



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104284861 A

(43) 申请公布日 2015. 01. 14

(21) 申请号 201380020288. 2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 03. 15

C01B 31/02 (2006. 01)

(30) 优先权数据

B01J 23/745 (2006. 01)

61/624, 513 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/US2013/000075 2013. 03. 15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/158158 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

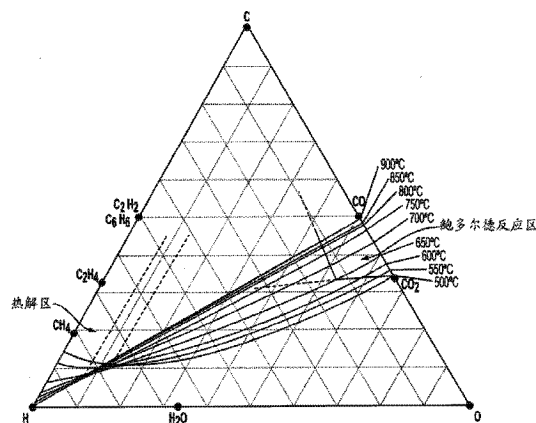
权利要求书3页 说明书24页 附图6页

(54) 发明名称

处理含有碳氧化物的废气的方法

(57) 摘要

本发明公开一种处理废气的方法,所述方法包括纯化所述废气以去除颗粒物质、水、不合需要的气态组分和惰性气体以产生干燥的碳氧化物气体原料,并且将所述干燥的碳氧化物气体原料中的至少一部分碳氧化物转化成固体碳。在其它实施方案中,一种方法包括使干燥的碳氧化物气体原料穿过多阶段催化转化器。第一阶段被配置成催化甲烷重整反应以将甲烷转化成二氧化碳、一氧化碳和氢以及残留甲烷。第二阶段被配置成催化波许(Bosch)反应并且将碳氧化物和氢转化成固体碳和水。



1. 一种处理含有至少一种碳氧化物气体、水蒸汽和颗粒物质的废气以从所述碳氧化物气体来产生固体碳的方法,所述方法包括:

纯化所述废气以去除存在的颗粒物质的至少一部分以产生中间流;

将所述中间流的水蒸汽冷凝以产生干燥的碳氧化物原料气体;

将至少一种还原气体提供至所述干燥的碳氧化物原料气体以形成反应气体混合物;以及

将所述反应气体混合物中的所述碳的至少一部分转化成固体碳和含有水蒸汽的尾气流。

2. 如权利要求1所述的方法,其进一步包括分离并浓缩所述干燥的碳氧化物原料气体的所述碳氧化物以产生浓缩的碳氧化物原料。

3. 如权利要求1所述的方法,其进一步包括从所述中间流去除至少一部分非碳氧化物气体。

4. 如权利要求3所述的方法,其中从所述中间流去除至少一部分非碳氧化物气体包括产生基本上由碳氧化物(即,一氧化碳和二氧化碳)组成的所述干燥的含碳氧化物气体原料。

5. 如权利要求1所述的方法,其中将所述反应气体混合物中的至少一部分所述碳氧化物转化成固体碳包括在高于约400°C的温度下使所述反应气体混合物与催化剂接触。

6. 如权利要求1所述的方法,其中将所述反应气体混合物中的至少一部分碳转化成固体碳包括形成碳纳米管。

7. 如权利要求1所述的方法,其中将所述反应气体混合物中的至少一部分所述碳转化成固体碳和水包括形成基本上纯碳的至少一种同素异形体和形态,包括石墨、石墨烯、碳黑、烟黑、碳纤维、巴克敏斯特富勒烯、碳纳米管、碳小板、非晶碳和纳米金刚石中的至少一种。

8. 如权利要求1所述的方法,其中将所述反应气体混合物中的至少一部分所述碳转化成固体碳包括使一氧化碳和二氧化碳中的至少一种与还原气体反应以形成固体碳和水,所述还原气体选自自由以下组成的组:氢、烷烃、醇及其混合物。

9. 如权利要求1所述的方法,其中将所述反应气体混合物中的至少一部分所述碳转化成固体碳和水包括使所述反应气体混合物穿过多阶段催化转化器,所述多阶段催化转化器包括:

至少一个第一阶段,其被配置成促进二氧化碳转化成一氧化碳、固体碳和水;和

至少一个第二阶段,其被配置成促进一氧化碳和二氧化碳转化成固体碳和水。

10. 如权利要求1所述的方法,其中纯化所述废气去除所述颗粒物质的至少一部分以产生中间流包括从所述废气中去除大致上所有颗粒物质。

11. 如权利要求1所述的方法,其中使所述中间流的水冷凝以产生干燥的碳氧化物气体原料包括产生具有小于约10°C的露点的所述干燥的碳氧化物气体原料。

12. 如权利要求1所述的方法,其进一步包括使所述废气中的氧与还原气体反应以形成水以及一氧化碳和二氧化碳中的至少一种。

13. 如权利要求12所述的方法,其中使所述废气中的氧与还原气体反应包括使所述废气中的氧与烷、醇或另一种烃反应。

14. 如权利要求 1 所述的方法,其进一步包括将所述固体碳的至少一部分再循环至被配置成产生所述废气的单元操作。

15. 如权利要求 14 所述的方法,其中将所述固体碳的至少一部分再循环至被配置成产生所述废气的单元操作包括将所述固体碳再循环至水泥煅烧炉或熔炼炉。

16. 如权利要求 15 所述的方法,其中将所述固体碳再循环至水泥煅烧炉或熔炼炉包括将所述固体碳再循环至铝熔炼炉或钢熔炼炉以形成金属基质复合物、电弧炉的电极、增碳剂或高纯度碳还原剂中的至少一种。

17. 如权利要求 14 所述的方法,其中将所述固体碳再循环至被配置成产生所述废气的单元操作包括处理所述固体碳以形成再循环原料,所述再循环原料适合于所述单元操作中的至少一种应用或适宜用作所述单元操作的产物的添加剂。

18. 如权利要求 17 所述的方法,其中处理所述固体碳以形成再循环原料包括形成碳增强产物。

19. 如权利要求 18 所述的方法,其中所述碳增强产物包括金属基质复合物或碳纳米管增强波特兰水泥。

20. 如权利要求 19 所述的方法,其中处理所述固体碳以形成再循环原料包括形成具有针对所述再循环流的预定应用来选定的预定同素异形体和形态的固体产物。

21. 一种方法,其包括:

纯化煅烧炉废气流以去除存在的颗粒物以产生中间流;

从所述中间流去除至少一部分气体以产生碳氧化物气体原料;

使所述碳氧化物气体原料的水蒸汽冷凝以产生干燥的碳氧化物气体原料;

去除所述干燥的碳氧化物气体原料的至少一部分惰性成分以形成浓缩的碳氧化物原料;

将至少一种气态还原剂添加至所述浓缩的碳氧化物原料以形成反应气体混合物;以及使所述反应气体混合物穿过多阶段催化转化器以将所述浓缩碳氧化物原料中的至少一部分碳氧化物转化成固体碳,其中:

所述多阶段催化转化器的至少一个第一阶段被配置成催化干燥甲烷重整反应并且将所述反应气体混合物的甲烷和至少一部分二氧化碳或至少一部分一氧化碳转化成合成气体流;并且

所述多阶段催化转化器的至少一个第二阶段被配置成催化碳氧化物还原反应并且将所述合成气体流的至少一部分二氧化碳或至少一部分一氧化碳转化成固体碳和水。

22. 一种处理含有至少一种碳氧化物气体、水蒸汽和颗粒物质的废气以产生固体碳的方法,所述方法包括:

纯化所述废气以去除存在的颗粒物质的至少一部分以产生中间流;

将至少一种还原气体提供至所述中间流以形成反应气体混合物;

将所述反应气体混合物在预定反应温度和预定压力下传送至含有预定固体催化剂的反应容器中,其中所述固体催化剂包括未支撑的铁基催化剂,其中存在的所述铁不处于 α 相中;

使所述反应气体混合物在所述固体催化剂存在下反应以形成固体碳;

将所述反应容器中的水蒸汽压力连续保持在预定水平;以及

将固体碳从所述反应容器中去除。

23. 如权利要求 22 所述的方法,其中所述铁处于大致上非氧化态。

24. 如权利要求 23 所述的方法,其中所述铁处于还原态。

处理含有碳氧化物的废气的方法

[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 61/624,513 “Methods for Treating an Offgas Containing 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] 本公开的实施方案涉及将废气转化成固体碳产物以及这类固体碳产物在产物或生产过程中的用途。

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 日公布的美国专利申请公开号 2012/0034150A1 与本文有关的背景信息。

[0005] 另外的信息公开于以下文件中,其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”, 其要求以 Dallas B. Noyes 名义于 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-P10946. 1PC), “Methods and Systems for Thermal Energy Recovery from Production of Solid Carbon Materials by Reducing Carbon Oxides”, 其要求以 Dallas B. Noyes 名义于 2012 年 4 月 16 日提交的 U. S. S. N. 号 61/624,573 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-P10947. 1PC), “Methods for Producing Solid Carbon by Reducing Carbon Dioxide”, 其要求以 Dallas B. Noyes 名义于 2012 年 4 月 16 日提交的 U. S. S. N. 61/624,723 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-P11001. 1PC), “Methods and Reactors for Producing Solid Carbon Nanotubes, Solid Carbon Clusters, and Forests”, 其要求以 Dallas B. Noyes 名义于 2012 年 4 月 16 日提交的 U. S. S. N. 61/624,753 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”, 其要求以 Dallas B. Noyes 名义于 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”, 其要求以 Dallas B. Noyes 名义于 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”,其要求以 Dallas B. Noyes 名义于 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”,其要求以 Dallas B. Noyes 名义于 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;各种形式石墨的用途(例如,热防护屏中的热解石墨);以及碳纳米管(CNT)和巴克敏斯特富勒烯的创新性和新兴应用。CNT 由于其独特材料性质,包括强度、电流承载能力以及热和电导性而是有价值的。CNT 的当前批量使用包括在制造复合物中用作树脂的添加剂。对于 CNT 的研究与开发正在继续,并且各种各样的应用正在使用中或在考虑中。然而,CNT 的广泛应用的一个障碍是制造成本。制造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。由于丰富的可获得性和相对低成本,烃通常用作碳来源。

[0015] 碳氧化物,尤其二氧化碳,是存在于环境空气和点源排放物如通过烃燃烧所产生的排出气体或由各种制造过程产生的废气中的丰富气体。常规铝制造例如涉及将氧化铝(Al_2O_3)还原。此过程通常使用牺牲碳阳极来输送电能和碳,从而将矿石中的铝氧化物还原以产生铝和二氧化碳。对于还原的每一吨氧化铝,产生大约两吨二氧化碳。类似地,常规钢制造涉及还原存在于铁矿石或废铁中的铁氧化物。碳(呈焦炭形式,或呈牺牲碳阳极形式)通常在钢的制造中用作还原剂,从而产生大量二氧化碳。水泥制造涉及煅烧,在窑中加热原材料如石灰石(碳酸钙),从而释放二氧化碳。除了在煅烧期间形成的二氧化碳以外,二氧化碳还可通过用于驱动煅烧过程的燃料(例如,煤炭、天然气等)的燃烧来形成,所述燃烧可为直接的(在煅烧炉内发生的燃烧)或间接的(在煅烧炉外部发生的燃烧,并且所产生的热被传送至煅烧炉)。在全世界范围内,水泥厂造成从工业过程中排放至大气的总二氧化碳的约 5%。水泥制造也与各种其它废产物的排放相关联,所述废产物包括 NO_x (主要是 NO)、硫化物(主要是 SO_2 , 以及一些硫酸和硫化氢)、盐酸和颗粒物,包括粉尘。来自水泥厂的烟道气中的二氧化碳的浓度通常是 15-30 体积%,显著高于来自发电厂的烟道气(3-15 体积%)。

[0016] 对于温室气体的关注促使行业和政府想方设法将二氧化碳产生和其大气释放减少到最低限度。减少二氧化碳排放的一些方法涉及捕捉并封存二氧化碳(例如,通过注入地质岩层中)。这些方法例如形成一些“环保”烧煤发电站的基础。然而,在当前实践中,捕捉和封存二氧化碳需要大量成本。

[0017] 存在其中已经识别各种平衡的涉及碳、氧和氢的一系列反应。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 H 和 C 的平衡线上以及在相对于虚线左上部的三角形左边缘附近的区域中发生。

因为热解区与波许反应区之间的过渡可随着反应器温度而变化,所以展示两条虚线。鲍多尔德,或一氧化碳歧化反应,在连接 O 和 C 的平衡线(即,三角形的右边缘)附近发生。在此区域中,鲍多尔德反应在热力学上比波许反应优先。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。在热解区与鲍多尔德反应区之间的区域中并且在具体反应温度曲线上方,波许反应在热力学上比鲍多尔德反应优先。

