



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105073952 B

(45)授权公告日 2017.05.24

(21)申请号 201380073026.2

(22)申请日 2013.12.13

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105073952 A

(43)申请公布日 2015.11.18

(30)优先权数据

12197657.5 2012.12.18 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.08.14

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/076598 2013.12.13

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/095661 DE 2014.06.26

(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

专利权人 林德股份公司

蒂森克虏伯工业解决方案股份公
司

(72)发明人 C·施耐德 A·伯德 D·克林勒

O·马赫哈默 P·布吕格曼

M·科恩 W·A·霍尔穆特

M·古茨曼 R·柯尼格

J·贝尔纳特 G·科利欧斯

V·戈克 H-J·马斯 K·别克

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 张双双 刘金辉

(51)Int.Cl.

C10B 55/10(2006.01)

C01B 3/34(2006.01)

(56)对比文件

EP 0191522 A2,1986.08.20,

GB 877359 A,1961.09.13,

CN 101268324 A,2008.09.17,

US 20090314993 A1,2009.12.24,

CN 101730658 A,2010.06.09,

US 20030182861 A1,2003.10.02,

审查员 潘超

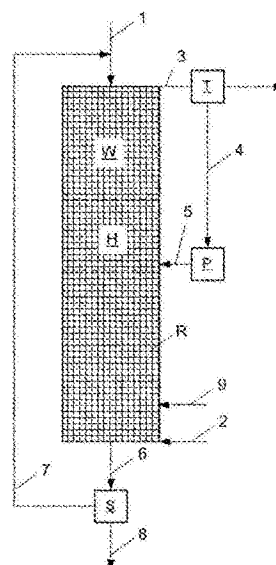
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54)发明名称

用于利用高炉气、缔合气体和/或生物气体的方法

(57)摘要

本发明涉及一种用于利用含烃和/或含二氧化碳的高炉气、伴随气体和/或生物气体的方法,其特征在于将含烃和/或含二氧化碳的高炉气、伴随气体和/或生物气体引入反应室中,且将所述高炉气、伴随气体和/或生物气体中存在的多组分混合物在高温区中在1000°C以上的温度下且在载体存在下转化成包含超过95体积%CO、CO₂、H₂、H₂O、CH₄和N₂的产物气体混合物且任选地转化成含碳固体,基于所述含碳固体的总质量超过75重量%的所述含碳固体在所述载体上沉积,其中反应区中高炉气、伴随气体和/或生物气体的气体混合物的流速小于20m/s。



1. 一种用于利用含烃和含二氧化碳的副产物气体、伴随气体和/或生物气体的方法, 其中将含烃和含二氧化碳的副产物气体、伴随气体和/或生物气体引入反应空间中, 且将所述副产物气体、伴随气体和/或生物气体中所包含的多组分混合物在高温区中在1100℃至1400℃的温度下且在载体存在下转化成包含超过95体积%CO、CO₂、H₂、H₂O、CH₄和N₂的产物气体混合物, 其中载体作为移动床输送通过反应空间, 副产物气体、伴随气体和/或生物气体的气体混合物相对于载体逆流输送, 且在高温区形成的热合成气进一步逆流输送通过所述移动床且通过与所述移动床直接热交换而冷却, 其中反应区中副产物气体、伴随气体和/或生物气体的气体混合物的流速小于20m/s且在高温区中形成的合成气以>200K/s冷却。

