



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104245576 A

(43) 申请公布日 2014. 12. 24

(21) 申请号 201380020423. 3

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 03. 15

C01B 31/02 (2006. 01)

(30) 优先权数据

B01J 19/26 (2006. 01)

61/624, 573 2012. 04. 16 US

B82B 1/00 (2006. 01)

B82B 3/00 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 10. 16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/000076 2013. 03. 15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/158159 EN 2013. 10. 24

(71) 申请人 赛尔斯通股份有限公司

地址 美国犹他州

(72) 发明人 D·B·诺伊斯

(74) 专利代理机构 北京德崇智捷知识产权代理

有限公司 11467

代理人 王金双

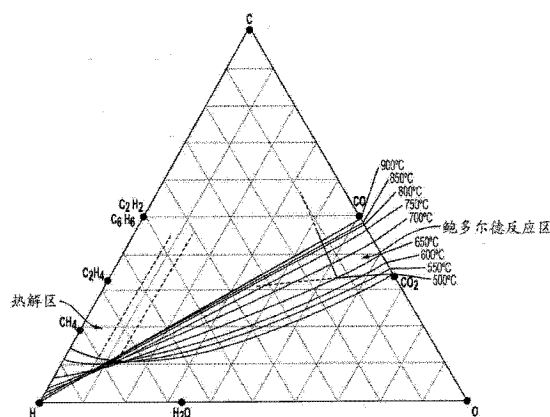
权利要求书2页 说明书19页 附图7页

(54) 发明名称

从通过还原碳氧化物来产生固体碳材料的过程中回收热能的方法和系统

(57) 摘要

一种从至少一种固体碳材料的产生过程中回收热能的方法包括在大于或等于约 400℃ 的温度下、在大于或等于约 1×10^5 帕的压力下, 并且在至少一种催化剂材料的存在下使至少一种碳氧化物材料与至少一种气态还原材料反应以产生至少一种固体碳材料和包含水蒸汽的气态流出物流。从包含水蒸汽的气态流出物流中提取热能。公开产生可回收热能的其它方法, 以及具有热能回收的固体碳产生系统。



1. 一种从至少一种固体碳材料的产生过程中回收热能的方法,其包括:

在大于或等于约 400°C 的温度下、在大于或等于约 1×10^5 帕的压力下,并且在至少一种催化剂材料的存在下使至少一种碳氧化物材料与至少一种气态还原材料反应以产生至少一种固体碳材料和包含水蒸汽的气态流出物流;以及

从所述气态流出物流中提取热能。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其中在至少一种催化剂材料的存在下使至少一种碳氧化物材料与至少一种还原材料反应包括在大于或等于约 500°C 的温度下和约 1×10^5 帕至约 1×10^9 帕范围内的压力下使所述至少一种碳氧化物材料与所述至少一种还原材料反应。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述至少一种气态还原材料包括氢和含氢化合物中的至少一种。

4. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述至少一种催化剂材料包括选自元素周期表的第 5 至 10 族的至少一种元素。

5. 如权利要求 1 所述的方法,其中从所述气态流出物流中提取热能包括将来自所述气态流出物流的热能转移至至少一种其它材料。

6. 如权利要求 5 所述的方法,其中将来自所述气态流出物流的热能转移至至少一种其它材料包括将来自所述气态流出物流的热能转移至所述至少一种碳氧化物材料和所述至少一种还原材料中的至少一种。

7. 如权利要求 5 所述的方法,其中将来自所述气态流出物流的热能转移至至少一种其它材料包括将热能转移至至少一种交换流体以形成至少一种高压蒸气。

8. 如权利要求 7 所述的方法,其进一步包括使所述高压蒸气膨胀以产生功率并且生成电力。

9. 如权利要求 1 所述的方法,其中从所述气态流出物流中提取热能包括以至少一种冷却材料来冷却所述气态流出物流以产生包含液态水的冷却气态流出物流并且将热能提供至所述至少一种冷却材料。

10. 如权利要求 9 所述的方法,其进一步包括电解所述液态水以产生氢气和氧气。

11. 如权利要求 10 所述的方法,其进一步包括将所述氢气的至少一部分再循环至所述气态还原材料。

12. 一种产生可回收热能的方法,其包括:

将包含至少一种碳氧化物和至少一种气态还原材料的来源气体流引入其中具有至少一种催化剂材料的反应器中;

使所述至少一种碳氧化物和所述至少一种还原剂在所述至少一种催化剂材料的存在下反应以产生包含至少一种固体碳材料和气态水的反应产物流;

将所述至少一种固体碳材料与所述气态水分离;以及

从至少所述气态水中提取热量。

13. 如权利要求 12 所述的方法,其中从至少所述气态水中提取热量包括将来自至少所述气态水的热量转移至所述来源气体流,然后将所述来源气体流提供至所述反应器。

14. 如权利要求 12 所述的方法,其中从至少所述气态水中提取热量包括将来自至少所述气态水的热量转移至至少一种交换流体。

15. 如权利要求 14 所述的方法,其中将来自至少所述气态水的热量转移至至少一种交

换流体包括：

将来自至少所述气态水的热量转移至第一交换流体以形成热的第一交换流体；以及
将来自所述第一热的热交换流体的热量转移至第二交换流体。

16. 如权利要求 14 所述的方法，其中将来自至少所述气态水的热量转移至至少一种交换流体包括将来自至少所述气态水的热量转移至与所述气态水在流体上分离的液态水以产生高压蒸汽。

17. 如权利要求 16 所述的方法，其进一步包括：

在膨胀式涡轮中使所述高压蒸汽膨胀以产生功率并且生成电力；以及
使膨胀式涡轮排气冷凝以形成液态水。

18. 一种具有至少一个热能回收装置的固体碳产生系统，其包括：

反应器，其被配置成在至少一种催化剂材料的存在下将至少一种碳氧化物和至少一种还原材料放热转化成至少一种固体碳材料和气态反应产物流；和

至少一个热交换器，其被定位并配置成从至少所述气态反应产物流中回收热能。

19. 如权利要求 18 所述的热能产生系统，其进一步包括膨胀式涡轮，所述膨胀式涡轮被配置成使从所述至少一个热交换器接收的交换流体膨胀。

20. 如权利要求 18 所述的热能产生系统，其进一步包括分离器，所述分离器被配置成将所述至少一种固体碳材料与所述气态反应产物流分离。

21. 如权利要求 18 所述的热能产生系统，其中所述至少一个热交换器包含被配制成抵抗金属粉化的金属和金属合金中的至少一种。

22. 一种固体碳产生方法，其包括：

在反应区中、在催化剂存在下使至少一种碳氧化物与至少一种还原气体放热反应以产生固体碳材料和气态反应产物；以及

从所述反应区中提取热能。

从通过还原碳氧化物来产生固体碳材料的过程中回收热能的方法和系统

[0001] 优先权声明

[0002] 本申请要求 2012 年 4 月 16 日提交的美国临时专利申请序列号 61/624,573 “Methods and Systems for Thermal Energy Recovery from Production of Solid Carbon Materials by Reducing Carbon Oxides”申请日的权益,其公开内容全部通过引用方式并入本文。

技术领域

[0003] 本公开的实施方案总体上涉及产生固体碳材料的方法和系统。更具体地说,本公开的实施方案涉及利用热能回收和转化来产生固体碳材料的方法和系统。

背景技术

[0004] 公开内容全部通过引用方式并入本文的 2012 年 2 月 9 日公布的美国专利公布号 2012/0034150A1 公开与本文有关的背景信息。

[0005] 另外的信息在以下文件中公开,在以下文件中将 Dallas B. Noyes 列为发明人,并且每个文件的公开内容全部通过引用方式并入本文:

[0006] 1. 与上述公布相同日期提交的国际申请号 ____ (代理人案号 3525-P10945.1PC), “Methods and Structures for Reducing Carbon Oxides with Non-Ferrous Catalysts”, 其要求 2012 年 4 月 16 日提交的 U. S. S. N. 号 61/624,702 的权益;

[0007] 2. 与上述公布相同日期提交的国际申请号 ____ (代理人案号 3525-P10947.1PC), “Methods for Producing Solid Carbon by Reducing Carbon Dioxide”, 其要求 2012 年 4 月 16 日提交的 U. S. S. N. 61/624,723 的权益;

[0008] 3. 与上述公布相同日期提交的国际申请号 ____ (代理人案号 3525-P11001.1PC), “Methods and Reactors for Producing Solid Carbon Nanotubes, Solid Carbon Clusters, and Forests”, 其要求 2012 年 4 月 16 日提交的 U. S. S. N. 61/624,753 的权益;

[0009] 4. 与上述公布相同日期提交的国际申请号 ____ (代理人案号 3525-P11002.1PC), “Methods for Treating an Offgas Containing Carbon Oxides”, 其要求 2012 年 4 月 16 日提交的 U. S. S. N. 61/624,513 的权益;

[0010] 5. 与上述公布相同日期提交的国际申请号 ____ (代理人案号 3525-P11248.1PC), “Methods for Using Metal Catalysts in Carbon Oxide Catalytic Converters”, 其要求于 2012 年 4 月 16 日提交的 U. S. S. N. 61/624,848 的权益;

[0011] 6. 与上述公布相同日期提交的国际申请号 ____ (代理人案号 3525-P11249.1PC), “Methods and Systems for Capturing and Sequestering Carbon and for Reducing the Mass of Carbon Oxides in a Waste Gas Stream”, 其要求 2012 年 4 月 16 日提交的 U. S. S. N. 61/624,462 的权益;

[0012] 7. 与上述公布相同日期提交的国际申请号 ____ (代理人案号 3525-P11361.1PC),

“Methods and Systems for Forming Ammonia and Solid Carbon Products”,其要求2012年7月13日提交的U. S. S. N. 61/671, 464的权益;并且

[0013] 8. 与上述公布相同日期提交的国际申请号 ____ (代理人案号 3525-P11771PC), “Carbon Nanotubes Having a Bimodal Size Distribution”,其要求2012年4月23日提交的U. S. S. N. 61/637, 229的权益。

[0014] 固体碳具有许多商业应用。这些应用包括例如碳黑和碳纤维在轮胎、油墨等中用作填充剂材料的长期用途、各种形式石墨的许多用途(例如,电极、热防护屏中的热解石墨)以及巴克敏斯特富勒烯和碳纳米管的创新性和新兴应用。制造各种形式固体碳的常规方法通常涉及在合适催化剂的存在下进行烃的热解。烃用作碳来源是归因于烃的历史上丰富的可获得性和低成本。在固体碳的生产中使用碳氧化物作为碳来源在很大程度上未得到利用。

[0015] 碳氧化物,尤其二氧化碳,是可从点源排放物如烃燃烧的排出气体或从一些过程废气中提取的丰富气体。二氧化碳还可从空气中提取。因为点源排放物具有比空气高得多的浓度的二氧化碳,所以其通常是收获二氧化碳的经济来源。然而,通过从空气中的二氧化碳来本地制造固体碳产物,可消除运输成本,因此空气的直接可获得性可提供成本抵消。

[0016] 当目标是通过捕捉和后续封存二氧化碳(例如,通过注入地质岩层中)来减少或消除二氧化碳排放至大气中时,二氧化碳作为发电和化学过程的副产物日益变得可获得和廉价。举例来说,捕捉和封存二氧化碳是一些“环保”烧煤发电站的基础。在当前实践中,捕捉和封存二氧化碳需要大量成本。

[0017] 存在碳、氧和氢可反应的有限数量的方法。存在其中已经识别各种平衡的涉及这些三种元素的一系列反应。烃热解涉及有利于固体碳产生的氢与碳之间的平衡,其中通常几乎没有氧存在。鲍多尔德(Boudouard)反应,也称为“一氧化碳歧化反应”是有利于固体碳产生的碳与氧之间的平衡范围,其中通常几乎没有氢存在。波许(Bosch)反应处于所有碳、氧和氢在也有利于固体碳产生的反应条件下都存在的平衡范围内。

[0018] 烃热解、鲍多尔德和波许反应之间的关系可根据如图1展示的C-H-O平衡图来理解。图1的C-H-O平衡图展示固体碳,包括碳纳米管(“CNT”)的各种已知途径。烃热解反应在连接氢(H)与碳(C)的平衡线上(即,三角形的左边缘)。鲍多尔德,或一氧化碳歧化反应,在连接氧(O)和C的平衡线上(即,三角形的右边缘)发生。横贯此图的不同温度的平衡线展示固体碳将会形成的大致区域。对于每个温度,固体碳可在相关平衡线上方的区域中形成,但是总体上不会在平衡线下方的区域中形成。