[0019] 在固体碳的产生中使用碳氧化物作为碳来源很大程度上未被利用。环境空气的直接可获得性可提供用于本地制造固体碳产物的二氧化碳的经济来源。然而,因为点源排放物具有比环境空气高得多浓度的二氧化碳,所以其通常是收获二氧化碳的经济来源。

发明内容

[0020] 在一些实施方案中,处理含有至少一种碳氧化物气体、水蒸汽和颗粒物质的废气的方法包括纯化废气以去除至少一部分颗粒物来产生中间流,使中间流的水冷凝以产生干燥的碳氧化物原料,和将干燥的碳氧化物原料中的至少一部分碳氧化物转化成固体碳产物。此方法还可包括在催化转化器中使用合适还原剂(通常为氢或甲烷)。

[0021] 在其它实施方案中,方法包括纯化废气流来去除颗粒以产生中间流,从中间流中去除至少一部分气体以产生碳氧化物原料,使碳氧化物原料的水冷凝以产生干燥的碳氧化物原料,并且使干燥的碳氧化物原料穿过多阶段催化转化器以将干燥的碳氧化物原料中的至少一部分碳氧化物转化成固体碳产物。多阶段催化转化器的至少一个第一阶段被配置成催化甲烷重整反应并且将干燥的碳氧化物原料的甲烷和至少一部分二氧化碳转化成合成气流。多阶段催化转化器的至少一个第二阶段被配置成催化波许反应并且将干燥的碳氧化物原料的至少一部分二氧化碳或至少一部分一氧化碳转化成固体碳和水。

[0022] 在其它实施方案中,通过催化转化来源于废气的干燥的碳氧化物原料的一部分二氧化碳或至少一部分一氧化碳所产生的固体碳用作提高产物价值的添加剂。举例来说,添加至波特兰水泥的 CNT 可产生更持久、自行恢复、更强的混凝土。作为进一步实例,与常规材料相比,与碳纳米管合铸的铝可较轻、具有较高抗拉强度,并且具有其它所需性质。作为另一个实例, CNT 可添加至钢以产生具有所需机械性质的合金。

[0023] 在一些实施方案中,将通过催化转化一部分碳氧化物所产生的固体碳进一步加工以产生碳阳极,以使得碳可在工业过程,例如,铝或钢的熔炼中重新使用。

附图说明

[0024] 图 1 描绘 C-H-O 平衡图;

[0025] 图 2 至 4 各自示出指示可如何执行本公开的方法的方法流程图;并且

[0026] 图 5 和 6 各自示出指示可如何执行本公开的方法,和所产生的固体碳产物可如何在碳氧化物废气流的来源方法中重新使用的方法流程图。

具体实施方式

[0027] 本公开包括处理来自工业过程的废气的方法。所述方法可用于处理水泥制造、铝熔炼、钢熔炼或其它过程的副产物以产生固体碳产物和水。固体碳产物可包括碳的同素异

形体或其形态,包括石墨、热解石墨、石墨烯、碳黑、碳纤维、巴克敏斯特富勒烯、单壁 CNT、多壁 CNT、小板或纳米金刚石。固体碳产物的类型、纯度和均质性可通过反应条件(例如反应时间、温度、压力、反应物的分压和/或催化剂性质)来控制。

[0028] 所述方法利用波许反应来通过用氢、烃、醇或其混合物还原二氧化碳或一氧化碳以产生固体碳产物和水。反应条件可优化以产生选定类型的固体碳。催化转化过程可包括各种分离技术以去除固体碳和水并且可包括再循环必要时添加了补充气体的尾气。

[0029] 本文公开的方法包括图 1 展示的相位图的内部区域中的反应,包括多步反应(例如,甲烷重整反应,随后在波许反应区中的反应),其中可在固体碳、氧、氢和碳、氢和/或氧的化合物之间建立平衡。图 1 的中央区域具有有利于形成 CNT 和固体碳的其它同素异形体和相关形态的多个点。所产生的固体碳的类型可经由选择和处理催化剂、反应气体混合物和反应条件来选择性地控制。因此,这些方法开启了处理含碳气体和产生有价值固体碳产物如 CNT 的新途径。

[0030] 在实施方案中,过程废气用作产生固体碳产物的原料。在一些实施方案中,过程废气包括 CO_2 或在煅烧炉或另一个过程,如铝或钢熔炼中形成的其它气体。如本文使用,术语“废气”是指并且包括来自含有大量碳氧化物(即,与环境空气中存在的相比,较高浓度 CO_2 和/或 CO)的任何过程的任何气体。废气还可含有水(气态和/或液体)、颗粒物质、 SO_x 、 NO_x 、 N_2 、 O_2 等。废气可通过加热石灰石(CaCO_3)以释放 CO_2 来形成,如在水泥,包括波特兰水泥的产生中。其它废气排放物可来自金属矿石如氧化铝(Al_2O_3)或铁氧化物的熔炼。其它废气排放物可在将碳酸氢钠(NaHCO_3)转化成苏打灰(Na_2CO_3)中形成。对于使用直接加热的过程,废气还可包括来自燃料(例如,煤炭、天然气)燃烧的燃烧产物、未燃烧燃料、灰烬等。废气可通过在使原生矿石或原材料的氧化物还原时牺牲碳阳极的反应来形成,如例如在铝或钢熔炼中。废气的组成可取决于各种因素,如用于操作处理设备的燃料的类型、条件(例如,温度、压力)、原材料的组成(例如,石灰石、氧化铝、碳酸氢钠等)、流动速率等。

[0031] 在一些实施方案中,废气可进行纯化以去除固体颗粒和污染物,例如对催化剂有毒的硫和磷化合物。废气可进一步纯化以去除可在形成固体碳产物期间产生不需要的副反应的其它气态成分如氧、水和氮。具体纯化和浓缩过程可基于废气的性质来选择。

[0032] 本文描述的过程可导致形成固体碳产物和水。水可随后加以冷凝并且提取潜热用于加热目的或作为低压力功率提取循环的一部分。水可加以处理以去除任何溶解的反应气体,加以过滤以去除固体污染物,且/或释放至环境。纯水可作为本文公开的方法的一些实施方案的副产物而形成。

[0033] 本文公开的方法使用废气作为有经济价值的原料。在固体碳产生中使用废气作为原料可降低或消除碳捕捉和封存的成本,并且可同时将二氧化碳转化成可出售的产物。因此,所述方法可与常规工业过程结合,如水泥制造过程或铝或钢熔炼操作。将所述过程与化石燃料燃烧过程结合也可有利的,因为与现有分离和封存方法相比,通过这类过程来形成固体碳产物可为更经济的。此外,固体碳产物可再循环至产生废气的过程或相关过程(例如,固体碳产物可形成为牺牲碳阳极或其它碳形式用于再循环至生产过程中)。固体碳产物可进一步并入由所述过程产生的产物中以便为所述产物添加所需性质(例如, CNT 增强水泥、铝合金和钢)。

[0034] 本文公开的方法使用在废气中存在的碳氧化物作为碳来源来产生固体碳产物,如

巴克敏斯特富勒烯,包括碳纳米管,以及石墨、焦炭和碳黑。因此,所述方法涉及将碳氧化物催化转化成固体碳和水。碳氧化物可根据需要来纯化和浓缩。高纯度碳氧化物和还原剂可产生高纯度固体碳产物。

[0035] 如本文公开,波许反应使用氢、烃、醇或其混合物来将碳氧化物(例如,二氧化碳、一氧化碳或其混合物)还原成固体碳(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、小管、纳米金刚石等)和水。这些反应可在催化剂存在下、在约450℃至约1,000℃的温度下进行,所述催化剂如铁、含铁和碳的化合物如渗碳体,和多种其它金属,包括镍、钴、钼及其混合物。形成CNT、石墨或C₆₀富勒烯的二氧化碳与氢的波许反应是轻度放热的(产生热)并且以如方程1展示的化学计量来进行:



[0037] 此波许反应中CNT的形成在650℃下释放大约24.9kcal/mol(即, $\Delta H = -24.9\text{kcal/mol}$)。此波许反应中石墨的形成在650℃下释放大约23.8kcal/mol。此波许反应中C₆₀富勒烯的形成在650℃下释放大约13.6kcal/mol。此波许反应中碳灯黑的形成是吸热的,在650℃下消耗大约147.5kcal/mol(即, ΔH 是 +147.5kcal/mol)。波许反应是可逆的;在波许反应的逆转中,固体碳被水氧化,在通常称为水气反应的氧转移反应中形成二氧化碳和氢。反应气体中的水浓度可加以控制以帮助获得所需纯度和质量的固体碳产物。举例来说,因为碳纳米管的吉布斯自由能低于石墨和非晶碳,所以水气反应优先于氧化石墨和非晶碳,从而留下相对纯的CNT。

[0038] 方程1的波许反应被认为是具有总体能量释放的两步反应(即,反应是放热的)。在反应的第一步中,二氧化碳与氢反应,在逆水气转移反应中形成一氧化碳和水:

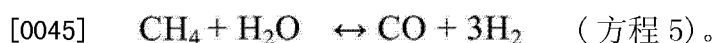
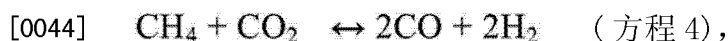


[0040] 方程2在650℃下是稍微吸热的,需要约8.47kcal/mol的热量输入(即, $\Delta H = +8.47\text{kcal/mol}$)。在反应的第二步中,在催化剂存在下,CO与氢反应形成固体碳和水:



[0042] 方程3可以化学计算量的反应物,或以过量CO₂或H₂来进行。方程3在650℃下是放热的,在CNT形成时释放33.4kcal/mol(1.16×10⁴焦耳/克的C_(s))(即, $\Delta H = -33.4\text{kcal/mol}$)。对于其它碳产物,方程3的 ΔH 值可通过关于此具体碳产物的方程1的 ΔH 值与方程2的 ΔH 值之间的差来计算。

[0043] 如本文描述,甲烷重整反应包括甲烷与二氧化碳或水反应:



[0046] 甲烷重整反应产生一氧化碳和氢,其可形成适合于波许反应的气流。甲烷重整反应通常在比发生波许反应的温度高的温度下发生。在一些实施方案中,甲烷重整反应可领先波许反应以便为波许反应供应氢和一氧化碳。因为甲烷重整反应通常在比波许反应高的温度下发生,所以可能需要向从甲烷重整反应流出的气体中添加较冷的碳氧化物蒸气并且将所得混合气体流冷却至适合于后续波许反应的温度。

[0047] 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公开利用两维(2-D)碳封存催化剂与任选地3D干燥重整催化剂的方法。

举例来说, Abatzoglou 公开有机材料(例如, 甲烷、乙醇)和 CO_2 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 教导预活化 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, 以将铁转化至其 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反应性气体混合物中引入低浓度(0 至 10 重量%)的水。

[0048] 本文公开的方法涉及通过还原碳氧化物来产生固体碳,以及尤其是不同同素异形体和形态的 CNT。碳氧化物可为煅烧的产物,如在水泥生产中石灰石的煅烧,或其它过程如铝熔炼。碳氧化物和一种或多种还原剂可注入已经预加热例如至预定反应温度的反应器或反应区中。任选地,碳氧化物和一种或多种还原剂可经过预加热,然后注入反应器或反应区中。反应通常在催化剂存在下发生。催化剂组成和粒度可影响所得固体碳产物的形态。举例来说,碳纳米管的直径似乎与催化剂颗粒的特征尺寸,或整体催化剂的粒度密切相关。可控制反应条件,包括反应器的温度和压力、反应气体的停留时间,和催化剂的粒度以获得具有选定特征的固体碳产物。反应尾气和产物混合物可穿过一个或多个冷凝器以去除过量水并且控制反应气体混合物中水蒸汽的分压。在其某些实施方案中,反应中的水的分压通过各种方法来调控,包括水的再循环和冷凝,以影响例如所产生的碳产物的组合物的结构或其它方面。水的分压似乎有助于获得某些所需碳同素异形体。干燥的尾气流可根据需要来再循环,通常借助于与反应器尾气和产物混合物流逆向流动而进行预加热。

[0049] 各种同素异形体和形态的固体碳可经由碳氧化物还原过程来产生。可产生的一些固体碳同素异形体和形态包括石墨（例如，热解石墨）、石墨烯、碳黑、碳纤维、巴克敏斯特富勒烯、单壁 CNT、和多壁 CNT、小管和纳米金刚石。

[0050] 在实施方案中,有利于形成所需种类固体碳的反应动力学可经由使用合适催化剂来建立。举例来说,在形成 CNT 的反应中,较高反应速率可对应于较小直径 CNT,并且较低反应速率可对应于较大直径 CNT。合适催化剂包括选自周期表的第 2 至 15 族如第 5 至 10 族的金属(例如,镍、钼、铬、钴、钨、锰、钨、铂、铌、等)、铜系元素、镧系元素、其合金、其组合或含有任何这类金属的化合物可加速方程 2、3 和 / 或 4 的反应速率。注意周期表可具有不同的族编号系统。如本文使用,第 2 族是包括 Be 的族,第 3 族是包括 Sc 的族,第 4 族是包括 Ti 的族,第 5 族是包括 V 的族,第 6 族是包括 Cr 的族,第 7 族是包括 Mn 的族,第 8 族是包括 Fe 的族,第 9 族是包括 Co 的族,第 10 族是包括 Ni 的族,第 11 族是包括 Cu 的族,第 12 族是包括 Zn 的族,第 13 族是包括 B 的族,第 14 族是包括 C 的族,并且第 15 族是包括 N 的族。催化剂可促进在较低温度下操作。

