

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810145967.3

[51] Int. Cl.

B01D 53/22 (2006.01)

B01D 63/08 (2006.01)

B01J 12/00 (2006.01)

H01M 8/10 (2006.01)

[43] 公开日 2009年2月18日

[11] 公开号 CN 101367023A

[22] 申请日 2008.8.14

[21] 申请号 200810145967.3

[30] 优先权

[32] 2007.8.14 [33] US [31] 11/838477

[71] 申请人 气体产品与化学公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 M·F·卡罗兰 C·F·米勒

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 刘 锴 韦欣华

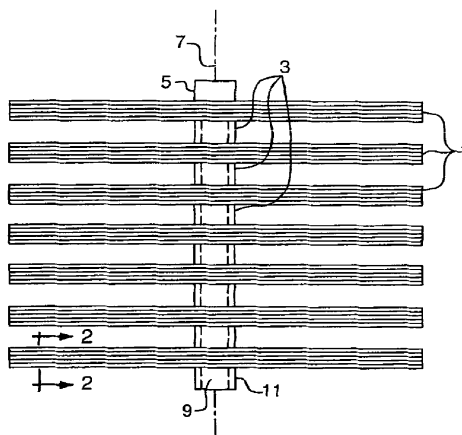
权利要求书 3 页 说明书 35 页 附图 17 页

[54] 发明名称

用于离子传递膜系统的衬里

[57] 摘要

一种离子传递膜系统，包括：(a) 包括内部、外部、进口、进口管道、出口和出口管道的压力容器；(b) 布置在压力容器内部并串联排列的多个平面状离子传递膜组件，每个膜组件都包括混合金属氧化物陶瓷材料并具有内部区域和外部区域，其中压力容器的进口和出口与膜组件的外部区域流体连通；(c) 具有内表面的气体歧管，其中气体歧管与每个平面状离子传递膜组件的内部区域并与压力容器的外部流体连通；和(d) 布置在进口管道、出口管道和气体歧管内表面任何一个内的衬里。



1. 一种离子传递膜系统，包括：

(a) 包括内部、外部、进口、进口管道、出口和出口管道的压力容器；

(b) 布置在压力容器内部并串联排列的多个平面状离子传递膜组件，每个膜组件都包括混合金属氧化物陶瓷材料并具有内部区域和外部区域，其中压力容器的进口和出口与膜组件的外部区域流体连通；

(c) 具有内表面的气体歧管，其中气体歧管与每个平面状离子传递膜组件的内部区域并与压力容器的外部流体连通；和

(d) 布置在进口管道、出口管道和气体歧管内表面任何一个内的衬里。

2. 权利要求 1 的离子传递膜系统，其中衬里包括选自如下的组成：氧化镁、氧化钙、氧化铜、碳酸钙、碳酸钠、碳酸锶、氧化锌、氧化锶、它们的组合以及它们的混合物。

3. 权利要求 2 的离子传递膜系统，其中衬里包括氧化铝和/或氧化锆。

4. 权利要求 1 的离子传递膜系统，其中衬里包括氧化镁。

5. 权利要求 4 的离子传递膜系统，其中衬里还包括氧化铝。

6. 权利要求 1 的离子传递膜系统，其中衬里基本由氧化镁组成。

7. 权利要求 1 的离子传递膜系统，其中衬里包括氧化镁和选自氧化钙、氧化铜、碳酸钙、碳酸钠、碳酸锶、氧化锌、氧化锶中的组成。

8. 权利要求 1 的离子传递膜系统，其中衬里包括氧化镁和氧化钙。

9. 权利要求 1 的离子传递膜系统，包括与压力容器进口流体连通的保护床。

10. 权利要求 9 的离子传递膜系统，其中保护床包含选自氧化镁、氧化钙、氧化铜、碳酸钙、碳酸钠、碳酸锶、氧化锌、氧化锶和它们的混合物中的反应性固体材料。

11. 权利要求 1 的离子传递膜系统，包括与气体歧管流体连通的保护床。

12. 权利要求 11 的离子传递膜系统，其中保护床包含选自氧化镁、

氧化钙、氧化铜、碳酸钙、碳酸钠、碳酸铈、氧化锌、氧化铈和它们的混合物中的反应性固体材料。

13. 权利要求 1 的离子传递膜系统，包括布置在压力容器内部的流体封闭导管，其中流体封闭导管包围多个平面状离子传递膜组件，并与压力容器的进口和出口流体连通。

14. 权利要求 13 的离子传递膜系统，包括布置在流体封闭导管内的导管衬里。

15. 一种离子传递膜系统，包括：

(a) 包括内部、外部、进口、进口管道、出口和出口管道的压力容器；

(b) 布置在压力容器内部并串联排列的多个平面状离子传递膜组件，每个膜组件都包括混合金属氧化物陶瓷材料并具有内部区域和外部区域，其中压力容器的进口和出口与膜组件的外部区域流体连通；

(c) 布置在压力容器内部的流体封闭导管，其中流体封闭导管(1) 包围所述多个平面状离子传递膜组件和一个或多个保护床，和(2) 与压力容器的进口和出口流体连通；

(d) 具有内表面的气体歧管，其中气体歧管与每个平面状离子传递膜组件的内部区域并与压力容器的外部流体连通；和

(e) 布置在流体封闭导管内的导管衬里。

16. 权利要求 15 的离子传递膜系统，包括布置在进口管道、出口管道和气体歧管内表面中任何一个内的衬里。

17. 一种离子传递膜系统，包括：

(a) 具有轴、内部、内部表面、外部、进口、进口管道、出口和出口管道的压力容器；

(b) 布置在压力容器内部并串联排列的多个平面状离子传递膜组件，每个膜组件都包括混合金属氧化物陶瓷材料并具有内部区域和外部区域，其中压力容器的进口和出口与膜组件的外部区域流体连通；和

(c) 靠近压力容器内表面布置的衬里，其中垂直于轴截取的衬里和压力容器的任意横截面形成二个同心圆。

18. 权利要求 17 的离子传递膜系统，包括具有内表面的气体歧管，其中气体歧管与每个平面状离子传递膜组件的内部区域并与压力容

器的外部流体连通。

19. 权利要求 17 的离子传递膜系统，包括布置在进口管道、出口管道和气体歧管内表面中任何一个内的衬里。

20. 一种离子传递膜系统，包括：

(a) 具有内部、外部、进口、进口管道、出口和出口管道的压力容器；

(b) 布置在压力容器内部的膜堆叠或组件装置，所述装置具有包括混合金属氧化物陶瓷材料的多个平面状板片和多个中空陶瓷间隔物，每个板片具有内部区域和外部区域，其中堆叠或组件装置通过交替板片和间隔物使得板片的内部经由中空间隔物流体连通来形成，板片彼此平行定向，并且交替的间隔物和板片被共轴定向形成堆叠或组件使得板片垂直于堆叠或组件轴；

(c) 具有内部表面并环绕压力容器内部的膜堆叠或组件装置布置的气体歧管管套装置，其中管套装置 (1) 将堆叠或组件分成至少第一板片区和第二板片区，(2) 使压力容器进口与第一板片区中的板片的外部区域流体连通，(3) 使第一板片区中的板片的外部区域与第二板片区中的板片的外部区域串联流体连通，和 (4) 使压力容器出口与第二板片区中的板片或最后一个板片区中的板片的外部区域流体连通；和

(d) 靠近气体歧管管套装置内部表面至少一部分的衬里。

21. 权利要求 20 的离子传递膜系统，包括布置在压力容器的进口管道和/或出口管道内的衬里。

用于离子传递膜系统的衬里

相关申请的交叉参考

本申请为 2005 年 1 月 3 日提交的美国专利申请 11/028124 的部分延续，本文引入其说明书和权利要求书作为参考。

关于联邦政府资助研究或开发的声明

本发明按照 Air Products and Chemicals, Inc. 和美国能源部之间的 DOE Cooperative Agreement No. DE-FC26-97FT96052 在政府支持下作出。政府具有本发明的一定权利。

技术领域

本发明涉及一种用于离子传递膜系统的衬里。

背景技术

包含某些多组分金属氧化物组合物的陶瓷膜在高温下表现出混合传导（即氧离子传导性和导电性）。在这些陶瓷膜中使用的在本领域中称为混合传导多组分金属氧化物的这些组合物可被用在离子传递膜和离子传递膜系统中用于气体分离应用和部分氧化应用。

这些混合传导多组分金属氧化物的氧化学计量是温度和氧分压的热力学函数，其中平衡氧化学计量随温度增加和随氧分压降低而降低。选择材料在工艺条件下提供高的氧传递速度和热力学稳定性。

离子传递膜系统的结构部件一般由可包含铬、硅、钨和/或钼的金属合金和这些元素中每一种的氧化物制成。已知污染物包括蒸发的物种如 CrO_3 、 $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ 、 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 和 $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ 在高温下在氧化和蒸汽环境中由于热冶金而放出。这些污染物可有害地与使用离子传递膜的系统中所用装置反应或沉积到其上。这类物种被认为是通过下面的反应产生：

- (a) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{g}) + 3/2 \text{O}_2 (\text{g}) = 2 \text{CrO}_2(\text{OH})_2 (\text{g})$
- (b) $\text{SiO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{g}) = \text{Si}(\text{OH})_4 (\text{g})$
- (c) $\text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O} (\text{g}) = \text{WO}_2(\text{OH})_2 (\text{g})$
- (d) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3/2 \text{O}_2 (\text{g}) = 2 \text{CrO}_3 (\text{g})$.

已知蒸发的物种如含铬物种从固体氧化物燃料电池 (SOFC) 的相互连接处放出并与这种 SOFC 中使用的钙钛矿阴极材料反应 (Steel Research 72 (2001) 11, 528-533; Proceedings-Electrochemical Society (2001), 2001-16 (Solid Oxide Fuel Cells VII), 793-802; US 2003/0096147 A1), 导致电池性能随时间下降。SOFC 领域教导可涂敷互相连接处防止铬蒸发和随后与这种 SOFC 中使用的钙钛矿阴极材料反应。这类涂层必须保持完整地通过 SOFC 工作期间发生的反复热循环以在防止蒸发的物种和互相连接处的钙钛矿之间的反应方面保持有效。

在生产合成气体 (合成气) 的工艺中使用的包括由混合传导多组分金属氧化物形成的致密层的陶瓷膜已知在暴露于包含升高的 $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ 、 CrO_3 、 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 和 $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ 分压的工艺流时出现通量减少和通量性能下降。这些陶瓷膜的试验后分析表明, 膜的空气侧表面涂有含铬氧化物, 而合成气侧表面涂有含 Si 或 W 的氧化物。在一些情况下, 陶瓷膜合成气侧上的多孔层表面处的孔几乎完全被这类氧化物堵塞。

本申请要求优先权的 2005 年 1 月 3 日提交的共同待审美国专利申请 11/028124 教导了一种气体净化方法, 包括 (a) 得到包含选自挥发性金属氧-氢氧化物、挥发性金属氧化物和挥发性硅氢氧化物中的一种或多种污染物的进料气流; (b) 使进料气流与保护床中的反应性固体材料接触并使至少一部分污染物与反应性固体材料反应在保护床中形成固体反应产物; 和 (c) 从保护床抽出净化的气流。合适的反应性固体材料包括选自氧化镁、氧化钙、氧化铜、碳酸钙、碳酸钠、碳酸铯、氧化锌、氧化铯和含碱土金属的钙钛矿中的一种或多种化合物。

本领域中需要其它方法以减少或基本消除在使用由混合传导多组分金属氧化物和氧-传导多组分金属氧化物形成的陶瓷膜的工艺操作过程中出现的污染物如含 Si、Cr、Mo 和/或 W 的蒸汽物种的存在。通过下面描述和其后权利要求限定的本发明实施方案满足这种需要。

发明内容

本发明的一种实施方案涉及一种离子传递膜系统，包括：

(a) 包括内部、外部、进口、进口管道、出口和出口管道的压力容器；

(b) 布置在压力容器内部并串联排列的多个平面状离子传递膜组件，每个膜组件都包括混合金属氧化物陶瓷材料并具有内部区域和外部区域，其中压力容器的进口和出口与膜组件的外部区域流体连通；

(c) 具有内表面的气体歧管，其中气体歧管与每个平面状离子传递膜组件的内部区域并与压力容器的外部流体连通；和

(d) 布置在进口管道、出口管道和气体歧管内表面任何一个内的衬里。

另一种实施方案包括一种离子传递膜系统，包括：

(a) 包括内部、外部、进口、进口管道、出口和出口管道的压力容器；

(b) 布置在压力容器内部并串联排列的多个平面状离子传递膜组件，每个膜组件都包括混合金属氧化物陶瓷材料并具有内部区域和外部区域，其中压力容器的进口和出口与膜组件的外部区域流体连通；

(c) 布置在压力容器内部的流体封闭导管(flow containment duct)，其中流体封闭导管(1)包围所述多个平面状离子传递膜组件和一个或多个保护床，和(2)与压力容器的进口和出口流体连通；

(d) 具有内表面的气体歧管，其中气体歧管与每个平面状离子传递膜组件的内部区域并与压力容器的外部流体连通；和

(e) 布置在流体封闭导管内的导管衬里。

一种替代实施方案涉及一种离子传递膜系统，包括：

(a) 具有轴、内部、内部表面、外部、进口、进口管道、出口和出口管道的压力容器；

(b) 布置在压力容器内部并串联排列的多个平面状离子传递膜组件，每个膜组件都包括混合金属氧化物陶瓷材料并具有内部区域和外部区域，其中压力容器的进口和出口与膜组件的外部区域流体连通；和

(c) 靠近压力容器内表面布置的衬里，其中垂直于轴截取的衬里

和压力容器的任意横截面形成二个同心圆。

本发明的又一种实施方案包括一种离子传递膜系统，包括：

(a) 具有内部、外部、进口、进口管道、出口和出口管道的压力容器；

(b) 布置在压力容器内部的膜堆叠或组件装置，装置具有包括混合金属氧化物陶瓷材料的多个平面状板片(wafer)和多个中空陶瓷间隔物，每个板片具有内部区域和外部区域，其中堆叠或组件装置通过交替板片和间隔物使得板片的内部经由中空间隔物流体连通来形成，板片彼此平行定向，并且交替的间隔物和板片被共轴定向形成堆叠或组件使得板片垂直于堆叠或组件轴；

(c) 具有内部表面并环绕压力容器内部的膜堆叠或组件装置布置的气体歧管管套装置，其中管套装置(1)将堆叠或组件分成至少第一板片区和第二板片区，(2)使压力容器进口与第一板片区中的板片的外部区域流体连通，(3)使第一板片区中的板片的外部区域与第二板片区中的板片的外部区域串联流体连通，和(4)使压力容器出口与第二板片区中的板片或最后一个板片区中的板片的外部区域流体连通；和

(d) 靠近气体歧管管套装置内部表面至少一部分的衬里。

附图说明

下面图中图示了本发明的实施方案，它们没有必要按比例并且无意限制这些实施方案到其中所显示的任何特征。

图1为根据本发明实施方案的用于氧回收或氧化工艺中的膜板片堆叠或组件的示意正视图。图2A为用于氧化工艺的图1的膜板片堆叠或组件的侧视图。

图2B为用于氧回收的图1的膜板片堆叠或组件的侧视图。

图3A为图1、2A和2B的膜板片的截面图。

图3B为图1、2A和2B的膜板片的另一截面图。

图3C为图1、2A和2B的替代膜板片的截面图。

图3D为图1、2A和2B的替代膜板片的另一截面图。

图4A为用于氧回收的膜分离器容器内部的示意侧视图。

图4B为图4A的横截面图。

图 5 为用于氧化工艺的膜反应器容器内部的示意侧视图。

图 6 为图 5 的横截面图。

图 7 为显示了绝热 (insulation) 材料替代放置的图 4B 的实施方案。

图 8 为显示了绝热材料替代放置的图 4B 的第二实施方案。

图 9 为显示了绝热材料替代放置的图 4B 的第三实施方案。

图 10 为显示了绝热材料替代放置的图 4B 的第四实施方案。

图 11 为显示了绝热材料替代放置的图 4B 的第五实施方案。

图 12 为显示了绝热材料替代放置的图 4B 的第六实施方案。

图 13 为显示了绝热材料放置的图 4B 的第七实施方案。

图 14 为用于氧回收或氧化工艺中的替代膜容器和组件布置内部的示意侧视图。

图 15 为具有共轴平行膜组件的图 4A 的流体封闭导管的截面平面图。

图 16 为具有偏置的平行膜组件组的流体封闭导管的截面平面图。

图 17 为用于氧回收的膜分离器容器内部的示意侧视图, 容器包括保护床用于从进料气体中除去挥发性污染物到容器。

图 18 为用于氧化工艺的膜反应器容器内部的示意侧视图, 容器包括保护床用于从进料气体中除去挥发性污染物到容器。

图 19 为具有共轴平行膜组件的图 4A 的流体封闭导管的截面平面图, 其在容器内包括除去气体中挥发性污染物的保护床。

图 20 为具有偏置的平行膜组件组的流体封闭导管的截面平面图, 其在容器内包括除去气体中挥发性污染物的保护床。

图 21 图示了在 0.25 bara 氧分压下 850°C 和 900°C 之间含 Cr 合金上和 MgO 上 CrO_3 的平衡浓度。

图 22 图示了在 8.0 bara 水分压下 800°C 和 1000°C 之间含 Si 合金上和 MgO 上 Si(OH)_4 的平衡浓度。

图 23 图示了在 8.0 bara 水分压下 800°C 和 950°C 之间含 W 合金上和 MgO 上 $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ 的平衡浓度。

