(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119894809 A
(43)申请公布日 2025.04.25

(21)申请号 202380066229.2
(22)申请日 2023.09.15
(30)优先权数据
22196183.2 2022.09.16 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.03.14
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2023/075434 2023.09.15
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/056859 EN 2024.03.21
(71)申请人 巴斯夫欧洲公司
地址 德国
(72)发明人 E·C·弗赖 M·威卡瑞 N·博特克
(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
专利代理师 王丹丹 刘金辉
(51)Int.Cl.
*C01B 3/02*(2006.01)
*C01B 3/04*(2006.01)
*C01B 3/34*(2006.01)

权利要求书1页 说明书22页 附图1页

(54)发明名称

用于增加合成气中$H_2$含量的方法

(57)摘要

本发明涉及一种用于增加合成气中$H_2$含量的方法,该方法优选地使用自热重整方法和/或烃的部分氧化的方法的热出口气体。特别地,已经出人意料地发现吸热$NH_3$重整方法可以与例如源自ATR和/或POx方法的热出口气体结合以增加合成气中$H_2$含量。

CN 119894809 A

1.一种用于增加包含$H_2$和CO的气体流(合成气)中$H_2$含量的方法,该方法包括

(iv)提供包含CO和$H_2$并且可选地进一步包含$CO_2$的第一气体流,其中该第一气体流具有在750℃至1600℃范围内的温度;

(v)提供包含$NH_3$的第二气体流;

(vi)使在(ii)中提供的该第二气体流与在(i)中提供的该第一气体流接触,以将该$NH_3$的至少一部分转化为$N_2$和$H_2$。

2.如权利要求1所述的方法,其中,在(i)中提供的该第一气体流具有高于0.1:1的$H_2$与CO的摩尔比。

3.如权利要求1或2所述的方法,其中,在(i)中提供的该第一气体流包含35至75体积-%的$H_2$。

4.如权利要求1至3中任一项所述的方法,其中,在(i)中提供的该第一气体流包含5至45体积-%的CO。

5.如权利要求1至4中任一项所述的方法,其中,在(i)中提供的该第一气体流包含$CO_2$,并且其中,在(i)中提供的该第一气体流包含0.1至30体积-%的$CO_2$。

6.如权利要求1至5中任一项所述的方法,其中,在(i)中提供的该第一气体流具有低于2.00的化学计量数$R_1$,其中$R_1$根据公式(I)定义:

$$R_1=[c_1(H_2)-c_1(CO_2)]/[c_1(CO_2)+c_1(CO)] \quad (I),$$

其中$c_1(H_2)$、$c_1(CO_2)$和$c_1(CO)$分别代表该第一气体流中$H_2$、$CO_2$和CO的摩尔浓度。

7.如权利要求1至6中任一项所述的方法,其中,在(i)中提供的该第一气体流包括通过以下中的一种或多种可获得或获得的气体流:废物的气化反应、生物质的气化反应、自热重整反应和一种或多种烃的部分氧化反应,其中这些烃选自由($C_1$-$C_{10}$)烷烃组成的组。

8.如权利要求1至7中任一项所述的方法,其中,在(ii)中提供的该第二气体流具有与在(i)中提供的该第一气体流不同的化学组成。

9.如权利要求1至8中任一项所述的方法,其中,(iii)中的接触在反应器中进行。

10.如权利要求9所述的方法,其中,(iii)中的接触在反应器中进行,并且其中,该反应器包含惰性材料。

11.如权利要求9所述的方法,其中,(iii)中的接触在反应器中进行,并且其中,该反应器包含催化材料。

12.如权利要求11所述的方法,其中,该催化材料包含金属M1,其中M1是Ni、Co或Ni和Co。

13.如权利要求1至12中任一项所述的方法,其中,该方法进一步包括

(iv)从在(iii)中获得的气体流中分离残留的$NH_3$以获得纯化的气体流。

14.一种用于制备醇的方法,该方法采用包含$H_2$和CO并且可选地进一步包含$CO_2$的气体流,其中该气体流是如权利要求1至13中任一项所述获得的,其中该方法包括

(v)使用在(iii)中获得的气体流或在(iv)中获得的该纯化的气体流作为进料流。

15.一种用于制备烃或醚的方法,该方法采用包含$H_2$和CO并且可选地进一步包含$CO_2$的气体流,其中该气体流是如权利要求1至13中任一项所述获得的,其中该方法包括

(v)使用在(iii)中获得的气体流或在(iv)中获得的该纯化的气体流作为进料流。

# 用于增加合成气中$H_2$含量的方法

## 技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于增加合成气中$H_2$含量的方法,该方法优选地使用自热重整方法和/或烃的部分氧化的方法的热出口气体。根据本发明,将$NH_3$流进料到热出口气体中以引发热诱导的$NH_3$重整。

## 背景技术

[0002] 自热重整(ATR)和烃的部分氧化(POx)方法通常用于生成合成气。所述方法对于生成具有一定的$H_2$:CO:$CO_2$摩尔比的合成气非常重要。下面的方程式(1)-(3)以简化的方式描述了重整器内对于此类方法重要的过程。在所述方程式中,示出的$CH_4$还代表其他可能的烃。方程式(4)示出了$CH_4$(再次还代表任何其他烃)的部分氧化(POx)。POx可以在有和没有催化材料的情况下应用。然而,这些重整方法的共同点是,出口气体非常热(由于与氧气燃烧的放热特性,最高达1350℃)并且产生的合成气相当贫氢。

[0003] (1) $CH_4 + 1.5\ O_2 \rightleftharpoons CO + 2\ H_2O$

[0004] (2) $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$

[0005] (3) $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$

[0006] (4) $CH_4 + 0.5\ O_2 \rightleftharpoons CO + 2\ H_2$

[0007] 应用重整方法以生成具有一定化学计量数R(本文中也指定为R值)的合成气,其中R根据以下公式定义:

[0008] R=[c($H_2$)-c($CO_2$)]/[c($CO_2$)+c(CO)],

[0009] 其中c($H_2$)、c($CO_2$)和c(CO)分别代表合成气流中$H_2$、$CO_2$和CO的摩尔浓度。典型地,通过ATR/POx方法生成的化学计量数R小于2。因此,对于例如其中R值必须大于2的甲醇生产方法,必须添加另外的氢气。例如,氢气可以例如从水的电解直接添加。

[0010] WO 2019/038251 A1涉及自热氨裂化方法并且披露了将氧气和氨共同进料到ATR反应器中用于制备含有氮气和氢气的产物气体。US 8,691,182 B2和US 8,961,923 B2涉及氨的裂化并且披露了一种方法,其中将气态氨和氧气混合并燃烧,优选地在高于1100℃的温度下。然而,所述方法不涉及合成气的制备。

[0011] 如上所述,天然气或烃的自热重整方法像POx和ATR基本上产生贫氢的合成气。这意味着必须添加另外的氢气以使合成气特别适合于甲醇生产。POx/ATR方法的热出口气体通常用于蒸汽生成。

## 具体实施方式

[0012] 因此,本发明的目的是提供一种用于尤其以资源高效的方式增加合成气中$H_2$含量的方法。

[0013] 出人意料地,已经发现例如ATR和/或POx方法的所述出口气体的高温可以用作吸热$NH_3$重整的能量源。此外,出人意料地发现,取决于热出口气体的温度,因此不需要使用催化材料、用于热量分布的惰性材料或高温稳定的催化材料。因此,已经出人意料地发现吸热

$NH_3$重整方法可以与例如源自ATR和/或POx方法的热出口气体结合以增加合成气中$H_2$含量，特别是调整所得合成气的化学计量数R。由此，所得的具有增加的$H_2$含量的合成气可以用于特定的下游应用。对于为生成氢气的关键步骤的$NH_3$重整，基本反应方程式可以如方程式(5)所表示。

[0014] (5) $2\ NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3\ H_2$

[0015] 因此，当$NH_3$是由再生资源生产并且ATR/POx原料是生物基的(可再生原料)时，本发明促进了例如与甲醇生产场所相结合的可持续的基于ATR/POx的重整方法。考虑到资源成本，可以优选使用$NH_3$而不是例如来自水电解的氢气。此外，已知$NH_3$化学上储存大量的$H_2$。因此，通过$NH_3$重整原位产生$H_2$更具成本效益，并且可以以静态方式应用，尤其甚至当用于通过其他方法生成$H_2$的风能或太阳能不可用时。本发明的另外的优点是将其应用于自热重整的任何原料(像天然气或生物气或其他烃)的机会。

[0016] 单位巴(绝对值)是指绝对压力，其中1巴等于$10^5$Pa。

[0017] 通过以下实施例组和由如所示的从属关系和反向引用得到的实施例的组合来进一步说明本发明。特别地，应注意在提及一系列实施例的每种情况下，例如在如“如实施例1至4中任一项所述的方法”的术语的上下文中，此系列中的每个实施例均旨在对技术人员明确披露，即此术语的措词应被技术人员理解为与“如实施例1、2、3和4中任一项所述的方法”同义。另外，明确指出，以下实施例组不是确定保护范围的权利要求组，而是表示本说明书的涉及本发明的一般和优选方面的适当结构部分。

[0018] 因此，本发明涉及一种用于增加包含$H_2$和CO的气体流(合成气)的$H_2$含量的方法，该方法包括

[0019] (i)提供包含CO和$H_2$并且可选地进一步包含$CO_2$的第一气体流，其中该第一气体流具有在750℃至1600℃范围内的温度；

[0020] (ii)提供包含$NH_3$的第二气体流；

[0021] (iii)使在(ii)中提供的第二气体流与在(i)中提供的第一气体流接触，以将$NH_3$的至少一部分转化为$N_2$和$H_2$。

[0022] 优选的是，在(i)中提供的第一气体流具有在800℃至1600℃范围内、更优选地在875℃至1450℃范围内、更优选地在900℃至1425℃范围内的温度。