[0051] 在一些实施方案中,广泛范围的廉价并且容易获得的催化剂,包括钢基催化剂,可用于催化本文公开的反应。在某些实施方案中,使用可商购获得的金属而无需特殊制备。在某些实施方案中,在本文公开的反应中使用钢基催化剂而不需要在使用催化剂之前进行催化剂活化。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,本文公开的反应有利地利用铁基催化剂,其中铁不为 α 相。在某些实施方案中,含有主要为奥氏体相的铁的不锈钢用作催化剂。

[0052] 使用商业形式的通常可获得的金属可降低生产固体碳的成本、复杂性和难度。举例来说,CNT 林状物可在商业等级的钢上生长,其中 CNT 林状物直接在钢上形成而没有另外的层或表面将钢与 CNT 林状物分开。CNT 在材料上形成,如在软钢、304 不锈钢、316L 不锈钢、钢丝绒和 304 不锈钢丝上。

[0053] 304 不锈钢似乎在广泛范围的温度、压力和气体组成下催化 CNT 的形成。然而,304 不锈钢上 CNT 的形成速率似乎相对较低,以使得 304 不锈钢可有效地用作工艺设备的构造材料,并且在正常操作中在其表面上的沉积最少。相比之下,316L 不锈钢似乎以比 304 不锈钢显著较高的速率来催化固体碳的形成,但是也可形成各种形态的碳。因此,316L 不锈钢可用作获得高反应速率的催化剂,但是可保持具体反应条件来控制产物形态。催化剂可以选择成包括 Cr,如以约 22 重量%或更少的量。举例来说,316L 不锈钢含有约 16 重量%至约 18.5 重量%的 Cr。催化剂还可选择成包括 Ni,如约 8 重量%或更多的量。举例来说,316L 不锈钢含有约 10 重量%至约 14 重量%的 Ni。这些类型钢的催化剂具有奥氏体相的铁,与在常规方法中用作催化剂的 α -相铁不同。鉴于使用 316L 不锈钢所观察到的有利结果,Ni 和 / 或 Cr 可与 Fe 具有协同效应。

[0054] 在钢上生长的碳纳米管的形态取决于钢的化学性质和处理它的方法。总体上,具有较小粒度的钢倾向于产生较小直径碳纳米管。粒度可随着钢的化学性质和藉以形成晶粒的热处理方法而变化。软钢经常产生具有超过 100nm 直径的碳纳米管主要群,而不锈钢(如 304 或 316L)产生直径在 20nm 和 20nm 以下范围内的碳纳米管的主要群。这可能归因于目前未完全了解的多个因素中的任何一个;然而,它似乎与粒度和金属内的边界形状相关,其中这些特征的特征性大小控制在这类钢样品的表面上生长的碳纳米管的群体的特征性直径。

[0055] 用于本文公开的方法中的催化剂可呈纳米颗粒形式或呈固体材料内的域或晶粒和晶粒边界形式。催化剂可经过选择以具有与固体碳产物的所需直径(例如,CNT 直径)的特征尺寸相关的粒度。催化剂粉末可在反应区中或附近形成,方法是注入气溶胶溶液以使得在载体溶剂蒸发后,产生选定的粒径分布。或者,粉状催化剂可夹带于载运气体中并且输送至反应器。催化剂可如美国专利申请公布号 2012/0034150A1 描述来形成。通过选择催化剂和反应条件,所述过程可加以调节以产生固体碳的选定形态。

[0056] 在一些实施方案中,催化剂可在衬底或载体,如不参与反应的惰性氧化物上形成。然而,衬底并非必不可少的;在其它实施方案中,催化剂材料是未支撑的材料,如未连接至另一种材料的整体金属或金属颗粒(例如,松散颗粒、切屑或硬粒,如可用于流化床反应器中)。可在不需要另外的固体载体的情况下使用催化剂,包括铁基催化剂(例如,钢、钢丝绒)。在某些实施方案中,本文公开的反应在不需要陶瓷或金属载体用于催化剂的情况下进行。省去固体载体可简化反应器设置并且降低成本。

[0057] 最佳反应温度可取决于催化剂的组成和 / 或催化剂颗粒的大小。具有小粒径的催化剂材料与具有较大粒径的相同催化剂材料相比倾向于在较低温度下具有最佳反应温度。举例来说,对于铁基催化剂,波许反应可在大约 450℃至 950℃范围内的温度下发生,这取决于粒径和组合物和所需固体碳产物。总体上,石墨和非晶固体碳在此范围内的较低温度下形成,并且 CNT 在较高温度下形成。CNT 可在高于约 600℃的温度下形成。总体上,反应在从接近真空到 4.0MPa 或更高压力的广泛压力范围下进行。举例来说,CNT 可在约真空至

超过约 6.2MPa 的压力范围内形成。在一些实施方案中, CNT 可在约 0.34MPa 至约 0.41MPa, 或约 4.1MPa 的压力下形成。典型地, 增加压力可增加反应速率。

[0058] 不受任何具体理论约束, 碳纳米管似乎从作为催化颗粒的成核位点上生长。此催化颗粒可为例如钢或钢丝绒片段中的域, 或在气溶胶中或沉积在惰性衬底如石英盘上的铁的离散纳米颗粒。碳纳米管的大小总体上与成核位点的大小成比例, 并且观察到催化剂粒径与 CNT 直径之间的比率为约 1.3 至 1.6。

[0059] 当使用固体催化剂, 如钢圆片时, 碳纳米管似乎在一系列世代中生长。虽然机制未完全了解, 但是似乎反应气体与暴露的表面颗粒相互作用并且碳纳米管开始生长, 使成核催化剂颗粒从整体催化剂的表面上隆起(即, 呈尖端生长形式)。随着生长继续, 似乎有另外成核颗粒在整体催化剂的表面上形成, 并且进而催化另外的碳纳米管生长, 使以前生成的碳纳米管从整体催化剂的表面上提起。

[0060] 如果整体催化剂样品保留在反应区中, 那么这些层继续形成并且隆起直到催化剂耗尽为止。每个世代的 CNT 从下方催化剂衬底上剥离的观察结果意味着流化床反应器可为用于生长碳纳米管枕状物的较为经济的反应器设计, 在流化床反应器中, CNT 从衬底上淘析、夹带于气体流中并且随后从气体混合物中收获。CNT 层似乎几乎不结合至整体催化剂衬底或彼此结合。

[0061] 不受任何具体理论约束, 催化剂表面的氧化作用和后续还原似乎改变晶粒结构和晶粒边界。氧化作用可首先改变氧化区域中的金属催化剂的表面。后续还原可导致进一步改变催化剂表面。因此, 催化剂的粒度和晶粒边界可通过氧化和还原催化剂表面并且通过控制催化剂表面暴露于还原气体和氧化气体的时间来控制。氧化和 / 或还原温度可在约 500°C 至约 1,200°C、约 600°C 至约 1,000°C, 或约 700°C 至约 900°C 的范围内。所得粒度可在约 0.1 μm 至约 500 μm、约 0.2 μm 至约 100 μm、约 0.5 μm 至约 10 μm 或约 1.0 μm 至约 2.0 μm 范围内。在一些实施方案中, 催化剂可为在形成固体碳的反应之前或期间还原的氧化金属(例如, 生锈钢)。不受任何特定理论约束, 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。

[0062] 观察到钢上的锈是通过所公开的方法形成碳纳米管的良好催化剂。虽然机制目前不了解, 但是可能是因为包含锈的铁氧化物实际上是催化剂前体。当生锈样品在还原剂如氢的存在下加热时, 铁氧化物分解并且铁原子聚结以形成适合于催化碳纳米管生长的较小铁纳米颗粒。最初在氢存在下加热钢催化剂促进表面薄膜和锈中的铁氧化物还原, 并且活化钢催化剂。被氧化的金属似乎不能有效地催化碳氧化物还原反应, 因此现在建议最初将这类氧化物还原, 作为使用钢作为催化剂的反应器的启动程序的一部分。

[0063] 碳活性 (A_c) 可用作是否在具体反应条件(例如, 温度、压力、反应物、浓度)下形成固体碳的指示。不受任何特定理论约束, 认为碳活性是确定形成固体碳的哪些同素异形体的关键量度。较高碳活性倾向于导致形成 CNT, 较低碳活性倾向于导致形成石墨形式。

[0064] 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 $\text{CO}_{(g)} + \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{C}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ 中, 反应平衡常数为 K , 碳活性 A_c 定义为 $K \cdot (P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2} / P_{\text{H}_2\text{O}})$ 。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 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ 倾向于抑制 CNT 形成。此反应的碳活性还可以摩尔分数和总压力来表示: $A_c = K \cdot P_T (Y_{\text{CO}} \cdot Y_{\text{H}_2} / Y_{\text{H}_2\text{O}})$, 其中 P_T 是总压力并且 Y 是物质的摩尔分数。

碳活性总体上随着温度而变化,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中的催化剂和反应气体的碳活性来获得。

[0065] 可使用各种反应器设计来促进固体碳产物的形成和收集。气溶胶和流化床反应器尤其适合于大批量连续生产固体碳产物。流体壁反应器具有允许引入各种物质(例如催化剂、另外的反应物)和最小化或消除固体碳产物在反应器壁上的积聚的优势。

[0066] 在一些实施方案中,反应器为气溶胶反应器,其中催化剂呈气相或其中催化剂预成型并且针对特定大小分布来予以选定、混合至液体或载运气体溶液中,然后喷雾至反应器中(例如,经由电喷雾)。催化剂可保持分布于气相中或在反应区中沉积在固体表面上用于碳产物的生长相和后续将产物从反应区中运输出去。在另一个实施方案中,一个或多个反应器可为流化床反应器,其中将催化剂或催化剂涂布的颗粒引入反应器中并且固体碳产物在颗粒表面上生长。固体碳可在反应器中予以淘析,并且夹带在反应气体中从反应器中载运出去,或可收获催化剂颗粒并且将固体碳从表面去除。

[0067] 在一些实施方案中,反应器为分批反应器,其中催化剂为固定固体表面或安装于固定固体表面上(例如,沉积在惰性衬底上的催化剂纳米颗粒),并且固体碳在催化剂上生长,并且催化剂和固体碳产物定期地从反应器中去除。或者,反应器可为连续的,其中当固体碳形成时,固体碳从催化剂上去除。在一些实施方案中,固体催化剂或安装于固体衬底上的催化剂移动通过流动气流,收获所得固体碳产物,制备固体表面,并且将衬底重新引入反应器。固体衬底可为催化剂材料(例如,钢或催化元素的其它合金如含有铁、铬、钼、钴或镍的合金或超合金的固体片段)或催化剂安装于其上的表面。

[0068] 在一个实施方案中,流化床反应器被配置成保留催化剂,同时允许固体碳产物在到达所需大小后夹带于气体流中并且从反应区中抛出。此控制可经由反应器的形状、气体流动速率,或形状和流动速率的组合来实现,并且可允许控制淘析物的停留时间和固体碳产物的相应大小(例如,CNT的长度)。

[0069] 在一个实施方案中,流化床反应器中的颗粒具有基本上均匀的直径。流化床中催化剂的直径可基于具体反应器配置、反应物穿过反应器的流动速率、催化剂的形状、催化剂的密度,和反应物气体和任何惰性载运气体的密度来选择。可选择催化剂颗粒的直径以避免催化剂夹带于反应产物中并且也避免反应物在床中的沟道效应。气态反应物可穿过扩散器或喷射器以形成穿过床颗粒的均匀流动型态并且避免气体在颗粒床中的沟道效应。

[0070] 反应器可与加热和冷却机构耦接来控制反应器的温度。举例来说,反应器可被配置成产物和过量反应物再循环通过冷却机构以使水蒸汽冷凝。然后,可重新加热产物和/或过量反应物并且再循环通过反应器。通过去除再循环气体中的一些水蒸汽,可控制所形成的固体碳的形态。改变水蒸汽的分压可改变混合物的碳活性。反应器还可耦接至碳收集器,在其中分离水和未反应的反应物与碳产物。收集分离的碳产物并且从系统中去除。

[0071] 固体碳产物可从气流或这些产物形成于其上的固体表面收集和分离,如通过淘析、离心、静电沉积或过滤。从气流和催化剂分离固体产物的技术可取决于反应器类型。在一个实施方案中,旋风式分离器用于分离和收集固体碳产物。对于固体催化剂或固体表面安装的催化剂,固体碳产物可从固体载体材料的表面刮落或以其它方式擦掉。或者,在使用固体催化剂时,固体碳产物可用溶剂从表面冲洗掉以便进一步处理。