2. 根据权利要求1的方法, 其中所述流速小于10m/s。

3. 根据权利要求1的方法, 其中在标准条件下固体停留时间/单位气体停留时间在200至5000范围内。

4. 根据权利要求2的方法, 其中在标准条件下固体停留时间/单位气体停留时间在200至5000范围内。

5. 根据权利要求1的方法, 其中甲烷反应所需的二氧化碳至少部分经由含二氧化碳的副产物气体提供。

6. 根据权利要求2的方法, 其中甲烷反应所需的二氧化碳至少部分经由含二氧化碳的副产物气体提供。

7. 根据权利要求3的方法, 其中甲烷反应所需的二氧化碳至少部分经由含二氧化碳的副产物气体提供。

8. 根据权利要求4的方法, 其中甲烷反应所需的二氧化碳至少部分经由含二氧化碳的副产物气体提供。

9. 根据权利要求1-8中任一项的方法, 其中气态起始材料的碳/氧摩尔比设为大于1。

10. 根据权利要求1-8中任一项的方法, 其中气态起始材料的碳/氧摩尔比设为小于1。

11. 根据权利要求1-8中任一项的方法, 其中将含碳颗粒材料用作载体。

12. 根据权利要求9的方法, 其中将含碳颗粒材料用作载体。

13. 根据权利要求10的方法, 其中将含碳颗粒材料用作载体。

14. 根据权利要求1-8中任一项的方法, 其中所述载体以0℃至300℃的温度引入反应空间。

15. 根据权利要求12或13的方法, 其中所述载体以0℃至300℃的温度引入反应空间。

16. 根据权利要求1-8中任一项的方法, 其中氢气和一氧化碳能够由温度为10℃至400℃的反应空间取出。

17. 根据权利要求15的方法, 其中氢气和一氧化碳能够由温度为10℃至400℃的反应空间取出。

18. 根据权利要求1-8中任一项的方法, 其中所述方法在不使用含活性金属的催化剂下进行。

19. 根据权利要求17的方法, 其中所述方法在不使用含活性金属的催化剂下进行。

20. 根据权利要求1-8中任一项的方法, 其中将气态起始材料以>1的碳/氧摩尔比C/O引入反应空间, 以使得除合成气以外, 碳以目标方式制造且沉积在含碳颗粒材料上。

21. 根据权利要求19的方法, 其中将气态起始材料以>1的碳/氧摩尔比C/O引入反应空

间,以使得除合成气以外,碳以目标方式制造且沉积在含碳颗粒材料上。

22. 根据权利要求20或21制造的碳在高炉或铸造中的用途。

用于利用高炉气、缔合气体和/或生物气体的方法

[0001] 本发明涉及一种用于利用副产物气体、伴随气体和/或生物气体作为材料的方法，所述副产物气体、伴随气体和/或生物气体的主要成分为不同比例的C1至C4烷烃，主要为甲烷，还有氢气、水蒸气、一氧化碳和二氧化碳。

[0002] 对本发明而言，副产物气体为在基础工业材料制造中获得的可燃残余气体或烟道气。副产物气体的实例为转化炉气和高炉气（其基本上由一氧化碳、氮气和二氧化碳组成）以及包含甲烷的炼焦厂气体（焦炉气）（其中除甲烷、一氧化碳和氮气以外还可存在超过50%的氢气）。

[0003] 由于副产物气体中所包含的物质的分离在工艺工程方面是复杂的，能耗型的且仅在极罕见情况下为经济型的，这些气体目前主要在特定发电站用作燃料或在火炬中燃烧或后燃烧。这产生释放至大气中的破坏气候的二氧化碳。利用副产物气体作为材料还因高固体含量和高硫含量而变得困难的，这在催化过程中将使催化剂中毒或碳化。

[0004] 早在1980年代，已考虑使用副产物气体，尤其是用于使碳成分甲烷化并随后用于合成甲醇：

[0005] JP-56-8408公开将焦炉气与转化炉气以3的H₂:CO体积比混合并接着使该混合物甲烷化。富含甲烷的气体在通过添加氧进一步处理之后经CrO催化剂部分氧化成甲醇。

[0006] EP 200880描述，基于JP-56-8408，将焦炉气或经处理的焦炉气与转化炉气以约2的H₂:CO体积比混合并接着将该混合物直接用于甲醇合成。

[0007] DE 3805397公开一种用于由焦炉气和熔炉气制备甲醇的催化方法。

[0008] Haldor-Topsoe的TREMPE方法（公开于CN 101649233 B）描述一种用于利用来自煤气化的挥发性产物作为材料的方法。为了获得限定的可再现组成，将富含CO和H₂的气体在甲烷化步骤中转化成合成天然气。陈述使用一系列催化剂和吸收剂/吸附剂，以移除氯气、氧气、焦油和其他催化剂毒物以及不饱和烃。

