



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201800332 A

(43) 公開日：中華民國 107 (2018) 年 01 月 01 日

(21) 申請案號：105134195

(22) 申請日：中華民國 105 (2016) 年 10 月 21 日

(51) Int. Cl. : C01B3/26 (2006.01)

C01B32/05 (2017.01)

B01J21/10 (2006.01)

(30) 優先權：2016/02/01 美國

62/289,566

(71) 申請人：西維吉尼亞大學研究股份有限公司 (美國) WEST VIRGINIA UNIVERSITY
RESEARCH CORPORATION (US)

美國

(72) 發明人：史提勒 奧福瑞 H STILLER, ALFRED H. (US)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：1 共 14 頁

(54) 名稱

由天然氣及其他烴類製造碳及氫之方法

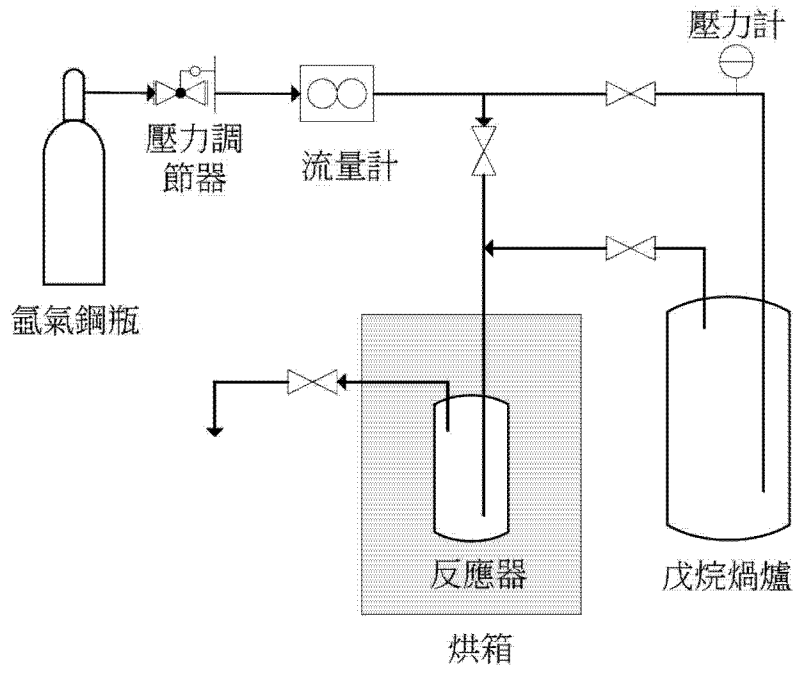
METHODS FOR PRODUCTION OF CARBON AND HYDROGEN FROM NATURAL GAS AND
OTHER HYDROCARBONS

(57) 摘要

本發明提供使用化學反應或一系列反應直接由天然氣(例如，甲烷)製造元素碳及氫氣之方法。在一態樣中，所涉及之其他材料(例如元素鎂)保持不變並用作觸媒。

A method for producing elemental carbon and hydrogen gas directly from natural gas (for example, methane) using a chemical reaction or series of reactions. In an aspect, other materials involved such as, for example, elemental magnesium, remain unchanged and function as a catalyst.

指定代表圖：



碳化鎂反應器裝置之圖

【圖1】



201800332

申請日: 105/10/21

IPC分類: *G01B 3/26* (2006.01)
G01B 32/05 (2017.01)
B01J 21/10 (2006.01)**【發明摘要】****【中文發明名稱】**

由天然氣及其他烴類製造碳及氫之方法

【英文發明名稱】

METHODS FOR PRODUCTION OF CARBON AND HYDROGEN
FROM NATURAL GAS AND OTHER HYDROCARBONS

【中文】

本發明提供使用化學反應或一系列反應直接由天然氣(例如, 甲烷)製造元素碳及氫氣之方法。在一態樣中, 所涉及之其他材料(例如元素鎂)保持不變並用作觸媒。

【英文】

A method for producing elemental carbon and hydrogen gas directly from natural gas (for example, methane) using a chemical reaction or series of reactions. In an aspect, other materials involved such as, for example, elemental magnesium, remain unchanged and function as a catalyst.

