



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C10B 55/10 (2006.01); C01B 3/344 (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2015129289, 13.12.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
13.12.2013

Дата регистрации:
28.04.2018

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
18.12.2012 EP 12197657.5

(43) Дата публикации заявки: 25.01.2017 Бюл. № 3

(45) Опубликовано: 28.04.2018 Бюл. № 13

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 20.07.2015

(86) Заявка РСТ:
EP 2013/076598 (13.12.2013)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2014/095661 (26.06.2014)

Адрес для переписки:
105064, Москва, а/я 88, "Патентные поверенные
Квашнин, Сапельников и партнеры"

(72) Автор(ы):

ШНАЙДЕР, Кристиан (DE),
БОДЕ, Андреас (DE),
КЛИНГЛЕР, Дирк (DE),
МАХХАММЕР, Отто (DE),
БРЮГГЕМАНН, Филипп (DE),
КЕРН, Маттиас (DE),
ХОРМУТ, Вольфганг Алоис (DE),
ГУЗМАНН, Маркус (DE),
КЕНИГ, Рене (DE),
БЕРННАТ, Йенс (DE),
КОЛИОС, Григориос (DE),
ГЕКЕ, Фолькер (DE),
МААСС, Ханс-Юрген (DE),
БЮКЕР, Карстен (DE)

(73) Патентообладатель(и):

БАСФ СЕ (DE),
ЛИНДЭ АГ (DE),
ТЮССЕНКРУПП ИНДАСТРИАЛ
СОЛЮШНС АГ (DE)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: EP 0191522 A2, 20.08.1986. RU
112841 U1, 27.01.2012. US 2009/314993 A1,
24.12.2009. US 2003/182861 A1, 02.10.2003. CN
409890 A, 31.03.1966. GB 877359 A, 13.09.1961.

(54) СПОСОБ УТИЛИЗАЦИИ ГОРЮЧИХ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ, ПОПУТНЫХ ГАЗОВ И/ИЛИ
БИОГАЗОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу утилизации
содержащего углеводороды и/или содержащего
диоксид углерода горючего отходящего газа,
попутного газа и/или биогаза. Содержащий
углеводороды и/или содержащий диоксид
углерода горючий отходящий газ, попутный газ
и/или биогаз вводится в реакционное
пространство, а содержащаяся в горючем
отходящем газе, попутном газе и/или биогазе
многокомпонентная смесь в

высокотемпературной зоне при температурах
более чем 1000°C и в присутствии носителя
преобразуется в газообразную смесь продуктов,
которая более чем на 95 об.% состоит из CO, CO₂,
H₂, H₂O, CH₄ и N₂, и при необходимости в
углеродсодержащее твердое вещество, которое
по меньшей мере на 75 мас.% в пересчете на
общую массу углеродсодержащего твердого
вещества осаждается на носителе. Скорость
движения потока газовой смеси горючего

отходящего газа, попутного газа и/или биогаза в реакционной зоне составляет менее чем 20 м/с. Технический результат – утилизация горючего

отходящего газа, попутного газа и/или биогаза с сохранением вещественных свойств. 2 н. и 10 з.п. ф-лы, 1 ил., 2 табл.

R U 2 6 5 2 7 2 0 C 2

R U 2 6 5 2 7 2 0 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C10B 55/10 (2006.01)
C01B 3/34 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

C10B 55/10 (2006.01); *C01B 3/344* (2006.01)(21)(22) Application: **2015129289, 13.12.2013**(24) Effective date for property rights:
13.12.2013Registration date:
28.04.2018

Priority:

(30) Convention priority:
18.12.2012 EP 12197657.5(43) Application published: **25.01.2017** Bull. № 3(45) Date of publication: **28.04.2018** Bull. № 13(85) Commencement of national phase: **20.07.2015**(86) PCT application:
EP 2013/076598 (13.12.2013)(87) PCT publication:
WO 2014/095661 (26.06.2014)Mail address:
**105064, Moskva, a/ya 88, "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapelnikov i partnery"**

(72) Inventor(s):

**SHNAJDER, Kristian (DE),
BODE, Andreas (DE),
KLINGLER, Dirk (DE),
MAKHKHAMMER, Otto (DE),
BRYUGGEMANN, Filipp (DE),
KERN, Mattias (DE),
KHORMUT, Wolfgang Alois (DE),
GUZMANN, Markus (DE),
KENIG, Rene (DE),
BERNNAT, Jens (DE),
KOLIOS, Grigorios (DE),
GEKE, Folker (DE),
MAASS, Khans-Yurgen (DE),
BYUKER, Karsten (DE)**

(73) Proprietor(s):

**BASF SE (DE),
LINDE AG (DE),
TYUSSENKRUPP INDUSTRIAL
SOLYUSHNS AG (DE)**

(54) PROCESS FOR UTILISING BLAST FURNACE GASES, ASSOCIATED GASES AND/OR BIOGASES

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method for utilising a hydrocarbon-containing and/or carbon dioxide-containing blast furnace gas, associated gas and/or biogas. Hydrocarbon-containing and/or carbon dioxide-containing blast furnace gas, associated gas and/or biogas is introduced into a reaction chamber, and the multicomponent mixture present in the blast furnace gas, associated gas and/or biogas is converted in a high-temperature zone at temperatures of above 1000°C and in the presence of a support into a product-gas mixture, which consists of more than 95% by

volume CO, CO₂, H₂, H₂O, CH₄ and N₂, and optionally into a carbon-containing solid, of which at least 75% by weight, based on the total mass of the carbon-containing solid, is deposited onto the support. Flow velocity of the gas mixture blast furnace gas, associated gas and/or biogas in the reaction zone is less than 20 m/s.

EFFECT: technical result is utilisation of blast furnace gas, associated gas and/or biogas with preservation of material properties.

12 cl, 1 dwg, 2 tbl

Изобретение касается способа утилизации с сохранением вещественных свойств горючих отходящих газов, попутных газов и/или биогазов, главные составные части которых образуют изменяющиеся доли алканов с 1-4 атомами углерода, главным образом, метана, кроме того, водорода, водяного пара, монооксида углерода и диоксида углерода.

