(12) **PATENT**

(19) NO (11) **330178** (13) **B1**

NORGE

(51) Int Cl.
B01J 12/00 (2006.01)
B01J 19/00 (2006.01)
B01J 23/60 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
C01B 3/38 (2006.01)
C01B 3/50 (2006.01)
C01B 13/02 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20084211	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2000.08.17 PCT/US2000/22817
(22)	Inng.dag	2008.10.08	(85)	Videreføringsdag	2008.10.08
(24)	Løpedag	2000.08.17	(30)	Prioritet	1999.08.17, US, 09/375,614 2000.08.16, US, 09/640,903
(41)	Alm.tilgj	2002.04.10			
(45)	Meddelt	2011.02.28			
(62)	Avdelt fra	20020587, med inndato 2002.02.06			

(73) Innehaver: Battelle Memorial Inst, P O Box 999, US-WA99352 RICHLAND, USA
(72) Oppfinner: Robert S Wegeng, 2603 Harris Avenue, US-WA99352 RICHLAND, USA
Gary L Roberts, 3395 Eastlake Court, US-WA99353 WEST RICHLAND, USA
Yong Wang, 2884 Troon Court, US-WA99352 RICHLAND, USA
David P Vanderwiel, 2550 Duportail St G-241, US-WA99352 RICHLAND, USA
Anna Lee Y Tonkovich, 1604 North 37th Place North, US-WA99301 PASCO, USA
Sean P Fitzgerald, 2670 Dornoch Place, US-WA99352 RICHLAND, USA
Jennifer L Marco, 5318 West Dradie Avenue, US-WA99301 PASCO, USA
(74) Fullmektig: Acapo AS, Postboks 1880 Nordnes, 5817 BERGEN, Norge

(54) Benevnelse: **Fremgangsmåte til hydrokarbondampreformering**
(56) Anførte publikasjoner: JP 5155602 A, DE 19654361 A1, US 5811062 B1, GB 2322633 A
(57) Sammendrag

Det omtales en fremgangsmåte til hydrokarbondampreformering, omfattende:

-at en reaktantstrøm som inneholder damp og hydrokarbon ledes inn i minst ett reaksjonskammer som har et innvendig volum som har dimensjoner kammerhøyde, kammerbredde og kammerlengde,

-hvor kammeret har en lengde som er større enn 1 cm, og kammerhøyden eller kammerbredden er 2 mm eller mindre,

-at reaksjonskammeret er i termisk kontakt via en reaksjonskammervegg med et eksotermt reaksjonskammer,

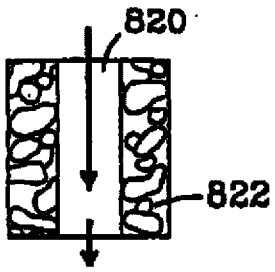
-å overføre varme fra det eksoterme reaksjonskammeret til reaksjonskammeret via reaksjonskammerveggen ved en rate slik at varmefluks mellom reaksjonskammer og det

-eksotermiske reaksjonskammer er minst 0,6 W/cm 3 til reaksjonskammerveggen,

-hvori kontrolleres fremgangsmåten under forhold slik at nevnte hydrokarbon har en kontakttid av mindre enn 300ms,

-slik at reaktantstrømmen omformes til en produksjonsstrøm, og

-hvorved minst 70 % av likevektsomformingen av hydrokarbonet som strømmer inn i begynnelsen av reaksjonskammeret omdannes til hydrogen, karbonmonoksid og/eller karbondioksid.



Den foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte til hydrokarbondampreformering, hvor en reaktantstrøm som inneholder damp og hydrokarbon ledes inn i minst ett reaksjonskammer som har et innvendig volum som har dimensjoner kammerhøyde, kammerbredde og kammerlengde, idet kammeret har en lengde som er større enn 1cm, og kammerhøyden eller kammerbredden er 2mm eller mindre, og at reaksjonskammeret er i termisk kontakt via en reaksjonskammervegg med et eksotermisk reaksjonskammer.

Slik den benyttes her, benyttes betegnelsen "molekylær diffusjon" i dens klassiske betydning av forflytningen av masse basert på Brownske bevegelser mellom tilgrensende lag av fluid i laminær, overgangs- eller turbulent strømning og inkluderer forflytning av masse mellom tilgrensende lag av fluid som er stillestående.

Slik den benyttes her menes med betegnelsen "Knudsen diffusjon" Knudsen strømning eller fri molekylstrømning hvor den gjennomsnittlige frie bane av molekylene er lang sammenlignet med en karakteristisk dimensjon av strømningsfeltet, f.eks. porestørrelsen til et materiale som molekylene diffunderer gjennom. I Knudsen diffusjon kolliderer molekyler typisk med vegger i stedet for med andre gassfasemolekyler.

Bakgrunn for oppfinnelsen.

Mange katalytiske reaksjoner begynner med reaktanter i gassfase, f.eks. dampreformering, partiell oksidasjon, vann-gasskifte og andre. Men utstyr, nærmere bestemt

reaktorvolum, er vanligvis stort på grunn av begrensninger i masse- og varmetransport. Konvensjonelle reaktorer drives med en gassromhastighet pr. time på fra ca. 1000 til ca. 3600 h^{-1}. Med andre ord er kontakttid over 1 sek. på grunn av begrensninger i varme- og massetransport.

Disse problemer er iakttatt, og forskning vurderer mikrokanalreaktorer på grunn av at mikrokanalene har vist seg å gi mindre motstand mot varme- og massetransport og derved gi mulighet til dramatiske minskninger av volumet av prosessmaskinvare. Atskillige typer av mikrokanalreaktorer er blitt beskrevet i litteraturen.

Franz et al., 1998 og Lowe et al., 1998, rapporterer påføring av et belegg av den aktive katalysator (så som Pt, Ag eller annet edelt metall) direkte på mikrokanalveggen. Denne tilnærming har den ulempe at det eneste anvendelige overflateareal er mikrokanalveggens areal.

Weissmeier og Honicke, 1998a-b rapporterer dannelse av en porøs grenseflate direkte fra mikrokanalveggmaterialet hvorpå katalysatoren avsettes. En aluminiumvegg ble anodisert for å danne den porøse aluminiumoksidgrenseflate som hadde en gjennomsnittlig porediameter i nanometer-størrelsesområde (noe som bare tillater Knudsen diffusjon) og en tykkelse i området titalls µm. Ulemper med denne tilnærming omfatter at den bare er anvendelig for aluminium, og begrenset overflateareal. De anodiserte vegger dannet en todimensjonal oppstilling av 700 like mikrokanaler.

Tonkovich/Zilka et al., 1998, rapporterte pakking av katalytiske pulver direkte inne i en oppstilling av parallelle mikrokanaler som et pakket mikrosjikt. En ulempe var en tilbøyelighet til å danne relativt store trykkfall ved at fluidet tvinges til å strømme gjennom det pakkede mikrosjikt.

Tonkovich/Jimenez et al., 1998, rapporterte plassering av en palladiumkatalysator på en bærer av metallisk nikkel-skum inne i et hulrom (mer enn en størrelsesorden større enn en mikrokanal) og deretter sending av effluenten til en oppstilling av mikrokanaler for varmeutveksling. Også i

dette tilfelle var en ulempe stort trykkfall gjennom metallskummet.

US 5674301 A beskriver en kjemisk reaktor og en fremgangsmåte for katalytisk kjemisk reaksjon med en gassreaktant i reaktoren. Tilsvarende beskrives i US 5811062 A.

Av annen patentlitteratur vises til JP 5155602 A, DE 19654361 A1, US 5811062 B2 og GB 2322633 A.

Følgelig er det et behov for en kjemisk reaktor for katalytisk reaksjoner med hurtig kinetikk som har et lite reaktorvolum med et lavt trykkfall.

Bakgrunnsreferanser.

A.J. Franz, D. Quiram, R. Srinivasan, I-M. Hsing, S.L. Firebaugh, K.F. Jensen, og M.A. Schmidt, 1998, "New Operating Regimes and Applications Feasible with Microreactors", Meddelelser på den andre internasjonale konferanse om mikroreaksjonsteknologi, New Orleans, LA, p 33-38.

H. Lowe, W. Ehrfeld, K. Gebauer, K. Golbig, O. Hausner, V. Haverkamp, V. Hessel og Th. Richter, 1998, "Microreactor Concepts for Heterogeneous Gas Phase Reactions", Meddelelser på den andre internasjonale konferanse om mikroreaksjonsteknologi, mars 1998, New Orleans, Louisiana, p 63-74.

A.Y. Tonkovich, J.L. Zilka, M.R. Powell, og C.J. Call, 1998, "The Catalytic Partial Oxidation of Methane in a Mikrochannel Chemical Reactor", Meddelelser på den andre internasjonale konferanse om mikroreaksjonsteknologi, mars 1998, New Orleans, LA, p 45-53.

A.Y. Tonkovich, D.M. Jimenez, J.L. Zilka, M. LaMont, Y. Wang og R.S. Wegeng, 1998, "Microchannel Chemical Reactors for Fuel Processing, Meddelelser på den andre internasjonale konferanse om mikroreaksjonsteknologi, mars 1998, New Orleans, LA, p 186-195.

G. Weissmeier og D. Honicke, 1998a, "Strategy for the Development of Micro Channel Reactors for Heterogeneously

Catalyzed Reactions, Meddelelser på den andre internasjonale konferanse om mikroreaksjonsteknologi, New Orleans, LA, p 24-32.

G. Weissmeier og D. Honicke, 1998b, "Microreaction Technology: Development of a microchannel reactor and its application in heteregeneously catalyzed hydrogenation, Meddelelser på den andre internasjonale konferanse om mikroreaksjonsteknologi, New Orleans, LA, p 152-153.

Oppsummering av oppfinnelsen.

Ifølge et aspekt vedrører den foreliggende oppfinnelse et katalysatormateriale i en porøs struktur som har en porøsitet som muliggjør molekylær diffusjon inne i seg. Den porøse struktur har i en utførelsesform en lengde, en bredde og en tykkelse og avgrenser i det minste ett parti av mist én vegg i mikrokanalen(e).

Ifølge oppfinnelsen er det som angitt i det selvstendige krav 1 frembrakt en fremgangsmåte til hydrokarbondampreformering, omfattende:

- at en metallvegg skiller reaksjonskammeret og det eksoterme reaksjonskammeret, og at reaksjonskammeret omfatter en katalysator tilstøtende metallveggen,
- hvori reaksjonskammeret har et innløp og et utløp med en sammenhengende massestrømningsbane fra innløpet til utløpet,
- idet varme fra det eksoterme reaksjonskammeret overføres til reaksjonskammeret via reaksjonskammerveggen ved en rate slik at varmefluks mellom reaksjonskammer og det eksotermiske reaksjonskammer er minst 0,6 W/cm^3 til reaksjonskammerveggen,
- hvori fremgangsmåten kontrolleres under forhold slik at nevnte hydrokarbon har en kontakttid av mindre enn 300ms,
- slik at reaktantstrømmen omformes til en produksjonsstrøm, og
- å omdanne minst 70% av likevektsomformingen av hydrokarbonet som strømmer inn i begynnelsen av reaksjons-

kammeret til hydrogen, karbonmonoksid og/eller karbondioksid.

Alternative utførelser er angitt i de uselvstendige kravene 2-16.

Gassromhastighet pr. time kan være over 10.000. Videre kan gassromhastighet pr. time være over 50.000.

Kammerhøyden eller kammerbredden kan være 1mm eller mindre.

Trykkfallet fra innløpet til utløpet kan være mindre enn 20%, eller trykkfallet fra innløpet til utløpet kan være mindre enn 10%. Videre kan trykkfallet fra innløpet til utløpet være mindre enn 70 kPa.

Reaksjonskammeret kan inneholde et porøst katalysatormateriale og en massestrømningskanal.

Hvor hydrokarbonet utgjøres av metan, kan 90% av likevektsomformingen av metanet som kommer inn i begynnelsen av reaksjonskammeret omdannes til hydrogen, karbonmonoksid og/eller karbondioksid, og metanet kan ha en kontakttid på mindre enn 30 millisekunder.