[0019] 美国专利7,794,690(Abatzoglou等人)教导封存来自有机材料的碳的干式重整过程。Abatzoglou公开了利用2D碳封存催化剂以及任选地3D干式重整催化剂的过程。举例来说,Abatzoglou公开有机材料(例如,甲烷、乙醇)和CO₂的干式重整的两阶段过程,在第一阶段中,在3D催化剂上形成合成气,随后在2D碳钢催化剂上将合成气碳封存以形成CNT和碳纳米丝。2D催化剂可为无孔金属或陶瓷载体上的活性金属(例如,Ni、Rh、Ru、Cu-Ni、Sn-Ni),或单块载体上的铁基催化剂(例如,钢)。3D催化剂可具有类似组成,或可为类似载体上的复合催化剂(例如,Ni/ZrO₂-Al₂O₃)。Abatzoglou公开预先活化2D催化剂,方法是在催化剂的表面上在超过其低共熔点的温度下使惰性气体流通过,以使铁转化成其α相。Abatzoglou教导在两阶段过程中将水减少到最低限度或在干式重整第一阶段期间

在在反应性气体混合物中引入低浓度（0 至 10 重量％）的水。

[0020] 希望获得形成固体碳的新方法和系统。进一步希望新方法和系统是能量有效的、成本有效的并且操作相对简单。

发明内容

[0021] 本文描述的实施方案包括通过还原碳氧化物来产生固体碳，并且回收和转化热能的方法和系统。举例来说，根据本文描述的一个实施方案，从至少一种固体碳材料的产生中回收热能的方法包括在大于或等于约 400°C 的温度下、在大于或等于约 1×10^5 帕的压力下，并且在至少一种催化剂材料的存在下使至少一种碳氧化物材料与至少一种气态还原材料反应以产生至少一种固体碳材料和包含水蒸汽的气态流出物流。从气态流出物流中提取热能。

[0022] 在另外的实施方案中，产生可回收的热能的方法包括将包含至少一种碳氧化物和至少一种气态还原材料的来源气体流提供至其中具有至少一种催化剂材料的反应器。至少一种碳氧化物和至少一种还原剂在至少一种催化剂材料的存在下反应以产生包含至少一种固体碳材料和气态水的反应产物流。将至少一种固体碳材料与气态水分离。从至少气态水中提取热量。

[0023] 在另外的实施方案中，具有热能回收的固体碳产生系统包括被配置成在至少一种催化剂材料存在下将至少一种碳氧化物和至少一种还原材料放热地转化成至少一种固体碳材料和气态反应产物流的反应器，以及被定位和配置成从至少气态反应产物流中回收热能的至少一个热交换器。

[0024] 在另外的实施方案中，固体碳产生方法包括在反应区中、在催化剂存在下使至少一种碳氧化物与至少一种还原气体放热反应以产生固体碳材料和气态反应产物。从反应区中提取热能。

附图说明

[0025] 本公开的特征和优势通过参考结合附图来进行的以下详细说明而变得明显，其中：

[0026] 图 1 描绘 C-H-O 平衡图；并且

[0027] 图 2 至 7 是根据本公开的实施方案的包括热能回收和转化修改的固体碳产生系统的简化示意图。

具体实施方式

[0028] 以下描述提供具体细节，如催化剂类型、物流组成和处理条件（例如，温度、压力、流动速率等）以便提供本公开的实施方案的全面描述。然而，本领域普通技术人员将了解，本公开的实施方案可在不使用这些具体细节的情况下实施。事实上，本公开的实施方案可结合在行业中使用的常规系统和方法来实施。另外，仅了解本公开的实施方案所必需的那些工艺部件和操作在以下详细描述。本领域普通技术人员将了解，一些工艺部件（例如，管线、线路过滤器、阀门、温度检测器、流动检测器、压力检测器等）在本文中必然公开并且添加各种常规工艺部件和操作是与本公开一致的。伴随本申请的图只出于说明目的，并且不

欲为任何具体材料、设备或系统的实际视图。另外，附图之间的共同元件可保持相同数字标识。

[0029] 如本文使用，单数形式“一个（种）”和“所述”意欲也包括复数形式，除非上下文明确另外指示。

[0030] 如本文使用，术语“和 / 或”包括一个或多个相关联列出项目的任何和所有组合。

[0031] 如本文使用，关系术语，如“第一”、“第二”、“顶部”、“底部”、“上部”、“下部”、“上方”、“下方”等在理解本公开和附图中是为了清楚和便利来使用并且不暗示或取决于任何特定偏好、定向或顺序，除非上下文文明明确另外指示。

[0032] 如本文使用，关于给定参数、性质或条件的术语“大致上”在一定程度上意味着本领域普通技术人员理解给定参数、性质或条件可发生较小程度的变化，如在可接受的制造容差内。

[0033] 描述利用热能回收和转化来产生固体碳的方法和系统。本公开的方法和系统促进经由在催化剂的存在下至少一种碳氧化物（例如，一氧化碳或二氧化碳）与至少一种还原材料（例如，氢、甲烷等）之间的还原反应来能量有效地产生至少一种固体碳材料。本公开的方法和系统可与产生碳氧化物和还原材料中一者的常规方法和系统组合。还原反应的反应条件（例如，温度、压力、停留时间）可改变以实现固体碳材料的所需形态或配置（例如，形状、大小）。本公开的还原反应可在图 1 展示的 C-H-O 相位图的内部区域内发生，其中可在固体碳、碳化合物、氢和氧之间建立平衡。C-H-O 相位图的内部区域包括有利于形成 CNT，以及其它形式固体碳的多个点。本公开的方法和系统促进捕捉来自还原反应的过量热能以增强固体碳材料产生过程的能量效率。回收的过量热能可例如用于至少部分地给一个或多个设备或装置提供动力。本公开的方法和系统有利地实现产生有价值的固体碳材料包括但不限于 CNT 的能量有效方法。

[0034] 本公开的一个实施方案现在参照示意性地示出固体碳产生系统 100 的图 2 来描述。如图 2 中展示，固体碳产生系统 100 可包括至少一个热交换器 102、至少一个加热器 104、反应器 106 和分离器 110。热交换器 102 可接收来源气体流 101 并且可增加来源气体流 101 的温度以形成热的来源气体流 105，其可被引导至加热器 104。

[0035] 来源气体流 101 可包括至少一种碳氧化物（例如，二氧化碳、一氧化碳）和至少一种气态还原材料。在至少一些实施方案中，碳氧化物是一氧化碳（CO）和二氧化碳（CO₂）的组合。碳氧化物可从原生烃的燃烧获得、可从大气（例如，空气）获得，或可从某个其它来源获得。气态还原材料可包括可在反应器 106 内、在至少一种催化剂的存在下经历与碳氧化物化学反应以形成至少一种固体碳材料的已知还原材料，如在下文进一步详细描述。作为非限制性实例，气态还原材料可为烃气体（例如，低级烃烷，如甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷等）、醇（例如，乙醇）或氢（H₂）气。利用时，烃气体和 / 或醇可充当气态还原材料和另外的碳材料的来源。在一个或多个实施方案中，至少一部分来源气体流 101 可为合成气体（“合成气”）。合成气包括大量 CO 和 H₂，以及少量其它材料，如 CO₂ 和 N₂。在至少一些实施方案中，气态还原材料是甲烷（CH₄）与 H₂ 的组合。在另外的实施方案中，气态还原材料和碳氧化物可在单独流（例如，还原材料流和碳氧化物流）中提供至热交换器 102。来源气体流 101 可具有碳氧化物与还原材料的任何所需比率。

[0036] 热交换器 102 可为在本领域中已知用于将热量从一个流体或气体交换至另一个

流体或气体的任何合适装置或设备。举例来说,热交换器 102 可为间壁式热交换器(例如,套管式热交换器、管壳式热交换器等),其用于加热来源气体流 101,同时冷却热侧流 114(于下文描述)。离开热交换器 102 的热的来源气体流 105 可具有高达反应器 106 的操作温度的温度,如约 300℃至约 1000℃,如约 350℃至约 800℃范围内的温度。热的来源气体流 105 可具有约 25 磅/平方英寸 (psi) (即约 1.72×10^5 帕) 至约 1,000psi (即约 6.90×10^6 帕),如约 35psi (即约 2.41×10^5 帕) 至约 600psi (即约 4.14×10^6 帕) 或约 45psi (即约 3.10×10^5 帕) 至约 100psi (即约 6.9×10^5 帕) 的范围内的压力。在至少一些实施方案中,离开热交换器 102 的热的来源气体流 105 具有约 800℃的温度和约 48psi (即,约 3.31×10^5 帕) 的压力。在其它实施方案中,另外的处理装置(例如,压缩机、物质流量控制器、气体分析器等)可提供于热交换器 102 的上游以控制来源气体流 101 的压力和流动速率。

[0037] 热交换器 102 还可被配置和操作成大致上降低或消除其中的金属粉化。如本文使用,术语“金属粉化”是指一种腐蚀现象,其中由纯金属和金属合金形成并且包含纯金属和金属合金的结构在包含碳的气态环境中、在约 450℃至约 850℃范围内的温度下降级(例如,分裂)成粉末或“粉尘”。热交换器 102 可例如由展现增强的金属粉化抗性的至少一种金属和金属合金,如铁、铬和铝的合金 (FeCrAl 合金),以及镍、铬和铝的合金形成并且包含所述材料。合适金属和金属合金可从许多来源购得,包括但不限于从 Sandvik AB (Amherst, NY) 在 Kanthal APM 商品名称下购得、从 Special Materials Corporation (Huntington, WV) 在 INCONEL® 合金 693 商品名称下购得。在一些实施方案中,热交换器 102 的至少一部分(例如,与来源气体流 101 和热侧流 114 中的一个或多个相互作用的部分)由 Kanthal APM 和 INCONEL® 合金 693 中的至少一种形成并且包含所述材料。在另外的实施方案中,热交换器 102 的至少一部分(例如,与来源气体流 101 和热侧流 114 中的一个或多个相互作用的部分)由陶瓷材料形成并且包含所述材料。

[0038] 加热器 104 可为被配置和操作成增加气态材料的温度的已知设备或装置。作为非限制性实例,加热器 104 可为燃烧加热器、电阻加热器、电感加热器和电磁加热器中的至少一种。加热器 104 可接收热的来源气体流 105 并且可将热的来源气体流 105 的温度增加至预定的设定点。预定的设定点可取决于反应器 106 的操作参数,如在下文进一步详细描述。举例来说,预加热器 104 可将热的来源气体流 105 的温度增加直至反应器 106 的操作温度,如高达约 1000℃的温度。在进一步实施方案中,如当热交换器 102 足以将来源气体流 101 加热直至反应器 106 的操作温度时,加热器 104 可省略。另外,类似于热交换器 102,加热器 104 可由展现增强的金属粉化抗性的至少一种金属和金属合金形成并且包含所述材料。在一些实施方案中,加热器 102 的至少一部分(例如,与热的来源气体流 105 相互作用的部分)由 Kanthal APM 和 INCONEL® 合金 693 中的至少一种形成并且包含所述材料。

[0039] 热的来源气体流 105 可离开加热器 104,并且可被引导至反应器 106。反应器 106 可为被配置和操作成从热的来源气体流 105 的组分或反应物(例如,碳氧化物和气态还原材料)形成反应产物流 108 的任何合适设备或装置。反应产物流 108 可包含至少一种固体碳材料(例如,石墨、石墨烯、碳黑、烟炱、碳纤维、巴克敏斯特富勒烯、单壁 CNT、多壁 CNT、金刚石等)和至少一种另外的材料(例如,一种或多种另外的反应产物,如水;热的来源气体流 205 的未反应的组分,如二氧化碳、一氧化碳和氢;催化剂材料等)。

[0040] 举例来说,反应器 106 可被配置和操作成由 CO_2 与 H_2 之间的波许反应来形成固体

碳和水 (H₂O), 这是根据以下方程:

[0041]