[0023] 在(i)中提供的第一气体流具有在800℃至1600℃范围内的温度的情况下，根据第一替代方案优选的是，在(i)中提供的第一气体流具有在900℃至1200℃范围内、更优选地在950℃至1000℃范围内的温度。

[0024] 在(i)中提供的第一气体流具有在800℃至1600℃范围内的温度的情况下，根据第二替代方案优选的是，在(i)中提供的第一气体流具有在1100℃至1500℃范围内、更优选地在1325℃至1375℃范围内的温度。

[0025] 优选的是，在(i)中提供的第一气体流具有高于0.1:1、更优选地在0.1:1至10:1范围内、更优选地在1.0:1至5.0:1范围内、更在1.6:1至3.4:1范围内的$H_2$与CO的摩尔比。

[0026] 优选的是，在(i)中提供的第一气体流包含$H_2O$，并且其中在(i)中提供的第一气体流具有高于0.1:1、更优选地在0.1:1至250:1范围内、更优选地在1.0:1至200:1范围内、更在1.8:1至190:1范围内的$H_2$与$H_2O$的摩尔比。

[0027] 优选的是，在(i)中提供的第一气体流包含$H_2O$，并且其中在(i)中提供的第一气体

流具有高于0.1:1、更优选地在0.1:1至150:1范围内、更优选地在0.4:1至120:1范围内、更优选在0.5:1至105:1范围内的CO与$H_2O$的摩尔比。

[0028] 优选的是,在(i)中提供的第一气体流包含35至75体积-%、更优选地45至65体积-%的$H_2$。

[0029] 优选的是,在(i)中提供的第一气体流包含5至45体积-%、更优选地12至36体积-%的CO。

[0030] 优选的是,在(i)中提供的第一气体流包含$H_2O$,并且其中在(i)中提供的第一气体流包含0.1至30体积-%、更优选地0.3至25体积-%的$H_2O$。

[0031] 优选的是,在(i)中提供的第一气体流包含$CO_2$,并且其中在(i)中提供的第一气体流包含0.1至30体积-%、更优选地0.3至25体积-%的$CO_2$。

[0032] 优选的是,在(i)中提供的第一气体流包含0至5体积-%、更优选地0至4.0体积-%、更优选地0至3.3体积-%的$CH_4$。

[0033] 优选的是,在(i)中提供的第一气体流包含0至5体积-%、更优选地0至2.5体积-%、更优选地0至1.0体积-%的$N_2$。

[0034] 优选的是,在(i)中提供的第一气体流包含0至1体积-%、更优选地0至0.5体积-%、更优选地0至0.1体积-%的Ar。

[0035] 优选的是,在(i)中提供的第一气体流包含0至1体积-%、更优选地0至0.5体积-%、更优选地0至0.1体积-%的$O_2$,其中在(i)中提供的第一前体气体流更优选地不含$O_2$。

[0036] 优选的是,在(i)中提供的第一气体流包含0至1体积-%的$NH_3$、更优选地0至0.1体积-%、更优选地0至0.01体积-%的$NH_3$。

[0037] 优选的是,在(i)中提供的第一气体流包含$CO_2$。

[0038] 优选的是,在(i)中提供的第一气体流具有低于2.00的化学计量数$R_1$,其中$R_1$根据公式(I)定义:

[0039] $R_1=[c_1(H_2)-c_1(CO_2)]/[c_1(CO_2)+c_1(CO)]$(I),

[0040] 其中$c_1(H_2)$、$c_1(CO_2)$和$c_1(CO)$分别代表第一气体流中$H_2$、$CO_2$和CO的摩尔浓度。

[0041] 优选的是,在(i)中提供的第一气体流包括通过以下中的一种或多种可获得或获得的气体流:废物的气化反应、生物质的气化反应、自热重整反应和一种或多种烃的部分氧化反应,其中烃选自由($C_1$-$C_{10}$)烷烃、更优选地($C_1$-$C_8$)烷烃、更优选地($C_1$-$C_7$)烷烃组成的组。

[0042] 优选的是,根据(i)提供第一气体流包括

[0043] (i.1)提供包含$CH_4$的第一前体气体流;

[0044] (i.2)提供包含$O_2$的第二前体气体流;

[0045] (i.3)使第二前体气体流与第一前体气体流接触,以使$CH_4$与$O_2$反应生成CO、$H_2$和可选地$H_2O$。

[0046] 在根据(i)提供第一气体流包括(i.1)、(i.2)和(i.3)的情况下,优选的是,在(i.1)中提供的第一前体气体流进一步包含$H_2$,其中该第一前体气体流更优选地具有高于20:1、更优选地在20:1至43:1范围内、更优选地在27:1至36:1范围内、更在30:1至33:1范围内的$CH_4$与$H_2$的摩尔比。

[0047] 此外,在根据(i)提供第一气体流包括(i.1)、(i.2)和(i.3)的情况下,优选的是,

在(i.1)中提供的第一前体气体流进一步包含$CO_2$,其中在(i.1)中提供的第一前体气体流更优选地具有在1:1至300:1范围内、更优选地在2:1至275:1范围内、更优选地在10:1至225:1范围内的$CH_4$与$CO_2$的摩尔比。

[0048] 在(i.1)中提供的第一前体气体流进一步包含$CO_2$的情况下,根据第一替代方案优选的是,在(i.1)中提供的第一前体气体流具有在200:1至275:1范围内、更优选地在230:1至250:1范围内的$CH_4$与$CO_2$的摩尔比。

[0049] 在(i.1)中提供的第一前体气体流进一步包含$CO_2$的情况下,根据第二替代方案优选的是,在(i.1)中提供的第一前体气体流具有在2:1至10:1范围内、更优选地2.2:1至5.0:1范围内的$CH_4$与$CO_2$的摩尔比。

[0050] 此外,在根据(i)提供第一气体流包括(i.1)、(i.2)和(i.3)的情况下,优选的是,在(i.1)中提供的第一前体气体流具有小于20:1、更优选地在0至15:1范围内、更优选地在0至10:1范围内的$H_2$与$CO_2$的摩尔比。

[0051] 此外,在根据(i)提供第一气体流包括(i.1)、(i.2)和(i.3)的情况下,优选的是,在(i.1)中提供的第一前体气体流包含40至96体积-%、更优选地65至95体积-%的$CH_4$。

[0052] 在(i.1)中提供的第一前体气体流包含40至96体积-%的情况下,根据第一替代方案优选的是,在(i.1)中提供的第一前体气体流包含90至95体积-%、更优选地91至94体积-%的$CH_4$。

[0053] 在(i.1)中提供的第一前体气体流包含40至96体积-%的情况下,根据第一替代方案优选的是,在(i.1)中提供的第一前体气体流包含65至75体积-%、更优选地68至71体积-%的$CH_4$。

[0054] 此外,在根据(i)提供第一气体流包括(i.1)、(i.2)和(i.3)的情况下,优选的是,在(i.1)中提供的第一前体气体流包含0至10体积-%、更优选地0至3.5体积-%、更优选地0至3.1体积-%的$H_2$。

[0055] 此外,在根据(i)提供第一气体流包括(i.1)、(i.2)和(i.3)的情况下,优选的是,在(i.1)中提供的第一前体气体流包含0至35体积-%、更优选地0.1至32体积-%的$CO_2$。

[0056] 在(i.1)中提供的第一前体气体流包含0至35体积-%的情况下,根据第一替代方案优选的是,在(i.1)中提供的第一前体气体流包含0.1至2.0体积-%、更优选地0.2至0.8体积-%的$CO_2$。

[0057] 在(i.1)中提供的第一前体气体流包含0至35体积-%的情况下,根据第二替代方案优选的是,在(i.1)中提供的第一前体气体流包含20至32体积-%、更优选地25至31体积-%的$CO_2$。

[0058] 此外,在根据(i)提供第一气体流包括(i.1)、(i.2)和(i.3)的情况下,优选的是,在(i.1)中提供的第一前体气体流包含0至5体积-%、更优选地0至2.5体积-%、更优选地0至2.4体积-%的$(C_2-C_7)$烷烃。

[0059] 此外,在根据(i)提供第一气体流包括(i.1)、(i.2)和(i.3)的情况下,优选的是,在(i.1)中提供的第一前体气体流包含0至5体积-%、更优选地0.1至2.5体积-%、更优选地0.3至2.2体积-%的$N_2$。

[0060] 此外,在根据(i)提供第一气体流包括(i.1)、(i.2)和(i.3)的情况下,优选的是,在(i.1)中提供的第一前体气体流包含0至1体积-%、更优选地0至0.5体积-%、更优选地0

至0.1体积-%的$H_2O$,其中在(i.1)中提供的第一前体气体流更优选地不含$H_2O$。

[0061] 此外,在根据(i)提供第一气体流包括(i.1)、(i.2)和(i.3)的情况下,优选的是,在(i.2)中提供的95至100体积-%、更优选地99至100体积-%、更优选地99.9至100体积-%的第二前体气体流由$O_2$组成。

[0062] 此外,在根据(i)提供第一气体流包括(i.1)、(i.2)和(i.3)的情况下,优选的是,在(i.2)中提供的第二前体气体流具有在1,000至10,000$m^3$/h范围内、更优选地在3,800至6,900$m^3$/h范围内、更优选地在4,100至6,600$m^3$/h范围内的体积流速。