[0072] 在一些实施方案中,添加至反应区的少量物质(例如,硫)可为助催化剂,其加速催化剂上的碳产物的生长。可在各种各样的化合物中将这类促进剂引入反应器中。可选择这类化合物以使得化合物的分解温度低于反应温度。举例来说,如果硫选为铁基催化剂的促进剂,那么硫可作为噻吩气体,或作为载运气体中的噻吩液滴来引入反应区中。含硫促进剂的实例包括噻吩、硫化氢、杂环硫化物和无机硫化物。其它助催化剂包括挥发性铅、铋化合物、氨、氮、过量氢(即,浓度高于化学计算量的氢),和这些物质的组合。

[0073] 在一些实施方案中,将碳来源转化成固体碳产物的过程可包括纯化废气以去除颗粒并且产生中间流,从中间流去除至少一部分气体以产生碳氧化物原料,将碳氧化物原料的水冷凝以产生干燥的碳氧化物原料,和/或将干燥的碳氧化物原料中的至少一部分碳氧化物转化成固体碳产物。在其它实施方案中,在去除颗粒之前或之后,可使至少一部分气体反应形成其它气体。在其它实施方案中,高度浓缩的碳氧化物原料可通过多步过程从废气流中获得,所述多步过程可包括去除固体和不需要的气态成分的技术的任何组合,如洗涤、冷凝、胺吸收、变压吸收等。

[0074] 图2展示在一些实施方案中使用的系统100。在系统100中,废气102进入颗粒分离器104,在其中使颗粒物质106从中间流108中分离。颗粒分离器104可为可操作以将颗粒物质从气体中分离的任何设备。举例来说,颗粒分离器104可为旋风分离器、洗涤器、淘析器、过滤器、静电沉淀器、集尘室等或其任何组合。在一些实施方案中,颗粒分离器104可包括洗涤器,如在1972年1月18日发布并且题为“Method for Recovering Dust Produced in Sodium Carbonate Manufacture”的美国专利3,634,999中所描述。

[0075] 离开颗粒分离器104的中间流108可为气态,并且可大致上不含固体。举例来说,中间流108可包括少于约1质量%,少于约0.1质量%,或甚至少于约0.05质量%的固体。颗粒分离器104可包括串联或并联操作的两个或更多个设备以提供任何选定纯度(即,不存在固体)的中间流108。

[0076] 在系统100中,中间流108从颗粒分离器104传送至气体分离器110。气体分离器110将中间流108分离成气态废物112和碳氧化物原料114。碳氧化物原料114可包括CO、CO₂和/或可冷凝的气体(例如,水蒸汽),并且气态废物112可包括存在于中间流108中的一种或多种其它气体。举例来说,气态废物112可包括氧、氮、氩等。气体分离器110可包括膜(例如,陶瓷膜、有机膜等)、胺吸收系统、低温分离系统、变压吸收系统或任何其它气体分离设备或其组合。气体分离器110可经过选择以分离特定气体,并且可包括串联或并联操作的两个或更多个设备以提供任何选定纯度(即,CO或CO₂的浓度)的碳氧化物原料114。气体废物112可进一步纯化以用于其它用途或排放至大气。气体分离器110可产生主要或基本上由CO和CO₂组成的碳氧化物原料114。气体分离器可被设计来去除已知对在后续步骤中使用的催化剂有毒的成分直至低于发生中毒的水平,或催化剂具有可接受使用寿命的水平。举例来说,碳氧化物原料114可包括至少90% CO和CO₂、至少95% CO和CO₂,或甚至至少98% CO和CO₂。

[0077] 在系统100中,碳氧化物原料114从气体分离器110传送至冷凝器116。冷凝器116将碳氧化物原料114分离成冷凝物118和干燥的碳氧化物原料120。冷凝物118可包括水或另一种可冷凝的气体。去除冷凝物118可限制或防止催化剂的污染或中毒、设备的腐蚀,或产物在后续操作中的污染。冷凝器116可包括串联或并联操作的两个或更多个设

备以提供任何选定干度（即，不存在可冷凝的蒸汽）的干燥的碳氧化物原料 120。举例来说，干燥的碳氧化物原料 120 可具有小于约 20℃、小于约 0℃或甚至小于约 -50℃的露点。冷凝物 118 可进一步纯化、用于其它操作中，或传送至处置场所。

[0078] 在系统 100 中，干燥的碳氧化物原料 120 从冷凝器 116 传送至反应器 122。反应器 122 可将干燥的碳氧化物原料 120 中的 CO 和 / 或 CO₂ 催化转化成至少一种固体碳产物 124，其可在与反应器 122 相关联的分离单元，如旋风分离器中与催化剂和反应气体分离。还原剂 126 可添加至反应器 122 中以促进一个或多个反应，包括波许反应。举例来说，还原剂 126 可包括烃，包括烷烃如 CH₄、H₂、醇或其任何混合物。一种或多种冷凝物 127 可在反应器 122 内或附近，如在单独冷凝器单元中形成。离开反应器 122 的气体 128 可包括催化转化的一种或多种副产物、未反应的干燥的碳氧化物原料 120 和 / 或未反应的还原剂 126。气体 128 的一部分 128' 可在系统 100 内再循环，如至颗粒分离器 104、进入中间流 108、进入干燥的碳氧化物原料 120，或在反应器 122 内。一些气体 128 可进一步纯化、用于其它操作中，或排放至大气。

[0079] 系统 100 可包括被配置成提供选定压力下的材料的一个或多个压缩机（例如，压缩机可压缩废气 102 或还原剂 126）。在一些实施方案中，反应在单一反应区中发生。在其它实施方案中，反应器 122 可包括串联或并联操作的两个或更多个设备以提供所选择的转化（即，一部分碳转化成固体碳产物 124）。此外，反应器 122 可使一部分气体流 128 在反应器 122 本身内再循环。

[0080] 图 3 示出在一些实施方案中使用的具有多个催化阶段或区域的反应器 122。反应器 122 包括压缩机 130。压缩机 130 可被配置成提供足以驱动材料流通过反应器 122 的后续阶段的压力下的干燥的碳氧化物原料 120 和任选地气体再循环 154。反应器 122 可包括被配置成将干燥的碳氧化物原料 120 与气体再循环 154 组合的一个或多个阀门、腔室等。图 3 展示碳氧化物原料 120 和气体再循环 154 在进入压缩机 130 之前加以组合，但是碳氧化物原料 120 和气体再循环 154 可在其它位置处组合或混合。在一些实施方案中，碳氧化物原料 120 和气体再循环 154 各自穿过不同压缩机 130。

[0081] 碳氧化物原料 120 和气体再循环 154 可进入第一反应区 132（例如，反应器的第一阶段）。第一反应区 132 可适于提供有利于以下反应的条件：作为还原剂 126 供应的甲烷和碳氧化物原料 120 和 / 或气体再循环 154 中的至少一部分二氧化碳可例如经由甲烷重整反应（方程 4 和 5）转化成 CO、CO₂ 和 H₂。第一反应区 132 可为被配置成容纳、混合碳氧化物原料 120 或气体再循环 154 或用于其反应的任何容器或其一部分。举例来说，第一反应区 132 可为流化床。第一反应区 132 可包括用于材料处理、混合、控制温度、控制压力等的适当装置。

[0082] 第一中间混合物 134 在第一反应区 132 中形成。第一中间混合物 134 可包括 CO₂、CO、CH₄ 或 H₂。取决于第一反应区 132 的条件，波许反应也可在第一反应区 132 内发生，将一部分碳氧化物和氢转化成固体碳，如石墨（例如，热解石墨）、石墨烯、碳黑、碳纤维、巴克敏斯特富勒烯、单壁 CNT、多壁 CNT、小管和 / 或纳米金刚石。如果甲烷重整反应和波许反应均在第一反应区 132 中发生，那么离开第一反应区 132 的第一中间混合物 134 可含有固体碳和反应气体。所形成的固体碳的类型取决于各种反应条件，如温度、压力、流动速率、反应物组成等。在图 3 展示的反应器 122 中，第一中间混合物 134 进入第一分离器 136 以将固体

与气体分离。第一分离器 136 可包括将固体与气体分离的任何装置或过程,如旋风分离器、过滤器等。第一分离器 136 将第一中间混合物 134 分成固体碳产物 138 和气态产物 140。在其它实施方案中,第一反应区 132 和第一分离器 136 整合至单一单元中(即,当固体碳产物 138 形成时,固体碳产物 138 可与气态产物 140 分离)。

[0083] 气态产物 140 传送至第二反应区 142(例如,反应器的第二阶段),其可被配置成促进将 CO 和 CO₂ 转化成固体碳和水,如在波许反应中(例如,方程 2 和 3)。还原剂 126 也可添加至第二反应区 142。举例来说,在气态产物 140 进入第二反应区 142 之前,可将还原剂 126 与气态产物 140 混合。在一些实施方案中,还原剂 126 和气态产物 140 可在第二反应区 142 内混合。第二反应区 142 可为被配置成容纳、混合气态产物 140 或还原剂 126 或用于其反应的任何容器或其一部分。举例来说,第二反应区 142 可为流化床。第二反应区 142 可包括用于材料处理、混合、控制温度、控制压力等的适当装置。在一些实施方案中,第二反应区 142 和第一反应区 132 在单一主体内。

[0084] 在第二反应区 142 中形成的第二中间混合物 144 可包括水、CO₂、CO、CH₄、H₂ 或固体碳,如石墨、热解石墨、石墨烯、碳黑、焦炭、碳纤维、巴克敏斯特富勒烯、单壁 CNT、多壁 CNT、小板和纳米金刚石。所形成的固体碳的类型取决于各种反应条件,如温度、压力、流动速率、反应物浓度、产物浓度等。

[0085] 第二中间混合物 144 包括气态产物 140 与还原剂 126 反应的产物,并且可包括反应物中的一种或多种。在一些实施方案中,气态产物 140 的碳氧化物和还原剂 126 在第二反应区 142 大致上反应至完成,从而消耗碳氧化物和还原剂 126 中的一种或两种。举例来说,碳氧化物可过量提供,并且还原剂 126 可在第二反应区 142 中大致上或完全以化学计量消耗掉。在这些实施方案中,第二中间混合物 144 包括产物(例如,CO 和 H₂O)和气态产物 140 的一部分碳氧化物。离开第二反应区 142 的第二中间混合物 144 可大致上不含还原剂 126。在一些实施方案中,如适于生产 CNT 的那些实施方案中,还原剂 126 可相对于碳氧化物大致上过量提供,以使得碳氧化物可在第二反应区 142 中大致上或完全以化学计量消耗掉。因此,离开第二反应区 142 的第二中间混合物 144 可大致上不含碳氧化物。

[0086] 在图 3 展示的反应器 122 中,第二中间混合物 144 进入第二分离器 146。第二分离器 146 将第二中间混合物 144 分离成两个或更多个部分。举例来说,第二分离器 146 可将第二中间混合物 144 分离成固体碳产物 150、冷凝物 127 和气体再循环 154。第二分离器 146 可包括例如被配置成将冷凝物 127 从气体再循环 154 中分离的冷凝器、被配置成将固体碳产物 150 从气体再循环 154 中分离的旋风分离器等。第二分离器 146 可包括串联或并联操作的两个或更多个设备以提供任何选定纯度(例如,浓度、干度等)的产物。在一些实施方案中,第二反应区 142 和第二分离器 146 可整合至单一单元中(例如,当固体碳产物 150 形成时,固体碳产物 150 可与气体再循环 154 和冷凝物 127 分离)。

[0087] 分离的组分可个别地纯化、用于其它操作中,或处置。举例来说,气体再循环 154 或其一部分可与碳氧化物原料 120 组合以回收未反应的还原剂、未反应的 CO、未反应的 CO₂,或来自气体再循环 154 的任何残留固体碳。在一些实施方案中,气体再循环 154 或其一部分与进入第二反应区 142 的气态产物 140 组合。在某些实施方案中,气体再循环 154 或其一部分排放至大气。冷凝物 127 可包括水或其它可冷凝的材料。在一些实施方案中,将冷凝物 127 处理成废水、冷却水、工艺用水、饮用水等。

[0088] 固体碳产物 138、150 可包括相同或不同形态。在一些实施方案中,固体碳产物 138、150 在混合容器 156 中组合以形成单一固体碳产物 124。在其它实施方案中,混合容器 156 可被配置成经由一个或多个另外的处理步骤将固体碳产物 138、150 转化成最终制品。在这些实施方案中,固体碳产物 138、150 可在混合容器 156 中与其它成分混合在一起。固体碳产物 138、150 可形成为适合于再循环至产生废气流的过程的物体。举例来说,固体碳产物 138、150 可制造成碳阳极或在熔炼过程中使用的其它标准形状。在其它实施方案中,固体碳产物 138、150 可与其它产物混合以形成最终制品,如碳纳米管增强波特兰水泥,或金属-基质复合物。在其它实施方案中,固体碳产物 138、150 可分别出售、用于其它操作中,或处置。