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

由天然氣及其他烴類製造碳及氫之方法

【英文發明名稱】

METHODS FOR PRODUCTION OF CARBON AND HYDROGEN
FROM NATURAL GAS AND OTHER HYDROCARBONS

【技術領域】

【先前技術】

業內需要開發用於製造元素碳及/或氫氣之新方法。亦需要處理由頁岩氣製造之不易冷凝之烴類(例如甲烷)。

美國專利第2,760,847號闡述由甲烷製造氫及碳之製程。鎂可用作熔融金屬以促進該製程。然而，需要高溫。

美國專利第6,995,115號闡述藉由熱降解由甲烷製造氫及碳之製程，其包括使用觸媒，例如 Ni_xMg_yO 或 $Ni_xMg_yCu_zO$ 。

美國專利公開案第2008/0263954號闡述將烴類轉化為氫及元素碳之製程。 MgO 可用作觸媒載體。

美國專利公開案第2008/0210908號闡述使用微波及鐵觸媒將烴類轉化為氫及碳之製程。

亦參見「Hydrocarbon Production by Methane Decomposition: A Review」，Abbas等人，*Int. J. of Hydrogen Energy*, 35, 3, 2010年2月，1160-1190。

亦參見「Hydrogen Generation by Direct Decomposition of Hydrocarbons over Molten Magnesium,」 Wang 等人 *J. Molecular*

Catalysis A: Chemical 283 (2008) 153-157。

不承認本文提供之任何參考文獻或說明係先前技術。

【發明內容】

本揭示內容提供使用化學反應或一系列反應直接由烴、例如天然氣(例如，甲烷)製造元素碳及氫氣之方法。在一態樣中，所涉及其他材料(例如元素鎂)保持不變並用作觸媒。選擇反應溫度使得期望反應可在期望條件下進行。

一實施例提供製造元素碳及氫之方法，其包含使至少一種熔融金屬與至少一種烴在足以熔融金屬之溫度下反應，其中該反應製造元素碳及氫。熔融金屬之溫度可根據金屬而變化，且可審查並選擇最佳溫度。舉例而言，溫度可(例如)高於金屬熔點 10°C 至 500°C 、或 10°C 至 250°C 、或 10°C 至 100°C 。金屬可係(例如)鎂或鋰。儘管反應及本發明不受理論或機制之限制，但反應可經由碳化物或倍半碳化物中間體進行。

在一實施例中，烴在 25°C 及760托(torr)下係氣體。在另一實施例中，烴在 25°C 及760托下係液體。在另一實施例中，烴在 25°C 及760托下係固體。在另一實施例中，烴係甲烷。

另一實施例提供藉由使元素鎂與烴在約 600°C 至 1000°C 之溫度範圍內反應製造元素碳及氫之方法，其中反應製造元素碳及氫。

在另一態樣中，本文所述製程之反應條件於高於約 600°C 、高於約 650°C 、高於約 700°C 、高於約 750°C 、高於約 800°C 、高於約 850°C 或高於約 900°C 之溫度下進行。在又一態樣中，本文所述製程之反應條件於約 600°C 至約 950°C 、約 600°C 至約 900°C 、約 650°C 至約 950°C 、約 650°C 至約 900°C 、約 700°C 至約 950°C 、約 700°C 至約 900°C 、約 650°C 至約 $1,000^{\circ}\text{C}$

或約700°C至約1,000°C之範圍的溫度下進行。

在又一態樣中，本文所述之反應係在單個容器及/或單個製程步驟中進行。在其他情況下，可使用於多個容器中進行之多個步驟。

【圖式簡單說明】

圖1顯示實例性碳化鎂反應器裝置之圖。

【實施方式】

導論

於2016年2月1日提出申請之美國優先權臨時申請案第62/289,566號之全部內容以引用方式併入本文。

美國專利申請案第14/213,533號、第14/772,629號及第14/886,319號之全部內容以引用方式併入本文。

術語「包含」可用術語「基本上由……組成」或「由……組成」代替。

術語「倍半碳化物 (sesquicarbide)」及「倍半碳化物 (sesquacarbide)」在本文中等效使用。

倍半碳化物含有多原子陰離子 C_3^{-4} ，並含有具有sp¹雜化之碳原子。倍半碳化物之兩個實例係碳化鎂(Mg₂C₃)及碳化鋰(Li₄C₃)。

倍半碳化物尤其用於製備sp¹碳。可在實驗室中藉由在惰性氬氣氛圍下在高於750°C下使甲烷鼓泡穿過熔融鎂金屬來製造Mg₂C₃。亦可使用其他烴類，例如戊烷。此外，熔融鎂(Mg)反應係其中極少實施之另一化學領域。熔融Mg反應之研究由於與熔融Mg相關、尤其亦與產生氬氣之製程相關之危險而受到限制。