图 24 图示了在工作 750 小时和 1500 小时期间床长度 (in) 和铬 (ppmw) 之间的关系。

具体实施方式

本发明的实施方案涉及在工艺包括但不限于氧回收和部分氧化工艺中使用的利用串联操作的多个膜组件的离子传递膜系统的设计。实施方案更尤其涉及减少或消除在系统操作过程中因接触工艺气体成分与合金管道、容器和其它结构部件的表面反应形成的挥发性金属物种而出现的离子传递膜多组分金属氧化物降解的方法。这些实施方案包括在离子传递膜系统的管道和/或容器中安装衬里达到这种目的。

在详细描述本发明的实施方案前，提供合适离子传递膜系统的讨论以使本领域普通技术人员能理解被本发明的实施方案解决的在这些系统操作期间出现的问题。

当跨越膜的氧传递产生放热反应时，例如在由甲烷生产合成气时，必须限制跨越单独膜的反应物转化程度以防止膜上的过度温度梯度。此外，当膜正传递氧到低压渗透物流时，必须限制跨越单独膜的氧提取数量以防止膜前沿和后沿之间膜材料中的过度氧空位梯度。过度温度或氧空位梯度可能导致膜中的过分应力，这会大大限制膜寿命。

这些问题可通过串联定位多个膜组件或组件组使得每个组件中膜上提取的氧数量足够低到防止膜材料中的过度氧空位梯度来缓解。可通过合适的组件尺寸调整限制每个单独组件上提取的氧数量，并且可通过操作选择的多个串联组件达到氧提取的总所需程度。当跨越膜的氧传递导致放热反应时，每个组件中单独膜上的反应物转化程度应低到足以防止流动方向上膜上的过度温度梯度。可通过合适的组件尺寸调整限制每个单独组件上的转化程度，并且可通过操作多个选择的串联组件达到总的所需转化。

如下面所述，每个膜组件中膜外面的气体流动可处于比组件内部中膜内侧上的气体高的压力下。为了减小气相传质阻力，应以高速度并尽可能均匀地将较高压力气体引导通过膜的外表面。

由于离子传递膜系统的独特操作条件，因此系统设计可包括压力容器、任选的气流密封设备、或布置在容器内并环绕串联膜组件的导管和在容器内允许容器壁在比膜组件低的温度下工作的绝热材料。如下面所述的这些部件各自的合适物理定位改善了系统制造、安装和长期可操作性方面。另外，公开了有助于整个离子传递膜系统长期可靠性的其它内部设计特征。

下面的定义适用于本文提供的本发明实施方案描述中使用的术语。

离子传递膜组件为具有多个膜结构的装置，其具有被布置使得气体流过膜结构外表面的气体流入区域和气体流出区域。从膜组件流入区域流到流出区域的气体在通过组件中膜结构的表面时组成发生变化。每个膜结构都具有含氧气体进料侧和被允许氧离子从中渗透的活性膜层或区域分开的渗透侧。每个膜结构还具有内部区域和外部区域。在一种实施方案中，其中膜组件被作为氧分离设备操作，含氧气体进料侧可靠近膜结构的外部区域，渗透侧可靠近膜结构的内部区域。

在一种替代实施方案中，其中膜组件被作为氧化反应设备操作，含氧气体进料侧可靠近膜结构的内部区域，渗透侧可靠近膜结构的外部区域。在这种替代实施方案中，反应物进料气体流过膜结构的外部区域并与渗透的氧反应。因此在这种实施方案中，渗透侧也是膜结构的反应物气体侧。

膜结构可具有管状构造，其中含氧气体接触管的一侧（即在管的内部区域或外部区域中）流动，氧离子渗透通过管壁中或管壁上的活性膜材料到达管的另一侧。含氧气体可在通常平行于管轴的方向上在管内部或外部流动，或相反地，可在不与管轴平行的方向上在管外侧上流动。组件包括以刺刀或壳-管构造排列的多个管，并具有合适的管板装置将多个管的进料和渗透侧分开。

或者，膜结构可具有平面状构造，其中通过密封在板片周边至少一部分周围的一个平行平面状元件形成具有中心或内部区域和外部区域的板片。氧离子渗透通过可被放置在平面状元件任何一个表面或两个表面上的活性膜材料。气体可流过板片的中心或内部区域，并且板片具有一个或多个气流开孔以允许气体进入和/或离开板片的内部区域。因此氧离子可从外部区域渗透到内部区域，或相反地从内部区域渗透到外部区域。

膜组件的部件包括传递或渗透氧离子并还可传递电子的活性膜层、支撑活性膜层的结构部件和引导气流到达和离开膜表面的结构部件。活性膜层一般包括混合金属氧化物陶瓷材料，并还可包括一种或多种元素金属。膜组件的结构部件可由任何合适的材料如混合金属氧

化物陶瓷材料制成，并还可包括一种或多种元素金属。活性膜层和结构部件的任何一种都可由相同材料制成。

单个组件可串联排列，这意味着沿单个轴布置大量组件。通常，已流过第一组件中膜结构表面的气体从组件的流出区域中流出，然后部分或全部这种气体进入第二组件的流入区域，然后流过第二组件中膜结构的表面。一系列单个组件的轴可平行或接近平行于经过串联组件的气体的总体流向或轴。

可以以两个或多个平行组件的组排列组件，其中一组平行组件位于不平行于并可总体正交于经过组件的气体的总体流向或轴的轴上。可串联排列多组组件，根据定义这意味着布置组件组使得经过第一组组件中膜结构表面的至少一部分气体流过第二组组件中膜结构的表面。

可串联排列任意数量的单个组件或组件组。在一种实施方案中，一系列单个组件中或一系列组件中的组件可位于一个公共轴或数个公共轴上，其中轴的数量等于1或等于每个组中组件的数量。在下面描述的另一种实施方案中，一系列组件或组件组中的连续组件或组件组可以以交替方式偏置，从而组件分别位于至少二个轴上或大于组中组件数量的多个轴上。这两种实施方案都包括在本文使用的串联组件的定义内。

接触膜组件外部区域中外表面的气体可处于比膜组件内部区域内气体高的压力下。

管道被宽泛地定义为包括但不限于工艺流体流流过的管道、管或通道。流体封闭导管被定义为环绕多个串联膜组件并引导串联组件上流动气体的管道或封闭通道。

歧管为引导气体进入和/或离开膜组件内部区域的管或管道装置。可通过在第二或外管道内安装第一或内管道组合二个歧管，其中第一管道提供第一歧管，管道之间的环隙提供第二歧管。管道可为同心或共轴的，其中这两个术语具有相同的含义。或者，管道可不是同心或共轴的，而是可具有分开的平行或非平行轴。提供组合歧管功能的这种内和外管道构造在本文中被定义为嵌套歧管。

应用于第一和第二区域的术语“流体连通”和“与...流体连通”指流体可通过中间区域从第一区域流到第二区域，和/或从第二区域

流到第一区域。中间区域可包括在第一和第二区域之间的连接管线或可包括在第一和第二区域之间的敞开流动区域或通道。应用于本文描述的串联膜组件的术语“流体连通”指膜组件和容器系统的部件被彼此相对定向使得气体可容易地从—个部件流到另—个部件。

板片为具有中心或内部区域和外部区域的膜结构，其中板片通过密封在其周边至少—部分周围—个平行平面状元件形成。活性膜材料可被放置在平面状元件的—个或—个表面上。气体可通过板片的中心或内部区域流动，即内部区域的所有部分都流体连通，并且板片具有—个或多个气流开孔以允许气体进入和/或离开板片的内部区域。板片的内部区域可包括允许气体流过内部区域并机械支撑平行平面状元件的多孔和/或槽形材料。活性膜材料传递或渗透氧离子但不透过任何气体流。

氧为氧形式包括原子数为8的元素的通称。通称氧包括氧离子以及气态氧(O₂或分子氧)。含氧气体可包括但不限于空气或包含选自氧、氮、水、—氧化碳和二氧化碳中的—种或多种组分的气体混合物。

反应物气体或反应物进料气体为包含与氧反应形成氧化产物的至少—种组分的气体。反应物气体可包含—种或多种烃，其中烃为主要包括或唯一包括烃和碳原子的化合物。烃还可包含其它原子，如氧。

合成气体为包含至少氢气和碳氧化物的气体混合物。

包括混合传导多组分金属氧化物的离子传递膜也称为致密膜，为包括能在高温下传递或渗透氧离子的混合金属氧化物且没有连接的通孔的致密陶瓷膜材料活性层。离子传递膜还可传递电子以及氧离子，这种离子传递膜—般被描述为混合传导膜。离子传递膜还可包括—种或多种元素金属，从而形成复合膜。适用于本发明的离子传递膜可包括本领域中众所周知的附加多孔层和结构。

离子传递膜系统为用于氧回收或用于氧化反应的多个离子传递膜组件的阵列的通称。离子传递膜分离系统为用于从含氧气体中分离和回收氧的离子传递膜系统。离子传递膜反应器系统为用于氧化反应的离子传递膜系统。

术语“衬里”在本文中被定义为布置在于管道、流向设备和/或容器内包含工艺气体的系统的任何部分内的结构，其中工艺气体接触—个或多个离子传递膜，并且其中衬里提供适合防止或减少工艺气体与

系统的管道、流向设备和/或容器的内表面接触的屏障。或者或另外地，衬里可适合防止或减少由工艺气体成分和管道、流向设备和/或容器的结构金属之间的反应形成的挥发性气态污染物扩散到工艺气体内。在本文描述的一些实施方案中，靠近形成系统中管道、流向设备和/或容器的金属的表面布置衬里。在本文描述的其它实施方案中，可通过放在金属管道、流向设备或容器内的绝热材料形成流体通道；衬里可靠近该流体通道的内部表面被布置以保护布置在该流体通道内的膜组件。衬里不是粘着到管道、流向设备和/或容器的内部金属表面并密封其的涂层。

本发明的实施方案中的串联膜组件可被制造成如上所述的管状或平面状构造。平面状构造对于许多应用来说是优选的，并且平面状膜组件的各种构造都是可以的。平面状膜组件构造描述在例如 2003 年 3 月 21 日提交的序列号为 10/394620 的共同待审美国专利申请中，本文引入该申请作为参考。

当应用于说明书和权利要求书中描述的本发明的任何特征时，不定冠词“一个”的使用指一个或多个。“一个”的使用不限制含义到单个特征，除非专门声明这种限制。在单数或复数名词或名词术语前的定冠词“这个”代表一个具体指定特征或多个具体指定特征，并可具有单数或复数含义，取决于使用它的上下文。形容词“任何”指无区别地具有无论什么数量的一个、一些或全部。放在第一实体和第二实体之间的术语“和/或”指（1）第一实体、（2）第二实体和（3）第一实体和第二实体中的一个。

一种示例性的平面状膜组件图示在图 1 中，其为根据本发明实施方案的用于氧回收或氧化工艺的膜板片堆叠或组件的示意正视图。这个例子中的堆叠或组件包括多个被中空间隔物 3 隔开并具有任选盖 5 的平面状板片 1。板片和间隔物以如所示的交替形式被放置和结合并形成堆叠或组件轴 7。板片在平面图中可为任何形状，但方形或矩形形状通常是优选的。方形或矩形板片任何侧的尺寸可在 2 和 45cm 之间。堆叠中板片的数目可最高为 1000。

堆叠或组件的外部区域为环绕板片和间隔物外表面的那个区域。如下面详细所述，板片 1 具有被放置与间隔物 3 的内部流体连通的内部区域，其中在板片和间隔物之间形成气密密封。底部中空间隔物 11

中的开孔 9 允许气体进入和/或离开堆叠或组件的内部区域，其中组件的内部区域由板片的内部区域和中空间隔物中的开孔形成。因此开孔 9 与组件的内部区域流体连通。

图 1 的组件的侧视图显示在图 2A 中，其图示了用于氧化工艺的示例性构造。在这个例子中，板片 200 之间的间隔物 201 各自具有两组独立的开孔 203 和 205。间隔物 201 中的开孔 203 和布置在间隔物 201 上面和下面的间隔物中的其它开孔形成内部歧管，其在板片的左端利用通过板片的层适当布置的开孔（未显示）与板片的内部区域流体连通。这些通过板片层的开孔还使间隔物 201 的内部开孔 203 和间隔物 201 上面和下面的间隔物中的内部开孔彼此流体连通。同样，间隔物 201 中的开孔 205 和布置在间隔物 201 上面和下面的间隔物中的其它开孔形成内部歧管，其在板片的右端利用通过板片的层适当布置的开孔（未显示）与板片的内部区域流体连通。这些通过板片层的开孔还使间隔物 201 的内部开孔 205 和间隔物 201 上面和下面的间隔物中的内部开孔彼此流体连通。

在这个例子构造中，气流 207 向上流过由开孔 203 和它们上面的开孔形成的内部歧管，然后水平流过板片的内部区域。来自板片内部区域的气体然后向下流过由开孔 205 和它们上面的开孔形成的内部歧管，并作为气流 209 离开组件。在组件气体流入区域处的第二气体 211 在间隔物 201 的任何一侧上流过组件的外部区域并接触板片 200 的外表面。接触板片 200 的外表面后的气体 213 流过组件的气体流出区域。组件可在 600-1100℃ 的典型温度范围内工作。

图 2A 的组件可用作氧化反应器系统的一部分，其中典型的气体 211 为反应物气体，典型的气体 207 为氧化剂或含氧气体。含氧气体 207 经由开孔 203 流过内部歧管并通过板片的内部区域，氧渗透过板片平面状元件中的活性膜材料，贫氧气体 209 经由开孔 205 流出组件。渗透的氧在气体流过板片的外表面上时与反应物气体或反应物进料气体 211 中的反应物组分反应并形成氧化产物。组件的离开气体 213 包含氧化产物和未反应的组分。在一种示例性实施方案中，反应物气体 211 包括甲烷或含甲烷进料气体，离开气体 213 为未反应甲烷、氢气、碳氧化物和水的混合物，含氧气体 207 为空气，相对于气体 207，贫氧气体 209 富氮和贫氧。通常，气体 211 和 213 的压力高于组件内

部区域中气体的压力。

图 1 的组件的替代侧视图显示在图 2B 中,其图示了用于从含氧气体中回收高纯度氧的工艺的例子性构造。在这个例子中,板片 217 之间的间隔物 215 具有开孔 219,其中开孔 219 和在间隔物 215 下面布置的间隔物中的其它开孔形成与板片的内部区域流体连通的内部歧管。开孔 221 因此使组件的内部区域与产物气体管道(未示出)流体连通。在组件的气体流入区域处的含氧气体 223 例如空气在间隔物 215 的任何一侧上流过组件的外部区域并接触板片 217 的外表面。在接触板片 217 的外表面后,贫氧气体 225 流过组件的气体流出区域。组件可在 600°C-1100°C 的典型温度范围内工作。

当含氧气体流过组件的外部区域并且气体接触板片的外表面时,氧渗透过板片平面状元件中的活性膜材料,高纯度氧气体收集在组件的内部区域。高纯度氧产物气体 227 从开孔 221 流出。通常,含氧气体 223 和 225 的压力高于组件内部区域中高纯度氧的压力。

图 1、2A 和 2B 中板片内部区域的一种可能例子性构造图示在图 3A 和 3B 的截面图中。参考图 3A,其代表图 1 的截面 2-2,板片具有允许气体流过孔的多孔陶瓷材料外支撑层 301 和 303。致密活性膜层 305 和 307 接触外支撑层 301 和 303,并被作为流体通道层 315 和 317 一部分的支撑肋条 321 和 329 支撑。这些肋条又被具有气体流动用开孔或槽 313 的槽形支撑层 309 支撑。敞开通道 319 和 325 经由开孔或槽 313 流体连通。任选地,当图 2B 的组件用于从含氧气体中回收氧时,可能不需要支撑层 301 和 303。

