例如铂、尤其是铑,承载在多孔陶瓷载体上。优选的烃是甲烷或丙烷,优选的氧化剂是含有 5% 至最高 100% 氧的氮/氧混合物。本发明的吸热型发生器提供了产生需要贫气氛和较低碳势的热处理场合所要求的还原性气体 CO 及 H₂ 的方法和装置。本发明提供了一种可达到很高的空速的自热操作的反应器。本发明的反应器还廉价提供了为得到热处理炉内的缓冲气氛所需的还原性成分,从而可以将用膜法或 PSA 法制得的廉价氮引入这种炉内。



ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 一种吸热式生成一氧化碳和氢气的方法，该气氛用于铁类金属、非铁金属、合金、以及金属和/或陶瓷粉末的热处理，所述的方法包括以下步骤：

步骤 1：将含贵金属的催化剂置于多孔陶瓷载体上；

步骤 2：在温度 750° 至 900°C 下，将含烃类气体和氧(O_2)的进料气经由导管引入到贵金属催化剂上，其中烃类气体被氧化，生成含一氧化碳和氢的输出气，该输出气的空间速度最小为每小时 10,000 单位。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中步骤 1 中的多孔陶瓷载体由氧化铝构成。

3. 根据权利要求 1 的方法，其中多孔陶瓷载体由选自二氧化硅、氧化锆、二氧化钛和氧化镁的陶瓷构成。

4. 根据权利要求 1 的方法，其中催化剂由选自钨、铈和钼的贵金属组成。

5. 根据权利要求 1 的方法，其中步骤 2 中的催化剂由铈组成。

6. 根据权利要求 1 的方法，其中催化剂由铂组成。

7. 根据权利要求 1 的方法，其中催化剂由钨组成。

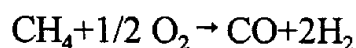
8. 根据权利要求 1 的方法，其中步骤 2 中的烃类气体是甲烷。

9. 根据权利要求 1 的方法，其中烃类气体是丙烷。

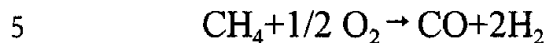
10. 根据权利要求 1 的方法，其中烃类气体是选自丁烷和乙烷的链烷烃。

11. 根据权利要求 1 的方法，其中烃类气体是选自乙烯和丙烯的链烯烃。

12. 根据权利要求 2 的方法，其中氧化铝载体是内中有孔的网状氧化铝泡沫体，催化剂是与氧化铝泡沫体载体相组合的铈，烃类气体是甲烷，甲烷按以下反应式氧化生成一氧化碳和氢：



13. 根据权利要求 2 的方法, 其中氧化铝载体是内中有孔的网状氧化铝泡沫体, 催化剂是与氧化铝泡沫体载体相组合的铂, 烃类气体是甲烷, 甲烷按以下反应式氧化生成一氧化碳和氢:



14. 根据权利要求 1 的方法, 其中用来将烃类气体和氧引入到催化剂上的导管是第一导管, 所述方法还包括经由围绕第一导管的第二导管引出输出气的步骤。

10 15. 根据权利要求 1 的方法, 其中还包括将步骤 1 中的载体和催化剂装置安装在加热炉中, 利用炉内热量对炉内金属和金属或陶瓷粉进行热处理, 其中输出气的一氧化碳和氢提供了对于炉内氧的缓冲气氛。

说明书

一种吸热式生成一氧化碳和氢气氛的方法

本发明涉及制造热处理气氛的方法和装置,更具体地说,本发明涉及产生用于对金属、合金以及金属和陶瓷粉进行热处理的气氛的方法及装置。

金属在炉内的热处理需要惰性气氛,通常是氮。氮中要加入还原性气体,例如一氧化碳和氢,以便提供与氧向炉内渗漏相对抗的缓冲物。

进行铁类及非铁金属和合金的热处理、金属的钎焊及金属和陶瓷粉的烧结所需的气氛组合物是工艺上众所周知的。

虽然在热处理温度下氮对于大多数金属和合金基本上是惰性的,但实际上常常必须向气氛组合物中加入诸如一氧化碳和氢(CO 和 H_2)等还原性成分,以便提供与氧向炉内渗漏相对抗的缓冲物。

渗漏到炉内的氧与存在的 CO 和 H_2 迅速反应,形成二氧化碳和水(CO_2 和 H_2O),而且只要 CO/CO_2 及 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 比处在所要求的范围内,各种热处理过程均可顺利地进行。实际要形成的 CO/CO_2 及 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 比值与所涉及的具体过程(例如钢的不脱碳退火、光亮退火、脱碳退火和受控氧化退火等)有很大关系,这在工艺上是众所周知的。例如,对于钢的光亮退火,图1示出了铁在 CO/CO_2 及 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 混合物中的氧化曲线图。在 800°C 和 $\text{CO}/\text{CO}_2 > 1.4$ 、 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O} > 1.8$ 的气

氮下钢不会氧化(点B);实际上最好是使用 $\text{CO}/\text{CO}_2 = 5$ 、 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O} = 6$ 的气氛(图1中的点A),因为它具有充分的对抗 O_2 渗漏的缓冲能力。

制造这类缓冲气氛的已知方法主要有两类。第一类是由吸热型发生器、放热型发生器、氨分解器产生的气氛。这些气氛价格低廉,但是要用到庞大的设备,维修频繁,而且这种气氛常常缺乏恒定性。第二类是由低温氮与氢或甲醇混合制得的气氛。这种气氛的质量高,可控性好,但是很贵。

已知有几种工业上已实施或已提出的为上述应用提供热处理气氛的技术。一种技术采用放热型发生器,在一种具有一或两个燃烧器的耐火材料衬里或直接水冷的燃烧室中产生气氛,由控制比例的泵送设备向燃烧器中送入天然气和空气的混合物。发生器装有一个冷却器,燃烧产物通过冷却器除掉反应中产生的一部分水,然后排放掉。通常用于铁类金属退火的有两类放热型发生器,高比例放热型发生器中空气与燃料之比一般为6左右;燃烧气在冷却和除掉大部分水以后通常含5% CO_2 、11% CO 、14% H_2 和69% N_2 。虽然这种气体产生的气氛具有低的 CO/CO_2 比,而且是脱碳性的,但这种气氛也适合铁类物质的无氧化退火。另一类是纯化的放热型发生器,在该发生器中燃烧气被压缩,利用在分子筛床上的变压吸附法除掉 CO_2 和 H_2O 。该气氛适合于铁类物质的不脱碳及无氧化退火。

另一种已知技术使用用氮或放热型气体稀释的吸热型发生器。在吸热型发生器中,空气与天然气之比通常接近完全燃烧时的25%。反应在催化剂床(通常为Ni/高铝砖)上进行,必须供应外热以维持反应。吸热型发生器产生的气体组合物中含约20% H_2 、

40% CO、其余为 N_2 。为了用于退火，此气体在炉内用 N_2 气稀释。 N_2 气可以来自低温氮源，或是用膜法或变压吸附法 (PSA) 得到的不纯的 N_2 。或者，可以用来自放热型发生器的放热型气体将吸热型气体稀释。

还有另一种技术采用氮/甲醇体系，其中将甲醇直接引入到炉内，它在炉温下离解成 H_2 和 CO。每加仑甲醇大约产生 75 立方英尺 CO 和 150 立方英尺 H_2 。还注入 N_2 以得到所需要的退火气氛。 N_2 可以来自低温氮源或是来自膜法或 PSA 法的不纯的 N_2 。