[0063] 此外,在根据(i)提供第一气体流包括(i.1)、(i.2)和(i.3)的情况下,优选的是,在(i.2)中提供的第二前体气体流具有在3,000至12,000kg/h范围内、更优选地在5,500至9,800kg/h范围内、更优选地在5,900至9,400kg/h范围内的质量流速。

[0064] 此外,在根据(i)提供第一气体流包括(i.1)、(i.2)和(i.3)的情况下,优选的是,根据(i.3)的接触在1至70巴(绝对值)范围内、更优选地在10至60巴(绝对值)范围内、更优选地在20至50巴(绝对值)范围内的压力下进行。

[0065] 优选的是,在(ii)中提供的第二气体流具有与在(i)中提供的第一气体流不同的化学组成。

[0066] 优选的是,在(ii)中提供的第二气体流具有在100至10,000$m^3$/h范围内、更优选地1,100至8,700$m^3$/h范围内、更优选地1,400至8,400$m^3$/h范围内的体积流速。

[0067] 优选的是,在(ii)中提供的第二气体流具有在100至7,000kg/h范围内、更优选地在900至6,600kg/h范围内、更优选地在1,100至6,400kg/h范围内的质量流速。

[0068] 优选的是,在(ii)中提供的第二气体流具有在100℃至500℃范围内、更优选地在250℃至350℃范围内、更优选地在275℃至325℃范围内的温度。

[0069] 优选的是,(iii)中的接触在反应器中进行。

[0070] 优选的是,根据(iii)使第二气体流与第一气体流接触在1至90巴(绝对值)范围内、更优选地在10至80巴(绝对值)范围内、更优选地在20至70巴(绝对值)范围内、更优选地在25至60巴(绝对值)范围内的压力下进行。

[0071] 优选的是,(iii)中的接触在850℃至1400℃范围内、更优选地在950℃至1350℃范围内的温度下进行。

[0072] 在(iii)中的接触在850℃至1400℃范围内的温度下进行的情况下,根据第一替代方案优选的是,(iii)中的接触在反应器中进行,并且其中反应器包含惰性材料,并且其中(iii)中的接触更优选地在850℃至1200℃范围内、更优选地在875℃至1100℃范围内的温度下进行,其中惰性材料更优选地包括石英、SiC、α氧化铝、滑石、BN、$Si_3N_4$和陶瓷中的一种或多种。

[0073] 在(iii)中的接触在850℃至1400℃范围内的温度下进行的情况下,根据第二替代方案优选的是,(iii)中的接触在反应器中进行,并且其中反应器包含催化材料,并且其中(iii)中的接触更优选地在700℃至925℃范围内、更优选地在750℃至900℃范围内的温度下进行。

[0074] 在反应器包含催化材料的情况下,优选的是,催化材料包含金属M1,其中M1是Ni、Co或Ni和Co。

[0075] 在催化材料包含金属M1(其中M1是Ni、Co或Ni和Co)的情况下,优选的是,催化材料

进一步包含选自由碱金属、碱土金属、Mo、Fe、Ru组成的组(包括其两种或更多种的混合物)的金属M2,更优选地选自由Li、K、Na、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Mo、Fe、Ru组成的组(包括其两种或更多种的混合物),更优选地选自由K、Na、Cs、Ba、Mo、Fe、Ru组成的组(包括其两种或更多种的混合物),更优选地选自由K、Ba、Mo、Fe、Ru及其两种或更多种的混合物组成的组,其中M2更优选地包含Fe、Ru或Fe和Ru,其中更优选地M2包括Ru,其中更优选地M2是Ru。

[0076] 此外,在催化材料包含金属M1(其中M1是Ni、Co或Ni和Co)的情况下,优选的是,催化材料进一步包含一种或多种金属M1或金属M1和M2负载在其上的载体材料,其中该一种或多种载体材料更优选地选自由$Al_2O_3$、$SiO_2$、$ZrO_2$、$CeO_2$、MgO、CaO及其两种或更多种的混合物组成的组,更优选地选自由$Al_2O_3$、$SiO_2$、$ZrO_2$、$CeO_2$及其两种或更多种的混合物组成的组,更优选地选自由$Al_2O_3$、$SiO_2$及其混合物组成的组,其中更优选地该载体材料包含$Al_2O_3$。

[0077] 此外,在催化材料包含金属M1(其中M1是Ni、Co或Ni和Co)的情况下,优选的是,催化材料进一步包含如本文所定义的金属M2,并且优选的是,该催化材料显示在0.1:99.9至80:20、更优选地0.5:99.5至75:25、更优选地1:99至70:30、更优选地5:95至65:35、更优选地15:85至60:40、更优选地30:70至55:45、并且更优选地40:60至50:50范围内的M2:M1原子比。

[0078] 在催化材料包含如本文所定义的金属M2并且显示在0.1:99.9至80:20范围内的M2:M1原子比的情况下,优选的是,M2包括、更优选地是Fe,并且其中该催化材料显示在1:99至80:20、优选地5:95至75:25、更优选地10:90至70:30、更优选地20:80至65:35、更优选地30:70至60:40、更优选地35:65至55:45、并且更优选地40:60至50:50范围内的M2:M1原子比。

[0079] 此外,在催化材料包含如本文所定义的金属M2并且显示在0.1:99.9至80:20范围内的M2:M1原子比的情况下,优选的是,M2包括、更优选地是Ru,并且其中该催化材料显示在0.1:99.9至30:70、优选地0.5:99.5至30:70、更优选地1:99至20:80、更优选地3:97至10:90、并且更优选地5:95至6:94范围内的M2:M1原子比。

[0080] 此外,在催化材料包含金属M1(其中M1是Ni、Co或Ni和Co)的情况下,优选的是,催化材料进一步包含Al和O。

[0081] 在催化材料进一步包含Al和O的情况下,优选的是,催化材料包含Ni作为金属M1,其中更优选地金属M1是Ni。

[0082] 在催化材料包含Ni作为金属M1的情况下,优选的是,催化材料进一步包含Mg,其中Ni:Mg:Al摩尔比更优选地在1:(0.1-12):(0.5-20)、更优选地1:(0.5-8):(1-12)、更优选地1:(1-5):(3-8)、更优选地1:(1.5-3):(3.5-5)、并且更优选地1:(2.0-2.4):(4.0-4.4)的范围内。

[0083] 此外,在催化材料包含Ni作为金属M1的情况下,根据第一替代方案优选的是,95至100wt.-%、更优选地97至100wt.-%、更优选地98至100wt.-%、更优选地99至100wt.-%、更优选地99.5至100wt.-%、并且更优选地99.9至100wt.-%的催化材料由Ni、Mg、Al和O组成。

[0084] 此外,在催化材料包含Ni作为金属M1的情况下,根据第二替代方案优选的是,95至100wt.-%、更优选地97至100wt.-%、更优选地98至100wt.-%、更优选地99至100wt.-%、更优选地99.5至100wt.-%、并且更优选地99.9至100wt.-%的催化材料由M2、Ni、Mg、Al和O

组成。

[0085] 此外,在催化材料进一步包含Al和O的情况下,优选的是,催化材料包含Co作为金属M1,其中更优选地金属M1是Co。

[0086] 在催化材料包含Ni作为金属M1的情况下,优选的是,催化材料进一步包含La,其中Co:La:Al摩尔比更优选地在1:(0.1-8):(1-50)、更优选地1:(0.5-5):(3-30)、更优选地1:(0.8-3):(5-20)、更优选地1:(1-2):(8-15)、并且更优选地1:(1.3-1.7):(10-12)的范围内。

[0087] 此外,在催化材料包含Co作为金属M1的情况下,根据第一替代方案优选的是,95至100wt.-%、更优选地97至100wt.-%、更优选地98至100wt.-%、更优选地99至100wt.-%、更优选地99.5至100wt.-%、并且更优选地99.9至100wt.-%的催化材料由Co、La、Al和O组成。

[0088] 此外,在催化材料包含Co作为金属M1的情况下,根据第二替代方案优选的是,95至100wt.-%、更优选地97至100wt.-%、更优选地98至100wt.-%、更优选地99至100wt.-%、更优选地99.5至100wt.-%、并且更优选地99.9至100wt.-%的催化材料由M2、Co、La、Al和O组成。

[0089] 优选的是,在(iii)中,90至100体积-%、更优选地94至100体积-%、更优选地96至100体积-%的$NH_3$被转化。

[0090] 优选的是,在(iii)中获得的气体流包含$H_2$、CO和$CO_2$,其中在(iii)中获得的气体流更优选地具有等于或大于2.00、更优选地在2.02至2.15范围内、更优选地在2.04至2.06范围内的化学计量数$R_{合成气}$,其中$R_{合成气}$根据公式(II)定义:

[0091] $$R_{合成气}=[c_{合成气}(H_2)-c_{合成气}(CO_2)]/[c_{合成气}(CO_2)+c_{合成气}(CO)] \quad (II),$$

[0092] 其中$c_{合成气}(H_2)$、$c_{合成气}(CO_2)$和$c_{合成气}(CO)$分别代表在(iii)中获得的气体流中$H_2$、$CO_2$和CO的摩尔浓度。

[0093] 优选的是,在(iii)中获得的气体流具有在0.5:1至10.0:1范围内、更优选地在1.0:1至7.5:1范围内、更优选地在1.9:1至4.8:1范围内、更优选地在2.1:1至4.6:1范围内的$H_2$与CO的摩尔比。

[0094] 优选的是,在(iii)中获得的气体流具有在0.5:1至40.0:1范围内、更优选地在4.9:1至36.0:1范围内、更优选地在5.4:1至35.0:1范围内的$H_2$与$CO_2$的摩尔比。

