



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I397504B1

(45)公告日：中華民國 102 (2013) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：098134107

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 10 月 08 日

(51)Int. Cl. : C01B3/44 (2006.01)

(30)優先權：2008/10/08 德國 10 2008 050 817.9

(71)申請人：提茲拉夫 卡洛 辛茲 (德國) TETZLAFF, KARL-HEINZ (DE)
德國

(72)發明人：提茲拉夫 卡洛 辛茲 TETZLAFF, KARL-HEINZ (DE)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

(56)參考文獻：

US 2004/0097371A1

US 2005/0229488A1

WO 80/001065A1

審查人員：廖學章

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：2 共 0 頁

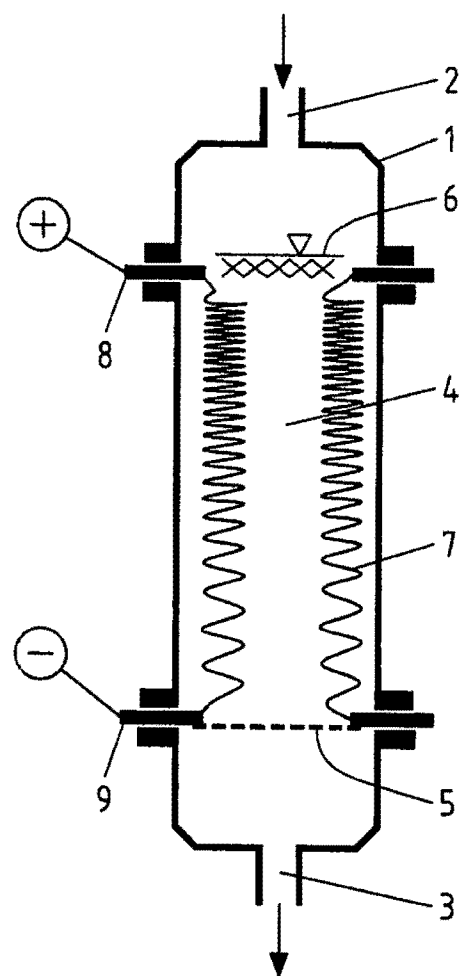
(54)名稱

用於自氣態烴類製造合成氣體之方法及裝置

PROCESS AND DEVICE FOR THE PRODUCTION OF SYNTHESIS GAS FROM GASEOUS
HYDROCARBONS

(57)摘要

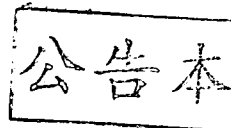
經顯示與描述者為一用於自氣態烴類製造合成氣體之方法，該方法是透過以催化劑進行之異質熱(allothermer)蒸氣重組。為了在一精巧裝置中可零排放及有效地製備合成氣體，該裝置係被配置為，能量係至少部分經由電能方式被饋入，能量係經由電加熱接觸表面被饋入，且該能量係經由一由催化劑丸粒所構成的填充床內部及/或至少部份由催化劑顆粒所構成的流體化床內部的接觸面而被饋入。



- 1 . . . 反應器
- 2 . . . 孔洞
- 3 . . . 洞口
- 4 . . . 流體床
- 5 . . . 過濾器
- 6 . . . 上緣
- 7 . . . 電阻加熱器
- 8 . . . 能量供應器
- 9 . . . 負極

第1圖

發明專利說明書



(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98134107

※申請日：98.10.08

※IPC分類：C01B 3/44 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於自氣態烴類製造合成氣體之方法及裝置

PROCESS AND DEVICE FOR THE PRODUCTION OF SYNTHESIS
GAS FROM GASEOUS HYDROCARBONS

二、中文發明摘要：

經顯示與描述者為一用於自氣態烴類製造合成氣體之方法，該方法是透過以催化劑進行之異質熱(allothermer)蒸氣重組。為了在一精巧裝置中可零排放及有效地製備合成氣體，該裝置係被配置為，能量係至少部分經由電能方式被饋入，能量係經由電加熱接觸表面被饋入，且該能量係經由一由催化劑丸粒所構成的填充床內部及/或至少部份由催化劑顆粒所構成的流體化床內部的接觸面而被饋入。

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1. 反應器
2. 孔洞
3. 洞口
4. 流體床
5. 過濾器
6. 上緣
7. 電阻加熱器
8. 能量供應器
9. 負極