再一种已知技术采用内置式吸热型发生器，该吸热型发生器装在炉子内部，从而节省了能量且免去了外置发生器所需的占地面积。内置发生器有自己的电热器，使用贵金属催化剂以便提高效率和减少所需空间。为用于退火，可以用 N_2 将吸热型气体稀释。 N_2 气可以来自低温氮源或是来自膜法或 PSA 法的不纯 N_2 。

又一种技术是采用不纯氮的吸热转化的技术。在这种方法里，使用一种吸热型发生器型反应器将用膜法产生的氮中存在的 O_2 转化成 H_2 和 CO。典型的膜法纯度很低 (在 3% 至 5% 之间)。最终形成的气氛中含有 5% 至 8% CO 和 10% 至 16% H_2 。因为在这样低的 O_2 浓度下只产生少量的热，所以必须将反应物预热。

最后，另一种技术采用不纯氮的“原位”转化。曾经提出了各种方法用来将用膜法或 PSA 法得到的氮与预定量的氢和/或烃预混合，并将此混合物喷入到炉子的加热区中。所用的氢和/或烃的量是将不纯氮中的氧转化成完全氧化产物 CO_2 及 H_2O 所需量的几倍。喷入的位置和方法可能有关键影响。

上述的已知技术全有缺点，因此它们不是完全令人满意的热处理气氛。放热型发生器是需要维修的独立的设备。燃烧气的冷却和随后的预热使热效率降低。带或不带冷却剂干燥器的高比例放热型发生器的操作比较简单，投资费用适中。但是所形成的气氛质量不高，不适合不脱碳退火。纯化的放热型发生器的气氛质量高，但是投资与操作费用也高。因为它需要将燃烧气压缩，而且在分子筛床的使用中有损耗。

稀释过的吸热型气体形成高质量的气氛；但是吸热型发生器的运转费用比放热型发生器高，而且也包括独立的设备，必须对它们进行控制和维修。与放热型发生器的情形一样，由于气氛预热造成热效率降低也是缺点之一。

氮/甲醇提供高质量的气氛，而且投资及维修费用低。但是由于甲醇的成本高，所以运转费用高。因为炉子必须提供使甲醇离解并将注入的气体升高至炉温所需的热量，因此热效率也低。

内置式吸热型发生器在技术上相对较新。它们的主要优点是不需要独立的发生器。采用炉内气氛控制来控制发生器的输出，避免了重复控制。反应热没有损失，因此热效率高。象独立式发生器一样，采用标准的镍或贵金属转化催化剂。因为转化反应慢，所以空间速度低，造成设备体积庞大，这是内置式设备的一个缺点。例如，对于一种市售的设备，释放出 800 SCFH (标准立方英尺/小时) 吸热型气体的内置式发生器直径为 10.5 英寸，长 32 英寸。

在 1992 年 11 月 3 日授予 Vocke 等的题为“改进的制备热处理中处理气的方法”的美国专利 5, 160, 380 中介绍了这种发生器的一个实例。

将膜法氮气中的氧变成 CO 和 H_2 的吸热转化具有外置式吸热型发生器的所有缺点, 而且与空气/天然气的情形相比, 必须供入多得多的热量。热效率低, 且投资费用高。

不纯氮的“原位”转化不使用催化剂。这类方法的主要缺点是不纯氮中的氧会先生成总氧化产物 H_2O 和 CO_2 。如果只使用 H_2 , 必须供应足够的 H_2 以得到所要求的 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 和 CO/CO_2 。由于需要外部 H_2 源, 故此方法成本高。如果使用诸如甲烷或丙烷之类的烃, 则通过使用充分过量的烃经由 CO_2 和 H_2O 在炉内的转化反应得到所要求的 CO/CO_2 和 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 比。在通常的热处理温度下, 特别是在使用甲烷时, 这些转化反应很慢。这种情形的一个实例示于图 2。只有在炉温足够高和气体停留时间足以使转化反应充分进行时, 才能得到所要求的气氛。因此, 气体组成取决于炉子的操作条件。

与这一主题有关的其它背景文献如下。

1994 年 3 月 29 日授予 Garg 等的题为“用于非铁金属和合金热处理的气氛”的美国专利 5, 298, 090 公开了一种由非冷冻法制得的含最多达 5% 残余氧的氮制造适合用于非铁金属及合金的退火、钎焊及烧结的廉价气氛的方法。根据该方法, 用以下步骤制造适用的气氛: 1) 将用非冷冻法制得的含残余氧的氮气流预热到所要求的温度, 2) 将它与多于化学计量用量的烃类气体混合, 3) 使其通过装有铂族金属催化剂的反应器, 以便将残余的氧减少到很低含量并将其转化成水汽与二氧化碳的混合物, 和 4) 将反应器排出气用于非铁金属及合金在炉内的退火、钎焊和烧结。所公开的这一方法的关键特点包括: 1) 将非冷冻法产生的含残余氧的氮气流预热到某个最低温度, 2) 向预热过的氮气流中加入多于化学计量用量的烃类气体, 和 3) 使用铂

族金属催化剂引发和维持氧与烃类气体之间的反应。

1993年11月9日授予 Bonner 等的题为“用非冷冻法制造的氮与烃类气体的混合物原位生成热处理气氛”的美国专利 5, 259, 893 公开了一种由非冷冻法制得的含最多达 5% 残余氧的氮原位生成廉价气氛的方法, 该气氛适合在连续炉内进行铁类与非铁金属及合金的退火和热处理、金属钎焊、玻璃与金属封接以及金属和陶瓷粉的烧结。所公开的方法包括将含有残余氧的氮气与预定量的烃类气体混合, 将此气体混合物经过一个非常规型装置送入连续式热处理炉的加热区内, 使残余的氧转化成可接受的形式, 例如水汽和二氧化碳的混合物, 水汽、氢、一氧化碳和二氧化碳的混合物, 或者一氧化碳、水汽与氢的混合物, 将最终形成的气体混合物用于金属和合金的退火和热处理、金属的钎焊、金属和陶瓷粉的烧结, 以及玻璃与金属的封接。

1993年10月19日授予 Bonner 等的题为“碳素钢在氮、氧、水汽和还原性气体的预热混合环境中的退火”的美国专利 5, 254, 180 公开了一种由非冷冻法制得的氮制造水分含量高的氮基气氛的改进的方法, 该气氛适合碳素钢的氧化退火和脱碳退火。这种氮基气氛的制备步骤包括: 将残留氧含量少于 5.0% (体积) 的非冷冻法制得的氮与指定量的氢混合, 将此气体原料混合物调湿, 将气体混合物经由一个扩散器送入炉子的加热区中, 使其中存在的残留氧原位转化成水汽。根据该发明, 通过同时采取将原料气调湿和控制其中的残留氧含量的手段, 可以使为制造合适气氛所需的总氢量减至最小。该发明的关键特点是: a) 先将原料气调湿, 然后再将其引入到在约 600°C 以上操作的炉内加热区中, b) 选择原料气中的残留氧含量使得氢消耗

减至最小, 和 c) 使用足够量的氢将原料气内的残留氧完全转化成水汽, 以保持炉内加热区中 pH_2/pH_2O 比在碳素钢氧化退火时低于 2 左右, 在脱碳退火时至少为 2。