При этом под горючим отходящим газом следует понимать горючий остаточный газ или дымовой газ, который получается при производстве промышленного основного сырья. В качестве примеров горючих отходящих газов можно назвать конвертерный и доменный газ, которые в значительной части состоят из монооксида углерода, азота и диоксида углерода, а также метансодержащий коксовый газ (газ коксовальных печей), в котором, помимо метана, монооксида углерода и азота, также может быть свыше 50% водорода.

Поскольку разделение веществ, содержащихся в горючих отходящих газах, является сложным по технологии процесса, энергоемким и рентабельным в самых редких случаях, до сегодняшнего дня эти газы преимущественно применяются в специальных силовых установках в качестве горючего вещества или сжигаются или, соответственно, дожигаются в факелах. При этом получается и выделяется в атмосферу наносящий вред окружающей среде диоксид углерода. Кроме того, утилизация горючих отходящих газов с сохранением вещественных свойств затрудняется из-за высокой доли твердых веществ и высокого содержания серы, которые в случае каталитических процессов отравляли бы, или закоксовывали бы катализатор.

Уже в восьмидесятых годах существовали некоторые соображения для применения горючих отходящих газов, в частности, для метанизации углеродных компонентов и последующего использования в метанольном синтезе.

Японский патент JP-56-8408 предлагает смешивать газ коксовальных печей и конвертерный газ в объемном соотношении H_2 и CO, равном 3, и потом метанизировать. Обогащенный метаном газ после дальнейшей подготовки в результате добавления кислорода частично окисляется до метанола на катализаторе из CrO.

Европейский патент EP 200880, основываясь на японском патенте JP-56-8408, описывает, как смешивать газ коксовальных печей или, соответственно, подготовленный газ коксовальных печей и конвертерный газ в объемном соотношении H_2 и CO, равном примерно 2, а потом непосредственно использовать в синтезе метанола.

В немецком патенте DE 3805397 раскрывается каталитический способ получения метанола из газа коксовальных печей и газа металлургических печей.

TREMP-процесс фирмы Haldor-Topsoe (опубликованный в китайском патенте CN 101649233 B) описывает способ для использования с сохранением вещественных свойств летучих продуктов газификации угля. Чтобы получить определенный, воспроизводимый состав, газ с высоким содержанием CO и H_2 превращается на стадии метанизации в синтетический природный газ. Описывается, что применяется серия катализаторов и аб-/адсорбентов, чтобы удалять хлор, кислород, смолу и другие катализаторные яды, а также ненасыщенные углеводороды.

Недостатком описанных способов является то, что (i) метанизация имеет низкую степень эффективности, поскольку она представляет собой экзотермический процесс на низком уровне температуры, так что отводимая теплота процесса является плохо применимой; (ii) эта метанизация является равновесной реакцией с уменьшением объема, а следовательно, необходимо высокое давление, обычно больше 50 бар, чтобы достичь экономически целесообразных степеней превращения; (iii) необходим катализатор,

который по причине закоксовывания и отравления регулярно, в крайних случаях, в каждый промежуток от 5 до 300 секунд, должен заменяться, и (iv) метанизация в цепочке создания стоимости означает один шаг назад, поскольку после этой метанизации синтетический природный газ снова должен конвертироваться в синтез-газ.

5 Кроме того, задумываются над использованием горючего отходящего газа в качестве замены кокса в доменном процессе.

Под термином попутного газа понимают ископаемый горючий газ, который выходит при выделении летучих веществ при добыче нефти из нефтяных скважин и пластовой нефти. В зависимости от области добычи, от одной тонны нефти получают от 25 до
10 800 м³ газа.

Поскольку попутный газ может перерабатываться или транспортироваться только со сложностями, то он часто сжигается в факелах или снова нагнетается в месторождение для поддержания давления.

15 Под термином биогаза следует понимать горючий газ, который возникает в результате брожения биомассы любого вида. Биогаз получается в биогазовых установках, для чего сбрасываются как отходы, так и возобновляемое исходное сырье.

Биогаз в настоящее время используется для производства электрической энергии, для эксплуатации транспортных средств или для закачки в газораспределительную сеть.

20 Выбросы CO₂ в Германии в 2010 году составили округленно 960 млн. т в CO₂-эквиваленте, причем химическая промышленность внесла вклад примерно в 5%. С экологической и экономической точек зрения в химической отрасли существует высокая заинтересованность снижать выбросы CO₂ при помощи изменения сырьевой
25 базы, технологий производства с низким присутствием CO₂, оптимизации потребности в энергии и особенно утилизации обусловленного технологически CO₂ с получением крупнотоннажных основных химических веществ. Подходящими основными химическими веществами являются, например, водород и синтез-газ, смесь веществ, состоящая из водорода и монооксида углерода. Последний образует идеальное
30 связующее звено с существующим нефтехимическим процессом производства, например, метанола, простого диметилового эфира или продуктов синтеза Фишера-Тропша. Общемировая потребность в водороде и синтез-газе в настоящее время составляет 50 млн т/год, или соответственно 220 млн т/год.

35 В промышленности синтез-газ на сегодняшний день получают по способу парового риформинга. При способе парового риформинга горячий водяной пар смешивается с газом, который надлежит подвергнуть риформингу (например, природным газом), или с испаренной жидкостью (например, легким бензином) и при постоянной подаче энергии подвергается конверсии на гетерогенном катализаторе в газовой фазе.

40 Проблематичным является получение в результате парового риформинга синтез-газа с соотношением водорода и монооксида углерода от 1,0 до 2,0. Это соотношение H₂/CO имеет особенное значение для использования впоследствии в области жидких топлив и химических веществ и представляет собой особенно сложную задачу для парового риформинга, поскольку здесь требуются катализаторы, которые обладают
45 особенной устойчивостью против закоксовывания. Альтернативными способами получения синтез-газа с соотношением H₂/CO от 1,0 до 2,0 являются процессы автотермического риформинга природного газа и частичного окисления. Оба процесса применяются в технологии, однако требуют использования чистого кислорода, который

получается разделением воздуха. Например, частичное окисление природного газа требует в подводимом потоке теоретического молярного соотношения $O_2:CH_4=1:2$. Поэтому энергетически весьма требовательное криогенное разделение воздуха для

обоих последних способов является значительным источником затрат.