[0009] 所述方法的缺点在于(i) 甲烷化具有低效率，因为其在低温水平下为放热过程，使得该方法的废热难以利用；(ii) 甲烷化为体积减小的平衡反应，且因此需要高压（典型地大于50巴）以实现经济可行的转化；(iii) 催化剂为必须的且由于碳化和中毒而必须定期（在极端情况下每5秒至300秒）更换，和(iv) 甲烷化在增值链中为倒退步骤，因为合成天然气必须在甲烷化之后转化回合成气。

[0010] 此外，已想到在高炉方法中使用副产物气体作为焦炭替代物。

[0011] 对本发明而言，伴随气体为化石燃料气体，其在石油开采过程中在脱气期间由油井和石油层放出。取决于油田，每公吨石油获得25m³至800m³气体。

[0012] 由于伴随气体的加工或运输困难，通常将其燃烧或再注入储油层中以维持压力。

[0013] 对本发明而言，术语生物气体指通过任何类型的生物质的发酵而形成的可燃气体。生物气体在使废弃和可再生原料发酵的生物气体制造厂中制造。

[0014] 生物气体目前用于产生电能，用于运行车辆或用于引入气体供应网。

[0015] 2010年德国的CO₂排放为约9.6亿公吨CO₂当量，其中化学工业贡献约5%。由生态和经济观点来看，在化学领域中有极大推动力来减少CO₂排放，通过改变原料基础、使用低CO₂

产生技术、优化能量需求和尤其是利用工艺过程相关的CO₂制造大量基础化学品来实现。合适基础化学品为例如氢气,和合成气,一种由氢气和一氧化碳组成的混合物。后者为用于制造例如甲醇、二甲醚或费-托产物的现有石化法形成理想接口。世界范围内对氢气和合成气的需求目前分别为每年5000万公吨和每年2.2亿公吨。

[0016] 合成气目前在工业上利用蒸汽重整方法制造。在蒸汽重整方法中,将热蒸汽与待重整气体(例如天然气)或与汽化液体(例如石脑油)混合,且在气相中经非均相催化剂在持续引入能量下反应。

[0017] 通过蒸汽重整制造氢气:一氧化碳比为1.0至2.0的合成气是成问题的。所述H₂/CO比对于燃料和化学品领域中的下游利用特别重要,且代表对于蒸汽重整的特殊挑战,因为在此需要对于碳化特别稳定的催化剂。用于制造H₂/CO比为1.0至2.0的合成气的替代方法为天然气的自热重整和部分氧化。两种方法均在工业上加以采用,但需要使用通过分馏空气而获得的纯氧气。例如,天然气的部分氧化需要进料中O₂:CH₄的理论摩尔比=1:2。因此,高能耗的空气低温分馏为后两种方法中的关键成本因素。

[0018] 利用二氧化碳作为材料的一种可能性为甲烷与二氧化碳的重整,因为该方法首先能够制造基础化学合成气且其次能够化学结合二氧化碳以避免排放至大气中。

[0019] 许多科技出版物和专利与借助甲烷的二氧化碳重整来制造合成气有关。已知含镍或含贵金属的催化剂可用于所述甲烷的二氧化碳重整(还称为干式重整)。

[0020] 由于Boudouard平衡和甲烷热分解,形成碳且碳尤其沉积在催化剂上且使催化剂中毒。

[0021] 为了解决这些问题,US 2009/203519提出使用含铁沉积催化剂,所形成的碳沉积在该含铁沉积催化剂上。然而,沉积催化剂的吸收能力有限,因此必须定期进行催化剂再生(例如借助流体)。此外,US 2009/203519并未公开就为强吸热重整反应供应热量而言的技术方案。

[0022] US 2011/0089378描述催化剂(例如BaCO₃-Ba₂TiO₄(1:1)/NiO(催化剂A)、Sr₂TiO₄/NiO(催化剂B)、BaCO₃-BaAl₂O₄(2:1)/NiO)的制备和其在甲烷干式重整中的用途。耐受碳化至少8小时的催化剂原则上适用于实现连续操作模式。然而,该方案伴有高催化剂成本的缺点。

[0023] WO 2013/4391公开一种用于制造合成气的方法,其中使甲烷与二氧化碳在含碳固体床中反应。提及同样可使副产物气体(例如焦炉气和/或转化炉气和/或来自化铁炉的气体)反应,因为这些气体包含甲烷和二氧化碳二者。尽管WO 2013/004391中陈述获得无显著固体污染的合成气,但并未详细描述必须遵循以实现此目的的工艺参数。