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明係關於一藉由以催化劑進行的異質熱蒸氣重組自氣態烴類製造合成氣體之方法及裝置。

【先前技術】

發明背景

有鑑於一直短缺且極昂貴的資源以及世界上日益增加的能量需求，所有能量轉型器的製程區段必須是緊密的、有效的且分散的。特別是針對用於電與熱的製備以及用於驅動車輛是為必需的。因此，例如，使用燃料電池透過在氫中主要能量的轉型以及在力熱耦合中局部地能量轉換，一相當高效能的淨能量係可被獲得。其中約二分之一以電能型式存在的淨能量是未被使用的。其顯然多於現今所利用者。電與熱在該系統中具有近乎相同的量。細節係載述於鐵茲拉夫(Tetzlaff)之著作：“Wasserstoff für alle” (ISBN 978-38370-6116-1)。

異質熱氣化方法製備一特別高級的合成氣體。因為其進行一吸熱反應，必要的熱能必須經由熱傳輸而被引入至反應腔室。基本的熱能係透過烴與空氣或氧氣的燃燒而被產生。

本項技藝之一典型裝置，其由一備設有數個管部之 katenfoermigen 加熱器，該等管部係被填裝有含鎳的催化劑丸粒。加熱器頂部係備設有數個燃燒器噴嘴，該等燃燒器

噴嘴係設置在該等管部之間。為了避免局部的過度加熱，在燃燒器火焰與管部之間必須要維持一間距。廢氣與氯化烴皆係以併流由上自下於管部內流動。

先前技藝之裝置需要一大的必要空間且會產生廢氣，其必須花費高額款項在免除於空氣汙染方面。此類裝置係呈一密集分佈的現代化的狀態，但附帶有高額昂貴的授權。其反應發生在溫度於820℃及920℃之間，一大部份經引入的能量係經由排放廢氣而損失。

【發明內容】

發明概要

本發明之基本目的為，發展以及進一步研究前項技藝之各方法及裝置，避免所述的缺點以及可在一緊密裝置內有效地製備無廢氣的合成氣體。

根據本案申請專利範圍第1項之所請發明，該目標係藉由前述方法以及詳載的習知技藝所思及，其中能量是至少部份經由電能而被饋入，其中該能量是經由電熱接觸面而被饋入，且其中該能量是經由在一催化劑團塊填充床內部及/或至少部份由催化劑顆粒所構成的流體化床內部的接觸面而被饋入。

再者，根據申請專利範圍第6項，所述目的係經由前述裝置以及詳載的習知技藝所思及，備設一供應至少部分經由電能方式饋入之能量的構件，該供應能量的構件包含電加熱接觸表面，以及該接觸表面是被設在一由催化劑丸粒所構成的填充床內部及/或一至少部份由小催化劑顆粒所

構成之流體床內部。

在該製程中電能係被耦合成使得電能係完全轉換成合成氣體。因此在製程進行時沒有損失能量。同樣地，當一部分的電能被耦合到預重組器內時，若是感覺到合成氣體不夠的情形，則加熱初始物質流且補足吸熱反應的能量需求。預重組器係在400°C至500°C下被操作，以分散呈小顆粒的過量煙，其中在主重組器內沒有發生煙灰產生。該主重組器係較佳在介於820°C與920°C下被操作。為了輔助所欲想的反應，預重組器與主重組器在藉由以鎳為主的催化劑的協助下係被有利的操作。相較於重組氣體該催化劑的流方向是不明顯的。為了促使接續的製程步驟以及不同情況下的分離，此項技藝之蒸氣重組係典型地在高壓下操作。

氣態煙亦可被理解為可蒸氣化的煙。

當蒸氣重組為一氫系統時，壓力係較佳為相當高的，在自16巴至25巴的中壓力線內被饋入之氫係可為未再稠化的。因此較佳係藉由在至少16巴下之蒸氣重組進行操作，較佳係於16巴與30巴之間，特別係於16巴與25巴之間。