Одной возможностью утилизации диоксида углерода с сохранением вещественных свойств является риформинг метана и диоксида углерода, поскольку с помощью этого способа, с одной стороны, может получаться основной химический продукт - синтез-газ, а, с другой стороны, диоксид углерода связывается химическим путем и тем самым предотвращается выброс в атмосферу.

Многочисленные научные публикации и патенты относятся к получению синтез-газа при помощи риформинга метана с диоксидом углерода. Известно, что для этого риформинга метана с диоксидом углерода (также известного как сухой риформинг) могут использоваться содержащие никель или благородные металлы катализаторы.

Благодаря равновесию Будуара, а также термическому разложению метана образуется углерод, который, среди прочего, осаждается на катализаторе и отравляет этот катализатор. Чтобы противостоять этой проблеме, патент США US 2009/203519 предлагает использование содержащего железо катализатора для отделения, на котором откладывается образующийся углерод. Правда, принимающая способность этого катализатора для отделения является ограниченной, так что через определенные промежутки времени должна проводиться регенерация катализатора, например, с помощью жидкой среды. Кроме того, патент США US 2009/203519 не предлагает какого-либо технического решения относительно подачи тепла для сильно эндотермической реакции риформинга.

Патент США US 2011/0089378 описывает приготовление катализаторов, таких как, например, $BaCO_3-Ba_2TiO_4 (1:1)/NiO$ (катализатор А), Sr_2TiO_4/NiO (катализатор В), $BaCO_3-BaAl_2O_4 (2:1)/NiO$, а также их применение при сухом риформинге метана.

Катализатор, устойчивый к закоксуыванию в течение по меньшей мере 8 часов, в принципе, является пригодным для реализации непрерывного технологического режима. Правда, это решение связано с недостатком высокой стоимости катализатора.

В международной заявке WO 2013/4391 раскрывается способ получения синтез-газа, в котором метан и диоксид углерода подвергаются взаимодействию в неподвижном слое, содержащем углерод. Упоминается, что таким же образом возможно превращение горючих отходящих газов, таких как газ коксовальних печей и/или конвертерный газ и/или газы из вагранок, поскольку эти газы содержат как метан, так и диоксид углерода. Хотя в международной заявке WO 2013/004391 описывается, что синтез-газ получается без существенного содержания твердого вещества, однако параметры процесса, которые для этого необходимо поддерживать, в подробностях не описываются.

Задачей настоящего изобретения является указать способ, который использует содержащие углеводороды, в частности, содержащие метан, и/или содержащие диоксид углерода горючие отходящие газы, попутные газы и/или биогазы в качестве исходного вещества, а, при этом, утилизирует с сохранением вещественных свойств. Другой задачей настоящего изобретения является перевести многокомпонентную смесь горючего отходящего газа из длинноцепочечных углеводородов, в частности, ароматических соединений, и/или нежелательных твердых веществ и/или серосодержащих соединений в определенную газовую смесь немногих конкретных газов, которые предпочтительно в соответствии с известными специалисту способами могут отделяться друг от друга, а следовательно, иметь возможность введения в вещественную цепочку создания

стоимости. Другой задачей настоящего изобретения является указать способ, который является устойчивым/неприхотливым по отношению к нагрузке пылью и типичным катализаторным ядам. Кроме того, другой задачей является указать способ утилизации с сохранением вещественных свойств содержащих углеводороды, в частности, содержащих метан и/или содержащих диоксид углерода горючих отходящих газов, попутных газов и/или биогазов, который обходится без активных содержащих металлы катализаторов. Другой задачей являлось указать способ получения синтез-газа, который не только может производить фиксированное соотношение водорода и монооксида углерода, но и при котором это соотношение водорода и монооксида углерода может регулироваться в зависимости от потребности. Кроме того, задачей настоящего изобретения является предоставить для химической промышленности синтез-газ и водород с незначительными следами CO_2 .

В качестве длинноцепочечных углеводородов понимают такие, которые состоят из углеродного скелета основы из более чем двух атомов углерода.

Эта задача согласно изобретению решается при помощи способа, при котором содержащий углеводороды и/или содержащий диоксид углерода горючий отходящий газ, попутный газ и/или биогаз вводится в реакционное пространство, а содержащаяся в горючем отходящем газе, попутном газе и/или биогазе многокомпонентная смесь в высокотемпературной зоне, при температурах более чем 1000°C , в присутствии носителя преобразуется в газообразную смесь продуктов, которая более чем на 95% объема состоит из CO , CO_2 , H_2 , H_2O , CH_4 и N_2 , и при необходимости в углеродсодержащее твердое вещество, которое по меньшей мере на 75% масс., в пересчете на общую массу этого образовавшегося углеродсодержащего твердого вещества, осаждается на носителе, причем скорость движения потока газовой смеси горючего отходящего газа, попутного газа и/или биогаза в реакционной зоне составляет менее чем 20 м/с.

Под углеродсодержащим твердым веществом в настоящем изобретении следует понимать продукт, который предпочтительно по меньшей мере на 90% масс., предпочтительно по меньшей мере на 95% масс., особенно предпочтительно по меньшей мере на 98% масс., в частности, по меньшей мере на 99% масс., состоит из углерода.

Предпочтительно скорость движения потока газовой смеси горючего отходящего газа, попутного газа и/или биогаза в реакционной зоне составляет менее чем 10 м/с, предпочтительно менее чем 5 м/с, в частности, менее чем 1 м/с.

Общее понятие горючего отходящего газа включает в себя, в частности, содержащий диоксид углерода доменный газ (англ. blast furnace gas) и конвертерный газ (англ. converter gas), а также содержащий метан газ коксовых печей (англ. coke oven gas) со следующим составом:

Обычно доменные газы состоят из количества от 40 до 70% объемн. азота, предпочтительно 45-60% объемн. азота, 20-30% объемн. монооксида углерода, 20-25% объемн. диоксида углерода и 2-4% объемн. водорода.

Конвертерные газы обычно состоят из 10-20% объемн. диоксида углерода, 60-70% объемн. монооксида углерода, 15-25% объемн. азота, предпочтительно 15-20% объемн. азота, и 1-5% объемн. водорода.

Коксовые газы состоят обычно из 50-65% объемн. водорода, предпочтительно 50-60% объемн. водорода, от 15 до 50% объемн. метана, предпочтительно 20-30% объемн. метана, 5-15% объемн. азота и 1-10% объемн. монооксида углерода и 0-5% объемн. диоксида углерода.