1993 年 9 月 7 日授予 Rancon 等的题为“用于金属热处理的气氛的制造方法和热处理装置”的美国专利 5, 242, 509 公开了一种方法, 其中利用最好是由渗透法或吸附法得到的氮与烃的不纯混合物的催化反应得到热处理气氛, 该催化反应在 400°C 至 900°C 、通常在 $500^{\circ}\text{C} - 800^{\circ}\text{C}$ 下用贵金属催化剂(通常是铂或钯在氧化铝载体上)进行。反应可以在置于炉内或炉外的反应器中进行。

1993 年 6 月 22 日授予 Bowe 等的题为“用非冷冻法制得的氮原位生成热处理气氛”的美国专利 5, 221, 369 公开了一种由残余氧含量最高达 5% 的非冷冻法制得的氮原位生成适于在连续式加热炉内进行铁类与非铁金属及合金的退火和热处理、金属与陶瓷的钎焊、玻璃与金属的封接以及金属及陶瓷粉的烧结的廉价气氛的方法。所公开的方法包括将含有残余氧的氮气与预定量的还原气(例如氢、烃或它们的混合物)混合, 将该气体混合物经过一个非常规型装置送入连续式热处理炉的加热区内, 使残留的氧转化成诸如水汽、水汽与二氧化碳的混合物或者水汽、氢、一氧化碳与二氧化碳的混合物等可接受的形式, 将所形成的气体混合物用于金属与合金的退火和热处理、金属与陶瓷的钎焊、金属粉与陶瓷粉的烧结、以及玻璃与金属的封接。

1991 年 12 月 3 日授予 Rancon 等的题为“在连续炉内于可控气氛下对金属进行热处理的方法”的美国专利 5, 069, 728 叙述了使金属件连续地纵向通过一个可控气氛下的细长处理区进行金属热处理, 该可控气氛有一个高温的上游端和下游的冷却端, 上游端的可控

气氛中含有氮和还原性化学物质,例如氢及可能存在的一氧化碳,下游端则处在基本上由引入的氮形成的气氛中。在高温的上游端,构成该气氛的氮由引入的残留氧含量不超过5%的氮构成。下游冷却端内引入的氮则基本上不含氧。此方法适用于金属件的退火。

1991年10月15日授予 Nilsson 等的题为“金属热处理的方法”的美国专利 5,057,164 公开了使金属件通过一个处在可控气氛下的细长区域进行金属热处理的方法,该区域有一个高温上游段和一个处在可控气氛下的低温下游段,上游段的可控气氛中含有氮和还原性化学物质,特别是氢,可能还有一氧化碳。该发明的特征在于在高温的上游段的气氛中含有用渗透法或吸附法将空气分离制得的氮,其中残留氧含量在0.5%和5%之间。还原性化学物质在整个过程中的含量都至少足以除掉与氮一起进入的氧。该细长的热处理区的下游段内的可控气氛由取自高温上游段并直接转移到低温的下游段的气流构成。

题为“形成热处理气氛的方法与装置”的澳大利亚专利申请 34059/93 (1993年9月16日, Frey) 介绍了一种形成热处理气氛的方法,该方法包括:除掉进料空气流内含有的至少大部分氧以得到富氮气体和富氧废气,将富氮气体与取代的或非取代的烃类气体混合以形成第一混合物;使第一混合物在非贵金属催化剂存在下反应,形成氮气为主要成分的热处理气氛,其中只含有微量的二氧化碳及水蒸汽。

Gross 等的题为“制造金属热处理用的保护性或反应性气体的方法”的PCT专利 WO93/21350 (1993年10月28日)指出,用非冷冻法制得的氮,例如用变压吸附法或膜装置制得的氮,由于氧含量高

达约 0.1% 至 5% (v/v), 所以不能用于金属的热处理, 或是只能在有限的范围内使用。该发明提出用烃将氮内含有的氧进行吸热催化转化, 以得到适合金属热处理的保护性气体。

使用非冷冻法 (例如膜法或变压吸附法) 制造氮, 有可能使制得的用于热处理的气氛便宜得多。但是这些氮源中存在的残留氧会带来问题。本发明提供了将这种残留的氧转化成还原性物质而花费并不过高的可靠方法。

以前研制的吸热型发生器主要是为了用于渗碳过程。在这类用途中希望碳势尽可能地高。催化剂床 (常常是 Ni-离铝砖) 在 $1000^{\circ}\text{C} - 1200^{\circ}\text{C}$ 之间的温度下操作; 空间速度低, 而且必须供入外热。本发明的目的之一是提供一种用于热处理的吸热型发生器, 它使用贵金属催化剂在较低的温度范围 ($750^{\circ}\text{C} - 900^{\circ}\text{C}$) 内操作, 而且由于采用本发明的热处理要求较贫气氛和较低的碳势, 所以本发明提供了一种自热操作的反应器, 它可以达到很高的空间速度。本发明的反应器廉价提供了为得到热处理炉内的缓冲气氛所需的还原性成分, 从而可以将用膜法或 PSA 法制得的廉价氮引入到炉中。

本发明的另一目的是提供一种内含催化剂的反应器, 该催化剂使用贵金属, 包括铑、铂、钨、钼、钽和铌, 以及它们的混合物。

本发明的又一目的是提供一种内含催化剂载体的反应器, 这些载体包括氧化铝, 由氧化镁、二氧化硅、氧化锆、二氧化钛或其混合物 (如堇青石) 制成的多孔陶瓷小球或块体。

本发明的再一目的是提供一种反应器, 该反应器使用烃, 例如甲烷 (天然气) 或丙烷或其它链烷烃 (如乙烷、丁烷) 或其它链烯烃 (如乙烯、丙烯)。

本发明的再一个目的是提供一种催化剂和载体，它们可以位于热处理炉的内部或外部。

本发明的再一个目的是提供一种反应器，它在热处理过程中不需要辅助的加热装置。

在联系附图阅读以下的本发明的详细说明时，本发明的以上陈述及其它特点将变得更为显而易见。

图 1 是铁在 CO/CO_2 和 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 混合物中的氧化曲线图。

图 2 是表示在 1380°F 下向膜法 N_2 中直接注入 CH_4 的作用的曲线。

图 3 是反应器的横截面示意图，该反应器内含催化剂和载体，它根据本发明的原理自热地操作。

图 4 是根据本发明原理的一种热处理炉的横截面示意图，炉内装有反应器。

图 5 是表明甲烷混合物藉助承载在氧化铝上的铂或铑催化剂反应的效果的曲线。

图 6 和 7 是表明根据本发明的原理的吸热型反应器的操作特点的曲线。

提供了一种吸热型发生器，其中 CO 和 H_2 作为烃类氧化的主产物形成。贵金属催化剂，例如铂 (Pt)、特别是铑 (Rh)，在充分承载在多孔陶瓷载体（例如氧化铝载体）上时，具有很高的 CO 和 H_2 选择性，足以制得适合用于热处理的气氛。贵金属催化剂可以从铂族金属中选择：钌、铑、钯、铱、铱和铂。也可以使用这些元素的混合物。