[0095] 优选的是,在(iii)中获得的气体流具有在0.1:1至21.0:1范围内、更优选地在0.8:1至17.0:1范围内、更优选地在1.0:1至15.0:1范围内的CO与$CO_2$的摩尔比。

[0096] 优选的是,在(iii)中获得的气体流包含50至85体积-%、更优选地58至80体积-%、更优选地61至75体积-%的$H_2$。

[0097] 优选的是,在(iii)中获得的气体流包含0至10体积-%、更优选地0至5体积-%、更优选地0至4.0体积-%的$CH_4$。

[0098] 优选的是,在(iii)中获得的气体流包含0.1至20.0体积-%、更优选地1.5至12.0体积-%、更优选地1.8至11.3体积-%的$CO_2$。

[0099] 优选的是,在(iii)中获得的气体流包含0.1至20.0体积-%、更优选地1.8至13.0体积-%、更优选地2.3至12.1体积-%的$N_2$。

[0100] 优选的是,在(iii)中获得的气体流包含0至1体积-%、更优选地0至0.5体积-%、

更优选地0至0.1体积-%的$H_2O$,其中在(i.1)中提供的第一前体气体流更优选地不含$H_2O$。

[0101] 优选的是,方法进一步包括

[0102] (iv)从在(iii)中获得的气体流中分离残留的$NH_3$以获得纯化的气体流。

[0103] 此外,本发明涉及一种用于制备醇、优选地甲醇的方法,该方法采用包含$H_2$和CO并且可选地进一步包含$CO_2$的气体流,其中该气体流是根据本文披露的实施例中的任一项获得的,其中该方法包括

[0104] (v)使用在(iii)中获得的气体流或在(iv)中获得的纯化的气体流作为进料流。

[0105] 又进一步地,本发明涉及一种用于制备烃、优选地($C_{10}$-$C_{20}$)烷烃或醚、优选地二甲醚的方法,该方法采用包含$H_2$和CO并且可选地进一步包含$CO_2$的气体流,其中该气体流是根据本文披露的实施例中的任一项获得的,其中该方法包括

[0106] (v)使用在(iii)中获得的气体流或在(iv)中获得的纯化的气体流作为进料流。

[0107] 单位巴(绝对值)是指绝对压力,其中1巴等于$10^5$Pa。

[0108] 通过以下实施例组和由如所示的从属关系和反向引用得到的实施例的组合来进一步说明本发明。特别地,应注意在提及一系列实施例的每种情况下,例如在如"如实施例1至4中任一项所述的方法"的术语的上下文中,此系列中的每个实施例均旨在对技术人员明确披露,即此术语的措词应被技术人员理解为与"如实施例1、2、3和4中任一项所述的方法"同义。另外,明确指出,以下实施例组不是确定保护范围的权利要求组,而是表示本说明书的涉及本发明的一般和优选方面的适当结构部分。

[0109] 1.一种用于增加包含$H_2$和CO的气体流(合成气)中$H_2$含量的方法,该方法包括

[0110] (i)提供包含CO和$H_2$并且可选地进一步包含$CO_2$的第一气体流,其中该第一气体流具有在750℃至1600℃范围内的温度;

[0111] (ii)提供包含$NH_3$的第二气体流;

[0112] (iii)使在(ii)中提供的该第二气体流与在(i)中提供的该第一气体流接触,以将该$NH_3$的至少一部分转化为$N_2$和$H_2$。

[0113] 2.如实施例1所述的方法,其中在(i)中提供的该第一气体流具有在800℃至1600℃范围内、优选地在875℃至1450℃范围内、更优选地在900℃至1425℃范围内的温度。

[0114] 3.如实施例2所述的方法,其中在(i)中提供的该第一气体流具有在900℃至1200℃范围内、优选地在950℃至1000℃范围内的温度。

[0115] 4.如实施例2所述的方法,其中在(i)中提供的该第一气体流具有在从1100℃至1500℃范围内、优选地在1325℃至1375℃范围内的温度。

[0116] 5.如实施例1至4中任一项所述的方法,其中在(i)中提供的该第一气体流具有高于0.1:1、优选地在0.1:1至10:1范围内、更优选地在1.0:1至5.0:1范围内、更在1.6:1至3.4:1范围内的$H_2$与CO的摩尔比。

[0117] 6.如实施例1至5中任一项所述的方法,其中在(i)中提供的该第一气体流包含$H_2O$,并且其中在(i)中提供的该第一气体流具有高于0.1:1、优选地在0.1:1至250:1范围内、更优选地在1.0:1至200:1范围内、更在1.8:1至190:1范围内的$H_2$与$H_2O$的摩尔比。

[0118] 7.如实施例1至6中任一项所述的方法,其中在(i)中提供的该第一气体流包含$H_2O$,并且其中在(i)中提供的该第一气体流具有高于0.1:1、优选地在0.1:1至150:1范围内、更优选地在0.4:1至120:1范围内、更在0.5:1至105:1范围内的CO与$H_2O$的摩尔比。

[0119] 8.如实施例1至7中任一项所述的方法,其中在(i)中提供的该第一气体流包含35至75体积-%、优选地45至65体积-%的$H_2$。

[0120] 9.如实施例1至8中任一项所述的方法,其中在(i)中提供的该第一气体流包含5至45体积-%、优选地12至36体积-%的CO。

[0121] 10.如实施例1至9中任一项所述的方法,其中在(i)中提供的该第一气体流包含$H_2O$,并且其中在(i)中提供的该第一气体流包含0.1至30体积-%、优选地0.3至25体积-%的$H_2O$。

[0122] 11.如实施例1至10中任一项所述的方法,其中在(i)中提供的该第一气体流包含$CO_2$,并且其中在(i)中提供的该第一气体流包含0.1至30体积-%、优选地0.3至25体积-%的$CO_2$。

[0123] 12.如实施例1至11中任一项所述的方法,其中在(i)中提供的该第一气体流包含0至5体积-%、优选地0至4.0体积-%、更优选地0至3.3体积-%的$CH_4$。

[0124] 13.如实施例1至12中任一项所述的方法,其中在(i)中提供的该第一气体流包含0至5体积-%、优选地0至2.5体积-%、更优选地0至1.0体积-%的$N_2$。

[0125] 14.如实施例1至13中任一项所述的方法,其中在(i)中提供的该第一气体流包含0至1体积-%、优选地0至0.5体积-%、更优选地0至0.1体积-%的Ar。

[0126] 15.如实施例1至14中任一项所述的方法,其中在(i)中提供的该第一气体流包含0至1体积-%、优选地0至0.5体积-%、更优选地0至0.1体积-%的$O_2$,其中在(i)中提供的该第一前体气体流更优选地不含$O_2$。

[0127] 16.如实施例1至15中任一项所述的方法,其中在(i)中提供的该第一气体流包含0至1体积-%的$NH_3$,优选地0至0.1体积-%、更优选地0至0.01体积-%的$NH_3$。

[0128] 17.如实施例1至16中任一项所述的方法,其中在(i)中提供的该第一气体流包含$CO_2$。

[0129] 18.如实施例1至17中任一项所述的方法,其中在(i)中提供的该第一气体流具有低于2.00的化学计量数$R_1$,其中$R_1$根据公式(I)定义:

[0130] $R_1=[c_1(H_2)-c_1(CO_2)]/[c_1(CO_2)+c_1(CO)]$(I),

[0131] 其中$c_1(H_2)$、$c_1(CO_2)$和$c_1(CO)$分别代表该第一气体流中$H_2$、$CO_2$和CO的摩尔浓度。

[0132] 19.如实施例1至18中任一项所述的方法,其中在(i)中提供的该第一气体流包括通过以下中的一种或多种可获得或获得的气体流:废物的气化反应、生物质的气化反应、自热重整反应和一种或多种烃的部分氧化反应,其中这些烃选自由($C_1$-$C_{10}$)烷烃、优选地($C_1$-$C_8$)烷烃、更优选地($C_1$-$C_7$)烷烃组成的组。

[0133] 20.如实施例1至19中任一项所述的方法,其中根据(i)提供该第一气体流包括

[0134] (i.1)提供包含$CH_4$的第一前体气体流;

[0135] (i.2)提供包含$O_2$的第二前体气体流;

[0136] (i.3)使第二前体气体流与第一前体气体流接触,以使$CH_4$与$O_2$反应生成CO、$H_2$和可选地$H_2O$。

[0137] 21.如实施例20所述的方法,其中在(i.1)中提供的该第一前体气体流进一步包含$H_2$,其中该第一前体气体流优选地具有高于20:1、优选地在20:1至43:1范围内、更优选地在27:1至36:1范围内、更在30:1至33:1范围内的$CH_4$与$H_2$的摩尔比。

[0138] 22.如实施例20或21所述的方法,其中在(i.1)中提供的该第一前体气体流进一步包含$CO_2$,其中在(i.1)中提供的该第一前体气体流优选地具有在1:1至300:1范围内、优选地在2:1至275:1范围内、更优选地在10:1至225:1范围内的$CH_4$与$CO_2$的摩尔比。

[0139] 23.如实施例22所述的方法,其中在(i.1)中提供的该第一前体气体流具有在200:1至275:1范围内、优选地在230:1至250:1范围内的$CH_4$与$CO_2$的摩尔比。

[0140] 24.如实施例22所述的方法,其中在(i.1)中提供的该第一前体气体流具有在2:1至10:1范围内、优选地在2.2:1至5.0:1范围内的$CH_4$与$CO_2$的摩尔比。