[0024] 本发明的一个目的为提供一种使用含烃(尤其是含甲烷)和/或含二氧化碳的副产物气体、伴随气体和/或生物气体作为起始材料且由此利用其作为材料的方法。本发明的另一目的为将由相对长链烃(尤其是芳族化合物)和/或不希望的固体和/或含硫化合物的多组分副产物气体混合物转化成限定的较不具体(concrete)气体的气体混合物,这些较不具体气体可有利地利用本领域熟练技术人员已知的方法彼此分离且由此能够将其引入材料的增值链中。本发明的另一目的为提供一种对于粉尘和典型催化剂毒物的存在具有耐受性/稳定性(robust)的方法。另一目的还为提供一种用于利用含烃(尤其是含甲烷)和/或含二氧化碳的副产物气体、伴随气体和/或生物气体作为材料的方法,该方法不需要含活性金

属的催化剂。另一目的为提供一种用于合成气制造的方法,该方法不仅可产生固定的氢气:一氧化碳比,而且其中氢气:一氧化碳比可根据需求加以控制。此外,本发明的一个目的为提供用于化学工业的具有低CO₂足迹的合成气和氢气。

[0025] 对本发明而言,相对长链烃为具有超过两个碳原子的基本碳骨架的烃。

[0026] 该目的根据本发明利用以下方法实现:将含烃和/或含二氧化碳的副产物气体、伴随气体和/或生物气体引入反应空间中,且将副产物气体、伴随气体和/或生物气体中所包含的多组分混合物在高温区中在超过1000℃的温度下在载体存在下转化成包含超过95体积%CO、CO₂、H₂、H₂O、CH₄和N₂的产物气体混合物且任选地转化成含碳固体,该含碳固体在载体上沉积至基于所形成的含碳固体的总质量为至少75重量%的程度,其中反应区中副产物气体、伴随气体和/或生物气体的气体混合物的流速小于20m/s。

[0027] 对本发明而言,含碳固体为有利地包含至少90重量%,优选至少95重量%,特别优选至少98重量%,尤其是至少99重量%碳的产物。

[0028] 反应区中副产物气体、伴随气体和/或生物气体的气体混合物的流速有利地小于10m/s,优选小于5m/s,尤其是小于1m/s。

[0029] 通用术语副产物气体尤其包含具有以下组成的含二氧化碳的高炉气和转化炉气以及含甲烷的焦炉气:

[0030] 高炉气典型地包含40体积%至70体积%氮气(优选45体积%至60体积%氮气)、20体积%至30体积%一氧化碳、20体积%至25体积%二氧化碳和2体积%至4体积%氢气。

[0031] 转化炉气典型地包含10体积%至20体积%二氧化碳、60体积%至70体积%一氧化碳、15体积%至25体积%氮气(优选15体积%至20体积%氮气)和1体积%至5体积%氢气。

[0032] 炼焦厂气体典型地包含50体积%至65体积%氢气(优选50体积%至60体积%氢气)、15体积%至50体积%甲烷(优选20体积%至30体积%甲烷)、5体积%至15体积%氮气和1体积%至10体积%一氧化碳和0体积%至5体积%二氧化碳。

[0033] 高炉操作器的副产物气体有利地包含80体积%至90体积%高炉气、1体积%至10体积%转化炉气和1体积%至10体积%焦炉气,例如85体积%高炉气、5体积%转化炉气和5体积%焦炉气。

[0034] 伴随气体有利地包含甲烷、乙烷、乙烯、丙烷、丙烯和丁烷且有利地具有以下组成:75体积%至85体积%甲烷、1体积%至10体积%乙烷、1体积%至10体积%丙烷、1体积%至10体积%丁烷、0.1体积%至5体积%氮气和0体积%至1体积%二氧化碳,例如81体积%甲烷、5体积%乙烷、6体积%丙烷、4体积%丁烷、1体积%氮气和小于0.15体积%二氧化碳。