优选的催化剂载体是氧化铝，但是也可以使用由氧化镁、二氧化硅、氧化锆、二氧化钛或其混合物（例如堇青石）制成的多孔陶瓷小球

或块体。

在本发明的反应器中，由缓慢的和能量集中的转化反应产生的CO和H₂很少或没有，这就允许使用小型反应器，它不用辅助的加热装置而自热地操作，且有高的空间速度，此空间速度定义为每立方英尺催化剂载体每小时输出的气体的标准立方英尺数。优选的烃类是甲烷（天然气）或丙烷。但是当采用适当的氧化剂/燃料比来转化成CO和H₂时，本方法也可以用其它的链烷烃和链烯烃或其混合物来进行。其它链烷烃的实例是：乙烷、丁烷，链稀烃的实例是：乙烯、丙烯。优选的氧化剂是含5%至100%氧的氮/氧混合物。

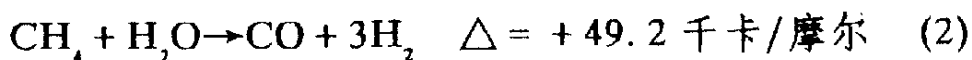
本发明提供了一种方法和装置，它通过以下的直接氧化反应产生金属热处理所需的还原性气体CO和H₂：



将天然气与含5%到最多100%O₂的氮氧混合物引入到保持至少600℃的铑催化剂之上。这是甲烷的最低点火温度。如果使用丙烷，则最低点火温度约为350℃。催化剂可以置于独立的反应器内或方便地置于炉内。此装置自热地操作，即，不需要辅助的加热器来预热进料气或加热催化剂床。流出气或炉气与催化剂或进料气之间可发生热交换。对于外置式反应器，可以任意地用流出气中可利用的热将进料气预热到500℃至650℃。采用预热时可以获得较高的CO/CO₂及H₂/H₂O比。

先前已知的吸热型发生器形成质量低（CO₂含量高）的气氛，或是纯化时投资费用高，它们也以总反应式(1)为基础，因为在高温（例如1000℃）下平衡决定了比例为2/1的甲烷/氧混合物将完全转化成

比例为2/1的 H_2/CO 混合物。但在先有技术的吸热型发生器中，达到平衡的速度很慢，因为总氧化产物 CO_2 和 H_2O 的形成造成了过量的 CH_4 ，它随后(在反应器内下游)通过以下反应转化成 CO 和 H_2 ：



下面将叙述本发明的几个实施方案作为实施例。

参看图3，它示出了反应器结构8的横截面示意图，其中包括具有一个凹槽的绝缘材料10主体，凹槽内装有催化剂及载体的组合体12。该催化剂由处在多孔陶瓷载体(例如氧化铝载体)中的贵金属(如铂、铑等)构成。气体传送装置14延伸到凹槽中，它包括第一导管16，该管又分成位于第二导管18内的独立的管16a和16b。示出两根管16a和16b仅供说明用，如果需要，可以使用三根或更多的管。进料气(如空气/烃)被引入导管16，经过管16a和16b流动并与组合体12内的催化剂反应。如上所述，在以甲烷作为烃的情形发生反应(1)，生成 CO 和 H_2 作为输出气。

进入导管18的输出气比管16a和16b内的进料气要热。导管18内的输出气围绕管16a和16b循环。

然后将导管18内的输出气引入到热处理炉中用于金属、合金或金属与陶瓷粉的热处理。

应当指出，因为导管18内的输出气循环流过导管16a和16b中的进料气，所以在输出气与进料气之间发生热交换，因此在操作期间不象先有技术那样需要提供诸如加热盘管或火焰等辅助加热手段对进料气加热。但是在操作开始时可能需要先将进料气加热以起动热交换过程。

参看图 4, 它是典型的热处理炉 20 的横截面示意图, 图 3 的反应器结构 8 位于炉内。反应器结构 8 的操作如前所述, 只是反应器结构的输出气被引入到炉内。反应器结构 8 位于炉 20 内的一个优点是反应器结构 8 可以不用绝缘材料 10, 所以炉子的热量可用于热交换过程中。

图 5 表示了在很高的空间速度下 (每立方英尺所用催化剂每小时 1, 000, 000 标准立方英尺输出气以上) 可以获得的性质。未发生转化反应。

图 5 中的数据是在另一实施方案中得到的, 其中在每英寸有约 80 个孔的网状结构的氧化铝泡沫体上承载着 10% (重量) 铑。块体催化剂的尺寸为直径 5/8 英寸, 长 1/2 英寸。催化剂装在 2 片堇青石的开口通道之间, 在管式炉内加热。使具有各种 O_2 /烃化学计量比的甲烷/空气、甲烷/含 33% O_2 的 N_2 、甲烷/ O_2 和丙烷/空气等混合物通过催化剂; 将流出气骤冷并分析 H_2 、 H_2O 、 CO 、 CO_2 和 CH_4 。结果总结在图 5 中。由图可见, 对于所用的每种氧化剂, 混合物中都存在一个能达到最高 CO/CO_2 及 H_2/H_2O 比的最佳 O_2/CH_4 比。恒定温度线表示所观察到的比例处于平衡时的温度。很显然, 上述这些最佳比例均远离平衡, 因为催化剂内的绝热温度在 600°C 至 900°C 的范围内, 随组成及预热程度而变。如果将这些流出气混合物注入到例如钢退火炉中, 水转化反应将使这些比例沿恒定的 O_2/CH_4 线变化并达到炉温下的平衡组成。可以看出, 对于 $Rh/\text{空气}$ (25°C)、 Rh/O_2 (25°C)、 Rh/O_2 (300°C) 和 Pt/O_2 (25°C), 最佳混合物均产生对于钢是还原性的炉气氮组合物, 因此形成光亮的产品。但是 $Pt/\text{空气}$ (25°C) 对于钢将是氧

化性的，因为在直接氧化步骤中 H_2 选择性不够高。正如以下实施例所示，降低空间速度能使 H_2O 转化反应得以发生，从而可以用未预热的 Pt/空气混合物在这些较低的空间速度下得到令人满意的气氛组合物。

前面的实施例表明，甲烷/空气混合物在不经预热于 Pt 催化剂上进行直接氧化反应时，可以得到足够大的 CO/CO_2 比，但 H_2/H_2O 比小于 1。第二个实施例表明，降低空间速度会发生 H_2O 的转化，得到令人满意的 H_2/H_2O 比。但空间速度仍比先有技术中吸热型发生器高 5-10 倍。预热反应混合物的效果也将显示出来。

第二个实施方案中的铂/氧化铝（载体）催化剂含 0.5%（重量）铂，以 1/8 英寸 × 1/8 英寸的柱状小粒的形式使用。将大约 140g 这种催化剂放在炉内的管中（管径约 1.5 英寸）。使比值约为 2.38 的空气/甲烷混物流过催化剂，空间速度约为每立方英尺所用催化剂每小时 16000 标准立方英尺 (SCFH) 输出气。进料气温度为 24°C（不预热）；炉温为 760°C。使流出催化剂床的气体骤冷，用气相色谱法分析。 CO/CO_2 比约为 12， H_2/H_2O 比约为 11。

在另一项试验中使比例约为 2.38 的空气/甲烷混合物以每立方英尺所用催化剂每小时约 16000 标准立方英尺输出气的空间速度流过催化剂。进料气预热到 252°C，炉温为 760°C。流出气温度为 775°C。将自催化剂床的流出气骤冷，用气相色谱法分析。 CO/CO_2 比约为 18， H_2/H_2O 比约为 14。