Горючий отходящий газ из производства с доменными печами предпочтительно составляется из количества от 80 до 90% объемн. доменного газа, из количества от 1

до 10% объемн. конвертерного газа и из количества от 1 до 10% объемн. газа коксовальных печей, например, из 85% объемн. доменного газа, из 5% объемн. конвертерного газа и из 5% объемн. газа коксовальных печей.

Попутный газ предпочтительно содержит метан, этан, этилен, пропан, пропилен и бутан и предпочтительно имеет следующий состав: от 75 до 85% объемн. метана, от 1 до 10% объемн. этана, от 1 до 10% объемн. пропана, от 1 до 10% объемн. бутана, от 0,1 до 5% объемн. азота и от 0 до 1% объемн. диоксида углерода, например, 81% объемн. метана, 5% объемн. этана, 6% объемн. пропана, 4% объемн. бутана, 1% объемн. азота и <0,15% объемн. диоксида углерода.

Биогаз предпочтительно имеет следующий состав: 50-70% объемн. метана, 30-40% объемн. CO_2 и 1-15% объемн. N_2 .

В зависимости от возможности утилизации также могут использоваться смеси из различных частей газа коксовальных печей, доменного газа, конвертерного газа и/или топочного газа, предпочтительными являются смеси из газа коксовальных печей и конвертерного газа.

Для эффективного использования с сохранением вещественных свойств горючих отходящих газов, в частности, доменных и конвертерных газов, может быть необходимой добавка метана или соответственно углеводородов с числом атомов углерода от 2 до 4 в форме природного газа.

Предпочтительно при помощи способа согласно изобретению многокомпонентная смесь горючего отходящего газа, попутного газа и/или биогаза, предпочтительно горючий отходящий газ, содержащий алканы, в частности, метан, кроме того, водород, водяной пар, монооксид углерода, диоксид углерода и азот, подвергается превращению в определенную газообразную смесь продуктов, содержащую главным образом водород, водяной пар, монооксид углерода, диоксид углерода, азот и остаточный метан. Эта газообразная смесь продуктов предпочтительно содержит более чем 98% объемн., предпочтительно более чем 99% объемн., в частности, более чем 99,5% объемн. веществ - водорода, водяного пара, монооксида углерода, диоксида углерода, азота и (остаточного) метана.

Предпочтительно компоненты водород и монооксид углерода концентрируются в газообразной смеси продуктов. Предпочтительно водород при применении газа коксовальных печей в результате способа согласно изобретению накапливается в количестве от 30% до 300% от (первоначального) количества в газе коксовальных печей, предпочтительно от 50% до 200%. Предпочтительно монооксид углерода при применении доменного газа в результате способа согласно изобретению накапливается в количестве от 5% до 30% от (первоначального) количества в доменном газе, предпочтительно от 10% до 25%. Предпочтительно монооксид углерода при применении конвертерного газа в результате способа согласно изобретению накапливается в количестве от 1% до 10% от (первоначального) количества в конвертерном газе, предпочтительно от 2% до 6%. Предпочтительно монооксид углерода при применении газа коксовальных печей в результате способа согласно изобретению накапливается в количестве от 0% до 1500% от (первоначального) количества в газе коксовальных печей, предпочтительно от 10% до 1000%.

Следующая Таблица дает соотношение H_2 к CO в газообразной смеси продуктов в зависимости от атомарного соотношения $\text{C}:\text{H}:\text{O}$ в горючих отходящих газах, попутных газах и/или биогазах, независимо от того, были ли эти элементы связаны первоначально:

С	Н	О	H ₂ : CO
1	4	0	
1	4	0,5	3,8
1	4	1	2,1
1	4	2	1,5
1	4	3	1,1
1	4	4	0,8

Чтобы регулировать состав продукта, в качестве альтернативы или дополнительно к диоксиду углерода и/или воде предпочтительно в реакционное пространство может вводиться кислородсодержащий газ, предпочтительно в молярном соотношении кислорода и углерода от 0 до 4:1.

Типичные составы горючих отходящих газов (подача) и их газообразных продуктов (газообразная смесь продуктов) в равновесии после пиролиза при 1200°C и 1 бар (выход) находятся в следующей Таблице (данные в % объемн.).

Сырьевой газ		CH ₄	CO ₂	N ₂	CO	H ₂	H ₂ O
Доменный газ	Подача	0	20 %	45 %	30 %	5 %	0
	Выход	0	17,2 %	45 %	32,7 %	2,2 %	2,8 %
Конвертерный газ	Подача	2,5 %	15 %	15 %	65 %	2,5 %	0
	Выход	0	10,3 %	14,3 %	67,8 %	5,2 %	1,9 %
Газ коксовальных печей	Подача	45 %	1 %	1 %	2 %	50 %	0
	Выход	0	0	0,6 %	2,8 %	96,6 %	0
Биогаз	Подача	60 %	35 %	5 %	0 %	0 %	0
	Выход	0	0	2,6 %	35,5 %	61,5 %	0,4 %

Содержание в газообразной смеси продуктов серосодержащих соединений, например, H₂S и/или COS, предпочтительно составляет менее чем 0,1% объемн. (1000 объемн. м.д.), предпочтительно менее чем 0,01% объемн. (100 объемн. м.д.), в частности, менее чем 0,001% объемн. (10 объемн. м.д.). Это содержание серосодержащих соединений предпочтительно с помощью способа согласно изобретению может снижаться на величину от 85% до 100% в сравнении с использованным горючим отходящим газом, предпочтительно от 95% до 100%, в частности, от 99% до 100%.

От внесенного в процесс посредством горючего отходящего газа содержания твердого вещества в газообразной смеси продуктов остается предпочтительно меньше чем 2 мг/Нм³, предпочтительно меньше чем 0,5 мг/Нм³, в частности, меньше чем 0,1 мг/Нм³. Доля твердого вещества с помощью способа согласно изобретению предпочтительно может снижаться на величину от 50 до 100%, в сравнении с использованным горючим отходящим газом, предпочтительно от 80 до 100%, в частности, от 95 до 100%.

Нежелательные в технологии производства отложения углерода внутри реакционного пространства могут уменьшаться предпочтительно на величину от 90 до 100%, предпочтительно от 95 до 100%, в частности, от 99 до 100%.