烴

然而，可使用與倍半碳化鎂合成極類似之製程來將甲烷直接轉化為呈石墨形式之碳及氫氣。在一實施例中，可使甲烷鼓泡穿過Mg及氯化鎂鹽之熔融溶液。在一實施例中，當在氫氣氛圍下加熱至高於750°C之溫度時，元素Mg金屬及MgCl₂二者熔融以形成液體溶液。在一實施例中，與倍半碳化鎂合成類似，使甲烷鼓泡穿過溶液以製造MgC₂(碳化鎂)或Mg₂C₃及可作為增值產物收集之氫氣。然後，基於製造碳之碳化物反應之原始化學使碳化物與金屬鹽反應。Mg₂C₃及MgCl₂經轉化為呈石墨形式之元素碳、將仍保留為液體溶液之一部分之元素Mg金屬及MgCl₂。因此，Mg金屬及MgCl₂鹽將在整個製程期間保持不變，同時甲烷將轉化為純碳及氫氣。

因此，本揭示內容提供使用化學反應或一系列反應直接由烴、例如天然氣(甲烷)製造元素碳及氫氣之方法。本揭示內容亦提供使用化學反應或一系列反應在單個容器中直接由天然氣(例如，甲烷)製造元素碳及氫氣之方法。

熔融金屬及熔融鎂

在一態樣中，所涉及其他材料(例如元素鎂)保持不變並用作觸媒。鎂可經預處理以除去MgO。可將鎂裝載至氧化鋁坩堝中，然後可將其裝載至高溫不銹鋼反應器中。

亦可使用元素鋰。

反應條件；反應溫度

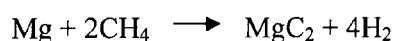
在一態樣中，本文所述製程之反應條件於高於約800°C之溫度下進行。在另一態樣中，本文所述製程之反應條件於高於約600°C、高於約650°C、高於約700°C、高於約750°C、高於約800°C、高於約850°C或高於

約900°C之溫度下進行。在又一態樣中，本文所述製程之反應條件於約600°C至約800°C、約700°C至約800°C、約750°C至約850°C、約800°C至約900°C或約600°C至約1000°C之範圍之溫度下進行。溫度可高於為約714°C之氯化鎂之熔點。

在一態樣中，本文所述方法包括元素鎂及氯化鎂作為觸媒。

碳化鎂可藉由使其與甲烷或其他烴類(例如戊烷)反應來形成。此反應如下(方案I)：

方案I



在一態樣中，將此方案視為產生氫之方法。文獻表明乙炔鎂分解以製造元素碳及倍半碳化鎂。在較高溫度下，倍半碳化鎂分解以製造元素鎂及元素碳，如方案II及III所述。

方案II

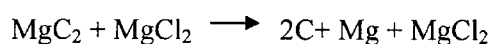


方案III



在上述反應中，甲烷用作氫源及隨後元素碳源二者。在另一態樣中，利用另一種烴，例如戊烷。潛在反應物亦可包括聚乙烯廢料或較重烴類(例如蠟)。一系列反應之一實例係形成 MgC_2 或 Mg_2C_3 ，然後可藉由方案IV中之以下反應使其與 MgCl_2 反應以製造元素Mg金屬、元素碳及產物 MgCl_2 。

方案IV



在整個化學反應系列中，元素Mg及MgCl₂保持不變，且甲烷直接轉化為元素碳及氫氣。在一態樣中，可加入一或多種鹽以降低摻合物中組份之熔點。鎂具有約648°C之熔點，而MgCl₂具有約714°C之熔點，但混合物可製成具有顯著較低熔點之共熔體。在一態樣中，亦可藉由鹽之存在來促進Mg碳化物分解成元素Mg及元素碳。

產物之分離

可使用業內已知方法分離及表徵反應產物，包括氫及碳反應產物。

應用

本揭示內容進一步提供藉由利用本文所述方法使用甲烷或其他烴材料製造氫氣之方法。在一態樣中，藉由該等方法製造非晶形碳，且可將其用於超級電容器中。本揭示內容進一步提供利用烴材料(例如廢聚乙烯)以製造氫氣流之方法。

在另一態樣中，本揭示內容提供藉由加熱MgC₂直至其變成倍半碳化物Mg₂C₃及元素碳為止，將甲烷直接轉化為碳及氫氣之方法，例如，如方案II所示。若將倍半碳化物進一步加熱，則其可分解回元素鎂及碳，例如，如方案III所示。在一態樣中，鎂之作用似乎為觸媒，此乃因其以與開始時相同之方式(作為元素鎂)自反應順序中產生。