术语“致密”涉及到气体不能流过的烧结或烧成陶瓷材料。致密的烧成陶瓷材料因此不具有连接的通孔。只要膜完整并且没有允许气体渗漏的裂纹、孔或缺陷,气体就不能流过由混合传导多组分金属氧化物材料制成的致密陶瓷膜。氧离子可在高温一般大于 600°C 下渗透过由混合传导多组分金属氧化物材料制成的致密陶瓷膜。

图 3B 代表图 2A 和 2B 的截面 4-4,图示了由图 3A 的截面旋转 90 度的板片截面。这个截面显示了外支撑层 301 和 303 以及致密活性膜材料层 305 和 307 的同一视图。这个截面还显示了槽形支撑层 309 和流体通道层 315 和 317 的交替图。敞开通道 331 形成在交替的支撑肋条 333 之间并允许气体流过板片的内部区域。板片的内部区域因此被

限定为流体通道层 315、流体通道层 317 和槽形支撑层 309 内的联合敞开体积。

致密活性膜层 305 和 307 优选包括混合金属氧化物陶瓷材料，混合金属氧化物陶瓷材料包含至少一种具有通式 $(La_xCa_{1-x})_yFeO_{3-\delta}$ 的混合传导多组分金属氧化物化合物，其中 $1.0 > x > 0.5$ ， $1.1 \geq y > 1.0$ ， δ 为使组合物电荷呈中性的数。任何合适的材料都可用于多孔支撑层 301 和 303，这种材料可为例如与活性膜层 305 和 307 的材料具有相同组成的陶瓷材料。优选地，多孔支撑层 301 和 303 为混合传导多组分金属氧化物材料。任何合适的材料都可用于槽形支撑层 309 和流体通道层 315 和 317 的结构元件，这种材料可为例如与活性膜层 305 和 307 的材料具有相同组成的陶瓷材料。通道形支撑层的材料优选为致密陶瓷材料。在一种实施方案中，活性膜层 305 和 307、多孔支撑层 301 和 303、槽形支撑层 309 和流体通道层 315 和 317 都可由具有相同组成的材料制成。

致密活性膜层 305 和 307 任选地在氧化剂侧上可包括一种或多种氧还原催化剂。催化剂可包括选自铂、钯、钌、金、银、铋、钡、钒、钼、铈、镨、钴、铈和锰中的金属或包含从中选择的金属的化合物。

多孔支撑层 301 和 303 任选地可包括一种或多种促进多孔层中发生的烃氧化、重整和/或其它反应的催化剂。催化剂可被布置在多孔支撑层 301 和 303 的任何一个表面或二个表面上，或者可被分散在整个层中。一种或多种催化剂可包括选自铂、钯、铈、钌、铈、金、镍、钴、铜、钾和其混合物中的金属或包含从中选择的金属的化合物。如果出于结构和/或工艺原因需要，则可分别在活性膜层 305 和 307 和邻近的流体通道层 315 和 317 之间布置附加的多孔层。

图 1、2A 和 2B 中用于氧回收应用的板片内部区域的另一种可能构造图示在图 3C 和 3D 的截面图中。参考图 3C，其代表图 1 的截面 2-2，板片具有外致密层 351 和 353。多孔陶瓷层 355 和 357 接触外致密层 351 和 353。多孔陶瓷层 355 被支撑肋条 371 支撑，支撑肋条 371 为流体通道层 365 的一部分。多孔陶瓷层 355 接触流体通道 366，流体通道 366 为流体通道层 365 的一部分。多孔陶瓷层 357 接触流体通道 368，流体通道 368 为流体通道层 367 的一部分。

肋条 371 又被具有气体流动用开孔或槽 363 的流体通道层 358 支

撑。流体通道层 367 被流体通道层 359 的肋条 373 支撑，并且桥 379 形成流体通道 368 的端。桥 372 形成流体通道 363 的端，并且流体通道 368 与流体通道层 359 的流体通道 374 流体连通。敞开通道 374 和 363 流体连通。

图 3D 代表图 2A 和 2B 的截面 4-4，图示了从图 3C 的截面旋转 90 度的板片截面。这个截面显示了外致密层 351 和 353 以及多孔陶瓷层 355 和 357 的同一视图。多孔陶瓷层 355 被流体通道层 365 支撑。多孔陶瓷层 355 接触流体通道 366，流体通道 366 为流体通道层 365 的一部分。多孔陶瓷层 357 被流体通道层 367 的肋条 378 支撑。多孔层 357 与流体通道 368 流体连通，流体通道 368 为流体通道层 367 的一部分。

肋条 378 又被具有气体流动用开孔或槽 374 的流体通道层 359 支撑。流体通道层 365 被流体通道层 358 的肋条 375 支撑。桥 371 形成流体通道 366 的端。桥 376 形成流体通道 374 的端，并且流体通道 366 与流体通道层 358 的流体通道 363 流体连通。敞开通道 374 和 363 流体连通。

板片的内部区域因此被限定为流体通道层 365、流体通道层 367、流体通道层 358 和流体通道层 359 内的组合敞开体积。层 365 和 358 中的流体通道可彼此垂直，层 367 和 359 中的流体通道也可如此。或者，流体通道 358 和 359 可被包括从板片中心辐射并与板片中心中的中心口流体连通的流体通道的单一流体通道层代替。

用于致密活性膜的示例性组合物描述在美国专利 6056807 中，本文引入其作为参考。致密活性膜层 351 和 353 优选包括混合金属氧化物陶瓷材料，混合金属氧化物陶瓷材料包含至少一种具有通式 $(La_xSr_{1-x})Co_yO_{3-\delta}$ 的混合传导多组分金属氧化物化合物，其中 $1.0 < x < 0.4$ ， $1.02 \geq y > 1.0$ ， δ 为使组合物电荷呈中性的数。任何合适的陶瓷材料都可用于多孔支撑层 355 和 357，并可为例如与活性膜层 351 和 353 的材料具有相同组成的材料。任何合适的材料都可用于流体通道层 365、367、358 和 359 的结构元件，这种材料可为例如与活性膜层 351 和 353 的材料具有相同组成的陶瓷材料。流体通道层的材料优选为致密陶瓷材料。在一种实施方案中，活性膜层 351 和 353、多孔支撑层 355 和 357 以及流体通道层 358、359、365 和 367 都可由

具有相同组成的材料制成。

任选地，可在致密层 351 和 353 的外表面上施加多孔层。美国专利 5681373 中给出了用于氧产生应用的板片内部区域的其它示例性构造，本文引入其作为参考。

本发明的实施方案利用按如上所述串联排列的多个膜组件。串联组件又可用引导气流进入和离开组件的合适气流封闭导管、管道和/或歧管安装在一个或多个容器内。这些实施方案中的一个图示在图 4A 中，其为用于从含氧气体中回收高纯度氧产品的示例性膜分离器容器内部的示意侧视图。高纯度氧产品可包含至少 99.9 体积%的氧。膜组件 401、403、405、407 和 409 被串联安装在压力容器 413 内部，并在任选的流体封闭导管 411 中。这些膜组件可类似于例如上面参考图 1 和 2B 描述的组件。使用时，任选的流体封闭导管 411 具有引导进口气流 417 通过导管接触组件 401-409 中板片外表面的进口 415。导管 411 与进口管道 416a 和 416b 流体连通，其中进口管道 416a 在压力容器 413 外面，进口管道 416b 在压力容器 413 内部。导管 411 还与出口管道 422a 和 422b 流体连通，其中出口管道 422a 在压力容器 413 外面，出口管道 422b 在压力容器 413 内部。进口气流为已通过任何合适的方法（未示出）加热到 600°C-1100°C 的温度的加压含氧氧化剂气体，例如空气。导管 411 内气体的压力可在 0.2-8MPa 的范围内。流体封闭导管优选包括包含铁和选自镍和铬的一种或多种元素的耐氧化金属合金。可用于流体封闭导管的市售合金包括 Hayness® 230、Incolloy 800H、Haynes® 214 和 Inconel® 693 合金。

流体封闭导管 411 内部中的气体压力可大于在容器内壁和流体封闭导管 411 外壁之间的压力容器 413 内部中的气体压力。可将在压力容器 413 进口和出口之间任何点处的导管 411 内部和外部之间的压差保持在等于或大于 0 的值，其中导管内部的压力等于或大于导管外部压力容器中的压力。这可通过例如以下来实现：用比导管内部工艺气体压力低的气体吹扫导管外部空间；允许导管外面空间和导管中工艺气体在工艺气体出口 421 处流体连通；引入吹扫气体到导管外面空间内，或通过吹扫气体出口抽出吹扫气体，同时在吹扫气体出口上使用压力控制器以在导管外面空间中保持比导管内部低的压力。

当含氧气体连续经过膜组件 401-409 中的板片表面时，氧透过致

密活性膜层并收集在组件的内部区域。贫氧气流 419 通过出口 421 经由出口管道 422a 和 422b 离开导管和压力容器。组件内部区域的高纯度氧渗透产物经由主要歧管 423、425、427、429 和 431、辅助歧管 433、435、437、439 和 441 和主歧管 445a 和 445b 流动，其中 445a 在压力容器 413 外面，445b 在压力容器 413 内部，并作为高纯度气体产物流 447 离开系统。膜组件 401-409 中的至少二个限定了与压力容器 413 的轴或与流体封闭导管 411 的轴平行或一致的组件轴。

尽管上述示例性膜分离器容器具有单个到膜组件的进料气体进口、单个流体封闭导管和单个膜组件出口，但使用多个进口、多个流体封闭导管和/或多个出口的其它实施方案是可以的。例如，压力容器可具有二个（或更多个）流体封闭导管，各自具有一个或多个进口和一个或多个出口。通常，当分离器容器被描述为具有进口和出口时，这意味着它具有一个或多个进口和一个或多个出口。通常，当分离器容器被描述为具有流体封闭导管时，这意味着它具有一个或多个流体封闭导管。

如图 4B 所示的截面 6-6 给出了图 4A 的示例性膜分离器容器的另一视图。在这种实施方案中，一组三个膜组件 401a、401b 和 401c 被平行安装在导管 411 中并具有连接到辅助歧管 433 上的三个主要歧管 423a、423b 和 423c。辅助歧管 433 又连接到主歧管 445b 上。或者，可在每个组中使用一个膜组件、二个平行膜组件或三个以上平行膜组件。

尽管在图 4A 和 4B 的实施方案中辅助歧管 433、435、437、439 和 441 以及主歧管 445b 位于压力容器 413 内部，但在替代实施方案中这些歧管可位于压力容器外面。主要歧管 423、425、427、429 和 431 在这种替代实施方案中将通过压力容器 413 的壁。

在替代实施方案中，平面状膜组件 401 至 409 可被相对于通过任选导管 411 的纵向气流以串联关系放置的管状膜组件代替。这些组件可利用多个单一管或可利用刺刀型管，并且可定向组件使得气体以错流流过管或以并流接触管。在这种替代实施方案中，所有歧管都位于压力容器内部，如图 4A 和 4B 所示。

本发明的另一种实施方案图示在图 5 中，其为用于氧化过程的示例性膜反应器容器内部的示意侧视图。膜组件 501、503、505、507

和 509 被串联安装在压力容器 513 内，并在任选的流体封闭导管 511 中。这些膜组件可例如类似于上面参考图 1 和 2A 描述的组件。使用时，任选的流体封闭导管 511 具有引导进口气流 517 通过导管接触组件 501-509 中板片外表面的进口 515。导管 511 与进口管道 516a 和 516b 流体连通，其中进口管道 516a 在压力容器 513 外面，进口管道 516b 在压力容器 513 内部。导管 511 还与出口管道 558a 和 558b 流体连通，其中出口导管 558a 在压力容器 513 外面，出口管道 558b 在压力容器 513 内部。进口气流为包含能与氧在高温下反应的一种或多种组分的反应物进料气体，其中反应物进料气体通过任何合适的方法（未示出）被加热到 600°C-1100°C 的温度。导管 411 内气体的压力可在 0.2-8MPa 的范围内。反应物进料气体的例子为蒸汽和天然气的混合物，其中天然气主要包括甲烷和少量轻质烃。可在低于约 800°C 的温度下预重整混合物产生包含蒸汽、甲烷和碳氧化物的反应物进料气体。其它可氧化反应物进料气体可包括例如氢气、一氧化碳、蒸汽、甲醇、乙醇和轻质烃的各种混合物。

流体封闭导管 511 内部的气体压力可大于在容器内壁和流体封闭导管 511 外壁之间的压力容器 513 内部的气体压力。优选将在压力容器 513 进口和出口之间任何点处的导管 511 内部和外部之间的压差保持在等于或大于 0 的值，其中导管内部的压力等于或大于导管外部压力容器中的压力。这可通过例如以下来实现：用比导管内部工艺气体压力低的气体吹扫导管外部空间；允许导管外面空间和导管中工艺气体在工艺气体出口 559 处通过出口管道 558a 和 558b 流体连通；引入吹扫气体到导管外面空间内，和通过吹扫气体出口抽出吹扫气体，同时在吹扫气体出口上使用压力控制器以在导管外面空间中保持比导管内部低的压力。

膜组件 501-509 的内部区域与二个歧管系统流体连通，一个引入含氧氧化剂气体到组件内，另一个从组件中抽出贫氧氧化剂气体。这些歧管系统中的第一个包括主进口歧管 519，主要进口歧管 521、523、525、527 和 529，辅助进口歧管 531、533、535、537 和 539。这些歧管系统中的第二个包括主出口歧管 541 和主要出口歧管 543、545、547、549 和 551。

在图 5 构造的替代构造（未示出）中，当位于流体封闭导管 511

内时，辅助进口歧管 531、533、535、537 和 539 可分别与主要出口歧管 543、545、547、549 和 551 组合。可通过在第二或外管道内安装第一或内管道组合二个歧管，其中第一管道提供第一歧管，管道之间的环隙提供第二歧管。管道可为同心或共轴的；或者，管道可不同心或共轴，并可具有分开的平行或非平行轴。提供组合歧管功能的这种内和外管道构造在本文中被定义为嵌套歧管。

在这种替代构造中，气体 553 将流过中心管道，气体 555 将流过这些嵌套歧管每一组的环隙。嵌套歧管在流体封闭导管 511 外部转变成分开的歧管，即转变成辅助进口歧管 531、533、535 和 539 以及主要出口歧管 543、545、547、549 和 551，如图 5 所示。任选地，主要出口歧管 543、545、547、549 和 551 可分别被嵌套在辅助进口歧管 531、533、535、537 和 539 内，在流体封闭导管 511 内。在这种选择中，气体 555 将流过中心管道，气体 553 将流过这些嵌套歧管每一组的环隙。因此，在通称中，辅助进口歧管和主要出口歧管在位于流体封闭导管 511 内时可被嵌套，并可通过环隙提供辅助进口歧管或主要出口歧管。

通过任何合适方法（未示出）加热到 600-1100℃ 温度的加热加压含氧氧化剂气体 553 例如空气进入主进口歧管 519a 和 519b，并经过主要进口歧管 521、523、525、527 和 529 和辅助进口歧管 531、533、535、537 和 539 流到膜组件 501、503、505、507 和 509 的进口。进口歧管 519a 在压力容器 513 外面，进口歧管 519b 在压力容器 513 内部。膜组件内部区域中氧化剂气体的氧透过组件 501-509 中板片中的致密活性膜层，渗透的氧与膜组件外部区域中的反应性组分反应。贫氧氧化剂气体通过主要出口歧管 543、545、547、549 和 551 和主出口歧管 541 离开膜组件内部区域的出口，并抽出最终的贫氧氧化剂气体作为气流 555。经出口管道 558a 和 558b 通过出口 559 从反应器系统中抽出包含反应产物和未反应进料组分的出口气流 557。

尽管上述示例性反应器容器具有到膜组件的单个反应物进料气体进口、单个流体封闭导管和单个膜组件出口，但其中使用多个进口、多个流体封闭导管和/或多个出口的其它实施方案是可以的。例如，压力容器可具有两个或多个流体封闭导管，其各自具有一个或多个进口和一个或多个出口。通常，当反应器容器被描述为具有进口和出口