在又一项试验中使比例约为 2.38 的空气/甲烷混合物以每立方英尺所用催化剂每小时约 16000 标准立方英尺输出气的空间速度流

过催化剂。进料气预热到 505°C , 炉温为 760°C 。流出气温度为 825°C 。将自催化剂床的流出气骤冷, 用气相色谱法分析。CO/CO₂ 比约为 24, H₂/H₂O 比约为 16。

在另一项试验中使比例约为 2.38 的空气/甲烷混合物以每立方英尺所用催化剂每小时约 16000 标准立方英尺输出气的空间速度流过催化剂。进料气预热到 654°C , 炉温为 870°C 。流出气温度约 794°C 。将流出催化剂床的气体骤冷, 用气相色谱法分析。CO/CO₂ 比约为 80, H₂/H₂O 比约为 41。

由这些实施例显然可见, 用甲烷/空气混合物以每立方英尺所用催化剂每小时 16000 标准立方英尺输出气的空间速度流过 Pt 催化剂可以获得上述的高比值。将进料气预热会增高此比值。由所观察到的流出气体温度显然可知, 可以使用标准的气体对气体热交换器来预热进料气。不需要输入外热。

在本发明中, 丙烷与甲烷一样也可以作为烃类气体使用。

例如, 在一项使用丙烷的实施方案中, 铂/氧化铝催化剂含 1% (重量) 铂, 以直径 1/8 英寸的球形小粒形式使用。使比例约为 7.11 的空气/丙烷混合物以每立方英尺所用催化剂每小时 100, 000 标准立方英尺输出气的空间速度流过催化剂。进料气温度为 81°C , 炉温为 870°C 。将流出催化剂床的气体骤冷, 用气相色谱法分析, CO/CO₂ 比约为 31, H₂/H₂O 比约为 27。

同样, O₂% < 21% (空气) 的氧化剂也可使用。

例如, 在另一项实施方案中, 铂/氧化铝催化剂含 1% (重量) 铂, 以直径 1/8 英寸的小球形式使用。氧化剂为含 12% O₂ 的 N₂/O₂ 混合

物。使比例约为 16.7 的氧化剂/甲烷混合物以每立方英尺所用催化剂每小时 50,000 标准立方英尺输出气的空间速度流过催化剂。进料气预热至 335°C, 炉温为 870°C。将流出催化剂床的气体骤冷, 用气相色谱法分析。 CO/CO_2 比约为 10, $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 比约为 8。

在第三项实施方案中, 铂/氧化铝催化剂含 0.5% (重量) 铂, 以 1/8 英寸×1/8 英寸的柱状小粒形式使用。将大约 16 磅这种催化剂置于工业用连续推进炉中的 2 个相同的容器内, 每个容器的直径约为 5.5 英寸, 长 30 英寸。一个喷射器的详图示于图 3。将总计 935 SCFH 的天然气和 2225 SCFH 的空气在燃料/空气混合机中混合, 并以每立方英尺所用催化剂每小时约 16000 标准立方英尺输出气的空间速度流过催化剂床。炉温为 732°C。从喷射器中产生约 4700 SCFH 的反应过的气体。在炉内喷射器出口处测得 CO/CO_2 比约为 8, $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 比约为 16。还喷射了得自膜装置的含大约 0.8% 氧的 6600 SCFH 的 N_2 。加入约 150 SCFH 的丙烷作为富集气。炉气氛组成分析表明含 8% CO 、0.9% CO_2 、15% H_2 和 0.8% H_2O 。这一气氛可以进行各种低碳与中碳钢的不脱碳退火。

图 6 和 7 示意说明了本发明的吸热型反应器的操作区域。它的基本特点是: 混合物中的 O_2 含量足够高 ($> 5\%$), 使足量的 CO_2 和 H_2O 得以形成以便将绝热反应器的温度升至贵金属催化剂的操作温度。如果希望比值更高, 可以进行适当的预热。