[0141] 25.如实施例20至24中任一项所述的方法,其中在(i.1)中提供的该第一前体气体流具有小于20:1、优选地在0至15:1范围内、更优选地在0至10:1范围内的$H_2$与$CO_2$的摩尔比。

[0142] 26.如实施例20至25中任一项所述的方法,其中在(i.1)中提供的该第一前体气体流包含40至96体积-%、优选地65至95体积-%的$CH_4$。

[0143] 27.如实施例26所述的方法,其中在(i.1)中提供的该第一前体气体流包含90至95体积-%、优选地91至94体积-%的$CH_4$。

[0144] 28.如实施例26所述的方法,其中在(i.1)中提供的该第一前体气体流包含65至75体积-%、优选地68至71体积-%的$CH_4$。

[0145] 29.如实施例20至28中任一项所述的方法,其中在(i.1)中提供的该第一前体气体流包含0至10体积-%、优选地0至3.5体积-%、更优选地0至3.1体积-%的$H_2$。

[0146] 30.如实施例20至29中任一项所述的方法,其中在(i.1)中提供的该第一前体气体流包含0至35体积-%、优选地0.1至32体积-%的$CO_2$。

[0147] 31.如实施例30所述的方法,其中在(i.1)中提供的该第一前体气体流包含0.1至2.0体积-%、优选地0.2至0.8体积-%的$CO_2$。

[0148] 32.如实施例30所述的方法,其中在(i.1)中提供的该第一前体气体流包含20至32体积-%、优选地25至31体积-%的$CO_2$。

[0149] 33.如实施例20至32中任一项所述的方法,其中在(i.1)中提供的该第一前体气体流包含0至5体积-%、优选地0至2.5体积-%、更优选地0至2.4体积-%的($C_2$-$C_7$)烷烃。

[0150] 34.如实施例20至33中任一项所述的方法,其中在(i.1)中提供的该第一前体气体流包含0至5体积-%、优选地0.1至2.5体积-%、更优选地0.3至2.2体积-%的$N_2$。

[0151] 35.如实施例20至34中任一项所述的方法,其中在(i.1)中提供的该第一前体气体流包含0至1体积-%、优选地0至0.5体积-%、更优选地0至0.1体积-%的$H_2O$,其中在(i.1)中提供的该第一前体气体流更优选地不含$H_2O$。

[0152] 36.如实施例20至35中任一项所述的方法,其中在(i.2)中提供的95至100体积-%、优选地99至100体积-%、更优选地99.9至100体积-%的该第二前体气体流由$O_2$组成。

[0153] 37.如实施例20至36中任一项所述的方法,其中在(i.2)中提供的该第二前体气体流具有在1,000至10,000$m^3$/h范围内、优选地在3,800至6,900$m^3$/h范围内、更优选地在4,100至6,600$m^3$/h范围内的体积流速。

[0154] 38.如实施例20至37中任一项所述的方法,其中在(i.2)中提供的该第二前体气体流具有在3,000至12,000kg/h范围内、优选地在5,500至9,800kg/h范围内、更优选地在5,900至9,400kg/h范围内的质量流速。

[0155] 39.如实施例20至38中任一项所述的方法,其中根据(i.3)的接触在1至70巴(绝对值)范围内、优选地在10至60巴(绝对值)范围内、更优选地在20至50巴(绝对值)范围内的压力下进行。

[0156] 40.如实施例1至39中任一项所述的方法,其中在(ii)中提供的该第二气体流具有与在(i)中提供的该第一气体流不同的化学组成。

[0157] 41.如实施例1至40中任一项所述的方法,其中在(ii)中提供的该第二气体流具有在100至10,000$m^3$/h范围内、优选地在1,100至8,700$m^3$/h范围内、更优选地在1,400至8,400$m^3$/h范围内的体积流速。

[0158] 42.如实施例1至41中任一项所述的方法,其中在(ii)中提供的该第二气体流具有在100至7,000kg/h范围内、优选地在900至6,600kg/h范围内、更优选地在1,100至6,400kg/h范围内的质量流速。

[0159] 43.如实施例1至42中任一项所述的方法,其中在(ii)中提供的该第二气体流具有在100℃至500℃范围内、优选地在250℃至350℃范围内、更优选地在275℃至325℃范围内的温度。

[0160] 44.如实施例1至43中任一项所述的方法,其中(iii)中的接触在反应器中进行。

[0161] 45.如实施例1至44中任一项所述的方法,其中根据(iii)使该第二气体流与该第一气体流接触在1至90巴(绝对值)范围内、优选地在10至80巴(绝对值)范围内、更优选地在20至70巴(绝对值)范围内、更优选地在25至60巴(绝对值)范围内的压力下进行。

[0162] 46.如实施例1至45中任一项所述的方法,其中(iii)中的接触在850℃至1400℃范围内、优选地在950℃至1350℃范围内的温度下进行。

[0163] 47.如实施例46所述的方法,其中(iii)中的接触在反应器中进行,并且其中该反应器包含惰性材料,并且其中(iii)中的接触优选地在850℃至1200℃范围内、优选地在875℃至1100℃范围内的温度下进行,其中该惰性材料优选地包括石英、SiC、α氧化铝、滑石、BN、$Si_3N_4$和陶瓷中的一种或多种。

[0164] 48.如实施例46所述的方法,其中(iii)中的接触在反应器中进行,并且其中该反应器包含催化材料,并且其中(iii)中的接触优选地在700℃至925℃范围内、优选地在750℃至900℃范围内的温度下进行。

[0165] 49.如实施例48所述的方法,其中该催化材料包含金属M1,其中M1是Ni、Co或Ni和Co。

[0166] 50.如实施例49所述的方法,其中该催化材料进一步包含金属M2,其选自由以下组成的组:碱金属、碱土金属、Mo、Fe、Ru,包括其两种或更多种的混合物,优选地选自由以下组成的组:Li、K、Na、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Mo、Fe、Ru,包括其两种或更多种的混合物,更优选地选自由以下组成的组:K、Na、Cs、Ba、Mo、Fe、Ru,包括其两种或更多种的混合物,更优选地选自由以下组成的组:K、Ba、Mo、Fe、Ru及其两种或多种的混合物,其中M2更优选地包括Fe、Ru或Fe和Ru,其中更优选地M2包括Ru,其中更优选地M2是Ru。

[0167] 51.如实施例49或50所述的方法,其中该催化材料进一步包含一种或多种该金属M1或金属M1和M2负载在其上的载体材料,其中该一种或多种载体材料优选地选自由$Al_2O_3$、$SiO_2$、$ZrO_2$、$CeO_2$、MgO、CaO及其两种或更多种的混合物组成的组,更优选地选自由$Al_2O_3$、$SiO_2$、$ZrO_2$、$CeO_2$及其两种或更多种的混合物组成的组,更优选地选自由$Al_2O_3$、$SiO_2$及其混合

物组成的组,其中更优选地该载体材料包含$Al_2O_3$。

[0168] 52.如实施例49至51中任一项所述的方法,其中该催化材料进一步包含如实施例50中所定义的金属M2,并且其中该催化材料显示在0.1:99.9至80:20、优选地0.5:99.5至75:25、更优选地1:99至70:30、更优选地5:95至65:35、更优选地15:85至60:40、更优选地30:70至55:45、并且更优选地40:60至50:50范围内的M2:M1原子比。

[0169] 53.如实施例52所述的方法,其中M2包括、优选地是Fe,并且其中该催化材料显示在1:99至80:20、优选地5:95至75:25、更优选地10:90至70:30、更优选地20:80至65:35、更优选地30:70至60:40、更优选地35:65至55:45、并且更优选地40:60至50:50范围内的M2:M1原子比。

[0170] 54.如实施例52或53所述的方法,其中M2包括、优选地是Ru,并且其中该催化材料显示在0.1:99.9至30:70、优选地0.5:99.5至30:70、更优选地1:99至20:80、更优选地3:97至10:90、并且更优选地5:95至6:94范围内的M2:M1原子比。

[0171] 55.如实施例49至54中任一项所述的方法,其中该催化材料进一步包含Al和O。

[0172] 56.如实施例55所述的方法,其中该催化材料包含Ni作为金属M1,其中优选地该金属M1是Ni。

[0173] 57.如实施例56所述的方法,其中该催化材料进一步包含Mg,其中Ni:Mg:Al摩尔比优选地在1:(0.1-12):(0.5-20)、更优选地1:(0.5-8):(1-12)、更优选地1:(1-5):(3-8)、更优选地1:(1.5-3):(3.5-5)、并且更优选地1:(2.0-2.4):(4.0-4.4)的范围内。

[0174] 58.如实施例56或57所述的方法,其中95至100wt.-%、优选地97至100wt.-%、更优选地98至100wt.-%、更优选地99至100wt.-%、更优选地99.5至100wt.-%、并且更优选地99.9至100wt.-%的该催化材料由Ni、Mg、Al和O组成。

[0175] 59.如实施例56或57所述的方法,其中95至100wt.-%、优选地97至100wt.-%、更优选地98至100wt.-%、更优选地99至100wt.-%、更优选地99.5至100wt.-%、并且更优选地99.9至100wt.-%的该催化材料由M2、Ni、Mg、Al和O组成。

[0176] 60.如实施例55所述的方法,其中该催化材料包含Co作为金属M1,其中优选地该金属M1是Co。

[0177] 61.如实施例60所述的方法,其中该催化材料进一步包含La,其中Co:La:Al摩尔比优选地在1:(0.1-8):(1-50)、更优选地1:(0.5-5):(3-30)、更优选地1:(0.8-3):(5-20)、更优选地1:(1-2):(8-15)、并且更优选地1:(1.3-1.7):(10-12)的范围内。