时,这意味着其可具有一个或多个进口和一个或多个出口。通常,当反应器容器被描述为具有流体封闭导管时,这意味着它具有一个或多个流体封闭导管。

图5的示例性膜反应器容器的另一视图提供在如图6所示的截面8-8中。在这种实施方案中,在导管511中平行安装一组三个膜组件503a、503b和503c。氧化剂气体流过主进口歧管519b、主要进口歧管523和辅助进口歧管533a、533b和533c到膜组件503a、503b和503c的进口。贫氧氧化剂气体经主要出口歧管545a、545b和545c(位于辅助进口歧管533a、533b和533c后)、辅助出口歧管561和主出口歧管541a和541b离开膜组件503a、503b和503c。尽管在图6的实施方案中显示了三个平行的膜组件,但可按照需要使用一个膜组件、二个平行膜组件或三个以上平行膜组件。

可与压力容器413串联安装附加压力容器使得一个容器的出口气体供给到其它容器内。附加压力容器可被平行放置,其中多个压力容器平行且串联操作。同样,可与压力容器513串联安装附加压力容器使得一个容器的出口气体供给到其它容器内。附加压力容器可被平行放置,其中多个压力容器平行且串联操作。保护床可按照需要被放置在任何串联压力容器之间。

在上述实施方案中,希望使用内部绝热保持压力容器413和513的壁在比各自膜组件401-409和501-509的温度低的温度下。这可通过图7至13中的各种绝热可选方案来实现,图7至13图示了用于从含氧气体中回收氧的图4A和4B的实施方案的绝热构造。类似的绝热构造(未示出)可用于图5和6的氧化反应器实施方案。

这些可选方案的第一个显示在图7中,其中绝热材料701被布置在压力容器703内部并可接触其内壁。在这种实施方案中,不使用流体封闭导管;而是通过绝热材料自身形成腔705,该腔用于引导膜组件外部区域上的气流。这种绝热材料可接触主要歧管423a、423b和423c、辅助歧管433和主歧管445b。

第二绝热构造显示在图8中,其中绝热材料801靠近压力容器413的内壁布置并可与其接触。在这种实施方案中,使用流体封闭导管411并优选其不与绝热材料801接触。绝热材料优选不接触主要歧管423a、423b和423c、辅助歧管433和主歧管445b。

第三绝热构造显示在图 9 中, 其中绝热材料 901 完全填充容器内壁和流体封闭导管 411、主要歧管 423a、423b 和 423c、辅助歧管 433 和主歧管 445b 的外表面之间的压力容器内部区域。绝热材料可接触内容器壁和流体封闭导管 411、主要歧管 423a、423b 和 423c、辅助歧管 433 和主歧管 445b 的外表面。

另一可选绝热构造显示在图 10 中, 其中绝热材料 1001 形成围绕膜组件的腔 1003, 这个腔用于引导气流经过组件的外部区域。绝热材料 1001 可接触主要歧管 423a、423b 和 423c, 并一般不接触压力容器 413 的内壁。

图 11 显示了另一种替代绝热构造, 其中绝热材料 1101 环绕流体封闭导管 411, 流体封闭导管 411 又环绕如上所述的膜组件。绝热材料 1101 可接触主要歧管 423a、423b 和 423c, 并一般不接触压力容器 413 的内壁和流体封闭导管 411 的外表面。

另一种绝热构造显示在图 12 中, 其中绝热材料 1201 环绕流体封闭导管 411, 流体封闭导管 411 又环绕如上所述的膜组件。绝热材料 1201 可接触主要歧管 423a、423b 和 423c, 一般接触流体封闭导管 411 的外表面, 并一般不接触压力容器 413 的内壁。

最后一种绝热构造显示在图 13 中, 其中绝热材料 1303 被放置在流体封闭导管 411 内并一般接触其内壁, 其中绝热材料 1305 形成围绕膜组件的腔, 这个腔用于引导气流在组件外部区域上。绝热材料 1303 可接触主要歧管 423a、423b 和 423c。

在图 7-13 上述实施方案中的任何一个中, 在主要歧管 423a、423b 和 423c 中一般使用金属-陶瓷密封由金属歧管转变到陶瓷组件。同样, 在图 6 的氧化反应器实施方案和类似于图 7-13 那些实施方案的相应绝热实施方案中, 在主要歧管 533a、533b 和 533c 中一般使用金属-陶瓷密封由金属歧管转变到陶瓷组件。在图 10-13 的实施方案(和氧化反应器的类似实施方案)中, 这些密封优选位于绝热材料 1001、1101、1201 和 1303 内(接触歧管 423a、423b 和 423c 但不接触歧管 433)得到所需的密封操作温度。

在图 7-13 的实施方案的任何一个中, 可在压力容器外部表面周围放置附加绝热材料(未示出), 例如以保护操作人员免受可能热的容器表面。这种附加绝热材料还可用于确保容器内部高于容器内任何气

体的露点。在图 10-13 的实施方案的任何一个中, 附加绝热材料(未示出)可被靠近压力容器的内表面放置。在图 4A、4B 和 5-13 的实施方案的任何一个中, 歧管的任何一个都可被内部和/或外部绝热(未示出)。这种绝热将用于改善流体封闭导管 411 和歧管的热膨胀均匀性。

图 7-13 的实施方案中使用的绝热材料可包含氧化铝、铝硅酸盐、二氧化硅、硅酸钙或适合在高温下使用的其它常规绝热材料。绝热材料可包括例如选自氧化铝纤维、铝硅酸盐纤维、多孔氧化铝和铝硅酸盐中的一种或多种材料。在图 7、10 和 13 的实施方案中, 其中绝热材料本身形成围绕膜组件的腔, 腔的内壁可涂有或覆盖有防止绝热材料中挥发性组分接触膜组件的材料。例如, 可用金属如 Haynes 214 的箔作为腔衬里来防止由绝热材料产生的含 Si 蒸汽物种和/或由金属管道材料产生的含 Cr 蒸汽物种接触膜组件。

绝热材料可包括一种或多种选自氧化镁、氧化钙、氧化铜、碳酸钙、碳酸锶、碳酸钠、氧化锌、氧化锶和含碱土金属钙钛矿中的附加材料, 其中这些材料可被施加到绝热材料的表面和/或分散在整个绝热材料中。可使用这些附加材料代替上述保护床或除了保护床之外还使用这些附加材料。这些材料与惰性反应物气流中存在的污染物反应并除去它们; 这些污染物可包括例如含硫、铬、硅或氧的气态物种。

图 14 显示了以串联流动构造放置板片组的替代实施方案。在这种实施方案中, 高的堆叠由如上所述的板片和间隔物形成, 并且堆叠被安装在压力容器 1401 内。进口 1403 和出口管线 1405 被连接到气体歧管管套装置 1407, 其引导惰性气体流 1408 在交替方向上流过板片组和作为出口流 1409 流过出口管线 1405。进口管线或管道 1404a 是进口 1408 在容器 1401 外面的部分, 出口管线或管道 1404b 是进口 1408 在容器 1401 内部的部分。在这种实施方案中, 堆叠被管套装置分成第一板片区 1411、第二板片区 1413 和第三板片区 1415。进口气体 1408 因此串联流过板片区 1411、1413 和 1415, 并经过出口管线 1405 离开。尽管这里为了说明目的显示了三个板片区, 但可按照需要使用任何数量的板片区。

图 14 的实施方案可用作氧回收设备或氧化反应器设备。当用作氧回收设备时, 堆叠由前面参考图 1 和 2B 所述的板片和间隔物形成。

在氧回收工艺中,进口气体 1408 为加热的加压含氧气体(例如空气),出口流 1409 为贫氧的含氧气体,流过出口管线 1419 的流 1417 为高纯度氧产物流,一般处于比加压含氧气体低的压力下。当用作氧化反应器系统时,堆叠由前面参考图 1 和 2A 所述的板片和间隔物形成。在氧化工艺中,进口气体 1408 为加热的加压反应物气体,出口气体 1409 为氧化反应产物和未反应的反应物气体组分的混合物。流 1417 为贫氧的含氧气流,一般处于比加压反应物气体低的压力下。新鲜的含氧氧化剂气体(例如空气)流入到堆叠中通过内部堆叠歧管,如参考图 2A 所述;在图 14 中不能看见到这个歧管的进口,因为它位于出口管线 1419 后面。

图 14 的实施方案可按照需要在串联和/或并联的多个压力容器内运行。如果需要,可在单个压力容器内安装多个组件。

如前面参考图 4A、4B、5 和 6 所述,串联膜组件可被排列在并联组件的组中。这图示在图 15 中,其为流体封闭导管 511 和导管内膜组件的平面截面图(未按比例)。在这种示例性实施方案中,排列三个平行组件的 5 个组使得每个独立组的串联组件位于公共组件轴上,即组件 501a、503a、505a、507a 和 509a 位于同一轴上,组件 501b、503b、505b、507b 和 509b 位于同一轴上,组件 501c、503c、505c、507c 和 509c 位于同一轴上。因此,在这个例子中,存在三个轴,等于每个组中的组件数目。每个组都包括多个并联组件;例如,组件 501a、501b 和 501c 构成一组并联组件。还可串联排列多个组件;例如,组件 501c、503c、505c、507c 和 509c 构成串联组件。串联组件的定义也可包括组件组;例如,组件 501a、501b 和 501c 的组与组件 503a、503b 和 503c 的组串联。图 15 中的组件构造因此包括串联的组件和并联的组件。

事实上,可能需要促进组件的连续组之间气体的充分径向混合(即气体在偏离一系列组件的轴的方向上流动)以减少在膜组件周围旁通的气体的有害影响。图 15 的组件构造因此可最好被描述为包括并联组件和串联操作的并联组件的组。与在许多气流分布系统的设计中一样,可通过适当选择内部元件(即膜组件)之间的轴向和径向间距和/或使用流体挡板促进气体混合来最大化径向混合程度。

进口 1503 中的进口气流 1501 串联流过径向定向(即并联)组件

的每个组。通过适当选择组件之间的轴向和径向间距，少量气体可旁通过组件 501a、501b 和 501c，但在它于径向上混合或扩散时最终接触下游组件。离开气流 1505 流过出口 1507。每个连续组件组上的气流限定了这种实施方案的串联布置，其中来自一组并联组件的全部或几乎全部气体接触串联组件中的下一组并联组件。可径向地并联使用任意所需数量的组件，和可轴向地串联使用任意所需数量组的并联组件。

在涉及图 4A 和 4B 或图 5 和 6 的本发明的替代实施方案中，并联膜组件的组可以以交错或偏置串联布置被定向，从而第一组三个组件在后面串联有偏置的第二组三个组件，第二组三个组件又在后面串联有偏置的第三组三个组件等等。这图示在图 16 中，其中第一组三个组件 502a、502b 和 502c 在后面串联有第二组三个组件 504a、504b 和 504c，组件 504a、504b 和 504c 在垂直于流体封闭导管 511 的轴的方向上偏置。第三组三个组件 506a、506b 和 506c 相对于第二组偏置，但组件与第一组中的组件共轴。偏置关系可以以类似方式在第四组组件 508a、508b 和 508c 与第五组组件 510a、510b 和 510c 上继续。每个组都可包括并联的多个组件；例如，组件 502a、502b 和 502c 构成一组并联组件。多个组件还可串联布置；例如，组件 502c、504c、506c、508c 和 510c 可构成串联的组件。串联组件的定义还可包括组件的组；例如，组件 502a、502b 和 502c 的组与组件 504a、504b 和 504c 的组串联。图 16 中的组件构造因此包括串联组件和并联组件。

图 16 中的组件位于六个轴上，即组件 502c、506c 和 510c 位于一个轴上，组件 504c 和 508c 位于另一个轴上，等等。这些轴可平行于组件上气体的总体流向。在这种实施方案中，轴的数目大于每组组件中组件的数目。

在图 16 的实施方案中，进口气流 1601 通过进口 1603 进入，并在第一组中的组件 502a、502b 和 502c 上流动。该气体的一部分可绕过组件 502a，但在没有显著径向混合时，将至少接触偏置组件 504a。在组件 502a、502b 和 502c 之间流动的气体将至少接触下面串联的偏置组件 504b 和 504c。从第一组中组件 502a 流动的气体部分将接触第二组中的至少 2 个组件（504a 和 504b）。按照这种方式，这种偏置排列防止了气体直接绕道通过公共轴上组件行之间的间隙。相反，绕

过一组组件中任何组件的气体将直接冲击在下一组组件中的组件上。在没有显著径向混合时，来自组中一个或多个组件的至少一部分气体将接触下一个组中的一个或多个组件，这限定了这种实施方案中的组件串联排列。

按照本发明串联排列的组件的定义因此包括上面结合图 15 和 16 描述的两种实施方案。在这些实施方案中，组件组的轴和串联组件的轴可总体垂直，串联组件的轴可总体平行于通过容器的气流总体方向。其中组件组的轴不总体垂直于串联组件的轴和/或其中串联组件的轴不总体平行于通过容器的气流总体方向的替代实施方案也是可以的。在这些替代实施方案中，组件组与通过容器的气流的总体方向成锐角。这些替代实施方案包括在根据本发明串联排列的组件的定义中。

上面描述的串联反应器系统可用在氧化应用中由含烃进料气如天然气产生合成气体。在这种应用中，重整催化剂可被布置在任何串联组件、任何并联组件、任何串联和并联组件之间和/或在容器中最后组件之后。重整催化剂促进水和/或二氧化碳与烃尤其是甲烷的吸热反应以产生氢气和一氧化碳。催化剂可用于补充或平衡在透过氧和靠近组件中活性膜材料表面的反应物之间发生的放热氧化反应。通过多组件串联反应器系统中组件之间的关键位置适当使用重整催化剂，可控制反应器上的温度分布和产物气体组成实现最佳反应器操作。

通过多组件串联氧化反应器系统组件之间示例性放置合适的催化剂来说明本发明的实施方案。例如，参考图 15，可在第一组组件 501a、501b 和 501c 以及第二组组件 503a、503b 和 503c 中任意组件之间的空间中以连续方式放置催化剂 501d、501e 和 501f。或者，催化剂 501d、501e 和 501f 可在流体封闭导管 511 的内壁之间连续延伸。同样，催化剂可被放置在第二和第三组组件、第三和第四组组件、第四和第五组组件中任何一个或全部之间，或第五组后（未示出）。类似地，催化剂可被以连续方式放置在图 16 实施方案中偏置的组件组中任何一个或全部之间。例如，参考图 16，催化剂 502d、502e 和 502f 可被以连续方式放置在第一和第二组组件之间的空间中。或者，催化剂 502d、502e 和 502f 可在流体封闭导管 511 的内壁之间连续延伸。通常，可将催化剂以连续方式放置在图 15 和 16 中串联的组件组中任

何一个或全部之间或其后。

另外或替代地，可将催化剂放置在一组并联组件中的组件之间以促进组件之间通过的气体的重整反应。例如，在图 15 中，可在组件 505a 和 505b 之间和在 505b 和 505c 之间放置催化剂 505d 和 505e。或者，催化剂 505d 和 505e 可在第一到第五组组件之间的轴向上连续延伸。例如，在图 16 中，催化剂 506d 和 506e 可被放置在组件 406a 和 506b 之间以及 506b 和 506c 之间。通常，可在图 15 和 16 中并联组件的任何一个或全部之间以平行方式放置催化剂。

因此，在这种原理的最广泛应用中，在图 15 和 16 的实施方案中，或在同时具有串联和并联组件布置的任何其它实施方案中，可在任何两个相邻组件之间的空间中放置催化剂。另外，当压力容器 513 与另一个类似的压力容器串联操作时，催化剂可被放置在容器之间，从而来自一个压力容器的流出气体在进入到第二压力容器之前通过催化剂。

可根据压力容器中组件之间的轴向或径向位置，改变催化剂类型和/或数量。例如，在一种可选方案中，可在轴向上改变催化剂活性以最佳控制整个反应器内的组件温度。例如，靠近反应器进口的催化剂段可包括在较低温度下有活性的催化剂（即高 Ni 载量），而在反应器的较高温度区域，最佳催化剂组成可涉及较低的活性和更大的热稳定性（即低 Ni 载量）。按照这种方式，可在反应器任何轴向位置处获得最佳催化剂活性，同时保持催化剂的热稳定性。其它催化剂排列也是可以的，并落在要求的发明的实施方案范围内。

用于这种实施方案的催化剂可包括选自镍、钴、铂、金、钯、铑、钨和铁中的一种或多种金属或包含这些金属的化合物。催化剂可被负载在氧化铝或其它氧化物载体上，并可包括助剂如镧或钾。可通过任何已知的手段包括例如在适合组件之间空间的合适催化剂支架中使用整体或使用颗粒催化剂在组件之间放置催化剂。

上述离子传递膜系统的结构部件如在大多数化学反应器中一样，由可包含铬、硅、钨、钼和其它元素中任何一种的金属合金制成，在高的操作温度下，合金表面处会形成这些元素的氧化物。结构部件还可包括包含化合物如硅石（二氧化硅）或其它耐温氧化物材料的氧化物耐火材料。当这些氧化物暴露于包含蒸汽的气流如热合成气或通过