[0089] 在一些实施方案中,第一反应区 132 和第二反应区 142 以与图 3 所示不同的顺序来连接。举例来说,碳氧化物原料 120 可与还原剂 126 一起进入第二反应区 142,并且第二反应区 142 可被配置成促进 CO 和 CO_2 转化成固体碳和水,如在波许反应中(例如,方程 2 和 3)。在这些实施方案中,分离产物(例如,在第二分离器 146 中),并且气态部分传送至第一反应区 132。第一反应区 132 可适于提供有利于以下反应的条件:甲烷和二氧化碳转化成一氧化碳和氢,如经由甲烷重整反应(例如,方程 4)。

[0090] 在某些实施方案中,反应在两个以上反应区中发生。举例来说,图 3 展示的实施方案可修改成气体再循环 154 在返回到第一反应区 132 之前或代替返回到第一反应区 132 而穿过第三反应区。第三反应区可类似于第一反应区 132(例如,用于促进甲烷重整反应)或第二反应区 142(例如,用于促进波许反应)来配置,可适于经由鲍多尔德反应促进将一氧化碳转化成固体碳和二氧化碳,或可适于促进任何其它反应。

[0091] 在一些实施方案中,第一反应区 132 和第二反应区 142 并行操作(即,碳氧化物原料分成两个或更多个流)。举例来说,碳氧化物原料可分离成富含 CO_2 的组分和富含 CO 的组分。富含 CO_2 的组分进入第二反应区 142,并且富含 CO 的组分进入第一反应区 132。产物流在必要或需要时可从一个区域传送至另一个区域以产生所选择的固体碳产物。

[0092] 图 4 示出包括图 2 展示的系统 100(包括图 3 展示的反应器 122)的煅烧系统 200。煅烧系统 200 被配置成生产水泥(例如,波特兰水泥)或其成分。举例来说,可将石灰石 202 与其它材料 204 混合并且在煅烧炉(或窑)206 中加热。在煅烧炉 206 中产生的固体 208 可在本领域中被称为“熔块”并且可进一步处理(例如,研磨、与另一种材料混合等)以形成水泥,如基于硅酸钙的水泥。也在煅烧炉 206 中形成可包括气体和粉尘的煅烧炉废气 210。煅烧炉废气 210 或其一部分传送至系统 100 进行处理,如上所述和图 2 中展示。在一些实施方案中,将煅烧炉废气 210 的一部分 212 分离进行另外的处理或处置(例如,排气)。系统 100 可操作以处理煅烧炉废气 210 并且形成固体碳产物 124。净化材料 214(例如,固体净化、液体净化或气态净化)可从系统 100 中去除以保持材料平衡。

[0093] 在一些实施方案中,处理煅烧炉废气 210 以去除一种或多种气体。举例来说,存在于煅烧炉废气 210 中的气体在系统 100 之前或在其内部反应。一些气体,如氧,对于一些催化剂是有害的。举例来说,氧的存在可能对催化剂有毒,如通过与材料反应形成粘附或沉积在催化剂表面上的固体。为了防止这类损害,在进入催化转化器之前,可将氧去除或与另一种材料反应。举例来说,可通过使煅烧炉废气 210 与被配置成允许氧穿过陶瓷的陶瓷(例如,掺杂 Zr、Ca、Mg、Y、V、Nb、Ta、Cr、Mo、Mn、Fe、W 和 / 或 Ti 的氧化物的陶瓷)接触来

去除氧,如 1997 年 4 月 29 日发布并且题为“Enhancement of Mechanical Properties of Ceramic Membranes and Solid Electrolytes”的美国专利 5,624,542;1999 年 6 月 8 日发布并且题为“Microspheres for Combined Oxygen Separation,Storage and Delivery”的美国专利 5,910,238;或 1991 年 6 月 4 日发布并且题为“Ceramic Solid Electrolyte Based Electrochemical Oxygen Concentrator Cell”的美国专利 5,021,137 中所描述。在一些实施方案中,在煅烧炉废气 210 进入系统 100 之前,氧与另一种材料反应。这类反应可在煅烧炉 206 内、在煅烧炉 206 的出口,或在系统 100 内发生。举例来说,氧的反应可在颗粒分离器 104 中分离颗粒物质 106(图 2)之后发生。使氧在煅烧炉 206 内或附近反应以利用煅烧炉废气 210 的高温可为有利的。

[0094] 在一些实施方案中,氧与还原气体反应。举例来说,还原气体可包括 H_2 、烃如 CH_4 、另一种烃、合成气或其任何混合物。还原气体可任选地具有与图 2 和 3 中展示和以上论述的还原剂 126 相同的组成。在一些实施方案中,将还原气体与煅烧炉废气 210 混合。混合物在选用于促进氧与还原气体反应的催化剂上通过。在一些实施方案中,催化剂省去,但是氧仍与还原气体反应(例如还原气体可燃烧)。还原气体可过量提供以消耗大致上所有氧。过量还原气体可在系统 100 内(例如,在反应器 122 内(图 2))消耗。氧与还原气体的反应可产生例如一氧化碳、二氧化碳、水等。

[0095] 在一些实施方案中,例如通过在以下专利中描述的方法,例如通过膜过滤、气体离心分离、冷藏、冷凝等,使气体从碳氧化物原料 120 中分离:1975 年 9 月 16 日发布并且题为“Method for Removing Pollutants from Combustion Products Generated by Hydrocarbon Fuel Combustion, and System Therefor”的美国专利 3,905,784;1986 年 7 月 29 日发布并且题为“Membrane-Aided Distillation for Carbon Dioxide and Hydrocarbon Separation”的美国专利 4,602,477;和发布 1992 年 7 月 28 日并且题为“Method and Apparatus for Flue Gas Cleaning by Separation and Liquefaction of Sulfur Dioxide and Carbon Dioxide”的美国专利 5,133,190。举例来说,气体如二氧化硫(SO_2)和氮氧化物(NO 、 NO_2 、 N_2O_5 等)可去除以防止催化剂中毒。

[0096] 在图 4 展示的煅烧系统 200 中,在煅烧炉 206 中产生的一部分固体 208 在混合容器 216 中与在系统 100 中产生的一部分固体碳产物 124 混合。换句话说,一部分固体碳产物 124 是水泥产物 218 的组分。水泥产物 218 的性质可基于添加至固体 208 中的固体碳产物 124 的量和类型而变化。

[0097] 图 5 示出碳回收系统 300,其中固体碳再循环成为最终产物的组分。原材料 302、304 进入单元操作 306,其可为工业过程中的任何步骤或步骤组合。举例来说,单元操作 306 可包括流体流动过程、热传送过程、质量传送过程、热力学过程或机械过程。在某些实施方案中,单元操作 306 包括生产水泥、铝合金或钢的过程。单元操作 306 可为任何过程或过程组合,如波特兰水泥煅烧炉或铝或钢熔炼厂。单元操作 306 产生一种或多种材料输出,如固体产物 308、废气 310 和任选地排出气 312。废气 310 可在系统 100(包括图 3 展示的反应器 122)中处理以形成固体碳产物 124 和任选地净化材料 314。固体碳产物 124(例如,CNT)再循环至单元操作 306,并且可与原材料 302、304 或其它中间材料组合以形成固体产物 308。

[0098] 碳回收系统 300 可用于形成其中固体碳产物 124 可为有利成分或添加剂的任何产

物。举例来说,如果固体碳产物包括 CNT,那么固体产物 308 可为可通过 CNT 来加强的材料(例如,水泥、金属合金、金属基质复合物等)。通过将用于生产固体碳的系统 100 与单元操作 306 耦接,可实现生产效率,如避免运输成本、能量回收、中间产品质量控制等。

[0099] 在碳回收系统 300 中,固体碳产物 124 在单元操作 306 内混合(例如,在最终成形、包装和装运之前)。在其它实施方案中,在固体产物 308 离开单元操作 306 之后,固体碳产物 124 可与固体产物 308 混合。来自单元操作 306 的碳氧化物 310 在用于生产固体碳的系统 100 中捕捉、清洁或纯化并且用作单元操作 306 的原料。在系统 100 中形成的固体碳产物 124 作为固体产物 308 的增值成分添加至固体产物 308 中。

[0100] 图 6 示出另一个碳回收系统 400,其中在系统 100 中形成的固体碳进一步处理成为用于工业过程的反应物。原材料 402 进入单元操作 404,其可为工业过程中的任何步骤或步骤组合。举例来说,单元操作 404 可为具有碳阳极和阴极的铝熔炼炉。单元操作 404 产生一种或多种材料输出,如固体产物 406、废气 408 和任选地排出气 410。废气 408 可在系统 100(包括图 3 展示的反应器 122)中处理以形成固体碳产物 124 和任选地净化材料 412。固体碳产物 124 进入另一个单元操作 414,其中对它进一步处理以形成再循环原料 416。再循环原料 416 可为适用于单元操作 404 中的任何原料。举例来说,如果单元操作 404 是具有碳阳极的铝熔炼炉,那么再循环原料 416 可为碳阳极。也就是说,单元操作 414 可为其中固体碳产物 124 与其它成分混合、挤塑、固化并且烧结以形成阳极的制造过程。在这些实施方案中,制造过程可包括其它材料输入(例如,来自熔炼过程的阳极残头、石油焦炭、沥青等)。

[0101] 因此,碳回收系统 400 可使碳在碳回收系统 400 内再循环,而非添加固体碳(例如,购自外部供应商的固体碳)并排出碳氧化物。通过将用于生产固体碳的系统 100 与单元操作 404 耦接,可实现生产效率,如避免运输成本、能量回收、中间产品质量控制等。

[0102] 在附图中展示和本文描述的任何操作中,控制器可被配置成保持所选择的条件,如从一个或多个传感器接收的信号所指示。举例来说,系统 100 可包括用于材料处理、混合、控制温度、控制压力等的适当装置。

[0103] 本文展示和描述的系统的组件和区域在各种温度下操作。举例来说,第一反应区 132 或第二反应区 142 中的一个或两个可在至少 450℃ 的温度,如至少 650℃ 的温度,或约 680℃ 至约 700℃ 的温度下操作。第一分离器 136、第二分离器 146 或混合容器 156 可在比第一反应区 132 或第二反应区 142 低的温度下操作。举例来说,第一分离器 136、第二分离器 146 或混合容器 156 可在小于约 100℃、小于约 80℃ 或甚至小于约 50℃ 的温度下操作。在一些实施方案中,可从一种材料回收热量并转移至另一种材料。示例性热回收系统描述于 1978 年 11 月 21 日发布并且题为“System for Treating and Recovering Energy from Exhaust Gases”的美国专利 4,126,000 中。

[0104] 在水泥产物中使用固体碳产物可提供水泥产物的各种性质的改进。举例来说,CNT 可增加由这类水泥产物形成的混凝土的抗拉强度。石墨或另一种固体碳产物可充当水泥产物的着色剂,并且出于美学或功能原因可为有利的(例如,热吸收、抗拉强度)。固体碳产物可影响水泥产物的其它性质,如密度、固化时间、粒径分布、形成粉尘的倾向等。

[0105] 在金属产物中使用固体碳产物可提供金属产物的各种性质的改进。举例来说,CNT 可增加金属产物的抗拉强度。固体碳产物可影响金属的其它性质,如密度、抗蠕阻力、热传递等。废气可包括较大浓度的颗粒物、CO 或 CO₂,以及其它气体,如 SO_x、NO_x、N₂、O₂、水蒸汽

等。过滤颗粒物或如本文公开的处理可减轻水泥生产的环境影响。此外,将碳氧化物转化成固体碳产物提供碳封存的手段,从而降低释放至大气的碳氧化物的量。除了避免处置成本(例如,监管费用、纯化等)以外,这类转化还可提供用于出售或在其它产物中使用的有价值产物。

[0106] 使用如图3所展示和描述的多个反应区域提供处理水泥生产中所用的煅烧炉的废气的手段。因为甲烷重整反应消耗甲烷和二氧化碳,所以使废气中的二氧化碳反应以产生氢和CO可为有利的。此外,使用多个反应区域可允许同时形成多个类型或等级的固体碳产物。每个区域的反应条件可随着市场条件变化而变化,从而允许提高生产高需求产物的能力。

[0107] 实施例

[0108] 对于以下实施例1至7,从具有约1.3mm厚度的钢薄片上切割碳钢试样块。每个试样块约13mm宽并且约18mm至22mm长。试样块个别地安置在约8.5cm长和1.5cm宽的石英舟皿中,并且舟皿端对端插入具有约2.54cm内径和约1.2m长度的石英管中。石英管随后被安置在管式炉中。石英管用氢气净化以还原试样块的表面,然后将管式炉加热至操作条件。在管式炉达到操作条件之后,将反应气体引入石英管(即,连续流经石英管)以使得每个试样块的上表面和下表面暴露于反应气体。测量每个试样块的温度、压力和气体组分。在测试之后,将试样块从石英管中去除。记录重量变化和碳形成。