[0042] 波许反应可为放热的。作为非限制性实例, 如果用于形成 CNT, 波许反应可促进在 650°C 下约 24.9kcal/mol 的热能输出 (即, 生成热 (ΔH) 为约 -24.9kcal/mol)。作为另一个非限制性实例, 如果用于形成石墨, 波许反应可促进在 650°C 下约 23.8kcal/mol 的热能输出 (即, ΔH 为约 -23.8kcal/mol)。作为另一个非限制性实例, 如果用于形成巴克敏斯特富勒烯, 波许反应可促进在 650°C 下约 13.6kcal/mol 的热能输出 (即, ΔH 为约 -13.6kcal/mol)。波许反应中的碳灯黑的形成是吸热的, 在 650°C 下消耗大约 147.5kcal/mol (即, ΔH 是 +147.5kcal/mol)。在波许反应中的碳灯黑的形成是吸热的, 在 650°C 下利用约 147.5kcal/mol 的热能输入 (即, ΔH 为约 +147.5kcal/mol)。方程 1 的波许反应可分解成两个步骤, 这是根据以下方程:

[0043]



[0044]



[0045] 在方程 2 展示的波许反应的第一步骤中, CO₂ 与 H₂ 反应以在吸热反应中产生 CO 和 H₂O。吸热反应可利用在 650°C 下约 8.47kcal/mol 的热能输入。在方程 3 展示的波许反应的第二步骤中, CO 与 H₂ 反应以在放热反应中形成固体碳和 H₂O。作为非限制性实例, 如果用于形成 CNT, 放热反应可促进在 650°C 下约 33.4kcal/mol 的热能输出 (1.16×10⁴ 焦耳 / 克 C_(s))。其它固体碳产物 (例如, 石墨、石墨烯、碳黑、碳纤维、巴克敏斯特富勒烯等) 的 ΔH 值可通过具体固体碳产物的方程 1 的 ΔH 值与方程 2 的 ΔH 值之间的差来确定。放热反应可以化学计算量的反应物, 或以过量的 CO₂ 和 H₂ 之一来进行。

[0046] 在一些实施方案中, 经由波许反应来形成固体碳可经由鲍多尔德反应 (即, 还原-氧化反应) 使至少一部分 CO 歧化成固体碳和 CO₂ 来增强, 这是根据以下方程:

[0047]



[0048] 在小于或等于约 700°C 的温度下, 鲍多尔德反应可为放热的。作为非限制性实例, 如果用于形成 CNT, 鲍多尔德反应可促进在 650°C 下约 41.9kcal/mol 的热能输出 (即, 生成热 (ΔH) 为约 -41.9kcal/mol)。作为另一个非限制性实例, 如果用于形成石墨, 鲍多尔德反应可促进在 650°C 下约 40.8kcal/mol 的热能输出 (即, ΔH 为约 -40.8kcal/mol)。作为另一个非限制性实例, 如果用于形成巴克敏斯特富勒烯, 鲍多尔德反应可促进在 650°C 下约 30.5kcal/mol 的热能输出 (即, ΔH 为约 -30.5kcal/mol)。在较低温度下, 鲍多尔德反应可具有负吉布斯自由能 (ΔG), 并且固体碳和 CO₂ 的产生可为自发的。在较高温度下, 鲍多尔德反应的 ΔG 可为正的, 以使得逆反应是自发的。 ΔG 为零的温度 (即, 在其以上逆向鲍多尔德反应可自发, 并且在其以下正向鲍多尔德反应可自发的温度) 可取决于所产生的碳的形式。作为非限制性实例, 在约 450°C 下 ΔG 可等于零以利于形成巴克敏斯特富勒烯, 或在约 700°C 下形成 CNT。因此, 反应条件可调节以促进正向鲍多尔德反应 (例如, 温度可保

持低于约 700℃)。

[0049] 在另外的实施方案中,反应器 106 可被配置和操作成从 CO₂ 与甲烷 (CH₄) 之间的还原反应来形成固体碳和 H₂O,这是根据以下方程:

[0050]



[0051] 方程 5 可为放热的,并且可在标准条件 (25℃) 下促进约 3.65kcal/mol 的热能输出。以上方程 1 至 5 中展示的一个或多个反应可在反应器 106 的例如反应区中发生。

[0052] 反应器 106 可包括至少一种催化剂材料。如本文使用,术语“催化剂材料”是指并且包括催化从热的来源气体流 105 的两种或更多种组分形成固体碳材料的任何材料。催化剂材料可加速方程 2、3、4 和 5 中的至少一种的反应速率。较快反应速率可使得固体碳材料具有较小大小(例如,较小直径 CNT),而较慢反应速率可使得固体碳材料具有较大大小(例如,较大直径 CNT)。催化剂材料还可使得反应器 106 能够在较低温度下操作。催化剂材料可在存在或不存在特殊制备(例如,酸洗涤)的情况下使用。

[0053] 作为非限制性实例,催化剂材料可包括元素周期表的第 2 族(例如,铍、镁、钙、锶、钡)、第 3 族(例如,钪、钇、镧化物、铜系元素)、第 4 族(例如,钛、锆、铪)、第 5 族(例如,钒、铌、钽)、第 6 族(例如,铬、钼、钨)、第 7 族(例如,锰、锝)、第 8 族(例如,铁、钴、镍)、第 9 族(例如,铑、钯、银)、第 10 族(例如,镍、钯、铂)、第 11 族(例如,铜、银、金)、第 12 族(例如,锌、镉)、第 13 族(例如,硼、铝、镓、铟、铊)、第 14 族(例如,硅、锗、锡、铅)或第 15 族(例如,砷、锑、铋)的元素、其氧化物、其碳化物、其合金,或其组合。催化剂材料可例如包括已知经受金属粉化的金属。在一些实施方案中,催化剂材料包括选自元素周期表的第 5 至 10 族的至少一种元素。

[0054] 可使用各种等级的催化剂材料。催化剂材料可为例如一定等级的含有铁、铬、钼、钴、钨或镍的合金或超级合金。这类材料可从许多来源购得,如从纽约市新哈特福德 Special Metals Corp. 以商品名称 INCONEL® 购得,或从印第安纳州科科莫市的 Haynes, Int'l, Inc. 以商品名称 HASTELLOY® (例如 HASTELLOY® B-2、HASTELLOY® B-3、HASTELLOY® C-4、HASTELLOY® C-2000、HASTELLOY® C-22、HASTELLOY® C-276、HASTELLOY® G-30、HASTELLOY® N 或 HASTELLOY® W) 购得。铁合金,包括钢,可含有铁的各种同素异形体,包括 α-铁(奥氏体)、γ-铁和 δ-铁。在一些实施方案中,催化剂材料包括含铁合金,其中铁不处于 α 相。

[0055] 作为非限制性实例,催化剂材料可包括低铬不锈钢、钢和铸铁(例如,白口铸铁)中的至少一种。催化剂材料可包括小于或等于约 22 重量百分比(重量%)铬,和小于或等于约 14 重量%镍(例如小于或等于约 8 重量%镍)。在一些实施方案中,催化剂材料包括 316L 不锈钢。316L 不锈钢包括约 16 重量%铬至约 18.5 重量%铬,和约 10 重量%镍至约 14 重量%镍。与其它类型不锈钢,如 304 不锈钢相比,316L 不锈钢可实现相对较高的反应速率。使用 316L 不锈钢可促进形成多种形态的固体碳(例如,石墨、石墨烯、碳黑、烟黑、碳纤维、巴克敏斯特富勒烯、单壁 CNT、多壁 CNT、金刚石等)。可控制反应条件(例如,温度、压力等)以形成一种或多种所需形态的固体碳。展现相对较低固体碳形成速率(例如,较低 CNT 形成速率)的不锈钢等级如 304 不锈钢可出于另一个目的如反应器 106 的结构材料来

用于反应器 106 (和 / 或固体碳产生系统 100 的其它部件) 中。

[0056] 在一些实施方案中, 催化剂材料可包括至少部分氧化金属材料 (例如, 生锈金属, 如锈钢)。在经由以上方程 1、4 和 5 中的至少一个来形成固体碳之前和 / 或期间, 氧化金属可经由还原反应来形成。不受特定理论约束, 认为去除氧化物在催化剂材料的表面上留下空隙或不规则性, 并且增加催化剂材料的总表面积。

[0057] 催化剂材料可以固体结构 (例如, 圆片、圆柱体、板、薄片、箔、粉末、硬粒、砾砂、绒线、切碎的绒线、球体、球团、纤维等) 和另一个结构上的至少部分涂层 (例如, 在反应器 106 内的惰性衬底结构如圆片、圆柱体、板、薄片、箔、粉末、硬粒、砾砂、绒线、切碎的绒线、球体、球团、纤维等上沉积的催化剂材料的颗粒) 中的至少一种形式提供于反应器内 106 (例如, 反应器 106 的反应区内)。催化剂材料可任选地在不使用固体支撑结构 (例如, 陶瓷支撑结构、金属支撑结构等) 的情况下提供于反应器 106 内。在不使用固体支撑结构的情况下在反应器内提供催化剂材料可例如简化反应器 106 的设置并且降低成本。

[0058] 在一些实施方案中, 催化剂材料可以多个纳米颗粒形式提供于反应器 106 内。如本文使用, 术语“纳米颗粒”是指和包括具有约 500nm 或更小的平均颗粒直径的任何颗粒。纳米颗粒包括具有约 500nm 或更小的平均粒度的催化剂材料的晶粒。纳米颗粒催化剂材料可被配置成在还原反应 (例如, 波许反应) 进行时增加与碳氧化物和还原材料接触的催化剂材料的表面积。催化剂材料可在反应器 106 内是固定的 (例如, 结合至反应器 106 内至少一个表面的) 或可移动的 (未结合至反应器 106 的表面)。在一些实施方案中, 一部分催化剂材料可在反应器 106 移动并且另一部分催化剂材料可与反应器 106 固定。

[0059] 催化剂材料可例如提供于反应器 106 内, 方法是将包括催化剂材料和至少一种溶剂 (例如, 水) 的催化剂溶液引入 (例如, 注入、经由雾化喷嘴来喷雾、静电喷雾、从旋转夹具的表面分散) 反应器 106 中 (例如, 经由雾化喷嘴), 并加热催化剂溶液以使溶剂蒸发并且形成催化剂材料。在另外的实施方案中, 催化剂材料可经由分解至少一种催化剂前体来提供于反应器 106 内。可选择催化剂前体以使得催化剂前体的分解温度低于反应器 106 内的温度。

[0060] 在引入反应器 106 后, 催化剂前体可分解形成催化剂材料。作为非限制性实例, 催化剂前体可在溶剂 (例如, 水) 中溶解以形成催化剂前体溶液。催化剂前体溶液可供应 (例如, 喷雾) 至反应器 106 中并且加热至分解温度以形成催化剂材料。原位形成催化剂材料可控制催化剂材料的大小 (例如, 催化剂材料的颗粒或晶粒可保持于较小和均匀的大小)。

[0061] 在另外的实施方案中, 催化剂材料可以粉末形式夹带于载运气体中并且引入反应器 106 中。粉末可通过催化剂材料的粉化和筛分过程来形成, 从而可增强催化剂材料的晶粒 (例如, 纳米颗粒) 的大小均匀性。必要时, 催化剂材料可提供于反应器 106 内的至少一个表面上, 方法是充分加热表面以使得催化剂材料与其结合或连接。表面可与反应器 106 为一个整体或可不同于反应器 106。表面可例如包括反应器 106 内的至少一个结构 (例如, 板、圆柱体、球团、球体等) 的表面。在一个或多个实施方案中, 催化剂材料可在较高负压力 (例如, 约 1.33×10^{-4} 帕至约 1.33×10^{-6} 帕) 和高温 (例如, 约 900°C 至约 1300°C) 下经由真空沉淀过程在反应器 106 内的表面上形成。

[0062] 催化剂材料的组成、平均粒度和平均晶粒边界形状可调整以获得固体碳材料的所需形态 (例如, 形状和大小)。固体碳材料 (例如, CNT) 可从催化剂材料的晶粒生长 (例

如, 催化剂材料的晶粒可充当成核部位)。因此, 固体碳材料的形态可分别与催化剂材料的平均粒度和平均晶粒边界形状相关。催化剂材料的粒度与所形成的 CNT 的直径之间的比率可在约 1.2 至约 1.6 范围内。

[0063] 不受特定理论约束, 催化剂材料粒度与 CNT 直径的相关性的可能理论基础在 Nasibulina 等人, Correlation between catalyst particle and single-walled carbon nanotube diameters, 43C_{ARBON} 2251-57 (2005) 中公开。催化剂材料的较小粒度可产生较小直径 CNT。催化剂材料的平均粒度可随着催化剂材料的化学特性和在反应器 106 内的一个或多个表面上形成催化剂材料的方法 (例如, 热处理方法) 而变化。