直接点火预热的空气时，可在合金或耐火材料表面处形成挥发性污染物化合物并升华到热气流内。即使在存在干的含氧气体时，也会形成包含铬的挥发性污染物化合物。

污染物被定义为与离子传递膜系统的结构中的组分反应导致系统性能下降的任何化合物或元素。例如，污染物可与离子传递膜板片中使用的混合传导多组分金属氧化物材料反应导致膜氧渗透性下降。挥发性污染物为在 600℃ 至 1100℃ 范围的高温下作为气体存在的化合物或元素。反应性固体材料为与挥发性污染物反应形成非挥发性反应产物的任何材料。

典型的挥发性污染物可包括例如气态氧-氢氧化物 $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ 、气态氧-氢氧化物 $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ 和气态氢氧化物 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 中的任何一种。类似地，当暴露于氧化气体如空气时，可在合金表面处形成某些金属氧化物并升华到热气流内。可存在的这些挥发性金属氧化物的一种为 CrO_3 。取决于管道和容器中使用的具体合金或耐火材料，其它挥发性氢氧化物、挥发性金属氧-氢氧化物或挥发性金属氧化物可作为污染物化合物存在于离子传递膜反应器中的工艺气体中。挥发性含硫化合物如 SO_2 和 H_2S 可存在于这些气流中，这些化合物也可降低离子传递膜的性能和操作寿命。气流中可存在的其它物种包括 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 中的任何一种和含有 Cl、Br 和 I 中任何一种的化合物。这些化合物或元素也会降低离子传递膜的性能和操作寿命。

在一些膜操作条件下，这些污染物的分压可相对低。但是，在其它操作条件下，分压可高到对于污染物来说足以与离子传递膜材料反应，从而降低膜性能和操作寿命。

用于合成气体或氧生产的离子传递膜系统在 700-950℃ 范围内的温度下暴露于包含升高的 $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ 、 CrO_3 、 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 和 $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ 分压的气流时发生氧通量下降和低的氧通量性能。这些膜的试验后分析表明，膜的空气侧表面涂有含 Cr 氧化物，而合成气体侧表面涂有含 Si 或 W 的氧化物。膜合成气体侧上多孔层表面处的孔被污染物反应产物堵塞。

根据本发明的实施方案，通过使离子传递膜系统装备有一个或多个能减少挥发性金属氧化物污染物接触离子传递膜表面的衬里来减轻由这些污染物引起的问题。衬里可包括选自氧化镁、氧化钙、氧化

铜、碳酸钙、碳酸钠、碳酸锶、氧化锌、氧化锶、它们的组合以及它们的混合物中的组成，并且衬里可被布置在这类系统任何进口管道、出口管道、气体歧管内表面和流体导管内表面的一个或多个部分或段内。衬里不需要覆盖进口管道、出口管道、气体歧管内表面和/或流体导管内表面的整个表面。可将衬里布置在其中工艺温度、合金组成和系统中进行的过程易于产生大量含 Si、Cr、Mo 和/或 W 的金属蒸汽物种的管道、歧管、导管或容器的一个或多个选择部分内。衬里可形成扩散阻挡层使得蒸汽物种不能挥发到离子传递膜系统内的工艺气体内并随后与离子传递膜的多组分金属氧化物反应负面影响工艺效率。

通过在离子传递膜系统内工艺气体流路中放置本发明实施方案的衬里可大大减小挥发性污染物物种的分压。减小可通过一种或多种机理发生，包括下面中的任何一个：（1）由于衬里使金属表面隔绝热工艺气体而降低了污染物源的温度，（2）衬里提供的传质屏障，其中衬里阻碍了挥发性污染物物种从金属表面传递到工艺流内，和（3）通过衬里材料与挥发性污染物物种反应产生稳定固相捕获挥发性污染物。

用于分离氧和空气的离子传递膜系统中的衬里可被有利地定位在进口管道一段或进口管道整个长度内。用于产生合成气或进行部分氧化反应的离子传递膜系统的衬里可被有利地定位在进口管道一段和/或气体歧管一段内。可将衬里结合到任何管道或结构内，其中通过大大减少或消除挥发性物种进入离子传递膜系统的工艺气流得到工艺益处。

可参考图 4A、4B 和 5-14 描述衬里的示例性位置。在图 4A 中，可靠近导管 411 和管道 416a、416b、422a 和 422b 中任何一个的内表面放置衬里。在图 4B 中，可靠近导管 411 内表面放置衬里。在图 5 中，可靠近以下中任何一个的内表面放置衬里：导管 511，管道 516a、516b、558a 和 558b，管道 519a 和 519b，歧管 521-529，和管道 531-539。在图 6 中，可靠近以下中任何一个的内表面放置衬里：导管 511，管道 533a、533b、533c，歧管 523，和管道 519b。在图 7 中，可靠近容器 703 的内表面和/或靠近由绝热材料 701 围绕膜组件形成的流体通道的内表面放置衬里。

在图 8 和 9 中,可靠近导管 411 的内表面放置衬里。在图 10 中,可靠近容器 413 的内表面、绝热材料 1001 的外表面和/或靠近由绝热材料 1001 围绕膜组件形成的流体通道的内表面放置衬里。在图 11 和 12 中,可靠近导管 411 的内表面放置衬里。在图 13 中,可靠近导管 411 的内表面和/或靠近由绝热材料 1303 围绕膜组件形成的流体通道的内表面放置衬里。在图 14 中,可靠近进口管道 1404a 和 1404b、气体歧管管套装置 1407 和出口管道 1405 的内部表面中的任何一个放置衬里。

可靠近图 4A 中导管 411 或图 5 中导管 511 的内表面放置衬里,这种衬里可被具体描述为导管衬里。导管衬里在本文中被定义为靠近导管内壁布置的结构,并包括选自氧化镁、氧化钙、氧化铜、碳酸钙、碳酸钠、碳酸锶、氧化锌、氧化锶、它们的组合以及它们的混合物中的组成。导管衬里组成不包含常规绝热材料中使用的化合物包括但不限于氧化铝、铝硅酸盐、硅石和硅酸钙。导管衬里具有保护离子传递膜的多组分金属氧化物不受如上所述的含 Si、Cr、Mo 和/或 W 蒸汽物种影响的主要目的。尽管导管衬里在小的程度上影响到导管壁或从导管壁的传热,但它不具有显著减少到导管壁或从导管壁的传热的绝热主要目的。如果需要到导管壁或从导管壁的传热的明显减少,可与导管衬里结合使用常规绝热材料。

在图 7 的实施方案中,在离子传递膜组件周围没有放置导管,而是使用绝热材料形成围绕组件的流体通道。在这种情况下,可靠近容器 703 的内壁放置衬里以减少或消除如前所述的气态污染物对膜表面的影响。垂直于轴截取的这种衬里和压力容器的横截面将形成二个同心圆。还可靠近由绝热材料 701 围绕膜组件形成的流体通道的内表面放置衬里。可通过取消任选的流体导管 411 和 511 来改变图 4A 和 5 的实施方案。在这些替代实施方案中,可靠近容器 413 或 513 的内壁放置衬里以减少或消除如前所述的气态污染物对膜表面的影响。垂直于轴截取的这种衬里的任意横截面都将形成二个同心圆。

本发明的衬里可通过常规方法形成并引入到离子传递膜系统所需管道的一段或整个长度内。引入衬里到管道内的一种方法是制造适合在圆柱形管道内的圆柱形截面的衬里。可类似地安装具有其它横截面形状的管道衬里。引入衬里的另一种方法是通过用包括氧化钙、氧化

铜、碳酸钙、碳酸钠、碳酸锶、氧化锌、氧化锶和其混合物或组合的含水浆液涂敷管道内表面并干燥施加的涂层在管道内表面上浇铸衬里。

要求的发明的离子传递膜系统的衬里还可包括氧化铝或氧化锆，其中通过常规方法将选自氧化镁、氧化钙、氧化铜、碳酸钙、碳酸钠、碳酸锶、氧化锌、氧化锶和其混合物或组合的组合物沉积到氧化铝或氧化锆基底上。在另一种实施方案中，衬里可为复合结构，其中衬里材料包括（1）选自氧化镁、氧化钙、氧化铜、碳酸钙、碳酸钠、碳酸锶、氧化锌、氧化锶和其混合物的基础衬里组合物和（2）具有能为衬里提供改善的机械性能的其他组成的材料。

用于本文描述的离子传递膜系统的一种衬里基本由氧化镁组成，其中通过常规方法形成衬里，只是在衬里中包括不有助于或有损于衬里效用的其它添加剂和材料。包括氧化镁的衬里还可包括选自氧化钙、氧化铜、碳酸钙、碳酸钠、碳酸锶、氧化锌、氧化锶中的一种或多种组成。可由氧化镁和氧化钙的混合物制造衬里。

可由本说明书中提到物质的致密或多孔组合物形成适合本文所述应用的衬里。因此，衬里可具有不连通的孔隙或衬里可具有任何所需程度的孔隙率，只要衬里在离子传递膜系统操作期间保持结构完整性即可。此外，可在管道所需部分放置若干段衬里，其中每段衬里由不同的组合物形成。衬里可为砖的形式，被堆叠作为管道壁的衬里。或者，衬里可为矩形板的形式。

可使用任何适合制造由多组分金属氧化物、氧化铝等形成的管道的常规技术制造本发明的衬里。可分段形成具有不同长度的衬里以适合它们制造和安装到离子传递膜系统的管道和零件内。垂直于衬里轴截取的衬里横截面可形成同心圆、方形或任何其它形状，衬里形状可由制造成本和其它常规工程考虑因素确定。数段衬里可首尾相连地被安装在系统管道内，或可被任何轴向距离分开，取决于在工艺操作期间从没有衬里的管道内表面进入系统的污染物允许数量。

应制造本文描述的衬里具有结构强度足以通过压力配合等插入到所需管道内的厚度和足以能使离子传递膜系统中过程运行的厚度，同时在运行期间保持结构衬里完整性。压力配合是在系统工作期间产生污染物的离子传递膜系统的管道和其它部分中安装衬里的有利方法。

衬里段的所需厚度取决于衬里段的直径、衬里段的机械性质、工艺操作期间衬里段中出现的应力和其它工艺参数。衬里厚度可为例如 0.1 和 6 英寸之间。

为了提供膜表面的附加保护，可与上述衬里联合使用保护床。保护床在气体接触膜表面前从工艺气体中除去任何残余的挥发性污染物。这些残余污染物可在例如在膜组件上游衬里未完全覆盖系统金属表面时或出现衬里失效时形成。如下面所述，可将保护床战略性地定位在离子传递膜反应器容器前面或内部的气流中，其中保护床的温度可在 600°C 和 1100°C 之间；典型地，保护床的温度可在 700°C 和 950°C 之间。应定位保护床靠近膜组件以减少净化气流被保护床和膜之间管道中的金属重新污染。保护床被定义为包含反应性固体材料并设计允许流动气体接触反应性固体材料的任何容器或壳。净化气流被定义为其中已通过使含污染物的工艺流接触保护床中反应性固体材料减少污染物浓度的工艺流。

在一个实施方案中，如图 17 所示，可通过在进口 415 中安装保护床 1701 以在接触膜组件 401、403、405、407 和 409 前处理进口气流 417 来改进用作氧化反应器的图 4A 的反应器系统。保护床 1701 与进口管道 416a 和 416b 流体连通，其中进口管道 416a 在压力容器 413 外面，进口管道 416b 在压力容器 413 内部。或者，保护床 1703 可被安装在压力容器 413 内部，在流体封闭导管 411 进口前。保护床 1703 与进口管道 416a 和 416b 流体连通，其中进口管道 416a 在压力容器 413 外面，进口管道 416b 压力容器 413 内部。所述高纯度氧气产品可以含有 99.9 体积%的氧气。

在另一种实施方案中，如图 18 所示，可通过在进口 515 中安装保护床 1801 以在接触膜组件 501、503、505、507 和 509 前处理进口气流 517 来改进用作氧化反应器的图 5 的反应器系统。保护床 1801 与进口管道 516a 和 516b 流体连通，其中进口管道 516a 在压力容器 513 外面，进口管道 516b 压力容器 513 内部。或者，保护床 1803 可被安装在压力容器 513 内部，在流体封闭导管 511 进口前。保护床 1803 与进口管道 516a 和 516b 流体连通，其中进口管道 516a 在压力容器 513 外面，进口管道 516b 压力容器 513 内部。替代或另外地，保护床 1805 可被安装在主进口歧管 519 外部以处理加热加压的含氧氧化剂气

体 553。保护床 1805 与进口管道 519a 和 519b 流体连通，其中进口管道 519a 在压力容器 513 外面，进口管道 519b 在压力容器 513 内部。作为保护床 1805 的替代，可在压力容器 513 内主进口歧管 519 中安装保护床 1807，如所示。保护床 1807 与主进口歧管 519a 和 519b 流体连通，其中主进口歧管 519a 在压力容器 513 外面，主进口歧管 519b 在压力容器 513 内部。如下面所述，保护床可被安装在膜组件 501、503、505、507 和 509 任何一个的中间。

在图 17 中，可靠近以下部件中任何一个的内表面放置衬里：导管 411，管道 416a 上游和/或保护床 1701 下游，管道 416b 上游和/或保护床 1703 下游，和管道 422a 和 422b。在图 18 中，可靠近以下部件中任何一个的内表面放置衬里：导管 511，管道 516a 上游和/或保护床 1801 下游，管道 516b 上游和/或保护床 1803 下游，管道 519a 上游和/或保护床 1805 下游，管道 519b 上游和/或保护床 1807 下游，歧管 521-529，管道 531-539，和管道 558a 和 558b。

通过多组件串联氧化反应器系统的组件之间放置合适的保护床除去挥发性污染物说明本发明的另一种实施方案。例如，通过在第一组组件 501a、501b 和 501c 中和第二组组件 503a、503b 和 503c 中任何组件之间的空间以串联方式放置保护床 1901、1903 和 1905 来改进图 15 的反应器，如图 19 中所示。或者，保护床 1901、1903 和 1905 可在流体封闭导管 511 内壁之间连续延伸。同样，可在第二和第三组组件、第三和第四组组件、第四和第五组组件或第五组组件之后中任何一个或全部之间放置保护床（未示出）。类似地，通过改变图 16 的实施方案，可在偏置的组件组中任何一个或全部之间以串联方式放置保护床，如图 20 中所示。例如，如所示，可在第一组组件 502a、502b 和 502c 中的任何一个和第二组组件 504a、504b 和 504c 中的任何一个之间的空间中以串联方式放置保护床 2001、2003 和 2005。或者，保护床 2001、2003 和 2005 可在流体封闭导管 511 内壁之间连续延伸。通常，保护床可以以串联方式被放置在图 19 和 20 中串联组件组中任何一个或全部之间或下游。

另外或替代地，可在一组并联组件中的组件之间放置保护床以从在组件之间经过的气体中除去污染物。例如，在图 19 中，可分别在组件 505a 和 505b 之间以及 505b 和 505c 之间放置保护床 1907 和 1909。

或者,保护床 1907 和 1909 可在第一至第五组组件之间的轴向上连续延伸。在图 20 中,保护床 2007 和 2009 可被放置在组件 506a 和 506b 以及 506b 和 506c 之间。通常,可在图 19 和 20 中并联组件中任何一个或全部之间以并联方式放置保护床。

因此,在这种原理的最广泛应用中,在图 19 和 20 的实施方案中,或在同时具有串联和并联组件布置的任何其它实施方案中,可在任何二个相邻组件之间的空间中放置保护床。另外,当压力容器 513 与另一个类似的压力容器串联操作时,可在容器之间放置保护床以便来自一个压力容器的流出气体在通入到第二压力容器之前经过保护床。

可在图 14 的实施方案中使用保护床,其中保护床(未示出)被安装在进口管线 1403 中,在容器 1401 外面或内部。替代或者另外地,保护床(未示出)可被安装在第一板片区 1411 板片卸出侧、第二板片区 1413 板片进入或卸出侧和第三板片区 1415 板片进入侧中的任何一个处。

在上述保护床实施方案中,可在平行六面体状或盘状多孔容器中包含反应性材料,其中多孔容器被设计装配在组件之间,如所示。保护床可有利地具有与膜组件的轴向横截面尺寸和形状类似的轴向横截面;或者,保护床可在流体封闭导管 511 内壁之间连续延伸。

其它实施方案也是可以的,其中图 19 和 20 的反应器系统通过增加保护床使得催化剂和保护床都被以任何所需构造布置在膜组件之间来改进。例如,催化剂和保护床可在串联膜组件的连续组之间的轴向上交替。或者,可按照需要在串联膜组件之间放置催化剂和保护床。