这种吸热型反应器的产出物可以方便地与来自非冷冻源的廉价氮相混合而得到适合热处理的气氛。

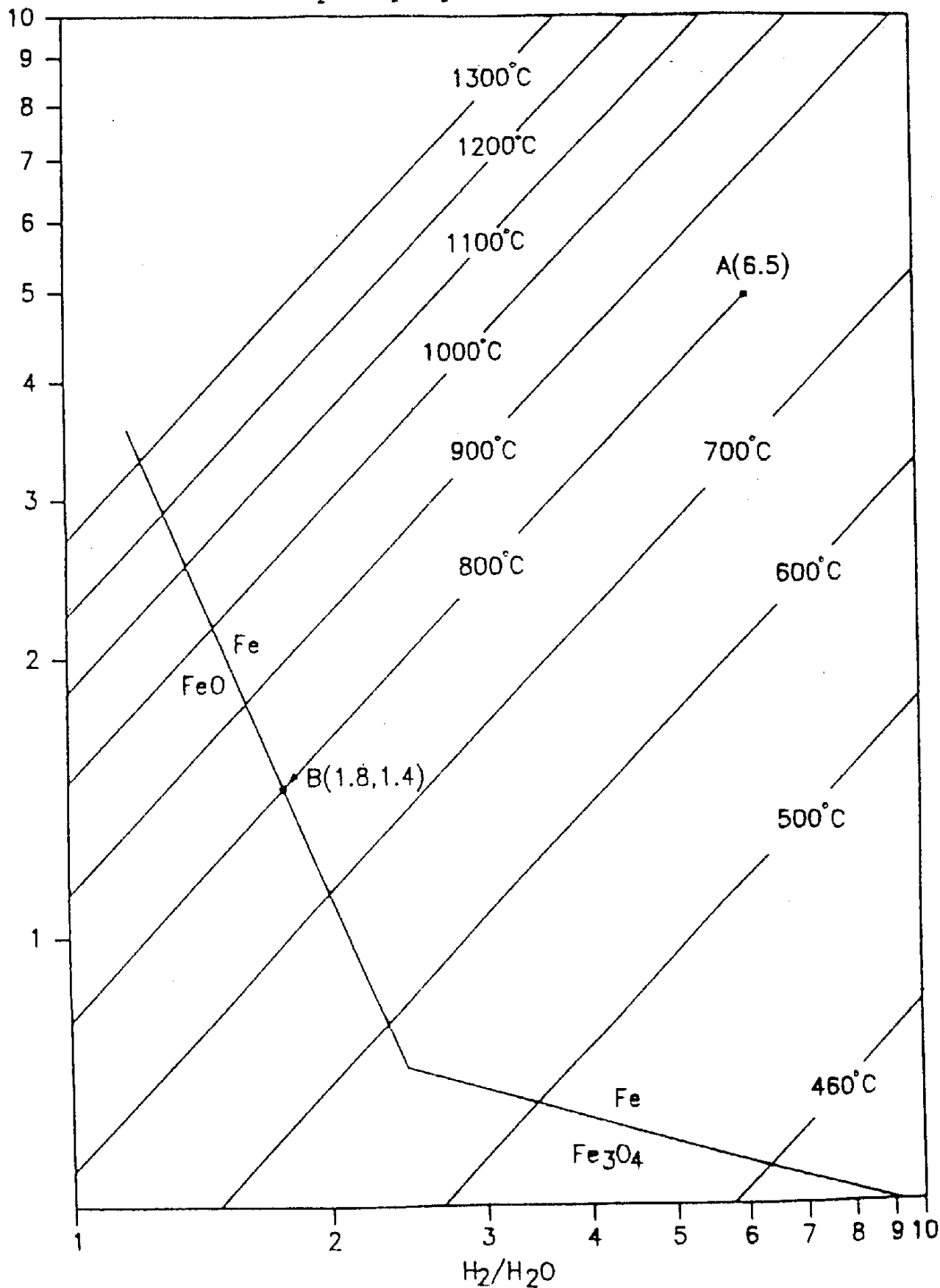
虽然已联系优选的实施方案对本发明作了说明, 但是这并非要

将本发明的范围限制为所述的特定形式,相反,本发明将把可能属于所附权利要求限定的本发明的精神与范围之内的替代形式、改动和等效形式均包括在内。

说明书附图

图 1