[0178] 62.如实施例60或61所述的方法,其中95至100wt.-%、优选地97至100wt.-%、更优选地98至100wt.-%、更优选地99至100wt.-%、更优选地99.5至100wt.-%、并且更优选地99.9至100wt.-%的该催化材料由Co、La、Al和O组成。

[0179] 63.如实施例60或61所述的方法,其中95至100wt.-%、优选地97至100wt.-%、更优选地98至100wt.-%、更优选地99至100wt.-%、更优选地99.5至100wt.-%、并且更优选地99.9至100wt.-%的该催化材料由M2、Co、La、Al和O组成。

[0180] 64.如实施例1至63中任一项所述的方法,其中在(iii)中,90至100体积-%、优选地94至100体积-%、更优选地96至100体积-%的$NH_3$被转化。

[0181] 65.如实施例1至64中任一项所述的方法,其中在(iii)中获得的该气体流包含$H_2$、CO和$CO_2$,其中在(iii)中获得的该气体流优选地具有等于或大于2.00、更优选地在2.02至

2.15范围内、更优选地在2.04至2.06范围内的化学计量数$R_{合成气}$，其中$R_{合成气}$根据公式(II)定义：

[0182] $R_{合成气}=[c_{合成气}(H_2)-c_{合成气}(CO_2)]/[c_{合成气}(CO_2)+c_{合成气}(CO)]$(II)，

[0183] 其中$c_{合成气}(H_2)$、$c_{合成气}(CO_2)$和$c_{合成气}(CO)$分别代表在(iii)中获得的气体流中$H_2$、$CO_2$和CO的摩尔浓度。

[0184] 66.如实施例1至65中任一项所述的方法，其中在(iii)中获得的该气体流具有在0.5:1至10.0:1范围内、优选地在1.0:1至7.5:1范围内、更优选地在1.9:1至4.8:1范围内、更优选地在2.1:1至4.6:1范围内的$H_2$与CO的摩尔比。

[0185] 67.如实施例1至66中任一项所述的方法，其中在(iii)中获得的该气体流具有在0.5:1至40.0:1范围内、优选地在4.9:1至36.0:1范围内、更优选地在5.4:1至35.0:1范围内的$H_2$与$CO_2$的摩尔比。

[0186] 68.如实施例1至67中任一项所述的方法，其中在(iii)中获得的该气体流具有在0.1:1至21.0:1范围内、优选地在0.8:1至17.0:1范围内、更优选地在1.0:1至15.0:1范围内的CO与$CO_2$的摩尔比。

[0187] 69.如实施例1至68中任一项所述的方法，其中在(iii)中获得的该气体流包含50至85体积-%、优选地58至80体积-%、更优选地61至75体积-%的$H_2$。

[0188] 70.如实施例1至69中任一项所述的方法，其中在(iii)中获得的该气体流包含0至10体积-%、优选地0至5体积-%、更优选地0至4.0体积-%的$CH_4$。

[0189] 71.如实施例1至70中任一项所述的方法，其中在(iii)中获得的该气体流包含0.1至20.0体积-%、优选地1.5至12.0体积-%、更优选地1.8至11.3体积-%的$CO_2$。

[0190] 72.如实施例1至71中任一项所述的方法，其中在(iii)中获得的该气体流包含0.1至20.0体积-%、优选地1.8至13.0体积-%、更优选地2.3至12.1体积-%的$N_2$。

[0191] 73.如实施例1至72中任一项所述的方法，其中在(iii)中获得的该气体流包含0至1体积-%、优选地0至0.5体积-%、更优选地0至0.1体积-%的$H_2O$，其中在(i.1)中提供的该第一前体气体流更优选地不含$H_2O$。

[0192] 74.如实施例1至73中任一项所述的方法，其中该方法进一步包括

[0193] (iv)从在(iii)中获得的该气体流中分离残留的$NH_3$以获得纯化的气体流。

[0194] 75.一种用于制备醇、优选地甲醇的方法，该方法采用包含$H_2$和CO并且可选地进一步包含$CO_2$的气体流，其中该气体流是根据实施例1至74中任一项获得的，其中该方法包括

[0195] (v)使用在(iii)中获得的气体流或在(iv)中获得的该纯化的气体流作为进料流。

[0196] 76.一种用于制备烃、优选地($C_{10}$-$C_{20}$)烷烃或醚、优选地二甲醚的方法，该方法采用包含$H_2$和CO并且可选地进一步包含$CO_2$的气体流，其中该气体流是根据实施例1至74中任一项获得的，其中该方法包括

[0197] (v)使用在(iii)中获得的气体流或在(iv)中获得的该纯化的气体流作为进料流。

[0198] 通过以下实例和对比实例进一步说明本发明。

[0199] 实验部分

[0200] 以下参考实例、实例和对比实例用Aspen Plus软件版本11来模拟。

[0201] 参考实例1:在$NH_3$重整中反应器的空白活性(blind activity)的确定

[0202] 反应器的空白活性被确定为参考情况，其中使用SiC作为惰性材料。将$NH_3$压力设

定为30巴(绝对值),$H_2O$含量设定为0.5体积-%,并且将气时空速设定为4000$h^{-1}$。在不同温度下确定$NH_3$转化率,如图1所示。如从图1中示出的结果可以看出,对于使用SiC作为惰性材料的情况,在650℃的温度下的$NH_3$转化率是约4%。可以假设在780℃的温度下,$NH_3$转化率是约100%。

[0203] 实例2和对比实例3:基于天然气的部分氧化(POx)与$NH_3$重整结合

[0204] 将以10,000$Nm^3$/h进料的天然气原料的部分氧化(POx)视为参考。表1示出了入口流的组成和POx方法所需的氧气量。产生的合成气相对贫氢(R值=1.67)。为了达到2.05的R值,需要另外的氢气。在实例2中,添加输送适量氢气所需的特定量的$NH_3$,并且在对比实例3中直接添加氢气。如可以从表1中给出的数据中得出的,添加的$NH_3$在吸热反应中分解,这导致出口温度从1350℃显著降低至1111℃。在这种情况下,不需要催化材料,因为发生了$NH_3$的热诱导的分解。表2示出了在添加$NH_3$或氢气之后最终合成气的组成。

[0205] 表1

[0206] 有和没有$NH_3$的基于天然气的POx。

[0207]

| | 实例 2 | 对比实例 3 |
|---|---|---|
| | | |
| 原料(第一前体气体流)[$Nm^3$/h] | 10000 | 10000 |

[0208]

| | | |
|---|---|---|
| 流组成（以份数计） | | |
| $H_2$ | 0.02999997 | 0.02999997 |
| $CH_4$ | 0.93924906 | 0.93924906 |
| $CO_2$ | 0.00388 | 0.00388 |
| $H_2O$ | 0 | 0 |
| $N_2$ | 0.003978 | 0.003978 |
| $C_2H_6$ | 0.01736398 | 0.01736398 |
| $C_3H_8$ | 0.003395 | 0.003395 |
| n-$C_4H_{10}$ | 0.001067 | 0.001067 |
| n-$C_5H_{12}$ | 0.000485 | 0.000485 |
| n-$C_6H_{14}$ | 0.000582 | 0.000582 |
| n-$C_7H_{16}$ | 0 | 0 |
| | | |
| 氧气进料（第二前体气体流）[$Nm^3/h$] | 6528 | 6528 |
| [kg/h] | 9324.18346 | 9324.18346 |
| | | |
| 包含 CO 和 $H_2$ 的进料（第一气体流） | | |
| 流组成（以份数计） | | |
| CO | 0.308197 | 0.308197 |
| $H_2$ | 0.57164 | 0.57164 |
| $CH_4$ | 0.00079 | 0.00079 |
| $CO_2$ | 0.020866 | 0.020866 |
| $N_2$ | 0.001314 | 0.001314 |
| $O_2$ | $1.02 \cdot 10^{-13}$ | $1.02 \cdot 10^{-13}$ |
| Ar | 0.000431 | 0.000431 |
| $H_2O$ | 0.09676 | 0.09676 |
| | | |
| 氨进料（第二气体流）[$Nm^3/h$] | **2506.5504** | 0 |
| [kg/h] | **1904.51804** | 0 |
| T [°C] | **300** | 0 |
| | | |
| $H_2$ 进料 [$Nm^3/h$] | 0 | **3747.03344** |
| | | |
| 出口气化器 | | |
| T [°C] | 1350 | 1350 |
| p 巴（绝对值） | 32.01 | 32.01 |
| $NH_3$ 添加后 | | |
| T [°C] | 1225.69678 | 1350 |
| $NH_3$ 转化后 | | |
| T [°C] | 1111.19319 | 1350.03492 |