上述实施方案中的每个保护床都包含与挥发性污染物反应的反应性材料。可在保护床中放置选自多孔丸粒、珠、棒、挤出物、多孔泡沫、管和实心蜂窝体或整料的任何形式的反应性材料。保护床可为具有进口和出口的典型压力容器,其中用筛或本领域中已知的其它多孔载体将反应性材料支撑在反应器内。或者,可使用盘状或平行六面体状多孔容器支撑反应性材料,其中多孔容器可被设计配合在管线长度内或反应器容器内部,如下面所述。

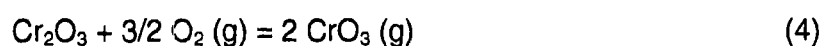
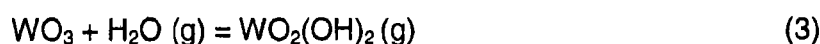
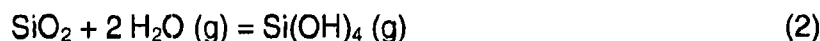
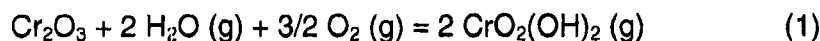
保护床可包含例如选自氧化镁、氧化钙、氧化铜、碳酸钙、碳酸钠、碳酸锶、氧化锌、氧化锶和含碱土金属钙钛矿中的一种或多种反应性材料。含碱土金属钙钛矿具有通式 $A_xA'_{x'}B_yB'_{y'}O_{3-d}$, 其中 A 包

括镧、钇中的一种或多种和镧系元素中的一种；A' 包括 Ca、Sr 和 Ba 中的一种或多种；B 和 B' 包括第一行过渡金属 Mg、Ga 和 Al 中的一种或多种； $0.9 < x+x' < 1.1$ ； $0.9 < y+y' < 1.1$ ； $x' > 0$ ；d 为使化合物电荷呈中性的数。

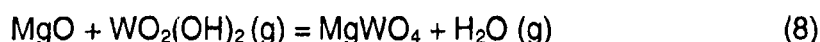
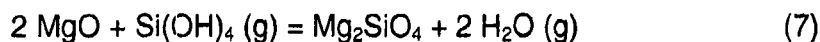
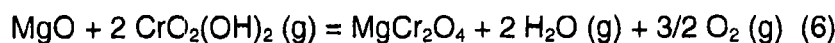
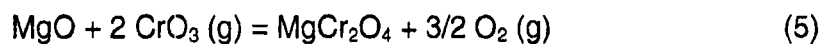
在一种实施方案中，可在保护床中使用 MgO 以在气体接触膜组件中的膜之前从气体中除去这些挥发性污染物化合物。MgO 是用于此的有效反应性材料，并且它安全、易于处理和便宜。挥发性气相污染物的分压可被减少最高几个数量级，这能显著减少或消除膜污染和损坏。

可在保护床中放置选自多孔丸粒、珠、棒、挤出物、多孔泡沫、管、多孔蜂窝体以及多孔和实心蜂窝或整料的任何形式的 MgO。MgO 将与含铬、硅和/或钨的气相污染物反应分别形成 $MgCr_2O_4$ (亚铬酸镁)、 Mg_2SiO_4 (硅酸镁) 和 $MgWO_4$ (钨酸镁)。这些反应产物非常稳定、能安全处理并环境友好；废保护床材料的处置因此简单和不昂贵。

在气相和固体氧化物的界面处发生的形成上述挥发性污染物的示例性反应如下：



在填充有 MgO 的保护床中发生的发生如下：



这些反应的热力学平衡计算表明，气流中污染物相的分压可通过与 MgO 反应被降低一个数量级或以上，这将减少或消除膜材料的污染。这可通过比较按照上面方程式 2、3、4、5、7 和 8 计算的与管线金属合金平衡和与保护床材料平衡的污染物化合物的分压来说明。

图 21 说明了在 0.25bara 氧分压下在 850°C 和 900°C 之间含 Cr 合

合金上和 MgO 保护床材料上 Cr_2O_3 的平衡浓度, 并指示了 Cr_2O_3 气相分压被保护床减少 1 个数量级。合金上蒸汽压的计算假定合金表面为纯 Cr_2O_3 。

图 22 说明了在 8.0bara 水分压下在 850°C 和 900°C 之间含 Si 合金上和 MgO 保护床材料上 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 的平衡浓度, 并指示了 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 气相分压被保护床减少近 3 个数量级。合金上蒸汽压的计算假定合金表面为纯 SiO_2 。

图 23 说明了在 8.0bara 水分压下在 850°C 和 900°C 之间含 W 合金上和 MgO 保护床材料上 $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ 的平衡浓度, 并指示了 $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ 气相分压被保护床减少大于 2 个数量级。合金上蒸汽压的计算假定合金表面为纯 WO_3 。

保护床中的 MgO 可为多孔丸粒、珠或棒的形式以为反应提供高的表面面积和增强通过保护床的湍流减小任何气相传质阻力。例如, 保护床可填充有纯度为 99.8wt%、平均直径为 0.2cm、平均长度为 0.4cm 和开孔率为 30% 的 MgO 棒。可按照需要使用其它颗粒形状、尺寸和孔隙率。或者, 可使用多孔 MgO 的蜂窝体提供较低的压降。保护床的其它构造包括多孔泡沫、结构化填料和随机填料。镁是相对小的阳离子和快速的扩散体, 如果 MgO 表面被反应产物包住, 则应提供最低可能的固相传质阻力。将由挥发性物种的传递和与 MgO 反应的速度限制过程确定保护床的尺寸。这些过程包括挥发性物种气相扩散到 MgO 的表面、MgO 与挥发性物种反应和 Mg 或挥发性物种通过 MgO 上形成的任何反应产物扩散。

上面描述了除去通过水与铬、硅、钼和/或钨的氧化物反应形成的典型挥发性污染物的本发明实施方案。这些实施方案也可适用于由任何其它合金化元素的氧化物或由任何氧化物耐火材料在热表面暴露于含蒸汽气流如热合成气体或通过直接点火预热的空气时形成的类似挥发性污染物。例如, 这些其它合金化元素可包括钼和/或钨; 氧化物耐火材料可包括钼的氧化物和/或钨的氧化物。

除了除去上述挥发性污染物外, 本发明的实施方案还可用于除去工艺气体中可能存在的其它挥发性污染物。这些可包括例如 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 中的任何一种和包含 Cl、Br 和 I 中任何一种的化合物。本发明的实施方案还可适用于除去挥发性含硫污染物如二氧化硫和/或硫化

氢。本发明的实施方案还可适用于除去钼的氧-氢氧化物。

本发明的保护床实施方案因此可适用于通过使气流与一种或多种反应性固体材料接触在高温例如 600-1100°C 范围内从气流中除去一种或多种挥发性污染物化合物。气流可包含选自水、氧气、氮气、一氧化碳、二氧化碳、氢气和甲烷中的一种或多种组分。一种或多种反应性材料可选自氧化镁、氧化钙、氧化铜、碳酸钙、碳酸钠、碳酸锶、氧化锌、氧化锶和含碱土金属钙钛矿。

尽管上述保护床和衬里被描述用于离子传递膜系统，但这些保护床和衬里可用在其中必须从高温气流中除去类似挥发性污染物的任何应用中。例如，保护床可用在固体氧化物燃料电池中以保护燃料电池材料不被气态污染物损害。