Hvor reaksjonskammeret omfatter sider, kan minst to sider i reaksjonskammeret har et porøst katalysator-materiale.

Det porøse katalysatormateriale kan ha et porevolum på fra 5 til 95%, og mer enn 20% av porevolumet kan omfatte porer som har størrelser på fra 0,3 til 200 µm.

Fremgangsmåten kan videre omfatte at en gassformig reaktant ledes inn i et første og/ eller andre rom, at en skillevegg anordnes mellom det første rom og det andre rom, at skilleveggen omfatter et fluidfordelingslag eller et skillemiddel, at det første rom har et innvendig volum som har dimensjoner romhøyde, rombredde og romlengde, at det første rom har en romhøyde eller rombredde som er ca. 2 mm eller mindre, at det første rom inneholder et porøst katalysatormateriale, at gassen beveger som gjennom skilleveggen, og at det første rom omfatter minst ett åpent område som muliggjør massestrømning av en gass.

Videre kan det andre rom omfatte minst ett åpent område som muliggjør massestrømning av en gass og skilleveggen kan omfatte et strømningsfordelingslag, idet den gassformige reaktant beveger seg konvektivt gjennom strømningsfordelingslaget fra det første rom til det andre rom, og den gassformige reaktant kan etter å ha beveget seg gjennom strømningsfordelingsplaten reagerer i et porøst katalysatormateriale som befinner seg inne i det andre rom.

Det andre rom kan omfatte minst ett åpent område som muliggjør massestrømning av en gass, og skilleveggen kan omfatte skillemiddel i form av en membran eller en sorbent.

Den kjemiske reaktor kan omfatte flere reaksjonskamre anordnet i parallell eller i serie, og en gassformig reaktant kan ledes inn i det første kammer av de flere reaksjonskamre.

Videre kan skillemidlet omfatte en palladium-membran, og fremgangsmåten kan omfatte kontinuerlig fjerning av hydrogen gjennom palladium- membranen.

Selv om forskjellige aspekter ved oppfinnelsen er beskrevet og angitt i krav vedrørende ett eller to reaksjonskamre skal det forstås at oppfinnelsen ansees for å funksjonere mest effektivt når reaktorer omfatter flere reaksjonskamre, og oppfinnelsen er derfor ikke begrenset til reaktorer og fremgangsmåter som bare har reaksjons-kammer. I mange utførelsesformer er en karakteristisk dimensjon på 2 mm eller mindre valgt på grunn av at masse-transport og varmetransport i denne skala kan være meget effektiv.

Det skal forstås at mange av utførelsesformene og reaksjonskammerutformingene som beskrives her er velegnet for kombinasjoner blant de forskjellige utforminger. F.eks. vil reaksjonskamrene som er vist i fig. 10d og 10e kun integreres med en ledning for føring av fluider fra et lag til et annet (så som en ledning fra et andre katalysatorlag tilbake til det første katalysatorlag). Derfor skal opp-finnelsen forstås slik at den omfatter kombinasjoner av de

forskjellige utforminger og utførelsesformer som er beskrevet her.

Oppfinnelsesgjenstandene for oppfinnelsen er særlig påpekt og klart uttrykt i den konkluderende del av fremstillingen. Men både organiseringen og fremgangsmåten til utførelse, sammen med ytterligere fordeler og formål med den kan best forstås under henvisning til den etterfølgende beskrivelse under henvisning til de medfølgende tegninger, hvor like henvisningsbetegnelser angir like elementer.

Kort beskrivelse av tegningene.

Fig. 1 viser et tverrsnitt av en mikrokanal med et porøst materiale inne i den.

Fig. 2 viser et tverrsnitt av det porøse materiale med katalysatormaterialet på det.

Fig. 3 viser et tverrsnitt av mikrokanaler avgrenset av porøst materiale.

Fig. 4a viser et tverrsnitt av en mikrokanal med porøst materiale omgitt av varmetransportmikrokanaler.

Fig. 4b viser at tverrsnitt av mikrokanaler med porøst materiale med en varmetransportmikrokanal derimellom.

Fig. 5 viser et isometrisk riss av et sylindrisk porøst materiale.

Fig. 6 viser et tverrsnitt av det porøse materiale med et andre porøst materiale på porøst overflateareal.

Fig. 7a viser et blokkdiagram av et mikrokanal-dampreformeringssystem.

Fig. 7b viser et endeoppriss av en mikrokanalreaktor.

Fig. 8 viser skjematisk i tverrsnitt av reaksjonskammerutforminger som omfatter (a) kamre med et mellomliggende, porøst katalysatormateriale, (b) en massestrømkanal anordnet mellom porøse katalysatorlag, (c) dobbel, korrugert katalysator, (d) korrugert katalysator med gasstrøm over katalysatoroverflaten, (e) korrugert katalysator med gasstrøm gjennom katalysatoren, (f) tråder av katalysatormaterialet, (g) fibre, (h) ledeplater med belegg av porøst katalysatormateriale, (i) ledeplater av porøst katalysatormateriale, (j) en porøs matriks med

massestrømningskanaler, og (k) en strømningsfordelingsplate som fordeler strømning inn i et katalysatorinneholdende kammer.

Fig. 9 viser skjematiske riss av reaksjonskammerutforminger og omfatter (a) et perspektivriss av katalysatorkanaler med tverstrømning av et varmevekslingsfluid, (b) et tverrsnitt av et porøst katalysatormateriale som ikke er i direkte kontakt med veggene i reaksjonskammeret, (c) oventil et reaksjonskammer med en porøs plugg og nedentil flerstrømskanaler med et blandekammer, (d) formet, porøst katalysatormateriale, (e) en u-formet kanal fylt med porøst katalysatormateriale, (f) porøse fordelere, og (g) blanding av reaktantstrømmer som ledes til å strømme mellom lag av porøst katalysatormateriale.

Fig. 10a viser lag av en kjemisk reaktor som omfatter flere plater av porøst katalysatormateriale.

Fig. 10b viser et riss av et lag av porøst katalysatormateriale.

Fig. 10c viser et skjematisk riss som viser resirkulert strømning i en reaktor.

Fig. 10d viser et tverrsnitt av en reaksjonskammerutforming hvorfra produkter kan fjernes gjennom et selektivt permeabelt lag.

Fig. 10e viser et skjematisk tverrsnitt av en reaksjonskammerutforming hvorfra produkter kan fjernes gjennom et selektivt permeabelt lag.

Fig. 11 viser resultater av testing av metandampreformering med forskjellige reaksjonskammerutforminger.

Fig. 12 viser resultater av testing av metandampreformering med forskjellige reaksjonskammerutforminger.

Beskrivelse av foretrukne utførelsesformer.

I et aspekt vedrører den foreliggende oppfinnelse en kjemisk reaktor for en katalytisk kjemisk reaksjon med minst én reaktant i gassfase. Reaktoren (Fig. 1) har minst én reaktormikrokanal 100 for strømning av minst én reaktant

102 og minst ett 104. En forbedring med oppfinnelsen er at reaktoren dessuten har en porøs struktur 106 hvori minst én reaktant 102 reagerer under dannelse av minst ett produkt 104. Den porøse struktur 106 har porer 200 eller porøsitet som motstår gjennomstrømning av masse (reaktant 102, produkt 104) og muliggjør molekylær diffusjon (reaktant-andel 102a, produktandel 104a). Porene 200 er avgrenset av et porøst overflateareal 202 hvorpå katalysatormaterialet 108 kan være anbrakt. Det porøse materiale 106 har en lengde L, en bredde (ikke vist) og en tykkelse T, og danner i noen utførelsesformer i det minste et parti av minst én vegg i en massestrømningsbane hvorigjennom reaktanten(e) 102 passerer.

En mikrokanal kan ha et vilkårlig tverrsnitt som definerer massestrømningsbanen og er kjennetegnet ved en karakteristisk dimensjon som er mindre enn 1 mm.

I bruk kommer reaktanten(e) 102 inn i reaktormikro-kanalen(e) 100 i massestrømningsbanen og strømmer forbi og i kontakt med det porøse materiale 106. En del av reaktanten(e) 102a diffunderer på tvers inn i den porøse katalysator 106 og reagerer, hvorfra produktet/produktene 104a diffunderer molekylært på tvers inn i massestrøm-ningsbanen og transporterer derved produktet/produktene 104 fra reaktoren.

Katalytiske reaksjoner med reaktanten(e) i gassfase omfatter, men er ikke begrenset til, dampreformering, CO_2-reformering, partiell oksidasjon, klorering, fluorering, hydrogenering, dehydrogenering, nitrering, vann-gasskifte, omvendt vann-gasskifte, autotermisk reformering, for-brenning, hydrokrakking og hydrodesulferisering. Ved damp-reformering er gassromhastighet pr. time fortrinnsvis over 10.000, mer foretrukket mer enn 50.000 og kan være ca. 100.000 h^{-1}, noe som tilsvarer en oppholdstid på mindre enn 10 millisekunder.

I en foretrukket utførelsesform er bredden på masse-strømningsbanen mindre enn eller lik ca. 1 mm. Den porøse strukturs 106 tykkelses T er mindre enn eller lik ca. 1 mm, og lengden L tilsvarer fortrinnsvis en lengde på mikro-

kanalen på mindre enn eller lik ca. 10 cm. Den porøse strukturs 106 bredde kan variere, men er minst ca. 20% og fortrinnsvis minst 50% av omkretsen av massestrømningsbanen.

Det porøse materiale 106 kan være et katalytisk materiale, f.eks. et katalytisk metall eller keramisk stoff i form av et skum eller en filt. Alternativt kan det porøse materiale 106 være en porøs bærer av et ikke-katalytisk materiale med katalytisk materiale 108 anbrakt på det. Porøsitet kan være geometrisk regulær som i en bikake eller en parallell porestruktur, eller porøsitet kan være geometrisk buktet eller tilfeldig. Porøsitet kan ligge på fra ca. 30% til ca. 98% med gjennomsnittlig porestørrelse som er mindre enn den minste mikrokanaldimensjon. Fortrinnsvis er porestørrelsen på fra ca. 0,1 µm til ca. 200 µm, noe som muliggjør molekylær diffusjon.

Det porøse materiale 106 kan alene avgrense mikrokanalene, slik som i fig. 3. I denne utførelsesform er det mulig å anvende et varmetransportfluid under forutsetning av at det porøse materiales 106 tykkelse T er tilstrekkelig til å hindre blanding av reaktanten(e) 102 eller produktet/produktene 104 med varmetransportfluidet. Alternativt kan produkter diffundere gjennom det porøse materiale 106 inn i et andre fluid (ikke vist) for å bli oppsamlet.

Det porøse materiale 106 kan anbringes opptil en vegg 400 av et uporøst materiale, f.eks. metall, som i fig. 4a, 4b som en innsats som kan fjernes. Anvendelsen av uporøse vegger 400 muliggjør anvendelse av et varmetransportfluid 402 som er forskjellig fra reaktanten(e) 102 og /eller produktet/produktene 104. Varmetransportfluidet 402 kan strømme i motstrøm, medstrøm, tverrstrøm eller kombinasjoner av disse i forhold til reaktanten(e) og/eller produktet/produktene 104.

Oppfinnelsen kan omfatte en sylindrisk geometri som vist i fig. 5. Den innvendige diameter representerer mikrokanalen og har en diameter på mindre enn eller lik ca. 1 mm. Sylinderen kan ha vilkårlig lukket tverrsnittsform. Flere sylindrer kan anvendes. Sylindre kan utformes som

huller gjennom en monolittblokk av porøst materiale 106. Forskjellige huller kan anvendes for reaktant/produkt og varmetransportfluid.

Oppholdstiden til reaktanten(e) i reaktoren er fortrinnsvis lenger enn diffusjonstiden for reaktanten(e) for å komme i kontakt med katalysatormaterialet. I noen foretrukne utførelsesformer er trykkfall gjennom reaktoren fortrinnsvis på fra ca. 0,07 kg/cm^2 til ca. 0,35 kg/cm^2.