[0209] 表2

[0210] 基于天然气的POx和$NH_3$去除后的最终合成气组成。

[0211]

| | 实例 2 | 对比实例 3 |
|---|---|---|
| | | |

[0212]

| **合成气** [$Nm^3/h$] | 32433.9691 | 31172.4221 |
|---|---|---|
| 流组成（以份数计） | | |
| CO | 0.28756515 | 0.29920215 |
| $H_2$ | 0.64886973 | 0.67512369 |
| $CH_4$ | 0.00073703 | 0.00076685 |
| $CO_2$ | 0.01946278 | 0.02024894 |
| $N_2$ | 0.03972641 | 0.00126524 |
| $O_2$ | $9.5095 \cdot 10^{-14}$ | $9.8941 \cdot 10^{-14}$ |
| Ar | 0.00040253 | 0.00041882 |
| $H_2O$ | 0.00295919 | 0.00295283 |
| $NH_3$ | 0.00027717 | $2.1484 \cdot 10^{-5}$ |
| | | |
| **$NH_3$ 分离后的合成气** [$Nm^3/h$] | 32424.9793 | 31171.7524 |
| 流组成（以份数计） | | |
| CO | 0.28764487 | 0.29920858 |
| $H_2$ | 0.64904963 | 0.67513819 |
| $CH_4$ | 0.00073724 | 0.00076687 |
| $CO_2$ | 0.01946818 | 0.02024937 |
| $N_2$ | 0.03973743 | 0.00126526 |
| $O_2$ | $9.5122 \cdot 10^{-14}$ | $9.8943 \cdot 10^{-14}$ |
| Ar | 0.00040264 | 0.00041882 |
| $H_2O$ | 0.00296001 | 0.0029529 |
| $NH_3$ | 0 | 0 |
| | | |
| R 值 | 2.04999898 | 2.05000007 |
| $NH_3$ 的转化率（以份数计） | 0.99641349 | - |

[0213] 实例4和对比实例5:基于生物气的部分氧化(POx)与$NH_3$重整结合

[0214] 将具有10,000$Nm^3/h$进料的生物气原料的部分氧化(POx)方法视为参考。生物气包含比用于实例2和对比实例3的天然气更高的$CO_2$含量。因此,必须将较高量的$NH_3$进料到部分氧化的热出口以达到2.05的R值。表3示出了入口流的组成和POx方法所需的氧气。实例4示出了生物气转化率和$NH_3$的添加。与此相比,在对比实例5中直接添加氢气。由于与实例2相比,添加并转化了更高量的$NH_3$,因此出口温度的降低更强(从1,350℃降至671℃)。在这种情况下,需要催化材料,因为在低于700℃的温度下,热诱导的分解不够快。由于热出口与用于$NH_3$重整的催化材料结合,因此基本上包括绝热方法步骤。表4示出了基于生物气的POx方法与$NH_3$重整相结合的最终合成气组成。

[0215] 表3

[0216] 添加和不添加$NH_3$的基于生物气的POx

[0217]

| | 实例 4 | 对比实例 5 |
|---|---|---|
| | | |
| 原料（第一前体气体流）[Nm³/h] | 10000 | 10000 |
| 流组成（以份数计） | | |
| $H_2$ | 0 | 0 |
| $CH_4$ | 0.69207126 | 0.69207126 |
| $CO_2$ | 0.28709106 | 0.28709106 |
| $H_2O$ | 0 | 0 |
| $N_2$ | 0.02083767 | 0.02083767 |
| $C_2H_6$ | 0 | 0 |
| $C_3H_8$ | 0 | 0 |
| n-$C_4H_{10}$ | 0 | 0 |
| n-$C_5H_{12}$ | 0 | 0 |
| n-$C_6H_{14}$ | 0 | 0 |
| n-$C_7H_{16}$ | 0 | 0 |
| | | |
| 氧气进料（第二前体气体流）[Nm³/h] | 5041.61463 | 5041.6366 |
| [kg/h] | 7201.12435 | 7201.15574 |
| | | |
| 包含 CO 和 $H_2$ 的流（第一气体流） | | |
| 流组成（以份数计） | | |
| CO | 0.340081 | 0.340081 |
| $H_2$ | 0.630737 | 0.630737 |
| $CH_4$ | 0.000872 | 0.000872 |
| $CO_2$ | 0.023015 | 0.023015 |
| $N_2$ | 0.001438 | 0.001438 |
| $O_2$ | $1.12 \cdot 10^{-13}$ | $1.12 \cdot 10^{-13}$ |
| Ar | 0.000476 | 0.000476 |
| $H_2O$ | 0.003356 | 0.003356 |
| | | |
| 氮进料（第二气体流）[Nm³/h] | **8307.65976** | 0 |
| [kg/h] | **6312.29591** | 0 |
| T [°C] | **300** | 0 |
| | | |
| $H_2$ 进料 [Nm³/h] | 0 | **12245.2191** |
| | | |
| 出口气化器 | | |
| T [°C] | 1350.04257 | 1349.96675 |
| p 巴（绝对值） | 32.01 | 32.01 |
| $NH_3$ 添加后 | | |
| T [°C] | 999.959668 | 1349.96675 |
| $NH_3$ 添加后 | | |
| T [°C] | 670.761136 | 1350.09436 |

[0218]

[0219] 表4

[0220] 基于生物气的POx和$NH_3$去除后的相应合成气组成

| | 实例 4 | 对比实例 5 |
|---|---|---|
| **合成气** [$Nm^3/h$] | 36049.4841 | 31811.2078 |

| 流组成（以份数计） | | |
|---|---|---|
| CO | 0.22588422 | 0.25597415 |
| $H_2$ | 0.60455 | 0.68238811 |
| $CH_4$ | $9.0332 \cdot 10^{-5}$ | 0.00010246 |
| $CO_2$ | 0.04562006 | 0.05168464 |
| $N_2$ | 0.11901066 | 0.00653795 |
| $O_2$ | $6.1139 \cdot 10^{-13}$ | $6.915 \cdot 10^{-13}$ |
| Ar | 0.0002797 | 0.00031694 |
| $H_2O$ | 0.00299062 | 0.00297149 |
| $NH_3$ | 0.00392024 | $2.4257 \cdot 10^{-5}$ |
| | | |
| **$NH_3$ 分离后的合成气** [$Nm^3/h$] | 35908.1613 | 31810.4362 |

[0221]

| 流组成（以份数计） | | |
|---|---|---|
| CO | 0.22677323 | 0.25598036 |
| $H_2$ | 0.60457423 | 0.68240466 |
| $CH_4$ | $9.0687 \cdot 10^{-5}$ | 0.00010246 |
| $CO_2$ | 0.04579961 | 0.0516859 |
| $N_2$ | 0.11947905 | 0.00653811 |
| $O_2$ | $6.138 \cdot 10^{-13}$ | $6.9151 \cdot 10^{-13}$ |
| Ar | 0.0002808 | 0.00031695 |
| $H_2O$ | 0.0030024 | 0.00297157 |
| $NH_3$ | 0 | 0 |
| | | |
| R 值 | 2.05000114 | 2.05000953 |
| $NH_3$ 的转化率（以份数计） | 0.98298886 | - |

[0222] 实例6和对比实例7:基于天然气的ATR与$NH_3$重整结合

[0223] 对于基于天然气的自热重整(ATR)方法,将10,000$Nm^3/h$的原料定义为参考。与POx方法相比,ATR方法通常具有更低的出口温度,并且合成气的氢气通常稍更丰富(R值为1.80)。在实例6中,$NH_3$被进料到出口流中,并且在对比实例7中直接添加氢气。由于ATR的出口处的温度较低(975℃),因此至少应用惰性材料作为用于$NH_3$重整的接触材料。温度通过吸热$NH_3$重整方法从975℃降低至884℃。表5示出了入口流的组成和ATR方法所需的氧气。表6示出了所产生的合成气的组成,其中R值为2.05。

[0224] 表5

[0225] 添加和不添加$NH_3$的基于天然气的ATR方法。

[0226]

| | 实例 6 | 对比实例 7 |
|---|---|---|
| | | |
| 原料（第一前体气体流）[$Nm^3/h$] | 10000 | 10000 |
| 流组成（以份数计） | | |
| $H_2$ | 0.02999997 | 0.02999997 |
| $CH_4$ | 0.93924906 | 0.93924906 |
| $CO_2$ | 0.00388 | 0.00388 |
| $H_2O$ | 0 | 0 |
| $N_2$ | 0.003978 | 0.003978 |
| $C_2H_6$ | 0.01736398 | 0.01736398 |
| $C_3H_8$ | 0.003395 | 0.003395 |
| n-$C_4H_{10}$ | 0.001067 | 0.001067 |
| n-$C_5H_{12}$ | 0.000485 | 0.000485 |
| n-$C_6H_{14}$ | 0.000582 | 0.000582 |
| n-$C_7H_{16}$ | 0 | 0 |
| | | |
| 氧气进料（第二前体气体流）[$Nm^3/h$] | 5189.52913 | 5189.52913 |
| [kg/h] | 7412.3961 | 7412.3961 |
| | | |
| 包含 CO 和 $H_2$ 的流（第一气体流） | | |
| 流组成（以份数计） | | |
| CO | 0.158494 | 0.158494 |
| $H_2$ | 0.492278 | 0.492278 |
| $CH_4$ | 0.032877 | 0.032877 |
| $CO_2$ | 0.074359 | 0.074359 |
| $N_2$ | 0.000999 | 0.000999 |
| $O_2$ | $1.38 \cdot 10^{-13}$ | $1.38 \cdot 10^{-13}$ |
| Ar | 0.000276 | 0.000276 |
| $H_2O$ | 0.240594 | 0.240594 |
| | | |
| 氮进料（第二气体流）[$Nm^3/h$] | **1495.16226** | 0 |
| [kg/h] | **1136.04877** | 0 |
| T [°C] | **300** | 0 |
| | | |
| $H_2$ 进料 [$Nm^3/h$] | 0 | 2222.6782 |
| | | |
| 出口气化器 | | |
| T [°C] | 975.00915 | 975.00915 |
| p 巴（绝对值） | 42.01 | 42.01 |
| $NH_3$ 添加后 | | |
| T [°C] | 939.33997 | 975.009151 |
| $NH_3$ 转化后 | | |
| T [°C] | 884.95261 | 974.94066 |

[0227]