CO/CO₂ 铁在 CO/CO₂ 和 H₂/H₂O 混合物中的氧化



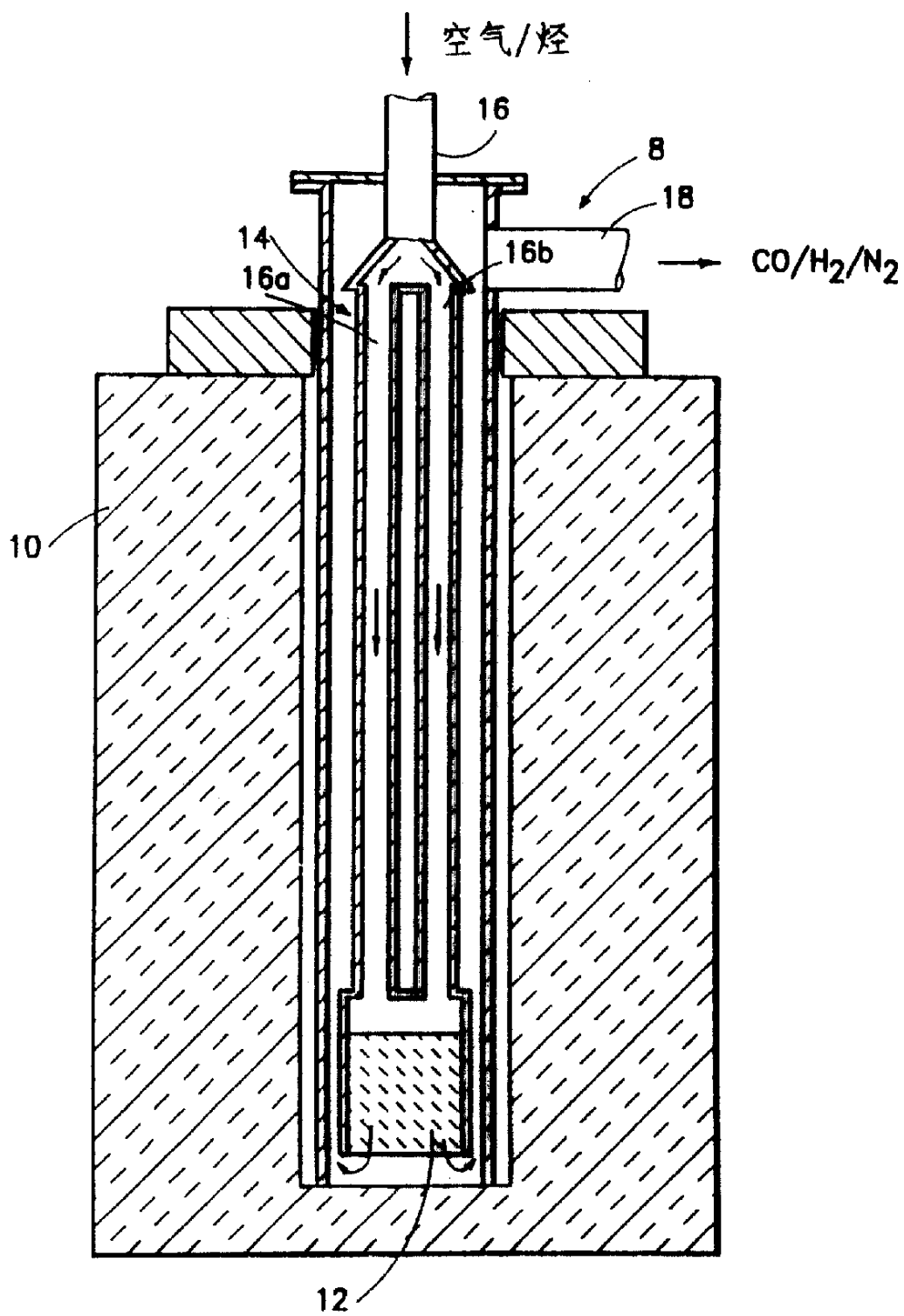
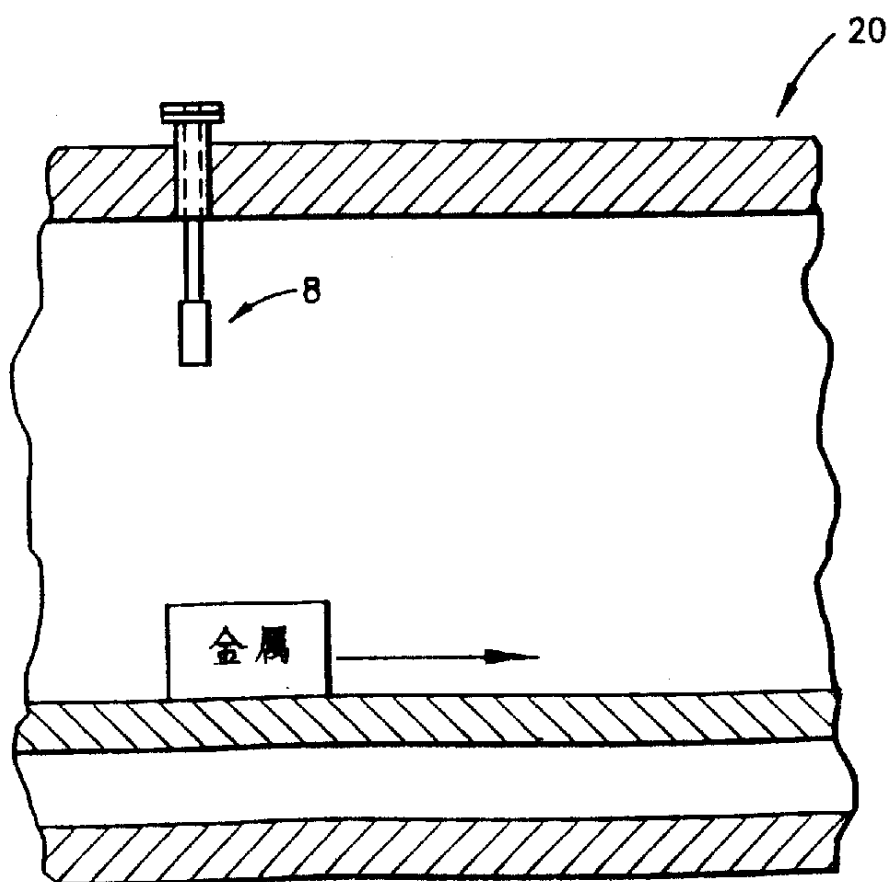
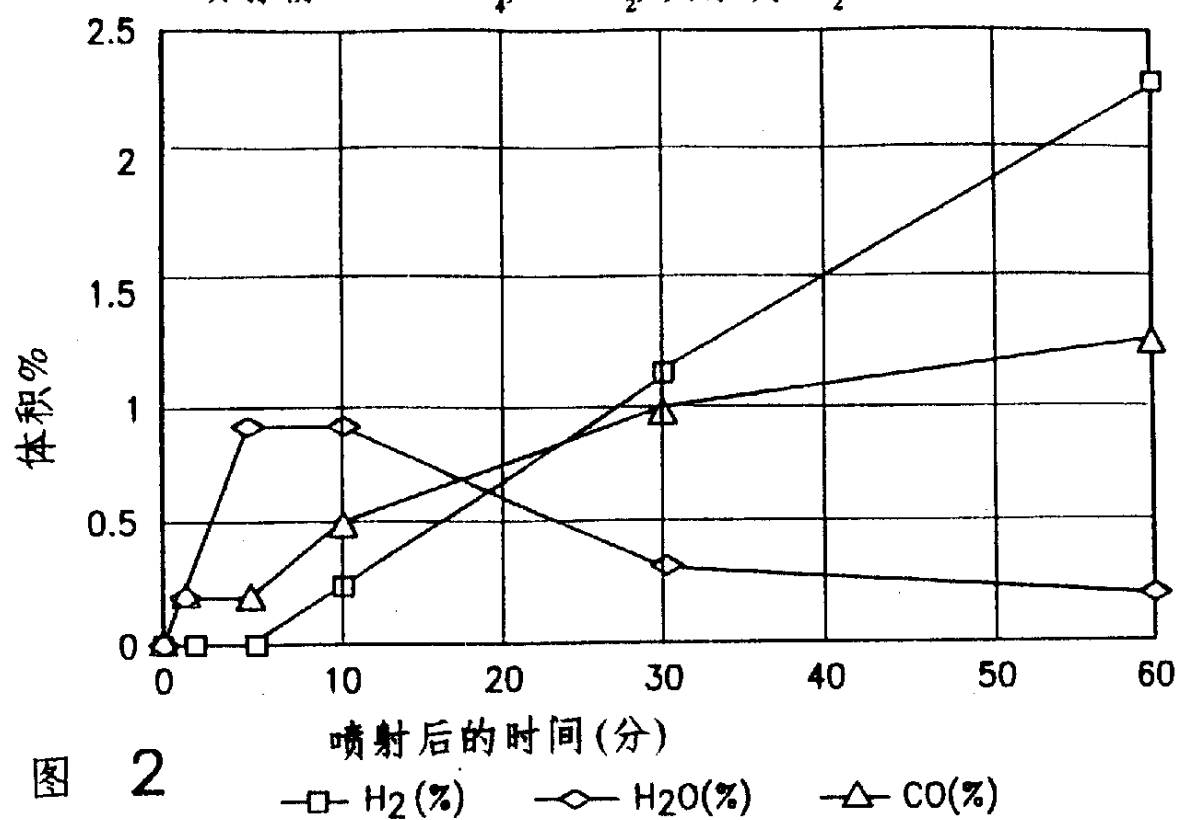
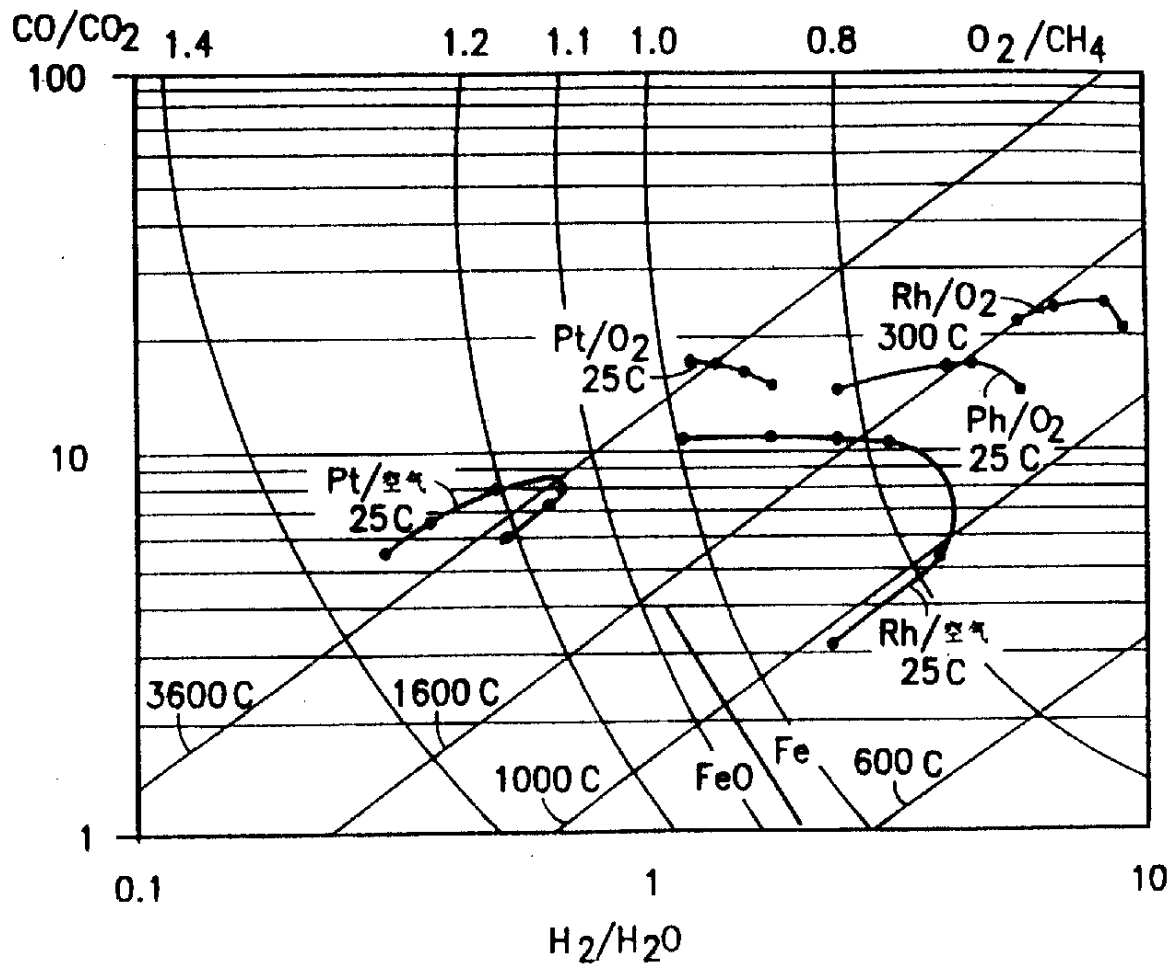