一旦形成倍半碳化物，則其可與質子供體反應以製造甲基乙炔。可使甲基乙炔行進穿過催化裂化器以製造三甲基苯，即高辛烷值汽油。在一態樣中，此係藉由使倍半碳化物與甲醇反應並使甲基乙炔在沸石觸媒中反應來實現。在又一態樣中，甲醇鎂可藉由使其與熱甲烷反應以製造用於再循環之甲醇及元素鎂而再生。所製造之過量氫中之一些可用於催化裂化器中以製造其他期望產物。

在另一態樣中，本揭示內容提供利用氧化還原反應或電流或電解反應來氧化碳化物陰離子之方法。在一態樣中，陰離子係倍半碳化物陰離子，且當其氧化時，其製造特徵為sp¹之聚合物。在又一態樣中，特徵為sp¹之聚合物係超導性，包括在低溫下超導。

碳化物陰離子之氧化：

本揭示內容亦提供氧化碳化物陰離子以製備呈乙炔黑形式之元素碳。在一態樣中，乙炔黑可用於超級電容器中。乙炔黑在業內係藉由以下反應製備(方案V)：

方案V



方案V中之反應可認為係碳化物陰離子之氧化，此乃因氯原子自碳化物陰離子獲得電子，而矽原子保持為+4離子。在此反應進行之溫度下，四氯化矽揮發，留下純碳。若在極低電壓下使用電解池，則可以可用於超級電容器之方式製造乙炔黑。

在一態樣中，本揭示內容提供藉由利用本文所述方法製造碳黑或乙炔黑。

在此態樣中，倍半碳化鎂係用一或多種低熔點鹵化物鹽氧化。在一態樣中，一或多種低熔點鹵化物鹽之陽離子展現相對低之氧化電位，使得將該陽離子還原為其元素態需能不多。當該還原發生時，倍半碳化物陰離子將被氧化為元素態。因此，元素碳將保留其sp¹特徵並處於聚合鏈中，其中所有或基本上所有原子皆以sp¹雜化結合，或碳可呈平板狀結構，其中中間碳將係sp¹狀態，而末端碳將係sp²構型。在一態樣中，由該反應製造之聚合物展現超導體特徵。

在一態樣中，本揭示內容提供氧化倍半碳化物陰離子(例如倍半碳化鎂或倍半碳化鋰陰離子)之方法，其中倍半碳化物陰離子係以低電位氧化，使得經氧化陰離子保留其sp¹雜化。在另一態樣中，本揭示內容提供氧化倍半碳化物陰離子(例如倍半碳化鎂或倍半碳化鋰陰離子)之方法，其中倍半碳化物陰離子係以低電位氧化，使得經氧化陰離子保留其sp¹雜化且所得材料係直鏈聚合物。在又一態樣中，本揭示內容提供氧化倍半碳化物陰離子(例如倍半碳化鎂或倍半碳化鋰陰離子)之方法，其中倍半碳化物陰離子係以低電位氧化，使得經氧化陰離子變成sp¹及sp²材料之摻合物。本揭示內容進一步提供氧化倍半碳化物陰離子(例如倍半碳化鎂或倍半碳化鋰陰離子)之方法，其中倍半碳化物陰離子係以低電位氧化，使得經氧化陰離子變成呈平板結構形式之sp¹及sp²材料之摻合物。

在實驗室實驗中，400 ml Parr反應器裝配有氧化鋁坩堝。將固體鎂帶放置在氧化鋁坩堝之內部並密封在反應器內部。

將具有蓋子及附件之Parr反應器放置在可容易獲得750°C之溫度之可編程烘箱中。出於安全原因，將鋼瓶及其他反應物放置在烘箱外部，該烘箱裝納於通風櫃(hood)中之。將稱量之Mg屑放置於坩堝中。改進反應器之頂部，使得氧化鋁噴槍管可陷入鎂屑之底部附近。將氧化鋁噴槍管之頂部裝配到Swagelok接頭中。將Swagelok接頭之另一端裝配到不銹鋼管上。將一定長度之不銹鋼管纏繞成線圈並放置在烘箱中，從而使氣體在流入熔融鎂之前經預熱。將管之另一端外部附接至烘箱及通風櫃，以附接至有機反應物之摻和級。將反應器頂部中之另一埠固定至另一不銹鋼管，該不銹鋼管用作反應器之出口埠。該管自烘箱及通風櫃離開，其中將該管降溫以在離開之氣體進入錐形瓶(Erlenmeyer flask)之前將其冷卻。將此管