[0228] 表6

[0229] $NH_3$去除后基于天然气的ATR之后的合成气组成

| | 实例 6 | 对比实例 7 |
|---|---|---|
| | | |
| **合成气** [$Nm^3/h$] | 31598.2122 | 28612.41 |
| 流组成（以份数计） | | |
| CO | 0.18842009 | 0.20808191 |
| $H_2$ | 0.6556725 | 0.64638372 |
| $CH_4$ | 0.03908358 | 0.04316163 |
| $CO_2$ | 0.08833158 | 0.09754036 |
| $N_2$ | 0.02467078 | 0.00134258 |
| $O_2$ | 0 | 0 |
| Ar | 0.00032845 | 0.00036272 |
| $H_2O$ | 0.00301938 | 0.00303287 |
| $NH_3$ | 0.00047046 | $9.0692 \cdot 10^{-5}$ |
| | | |
| **$NH_3$ 分离后的合成气** [$Nm^3/h$] | 31583.3465 | 30832.4933 |
| 流组成（以份数计） | | |
| CO | 0.18850878 | 0.19309905 |
| $H_2$ | 0.65598112 | 0.6719299 |
| $CH_4$ | 0.03910198 | 0.04005379 |
| $CO_2$ | 0.08837315 | 0.090517 |
| $N_2$ | 0.02468239 | 0.00124591 |
| $O_2$ | 0 | 0 |
| Ar | 0.00032861 | 0.00033661 |
| $H_2O$ | 0.0030208 | 0.00281449 |
| $NH_3$ | 0 | 0 |
| | | |
| R 值 | 2.05000001 | 2.05 |
| $NH_3$ 的转化率（以份数计） | 0.99005744 | - |

[0230]

[0231] 实例8和对比实例9:基于生物气的ATR与$NH_3$重整结合

[0232] 将具有10,000$Nm^3/h$进料的生物气原料的ATR方法定义为参考。与天然气相比,生物气富含$CO_2$。因此,必须将相对更多的$NH_3$进料到ATR的热出口中以达到2.05的R值。表7示出了入口流的组成和ATR方法所需的氧气。表7示出了生物气转化率。在实例8中添加$NH_3$,并且在对比实例9中直接添加氢气。由于添加并转化了相对大量的$NH_3$,因此出口温度的降低甚至更强(从975℃降至578℃)。在这种情况下,需要催化材料,因为在低于700℃的温度下,热诱导的分解不够快。由于热出口与用于$NH_3$重整的催化材料结合,因此基本上包括绝热方法步骤。表8示出了基于生物气的ATR方法与$NH_3$重整相结合的最终合成气组成。

[0233] 表7

[0234] 添加和不添加$NH_3$的基于生物气的ATR方法

[0235]

| | 实例 8 | 对比实例 9 |
|---|---|---|
| | | |
| 原料（第一前体气体流）[$Nm^3/h$] | 10000 | 10000 |
| 流组成（以份数计） | | |
| $H_2$ | 0 | 0 |
| $CH_4$ | 0.69207126 | 0.69207126 |
| $CO_2$ | 0.28709106 | 0.28709106 |
| $H_2O$ | 0 | 0 |
| $N_2$ | 0.02083767 | 0.02083767 |
| $C_2H_6$ | 0 | 0 |
| $C_3H_8$ | 0 | 0 |
| n-$C_4H_{10}$ | 0 | 0 |
| n-$C_5H_{12}$ | 0 | 0 |
| n-$C_6H_{14}$ | 0 | 0 |
| n-$C_7H_{16}$ | 0 | 0 |
| | | |
| 氧气进料（第二前体气体流）[$Nm^3/h$] | 4220.55732 | 4219.74944 |
| [kg/h] | 6028.37787 | 6027.22395 |
| | | |
| 包含 CO 和 $H_2$ 的流（第一气体流） | | |
| 流组成（以份数计） | | |
| CO | 0.230541 | 0.230541 |
| $H_2$ | 0.553554 | 0.553554 |
| $CH_4$ | 0.016594 | 0.016594 |
| $CO_2$ | 0.185171 | 0.185171 |
| $N_2$ | 0.009116 | 0.009116 |
| $O_2$ | 0 | 0 |
| Ar | 0.000373 | 0.000373 |
| $H_2O$ | 0.004482 | 0.004482 |
| | | |
| 氨进料（第二气体流）[$Nm^3/h$] | **7580.61099** | 0 |
| [kg/h] | **5759.87235** | 0 |
| T [°C] | **300** | 0 |
| | | |
| $H_2$ 进料 [$Nm^3/h$] | 0 | 10953.0573 |
| | | |
| 出口气化器 | | |
| T [°C] | 975.17273 | 974.953019 |
| p 巴（绝对值） | 42.01 | 42.01 |
| $NH_3$ 添加后 | | |
| T [°C] | 815.768828 | 974.953022 |
| $NH_3$ 转化后 | | |
| T [°C] | 578.011462 | 975.163608 |

[0236]

[0237] 表8

[0238] $NH_3$去除后基于生物气的ATR之后的合成气组成

| | 实例 8 | 对比实例 9 |
|---|---|---|
| **合成气** [$Nm^3/h$] | 37528.3919 | 33591.4186 |
| 流组成（以份数计） | | |
| CO | 0.1391347 | 0.15536896 |
| $H_2$ | 0.62595959 | 0.69912481 |
| $CH_4$ | 0.00997542 | 0.01118305 |
| $CO_2$ | 0.11171421 | 0.12479293 |
| $N_2$ | 0.10283048 | 0.0061434 |
| $O_2$ | 0 | 0 |
| Ar | 0.00022491 | 0.00025121 |
| $H_2O$ | 0.00303449 | 0.00302036 |
| $NH_3$ | 0.00712583 | 0.00011487 |
| | | |
| **$NH_3$分离后的合成气** [$Nm^3/h$] | 37260.9712 | 33587.5601 |
| 流组成（以份数计） | | |
| CO | 0.14013327 | 0.15538681 |
| $H_2$ | 0.63045208 | 0.69920513 |
| $CH_4$ | 0.01004702 | 0.01118434 |
| $CO_2$ | 0.11251598 | 0.12480727 |
| $N_2$ | 0.10356849 | 0.0061441 |
| $O_2$ | 0 | 0 |
| Ar | 0.00022653 | 0.00025123 |
| $H_2O$ | 0.00305627 | 0.00302071 |
| $NH_3$ | 0 | 0 |
| | | |
| R 值 | 2.05002036 | 2.05 |
| $NH_3$的转化率（以份数计） | 0.96472306 | - |

[0239]

## 附图说明

[0240] 图1:示出了对于根据参考实例1的情况所确定的活性,特别是对于使用SiC作为惰性材料的情况反应器在$NH_3$转化率方面的活性(测量点描绘为菱形)。温度在横坐标上以℃标注,并且$NH_3$转化率在纵坐标上以％标注。虚线涉及包含SiC的反应器的指数函数的近似值。

[0241] 引用的文献

[0242] -WO 2019/038251 A1

[0243] -US 8,691,182 B2

[0244] -US 8,961,923 B2

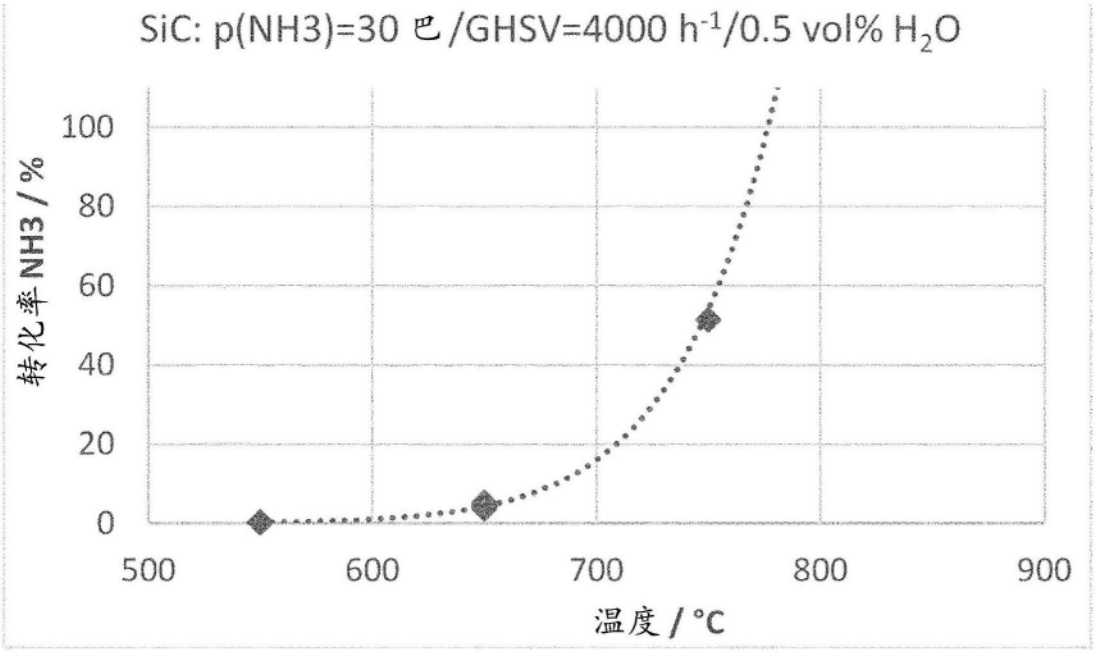
SiC: p(NH3)=30 巴/GHSV=4000 h-1/0.5 vol% H2O
转化率 NH3 / %
100
80
60
40
20
0
500
600
700
800
900
温度 / °C

图1