[0109] 实施例1

[0110] 如上所述,将十二个钢试样块安置于石英管中。将含有约25% H₂、25% CO、25% CO₂和25% CH₄的反应气体在约4.0MPa下引入石英管中。气体在2000sccm(每分钟标准立方厘米)下流过试样块约4小时。在约650℃与约870℃之间的温度下,在十二个试样块中的八个试样块上形成固体碳,如下表1展示。在测试之后,将固体碳从一些试样块上以物理方式去除并且测试BET比表面积,如表1中展示。在测试期间,从气体中收集到约41.2克水。

[0111] 表1:来自25% H₂、25% CO、25% CO₂和25% CH₄的固体碳形成

[0112]

样品编号	1	2	3	4	5	6
与入口的距离(厘米)	13	22	30.7	40.4	48.8	59.2
温度(℃)	358.4	563.3	649.4	701.5	721.4	749.9
H ₂ 组成(%)			23.7		22.6	21.9
CH ₄ 组成(%)			24.9		24.4	24.1
CO ₂ 组成(%)			23.0		21.4	20.5
CO组成(%)			26.1		27.2	27.9
H ₂ O组成(%)			2.39		4.46	5.67

沉积速率 (g/cm ² /hr)	0.000	0.000	0.058	0.043	0.047	0.109
表面积 (m ² /g)			249.5	178.7	141.3	

[0113]

[0114]

样品编号	7	8	9	10	11	12
与入口的距离 (厘米)	68.3	77.0	85.6	94.5	103	112
温度 (°C)	773.4	802.5	842.0	892.2	868.8	548.4
H ₂ 组成 (%)	21.3	20.8	20.2		19.2	
CH ₄ 组成 (%)	23.9	23.6	23.4		22.9	
CO ₂ 组成 (%)	19.6	18.9	18.1		16.5	
CO 组成 (%)	28.5	29.0	29.6		30.7	
H ₂ O 组成 (%)	6.71	7.70	8.71		10.7	
沉积速率 (g/cm ² /hr)	0.116	0.107	0.085	0.000	0.043	0.000
表面积 (m ² /g)	110.4	97.5	97.5		106.4	

[0115] 实施例 2

[0116] 如上所述,将十二个钢试样块安置于石英管中。将含有约 50% CO 和 50% CO₂ 的反应气体在约 4.0MPa 下引入石英管中。气体在 2000sccm 下流过试样块约三小时。在约 590°C 与约 900°C 之间的温度下,在十二个试样块中的十个试样块上形成固体碳,如下表 2 展示。在测试之后,将固体碳从一些试样块上以物理方式去除并且测试 BET 比表面积,如表 2 中展示。在测试期间,没有从气体中收集到水。

[0117] 表 2:来自 50% CO 和 50% CO₂ 的固体碳形成

[0118]

样品编号	1	2	3	4	5	6
与入口的距离 (厘米)	14	23	31.5	40.9	51.0	59.4
温度 (°C)	413.9	589.1	631.2	666.7	701.1	738.2
H ₂ 组成 (%)		0.39	0.39	0.40	0.40	0.40
CO ₂ 组成 (%)		49.7	49.7	49.6	49.6	49.5
CO 组成 (%)		49.9	49.9	50.0	50.0	50.1

沉积速率 (g/cm ² /hr)	0.000	0.011	0.011	0.007	0.014	0.009
表面积 (m ² /g)		43.9	78.5		27.4	

[0119]

样品编号	7	8	9	10	11	12
与入口的距离 (厘米)	68.3	77.2	86.1	94.2	103	112
温度 (°C)	785.5	844.2	897.8	891.0	825.0	523.5
H ₂ 组成 (%)	0.40		0.41		0.42	
CO ₂ 组成 (%)	49.5		49.4		49.3	
CO 组成 (%)	50.1		50.2		50.3	
沉积速率 (g/cm ² /hr)	0.003	0.006	0.009	0.009	0.005	0.000
表面积 (m ² /g)						

[0120]

[0121] 实施例 3:

[0122] 如上所述,将十二个钢试样块安置于石英管中。将含有约 90% CO 和 10% CO₂ 的反应气体在约 4.0MPa 下引入石英管中。气体在 2000sccm 下流过试样块约两小时。在约 590°C 与约 900°C 之间的温度下,在十二个试样块中的十个试样块上形成固体碳,如下表 3 展示。在测试之后,将固体碳从一些试样块上以物理方式去除并且测试 BET 比表面积,如表 3 中展示。在测试期间,没有从气体中收集到水。

[0123] 表 3:来自 90% CO 和 10% CO₂ 的固体碳形成

[0124]

样品编号	1	2	3	4	5	6
与入口的距离 (厘米)	14	23	31.5	40.4	52.3	58.2
温度 (°C)	423.6	588.5	632.6	663.1	703.2	729.4
H ₂ 组成 (%)			0.54	0.57	0.60	0.62
CO ₂ 组成 (%)			11.6	12.3	13.4	13.9
CO 组成 (%)			87.9	87.1	86.0	85.5
沉积速率 (g/cm ² /hr)	0.000	0.001	0.083	0.118	0.064	0.066
表面积 (m ² /g)			68.2	61.7	58.7	53.2

[0125]

样品编号	7	8	9	10	11	12
与入口的距离 (厘米)	68.8	78.5	88.4	92.5	103	113
温度 (°C)	789.4	857.1	902.4	898.7	829.0	499.3
H ₂ 组成 (%)	0.65	0.68	0.71	0.72	0.42	
CO ₂ 组成 (%)	14.9	15.8	16.7	18.2	49.3	
CO 组成 (%)	84.4	83.5	82.6	81.1	50.3	
沉积速率 (g/cm ² /hr)	0.030	0.019	0.005	0.005	0.027	0.000
表面积 (m ² /g)	44.9					

[0126] 实施例 4:

[0127] 如上所述,将十二个钢试样块安置于石英管中。将含有约 90% CO 和 10% CO₂ 的反应气体在约 1.5MPa 下引入石英管中。气体在 2000sccm 下流过试样块约三小时。在约 536°C 与约 890°C 之间的温度下,在十二个试样块中的十个试样块上形成固体碳,如下表 4 展示。在测试之后,将固体碳从一些试样块上以物理方式去除并且测试 BET 比表面积,如表 4 中展示。在测试期间,没有从气体中收集到水。

[0128] 表 4:来自 90% CO 和 10% CO₂ 的固体碳形成

[0129]

样品编号	1	2	3	4	5	6
与入口的距离 (厘米)	13	23	32.0	40.6	49.8	57.4
温度 (°C)	422.8	536.4	638.8	676.3	708.2	736.0
H ₂ 组成 (%)			0.61	0.62	0.63	0.64
CO ₂ 组成 (%)			9.56	9.75	9.96	10.1
CO 组成 (%)			89.8	89.6	89.4	89.2
沉积速率 (g/cm ² /hr)	0.000	0.001	0.011	0.013	0.013	0.020
表面积 (m ² /g)				53.2	50.4	44.0

[0130]

样品编号	7	8	9	10	11	12
与入口的距离 (厘米)	67.1	75.7	82.8	94.5	102	112

温度 (°C)	768.8	803.1	831.8	890.5	856.6	535.6
H ₂ 组成 (%)	0.65	0.67	0.68			
CO ₂ 组成 (%)	10.3	10.5	10.7			
CO 组成 (%)	89.0	88.8	88.6			
沉积速率 (g/cm ² /hr)	0.015	0.009	0.001	0.001	0.002	0.000
表面积 (m ² /g)	38.7	31.5				

[0131] 实施例 5

[0132] 如上所述,将十二个钢试样块安置于石英管中。将含有约 13.0% H₂、15.2% CO、10.9% CO₂、57.8% CH₄ 和 3.0% Ar 的反应气体在约 412kPa 下引入石英管中。气体在 2000sccm 下流过试样块约六小时。在约 464°C 与约 700°C 之间的温度下,在十二个试样块中的七个试样块上形成固体碳,如下表 5 展示。在测试之后,将固体碳从一些试样块上以物理方式去除并且测试 BET 比表面积,如表 5 中展示。在测试期间,从气体中收集到约 7.95 克水。

[0133] 表 5 :来自 13.0% H₂、15.2% CO、10.9% CO₂、57.8% CH₄ 和 3.0% Ar 的固体碳形成

[0134]

样品编号	1	2	3	4	5	6
与入口的距离 (厘米)	11	21	30.2	38.3	47.8	57.2
温度 (°C)	277.2	467.9	526.9	566.8	601.8	638.7
H ₂ 组成 (%)			12.3			
CH ₄ 组成 (%)			57.8			
CO ₂ 组成 (%)			10.9			
CO 组成 (%)			15.1			
H ₂ O 组成 (%)			0.87			
Ar 组成 (%)			3.16			
沉积速率 (g/cm ² /hr)	0.000	0.000	0.016	0.019	0.009	0.007
表面积 (m ² /g)			189.5	245.9	228.9	142.7

[0135]

样品编号	7	8	9	10	11	12
------	---	---	---	----	----	----

与入口的距离 (厘米)	66.0	75.2	84.1	93.5	103	112
温度 (°C)	666.0	698.1	737.0	786.3	766.3	464.4
H ₂ 组成 (%)		11.5				10.9
CH ₄ 组成 (%)		57.5				57.2
CO ₂ 组成 (%)		10.1				9.39
CO 组成 (%)		14.9				14.8
H ₂ O 组成 (%)		2.85				4.49
Ar 组成 (%)		3.18				3.20
沉积速率 (g/cm ² /hr)	0.010	0.002	0.000	0.000	0.000	0.005
表面积 (m ² /g)	96.7	66.7				224.8

[0136]

[0137] 实施例 6

[0138] 如上所述,将十二个钢试样块安置于石英管中。将含有约 13.0% H₂、15.2% CO、13.0% CO₂、55.8% CH₄ 和 2.93% Ar 的反应气体在约 412kPa 下引入石英管中。气体在 2000sccm 下流过试样块约六小时。在约 536°C 与约 794°C 之间的温度下,在十二个试样块中的七个试样块上形成固体碳,如下表 6 展示。在测试之后,将固体碳从一些试样块上以物理方式去除并且测试 BET 比表面积,如表 6 中展示。在测试期间,从气体中收集到约 7.38 克水。

[0139] 表 6 :来自 13.0% H₂、15.2% CO、13.0% CO₂、55.8% CH₄ 和 2.93% Ar 的固体碳形成

[0140]

样品编号	1	2	3	4	5	6
与入口的距离 (厘米)	14	23	31.5	39.6	48.5	59.2
温度 (°C)	335.8	482.4	536.9	574.6	607.4	645.4
H ₂ 组成 (%)				11.5	11.3	11.1
CH ₄ 组成 (%)				55.7	55.6	55.5
CO ₂ 组成 (%)				13.3	13.1	13.0
CO 组成 (%)				15.2	15.3	15.4

H ₂ O 组成 (%)				1.24	1.62	2.07
Ar 组成 (%)				3.04	3.06	3.07
沉积速率 (g/cm ² /hr)	0.000	0.000	0.015	0.009	0.007	0.007
表面积 (m ² /g)			225.8	251.1	189.8	132.7

[0141]

样品编号	7	8	9	10	11	12
与入口的距离 (厘米)	68.6	77.2	85.9	95.3	104	113
温度 (°C)	673.4	704.6	744.3	794.1	752.9	438.7
H ₂ 组成 (%)	10.8	10.6				
CH ₄ 组成 (%)	55.3	55.2				
CO ₂ 组成 (%)	12.8	12.7				
CO 组成 (%)	15.5	15.6				
H ₂ O 组成 (%)	2.5	2.86				
Ar 组成 (%)	3.08	3.10				
沉积速率 (g/cm ² /hr)	0.004	0.0003	0.000	0.0001	0.0001	0.0001
表面积 (m ² /g)	79.4					

[0142]

[0143] 实施例 7:

[0144] 如上所述,将十二个钢试样块安置于石英管中。将含有约 15.2% H₂、13.0% CO、8.7% CO₂、59.9% CH₄ 和 3.15% Ar 的反应气体在约 412kPa 下引入石英管中。气体在 2000sccm 下流过试样块约六小时。在约 523°C 与约 789°C 之间的温度下,在十二个试样块中的十个试样块上形成固体碳,如下表 7 展示。在测试之后,将固体碳从一些试样块上以物理方式去除并且测试 BET 比表面积,如表 7 中展示。在测试期间,从气体中收集到约 9.59 克水。

[0145] 表 7:来自 15.2% H₂、13.0% CO、8.7% CO₂、59.9% CH₄ 和 3.15% Ar 的固体碳形成

[0146]

样品编号	1	2	3	4	5	6
与入口的距离(厘米)	11	20	30.2	39.1	48.0	56.9
温度(℃)	262.5	466.7	523.6	568.8	603.8	638.1
H ₂ 组成(%)				13.8	13.6	13.4
CH ₄ 组成(%)				59.9	59.9	59.9
CO ₂ 组成(%)				9.36	9.21	9.07