Предпочтительно способ согласно изобретению проводится в непрерывном или

квазинепрерывном режиме. Предпочтительно способ согласно изобретению проводится без использования активного металлсодержащего катализатора.

При применении содержащего углеводороды, в частности, содержащего метан, горючего отходящего газа необходимый для превращения метана диоксид углерода может уже содержаться в горючем отходящем газе, содержащем метан, и вводиться в реакционное пространство вместе с этим газом. Однако в случае, когда содержание диоксида углерода в метансодержащем горючем отходящем газе является недостаточным, чтобы подвергнуть превращению весь метан, в целесообразном варианте диоксид углерода получается из источника диоксида углерода и вносится в реакционное пространство, так что концентрация диоксида углерода в высокотемпературной зоне является достаточно высокой для полного превращения метана.

В качестве альтернативы или дополнительно к диоксиду углерода в реакционное пространство может вводиться вода, предпочтительно в молярном соотношении воды и метана от 0,1 до 2, предпочтительно от 0,1 до 1 так, что по меньшей мере часть метана подвергается взаимодействию с водой, а оставшаяся часть с диоксидом углерода с получением водорода и монооксида углерода.

Одно предпочтительное осуществление способа согласно изобретению предусматривает, чтобы в качестве источника диоксида углерода применялся горючий отходящий газ, содержащий диоксид углерода.

Содержащий диоксид углерода и содержащий метан горючий отходящий газ могут вводиться в реакционное пространство совместно или раздельно. Однако также может быть предпочтительным разлагать содержащий диоксид углерода горючий отходящий газ, и только отделенный при этом разложении диоксид углерода продолжать вводить в реакционное пространство. Тем самым может предотвращаться внесение в реакционное пространство нежелательных веществ, таких как, например, азот, из которого примерно на 50% объемн. состоит доменный газ. Кроме того, может быть благоприятным предварительное отделение других нежелательных веществ, таких как, например, тяжелые металлы, в доменных газах. Такие стадии отделения или разложения могут проводиться в соответствии со всеми известными специалисту способами.

В принципе, способ согласно изобретению подходит для утилизации любых содержащих углеводороды, предпочтительно содержащих алканы, в частности, содержащих метан и/или содержащих диоксид углерода, горючих отходящих газов. Однако предпочтительно он используется для того, чтобы из коксового газа произвести синтез-газ, содержащий водород и монооксид углерода.

При утилизации содержащего диоксид углерода горючего отходящего газа метан, необходимый для превращения метана, в целесообразном варианте получается из одного или нескольких источников метана, например, коксового газа и/или природного газа, и вводится в реакционное пространство.

В качестве носителя могут использоваться все известные специалисту носители, например, корунд (Al_2O_3), кварцевое стекло (SiO_2), муллит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), кордиерит ($(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2(\text{Al}_2\text{Si})[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{18}]$), стеатит ($\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) и углеродсодержащие грануляты, предпочтительно углеродсодержащие грануляты.

Под углеродсодержащим гранулятом в настоящем изобретении следует понимать материал, который предпочтительно состоит из твердых гранул, которые содержат по меньшей мере 50% масс., предпочтительно по меньшей мере 80% масс., в частности, по меньшей мере 90% масс., углерода. Этот углеродсодержащий гранулят

предпочтительно имеет размер гранул, то есть, эквивалентный диаметр, который может определяться в результате просеивания при помощи определенного размера ячейки сита, от 0,5 до 100 мм, предпочтительно от 1 до 80 мм. Углеродсодержащий гранулят предпочтительно имеет форму шариков. В способе согласно изобретению может использоваться большое число различных углеродсодержащих гранулятов. Гранулят такого типа может состоять, например, преимущественно из угля, кокса, коксовой мелочи и/или смесей из них. Коксовая мелочь, как правило, имеет размер зерна меньше 20 мм. Кроме того, углеродсодержащий гранулят может содержать от 0 до 15% масс., в пересчете на всю массу этого гранулята, предпочтительно от 0 до 5% масс., металла, оксида металла и/или керамики. С особым предпочтением используются грануляты, которые включают в себя коксовую мелочь и/или низкокачественный, то есть, не подходящий непосредственно для процесса выплавки, кокс, кокс из коксовых печей на основе бурого или каменного угля, предпочтительно высокопористый кокс из коксовых печей на основе бурого или каменного угля с поверхностью, предпочтительно составляющей $>100 \text{ м}^2/\text{г}$, предпочтительно $>250 \text{ м}^2/\text{г}$, в частности, $>500 \text{ м}^2/\text{г}$, и/или кокс, полученный из биомассы.

Образовавшееся при известных обстоятельствах в результате способа согласно изобретению углеродсодержащее твердое вещество, предпочтительно углерод, откладывается на носителе, предпочтительно на углеродсодержащем грануляте, предпочтительно по меньшей мере на 75% масс., в пересчете на всю массу образовавшегося углерода, предпочтительно по меньшей мере на 80% масс., наиболее предпочтительно по меньшей мере на 90% масс., в частности, по меньшей мере на 95% масс.

Таким образом, при проведении способа согласно изобретению образующийся углерод не представляет собой никакой проблемы, поскольку он преимущественно осаждается на носителе, предпочтительно на гранулах углеродсодержащего гранулята и всего лишь изменяет их размер, структуру и прочность. Носитель, предпочтительно углеродсодержащий гранулят, отфильтровывает углерод из газовой фазы, так что полученный синтез-газ может отбираться из реакционного пространства в значительной мере не содержащим частиц углерода. Предпочтительно содержание углерода в синтез-газе составляет максимально $<2 \text{ мг/Нм}^3$, предпочтительно $<0,5 \text{ мг/Нм}^3$, особенно предпочтительно $<0,1 \text{ мг/Нм}^3$, в частности, $<0,05 \text{ мг/Нм}^3$.

Благодаря подаче в противотоке газа и твердого вещества (носителя) реализуется способ осуществления с интегрированной рециркуляцией теплоты. При этом реакционная зона локализуется на высоком температурном уровне в средней части реактора, в то время как в верхней и нижней краевых зонах температура падает. Чтобы достичь этого режима эксплуатации, предпочтительно газовый поток и поток твердого вещества должны регулироваться согласованно друг с другом. Тем самым время пребывания твердого вещества согласуется со временем пребывания газа в реакторе предпочтительно следующим образом:

Время пребывания твердого вещества в расчете на единицу времени пребывания газа при нормальных условиях предпочтительно находится в диапазоне от 200 до 5000, предпочтительно в диапазоне от 300 до 3000, в частности, от 400 до 2000.