I en annen utførelsesform er vist i fig. 6 hvor det porøse materiale 106 er et første porøst materiale som har et andre porøst materiale 600 på det porøse overflateareal 202. Katalysatormaterialet 108 befinner seg i de andre porer 602. De andre porer 602 er mindre enn porene 200. Inne i de andre porer 602 opptrer hovedsakelig Knudsen-diffusjon.

Forskjellige utførelsesformer av oppfinnelsen og måter til å gestalte en katalysator i et reaksjonskammer på er vist i fig. 8 og 9. Figurene viser ett-reaksjonskammeret, men i foretrukne utførelsesformer anvendes det flere reaksjonskamre i et integrert apparat når økt kapasitet søkes, fortrinnsvis minst 5 reaksjonskamre, mer foretrukket minst 100 reaksjonskamre integrert i en kjemisk reaktor. I noen lavkapasitetsanvendelser kan det være behov for fra 1 til 5 kanaler. Fortrinnsvis omfatter en integrert kjemisk reaktor flere reaksjonskamre som er forbundet i parallell, i serie eller begge. Reaksjonskamrene er fortrinnsvis integrert med andre komponenter, så som mikrokanalvarmevekslere eller -apparater, slik som vist i fig. 7a og 7b. Anvendelsen av reaksjonskamrene ifølge oppfinnelsen i integrerte apparater muliggjør høyere produktivitetshastigheter i mindre volumer enn det som vil kunne oppnås i konvensjonelle apparater.

Betegnelsen "massestrømningsområde" henviser til åpne arealer inne i reaksjonskammeret. Et sammenhengende massestrømningsområde muliggjør hurtig gasstrøm gjennom reaksjonskammeret uten store trykkfall. I foretrukne utførelsesformer er der laminær strømning i massestrømningsområdet. Massestrømningsområder i hvert reaksjons-

kammer har fortrinnsvis et tverrsnittsareal på fra 5 x 10^{-8} til 1 x 10^{-2} m^2, mer foretrukket fra 5 x 10^{-7} til 1 x 10^{-4} m^2. Massestrømningsområdene utgjør fortrinnsvis minst 5%, mer foretrukket 30-80% av enten 1) reaksjonskammerets innvendige volum eller 2) reaksjonskammerets tverrsnitt.

Reaksjonskammeret har dimensjonene høyde, bredde og lengde. Høyden og/eller bredden er fortrinnsvis ca. 2 mm eller mindre, mer foretrukket 1 mm eller mindre (hvorved reaksjonskammeret faller innenfor den klassiske definisjon av en mikrokanal). Reaksjonskammerets lengde er typisk lenger. Fortrinnsvis er reaksjonskammerets lengde over 1 cm, mer foretrukket i området fra 1 til 20 cm. Typisk er reaksjonskammerets sider avgrenset av reaksjonskammervegger. Disse vegger er fortrinnsvis fremstilt av et hardt materiale, så som et keramisk stoff, en jernbasert legering, så som stål, eller monell. Mer foretrukket består reaksjonskammerveggene av rustfritt stål eller inconel, som er holdbart og har god varmeledningsevne.

I foretrukne utførelsesformer er reaksjonskammeret/kamrene i termisk kontakt med en mikrokanalvarmeveksler. Denne kombinasjon av reaksjonskammer/kamre og varmeveksler(e) kan resultere i høye hastigheter av varmetransport. Eksempler og mer detaljert beskrivelse av anvendelsen av mikrokanalvarmevekslere er gitt i US-patentsøknad 09/492.246 av 27. januar 2000. I foretrukne utførelsesformer har apparatet og fremgangsmåtene en varmefluks på mint 0,6 W pr. cm^3.

I stedet for eller i tillegg til en mikrokanalvarmeveksler kan varmetransport foregå mellom tilgrensende (eller i termisk kontakt) reaksjonskamre, fortrinnsvis vil reaksjonskamre kunne være koblet slik at varme fra en eksoterm reaksjon i et reaksjonskammer overføres til en endoterm reaksjon i et tilgrensende reaksjonskammer.

I foretrukne utførelsesformer har reaksjonskammeret et innløp og et utløp med en sammenhengende massestrømningsbane fra innløpet til utløpet. I disse foretrukne utførelsesformer er trykkfallet fra innløpet til utløpet for-

trinnsvis mindre enn 20%, mer foretrukket mindre enn 10%, av systemets inngangstrykk. Trykkfallet er fortrinnsvis mindre enn 350 kPa, og mer foretrukket er trykkfallet mindre enn 70 kPa. Et lavt trykkfall er ønskelig for å minske størrelsen og kostnaden av annet systemutstyr, så som pumper og kompressorer. I andre utførelsesformer kan reaksjonskammeret omfatte en seksjon, så som en porøs plugg, som innvirker på massestrømning.

Likevektsomforming defineres på den klassiske måte, hvor den høyeste oppnåelige omforming er funksjon av reaktortemperatur, -tykk og matingens sammensetning. For hydrokarbon-dampreformeringsreaksjoner økes likevekts-omformingen med økende temperatur og avtar med økende trykk.

"Porøst katalysatormateriale" som beskrives her henviser til et porøst materiale som har et porevolum på fra 5 til 98%, mer foretrukket fra 30 til 95%, av det porøse materiales totale volum. Minst 20%, (mer foretrukket minst 50%) av materialets porevolum består av porer med størrelse (diameter) i området fra 0,1 til 300 µm, mer foretrukket fra 0,3 til 200 µm og enda mer foretrukket fra 1 til 100 µm. Porevolum og porestørrelsesfordeling måles ved kvikksølvporøsimetri (under antakelse av sylindrisk geometri av porene) og nitrogenadsorpsjon. Som kjent er kvikksølvporøsimetri og nitrogenadsorpsjon komplementære teknikker hvor kvikksølvporøsimetri er mer nøyaktig ved måling av store porestørrelser (over 30 nm) og nitrogen-adsorpsjon nøyaktigere ved små porer (mindre enn 50 nm). Porestørrelser i området fra ca. 0,1 til 300 µm gjør det mulig for molekyler å diffundere molekylært gjennom materialene under de fleste gassfase-katalysebetingelser. Det porøse materiale kan selv være en katalysator, men fortrinnsvis omfatter det porøse materiale en metall-, keramikk- eller kompositтbærer som har ett eller flere lag av katalysatormateriale avsatt på seg. Fortrinnsvis er bæreren et metallskum eller et keramikkskum.

Foretrukne, viktige aktive bestanddeler i katalysator-ene omfatter: elementer i IUPAC-gruppe IIA, IVA, VA, VIA,

VIIA, VIIIA, IB, IIB, IVB, lanthanid-serien og aktinid-serien. Katalysatorlagene, dersom de foreligger, er fortrinnsvis også porøse. Den gjennomsnittlige porestørrelse (volumgjennomsnitt) i katalysatorlaget/lagene er fortrinnsvis mindre enn porestørrelsen i bæreren. De gjennomsnittlige porestørrelser i katalysatorlaget/lagene anbrakt på bæreren er fortrinnsvis fra 10^{-9} m til 10^{-7} m, målt ved N_2-adsorpsjon ifølge BET-metoden. Mer foretrukket utgjøres minst 50 volum% av det totale porevolum av porer i størrelsesområdet fra 10^{-9} m til 10^{-7} m i diameter. Diffusjonen inne i disse små porer i katalysatorlaget/lagene er typisk Knudsen av natur, hvorved molekylene kolliderer med veggene i porene oftere enn med andre gassfasemolekyler.

I foretrukne utførelsesformer er katalysatorene i form av innsatser som bekvemt kan innsettes i og fjernes fra et reaksjonskammer. Reaksjonskamre (enten av samme type eller av forskjellige typer) kan kombineres i serie med flere typer katalysatorer. F.eks. kan reaktanter ledes gjennom et første reaksjonskammer som inneholder en første type katalysatorer og produktene fra dette kammer ledes inn i et etterfølgende reaksjonskammer (eller et etterfølgende trinn i det samme reaksjonskammer) som inneholder en andre type katalysator hvor produktet (eller oftere benevnt mellomproduktet) omdannes til et mer ønsket produkt. Dersom det er ønskelig kan ytterligere reaktanten(e) tilsettes til det etterfølgende reaksjonskammer.

Katalytiske prosesser ifølge oppfinnelsen omfatter: acetylering, addisjonsreaksjoner, alkylering, dialkylering, hydrodealkylering, reduktiv alkylering, aminering, aromatisering, arylering, autotermisk reformering, karbonylering, dekarbonylering, reduktiv karbonylering, karboksylering, reduktiv karboksylering, reduktiv kopling, kondensasjon, krakking, hydrokrakking, cyklisering, cyklooligomerisering, dehalogenering, dimerisering, epoksidering, forestring, utskifting, Fischer-Tropsch, halogenering, hydrohalogenering, homologering, hydratisering, dehydratisering, hydrogenering, dehydrogenering, hydrokarboksylering, hydroformulering, hydrogenolyse, hydrometallering, hydrosiler-

ing, hydrolyse, hydrobehandling (HDS/HDN), isomerisering, metylering, demetylering, metatese, nitrering, oksidasjon, partiell oksidasjon, polymerisasjon, reduksjon, reformasjon, omvendt vann-gasskifte, sulfonering, telomerisering, omforestring, trimerisering samt vann-gasskifte.

En annen fordel med oppfinnelsen er at gode utbytter kan oppnås med korte kontakttider. I foretrukne utførelsesformer av fremgangsmåtene er kontakttiden mindre enn 100 millisekunder (ms), mer foretrukket mindre enn 50 ms og enda mer foretrukket mellom 1 og 25 ms. Kontakttid kan minskes ved å minske diffusjonsavstanden mellom massestrømmen og den porøse katalysator, mens kanallengden samtidig minskes. Ved disse kontakttider omdannes i en foretrukket utførelsesform av hydrokarbon-dampreformering minst 70%, mer foretrukket minst 90%, av likevektsomformingen av hydrokarbonet som kommer inn i begynnelsen av reaksjonskammeret/kamrene til hydrogen, karbonmonoksid og/eller karbondioksid. Lignende forbedringer kan oppnås i andre prosesser.

Fig. 8a viser et reaksjonskammer 802 som har et første rom 804 som har minst én dimensjon på ca. 2 mm eller mindre, et porøst katalysatormateriale 806 og et andre rom 808. Dette reaksjonskammer kan anvendes på mange måter. F.eks. kan en katalysert reaksjon styres nøye ved å lede en reaktant (f.eks. metan) 810 inn i det første rom, lede en andre reaktant (f.eks. vann) 812 inn i det andre rom og på denne måte utføre en kontrollert reaksjon med det porøse katalysatormateriale 806. Strømning kan reguleres ved trykkforskjeller eller ved plugging av et kammer (f.eks. en plugg 814), og produktet/produktene som dannes i det porøse materiale kan ledes gjennom et utløp 816.

Fig. 8k viser et apparat 860 hvor et strømningsfordelingslag 862 (typisk en plate som har tilfeldige, regulære eller atskilte porer, spalter, huller eller lignende) kan fordele en mating 864 gjennom en lengde av et reaksjonskammer 866. Reaksjonskammeret 866 inneholder fortrinnsvis et porøst katalysatormateriale 868 (som selv om det er vist som et eneste lag i reaksjonskammerets lengde og derved

muliggjør lavt trykkfall skal forstås at et porøst katalysatormateriale vil kunne ha en vilkårlig av de utforminger som er beskrevet her). Produkt 870 strømmer ut av reaksjonskammeret. Fordeling av matingen tjener til å minske det lokale partielle trykk til en av reaktantene. Dette har fordeler for reaksjoner som er parallelle eller serie-parallelle av natur hvor den lokale konsentrasjon er tilbøyelig til å favorisere en reaksjonsvei i forhold til en annen. F.eks. kan partielle oksidasjonsreaksjoner bedres ved hjelp av denne løsning med fordelt mating, noe som øker selektiviteten av det ønskede produkt i forhold til de uønskede, dype oksidasjonsprodukter.

