



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105073632 B

(45)授权公告日 2017.03.15

(21)申请号 201480018882.2

(22)申请日 2014.03.27

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105073632 A

(43)申请公布日 2015.11.18

(30)优先权数据
2013-071883 2013.03.29 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.09.28

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2014/058963 2014.03.27

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/157553 JA 2014.10.02

(73)专利权人 杰富意钢铁株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 齐间等 朝见贤二

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256

代理人 杨宏军

(51)Int.Cl.
C01B 3/38(2006.01)

(56)对比文件
US 2011263916 A1,2011.10.27,
CN 102459657 A,2012.05.16,
JP S63202694 A,1988.08.22,
JP 2011105523 A,2011.06.02,

审查员 史卫良

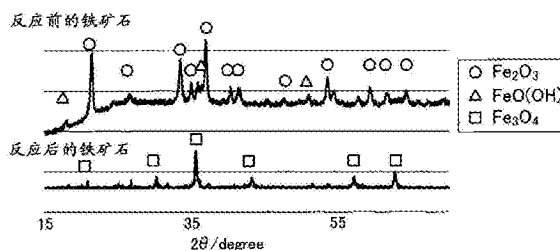
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

高热值气体的制造方法

(57)摘要

本发明的目的为提供一种将甘油分解而得到高热值气体的、高热值气体的制造方法。本发明涉及的高热值气体的制造方法,是利用铁矿石将甘油分解从而得到低位发热量为3,000kcal/m³以上的高热值气体的、高热值气体的制造方法。



1. 一种高热值气体的制造方法,其特征在于,
利用基于BET法测得的比表面积为 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上的铁矿石及/或含铁率为50%以上的铁矿石,在 $600\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下将甘油分解,从而得到低位发热量为 $3,000\text{kcal}/\text{m}^3$ 以上的高热值气体。
2. 根据权利要求1所述的高热值气体的制造方法,其特征在于,
所述甘油是在生成生物柴油燃料时作为副产物生成的甘油。

高热值气体的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及高热值气体(high calorific gas)的制造方法。更详细而言,涉及利用了甘油分解的高热值气体的制造方法。

背景技术

[0002] 已知甘油通过VIII族金属催化剂而分解为一氧化碳和氢气。

[0003] 例如,在非专利文献1~4中,报道了利用了各种VIII族金属催化剂的、甘油的分解反应。

[0004] 另外,在这些非专利文献中,作为VIII族金属催化剂的活性顺序而报道了Ru>Rh>Ni>Ir>Co>Pt>Pd>Fe,进一步地,报道了Ru的活性是最高的,且在价格比较低廉的VIII族金属中Ni具有高的活性。

[0005] 先技术文献

[0006] 非专利文献

[0007] 非专利文献1:平井寿英、其他3名、“甘油水蒸气改质反应用催化剂的开发”、石油·石油化学讨论会演讲要旨、第34卷、第248页(2004年)

[0008] 非专利文献2:平井寿英、其他4名、“基于利用了Ru担载催化剂的甘油的水蒸气改质而进行的氢气制造”、日本能源学会·大会演讲要旨集、第14卷、第264-265页(2005年)

[0009] 非专利文献3:末永卓哉、其他4名、“基于利用了Ni担载催化剂的甘油的水蒸气改质而进行的氢气制造”、石油学会年会演讲要旨、第49卷、第93页(2006年)

[0010] 非专利文献4:北村丞、其他5名、“基于利用了Ni/CaO-ZrO₂催化剂的甘油的水蒸气改质而进行的氢气制造”、石油·石油化学讨论会演讲要旨、第38卷、第229页(2008年)

发明内容

[0011] 本申请发明人在对上述非专利文献1~4中记载的催化剂进行研究之后,明确了解到,通过甘油的水蒸气改质制造的氢气的收率为20~70%左右,另外,一氧化碳、甲烷以及二氧化碳的选择率分别是20~30%、5~10%以及60~75%,二氧化碳的比例最高。此外,关于氢气的收率,如上述非专利文献1所记载,是将下述式(1)的反应(甘油的水蒸气改质反应)完全进行时的氢气收率设为100%而计算出的。

[0012] $C_3H_8O_3 + H_2O(\text{水蒸气}) \rightarrow 3CO + 4H_2$ (1)