[0064] 催化剂材料的晶粒可为单分散的, 其中所有晶粒具有大致上相同大小, 或可为多分散的, 其中晶粒具有大小范围并且平均化。另外, 催化剂材料的晶粒各自具有大致上相同的晶粒边界形状, 或催化剂材料的至少一些晶粒可具有大致上不同的晶粒边界形状。催化剂材料的粒度分布, 包括粒度和晶粒边界形状, 可通过在本领域中已知的方法来控制。举例来说, 粒度可通过控制催化剂材料的成核, 例如通过晶粒细化或接种来控制。

[0065] 用于促进成核的接种体可包括钛、硼、铝钛 (Al_3Ti)、二硼化钛 (TiB_2) 等。催化剂材料的成核还可使用脉冲激光, 如使脉冲穿过催化剂 (和穿过催化剂前体, 如果存在的话) 来促进。使用脉冲激光可增强至少一种催化剂材料的粒度均匀性。

[0066] 催化剂材料的晶粒结构可通过未在本文中详细描述的方法来修改。作为非限制性实例, 至少一种催化剂材料可加热至足以使至少一种催化剂材料再结晶以形成随机定向的多个晶粒的温度。如本文使用, 术语“再结晶”是指并且包括催化剂材料 (例如, 金属结构) 可塑性变形、退火或以其它方式热处理以影响至少一种催化剂材料的晶粒生长的过程。

[0067] 催化剂材料还可退火以改变催化剂材料的晶粒边界形状和粒度中的至少一个。作为非限制性实例, 催化剂材料可通过将催化剂材料加热至高于其再结晶温度的温度、保持温度一段时间, 然后冷却催化剂材料来退火。所得晶粒结构的大小可至少取决于催化剂材料的再结晶温度和催化剂材料暴露于大于或等于再结晶温度的温度的时间量。另外, 从再结晶温度的快速冷却速率可促进最大过度冷却增加和成核位点增加, 从而实现催化剂材料的较小粒度。

[0068] 反应器 106 内的催化剂材料可在暴露于热的来源气体流 105 之前预处理。作为非限制实例, 催化剂材料可在惰性载运气体中加热。在惰性载运气体中加热催化剂材料可例如促进单壁 CNT 的特定手性的生长 (例如, 氮已知促进具有金属性质的手性的生长)。

[0069] 多种反应器配置可促进从热的来源气体流 105 的组分来形成固体碳材料。反应器 106 可被配置和操作成增加催化剂材料暴露于碳氧化物和还原材料的表面积。反应器 106 还可被配置成实现固体碳材料从催化剂材料上的淘析或脱落, 促进反应器 106 的大致上连续操作。反应器 106 可为分批反应器或可连续式反应器。作为非限制性实例, 反应器 106 可为气溶胶反应器和流化床反应器之一。

[0070] 如果例如反应器 106 是气溶胶反应器, 那么反应器 106 可被配置和操作成使得如上所述的催化剂材料以气相分布于反应器 106 内和 / 或使得催化剂材料沉积于反应器 106 内的至少一个表面上。电喷雾可为将催化剂材料引入气溶胶反应器中的有效方法。电喷雾可使用库仑力来将催化剂材料溶液分离成小液滴, 由此可形成催化剂材料的个别颗粒。电

喷雾可促进保持颗粒分离并且还可使随后形成的固体碳材料带电以使得固体碳材料更容易收获（例如，使用静电沉淀器）。催化剂材料在气溶胶反应器内的分布可促进固体碳材料在催化剂材料上的生长和随后固体碳材料从反应器 106 中运输。

[0071] 如果例如反应器 106 是流化床反应器，那么反应器 106 可被配置和操作成如上所述的催化剂材料以催化剂材料颗粒形式或流化床反应器内的其它颗粒（例如，钢球）上的催化剂材料涂层形式分布于反应器 106 内。固体碳材料可例如在催化剂材料上生长，在流化床反应器中淘析，并且夹带于反应气体中从流化床反应器中运输出去。流化床反应器可保持催化剂材料，同时使得固体碳材料夹带于反应气体中并且在到达所需大小（例如所需 CNT 长度）后从流化床反应器中抛出。这类控制可经由流化床反应器的形状和控制穿过流化床反应器的气体流动速率中的至少一个来实现。在另外的实施方案中，催化剂材料的颗粒和 / 或涂布有催化剂材料的其它颗粒可从流化床反应器中去除，并且固体碳材料可随后从催化剂材料中去除。

[0072] 在一个或多个实施方案中，流化床反应器内的颗粒（例如，催化剂材料的颗粒，或涂布有催化剂材料的另一种材料的颗粒）可具有大致上均匀的直径。颗粒的直径可基于流化床反应器的配置、气体穿过反应器的流动速率，以及催化剂材料、热的来源气体流 105 的组分和所使用的任何惰性载运气体中的一种或多种的化学性质（例如，密度）中的至少一个来选择。可选择颗粒的直径以防止催化剂材料夹带于反应气体中并且也避免热的来源气体流 105 的组分在流化床反应器的颗粒中的沟道效应。可使用扩散器或喷射器，热的来源气体流 105 的组分可藉由扩散器或喷射器传送以提供穿过颗粒的均匀流动模式以帮助防止在颗粒中的沟道效应。

[0073] 当使用催化剂材料的固体结构，如催化剂材料的固体圆片时，固体碳材料可在一系列世代中生长。作为非限制实例，CNT 可形成团块、枕状物、林状物、纤维、堆叠等，如在先前全部以引用方式并入本文的题为“Method for Producing Solid Carbon by Reducing Carbon Oxides”的美国专利申请号 13/263,311 中所描述。另外，在催化剂材料涂布于制造物体（即，另一个结构）上时，制造物体的整个表面不必用固体碳材料均匀覆盖。举例来说，固体碳材料的形成可限于沿着制造物体的表面的一个或多个区域，方法是将至少一种催化剂材料掩蔽或选择性沉积于制造物体上以促进固体碳材料沿着制造物体表面的选择位置形成。

[0074] 在催化剂材料存在下使碳氧化物与还原材料反应所形成的固体碳材料的物理性质可任选地改变，然后将固体碳材料从反应器 106 中去除。作为非限制性实例，必要时，至少一种改性剂（例如，氨、噻吩、氮气和 / 或过剩氢）可在形成固体碳材料期间引入反应器 106 中以改变固体碳材料的物理性质。举例来说，过剩氢可导致固体碳材料的氢化，从而获得显著产量的固体碳材料的半导体物质。另外，少量其它改性剂（例如，硫）可充当加速催化剂材料上的固体碳材料生长的助催化剂。这类助催化剂可使用各种化合物来引入反应器 106 中。

[0075] 举例来说，如果硫选用作铁基催化剂材料的助催化剂，那么硫可作为噻吩气体，或作为噻吩液滴来引入反应器 106 中。含硫助催化剂的实例包括噻吩、硫化氢、杂环硫化物和无机硫化物。其它促进剂包括铅化合物和铋。改性剂可例如通过将含有改性剂的单独流（未展示）输送至反应器 106 中来引入反应器 106 中。改性剂还可作为热的来源气体流 105

的组分引入反应器 106 中。

[0076] 反应器 106 的可操作温度至少部分地取决于催化剂材料的组成和催化剂材料的平均粒度。举例来说,与具有较大粒径的相同催化剂材料相比,具有较小粒径的催化剂材料总体上在较低温度下展现最佳反应温度。作为非限制性实例,对于铁基催化剂,波许反应可在约 400℃至约 800℃范围内的温度下发生,这取决于所使用的铁基催化剂的粒度和组成,和固体碳材料的所需形式。总体上,石墨和非晶固体碳在较低温度下形成,并且 CNT 在较高温度下形成。CNT 可在高于约 680℃的温度下形成。在至少一些实施方案中,反应器 106 的操作温度大于或等于约 650℃。

[0077] 反应器 106 可通过进入反应器 106 的热的来源气体流 105 的温度和一个或多个整合加热设备(例如,火焰点燃加热器、电阻加热器、电感加热器、电磁加热器等)来保持在所需操作温度下。热交换器 102 和加热器 104 可降低将反应器 106 保持在选定操作温度下所需要的加热负载。通常,形成固体碳材料的还原反应可在广泛压力范围下进行,如约 14psi(即约 1×10^5 帕)至约 1.45×10^5 psi(即约 1×10^9 帕)或约 14psi(即约 1×10^5 帕)至约 600psi(即约 4.14×10^6 帕)的范围。增加压力可增加反应速率。反应器 106 内的停留时间可在约 1×10^{-4} 秒至约 1×10^4 秒,如约 1×10^{-3} 秒至约 1000 秒或约 0.01 秒至约 500 秒的范围内。反应器 106 的停留时间可至少部分地通过一种或多种力(例如,重力、电磁力、离心力等)来控制。

[0078] 继续参考图 2,包括固体碳材料(例如,石墨、石墨烯、碳黑、碳纤维、巴克敏斯特富勒烯、单壁 CNT、多壁 CNT 等)的反应产物流 108 可离开反应器 106 并且可被引导至分离器 110。分离器 110 可为被配置和操作成将反应产物流 108 的固体碳材料与反应产物流 108 的其它材料(例如,气态 H_2O 、 CO_2 、 CO 、 H_2)分离或去除的任何已知设备或装置。用于将固体碳材料从反应产物流 108 中去除的分离器 110 可取决于反应器 106 的配置。作为非限制性实例,如果反应器 106 是气溶胶反应器或流化床反应器,那么分离器 110 可为静电沉淀器、热泳收集器、离心设备和过滤设备中的至少一种。另外,类似于热交换器 102 和加热器 104,分离器 110 可由展现增强的金属粉化抗性的至少一种金属和金属合金形成并且包含所述材料。在一些实施方案中,分离器 110 的至少一部分(例如,与反应产物流 108 相互作用的部分)由 Kanthal APM 和 INCONEL®合金 693 中的至少一种形成并且包含所述材料。

[0079] 在另外的实施方案中,水和蒸汽中的至少一种可任选地引入反应产物流 108,然后将反应产物流 108 引导至分离器 110 中。将水和蒸汽中的至少一种引入反应产物流 108 中可冷却反应产物流 108 并且可降低碳活性以便大致上降低或消除分离器 110 和分离器下游的部件(例如,热交换器 102、加热器 104 等)中的金属粉化。

[0080] 如果反应产物流 108 包括催化剂材料(例如,催化剂材料的固体结构、另一个结构上的催化剂材料的颗粒或其组合),那么固体碳材料可从催化剂材料表面去除(例如,擦掉、冲洗掉)。在至少一些实施方案中,分离器 110 是旋风式分离器。固体碳材料可在大致上冷却之前从反应产物流 108 中去除。在冷却之前将碳材料从反应产物流 108 中去除可降低不合需要形态的碳材料的沉积或生长。在另外的实施方案中,反应产物流 108 可穿过至少一个热交换器(未展示)以在输送至分离器 110 之前取回热能。固体碳材料可作为固体碳产物流 112 离开分离器 110,并且可根据需要来利用。

[0081] 另外的材料可作为热侧流 114 离开分离器 110,并且可被引导至热交换器 102。如

上所述,在热交换器 102 内,热侧流 114 可将热量转移至来源气体流 101 以形成热的来源气体流 105。包含液体 H_2O 和一种或多种另外的材料(例如,气态 H_2O 、 CO_2 、 CO 、 H_2)的冷却的侧流 116 可离开热交换器 102,并且可根据需要来利用或处置。在一些实施方案中,冷却的侧流 116 和热侧流 114 中的至少一个的至少一部分可再循环至来源气体流 101、热的来源气体流 105 和反应器 106 中的至少一个中。再循环冷却的侧流 116 和热侧流 114 中的至少一个的至少一部分可例如用于控制反应器 106 内的水的分压。