Fig. 8b viser en utførelsesform av reaksjonskammeret ifølge oppfinnelsen, hvor en massestrømningsbane 820 er anordnet mellom porøst katalysatormateriale 822, selv om noe strømning hensiktsmessig kan bevege seg gjennom de store porer i det porøse katalysatormateriale. Strømning igjennom de store porer øker når porediameteren i den porøse innsats øker og nærmer seg en størrelsesorden under det åpne arealets hydrauliske diameter. Reaksjonskammeret vil kunne utformes som et rør med en ring eller en delvis ring av katalysator, men er mer foretrukket et plant arrangement. Det plane arrangement muliggjør økonomisk stabling av reaksjonskamre sammen med andre komponenter, så som ytterligere reaksjonskamre, varmevekslere etc. Den sammenhengende, rettlinjede utforming av massestrømnings-kanalen danner mulighet til å utføre gassfasekatalyse med lave trykkfall.

Fig. 8c og 8d viser reaksjonskammerutforminger hvor korrugerte katalysatorinnsatser 826 frembringer stort overflateareal for gassfasekatalyse med sammenhengende strømningsbaner 828, 832 som gjør det mulig å utføre katalyse med lave trykkfall. Innsatsene 826 har enten et overflatebelegg av et porøst katalysatormateriale eller består fortrinnsvis av et porøst katalysatormateriale. En lignende utforming er vist i fig. 9d.

Fig. 8e viser en utførelsesform hvor et korrugert, porøst katalysatormateriale 826 er anbrakt i reaksjons-

kammeret slik at gasstrømmen er delvis gjennom, og rundt katalysatoren. Utformingen sikrer kontakt med den porøse katalysator, men denne utforming har ulempen med vesentlig høyere trykkfall, men fordelen med mer intim kontakt mellom reaktantene og den aktive katalysatoroverflate.

I fig. 8f og 8g anvendes katalysatorfibrer 836, 838. Disse fibrer kan f.eks. være porøse keramikk-, metall- eller kompositttfibrer. De parallelle fibrer 836 foretrekkes på grunn av at de forårsaker et lavere trykkfall. Fibrene 838 danner buktet strømning gjennom reaksjonskammeret. I begge tilfeller foretrekkes katalysatorfibrer i forhold til pulver på grunn av at de forårsaker lavere trykkfall, kan ha bedre varmeledningsevne og kan gi en mer jevn og kontrollert overflate for katalyse. Katalysatorveggene 840, 842 kan være keramikk (for høytemperaturdrift), metall (for god varmeledningsevne), kompositter eller porøs katalysator (for ytterligere reaktivitet og/eller tilsetning eller fjerning av gassbestanddeler).

Fig. 8h og 8i viser reaksjonskamre med ledeplater 846, 848. Ledeplatene 846 utgjøres av plater eller stenger som består av et porøst katalysatormateriale eller som er belagt med et porøst katalysatormateriale. Ledeplatene 846 utgjøres av plater eller stenger som består av et porøst katalysatormateriale. Strømning kan enten være parallell 849 eller ikke-parallell 847, eller forskjellige reaktanter kan strømme i forskjellige retninger (f.eks. orthogonale reaktantstrømmer). I hvert tilfelle er der en sammenhengende massestrømning gjennom kammeret. Disse ledeplater kan frembringe turbulens og øke kontakt mellom gassformige reaktanter og en katalysator. Ledeplatene som fortrinnsvis omfatter et varmeledende metall gir god varmetransport til (eller fra) reaktorveggene. Reaksjonskammerveggene 854 kan være av de samme materialer som er beskrevet ovenfor for veggene 842.

Fig. 8j viser et porøst katalysatormatriksmateriale 850 som der er sammenhengende massestrømningskanaler 852 inne i. Matriksen 850 kan være reaksjonskammerveggene, eller hele gjenstanden 855 kan være en innsats som passer i

en åpning. Fortrinnsvis inneholder matriksmaterialet fra 1 til 10.000, mer foretrukket fra 5 til 1.000, massestrømningskanaler 852. I en foretrukket utførelsesform er massestrømningskanalene 852 stort sett rettlinjede. I en annen utførelsesform er disse kanaler buktede. I enda en annen utførelsesform er kanalene 852 fylt med et katalysatormateriale, og massestrømning av reaktanter og produkter er primært gjennom matriksen.

Fig. 9a viser en reaktor 902 med reaksjonsrør/kamre 904, som hvert kan inneholde et porøst katalysatormateriale (ikke vist) i en vilkårlig av de konfigurasjoner som er beskrevet her. På utsiden av disse rør er der et massestrømningsvolum 906. I en foretrukket utførelsesform strømmer et varmevekslingsfluid gjennom massestrømningsvolumet. Strømmen av varmevekslingsfluid kan være en tverrstrømning, en sammenløpende strømning eller motstrømning til strømmen av gassformige reaktanter og produkter.

Fig. 9b viser en utforming hvor et porøst katalysatormateriale 908 er anbrakt inne i reaksjonskammeret uten direkte kontakt med reaksjonskammerveggene 910. I en annen utførelsesform (ikke vist) omfatter materialet 908 en kjerne av en struktur med store porer (hvori molekylær diffusjon foregår) og en struktur med små porer (hvorigjennom Knudsen-diffusjon foregår) på utsidene. Katalysatoren kan være belagt på strukturen med små porer eller på strukturen med store porer, eller på begge.

Oventil i fig. 9c vises et reaksjonskammer 911 som har en massestrømningsbane 912 og et porøst katalysatormateriale 914, 916. Det porøse katalysatormateriale 916 er i form av en plugg som tjener til å frembringe katalysatorkontakt med eventuelle gassformige reaktanter som blir værende ureagert etter å ha passert gjennom massestrømningsbanen 912. Strømningsregimet er i dette eksempel og i andre figurer typisk laminær basert på den klassiske definisjon av Reynoldstall mindre enn 2000. Selv om strømningsregimet også kan være overgangs eller turbulent i mikrokanalene er dette mindre vanlig. Ved laminær strømning vil der være reaktanter som beveger seg langs midtlinjen i

kanalen. Ikke alle molekyler har kanskje ikke mulighet til å diffundere til den porøse katalysator og reagere. For de molekyler som ikke diffunderer til veggen for å reagere kalles dette "sluring" ("slip"). Den totale omforming i reaktoren kan således være noen få prosentpoeng enn likevekt ville antyde oppnåelig. Anvendelsen av det porøse katalysatormateriale gjennom hele tverrsnittet i en del av reaktorlengden tjener til å minske sluring og muliggjøre totale omforminger med en nærmere tilnærming til likevekt.

Nedentil i fig. 9c vises en reaktor bestående av flere reaksjonskamre 922 og et blandekammer 924. I blandekammeret blandes gasser fra minst to reaksjonskamre 922. Blandekammeret medvirker til å utjevne konsentrasjon mellom flere reaksjonskamre ved å blande de muligens laminære strømlinjer og medvirker til å sikre en høyere total omforming enn dersom de to reaksjonskamre ble sammenføyet til et kammer ved å minske senterlinjesluringen av reaktanter.

Fig. 9e viser en reaktor hvor massestrømningen fra minst to reaksjonskamre 930, 932 strømmer inn i et porøst materiale 934. I en alternativ arbeidsoperasjon kommer strømning inn gjennom reaksjonskammeret 930, gjennom det porøse materiale 935 og ut gjennom reaksjonskammeret 932. Denne utførelsesform tjener også til å minske den mulige sluring av reaktanter og bringe den totale reaktoromforming nærmere til den som forutsies ved likevekt.

Fig. 9f viser et en gaffelutforming hvor en gassformig reaktant strømmer inn i et første kammer 936, som har en dimensjon på ca. 2 mm eller mindre, og beveger seg ved konveksjon forbi et porøst katalysatormateriale 938 og beveger seg deretter ved konveksjon gjennom et porøst katalysatormateriale 940. Mens den beveger seg i kammeret 936 kan matingen diffundere til den porøse katalysator og reagere. Gassen som forlater det porøse katalysatormateriale 940 strømmer inn i et andre kammer 942. Kamrene 936 og 940 kan være forskjøvet i forhold til hverandre. Ved å forskyve porøse delere dannet av porøst materiale 938 blandes gasstrømmene i tilgrensende første kamre ytterligere slik at sluring mellom reaktanter minskes.

Fig. 9 viser en strømningsform hvor matingen strømmer langs den ene side av en porøs katalysator i en første strømningsbane, utfører minst en bøy og beveger seg deretter tilbake langs den annen side av den porøse katalysator i motsatt strømningsretning under dannelse av minst én andre strømningsbane. I en alternativ utførelsesform kan en andre katalysator anvendes i den andre strømningsbane. I en annen utforming kan en vegg skille de porøse katalysatorer som anvendes i den første og den andre strømningsbane fra hverandre.

Fig. 10a-10c viser et annet aspekt ved oppfinnelsen, hvor en varmeveksler 504 er anbrakt mellom to lag av porøse katalysatorplater eller -lag 502, 506. Lagene kan være sammenføyet som plater eller som en integrert innretning. I en foretrukket utførelsesform passerer en gass som forlater den første porøse katalysatorplate 502 deretter gjennom minst én oppstilling av mikrokanaler i varmeveksleren 504 og beveger seg mot den andre porøse katalysatorplate 506. Et separat varmevekslingsfluid foretrekkes i varmeveksleren 504 for enten å fjerne varme fra en eksoterm reaksjon i kammeret 502 eller tilføre varme ved en eksoterm reaksjon i kammeret 502. Strømmen av varmevekslingsfluid kan enten være medstrøms, motstrøms eller tverrstrøms. I en alternativ utførelsesform vil varmeveksleren 504 kunne funksjonere på en styrkende varmevekslingsmåte, hvorved de kalde reaktanter vil kunne bli forvarmet i minst én første oppstilling av mikrokanaler i varmeveksleren 504, deretter mates til reaksjonskammeret 502 for å gjennomgå en eksoterm reaksjon og deretter avkjøles i minst én andre oppstilling av mikrokanaler i varmeveksleren 504, som utveksler varme med den første oppstilling av mikrokanaler i varmeveksleren 504. Produktblandingen fra det første reaksjonskammer 502, som beveger seg gjennom varmevekslerkammeret 504, kan deretter bevege seg til minst ett andre reaksjonskammer 506 for å gjennomgå en annen eller lignende reaksjon.

Denne alternerende konstruksjon kan gjentas med vilkårlig antall ønskede lag. I en foretrukket utførelsesform kan lagene som er vist i fig. 10a være laminert og vegger

anbrakt rundt laminatet under dannelse av en reaktor. Reaktoren har egnete åpninger, ventiler etc. for å regulere innføring av reaktanter, utføring produkter og strømning av varmevekslingsfluider. De porøse katalysatorlag kan være like eller forskjellige. F.eks. kan produkter fra det første katalysatorlag 502 underkastes en andre reaksjon (forskjellig fra den første reaksjon), eventuelt under anvendelse av én eller flere porøse katalysatorer (forskjellig fra katalysatoren på det første lag) i det andre katalysatorlag 506, slik at det dannes et annet produkt. De porøse katalysatorlag må være tilstrekkelig porøse til å muliggjøre strømningen av gasser gjennom lagene, og fortrinnsvis består disse lag av det porøse katalysatormateriale som er beskrevet her. Det porøse katalysatorlag 502 og fortrinnsvis andre porøse katalysatorlag (f.eks. 506) bør ha sammenhengende kanaler gjennom laget. Den minste bredde- eller høydedimensjon i disse kanaler er fra 0,1 μm til ca. 2 mm, fortrinnsvis fra 0,3 μm til 2 mm. Et porøst katalysatormateriale er anbrakt i lagene, slik at gass som beveger seg gjennom lagene kommer i kontakt med det porøse katalysatormateriale. Disse kanaler vil også kunne være et vilkårlig av reaksjonskamrene som er beskrevet her. Kanalenes lengde kan være enhver lengde som er mindre enn 2 mm.

I annet aspekt kan oppfinnelsen defineres til å omfatte en kjemisk reaktor som inneholder et porøst katalysatorlag 502 og en varmeveksler 504. Eventuelt kan fluidstrømning gjennom varmeveksleren ledes inn i et reaksjonskammer, så som et vilkårlig av de reaksjonskamre som er beskrevet her.