[0013] 另一方面,氢气、一氧化碳以及甲烷的低位发热量(lower calorific value)分别为2,580kcal/m³、3,020kcal/m³以及8,560kcal/m³。

[0014] 因此,在甲烷少、二氧化碳多的上述气体组成的情况下,其低位发热量低,能够推测为1,800kcal/m³左右。

[0015] 因此,本发明的课题在于,提供一种将甘油分解而得到高热值气体的、高热值气体的制造方法。

[0016] 为了解决上述课题,本申请发明人进行了深入研究,结果发现,通过利用铁矿石将

甘油分解,能够得到高热值气体,从而完成了本发明。即,本发明提供下述(1)~(5)。

[0017] (1)一种高热值气体的制造方法,利用铁矿石将甘油分解,从而得到低位发热量为 $3,000\text{kcal}/\text{m}^3$ 以上的高热值气体。

[0018] (2)根据上述(1)所述的高热值气体的制造方法,其中,所述甘油的分解在 $600\sim 900^\circ\text{C}$ 的温度下进行。

[0019] (3)根据上述(1)或(2)所述的高热值气体的制造方法,其中,所述甘油是在生成生物柴油燃料时作为副产物生成的甘油。

[0020] (4)根据上述(1)~(3)中任一项所述的高热值气体的制造方法,其中,所述铁矿石是,基于BET法测得的比表面积为 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上的铁矿石。

[0021] (5)根据上述(1)~(4)中任一项所述的高热值气体的制造方法,其中,所述铁矿石是含铁率为50%以上的铁矿石。

[0022] 发明的效果

[0023] 如下所述,根据本发明,能够提供一种将甘油分解而得到高热值气体的、高热值气体的制造方法。

[0024] 另外,本发明的高热值气体的制造方法也能够利用于在近年来备受关注的生物柴油燃料(BDF)制造时作为副产物生成的甘油的分解。

[0025] 在此,在本发明中,甘油的来源没有特别限定,但如果是大量生产的BDF的副产物甘油,则能够不会使二氧化碳排出量增加地得到高热值气体,因此是一种非常有用的方法。

附图说明

[0026] 图1是表示在甘油的分解(水蒸汽改质反应)中使用的反应前后的铁矿石的X射线衍射图谱的图。

具体实施方式

[0027] 本发明的高热值气体的制造方法是利用铁矿石将甘油分解从而得到低位发热量为 $3,000\text{kcal}/\text{m}^3$ 以上的高热值气体的、高热值气体的制造方法。

[0028] 通过利用这样的铁矿石将甘油分解而能够得到高热值气体的详细原因虽然不明确,但可以做到如下推测。

[0029] 首先,甘油在 800°C 时的分解反应的反应率为100%,根据化学平衡计算,生成气体的组成(以干燥气体为基准)为,氢气62.6%、一氧化碳24.6%、二氧化碳12.8%、甲烷0.05%。此外,该组成的低位发热量为 $2,360\text{kcal}/\text{m}^3$ 左右。

[0030] 与该通过化学平衡计算而算出的组成相比,如果在 800°C 条件下利用铁矿石将甘油分解,则如后述实施例所示,甲烷的选择率明显升高,并且,二氧化碳的选择率明显下降。可知结果为,生成的气体的低位发热量超过 $3,000\text{kcal}/\text{m}^3$,增加到 $3,900\text{kcal}/\text{m}^3$ 左右。

[0031] 根据该事实能够推测出,在利用了铁矿石的甘油的分解中,直接生成甲烷。

[0032] 以下,详细叙述本发明的高热值气体的制造方法中使用的铁矿石以及甘油的分解条件等。

[0033] <铁矿石>

[0034] 本发明的高热值气体的制造方法中使用的铁矿石没有特别限定。

[0035] 本发明中,在甘油的分解中,可以单独使用上述铁矿石,也可以使用将铁矿石与煤炭或石灰混合、烧成而得到的烧结矿等与上述铁矿石的混合物。

[0036] 作为上述铁矿石,具体地可以列举罗布河矿石(Robe River ore)(豆石矿石(pisolite ore))、Yandicoogina矿石、Carajas矿石等,可以单独使用其中的一种,也可以并用2种以上。另外,也可以使用如皮尔巴拉混合矿石(Pilbara blend ore)那样混合了多种铁矿石的铁矿石。