尽管参考某些具体实施方案说明和描述，但本发明无论如何不打算限制于显示的细节。相反，只要不脱离本发明的精神，可在权利要求等价物的范围内在细节方面作出各种变化。

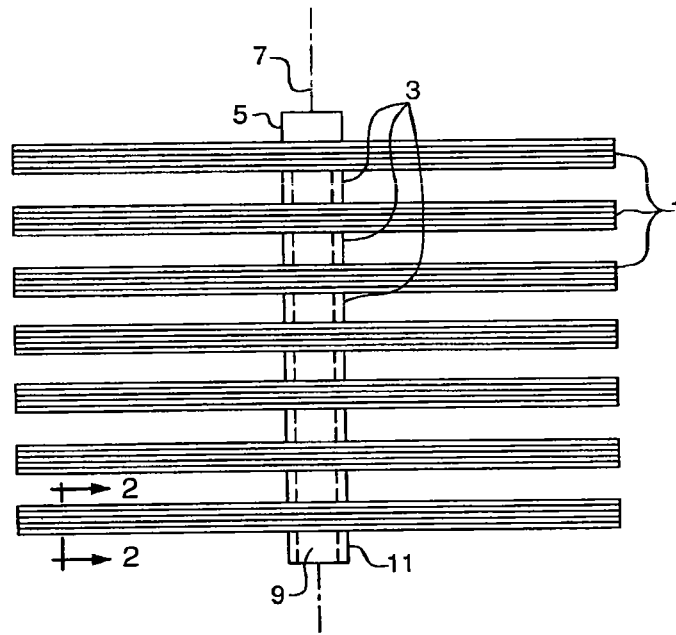


图 1

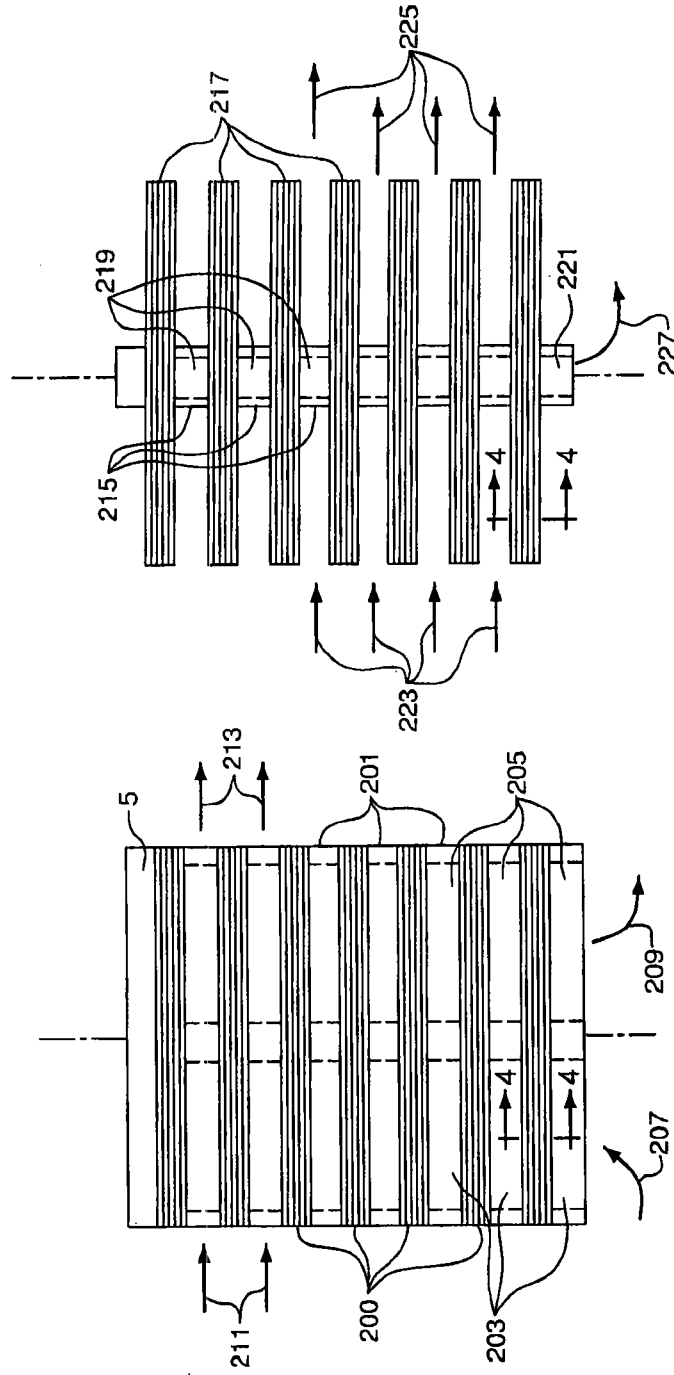


图 2B

图 2A

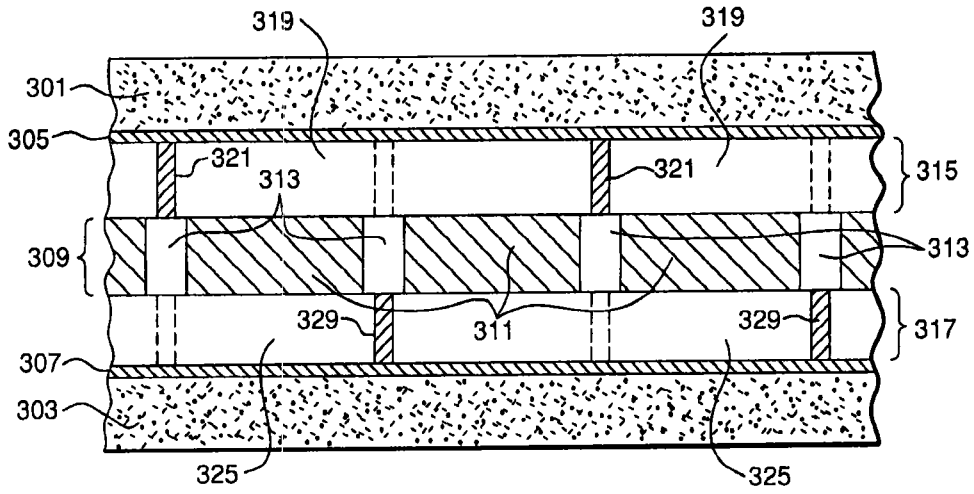


图 3A

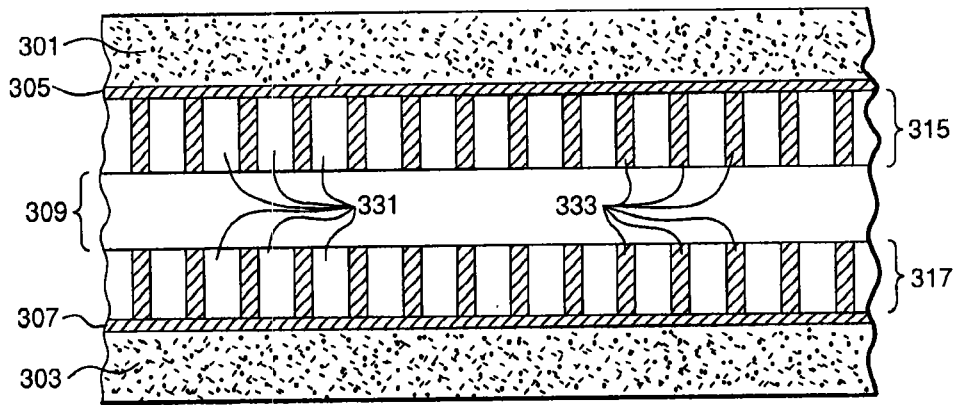


图 3B

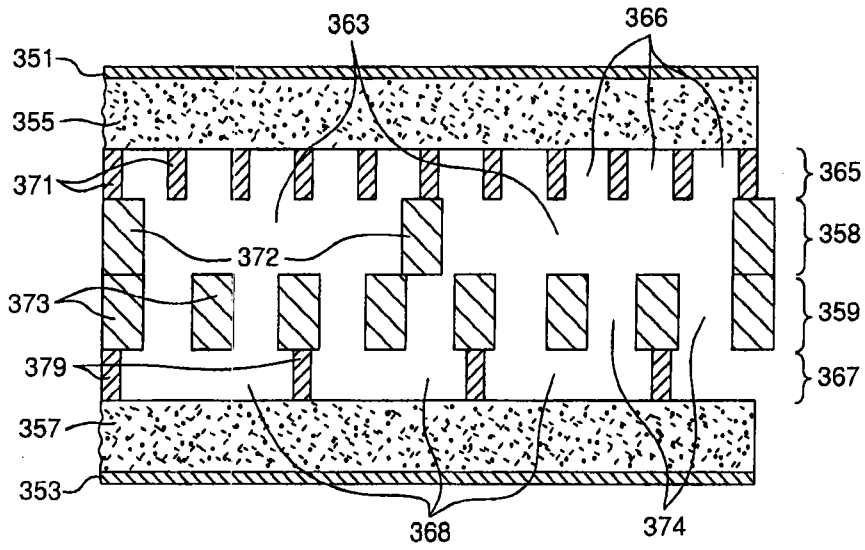


图 3C

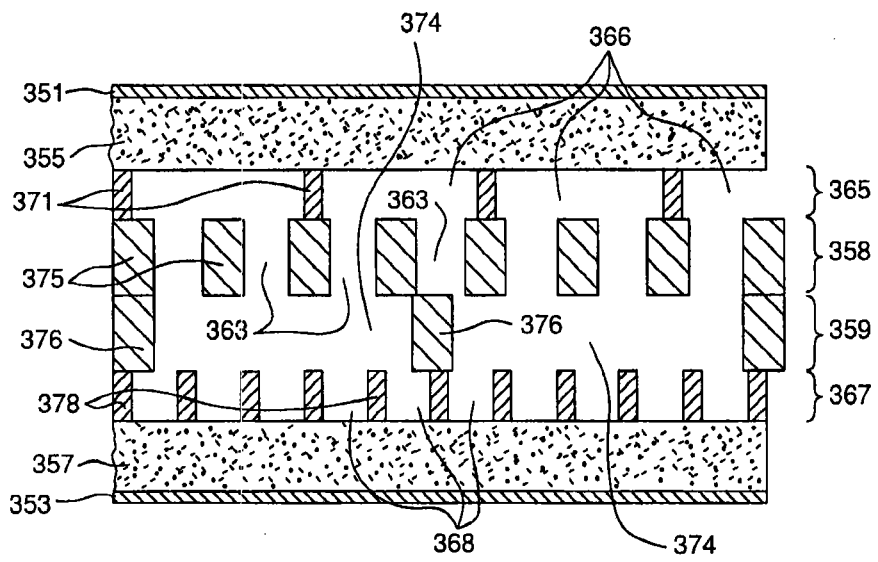


图 3D

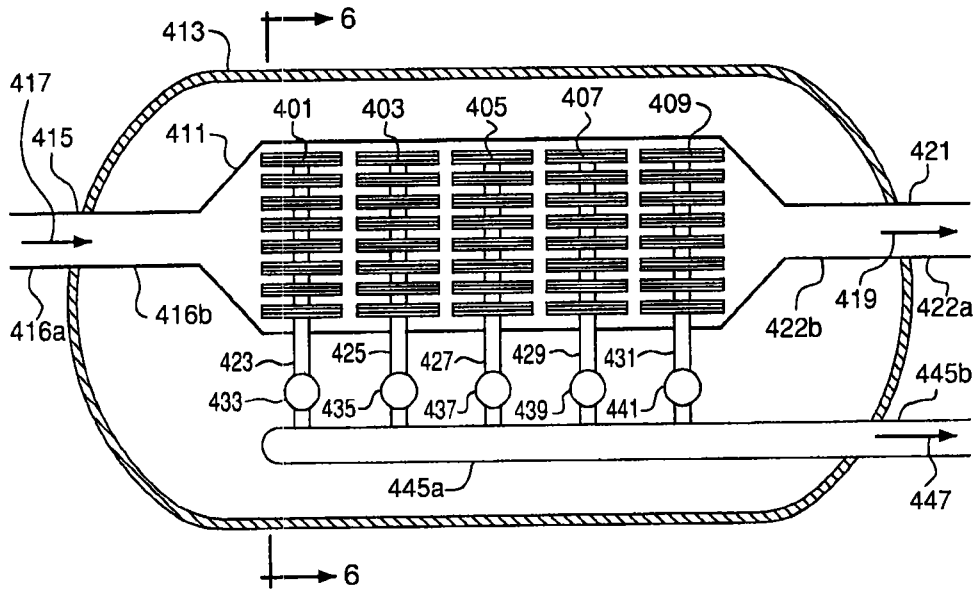


图 4A

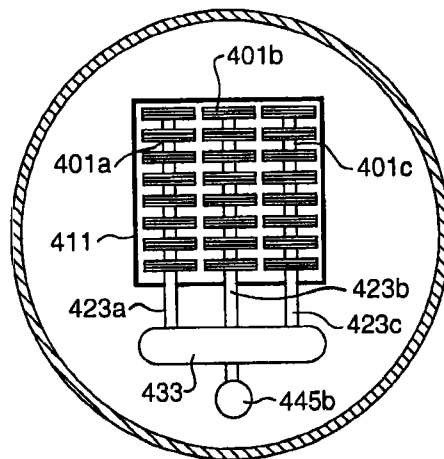


图 4B

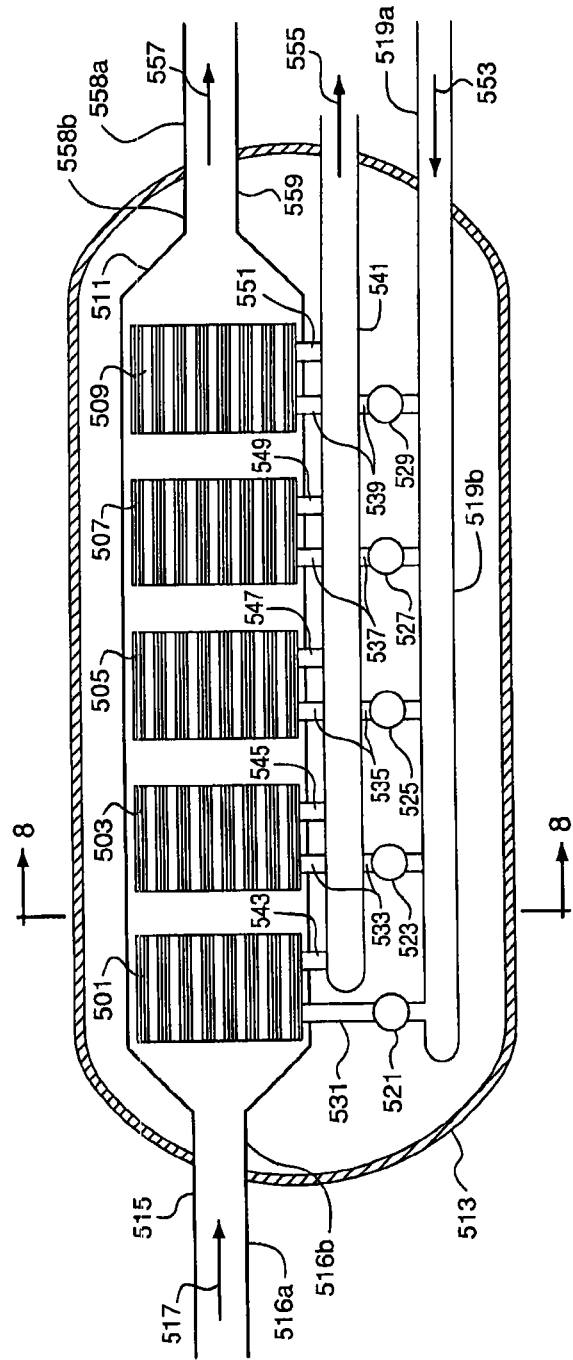


图 5

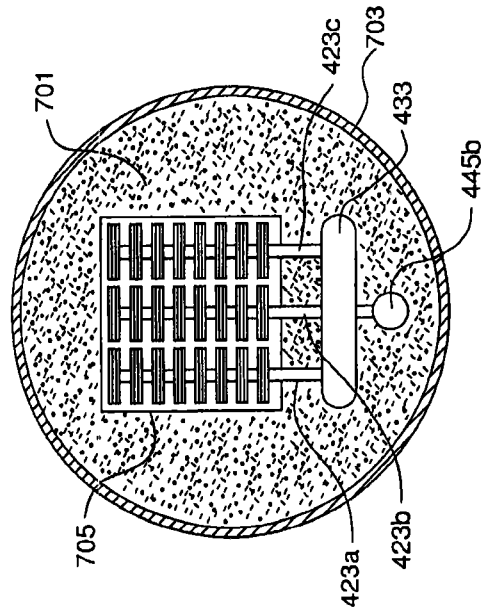


图 7

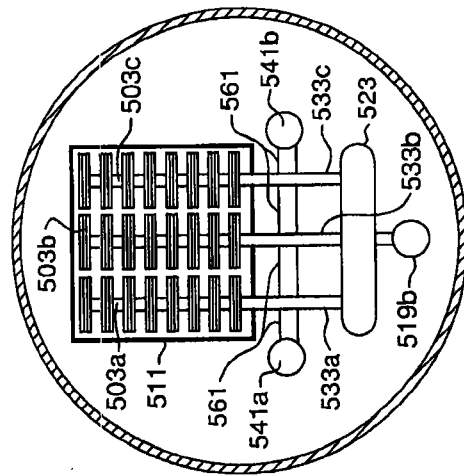


图 6

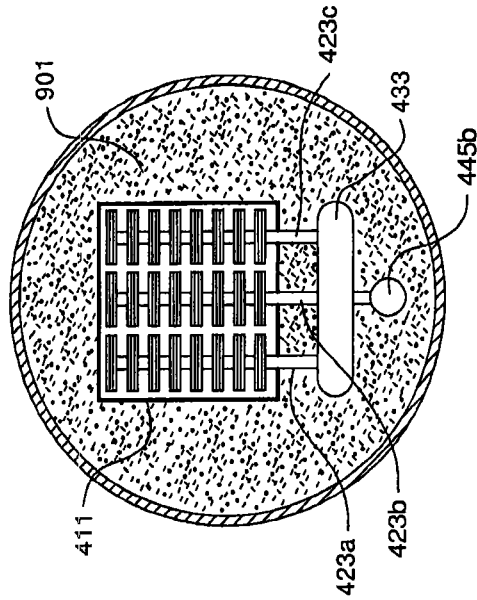


FIG. 9

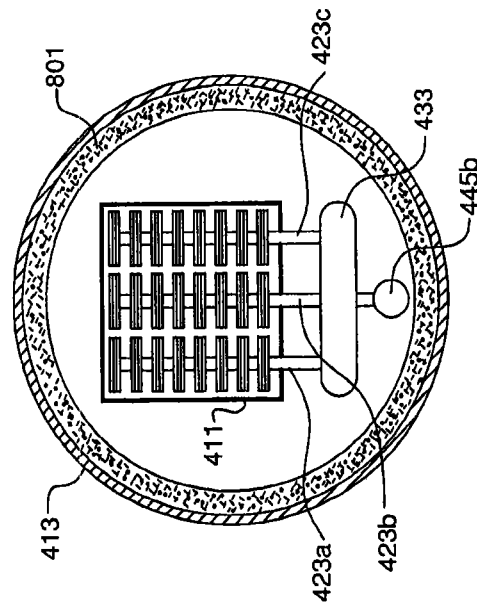