Varmeveksleren er fortrinnsvis en mikrokanalvarmeveksler. Som vist i fig. 10c kan laminatet være utformet slik at en del av strømningen fra ethvert lag kan resirkuleres tilbake oppstrøms slik at den igjen strømmer gjennom hele eller en del av laminatet. Resirkulering kan være ønskelig for å øke omformingen dersom dette er termodynamisk oppnåelig. Som en alternativ utforming kan produktet skilles fra de ureagerte matinger mens det

befinner seg i resirkuleringsbanen tilbake til en tidligere reaksjonsseksjon.

I fig. 10d kan et produkt skilles fra reaksjonskammeret 520 når det dannes, ved anvendelse av et aktivt skillemiddel 522, så som en membran eller en sorbent. Den kontinuerlige fjerning av produkter kan drive ellers likevektsbegrensede reaksjoner til fullføring. Produktene som diffunderer ut av den porøse katalysator 524 kan diffundere videre enn over det åpne areal 526 til det aktive skillemiddel på den motstående vegg. F.eks. kan skillemidlet 522 være en palladiummembran for den selektive fjerning av hydrogengass. I en alternativ utførelsesform som er vist i fig. 10e kan produktene diffundere gjennom den porøse katalysator til den tilgrensende vegg, som også er et aktivt skillemiddel.

Eksempel 1.

Et forsøk ble utført for å vise oppfinnelsen, hvorved det ble anvendt 1 mikrokanal for metan-dampreformering. Mikrokanalen ble anbrakt inne i en rørovn for å frembringe varmen som var nødvendig for den endoterme reaksjon. Mikrokanalen var 1,52 cm lang og 0,66 cm høy. Mikrokanalens bredde (eller åpning) var 0,0762 cm eller 762 µm. Bredden på 0,0762 cm inkluderte to porøse strukturer som dekket motstående vegger og som hver hadde en bredde på 254 µm, noe som etterlot en massestrømningsbane mellom de porøse strukturer på 254 µm. Den porøse struktur inneholdt en katalysator av 13,8%-Rh/6%-MgO/Al_2O_3 på en metallfilt av FeCrAl-legering fra Technetics, Deland, Florida. 13,8vekt%-Rh/6%-MgO/Al_2O_3 pulverisert katalysator ble fremstilt ved 1) kalsinering av gamma-aluminiumoksid med høyt overflateareal ved 500°C i 5 timer, 2) impregnering av gamma-aluminiumoksidet med MgO red metoden med begynnende fuktighet med en vandig løsning av magnesiumnitrat, hvorved det ble oppnådd en MgO-modifisert gamma-aluminiumoksid-bærer, 3) tørking av den modifiserte bærer ved 110°C i 4 timer etterfulgt av 4) en andre kalsinering ved 900°C i 2

timer, 5) impregnering av den modifisert bærer med Rh_2O_3 ved metoden med begynnende fuktighet fra en rhodiumnitrat-løsning, 6) sluttørking ved 110°C i 4 timer og 7) sluttkalsineringer ved 500°C i 3 timer for å oppnå et pulver av katalysatoren på bærer. Den pulveriserte katalysator ble oppmalt i kulemølle natten over og oppslemming-dyppebelagt på FeCrAl-filt inntil den ønskede mengde var oppnådd. Den belagte katalysator ble tørket ved 90°C natten over og kalsinert ved 350°C i 4 timer. Før evaluering av katalysatoren ble katalysatoren redusert i $10\%H_2/N_2/N_2$(100 cm^3(STP)/min) ved 110°C i 4 timer.

Metaninnstrømningshastigheten var 50,3 cm/min. under standardbetingelser, og vann (væske)strømningshastighet var 7,3 ml/h, noe som tilsvarte et forhold mellom damp og karbon på ca. 3:1. Metanet og vannet ble forvarmet til nær reaksjonstemperaturen før de ble innført i mikrokanalen. Gasstrømning i massestrømningsbanen mellom de porøse strukturer hadde et Reynoldstall på under ca. 500, og molekylær diffusjon brakte reaktanter og produkter til og fra hver poreflate som inneholdt katalysatoren.

Resultater er vist i tabell 1-1 av ytelse som en funksjon av temperatur ved meget korte oppholdstider (mindre enn 10 millisekunder).

Tabell 1-1:

Data for én mikrokanal.

Temperatur	Oppholdstid (milli-sekunder)	Metan-omforming (%)	CO-selektivitet (%)	Trykkfall, kg/cm^2
650	2,3	54,2	42,3	0,05
700	2,2	70,9	50,9	0,13
800	2,0	88,9	65,4	0,45
900	1,8	89,6	74,6	1,00

Eksempel 2.

Et forsøk ble utført ved apparatet som er vist i fig. 7a, som omfattet et brennstoff-forbrenningskammer 700, en vannfordamper 702, en reaktant-forvarmer-varmeveksler 704 og en dampreformeringsenhet 706. Dampreformeringsenheten 706 var konstruert med 12 parallelle kanaler (Fig. 7b), 1,2,3...12, hver med lengde 2,79 cm, høyde 2,54 cm og bredde 750 µm. Den porøse struktur 106 var en filt av FeCrAl-legering med en porøsitet på fra 35% til 90%, fra Technetics, Orlando, Florida, og hadde en bredde på ca. 250 µm. Stykker av metallfilt med lengde og høyde som var nesten lik kanallengden og -høyden ble belagt med katalysatoren under anvendelse av samme oppslemmings-dyppemetode og pulverformet katalysator som beskrevet i eksempel 1. Disse filter ble festet til veggene på motstående side av kanalene, hvorved det blir igjen en masse-strømningsbane på ca. 250 µm i hver kanal. Mellom reaktor-mikrokanalene ble det innsatt varmevekslerkanaler a,b,c...m, for å tilføre varme til den endoterme reaksjon. De tilgrensende (og mellomliggende, parallelle varme-vekslermikrokanaler (totalt 13) ble hermetisk forseglet i forhold til reaksjonsmikrokanalene for å hindre at reaktant skulle passere rundt katalysatormaterialet. Varmeveksler-mikrokanalene hadde nesten samme høyde og lengde som reaksjonsmikrokanalene. Hver varmevekslerkanals bredde var 508 µm. Varmevekslingsfluid 402 inne i dampreformerings-enheten var forbrenningsproduktet av hydrogen (20 SLPM-mating) og overskuddsluft (168 SLPM-mating). Forbrennings-produktet 402 ble matet i tverrstrøm i forhold til reaktantstrømmens retning.

Reaktanter var metan og vann i form av damp med strøm-ningshastigheter på henholdsvis 1 SLPM og 2,81 SLPM (eller 2,26 ml/min. væske). Gassromhastighet pr. time var ca. 100.000 h^{-1}, noe som tilsvarte en oppholdstid på 9,2 milli-sekunder. Reaktorens lufttemperatur var 736°C, hvor det ble mottatt en blanding av metan og damp. Trykkfallet gjennom mikrokanaldampreformeringsenheten var under 0,04 kg/cm^2.

Produktomforming av metan var 79%, og selektivitet for CO var 65%.

Eksempel 3.

Dampreformeringsforsøk ble utført for å evaluere effektiviteten av forskjellige katalysatorutforminger inn i et reaksjonskammer. Konstruerte katalysatorer med forskjellige strukturer ble fremstilt og aktivert ved samme prosedyrer som er beskrevet i eksempel 1. Filt- og strimmelsubstratet er porøse materiale fremstilt av FeCrAl-legeringsfibrer, og ble innkjøpt fra Technetics, Deland, Florida.

Katalysatoren ble innført i anordningen med en kanal med trang pasning. Alle katalysatorer ble evaluert i en anordning med en kanal. Anordningen med en kanal ble anbrakt i en rørovn. Reaktanter ble forvarmet i den øvre sone av ovnen og ble innført i anordningen med en kanal med nedadstrømning. Dampreformering av metan ble utført med fast kontakttid, et forhold mellom damp og karbon på 2:1 og en temperatur som ble holdt på 850°C (kammertemperatur ble kontinuerlig overvåket ved hjelp av et termoelement). Strømningshastighet for utløp ble målt med hjelp av et boblestrømningsmeter, og produkt ble analysert ved gasskromatografi. Katalysatorutformingene ble testet og strømningsretningen er vist nedentil i fig. 11. Trykk var fra 0 til ca. 25 kg/cm^2. I alle forsøk som er beskrevet i eksempel 3 var det målte trykkfall henover den konstruerte katalysator under 0,015 kg/cm^2. Kontakttid defineres som det totalt tilførte gassvolum ved standard temperatur og trykk dividert ved katalysatorkammervolumet.

Katalysator av en eneste filt på bærer (0,025 cm x 0,88 cm x 5,0 cm) ble testet i en anordning med en kanal (0,075 cm x 0,88 cm x 5,0 cm). Filten ble anbrakt i midten av anordningen for å simulere et strømningskonsept hvor katalysatoren ikke er i kontakt med kanalveggen. I dette tilfelle var katalysatorkammervolumet avgrenset som volumet til kanalen (0,075 cm x 0,88 cm x 5,0 cm).

Hver av filtkatalysatorene i dobbeltfiltutformingen hadde de samme dimensjoner som enkeltfilten (0,025 cm x 0,88 cm x 5,0 cm) og ble evaluert i en anordning med en kanal ((0,075 cm x 0,88 cm x 5,0 cm). To filter med en spalte på 0,025 cm ble anbrakt i anordningen med en kanal, slik at begge filter var i nær kontakt med veggene. Igjen defineres katalysatorvolumet som volumet til enkeltkanalen.

Filt med en tykkelse på 0,025 cm ble krympet inn i en korrugert form, og betegnes en strimmel. Rifler som ble undersøkt i dette arbeid hadde en fast bølgelengde på 0,295 cm og en fast amplitude på 0,127 cm. Strimmelens dimensjoner er 0,88 cm i bredde og 8,0 cm i lengde. Reaktantstrøm i retningen vinkelrett på bølgene. Enkeltstrimmel ble anbrakt med trang pasning i en anordning med en kanal (1,25 cm x 0,88 cm x 5,0 cm), noe som avgrenser katalysatorkammervolumet. Dobbelt strimmelutforming ble utformet ved stabling av to like strimler sammen med en tynn plate ((0,025 cm x 0,88 cm x 5,0 cm) mellom seg. Dobbelt strimmel ble evaluert i en bredere anordning med en kanal (0,28 cm x 0,88 cm x 5,0 cm), som avgrenser katalysatorkammervolumet.

Forsøksdata er vist i fig. 11-12. For disse data var ca. 5%. For sammenligningsforhold er også likevektsomforminger inkludert i disse tall under de undersøkte betingelser. I hele det undersøkte trykkområde oppviste alle fire katalysatorstrukturer nokså høye aktiviteter angitt ved høye omforminger (over 50%) ved kortet kontakttider (under 50 ms).

De beste resultater ble oppnådd ved anvendelse av dobbelt filtutforming. Med denne utforming var der ingen vesentlig forskjell mellom en kontakttid på 28 ms og 14 ms, mens en kontakttid på 7 ms viste mindre effektiv omforming. Over alt avtok aktiviteten til de fremstilte katalysatorstrukturer i følgende rekkefølge: dobbelt filter>enkel strimmel/dobbelt strimmel/enkelt filt. Det er nevneverdig at katalysatorsetetettheten pr. volum også følger den samme trend som aktiviteten. I tillegg til katalysatorsetetettheten er varmeoverføringsegenskapene ikke den samme med

forskjellige strukturer, og varmeoverføringseffektivitet anslås til å avta i samme størrelsesorden som aktiviteten.