若氧為可以價格低廉的取得，如透過使用太陽能之水電解槽之副產品，其可被暫時地或相對應地使用於一自熱模式。但是，氧之直接引入會導致在合成氣體中更多的CO₂部分。

在製程中電能係以多重方式來耦合，例如透過微波、電漿轉換器及電熱接觸表面。最起始為經由一電阻加熱來

產生一熱接觸表面。

異質熱蒸氣重組係藉由電熱接觸表面而被饋入電能。因此熱能係經由該接觸表面而被傳送至氣體及催化劑以重組氣體。數個接觸表面之幾何配置係為了可達至目的。

本發明之實施例中，電熱接觸表面係可被配置在由催化劑丸粒所構成之填充床內，且因此熱能釋放於催化劑上且該熱能係仍約用於重組氣體混合物。

本發明之實施例中，蒸氣重組係可如流體床反應器被操作。來自氣體與蒸氣之混合物係於流體床底部被傳導，該混合物係以具有催化性活性材料之顆粒或以具有催化性活性材料之組成物以及如砂之惰性材料所構成。催化性活性顆粒之顆粒尺寸係可每顆粒之密度為0.1 mm及2 cm之間。當該等顆粒與惰性、微粒材料一起被使用且具有大約該等密度時，大顆粒係僅適用於流體床。砂係較佳為於0.15 mm及0.8 mm之間之顆粒尺寸。在完全使用催化性活性顆粒時，若達到一如石英砂之類似密度，則顆粒尺寸亦落在此範圍內。小顆粒係特別有利的，因為其在電熱接觸表面上具有一優異的可導熱性。

為了使輸出維持在一範圍內，該流體床係應該被構建為一穩定的流體床。由於在流體床及深埋的電熱器之間的非常高的熱傳送，該配置為相當緊密的。該配置係小於本項技藝之裝置。其亦係附帶有較高的電價，以及無廢氣的操作，可高收益性及有效性。

接觸表面自身係暫時地約經由電壓之饋送而被電加

熱。該接觸表面係電阻加熱器之電阻的外表面。該接觸表面亦可暫時地附接於一在熱傳導接觸中具有接觸表面之穩固電加熱器。在實施例中，該接觸表面可較佳為一或其他選項。

一非常有效且簡單的配置係可藉由浸漬板片、柱狀物及/或管體在由催化丸粒所構成的填充床內而製備，其建構接觸表面以用於個別施加熱及能量。板片、柱狀物及/或管體係可藉由電阻加熱而被加熱。板片、柱狀物及/或管體自身係可被配置作為電阻加熱，且其自身可暫時地構建一電阻加熱之電阻。板片、柱狀物及/或管體亦包含一電阻加熱。

在使用電加熱下，亦可非常容易地讓電力供應與反應續行實際需要相配合。因此，在該反應區段之更進一步的運轉時，反應區段之能量施加於初始時可更為被大量計畫。額外之加熱器線圈的連接及斷連亦可是有助益的。能量的施加係可暫時地經由以催化丸粒所構成之填充床或流體床之各高度或長度以符合基本要求。藉由其等來達成能量施加係非常簡單的，其係經由催化丸粒所構成之填充床或流體床之各高度或長度來調控電阻加熱之電阻。

沿著以催化丸粒所構成之填充床或流體床之各高度及長度之與該催化劑填充床的各高度及長度相關聯的特定接觸表面係可被選擇地或額外地多樣化建構。換句話說，相較於在區段內具有較小熱需求者，具有較大熱需求之以催化劑丸粒所構成的填充床與流體床的區段內係可分別設置一較大的特定接觸表面。在該接觸表面分別與催化劑丸粒

及催化劑顆粒之間的溫度梯度被減小的區段內，該特定的接觸表面亦可各在以催化劑丸粒所構成的填充床與流體床的區段內被增設。

自含甲烷之氣體所被獲得的合成氣體係較佳的。自含甲烷之氣體製備合成氣體係最終顯示出一有效的選擇性以馬達驅動燃燒含甲烷之氣體，例如，所謂的熱電複合廠。當含甲烷之氣體為生物氣、垃圾掩埋場生成氣及/或廢水處理生成氣時，一特別高的整體效率係可藉由使用生物質量所被獲得。

生物氣係在氣體組成物中被獲得，其係經由於生物氣廠內生物質的發酵而被製備且除了如主組分之水蒸氣之外具有甲烷及二氧化碳(CO₂)。垃圾掩埋場生成氣及廢水處理生成氣係相似於特徵為發酵物或汙垢之生物質，其係經由特定無氧分解生物質而被獲得。因此，該生物質係位於垃圾掩埋場或經由在廢水處理廠中所累積。