附接至用作壓載艙之大型錐形瓶。錐形瓶之出口埠通向起泡器，從而可監測流過系統之氣體流量。在系統之一次反覆中，使氫鼓泡穿過經加熱 ($T=35^{\circ}\text{C}$) 之戊烷容器。戊烷係將鎂競爭轉化為倍半碳化鎂所需化學計量比之兩倍。在系統之第二次反覆中，將純的乾甲烷氣體與氫氣摻和並鼓泡至熔融鎂中。在兩種情況下，製備倍半碳化鎂樣品。僅製造極少倍半碳化物樣品。為進行所提出之實驗，必須將實驗系統升級，但化學保持不變。例如，反應系統參見圖1。

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種製造元素碳及氫之方法，其包含使至少一種熔融金屬與至少一種烴在足以熔融該金屬之溫度下反應，其中該反應製造元素碳及氫。

【第2項】

一種製造元素碳及氫之方法，其包含使元素鎂與甲烷在約600°C至1000°C之溫度範圍內反應，其中該反應製造元素碳及氫。

【第3項】

如請求項1之方法，其中該烴在25°C及760托下係氣體。

【第4項】

如請求項1之方法，其中該烴在25°C及760托下係液體。

【第5項】

如請求項1之方法，其中該烴在25°C及760托下係固體。

【第6項】

如請求項1之方法，其中該烴係甲烷。

【第7項】

如請求項1之方法，其中該溫度係在選自由以下組成之群組之範圍內：約600°C至約950°C、約600°C至約900°C、約650°C至約950°C、約650°C至約900°C、約700°C至約950°C、約700°C至約900°C、約650°C至約1,000°C、約700°C至約1,000°C。

【第8項】

如請求項1至2中任一項之方法，其中該溫度範圍係約600°C至約950°C。

【第9項】

如請求項1至2中任一項之方法，其中該溫度範圍係約650°C至約900°C。

【第10項】

如請求項1至2中任一項之方法，其中該溫度範圍係約650°C至約1000°C。

【第11項】

如請求項1至2中任一項之方法，其中該溫度範圍係約700°C至約950°C。

【第12項】

如請求項1至2中任一項之方法，其中該反應係在單個容器中進行。

【第13項】

如請求項1至2中任一項之方法，其中該反應係在亦存在金屬鹵化物下進行。

【第14項】

如請求項1至13中任一項之方法，其中該反應係在連續條件下進行。

【第15項】

如請求項1至14中任一項之方法，其進一步包含分離該碳之步驟。

【第16項】

如請求項1之方法，其中該熔融金屬係鎂或鋰。

【第17項】

如請求項1之方法，其中該熔融金屬係鎂。

【第18項】

如請求項1之方法，其中該熔融金屬係鋰。

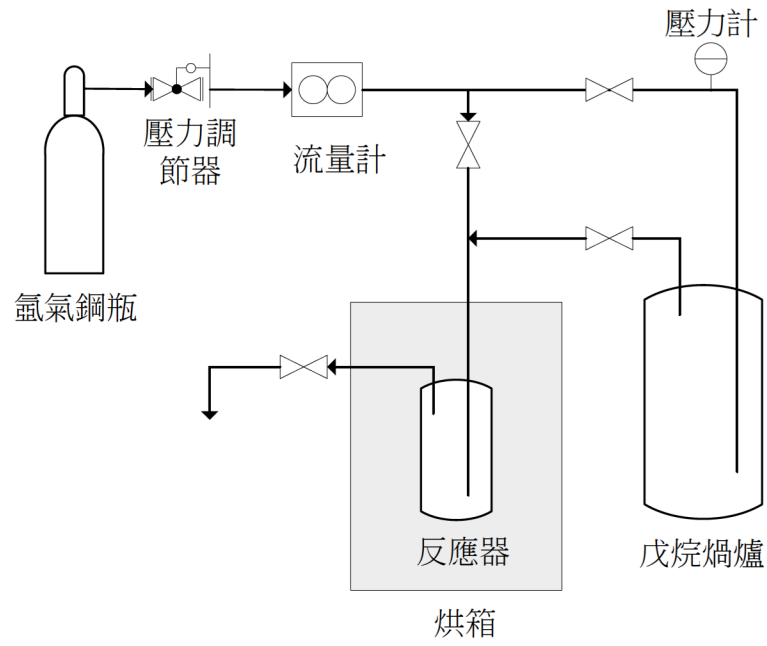
【第19項】

如請求項1至18中任一項之方法，其中該反應係經由碳化物中間體進行。

【第20項】

如請求項1至19中任一項之方法，其中該反應係經由倍半碳化物中間體進行。

【發明圖式】



碳化鎂反應器裝置之圖

【圖1】