FIG. 8

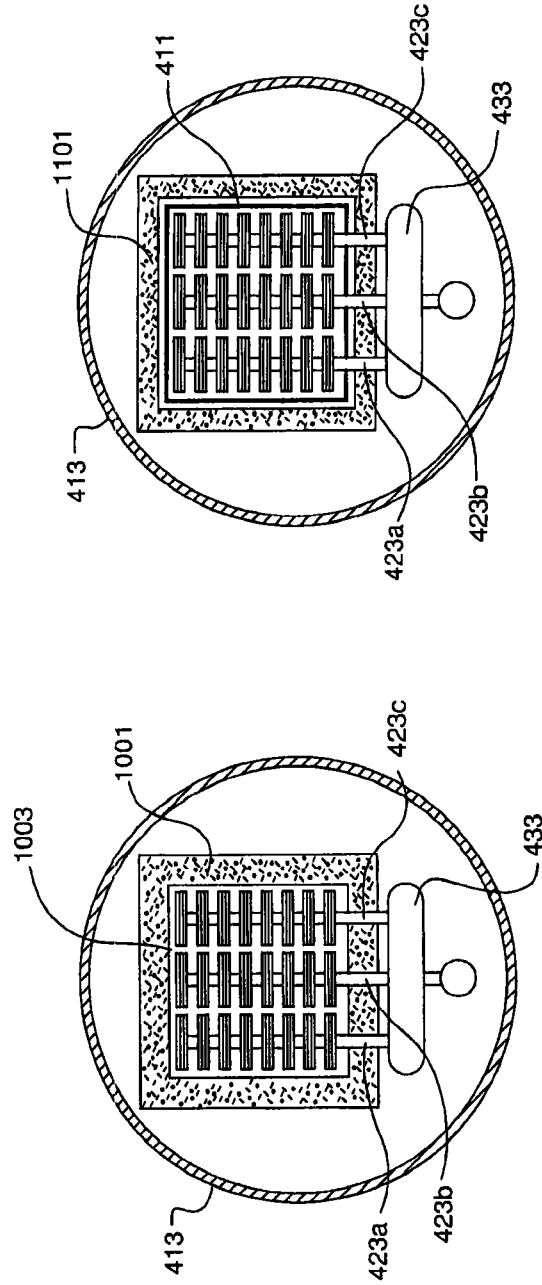


图 11

图 10

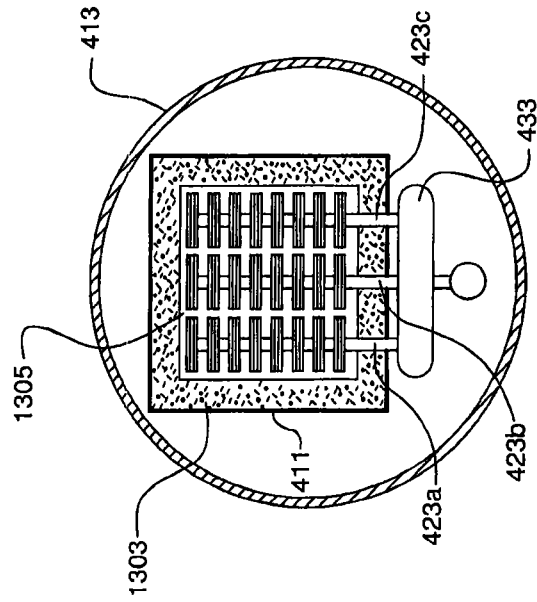


图 12

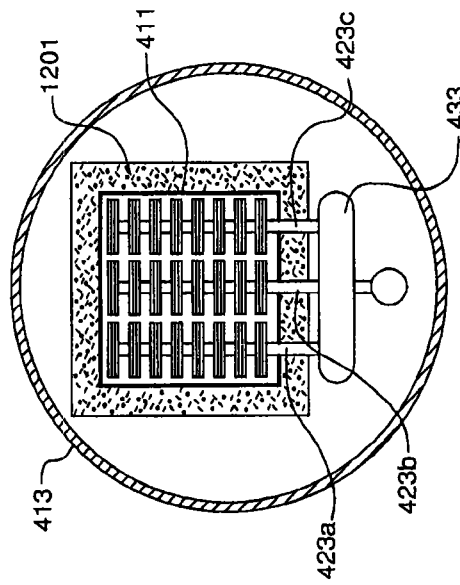


图 13

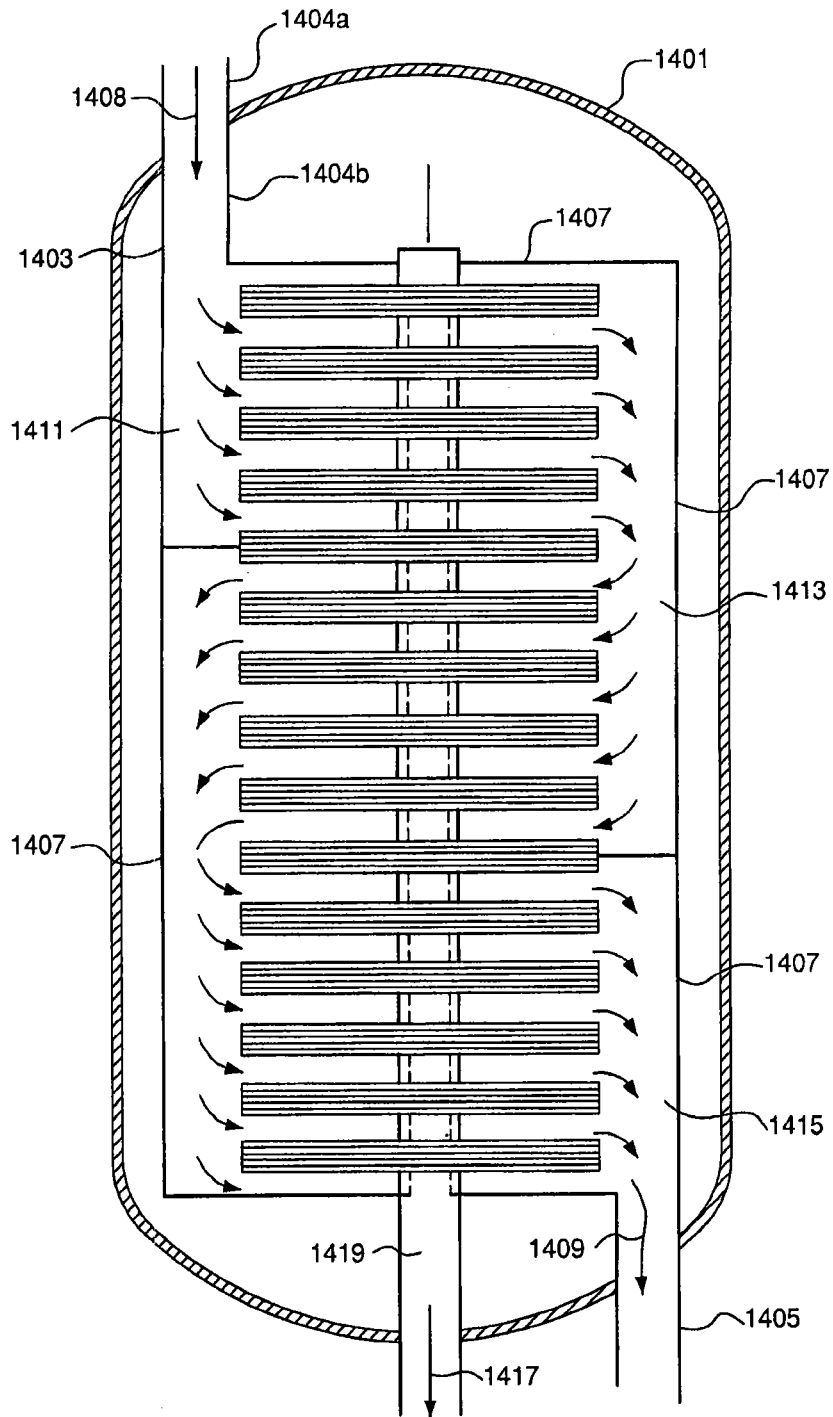


图 14

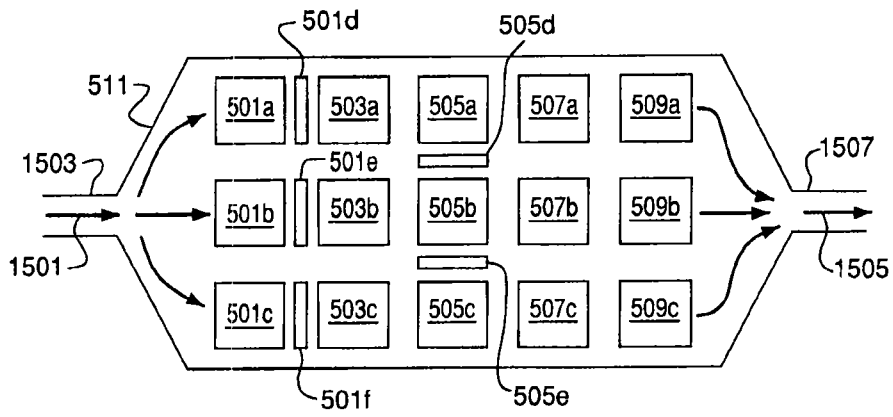


图 15

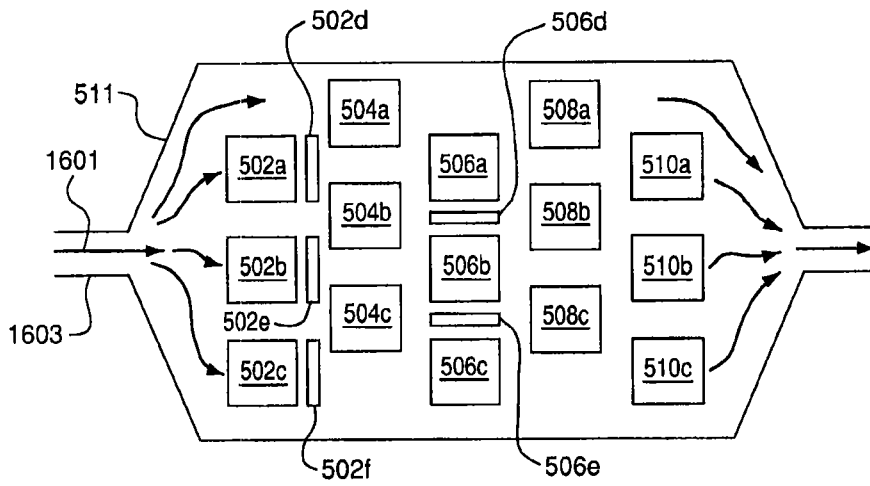


图 16

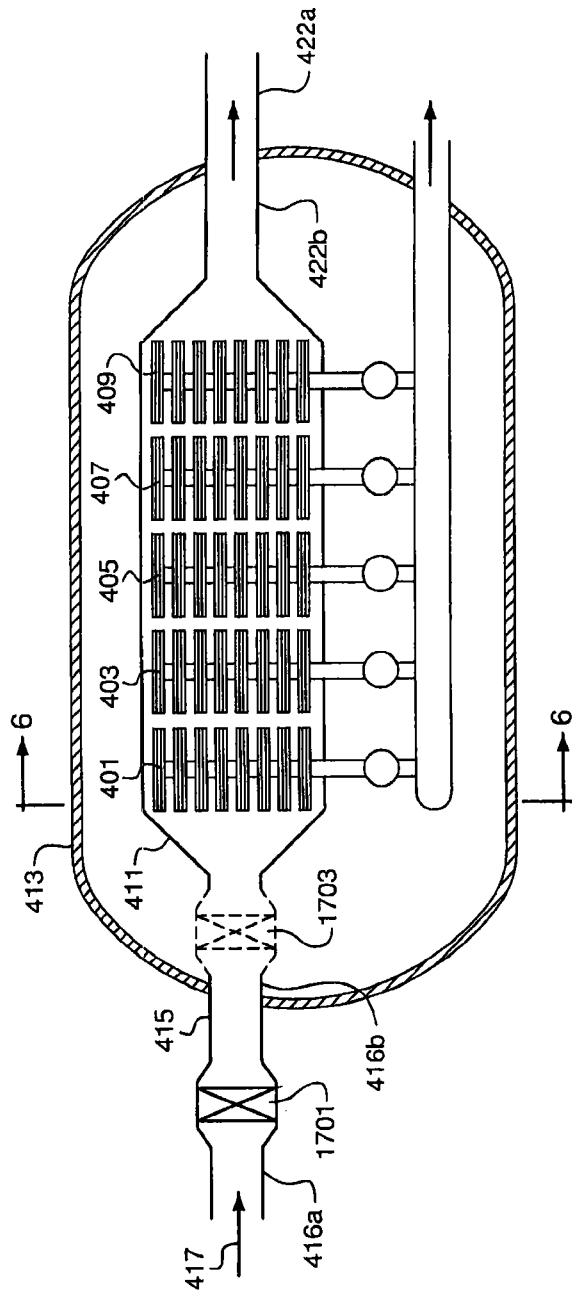


图 17

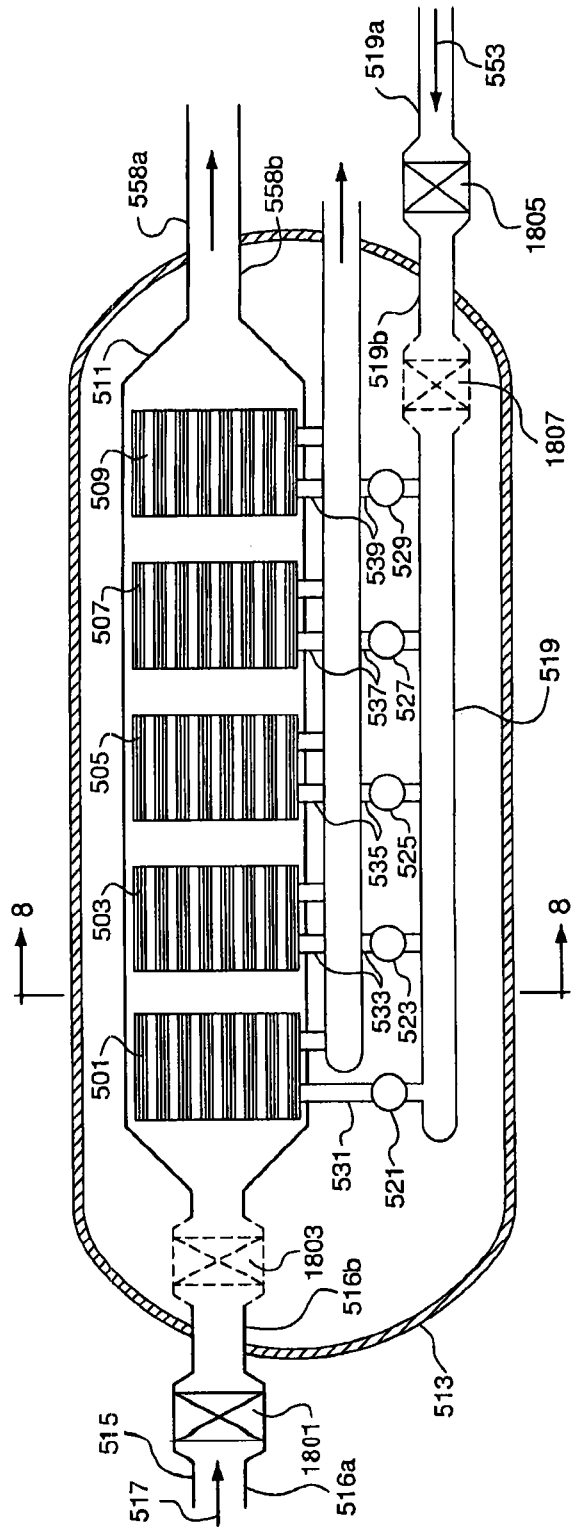


图 18

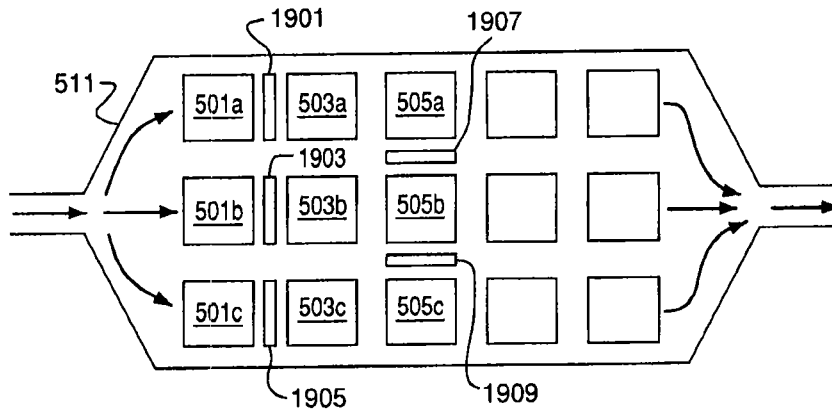


图 19

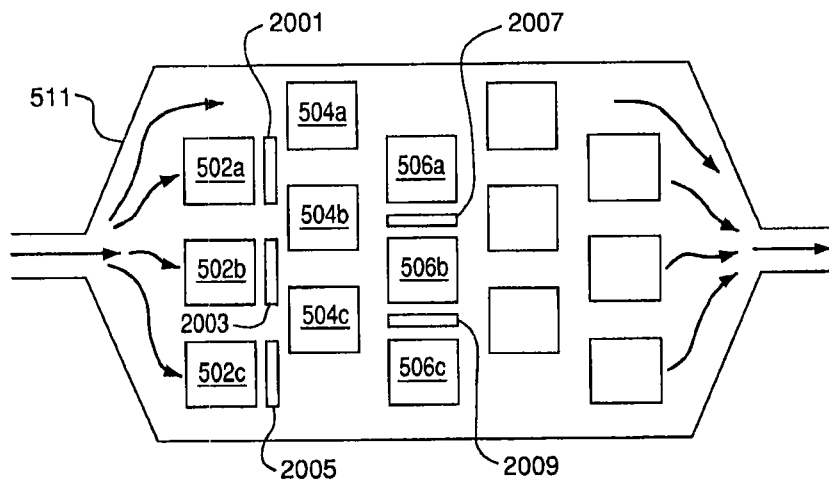


图 20

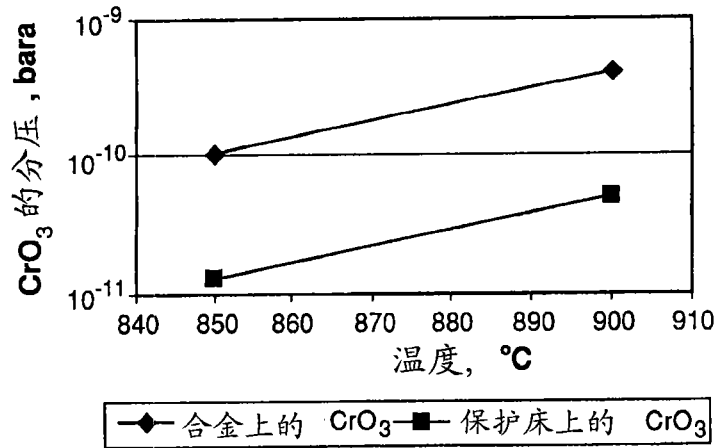


图 21

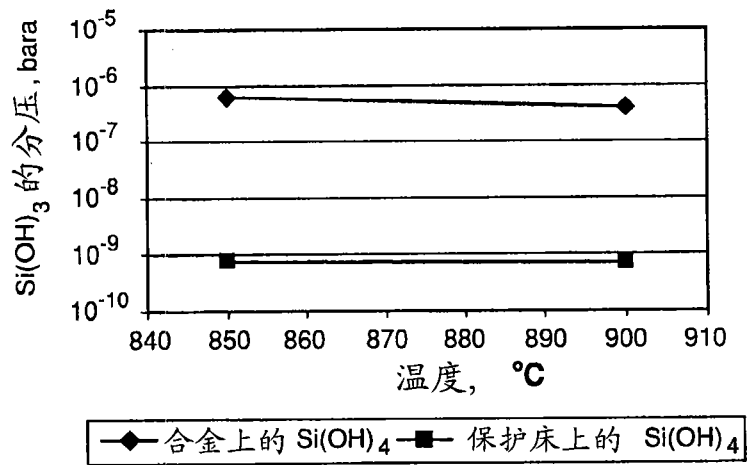


图 22

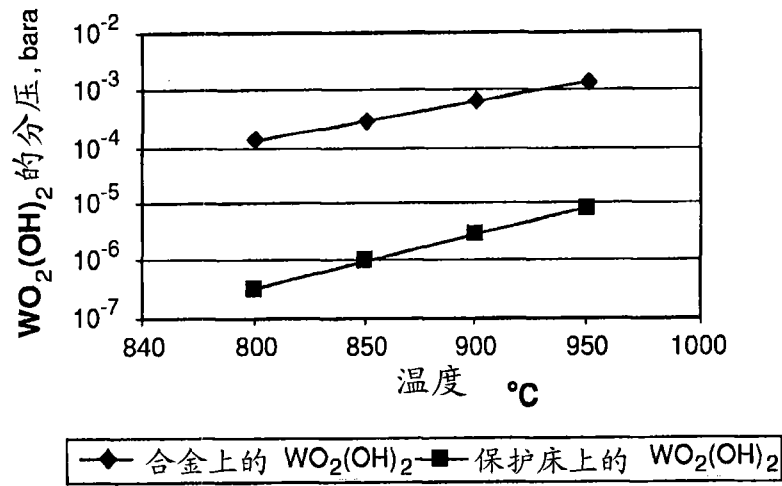


图 23

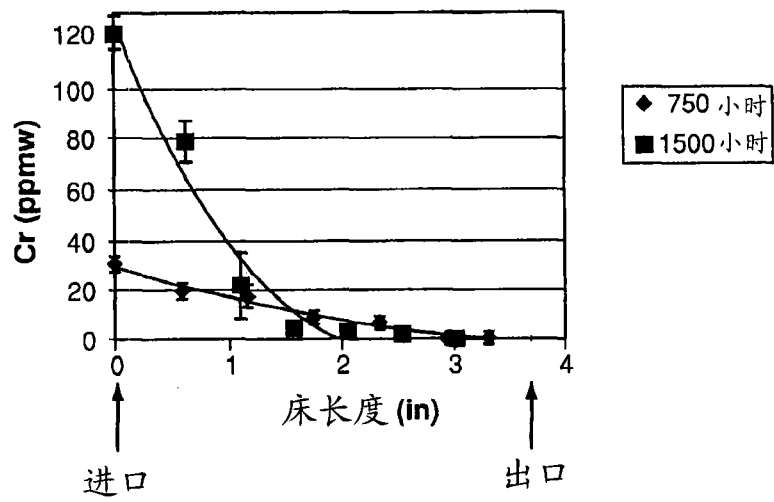


图 24