Нагрузка на единицу площади поперечного сечения для твердого вещества составляет предпочтительно от 0,01 до $20 \text{ кг/м}^2/\text{с}$, предпочтительно от 0,05 до $10 \text{ кг/м}^2/\text{с}$, в частности, от 1 до $5 \text{ кг/м}^2/\text{с}$.

При помощи способа согласно изобретению соотношение водорода и монооксида

углерода в синтез-газе может регулироваться в зависимости от потребности. Одно оформление способа согласно изобретению использует механизм осаждения углерода путем того, что газообразные используемые вещества вводятся в реакционное пространство с молярным соотношением углерод/кислород $C/O > 1$, так что помимо синтез-газа целенаправленно получается углерод и осаждается на носителе, предпочтительно гранулах углеродсодержащего гранулята.

С другой стороны, углерод может удаляться с гранул гранулята, когда устанавливается молярное соотношение углерод/кислород $C/O < 1$.

Таким образом возможно из низкокачественного гранулята в результате целенаправленного увеличения или уменьшения объема пор получать высококачественный коксовый продукт, который извлекается из реакционного пространства и может использоваться, например, в доменных печах или в литейном производстве. Под высококачественным коксовым продуктом следует понимать такие коксы, которые имеют диаметр от 35 до 80 мм и прочность при барабанной пробе 140 для доменного кокса $> 40\%$ согласно стандарту ISO/FDIS 18894:2003.

Термическая энергия, необходимая для проведения способа согласно изобретению, может предоставляться, например, посредством окислительных, солнечных и/или электрических источников энергии. Подведение энергии может осуществляться всеми известными специалисту способами.

Одно предпочтительное исполнение предусматривает, что термическая энергия, необходимая для проведения способа согласно изобретению, получается в результате окисления или частичного окисления горючего вещества, которое включает в себя углеводороды и/или водород. В качестве окислителя предпочтительно используются воздух и/или обогащенный кислородом воздух и/или технически чистый кислород.

Окисление или частичное окисление может проводиться за пределами реакционного пространства, для чего горючее вещество смешивается с окислителем и вводится в реакцию. Образующийся горячий газ затем вводится в реакционное пространство и проводится сквозь носитель, предпочтительно углеродсодержащий гранулят, при этом он отдает часть своей ощутимой теплоты носителю, предпочтительно углеродсодержащему грануляту и/или газу, подлежащему превращению. Однако окислитель также может вводиться в реакционное пространство и там смешиваться с имеющимся горючим веществом и вводиться в реакцию.

Если углеродсодержащий гранулят включает в себя низкокачественный кокс из коксовых печей на основе бурого угля, каменного угля или биомассы, из которого при повышенной температуре могут возникать пиролизные газы, то для производства энергии может быть предпочтительным, вслед за зоной пиролиза подавать кислород и по меньшей мере частично окислять эти пиролизные газы при температурах $> 1000^\circ\text{C}$ с получением синтез-газа.

В другом исполнении горячий газ получается с помощью расположенного за пределами реакционного пространства электрического нагревательного оборудования, через которое проводится газовый поток и при этом нагревается с помощью электрической дуги, прежде чем он вводится в высокотемпературную зону с температурой между 2000 и 5000°C , предпочтительно между 3500 и 4000°C , и там отдает свою теплоту реагенту или реагентам. Этот газовый поток может состоять, например, из водорода, полученного при разложении метана, который отводится из реакционного пространства и после возможной очистки (например, удаления пыли) подается в электрическое нагревательное оборудование и по меньшей мере частично ионизируется.

Другое предпочтительное исполнение способа согласно изобретению

предусматривает, что термическая энергия в реакционном пространстве получается при помощи электромагнитной индукции. Для этого в реакционном пространстве располагаются один или несколько электропроводящих элементов таким образом, что они могут вступать в термическую связь с газами, подлежащими превращению, и/или углеродсодержащим гранулятом. Благодаря электромагнитному переменному полю 5 получаются вихревые токи в этих электропроводящих элементах, которые в результате этого нагреваются. Полученная таким образом теплота непосредственно или опосредованно переносится на газы, которые подлежат превращению, и таким образом по меньшей мере частично покрывает потребность в энергии, необходимой для 10 образования синтез-газа. Электропроводящий элемент или элементы неподвижно располагаются в реакционном пространстве и/или распределяются в углеродсодержащем грануляте в гранулированной форме, так что они вместе с этим гранулятом вносятся в реакционное пространство и удаляются из этого реакционного пространства.

Также может быть предпочтительным получать термическую энергию в реакционном 15 пространстве посредством электрического тока, который проводится через углеродсодержащий гранулят и нагревает этот гранулят.

Соответствующая изобретению реакция содержащего углеводороды, предпочтительно содержащего алканы, в частности, содержащего метан и/или диоксид углерода, горючего отходящего газа, попутного газа и/или биогаза предпочтительно 20 проводится при температуре в реакционной зоне от 800 до 1800°C, предпочтительно между 1000 и 1600°C, в частности, между 1100 и 1400°C.

Реакция согласно изобретению предпочтительно проводится при давлении от атмосферного давления вплоть до давления 50 бар. Предпочтительно способ согласно изобретению проводится в диапазоне давлений, в котором получают горючие 25 отходящие газы, попутные газы и/или биогазы.

Предпочтительно носитель, предпочтительно углеродсодержащий гранулят, проводится через реакционное пространство в виде кипящего слоя, например, подвижного слоя или псевдоожиженного слоя, причем реакционные газы, в частности, метан и диоксид углерода, в целесообразном варианте проводятся в противотоке с 30 гранулятом. Для этого реакционное пространство в целесообразном способе выполняется в виде вертикальной шахты, так что движение подвижного слоя осуществляется исключительно под действием силы тяжести. Однако носитель, предпочтительно углеродсодержащий гранулят, может проводиться через реакционное пространство также в виде псевдоожиженного слоя. Оба варианта позволяют 35 непрерывный или квази-непрерывный режим эксплуатации.