[0082] 可控制反应器 106 内的水的分压以在反应器 106 内形成所需形态的固体碳(例如,石墨、石墨烯、碳黑、烟炱、碳纤维、巴克敏斯特富勒烯、单壁 CNT、多壁 CNT、金刚石等),并且控制固体碳形成的动力学。举例来说,改变反应器 106 内的水的分压可改变反应器 106 内的碳活性(A_c)。不受任何特定理论约束,认为碳活性(A_c)是确定在具体反应条件(例如,温度、压力、反应物、浓度)下形成固体碳的哪些同素异形体的量度。举例来说,较高碳活性可导致形成 CNT,并且较低碳活性可导致形成石墨形式的固体碳。从气态反应物来形成固体碳的反应的碳活性可定义为反应平衡常数乘以气态产物的分压,除以反应物的分压。举例来说,在反应 $CO_{(g)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons C_{(s)} + H_2O_{(g)}$ 中,反应平衡常数为 K ,碳活性 A_c 定义为 $K \cdot (P_{CO} \cdot P_{H_2}/P_{H_2O})$ 。因此, A_c 与 CO 和 H_2 的分压成正比例,并且与 H_2O 的分压成反比例。较高 P_{H_2O} 可抑制 CNT 形成。此反应的碳活性还可以摩尔分数和总压力来表示: $A_c = K \cdot P_T (Y_{CO} \cdot Y_{H_2}/Y_{H_2O})$,其中 P_T 是总压力并且 Y 是物质的摩尔分数。碳活性可随着温度而变化,因为反应平衡常数总体上随着温度而变化。碳活性也随着反应的总压力而变化,其中产生的气体的摩尔数不同于消耗的气体的摩尔数。固体碳同素异形体和其形态的混合物可通过改变反应器 106 中的催化剂材料和反应气体的碳活性来获得。

[0083] 在另外的实施方案中,至少一个另外的热交换器(例如,冷凝器)可提供于热交换器 102 下游以进一步控制冷却的侧流 116 的温度(例如,将冷却的侧流 116 中的任何剩余气态 H_2O 冷凝成液体 H_2O)。在另外的实施方案中,至少一个流量控制设备(未展示)可定位于热交换器 102 的入口和出口中的至少一个附近以控制热侧流 114 和来源气体流 101 中的至少一个的流动速率并且调控其热交换速率。将热侧流 114 输送至热交换器 102 中促进在反应器 106 中输入(例如,经由热的来源气体流 105 和/或一个或多个整合加热设备)并且在其中产生(例如,经由如上所述方程 3、4 和 5 的一个或多个放热还原反应)的热能的回收,从而增加工艺效率且/或降低操作成本。在其它实施方案中,热侧流 114 可穿过至少一个过滤单元(未展示),如高温(例如,陶瓷)过滤器,以大致上降低在输送至热交换器 102 之前的热侧流 114 中的任何微粒水平。

[0084] 本公开的另一个实施方案现在参照示意性地示出固体碳产生系统 200 的图 3 来描述。图 3 的固体碳产生系统 200 类似于图 2 的固体碳产生系统 100,但是包括可增加工艺效率且/或降低操作成本的热量回收改进。如图 3 中展示,热侧流 114(如上参照图 2 所述)可离开分离器 110 并且可被引导至膨胀式涡轮 202。在另外的实施方案中,如当热侧流 114 包括固体材料(例如,悬浮颗粒)时,热侧流 114 可穿过至少一个另外的分离设备(未展示),如高温(例如,陶瓷)过滤器,然后输送至膨胀式涡轮 202 中。

[0085] 膨胀式涡轮 202(例如,蒸汽涡轮)可使用热侧流 114 来产生功(即,机械功率)以驱动发电机 204。由发电机 204 产生的电力可耦接至电力总线 206。来自电力总线 206 的电力可根据需要来利用,如至少部分地给固体碳产生系统 200 的一个或多个设备或装置

(例如,各种泵、各种压缩机、反应器 106、加热器 104(在加热器 104 为电加热器时)等)提供动力。在另外的实施方案中,膨胀式涡轮 202 可机械耦接以直接驱动固体碳产生系统 200 的至少一个其它设备或装置(例如,至少一个泵、至少一个压缩机等)。

[0086] 膨胀式涡轮排气 208 可离开膨胀式涡轮 202 并且可被引导至热交换器 102。在热交换器 102 中,膨胀式涡轮排气 208 可将热量转移至来源气体流 101 以形成冷却的侧流 116 和热的来源气体流 105。在另外的实施方案中,至少一个流量控制设备(未展示)可定位于热交换器 102 的入口和出口中的至少一个附近以控制膨胀式涡轮排气 208 和来源气体流 101 中的至少一个的流动速率并且调控其热交换速率。在另外的实施方案中,如在从电力总线 206 输送至加热器 104 的所产生电力足以使加热器 104 能够将来源气体流的温度增加至预定温度的情况下,热交换器 102 可省略。

[0087] 本公开的另一个实施方案现在参照示意性地示出固体碳产生系统 300 的图 4 来描述。图 4 的固体碳产生系统 300 类似于图 3 的固体碳产生系统 200,但是包括可增加工艺效率且/或降低操作成本的另外的改进。如图 4 中展示,可包括液体 H_2O 和各种气态组分(例如, CO_2 、 CO 、 H_2 、气态 H_2O 、 CH_4)的冷却的侧流 116 可离开热交换器 102 并且可引导至储存容器 302。储存容器 302 可将任何气态组分(例如, CO_2 、 CO 、 H_2 、气态 H_2O 、 CH_4)作为废气 304 排放。在另外的实施方案中,在冷却的侧流 116 输送至储存容器 302 之前,可排放冷却的侧流 116 的气态组分。在另外的实施方案中,冷却的侧流 116 的任何气态组分可再循环至固体碳产生系统 300 中(例如,输送至外部来源气体流 332、来源气体流 101 和热的来源气体流 105 中的至少一个)。如果需要,另外的液体 H_2O 可作为来源水流 306 提供至储存容器 302。水流 308 可离开储存容器 302 并且可输送至(例如,泵送至)脱离子器 310。脱离子器 310 可将水流 308 除去离子以产生脱离子水 312。至少一个过滤设备(例如,反渗透设备)可用于确保大致上没有固体碳颗粒进入脱离子器 310。在另外的实施方案中,脱离子器 310 可省略。

[0088] 脱离子水 312 可离开脱离子器 310 并且可任选地被引导至至少一个预加热器 316 中。任选的预加热器 316(例如,燃烧加热器、电阻加热器、电感加热器、电磁加热器等)可基于电解器 318 的所需操作温度将脱离子水 312 的温度增加至预定温度。增加脱离子水 312 的温度可降低电解器 318 的电负载要求。如果燃烧加热器用作任选的预加热器 316,那么预加热器的燃料(例如, H_2 、 O_2)可通过水的后续电解来提供,如在下文进一步详细描述。如果电阻加热器用作任选的预加热器 316,那么运行电加热器的电力可至少部分地从电力总线 206 供应。热的脱离子水流 314(或如果预加热器 316 省略,则为脱离子水 312,或如果脱离子器 310 和预加热器 316 均省略,则为水流 308)可被引导离开预加热器 316 并且进入电解器 318 中。

[0089] 电解器 318 可使热的脱离子水流 314 再生成氢气流 320 和氧气流 322。氢气流 320 可离开电解器 318 并且可压缩并且输送至氢储存容器 324 中。氢储存容器 324 可为被配置和操作成储存所需量的氢并且维持所需压力的任何储存容器。氧气流 322 可离开电解器 318 并且可任选地压缩并且输送至氧储存容器 326 中。氧储存容器 326 可为被配置和操作成储存所需量的氧并且维持所需压力的任何储存容器。在另外的实施方案中,氢气流 320 和氧气流 322 可输送至单一储存容器(未展示)中。运行电解器 318 和用于压缩氢气流 320 和氧气流 322 中的一个或多个的至少一个压缩机(未展示)中

的至少一个的电力可至少部分地从电力总线 206 供应。

[0090] 氢储存容器 324 中的氢和氧储存容器 144 中的氧可根据需要来利用。作为非限制性实例,氢储存容器 324 中的至少一部分氢可用作来源气体流 101 中的还原材料。例如,如图 4 中描绘,流出氢气流 328 可离开氢储存容器 324 并且可输送至混合器 330。在混合器 330 内,流出氢气流 328 可与外部来源气体流 332 混合或组合以形成以前本文参照图 2 描述的来源气体流 101。外部来源气体流 332 可包括至少一种碳氧化物(例如, CO_2 、 CO)并且可任选地包括至少一种还原材料(例如, H_2 ;气态烃,如 CH_4 等)。因此,流出氢气流 328 可充当来源气体流 101 的还原材料的单一来源,或可充当来源气体流 101 的还原材料的另外的来源。

[0091] 在另外的实施方案中,氢储存容器 324 中的氢和氧储存容器 326 中的氧中的至少一个可用于加热固体碳产生系统 300 的至少一个流。作为非限制性实例,如图 4 中展示,如果预加热器 316 是燃烧加热器,那么来自氢储存容器 324 的氢 334 和来自氧储存容器 326 的氧 336 中的至少一个可接收到预加热器 316 中并且经历燃烧反应以有效地加热脱离子水 312 并且形成热的脱离子水流 314。燃烧反应产物是 H_2O ,其可在不需要另外的热交换器的情况下再循环至固体碳产生系统 300 中(例如被引导至电解器 318 中)。氢储存容器 324 中的氢和氧储存容器 326 中的氧中的至少一个可以类似方式用于在热的来源气体流 105 输送至反应器 106 之前进一步加热热的来源气体流 105(例如,经由加热器 104)。如上所述使用氢储存容器 324 中的氢和氧储存容器 326 中的氧中的至少一个通过实现直接热能的利用来有利地减少固体碳产生系统 300 的电力需求。

[0092] 本公开的另一个实施方案现在参照示意性地示出固体碳产生系统 400 的图 5 来描述。图 5 的固体碳产生系统 400 类似于图 2 的固体碳产生系统 100,但是包括可增加工艺效率且/或降低操作成本的另外的热量回收改进。如图 5 中展示,可包括气态 H_2O 和一种或多种另外的材料(例如, CO 、 CO_2 、 H_2 、 CH_4 、其它还原材料等)的热侧流 114 可离开分离器 110 并且可被引导至第一热交换器 402 中。在另外的实施方案中,如当热侧流 114 包括固体材料(例如,催化剂材料的悬浮颗粒)时,热侧流 114 可穿过至少一个另外的分离设备(未展示),如高温(例如,陶瓷)过滤器,然后输送至第一热交换器 402 中。

[0093] 第一热交换器 402 可为在本领域中已知用于将热量从一个流体或气体交换至另一个流体的任何合适装置或设备。作为非限制性实例,第一热交换器 402 可为间壁式热交换器(例如,管壳式热交换器),其用于冷却热侧流 114,同时蒸发交换流体 404 以产生高压蒸气 406。可选择交换流体 404 以使得热量有效地从热侧流 114 中回收,并且可有效地操作膨胀式涡轮 408。

[0094] 在至少一些实施方案中,交换流体 404 是液体 H_2O (即,水),并且高压蒸气 406 是高压气态 H_2O (即,高压蒸汽)。离开第一热交换器 402 的出口的高压蒸气 406 可具有大于或等于约 300°C 的温度。高压蒸气 406 可输送至膨胀式涡轮 408,如下所述。在另外的实施方案中,交换流体 404 可在第一热交换器 402 中加热之后保持大致上液相(例如作为热的高压交换流体),并且在输送至膨胀式涡轮 408 中后可闪蒸成高压蒸气 406。交换流体冷却的侧流 410 可离开第一热交换器 402 的另一个出口并且可被引导至第二热交换器 412 中。在另外的实施方案中,如当交换流体冷却的侧流 410 包括固体材料(例如,催化剂材料的悬浮颗粒)时,交换流体冷却的侧流 410 可穿过至少一个另外的分离设备,然后输送至第二热

交换器 412。

[0095] 第二热交换器 412 可大致上类似于如上参照图 2 所述的热交换器 102。第二热交换器 412 可将热量从交换流体冷却流 410 转移至来源气体流 101 以形成冷却的侧流 116 和热的来源气体流 105。在另外的实施方案中,至少一个流量控制设备(未展示)可定位于第一热交换器 412 的入口和出口中的至少一个附近以控制交换流体冷却流 410 和来源气体流 101 中的至少一个的流动速率并且调控其热交换速率。

[0096] 膨胀式涡轮 408(例如,蒸汽涡轮)可接收来自第一热交换器 402 的高压蒸气 406 并且可使用高压蒸气 406 以产生功(即,机械功率)来驱动发电机 414。由发电机 414 产生的电力可耦接至电力总线 416。来自电力总线 416 的电力可根据需要来利用,如至少部分地给固体碳产生系统 400 的一个或多个设备或装置(例如,各种泵、各种压缩机、反应器 106、加热器 104,如果加热器 104 为电阻加热器等)提供动力。在另外的实施方案中,膨胀式涡轮 408 可机械耦接以直接驱动固体碳产生系统 400 的至少一个其它设备或装置(例如,至少一个泵、至少一个压缩机等)。膨胀式涡轮排气 418 可在至少一个冷凝器 420 中冷凝以再次形成交换流体 404。交换流体 404 可在泵 422 中加压并且可引导至第一热交换器 402 中以促进另外的热能回收。交换流体 404 的组成可任选地响应于热侧流 114 的温度和膨胀式涡轮排气 418 的温度中的至少一个的变化来改变(例如,用于维持固体碳产生系统 400 的热量回收效率)。