根據物品價格，當該合成氣體係自天然氣及/或輕油被製備時，其係可選擇地或額外地特別便宜。

為了進行煙之吸熱轉化反應以獲得合成氣體，較佳的係施用含鎳的催化劑丸粒。基於該催化劑丸粒之高活性，基本上僅須要有用於製備合成氣體之小的反應器容量。如此項技藝所一般為人所熟知的，可經由與蒸氣重組催化性活性結合使用。

關於一較佳的方法引導是可被建議的，該重組係部分為預重組且部分為主重組中進行操作。因此，該預重組及/

或主重組可具有以催化劑丸粒所構成之填充床。該預重組及/或主重組可選擇地或額外地具有以催化劑顆粒所構成之流體床。經由此方式，用於製備合成氣體之方法與裝置係可被良好適用於各個被引入的粗氣體。當預重組及主重組具有以催化劑丸粒所構成的相同填充床或以相同的催化劑顆粒所構成的流體床時，而可簡易建構該配置。

該用於直接或間接在預重組及/或主重組內饋送電能之接觸表面係可被額外配置。當該接觸表面被設置在預重組及主重組內時，該製程進行係可良好且規律的。整個製程係可被構型為相當有效率的。

該用於饋送能量至異質熱蒸氣重組的接觸表面係可被設置在預重組及/或主重組內之由催化劑丸粒所構成的填充床。該接觸表面亦可選擇性地或額外地被設置在預重組及/或主重組內之包含催化劑顆粒之流體床內。因此，欲被考慮者為，以催化劑丸粒所構成的填充床在步驟上與技術上是可被更簡單地操作。流體床係確實能夠持續地為一較佳的熱及物質轉換器。

源自生物甲烷之由合成氣體製備的氫氣係可部分為一熱傳導太陽能氫系統。未來能源係亦被考慮有自發酵製程所製備的甲烷(生物氣)。

本發明係因此藉由單一實施例闡明圖式的輔助而進一步被說明。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

第1圖顯示一反應器1，其用於進行一吸熱反應以重組氣體。該欲被重組的氣體係通過一以催化劑丸粒所構成的填充床4中的孔洞2所獲得。該填充床4係藉由一過濾器5於下方支撐。在操作中，此過濾器係被固接在底部孔洞上，該孔洞固持著此一承載。因此一底部孔洞係可使負極9(接地)與電加熱器7在一起。填充床4之上緣6係如實施例內所示之被配置在電加熱器7的上方。填充床4之最上方區段係經常被設置如惰性汙物收集器塗層。反應器1之加熱器7包含數個柱狀物或管體，該等柱狀物或管體係被設置如線圈。該等線圈在上方區段係比下方區段纏繞得更緊密。以此方式，所需的能量饋入係可符合所預計的需求量。能量供應器8係可被設置在斷路器板或閘極的中間。能量供應器8係與裝置凸緣面對面設置以絕緣。該合成氣體係經由洞口3而自反應器1排放出。

第3圖係顯示一反應器1，其係配置有更穩定的流體床反應器。該流體床4內側係自注口底盤19延伸至上緣6，且電阻加熱器7係被設置於該內側。該電阻加熱器7包含數個柱狀物或管體，且該等柱狀物或管體係與匯電條21及22接觸且在此處亦展現一機械性。該等柱狀物或管體係分別被設置有捲繞的迴圈。該等捲繞係被配置用於在流體床內之大量氣吹所造成的損壞以及用於較佳的交互混合及對接觸表面的熱傳送。為了機械穩定上的安全性，在注口底盤19上的柱狀物或管體係可被分別固接。當構件該電阻加熱器7之柱狀物或管體時，該固接動作必須在絕緣下進行。例如，

能量饋送可經由同心圓配置的管體24而進行，各個管體必須被絕緣。該等管體24係在上區段一起建構機械性的連接。能量係自該同心圓之管體24被分配到匯電條23，該匯電條係再一次與輔助匯電條21或22接觸。為了確保沒有過熱的情況發生，如所示的反應器，整個加熱系統係被配置在流體床內側。