[0037] 在本发明的高热值气体的制造方法中,上述铁矿石的基于BET法测得的比表面积(以下简称为“BET比表面积”)优选为 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上,更优选为 $15\text{m}^2/\text{g}$ 以上,另外,优选为 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0038] 如果铁矿石的BET比表面积处于上述范围,则甲烷的选择率变得更高,而且,铁矿石自身的机械强度也良好,因此能够稳定地制造更高热值的气体。

[0039] 另外,在本发明的高热值气体的制造方法中,上述铁矿石的含铁率(铁浓度)优选为50%以上,更优选为60%以上。

[0040] 如果铁矿石的含铁率为上述范围,则具有气体收率升高的趋势,从而优选。

[0041] 图1表示在甘油的分解(水蒸汽改质反应)中使用的反应前后的铁矿石的X射线衍射图谱。

[0042] 如图1所示,可知甘油分解前的铁矿石的主要成分为赤铁矿(Fe_2O_3),与此相对,甘油分解后的铁矿石被还原成为磁铁矿(Fe_3O_4)。

[0043] 因此,本发明的高热值气体的制造方法中使用的上述铁矿石在使用后,能够通过用作炼铁材料来减少用于将铁矿石还原成金属铁的焦炭等还原剂的使用量。

[0044] <分解条件>

[0045] 本发明的高热值气体的制造方法中的甘油分解时的温度(分解温度)没有特别限定,但从能够抑制二氧化碳的选择率、制得具有更高热值的气体的理由出发,分解温度优选为 $600\sim 900^\circ\text{C}$,更优选为 $650\sim 800^\circ\text{C}$ 。

[0046] 在此,关于通过甘油的分解生成上述组成的气体的反应,虽然吸热量仅为 $60\text{kcal}/\text{mol}$ 但仍为吸热反应,因此需要使反应进行的热源。

[0047] 在本发明中,上述热源没有特别限定,例如可以恰当地列举以下内容,即,利用炼铁厂的排热,具体来说,利用红热焦炭的显热或矿渣的显热。

[0048] 另外,甘油分解时的压力(分解压力)没有特别限定,但从经济性和分解时间等观点考虑,优选为大气压 $\sim 0.5\text{MPa}$ 。

[0049] 如上所述,本发明的高热值气体的制造方法也能够利用于在制造近年来备受关注的生物柴油燃料(BDF)时作为副产物生成的甘油(以下,有时简称为“副产物甘油”)的分解。

[0050] 在此,副产物甘油是作为水溶液的形态(甘油水溶液)或者与甲醇的混合物而生成的副产物。

[0051] 另外,在利用了铁矿石的甘油分解中,如上所述,因为二氧化碳的选择率低,所以即使使用了水溶液,也几乎不会进行因下述式(2)的反应(变换反应,其通过共存的水而进行)而导致的二氧化碳的生成。

[0052] 因此,本发明的高热值气体的制造方法能够适宜地使用于副产物甘油的分解。

[0053] $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ (2)

[0054] 另外,在本发明的高热值气体的制造方法中,关于甘油水溶液中的水与甘油的摩尔比(水/甘油),从经济性和操作性的观点考虑,优选为2~10左右,更优选为3~5。

[0055] 另一方面,BDF有时不使用水而制造,在这种情况下,副产物甘油成为甘油与甲醇的混合物。通过下述式(3),甲醇比甘油更容易被分解。

[0056] $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ (3)

[0057] 因为通过式(3)生成的气体的低位发热量是 $2,730\text{kcal}/\text{m}^3$,所以如果甲醇较多则具有生成的气体的发热量降低的趋势。然而若副产物甘油中的甘油的含量为30%以上,则生成的高热值气体的低位发热量为 $3,000\text{kcal}/\text{m}^3$ 以上。因为实际的副产物甘油中的甘油含有率为70%以上,所以实质上含有甲醇也没有问题,即使在制造BDF时没有添加水,也能够实现本发明的目的。

[0058] 另外,在本发明的高热值气体的制造方法中,用相对于气体流量(F)的铁矿石的质量(W)所表示的滞留时间(residence time)(W/F)优选为 $2\sim 20\text{g} \cdot \text{hr}/\text{mol}$,更优选为 $5\sim 10\text{g} \cdot \text{hr}/\text{mol}$ 。

[0059] 实施例

[0060] 以下,利用实施例对本发明的高热值气体的制造方法进行详细说明。但是,本发明不受实施例的限定。

[0061] (实施例1)