При применении подвижного или псевдоожиженного слоя температура носителя, предпочтительно углеродсодержащего гранулята, при входе в реактор предпочтительно находится между 0 и 300°C, предпочтительно 10 и 150°C, в частности, от 50 до 100°C. Температура исходного газа при входе в реактор предпочтительно находится между 40 0 и 100°C, предпочтительно от 10 до 50°C.

Если носитель, предпочтительно углеродсодержащий гранулят, проводится через реакционное пространство в виде подвижного слоя, то один особенно предпочтительный вариант способа согласно изобретению предусматривает, чтобы этот гранулят вводился в реакционное пространство с температурой окружающей среды, предпочтительно от 45 0 до 300°C, предпочтительно 10 и 150°C, в частности от 20 до 100°C, там сначала нагревался до максимальной температуры, а затем снова охлаждался, причем максимальная температура лежит в высокотемпературной зоне, в которой имеют место температуры более чем 1000°C. Охлаждение может проводиться до температуры вблизи

температуры окружающей среды, так что охлаждение или гашение углеродсодержащего гранулята, отводимого из реакционного пространства, не требуется. Для формирования и поддержания описанного профиля температуры предлагается по крайней мере метансодержащий и/или содержащий диоксид углерода горючий отходящий газ, попутный газ и/или биогаз вводить в реакционное пространство с температурой окружающей среды, предпочтительно между 0 и 100°C, предпочтительно от 10 до 50°C, и в противотоке пропускать через подвижный слой. На своем пути сквозь реакционное пространство горючий отходящий газ, попутный газ и/или биогаз в непосредственном контакте обменивается теплотой с подвижным слоем, причем этот горючий отходящий газ, попутный газ и/или биогаз нагревается до температуры выше 1000°C, а подвижный слой одновременно охлаждается. В реакционной зоне, высокотемпературной зоне, образовавшийся горячий синтез-газ далее проводится в противотоке через подвижный слой и охлаждается в непосредственном теплообмене с этим слоем, так что водород и монооксид углерода могут выводиться из реакционного пространства с температурой вблизи температуры окружающей среды, предпочтительно от 10 до 400°C, в частности, от 20 до 200°C. Термическая энергия, необходимая для производства синтез-газа, получается, в частности, в высокотемпературной зоне и/или вносится в эту высокотемпературную зону. Однако получение и/или внесение термической энергии в других местах реакционного пространства не должно исключаться.

При этом способе проведения процесса возможно, что образовавшийся в высокотемпературной зоне синтез-газ очень быстро охлаждается, предпочтительно с показателем >200 К/с, предпочтительно с показателем >300 К/с, особенно предпочтительно с показателем >500 К/с, в частности, с показателем >1000 К/с, благодаря чему могут эффективно подавляться реакция Будуара и метанизация, в результате которых, с одной стороны, из монооксида углерода образуются диоксид углерода и углерод, а, с другой стороны, из водорода и углерода образуется метан. Предпочтительно в зоне охлаждения потеря выхода CO и H₂, по сравнению с выходом при максимальной температуре, составляет менее чем 10%, предпочтительно менее чем 5%, особенно предпочтительно менее чем 3%, в частности, менее чем 2%.

Изобретение предусматривает замкнутый цикл, образованный из материала носителя, предпочтительно углеродсодержащего гранулята, через который в противотоке проводится часть синтез-газа, образовавшегося в высокотемпературной зоне, и при этом охлаждается. Также возможно использование тепловой трубки, через которую отводится теплота из синтез-газа. Теплота, отведенная как посредством замкнутого контура циркуляции гранулята, так и посредством тепловой трубки, может использоваться для предварительного нагревания исходных веществ. Когда этот процесс встроен в интегрированную производственную площадку с интеграцией тепла, ощутимая теплота синтез-газа может выводиться в другие процессы. В этом случае в реакторе пиролиза не должна предусматриваться никакая зона теплопередачи для охлаждения синтез-газа и никакая рециркуляция твердого вещества.

Гранулы, из которых состоит отбираемый из реакционного пространства углеродсодержащий продукт, распределяются по своему размеру гранул и по своей плотности, так что непосредственная утилизация этого углеродсодержащего продукта, например, в качестве доменного кокса, возможна лишь частично. Предпочтительно доменный кокс имеет размер гранул между 35 и 80 мм и плотность между 0,9 г/см³ и 1,1 г/см³. Таким образом, согласно изобретению предусматривается, что отбираемый из реакционного пространства углеродсодержащий гранулят рассортировывается при

помощи просеивания и/или сепарации. Гранулы, которые находятся в пределах требуемой спецификации, выводятся в качестве продукта. Гранулы, размер которых является слишком маленьким или плотность которых слишком низкой или слишком высокой для задуманной цели использования, предпочтительно снова подаются обратно в то же самое или работающее параллельно реакционное пространство. Гранулы со слишком большими размерами перед своей подачей обратно дробятся, причем мелкая фракция подается обратно.

Следовательно, одно исполнение способа согласно изобретению предусматривает, чтобы газ, возникающий в процессе, то есть, водород или синтез-газ, предпочтительно для очистки проводился через слой кокса, содержащий, например, бурый и/или каменноугольный кокс, и при этом освобождался от веществ, которые сами являются нежелательными в синтез-газе или в реакционном пространстве могут превращаться в нежелательные вещества. В зависимости от своего качества кокс, насыщенный при этой очистке газа нежелательными веществами, предпочтительно может утилизироваться при помощи сжигания или подаваться в коксовальную установку в качестве исходного сырья.

Способ согласно изобретению позволяет в результате очистки и взаимодействия с получением синтез-газа и/или водорода с сохранением вещественных свойств использовать многокомпонентную смесь горючего отходящего газа, попутного газа и/или биогаза, содержащую углеводороды, в частности, метан, и/или диоксид углерода. Из образующегося при превращении метана синтез-газа, после этого, водород, монооксид углерода и/или смесь из водорода и монооксида углерода могут отделяться и или сами продаваться в качестве продуктов или использоваться для получения продуктов, таких как, например, метанол, простой диметиловый эфир, или углеводородов со скелетом основы из более чем двух или двух атомов углерода.