[0097] 本公开的另一个实施方案现在参照示意性地示出固体碳产生系统 500 的图 6 来描述。图 6 的固体碳产生系统 500 类似于图 5 的固体碳产生系统 400,但是包括可增加工艺效率且/或降低操作成本的另外的改进。如图 6 中展示,冷却的侧流 116 可离开热交换器 102 并且可被引导至储存容器 502。储存容器 502 可将任何气态组分(例如,CO₂、CO、H₂、气态 H₂O、CH₄)作为废气 504 排放。在另外的实施方案中,在冷却的侧流输送至储存容器 502 之前,可排放冷却的侧流 116 的任何气态组分。在另外的实施方案中,冷却的侧流 116 的任何气态组分可再循环至固体碳产生系统 400 中(例如,输送至外部来源气体流 532、来源气体流 101 和热的来源气体流 105 中的至少一个)。必要时,另外的液体 H₂O 可作为来源水流 506 提供至储存容器 502。水流 508 可离开储存容器 502 并且可输送至(例如,泵送至)脱离子器 510。脱离子器 510 可将水流 508 除去离子以产生脱离子水 512。在另外的实施方案中,脱离子器 510 可省略。

[0098] 脱离子水 512 离开脱离子器 510 并且可任选地被引导至至少一个预加热器 516 中。任选的预加热器 516(例如,燃烧加热器、电阻加热器、电感加热器、电磁加热器等)可基于电解器 518 的所需操作温度将脱离子水 512 的温度增加至预定温度。增加脱离子水 512 的温度可降低电解器 518 的电负载要求。

[0099] 如果燃烧加热器用作任选的预加热器 516,那么预热器的燃料和氧(例如, H₂、O₂)的至少一部分可通过水的后续电解来提供,如在下文进一步详细描述。如果电阻加热器用作任选的预加热器 516,那么运行电加热器的电力可至少部分地从电力总线 416 供应。热的脱离子水流 514(或如果预加热器 516 省略,则为脱离子水 512,或如果脱离子器 510 和预加热器 516 均省略,则为水流 508)可被引导离开预加热器 516 并且进入电解器 518 中。

[0100] 电解器 518 可使热的脱离子水流 514 再生成氢气流 520 和氧气流 522。氢气流 520 可离开电解器 518 并且可压缩并且输送至氢储存容器 524 中。氢储存容器 524 可为被

配置和操作成储存所需量的氢并且维持所需压力的任何储存容器。氧气流 522 可离开电解器 518 并且可任选地压缩并且输送至氧储存容器 526 中。氧储存容器 526 可为被配置和操作成储存所需量的氧并且维持所需压力的任何储存容器。在另外的实施方案中,氢气流 520 和氧气流 522 可输送至单一储存容器(未展示)中。运行电解器 518 和用于压缩氢气流 520 和氧气流 522 中的一个或多个的至少一个压缩机(未展示)中的至少一个的电力可至少部分地从电力总线 416 供应。

[0101] 氢储存容器 524 中的氢和氧储存容器 544 中的氧可根据需要来利用。作为非限制性实例,氢储存容器 524 中的至少一部分氢可用作来源气体流 101 中的还原材料。例如,如图 6 中描绘,流出氢气流 528 可离开氢储存容器 524 并且可输送至混合器 530。在混合器 530 内,流出氢气流 528 可与外部来源气体流 532 混合或组合以形成以前本文参照图 2 描述的来源气体流 101。外部来源气体流 532 可包括至少一种碳氧化物(例如, CO_2 、 CO)并且可任选地包括至少一种还原材料(例如, H_2 、气态烃如 CH_4 等)。因此,流出氢气流 528 可充当来源气体流 101 的还原材料的单一来源,或可充当来源气体流 101 的还原材料的另外的来源。在一些实施方案中,至少一部分流出氢气流 528 可转移用于至少一个其它应用中。

[0102] 在另外的实施方案中,氢储存容器 524 中的氢和氧储存容器 526 中的氧中的至少一个可用于加热固体碳产生系统 500 的至少一个流。作为非限制性实例,如图 6 中展示,如果预加热器 516 是燃烧加热器,那么来自氢储存容器 524 的氢 534 和来自氧储存容器 526 的氧 536 中的至少一个可接收到预加热器 516 中并且经历燃烧反应以有效地加热脱离子水 512 并且形成热的脱离子水流 514。燃烧反应产物是 H_2O ,其可在不需要另外的热交换器的情况下再循环至固体碳产生系统 500 中(例如被引导至电解器 518 中)。氢储存容器 524 中的氢和氧储存容器 526 中的氧中的至少一个可以类似方式用于在热的来源气体流 105 输送至反应器 106 之前进一步加热热的来源气体流 105(例如,经由加热器 104)。如上所述使用氢储存容器 524 中的氢和氧储存容器 526 中的氧中的至少一个通过实现直接热能的利用来有利地减少固体碳产生系统 500 的电力需求。

[0103] 本公开的另一个实施方案现在参照示意性地示出固体碳产生系统 600 的图 7 来描述。图 7 的固体碳产生系统 600 类似于图 2 的固体碳产生系统 100,但是包括可增加工艺效率且/或降低操作成本的另外的热量回收改进。如图 7 中展示,固体碳产生系统 600 可包括具有安置于其中的内部热交换器 604 的反应器 602。除了包含内部热交换器 604 以外,反应器 602 可以与如上参照图 2 所述的反应器 106 大致上类似的方式来配置和操作。在另外的实施方案中,图 7 的固体产生系统 600 可包括安置于反应器 602 外部并且与其接触的热交换器(未展示)。作为非限制性实例,热交换器可包裹在至少一部分反应器 602 周围(例如,盘绕在其周围)。热交换器可代替内部热交换器 604(即,作为内部热交换器 604 的替代),或与内部热交换器 604 组合来提供。

[0104] 内部热交换器 604 可为被配置和操作成将来自反应器 602 内的热反应气体(例如,反应器 602 内的反应产物流 108)的热量(例如通过如上所述的放热还原反应产生的热量)转移至第一交换流体 606 的装置或设备。作为非限制性实例,内部热交换器 604 可为管壳式热交换器、板式热交换器、板翅式热交换器、螺旋式热交换器或任何其它类型的热转移装置。内部热交换器 604 可例如包括相对于反应器 602 的纵轴(未展示)横向或轴向定向的管(未展示),以使得热反应气体横过或沿着管的长度来流动。

[0105] 在至少一些实施方案中,内部热交换器 604 是板翅式热交换器。内部热交换器 604 可由适合于反应器 602 内的温度、压力和材料的材料(例如,金属)形成并且包含所述材料。作为非限制性实例,内部热交换器 604 可由高铬不锈钢形成并且包含所述材料。一些不锈钢可提供本文以前描述的碳氧化物还原反应(例如,波许反应)的活性催化表面,因此与反应器 602 中的反应气体接触的内部热交换器 604 的部件可由展现增强的金属粉化抗性的至少一种金属和金属合金形成并且包含所述材料。在一些实施方案中,内部热交换器 604 的至少一部分(例如,与热的来源气体流 105 相互作用的部分)由 Kanthal APM 和 INCONEL® 合金 693 中的至少一种形成并且包含所述材料。在一个或多个实施方案中,至少一个流量控制设备(未展示)可定位于内部热交换器 604 的入口和出口中的至少一个附近以控制第一交换流体 606 的流动速率并且调控反应器 602 内的热反应气体与第一交换流体 606 之间的热交换速率。

[0106] 第一交换流体 606 可为适合于接收来自反应器 602 内的热反应气体的热量的材料。可例如选择第一交换流体 606 以使内部热交换器 604 能够在较低压力,如在大气压下或其附近操作。第一交换流体 606 可具有高热容量和高热传递系数。作为非限制性实例,第一交换流体 606 可为熔化的盐(例如,熔化的 NaNO_3 、 NaNO_3 与 KNO_3 的熔化的混合物、 LiF 与 BeF_2 的熔化的混合物等)或氢。第一交换流体 606 的操作温度可至少部分地通过内部热交换器 604 中的第一交换流体 606 的流动速率来保持在低于第一交换流体 606 的最大操作温度。热的第一交换流体 608 可离开内部热交换器 604 并且可被引导至外部热交换器 610 中。

[0107] 外部热交换器 610 可为在本领域中已知用于将热量从一个流体或气体交换至另一个流体的任何合适装置或设备。作为非限制性实例,外部热交换器 610 可为间壁式热交换器(例如,管壳式热交换器),其用于冷却热的的第一交换流体 608,同时蒸发第二交换流体 612 以产生高压蒸气 614。可选择第二交换流体 612 以使得热量有效地从热的的第一交换流体 608 中回收,并且使得膨胀式涡轮 616 可有效地操作,如下所述。在至少一些实施方案中,第二交换流体 612 是水,并且高压蒸气 614 是高压蒸汽。

[0108] 离开外部热交换器 610 的出口的高压蒸气 614 可具有大于或等于约 300°C 的温度。高压蒸气 614 可输送至膨胀式涡轮 616,如下所述。在另外的实施方案中,第二交换流体 612 可在外部热交换器 610 中加热之后保持大致上液相(例如作为热的高压交换流体),并且在输送至膨胀式涡轮 616 中后可闪蒸成高压蒸气 614。

[0109] 离开外部热交换器 610 的另一个出口的第一交换流体 606 可被引导(例如,泵送)回到内部热交换器 604 以促进在其中的另一个传送。在另外的实施方案中,一个或多个热交换器可提供于外部热交换器 610 下游以进一步控制进入内部热交换器 604 的第一交换流体 606 的温度。在另外的实施方案中,至少一个流量控制设备(未展示)可定位于外部热交换器 610 的入口和出口中的至少一个附近以控制第一交换流体 606 与第二交换流体 612 中的至少一个的流动速率并且调控其热交换速率。

[0110] 在另外的实施方案中,外部热交换器 610、第一交换流体 606 和热的的第一交换流体 608 可任选地省略以使得第二交换流体 612 直接流入内部热交换器 604 并且在其中加热以产生高压蒸气 614。

[0111] 膨胀式涡轮 616(例如,蒸汽涡轮)可接收来自外部热交换器 610 的高压蒸气 614

并且可使用高压蒸气 614 以产生功（即，机械功率）来驱动发电机 618。由发电机 618 产生的电力可耦接至电力总线 620。来自电力总线 620 的电力可根据需要来利用，如至少部分地给固体碳产生系统 600 的一个或多个设备或装置（例如，各种泵、各种压缩机、反应器 602、加热器 104，如果加热器 104 为电加热器等）提供动力。在另外的实施方案中，膨胀式涡轮 616 可机械耦接以直接驱动固体碳产生系统 600 的至少一个其它设备或装置（例如，至少一个泵、至少一个压缩机等）。膨胀式涡轮排气 622 可在至少一个冷凝器 624 中冷凝以再次形成第二交换流体 612。第二交换流体 612 可在泵 626 中加压并且可引导至外部热交换器 610 中以促进另外的热能回收。第二交换流体 612 的组成可任选地响应于热的第一交换流体 608 的温度和膨胀式涡轮排气 622 的温度中的至少一个的变化来改变（例如，用于维持固体碳产生系统 600 的热量回收效率）。

[0112] 在另外的实施方案中，固体碳产生系统可被配置和操作成包括一系列反应器。这类固体碳产生系统在先前全部以引用方式并入本文的 2012 年 4 月 16 日提交的美国临时专利申请号 61/624,723 中描述。如果例如串联反应器包括促进吸热反应的至少一个反应器（例如，主要促进根据以上方程 2 的反应的第一反应器）和促进放热反应的至少一个其它反应器（例如，主要促进根据以上方程 3 和 4 中的至少一个的反应的位于第一反应器下游的第二反应器），可使用如上所述的一个或多个方法和系统从至少一个其它反应器和其流出物流中的一个或多个提取热能。