當該如電阻加熱器7之被備設的捲繞迴圈在上部區段係以具有高電阻的材料所製備且在下部區段係以低電阻的材料所製備時，僅有該流體床之迴圈區段係必須被塗層，因為該流體床之迴圈區段之高電阻產生一大量的熱輸出。在此情況下，該等匯電條21、22、23亦由低電阻之材料所製備。在流體床外側之該等匯電條具有較少的磨損。人們亦可自然地以標準方式來建構具有內加熱管體的加熱器。該加熱器需要一昂貴的構造以及一持續潤洗的管體，因此，該熱線圈係藉由擴散氫氣而不產生脆裂。該氫氣係自孔洞2湧入以重組氣體-蒸氣複合物，且該氫氣係構形成一供流體床4用之流體化氣體。該合成氣體係經由洞口3而自反應器1排放出。

本發明係可大幅地減低投資成本以及具有高效率。針對經由製備能量與熱以持續增加整體效能，該用於蒸氣重組之電能施加係沒有任何能量浪費，特別是對能量的節約使用上的貢獻。

【圖式簡單說明】

在圖式中闡明：

第1圖為第一實施例，其為如本案發明之用於製備和成氣體之裝置，以及

第2圖為第二實施例，其為如本案發明之用於製備和成氣體之裝置。

【主要元件符號說明】

10.反應器	17.能量供應器
11.孔洞	18.負極
12.洞口	19.注口底盤
13.流體床	21.匯電條
14.過濾器	22.匯電條
15.上緣	23.匯電條
16.電阻加熱器	24.管體

七、申請專利範圍：

1. 一種用於自氣態烴製造合成氣體的方法，該方法是藉由以催化劑進行的異質熱(allothermer)蒸氣重組，
其中能量是至少部份經由電能而被饋入，
其中該能量是經由電熱接觸面而被饋入，
其中該能量是經由在一催化劑丸粒填充床內部及/或至少部份由催化劑顆粒所構成的流體化床內部的接觸面而被饋入。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中係經由直接施加一電壓以加熱該接觸面。
3. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中能量饋入係經由催化劑填充床的長度調整來符合實際需求。
4. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該合成氣體係自一富含甲烷之氣體所製備，該富含甲烷之氣體係較佳來自一生物氣、垃圾掩埋場生成氣及/或廢水處理生成氣。
5. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該合成氣體係由天然氣及/或石油腦所製備。
6. 一種自氣態烴製備合成氣體之裝置，利用較佳如申請專利範圍第1至5項中任一項之以催化劑進行異質熱蒸氣重組方法，
其特徵在於，
備設一供應至少部分經由電能方式饋入之能量的構件，
該供應能量的構件包含電加熱接觸表面，以及

該接觸表面是被設在一由催化劑丸粒所構成的填充床內部及/或一至少部份由小催化劑顆粒所構成之流體床內部。

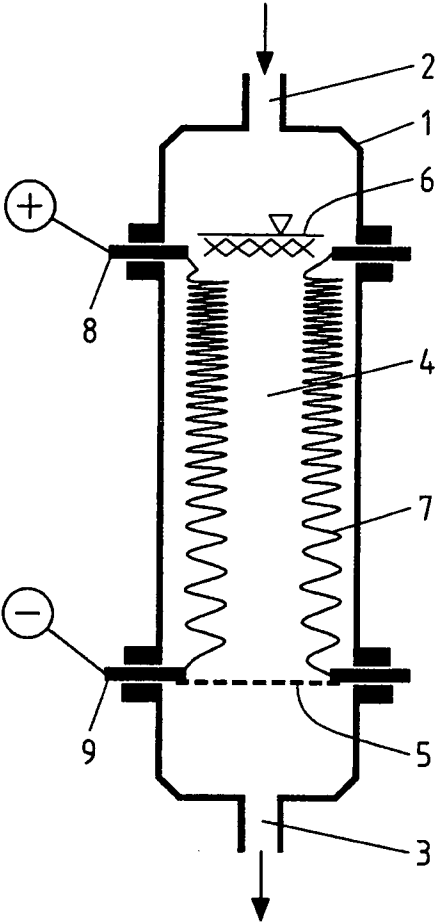
7. 如申請專利範圍第6項中之裝置，其特徵在於該接觸表面是由一電阻加熱的一電阻所形成。
8. 如申請專利範圍第6項中之裝置，其特徵在於，該接觸表面係透過伸入由催化劑丸粒所構成的填充床內及/或透過被帶入流體床內的板片、柱狀物及/或管體而被形成。
9. 如申請專利範圍第8項中之裝置，其特徵在於，該板片、柱狀物及/或管體而被形成一電阻加熱的電阻。
10. 如申請專利範圍第6至9項中任一項之裝置，其特徵在於，為一符合實際需求的能量饋入之能量供應的構件係經由該催化劑填充床之長度來構型。
11. 如申請專利範圍第6至9項中任一項之裝置，其特徵在於，該等催化劑丸粒及/或該等小催化劑顆粒係富含鎳。
12. 如申請專利範圍第6至9項中任一項之裝置，其特徵在於，其配置有一預重組器與一設在預重組器之後的主重組器。
13. 如申請專利範圍第12項之裝置，其特徵在於，該供應能量的構件係包含接觸表面，而該接觸表面係被備設在預重組器及/或主重組器內。
14. 如申請專利範圍第13項之裝置，其特徵在於，在預重組器內之接觸表面及/或在主重組器內之接觸表面係被