[0147]

CO 组成(%)				13.0	13.0	13.1
H ₂ O 组成(%)				0.90	1.17	1.45
Ar 组成(%)				3.15	3.15	3.16
沉积速率(g/cm ² /hr)	0.000	0.000	0.005	0.024	0.012	0.015
表面积(m ² /g)			149.1	233.6	209.7	128.0

[0148]

样品编号	7	8	9	10	11	12
与入口的距离(厘米)	65.5	74.7	84.6	92.7	102	111
温度(℃)	664.0	695.1	736.5	781.3	788.8	553.2
H ₂ 组成(%)	13.2	13.1	12.9			
CH ₄ 组成(%)	59.9	59.8	59.8			
CO ₂ 组成(%)	8.93	8.78	8.62			
CO 组成(%)	13.1	13.2	13.2			
H ₂ O 组成(%)	1.72	2.01	2.32			
Ar 组成(%)	3.16	3.16	3.17			
沉积速率(g/cm ² /hr)	0.013	0.001	0.0002	0.00006	0.0001	0.008
表面积(m ² /g)	76.9	77.3				251.5

[0149] 预测实施例 8

[0150] 在装衬有陶瓷材料、保持在约 680℃ 下并且其中含有钢丝绒的第一管式炉内部,将氢气与二氧化碳气体以约 2.1:1 的比率混合。氢气与二氧化碳气体在钢丝绒存在下反应以

形成单壁碳纳米管和二氧化碳、一氧化碳、水与氢的残余气体混合物。残余气体混合物进入在约 50℃ 下操作的冷凝器以从残余气体混合物中去除液态水。干燥的残余气体混合物进入装衬有陶瓷材料、保持在约 680℃ 下并且其中含有钢丝绒的第二管式炉。干燥的反应气体混合物中的二氧化碳、一氧化碳和氢在钢丝绒存在下反应以形成单壁碳纳米管和水与氢的尾气混合物。碳纳米管收集在钢丝绒的表面上。进入的尾气混合物再循环至预浓缩器。在过程进行一段时间之后,将气流停止、炉和冷凝器冷却至室温,并且系统用惰性气体净化。将钢丝绒从第二管式炉中去除,并且碳纳米管是从钢丝绒以物理方式去除。碳纳米管上的任何残留金属都通过用酸洗涤来去除。

[0151] 预测实施例 9

[0152] 在装衬有陶瓷材料、保持在约 680℃ 下并且其中含有钢丝绒的第一管式炉内部,将甲烷气体与二氧化碳气体以 1.2:1 的比率混合。甲烷气体与二氧化碳气体在钢丝绒存在下反应形成单壁碳纳米管和二氧化碳、一氧化碳、甲烷、水与氢的残余气体混合物。残余气体混合物进入在约 50℃ 下操作的冷凝器以从残余气体混合物中去除液态水。干燥的残余气体混合物进入装衬有陶瓷材料、保持在约 680℃ 下并且其中含有钢丝绒的第二管式炉。干燥的反应气体混合物中的二氧化碳、一氧化碳、甲烷和氢在钢丝绒存在下反应形成单壁碳纳米管和水、甲烷与氢的尾气混合物。碳纳米管收集在钢丝绒的表面上。进入的尾气混合物再循环至预浓缩器。在过程进行一段时间之后,将气流停止、炉和冷凝器冷却至室温,并且系统用惰性气体净化。将钢丝绒从第二管式炉中去除,并且碳纳米管从钢丝绒以物理方式去除。碳纳米管上的任何残留金属通过用酸洗涤来去除。

[0153] 预测实施例 10

[0154] 废气进入颗粒分离器。废气穿过旋风分离器以去除颗粒物,产生含有少于 1% 固体材料的中间流。颗粒物传送到集尘室以收集并处理。中间流进入在约 50℃ 下操作的冷凝器以从残余气体混合物中去除液态水。残留干燥的碳氧化物原料从冷凝器传送到保持在约 680℃ 下的反应器,其中添加氢气作为还原剂以促进波许反应。反应器含有固体催化剂纳米颗粒或晶粒(例如,镍、钼、铬、钴、钨、铁、等)。在过程进行一段时间之后,将气流停止、炉和冷凝器冷却至室温,并且系统用惰性气体净化。固体碳产物从催化剂的表面以物理方式去除。尾气混合物再循环至颗粒分离器阶段。

[0155] 预测实施例 11

[0156] 来自水泥窑的包括碳氧化物的废气穿过集尘室以去除颗粒物,产生含有少于 1% 颗粒物质的中间流。中间流穿过两阶段气体分离器,其中中间流分离成包括 SO_x 和 NO_x 的气体废物和碳氧化物原料。释放气体废物,并且将包括至少 95% CO 和 CO_2 的碳氧化物原料传送到在约 50℃ 下操作的冷凝器中,其中水蒸汽和其它可冷凝的气体冷凝并且从碳氧化物原料中去除。干燥的碳氧化物原料从冷凝器传送到保持在约 680℃ 和 4.1MPa 下的反应器,其中它与甲烷混合并且允许在镍或铁催化剂存在下反应。使反应气体传送到旋风分离器分离单元中,其中固体碳得以去除。尾气再循环回到冷凝器。