Ved den faste temperatur, det faste trykk og den faste matingsstøkiometri kan informasjonen som inneholder metanomforminger og kontakttid benyttes for å rangere aktiviteten til forskjellige fremstilte strukturer. Generelt resulterer lengre kontakttider i høyere omforminger. I fig. 12 sammenlignes aktiviteten mellom enkelt filt og dobbelt filt. Under samme betingelser bortsett fra kontakttid er aktiviteten til enkeltfelt enda lavere enn aktiviteten til dobbelt filt, selv om kontakttiden er tre ganger lenger (45,9 ms i forhold til 13,75 ms). I fig. 11 sammenlignes aktiviteten mellom enkelt strimmel og dobbelt strimmel. Under samme betingelser (15 ms kontakttid) viser enkelt strimmel 10% høyere omforminger enn dobbelt strimler. Fig. 11 viser at ved samme kontakttid (7,5 ms) er dobbelt filt 10% bedre enn enkelt filt. På grunn av at dobbelt filter viste tre ganger høyere aktivitet enn enkelt filt viste dobbelt filt bare litt høyere 10% aktivitet over enkelt strimmel, og enkelt strimmel viste bare litt høyere enn 10% aktivitet over dobbelt strimmel, hvorav det kan konkluderes at dobbelt strimmel er mer aktiv enn enkelt filt.

P A T E N T K R A V.

1. Fremgangsmåte til hydrokarbondampreformering,

- hvor en reaktantstrøm (102) som inneholder damp og hydrokarbon ledes inn i minst ett reaksjonskammer som har et innvendig volum som har dimensjoner kammerhøyde, kammerbredde og kammerlengde,

- idet kammeret har en lengde som er større enn 1cm, og kammerhøyden eller kammerbredden er 2mm eller mindre, og

- at reaksjonskammeret er i termisk kontakt via en reaksjonskammervegg med et eksotermisk reaksjonskammer,

k a r a k t e r i s e r t v e d

- at en metallvegg skiller reaksjonskammeret og det eksoterme reaksjonskammeret (402), og at reaksjonskammeret omfatter en katalysator (106) tilstøtende metallveggen,

- hvori reaksjonskammeret har et innløp og et utløp med en sammenhengende massestrømningsbane fra innløpet til utløpet,

- idet varme fra det eksoterme reaksjonskammeret overføres til reaksjonskammeret via reaksjonskammerveggen ved en rate slik at varmefluks mellom reaksjonskammer og det eksotermiske reaksjonskammer er minst 0,6 W/cm^3 til reaksjonskammerveggen,

- hvori fremgangsmåten kontrolleres under forhold slik at nevnte hydrokarbon har en kontakttid av mindre enn 300ms,

- slik at reaktantstrømmen omformes til en produksjonsstrøm, og

- å omdanne minst 70% av likevektsomformingen av hydrokarbonet som strømmer inn i begynnelsen av reaksjonskammeret til hydrogen, karbonmonoksid og/eller karbondioksid.

2. Fremgangsmåte i samsvar med krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at gassromhastighet pr. time er over 10.000.

3. Fremgangsmåte i samsvar med krav 1-2, k a r a k - t e r i s e r t v e d at gassromhastighet pr. time er over 50.000.

4. Fremgangsmåte i samsvar med krav 1-3, k a r a k - t e r i s e r t v e d at kammerhøyden eller kammerbredden er 1mm eller mindre.

5. Fremgangsmåte i samsvar med krav 1, k a r a k - t e r i s e r t v e d at trykkfallet fra innløpet til utløpet er mindre enn 20%.

6. Fremgangsmåte i samsvar med krav 1, k a r a k - t e r i s e r t v e d at trykkfallet fra innløpet til utløpet er mindre enn 10%.

7. Fremgangsmåte i samsvar med krav 5-6, k a r a k - t e r i s e r t v e d at trykkfallet fra innløpet til utløpet er mindre enn 70 kPa.

8. Fremgangsmåte i samsvar med krav 1-7, k a r a k - t e r i s e r t v e d at reaksjonskammeret inneholder et porøst katalysatormateriale og en massestrømningskanal.

9. Fremgangsmåte i samsvar med krav 8, hvor hydrokarbonet utgjøres av metan, k a r a k t e r i s e r t v e d

- at 90% av likevektsomformingen av metanet som kommer inn i begynnelsen av reaksjonskammeret omdannes til hydrogen, karbonmonoksid og/eller karbondioksid, og
- at metanet har en kontakttid på mindre enn 30 millisekunder.

10. Fremgangsmåte i samsvar med krav 9, hvor reaksjons-kammeret omfatter sider, k a r a k t e r i s e r t v e d at minst to sider i reaksjonskammeret har et porøst katalysatormateriale.

11. Fremgangsmåte i samsvar med krav 9, k a r a k - t e r i s e r t v e d at det porøse katalysator-materiale har et porevolum på fra 5 til 95%, og at mer enn 20% av porevolumet omfatter porer som har størrelser på fra 0,3 til 200 µm.

12. Fremgangsmåte i samsvar med krav 1-8, k a r a k t e r i s e r t v e d

- at en gassformig reaktant ledes inn i et første og/ eller andre rom,
- at en skillevegg anordnes mellom det første rom (804,520) og det andre rom (808),
- at skilleveggen omfatter et fluidfordelingslag eller et skillemiddel,
- at det første rom har et innvendig volum som har dimensjoner romhøyde, rombredde og romlengde,
- at det første rom har en romhøyde eller rombredde som er ca. 2 mm eller mindre,
- at det første rom inneholder et porøst katalysator-materiale (868,524),
- at gassen beveger som gjennom skilleveggen, og
- at det første rom omfatter minst ett åpent område (526) som muliggjør massestrømning av en gass.

13. Fremgangsmåte i samsvar med krav 12, k a r a k - t e r i s e r t v e d

- at det andre rom omfatter minst ett åpent område som muliggjør massestrømning av en gass og at skilleveggen omfatter et strømningsfordelingslag,
- at den gassformige reaktant beveger seg konvektivt gjennom strømningsfordelingslaget fra det første rom til det andre rom, og
- at den gassformige reaktant etter å ha beveget seg gjennom strømningsfordelingsplaten reagerer i et porøst katalysatormateriale som befinner seg inne i det andre rom.

14. Fremgangsmåte i samsvar med krav 12, k a r a k - t e r i s e r t v e d at det andre rom omfatter minst ett åpent område som muliggjør massestrømning av en gass, og at skilleveggen omfatter skillemiddel i form av en membran eller en sorbent.

15. Fremgangsmåte i samsvar med krav 12, k a r a k - t e r i s e r t v e d

- at den kjemiske reaktor omfatter flere reaksjonskamre anordnet i parallell eller i serie, og
- at en gassformig reaktant ledes inn i det første kammer av de flere reaksjonskamre.

16. Fremgangsmåte i samsvar med krav 15, k a r a k - t e r i s e r t v e d at skillemidlet omfatter en palladium-membran, og at fremgangsmåten omfatter kontinuerlig fjerning av hydrogen gjennom palladium- membranen.