[0062] 使用罗布河矿石(含铁率:57%,BET比表面积: $16\text{m}^2/\text{g}$)作为铁矿石来进行甘油水溶液的分解。

[0063] 作为分解条件,使甘油水溶液中的水与甘油的摩尔比(水/甘油)为3.4,使滞留时间(W/F)为 $18\text{g} \cdot \text{hr}/\text{mol}$,使分解温度为 800°C ,使分解压力为大气压。

[0064] 对通过分解而生成的气体进行分析的结果为,气体收率为96.3%,氢气、一氧化碳、二氧化碳以及甲烷的选择率分别为31.4%、48.8%、0.7%以及19.0%,生成气体的低位发热量为 $3,910\text{kcal}/\text{m}^3$ 。

[0065] (实施例2)

[0066] 除了将滞留时间(W/F)设为 $6.0\text{g} \cdot \text{hr}/\text{mol}$ 以外,通过与实施例1相同的方法进行甘油的分解。

[0067] 对通过分解而生成的气体进行分析的结果为,气体收率为69.6%,氢气、一氧化碳、二氧化碳以及甲烷的选择率分别为31.4%、50.2%、0.6%以及17.9%,生成气体的低位发热量为 $3,860\text{kcal}/\text{m}^3$ 。

[0068] (实施例3)

[0069] 除了将滞留时间(W/F)设为 $3.0\text{g} \cdot \text{hr}/\text{mol}$ 以外,通过与实施例1相同的方法进行甘油的分解。

[0070] 对通过分解而生成的气体进行分析的结果为,气体收率为39.9%,氢气、一氧化碳、二氧化碳以及甲烷的选择率分别为31.3%、51.3%、0.5%以及16.9%,生成气体的低位发热量为 $3,800\text{kcal}/\text{m}^3$ 。

[0071] (实施例4)

[0072] 除了代替罗布河矿石而使用Yandicoogina矿石(含铁率:58%,BET比表面积: $20\text{m}^2/\text{g}$)作为铁矿石并将滞留时间(W/F)设为 $12.0\text{g} \cdot \text{hr}/\text{mol}$ 以外,通过与实施例1相同的方

法进行甘油的分解。

[0073] 对通过分解而生成的气体进行分析的结果为,气体收率为70%,氢气、一氧化碳、二氧化碳以及甲烷的选择率分别为31.5%、50.0%、0.5%以及18.0%,生成气体的低位发热量为3,860kcal/m³。

[0074] (实施例5)

[0075] 除了将分解温度设为900℃、将滞留时间(W/F)设为12.0g·hr/mol以外,通过与实施例1相同的方法进行甘油的分解。

[0076] 对通过分解而生成的气体进行分析的结果为,气体收率为80%,氢气、一氧化碳、二氧化碳以及甲烷的选择率分别为39%、23%、21%以及17%,生成气体的低位发热量为3,160kcal/m³。

[0077] (实施例6)

[0078] 除了代替罗布河矿石而使用皮尔巴拉混合矿石(含铁率:62%,BET比表面积:6m²/g)作为铁矿石并将滞留时间(W/F)设为12.0g·hr/mol以外,通过与实施例1相同的方法进行甘油的分解。

[0079] 对通过分解而生成的气体进行分析的结果为,气体收率为76%,氢气、一氧化碳以及甲烷的选择率分别为49.7%、35.0%以及15.3%,没有检测出二氧化碳。生成气体的低位发热量为3,650kcal/m³。

[0080] (实施例7)

[0081] 除了代替罗布河矿石而使用Carajas矿石(含铁率:67%,BET比表面积:2m²/g)作为铁矿石并将滞留时间(W/F)设为12.0g·hr/mol以外,通过与实施例1相同的方法进行甘油的分解。

[0082] 对通过分解而生成的气体进行分析的结果为,气体收率为81%,氢气、一氧化碳、二氧化碳以及甲烷的选择率分别为46.2%、34.3%、3.5%以及16.0%,生成气体的低位发热量为3,600kcal/m³。

[0083] (比较例1)

[0084] 除了代替罗布河矿石而使用沉淀铁催化剂(含铁率:70%,BET比表面积:4.1m²/g)并设为以下分解条件以外,通过与实施例1相同的方法进行甘油的分解。