第 98134107 號專利申請案申請專利範圍替換本 102.1.29

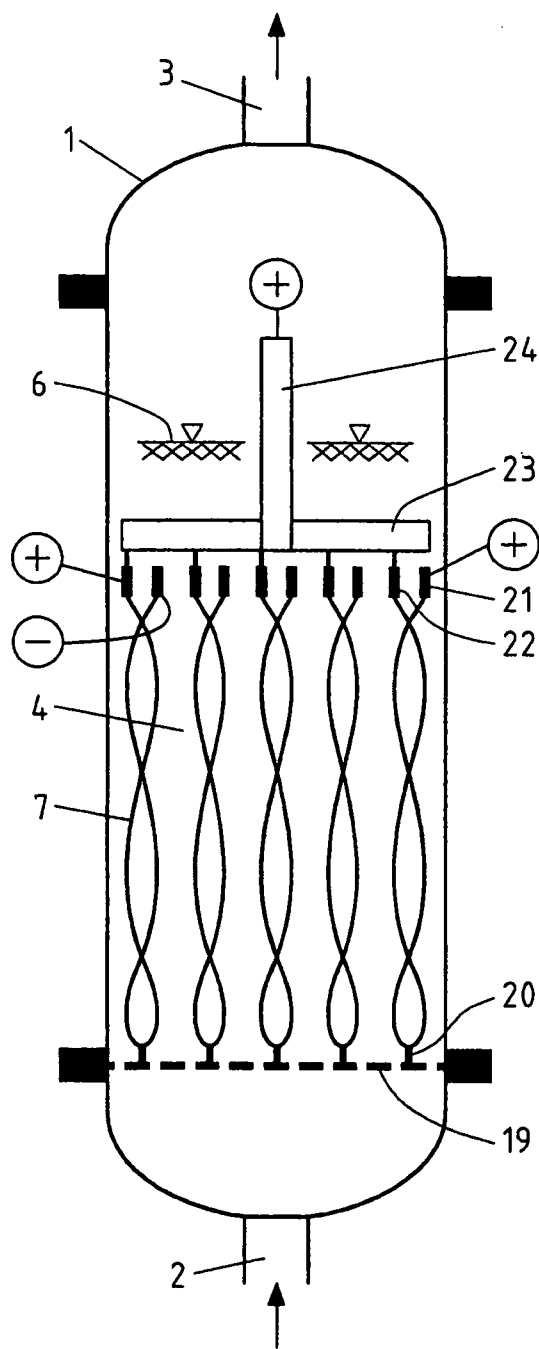
配置於由催化劑丸粒所構成的填充床內。

15. 如申請專利範圍第13項之裝置，其特徵在於，在預重組器內之接觸表面及/或在主重組器內之接觸表面係被配置在一流體床內，而該流體床是至少部分由小催化劑顆粒所構成。

16. 如申請專利範圍第14項之裝置，其特徵在於，在預重組器內之接觸表面及/或在主重組器內之接觸表面係被配置在一流體床內，而該流體床是至少部分由小催化劑顆粒所構成。



第1圖



第2圖