[0113] 以下实施例用来更详细地解释本公开的实施方案。关于本公开的范围，所述实施例不应理解为是无遗漏的或排他的。

[0114] 实施例

[0115] 执行各自在图 2 至 7 中描绘的固体碳产生系统的模拟，并且与不包括热能回收和转化改进的固体碳产生系统的基础模拟相比较。基础模拟包含类似于以前相对于图 1 描述的固体碳产生系统 100，但是不包括热交换器 102 的固体碳产生系统。每个模拟的操作参数包含来源气体流，其包括比率为约 1:1 的 CH_4 和 CO_2 ，以及在约 1200 °F（即，约 650 °C）的温度和约 600psi（即， 4.14×10^6 帕）的压力下操作的吉布斯最小化反应器。选择操作参数以促进经由方程 3 至 5 的固体碳的产生，其中对于方程 3 至 5 中的每一个，反应物转化为固体碳的转化率为约 20%。模拟结果总结在下表 1 中。

[0116] 表 1

[0117]

基础模拟	
冷却要求	80,956.8 kJ/kg碳
加热要求	112,097.9 kJ/kg碳
模拟1(图2的系统)	
冷却要求	0 kJ/kg碳
加热要求	31,141.1 kJ/kg碳
模拟2(图3的系统)	
所产生的涡轮电能	20,563.5 kJ/kg碳
模拟3(图4的系统)	
所产生的涡轮电能	20,563.5 kJ/kg碳
电解 + 所使用的加热器能量	-25,092.9 kJ/kg碳
电网电能需求	-4,529.5 kJ/kg碳
模拟4(图5的系统)	
泵失去之后所产生的净涡轮电能	31,098.0 kJ/kg碳
模拟5(图6的系统)	
泵失去之后所产生的净涡轮电能	31,098.0 kJ/kg碳
电解 + 所使用的加热器能量	-25092.9 kJ/kg碳
所产生的净电能	6,005.1 kJ/kg碳
模拟5(图7的系统)	
提取的反应器热量	870.1 kJ/kg碳
冷却要求	0 kJ/kg碳
加热要求	31,141.1 kJ/kg碳

[0118] 模拟结果指示与不包括热能回收和转化改进的固体碳产生系统相比,本公开的固体碳产生系统和方法导致能量节省。举例来说,模拟1(即,关于图2的固体碳产生系统100)导致冷却要求的100%能量节省和与基础模拟相比冷却要求的72.22%能量节省。

[0119] 虽然本公开易产生各种修改和替代形式,但是特定实施方案通过举例在附图中展示并且在本文中详细描述。然而,本公开不欲限于所公开的具体形式实际上,本公开涵盖属于本发明范围内的所有修改、等效物和替代物,本发明范围如由以下附加权利要求书和其法定等效物界定。举例来说,相对于一个实施方案公开的要素和特征可与相对于本公开的其它实施方案公开的要素和特征组合。