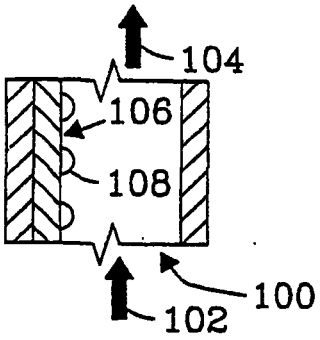


Fig. 1

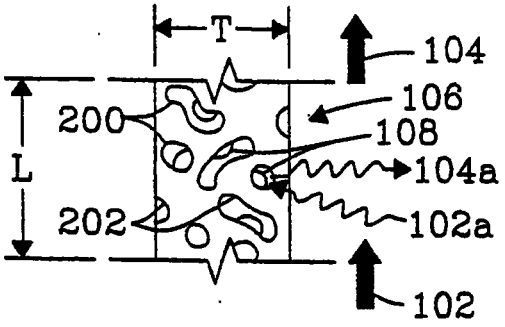


Fig. 2

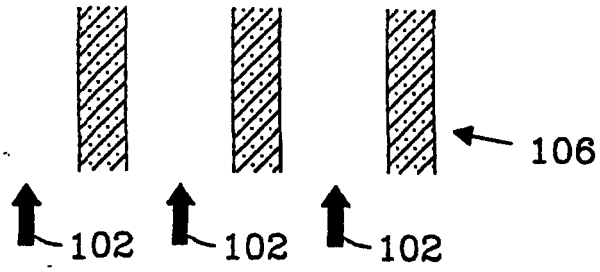


Fig. 3

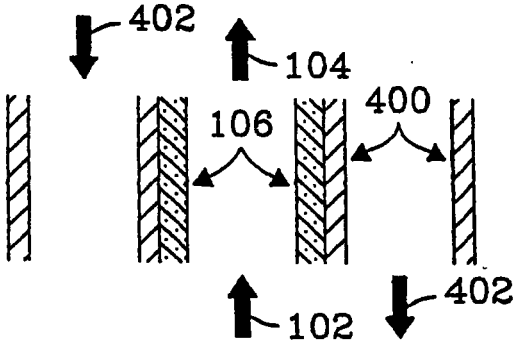


Fig. 4a

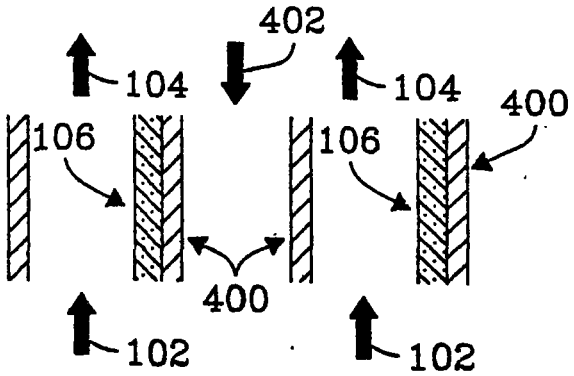


Fig. 4b

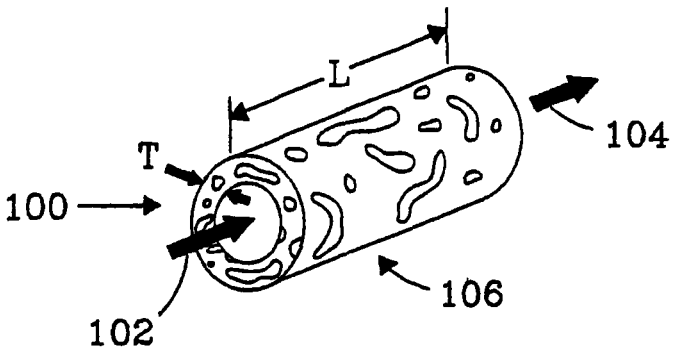


Fig. 5

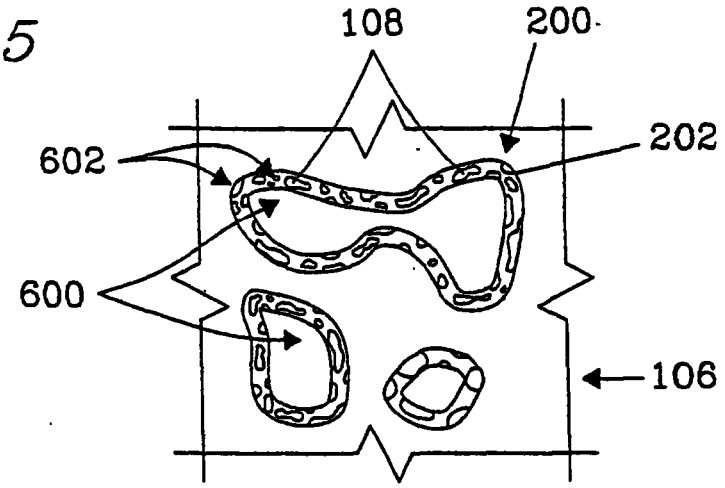


Fig. 6

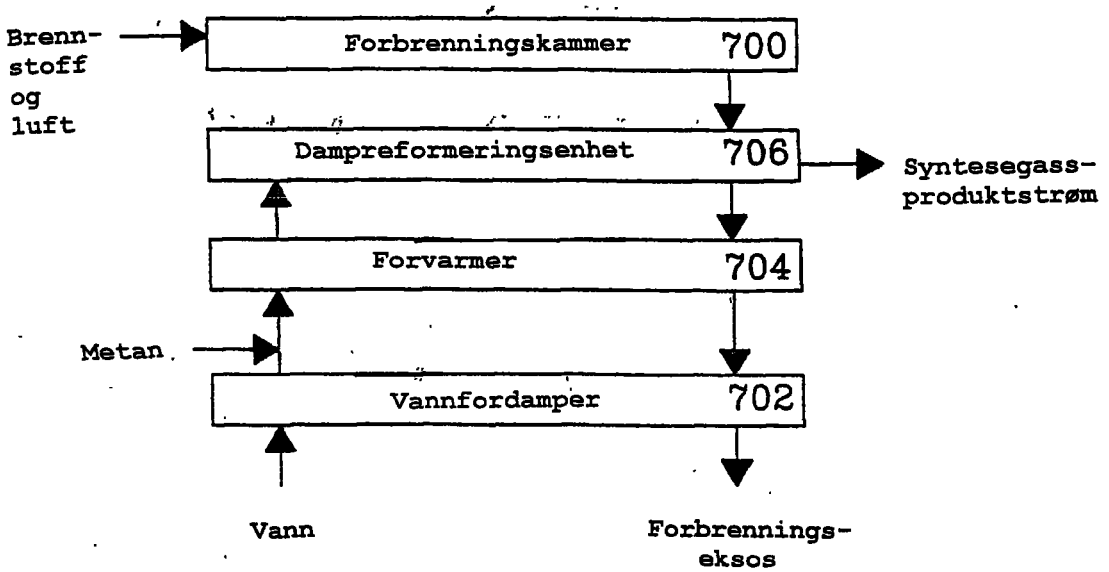


Fig. 7a

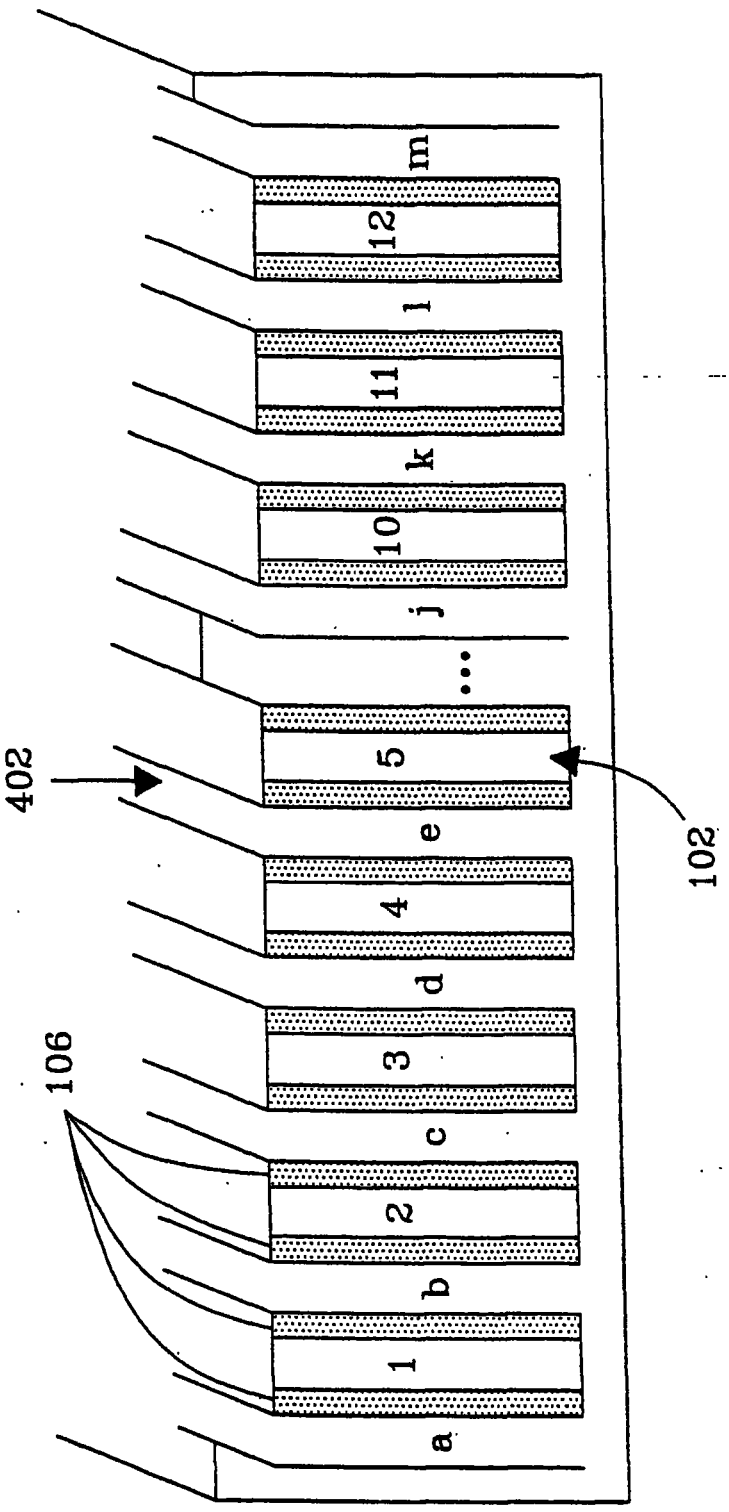


Fig. 7b

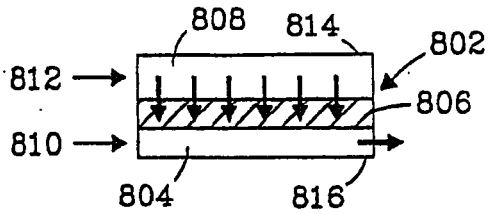


Fig. 8a

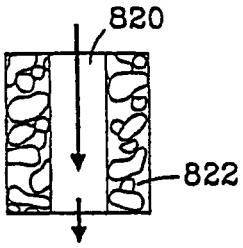


Fig. 8b

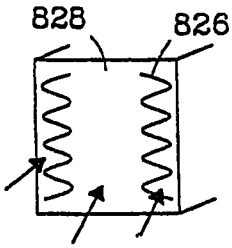


Fig. 8c

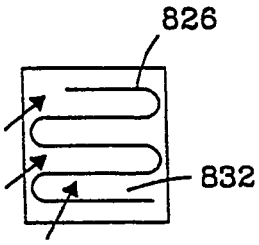


Fig. 8d

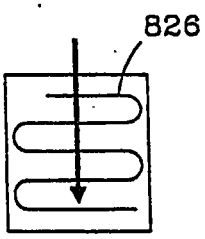


Fig. 8e

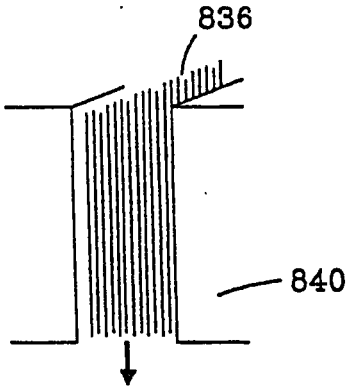


Fig. 8f

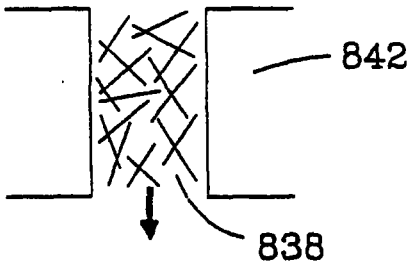


Fig. 8g

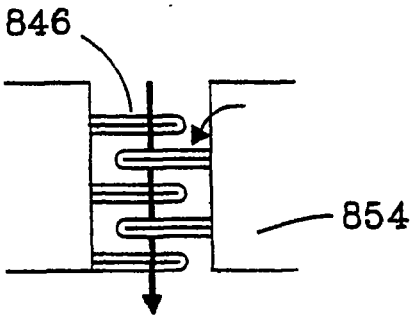


Fig. 8h

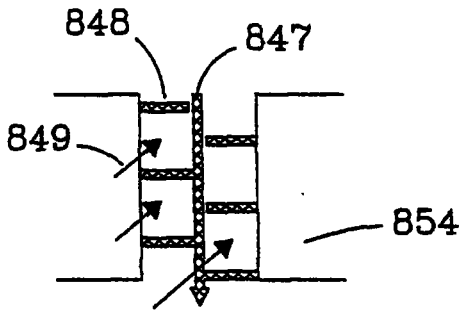


Fig. 8i

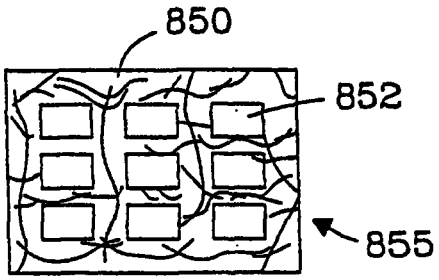


Fig. 8j

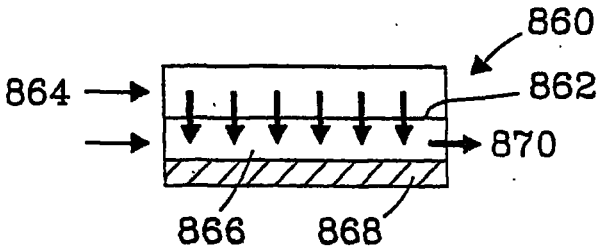


Fig. 8k

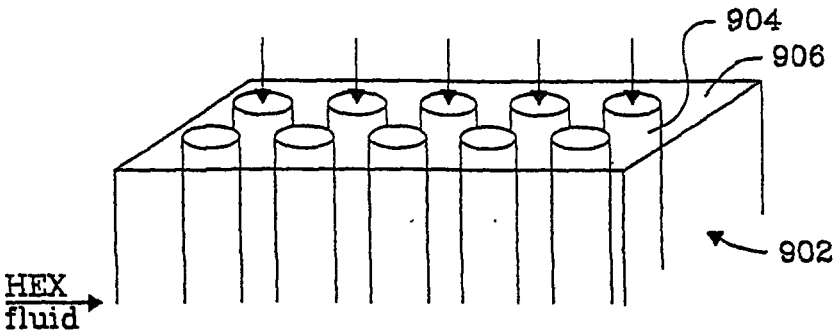


Fig. 9a

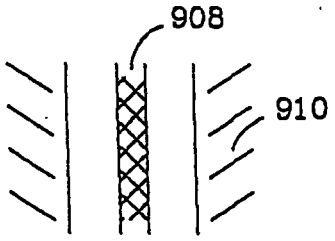


Fig. 9b

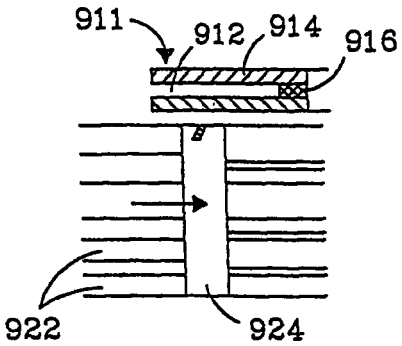