[0157] 本公开具有优于常规方法的若干优势。虽然方法的实施方案已经描述,但是本领域技术人员可在不背离本公开的精神和范围的情况下进行各种改进和变化。

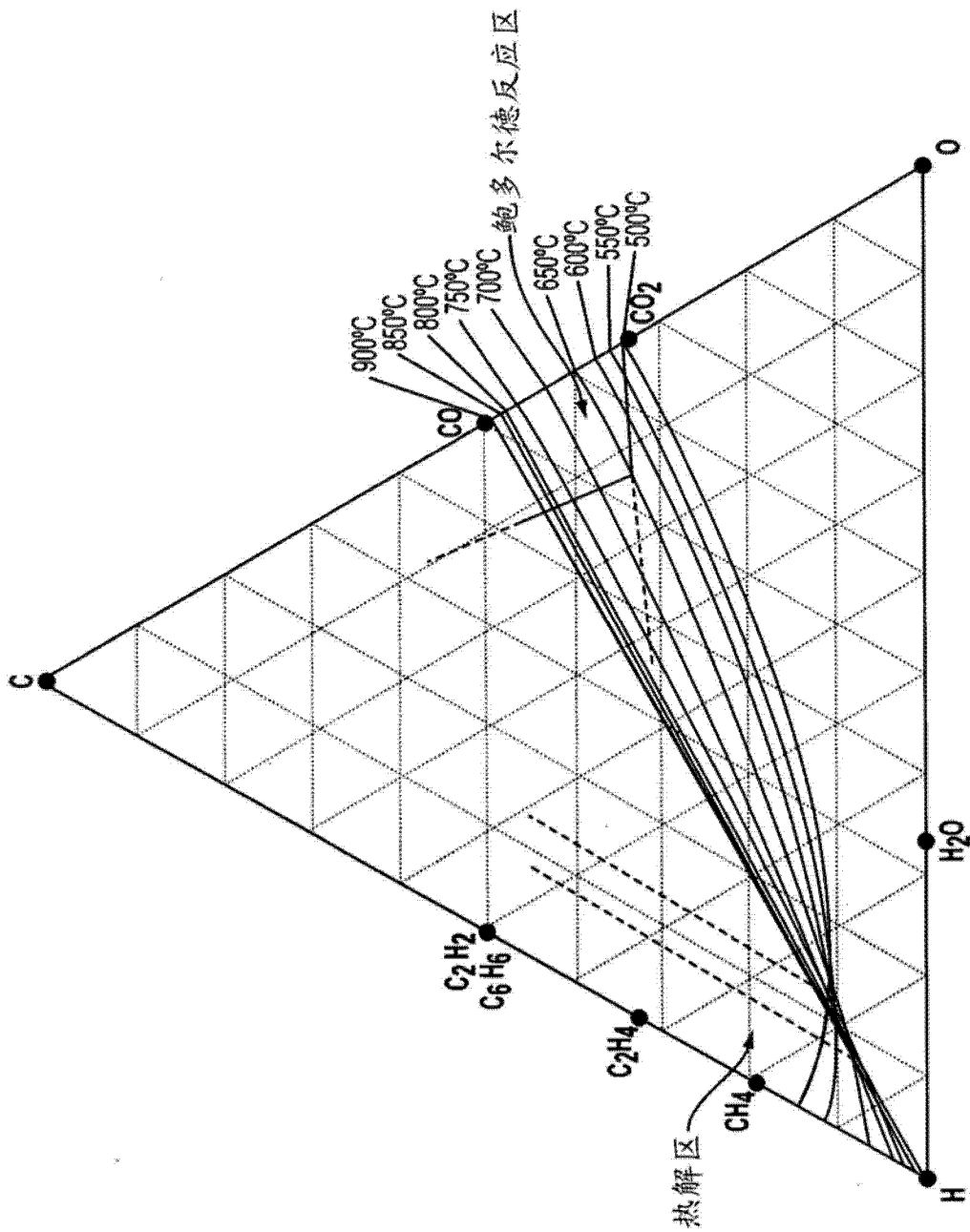


图 1

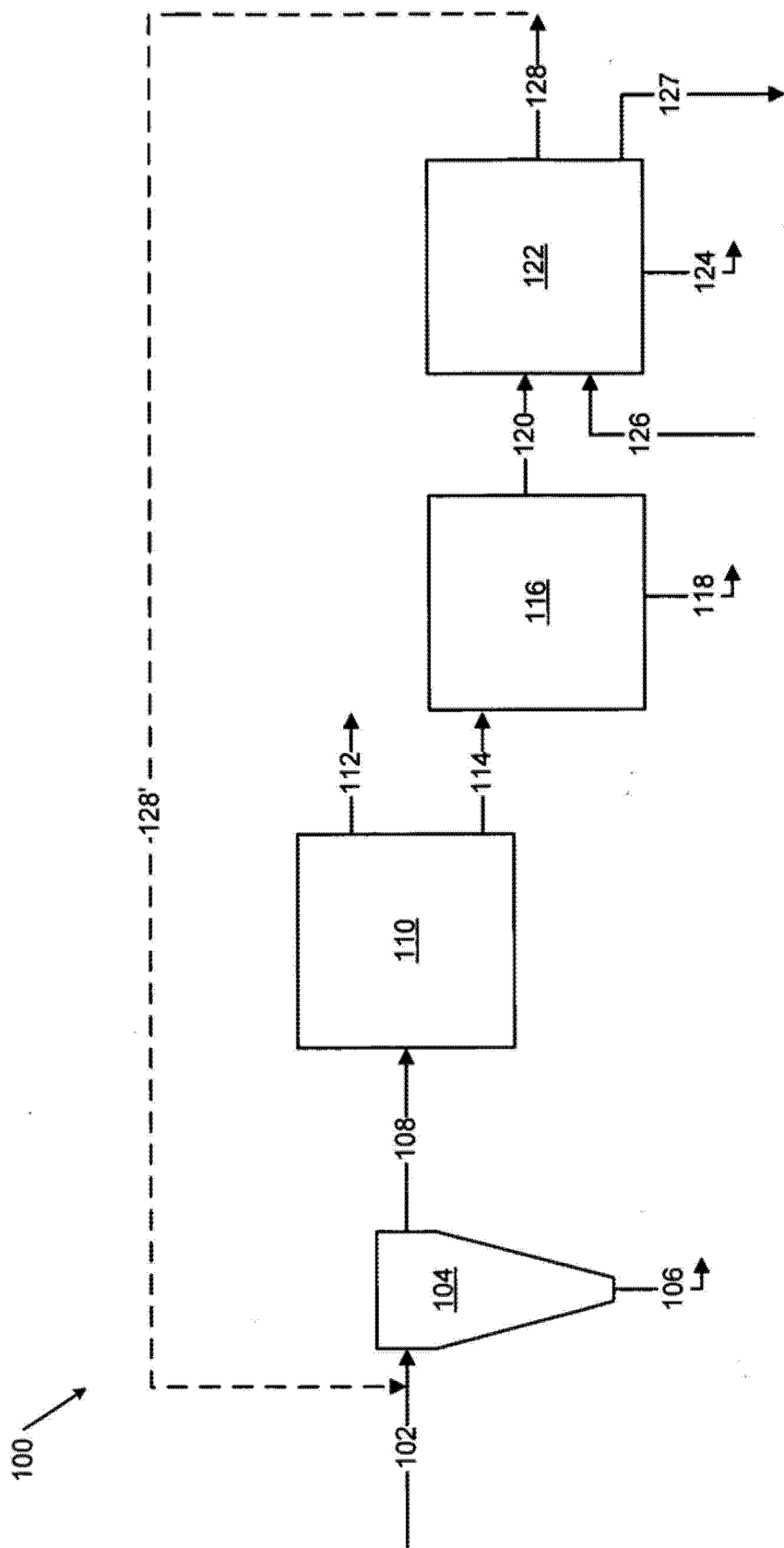


图 2

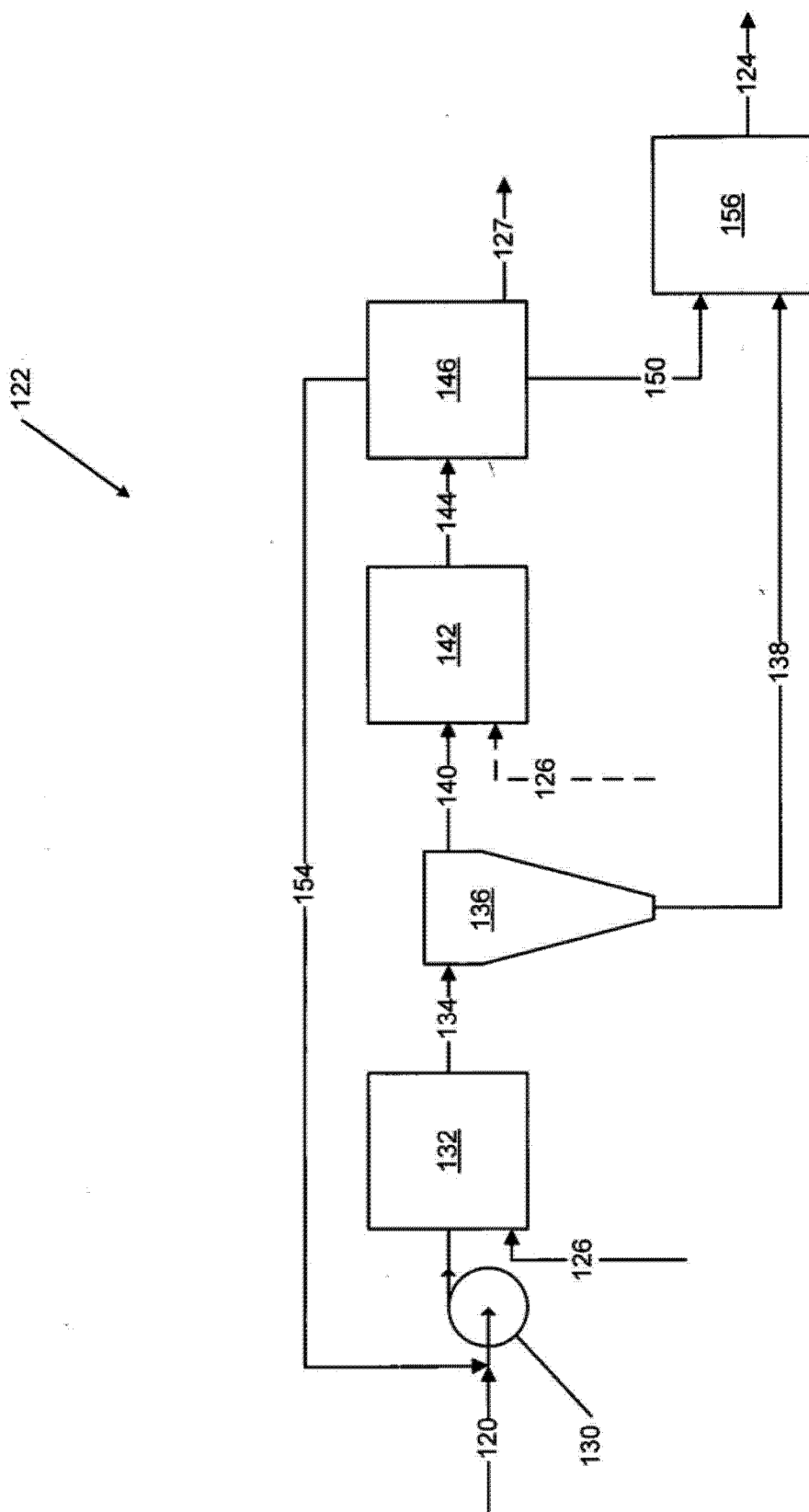


图 3

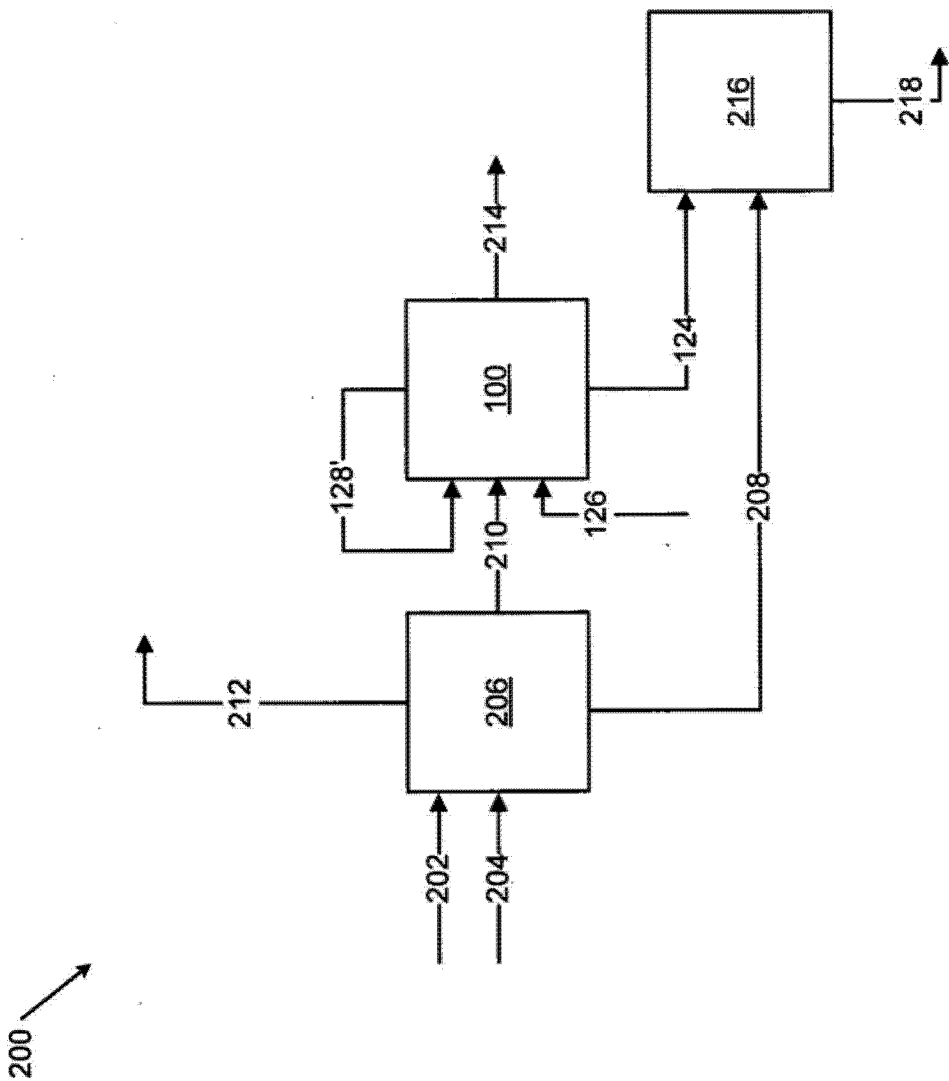


图 4

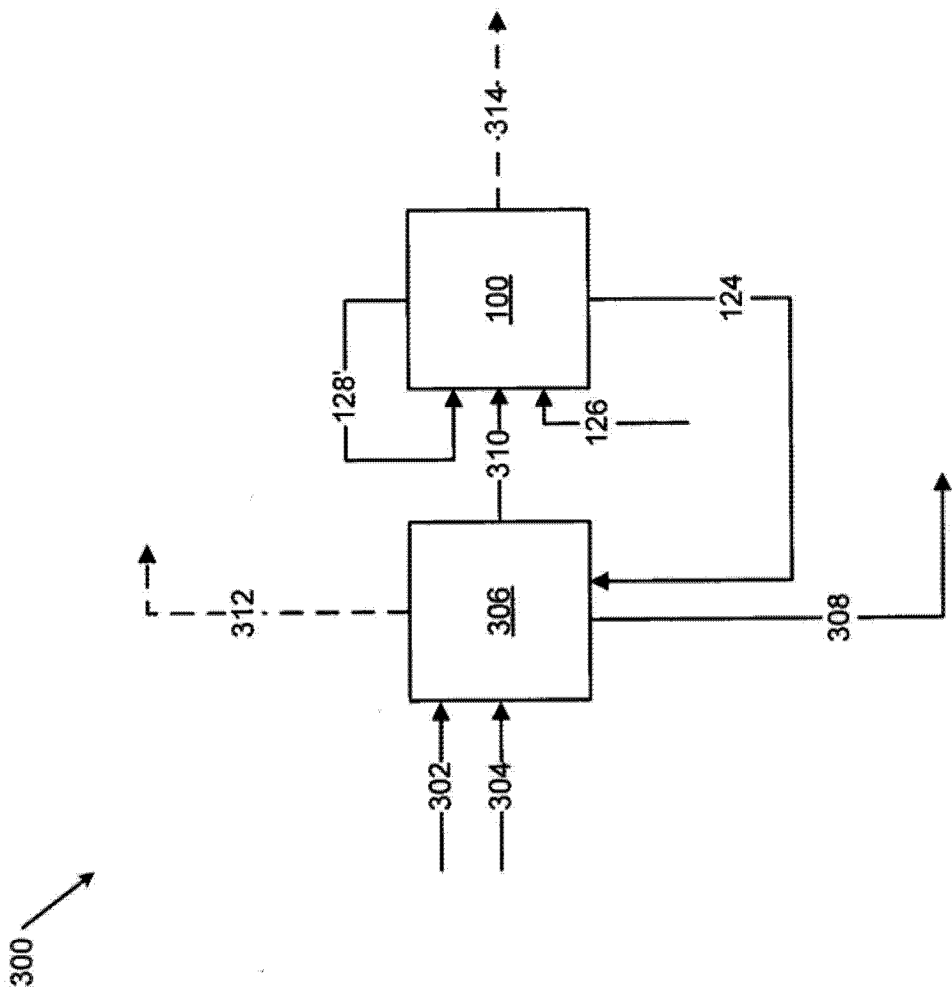


图 5

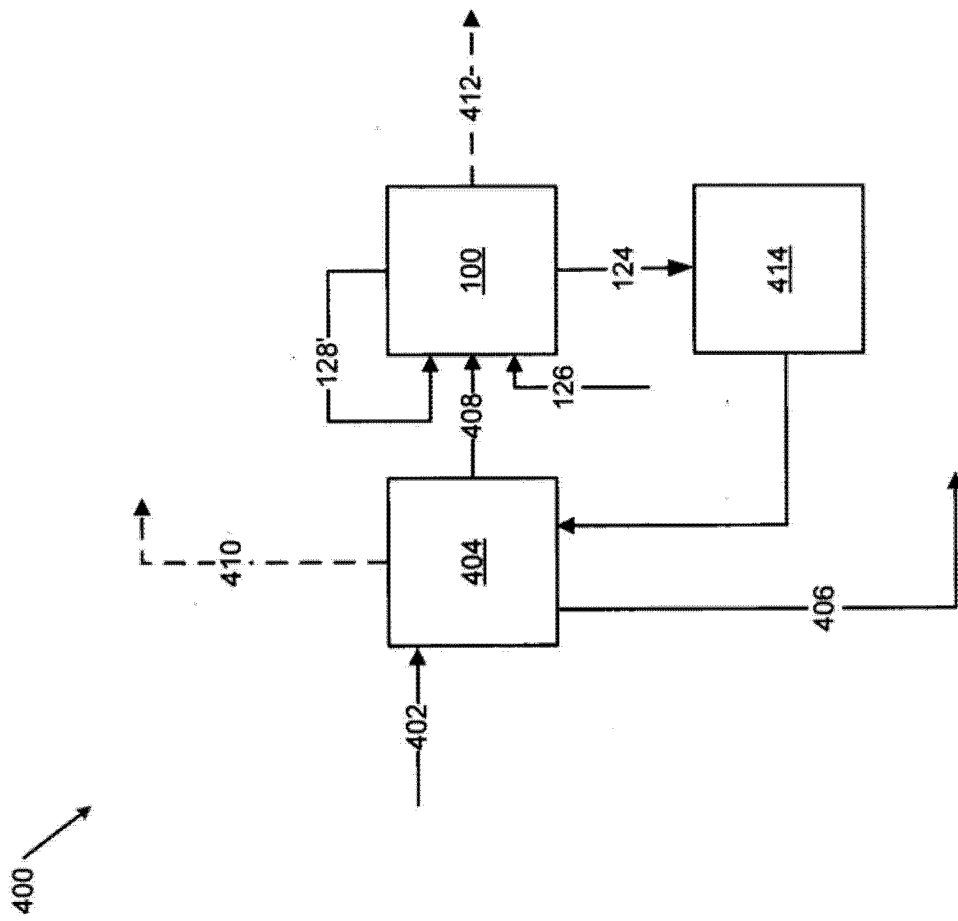


图 6