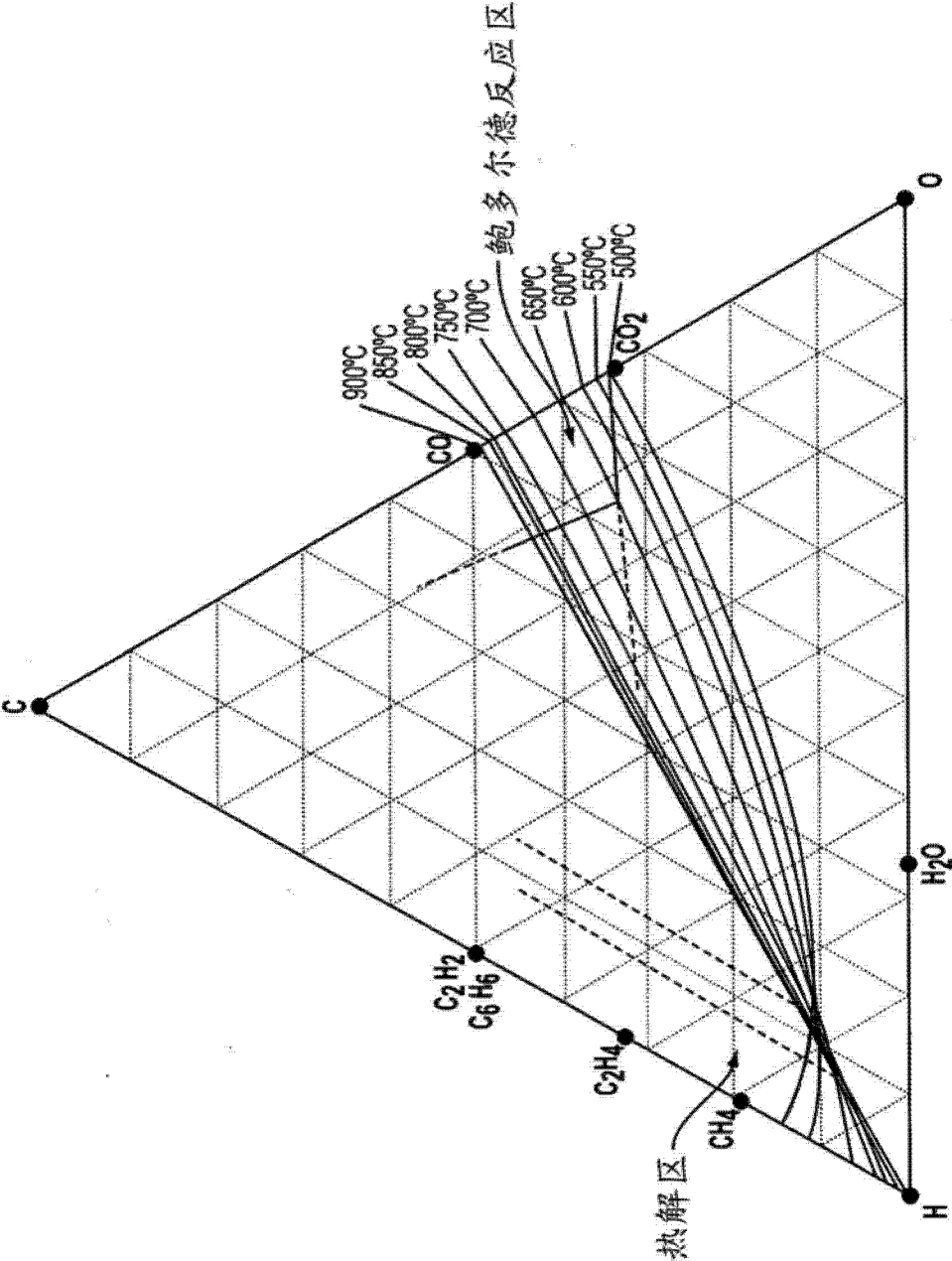


图 1

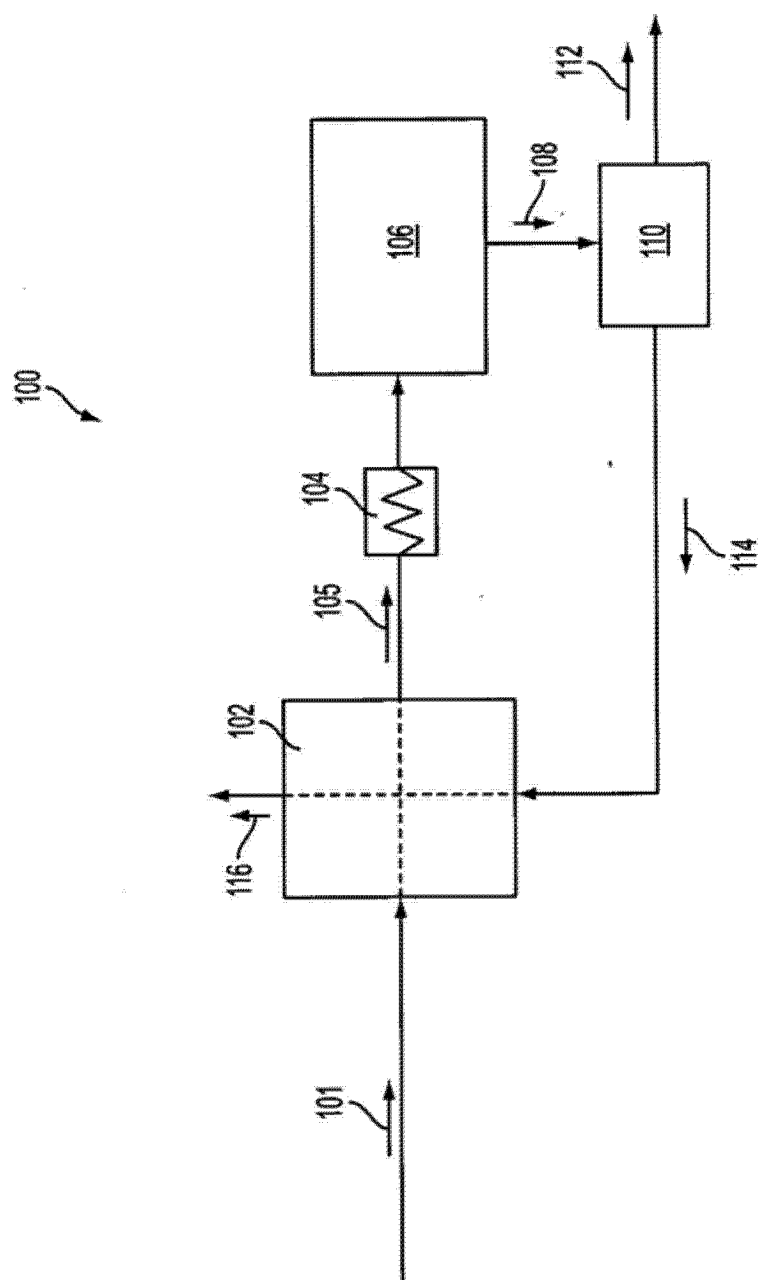


图 2

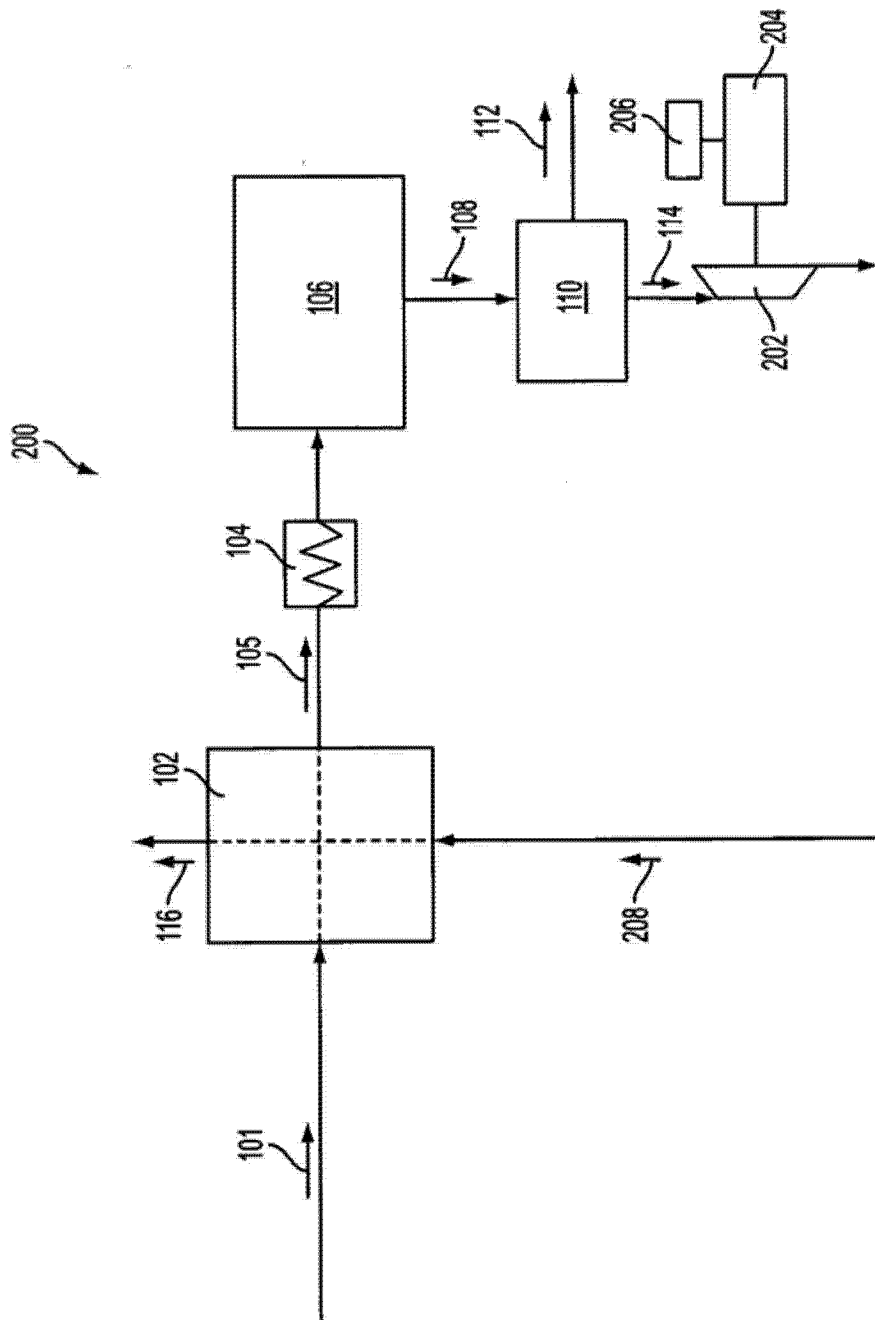


图 3

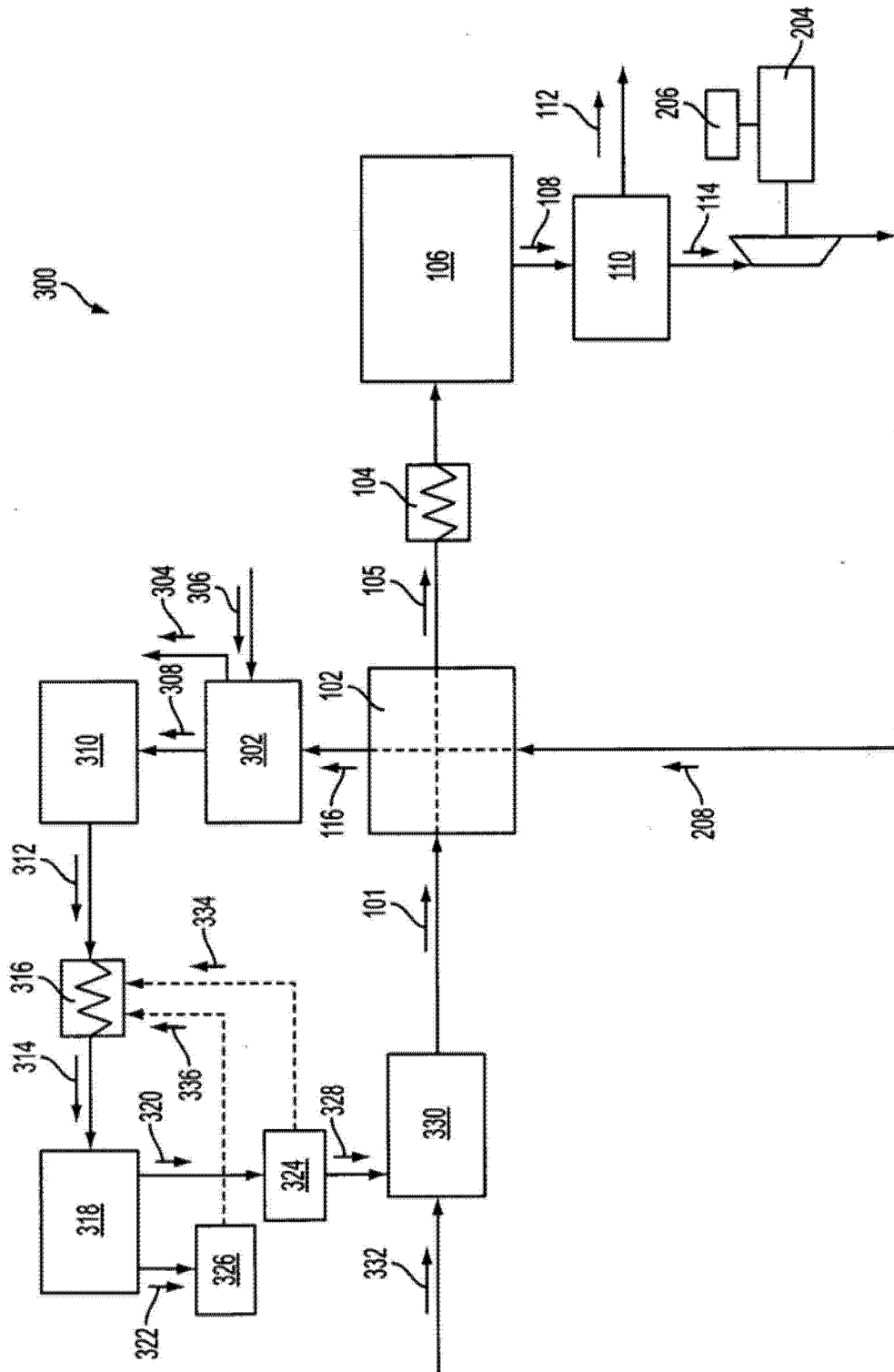


图 4

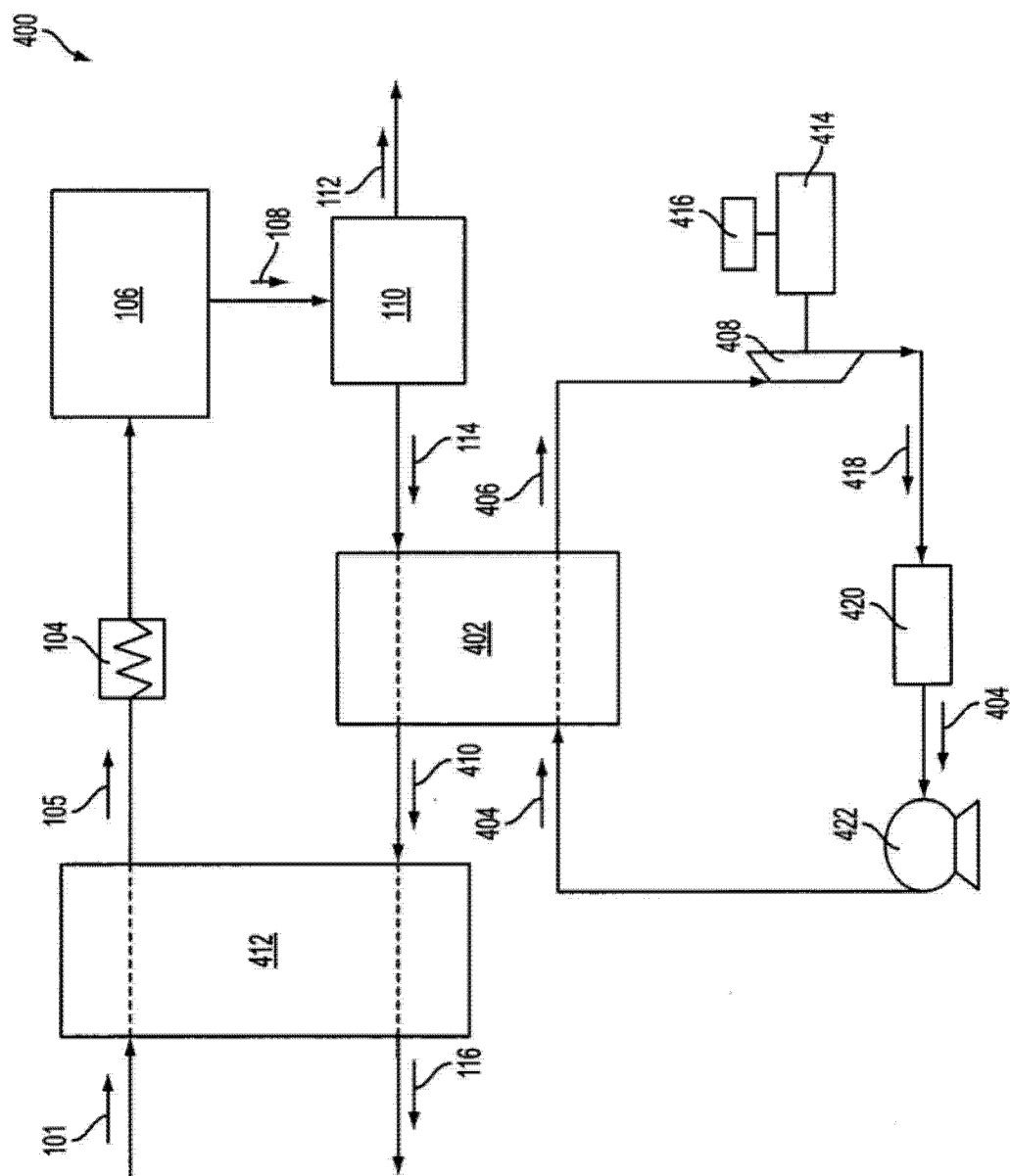


图 5

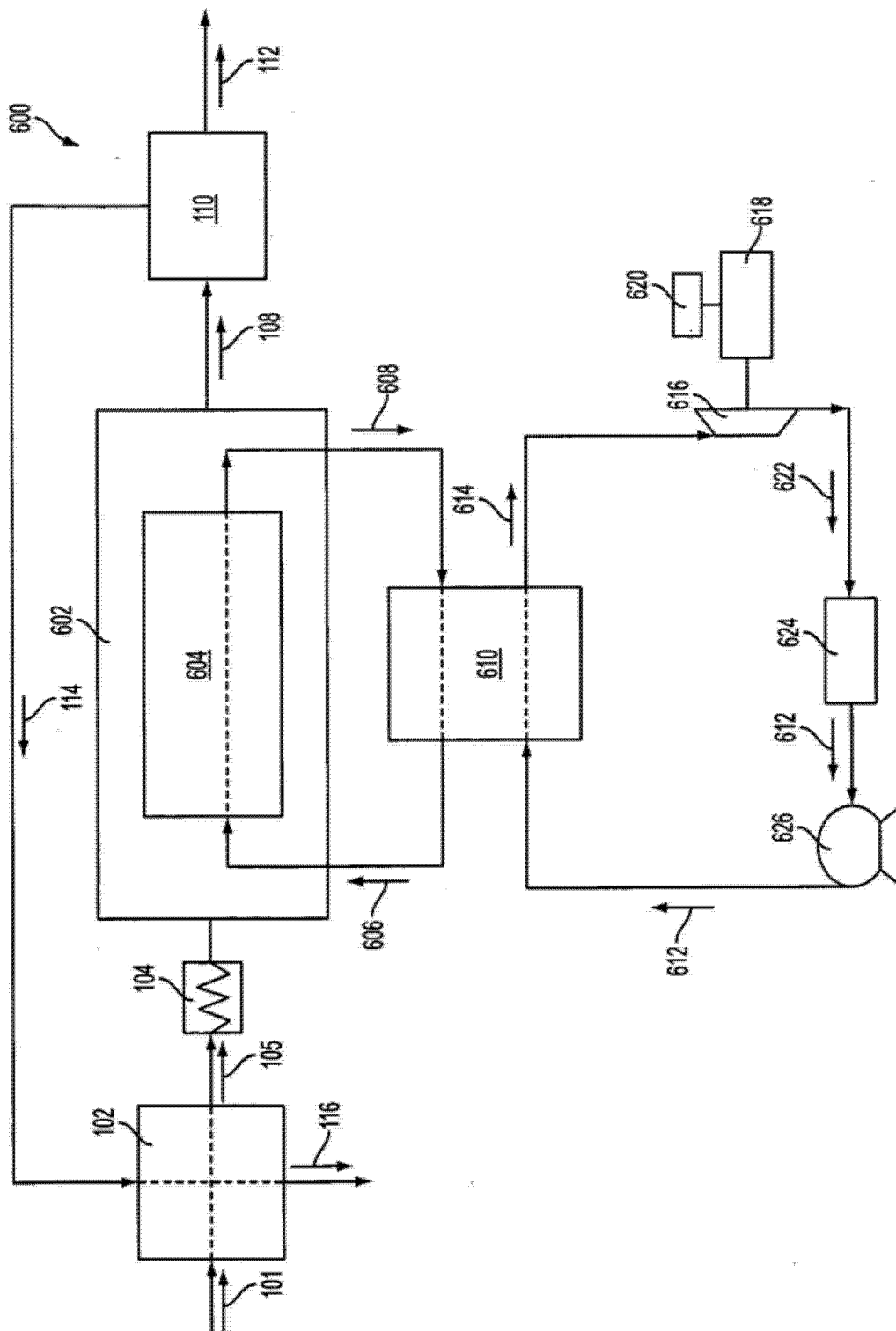


图 7