Fig. 9c

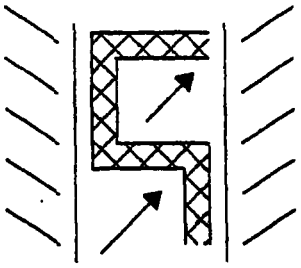


Fig. 9d

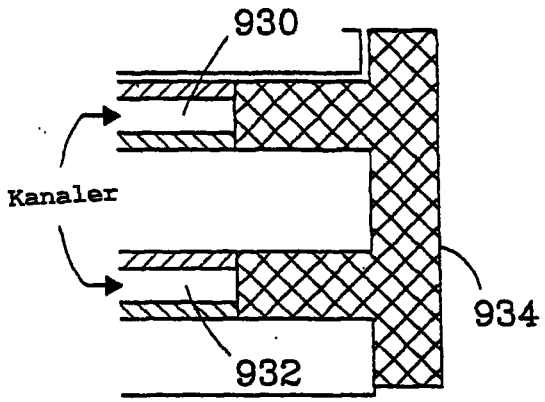


Fig. 9e

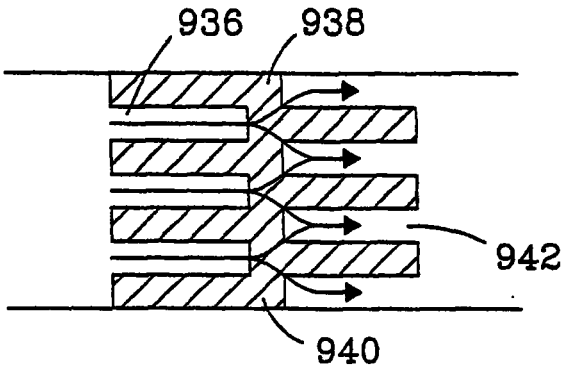


Fig. 9f

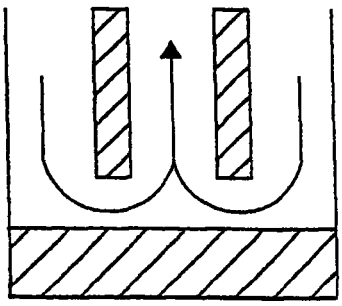


Fig. 9g

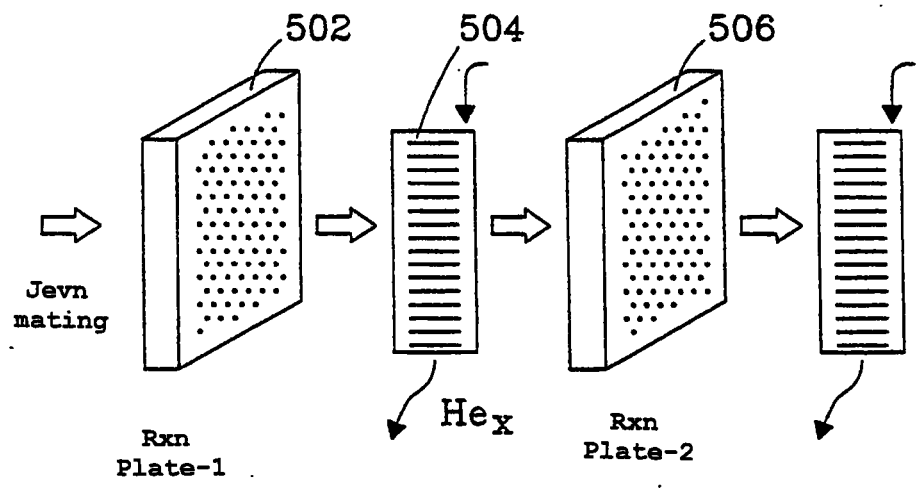


Fig. 10a

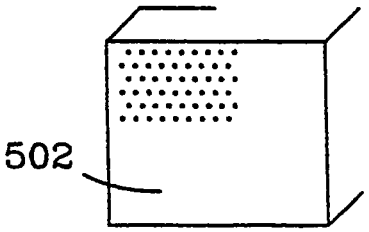


Fig. 10b

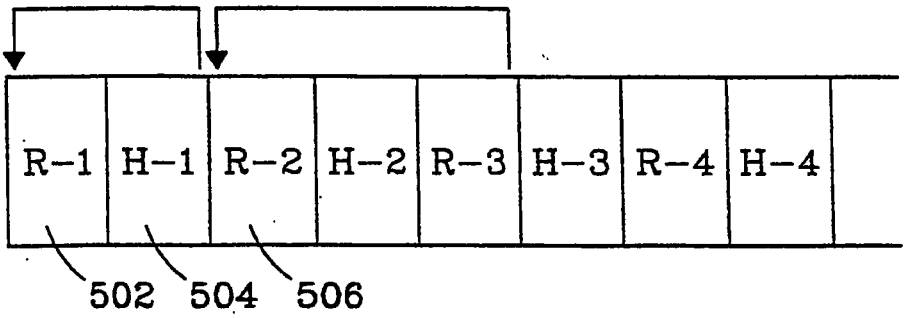


Fig. 10c

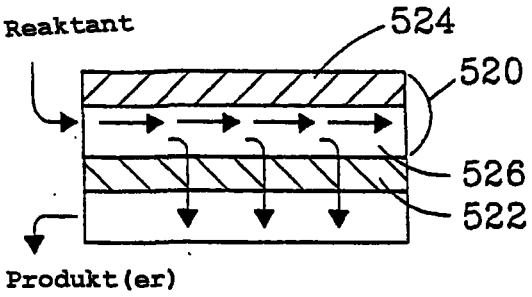


Fig. 10d

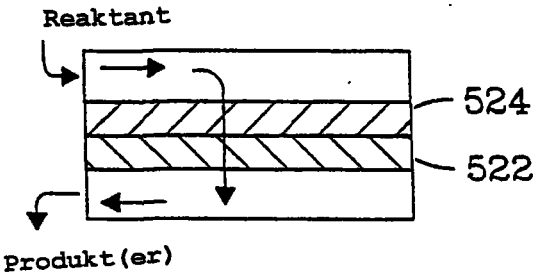
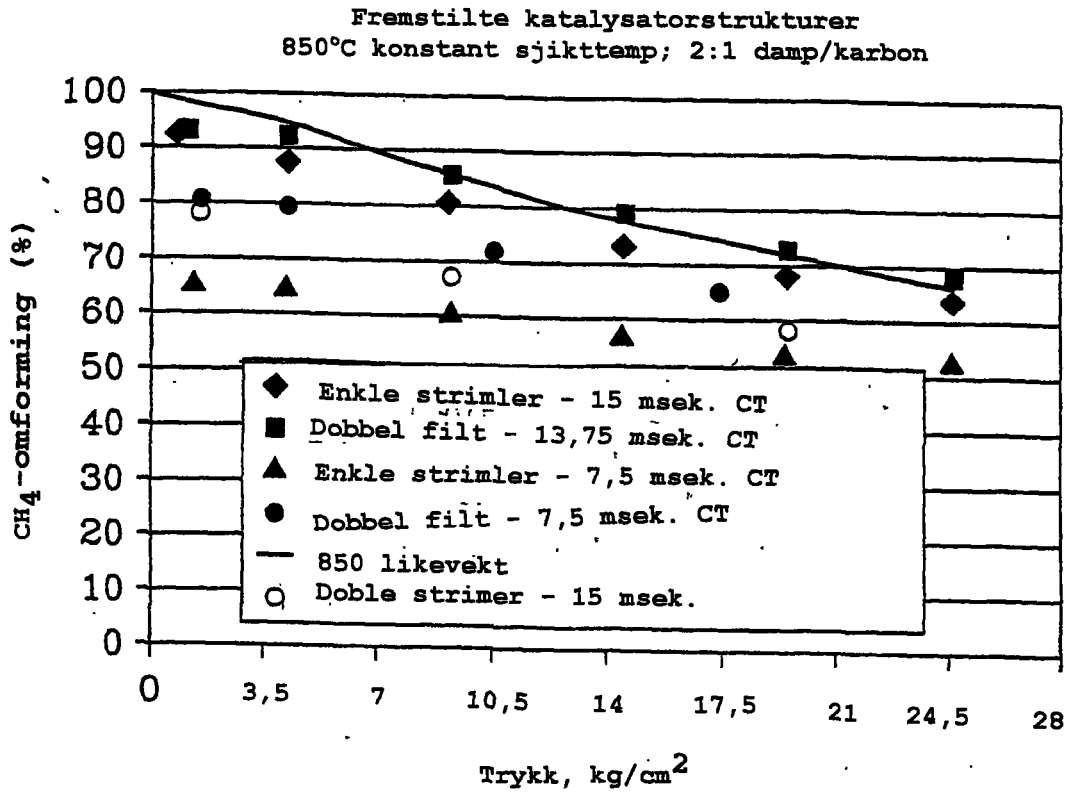
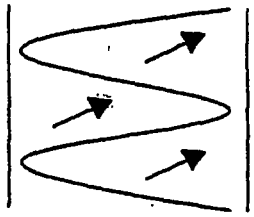
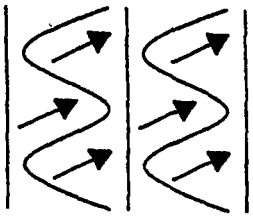


Fig. 10e

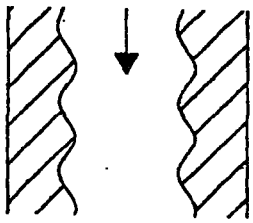




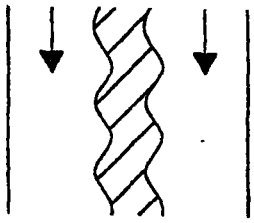
Enkel strimmel



Doble strimler



Dobbel filt



Enkel filt

Fig. 11

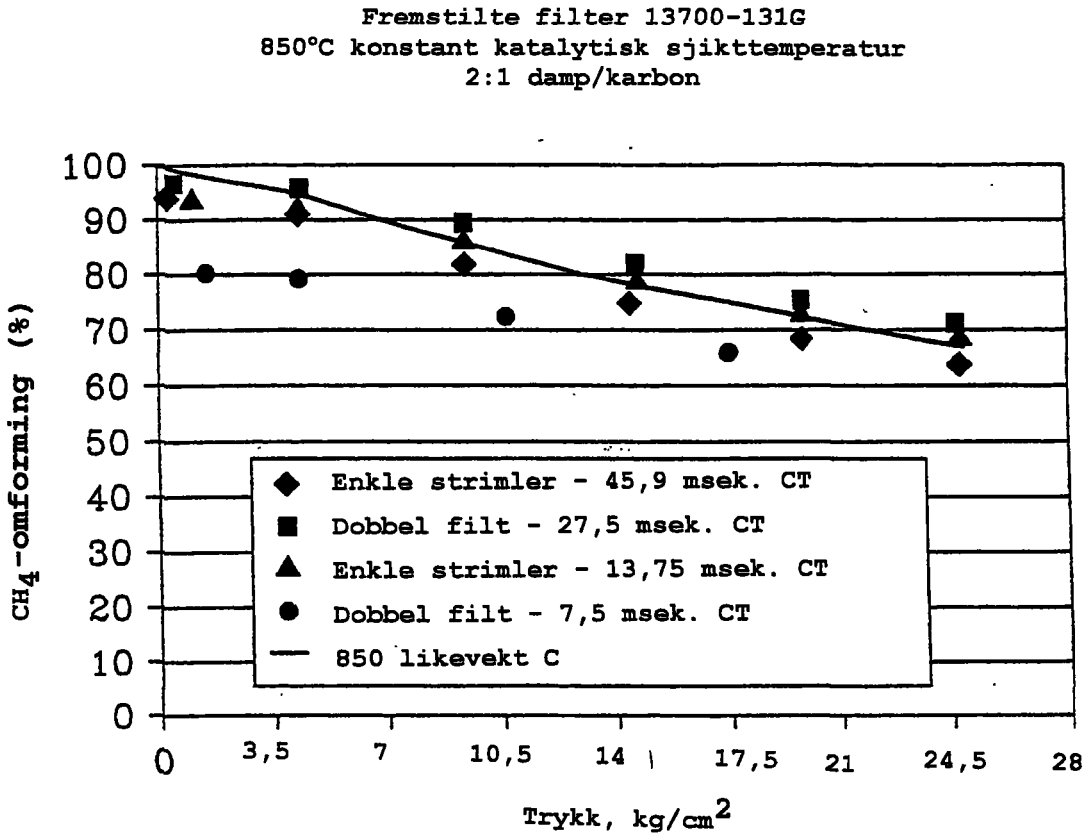

Fremstilte filter 13700-131G
850°C konstant katalytisk sjikttemperatur
2:1 damp/karbon
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
CH_4-omforming (%)
Enkle strimler - 45,9 msek. CT
Dobbel filt - 27,5 msek. CT
Enkle strimler - 13,75 msek. CT
Dobbel filt - 7,5 msek. CT
850 likevekt C
0
3,5
7
10,5
14
17,5
21
24,5
28
Trykk, kg/cm^2

Fig. 12