Предпочтительным в утилизации с сохранением вещественных свойств горючего отходящего газа, попутного газа и/или биогаза, помимо сокращения выбросов CO_2 , которые возникали бы при сжигании в факеле, является то, что, в сравнении со сжиганием в факеле, может утилизироваться процентная доля от состава горючего отходящего газа, повышенная на величину вплоть до 25% в результате превращения диоксида углерода.

Все компоненты газообразной смеси продуктов, за исключением азота, могут использоваться в том, что касается вещества, в виде C , CO и H_2 , предпочтительно процентная доля утилизации с сохранением вещественных свойств, относительно этих трех указанных компонентов, лежит выше 95%, предпочтительно выше 98%, в частности, выше 99%.

Далее изобретение поясняется более подробно на основании примера исполнения, схематично представленного на Фиг. 1.

Фиг. 1 показывает вариант способа согласно изобретению, при котором метан подвергается взаимодействию с диоксидом углерода в непрерывном процессе с получением синтез-газа и доменного кокса.

Посредством подачи 1 углеродсодержащий гранулят, в случае которого речь идет, например, о коксовой мелочи, с температурой окружающей среды сверху вводится в реакционное пространство R, через которое он далее под действием силы тяжести проводится в подвижном слое W вниз. Одновременно горючий отходящий газ 2, содержащий метан, в случае которого речь идет, например, о коксовом газе, и при необходимости дополнительно природный газ, совместно с диоксидом углерода 9, снизу подается в реакционное пространство R и в противотоке проводится вверх через

подвижный слой W. Газы 2 и 9, которые при их входе в реакционное пространство R имеют температуру окружающей среды, на своем пути вверх нагреваются в прямом теплообмене с подвижным слоем W. В высокотемпературной зоне Н, в которой имеют место температуры более 1000°C, в первую очередь реагируют метан и диоксид углерода с получением водорода и монооксида углерода, благодаря чему образуется синтез-газ. Однако в результате термического разложения метана и реакции Будуара также образуется углерод, который по большей части откладывается на углеродсодержащих гранулах подвижного слоя W. Образовавшийся горячий синтез-газ течет далее вверх, причем в прямом теплообмене с подвижными слоем W он охлаждается, так что через трубопровод 3 может отбираться синтез-газ с температурой, которая при необходимости лежит выше температуры окружающей среды, однако по меньшей мере на 500 К ниже температуры реакции. В разделяющем оборудовании Т от синтез-газа отделяется водород 4, который далее в электрическом нагревательном оборудовании Р с помощью электрической дуги превращается в горячий газ 5. С температурой между 2000 и 5000°C этот горячий газ 5 подается в высокотемпературную зону Н и дает там преобладающую часть энергии, необходимой для получения синтез-газа. На нижнем конце реакционного пространства R отбирается гранулят 6, имеющий почти температуру окружающей среды, который благодаря отложениям углерода может использоваться, например, в качестве доменного кокса или заполнителя коксовальной печи. Компоненты гранулята 6, которые не удовлетворяют требованиям качества, поскольку они имеют слишком большой (>80 мм) или слишком маленький (<35 мм) размер или слишком низкую прочность (имеют прочность по барабанной пробе 140 для доменного кокса >40% согласно стандарту ISO/FDIS 18894:2003), отделяются в разделительном оборудовании S при помощи просеивания и/или сортировки и после возможного измельчения посредством трубопровода 7 снова подаются обратно в реакционное пространство R. В случае сохранившегося остатка 8 речь идет о доменном коксе, который продается как высококачественный продукт.

(57) Формула изобретения

1. Способ утилизации содержащего углеводороды и содержащего диоксид углерода горючего отходящего газа, попутного газа и/или биогаза, отличающийся тем, что содержащий углеводороды и содержащий диоксид углерода горючий отходящий газ, попутный газ и/или биогаз вводится в реакционное пространство, а содержащаяся в горючем отходящем газе, попутном газе и/или биогазе многокомпонентная смесь в высокотемпературной зоне при температурах между 1000 и 1400°C и в присутствии носителя преобразуется в газообразную смесь продуктов, которая более чем на 95 об.% состоит из CO, CO₂, H₂, H₂O, CH₄ и N₂, причем носитель в виде подвижного слоя проводится через реакционное пространство, а газовая смесь горючего отходящего газа, попутного газа и/или биогаза проводится в противотоке с носителем, и горячий синтез-газ, образовавшийся в высокотемпературной зоне, далее в противотоке проводится через подвижный слой и охлаждается в прямом теплообмене с ним, причем скорость движения потока газовой смеси горючего отходящего газа, попутного газа и/или биогаза в реакционной зоне составляет менее чем 20 м/с, а образовавшийся в высокотемпературной зоне синтез-газ охлаждается с показателем >200 К/с.
2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что скорость движения потока составляет менее чем 10 м/с.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что время пребывания твердого вещества в расчете на единицу времени пребывания газа при нормальных условиях находится в

диапазоне от 200 до 5000.

4. Способ по п. 1, отличающийся тем, что необходимый для превращения метана диоксид углерода по меньшей мере частично предоставляется посредством содержащего диоксид углерода горючего отходящего газа.

5 5. Способ по п. 1, отличающийся тем, что молярное отношение углерод/кислород для газообразных исходных веществ устанавливается больше 1.

6. Способ по п. 1, отличающийся тем, что молярное отношение углерод/кислород для газообразных исходных веществ устанавливается меньше 1.

10 7. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве носителя применяется углеродсодержащий гранулят.

8. Способ по п. 1, отличающийся тем, что носитель вводится в реакционное пространство с температурой от 0 до 300°C.

9. Способ по п. 1, отличающийся тем, что водород и монооксид углерода выводятся из реакционного пространства с температурой от 10 до 400°C.

15 10. Способ по п. 1, отличающийся тем, что процесс проводится без использования содержащего активный металл катализатора.

11. Способ по одному из пп. 1-5 и 7-10, отличающийся тем, что газообразные исходные вещества вводятся в реакционное пространство с молярным отношением углерод/кислород $C/O > 1$, так что помимо синтез-газа целенаправленно получается углерод и
20 осаждается на углеродсодержащем грануляте.

12. Применение полученного по п. 11 углерода в доменных печах или в литейном производстве.

25

30

35

40

45

Фигура 1