[0085] 作为分解条件,使由相对于气体流量(F)的铁催化剂的质量(W)所表示的滞留时间(W/F)为18g·hr/mol,使分解温度为800℃,使分解压力为大气压。

[0086] 对通过分解而生成的气体进行分析的结果为,气体收率为51.3%,氢气、一氧化碳以及甲烷的选择率分别为67.5%、23.7%以及8.8%,生成气体的低位发热量为3,210kcal/m³。此外,生成的气体中没有检测出二氧化碳。

[0087] (比较例2)

[0088] 除了代替罗布河矿石而使用二氧化硅担载铁催化剂(silica-supported iron catalyst,含铁率:10%,BET比表面积:254m²/g)并设为以下分解条件以外,通过与实施例1相同的方法进行甘油的分解。

[0089] 作为分解条件,使由相对于气体流量(F)的铁催化剂的质量(W)所表示的滞留时间(W/F)为18g·hr/mol,使分解温度为800℃,使分解压力为大气压。

[0090] 对通过分解而生成的气体进行分析的结果为,气体收率为50%,氢气、一氧化碳以

及甲烷的选择率分别为29.4%、52.5%以及18.1%，生成气体的低位发热量为3,890kcal/m³。此外，生成的气体中没有检测出二氧化碳。

[0091] 从比较例1的结果可以得出，在利用沉淀铁催化剂将甘油分解时，甲烷的选择率变少，甘油的分解率(气体收率)也降低，因此无法高效率地制造高热值气体。

[0092] 另外，从比较例2的结果可以得出，在利用担载铁催化剂将甘油分解时，甘油的分解率(气体收率)降低，因此无法高效率地制造高热值气体。

[0093] 与之相对，从实施例1~7的结果可以得出，通过利用铁矿石将甘油分解，甲烷的选择率为10%以上，甘油的分解率(气体收率)也提高，因此能够高效率地制造低位发热量为3,000kcal/m³以上的高热值气体。

[0094] 尤其是，从实施例1~5与实施例6~7的对比可以得出，当使用的铁矿石的BET比表面积为10m²/g以上时，具有甲烷的选择率升高、能够高效率地制造更高热值的气体的趋势。

[0095] 另外，从实施例4与实施例6~7的对比可以得出，虽然与实施例4相比实施例6~7的生成气体的低位发热量较低，但因为含铁率为60%以上，所以气体收率升高。

[0096] 从以上结果可以得出，在本发明的高热值气体的制造方法中，与以往的利用了铁催化剂的甘油分解相比较，得到1.8倍的反应速度，甲烷的收率升高，所以能够得到更高热值的气体。

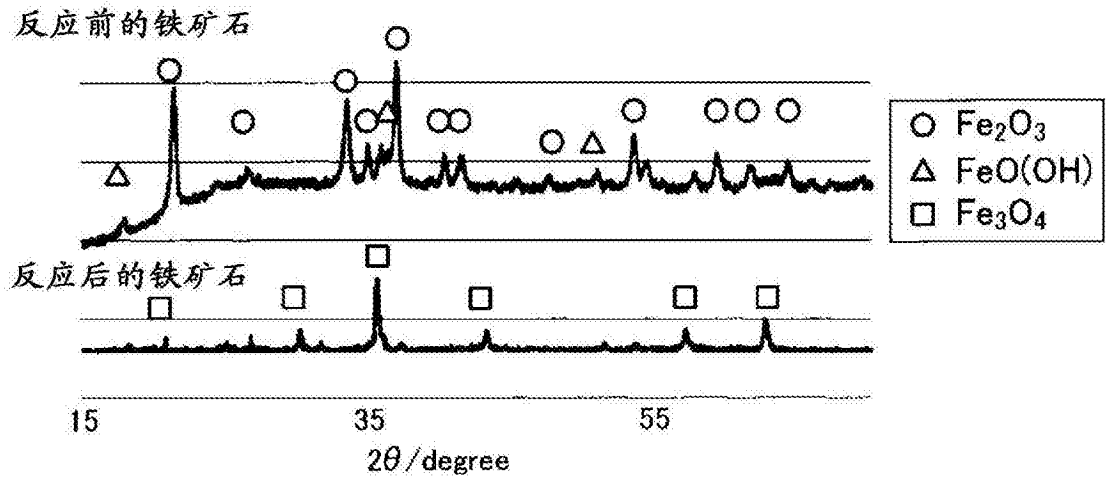


图1