图 3

在 1380F 下将 CH_4 直接喷入膜法 N_2 中
 喷射物: 10% CH_4 , 1% O_2 , 其余为 N_2



Pt/Rh 块料

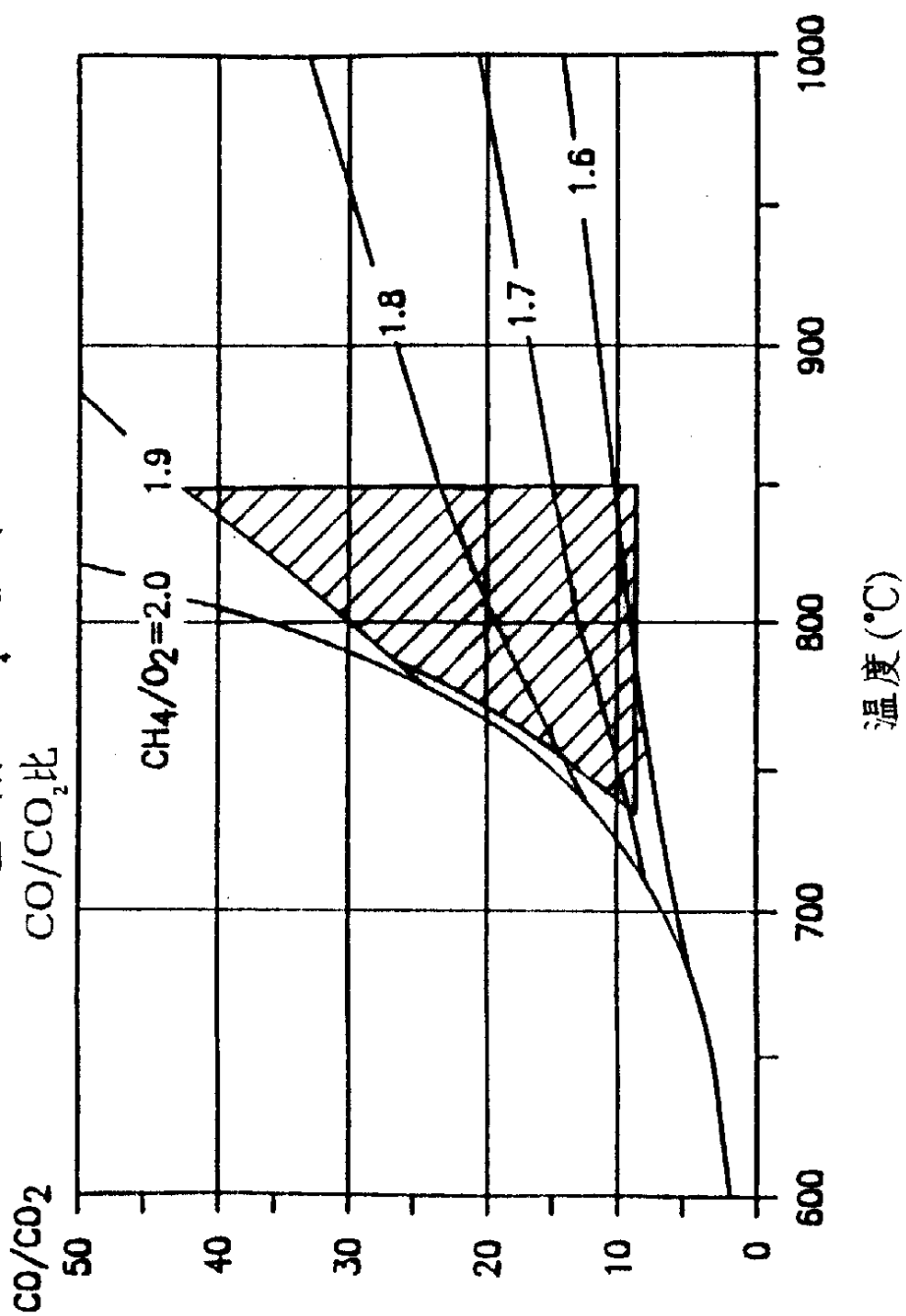


空间速度 = 1, 000, 000/小时

图 5

图 6

吸热型气体: CH_4 + 空气



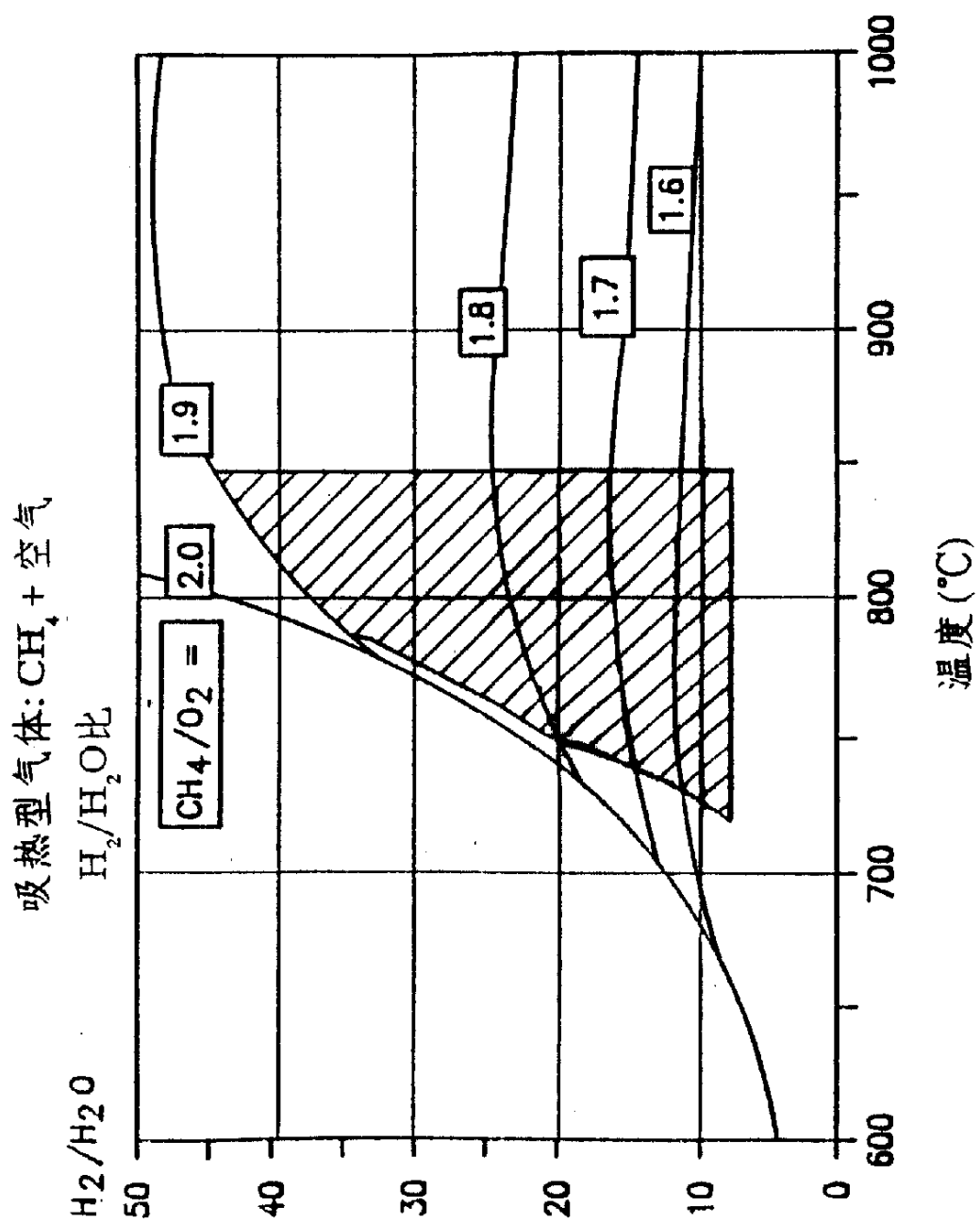


图 7