[0035] 生物气体有利地具有以下组成:50体积%至70体积%甲烷、30体积%至40体积%CO₂和1体积%至15体积%N₂。

[0036] 取决于利用机会,还可使用不同比例的焦炉气、高炉气、转化炉气和/或烟道气的混合物,其中优选焦炉气和转化炉气的混合物。

[0037] 为了有效地利用副产物气体(尤其是高炉气和转化炉气)作为材料,可能必须添加呈天然气形式的甲烷或C₂-C₄烃。

[0038] 副产物气体、伴随气体和/或生物气体(优选副产物气体)的多组分混合物包含烷烃(尤其是甲烷),以及氢气、水蒸气、一氧化碳、二氧化碳和氮气,该多组分混合物有利地借助本发明方法转化成限定的产物气体混合物,该产物气体混合物主要包含氢气、水蒸气、一

氧化碳、二氧化碳、氮气和余量的甲烷。产物气体混合物有利地包含超过98体积%，优选超过99体积%，尤其是超过99.5体积%的物质氢气、水蒸气、一氧化碳、二氧化碳、氮气和(余量的)甲烷。

[0039] 组分氢气和一氧化碳有利地以增加的浓度存在于产物气体混合物中。当使用焦炉气时，通过本发明方法，氢气的量有利地增加焦炉气中的(起初)量的30%至300%，优选50%至200%。当使用高炉气时，通过本发明方法，一氧化碳的量有利地增加高炉气中的(起初)量的5%至30%，优选10%至25%。当使用转化炉气时，通过本发明方法，一氧化碳的量有利地增加转化炉气中的(起初)量的1%至10%，优选2%至6%。当使用焦炉气时，通过本发明方法，一氧化碳的量有利地增加焦炉气中的(起初)量的0%至1500%，优选10%至1000%。

[0040] 下表显示产物气体混合物中H₂:CO比随副产物气体、伴随气体和/或生物气体中C:H:O原子比变化，与这些元素起初是否结合无关：

[0041]

C	H	O	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

[0042] 为了控制产物组成，作为二氧化碳和/或水的替代物或除二氧化碳和/或水以外，可有利地将含氧气体引入反应空间，氧:碳摩尔比有利地为0-4:1。

[0043] 副产物气体(进料)和其气态产物(产物气体混合物)在1200℃和1巴下热解后(输出物)的平衡的典型组成显示在下表中(量以体积%显示)。

[0044]

原料气体		CH ₄	CO ₂	N ₂	CO	H ₂	H ₂ O
高炉气	进料	0	20%	45%	30%	5%	0
	输出物	0	17.2%	45%	32.7%	2.2%	2.8%
转化炉气	进料	2.5%	15%	15%	65%	2.5%	0
	输出物	0	10.3%	14.3%	67.8%	5.2%	1.9%
焦炉气	进料	45%	1%	1%	2%	50%	0
	输出物	0	0	0.6%	2.8%	96.6%	0
生物气体	进料	60%	35%	5%	0	0	0
	输出物	0	0	2.6%	35.5%	61.5%	0.4%

[0045] 产物气体混合物中含硫化合物(例如H₂S和/或COS)的含量有利地小于0.1体积%(1000体积ppm)，优选小于0.01体积%(100体积ppm)，尤其是小于0.001体积%(10体积ppm)。

ppm)。借助本发明方法,与所用副产物气体相比,含硫化合物的含量可有利地减少85%至100%,优选95%至100%,尤其是99%至100%。

[0046] 在由副产物气体引入方法中的固体含量中,有利地小于2毫克/标准立方米,优选小于0.5毫克/标准立方米,尤其是小于0.1毫克/标准立方米的比例的固体残留于产物气体混合物中。借助本发明方法,与所用副产物气体相比,固体的比例可有利地降低50%至100%,优选80%至100%,尤其是95%至100%。

[0047] 反应器空间内的碳沉积(其在该方法中为不希望的)可有利地降低90%至100%,优选95%至100%,尤其是99%至100%。

[0048] 本发明方法有利地连续或准连续地(pseudocontinuously)进行。本发明的方法有利地在不使用含活性金属的催化剂下进行。

[0049] 当使用含烃(尤其是含甲烷)副产物气体时,转化甲烷所需的二氧化碳可最初存在于含甲烷副产物气体中且与其一起引入反应空间。然而,若含甲烷副产物气体的二氧化碳含量不足以转化所有甲烷,则有利地由二氧化碳来源获取二氧化碳且将其引入反应空间,以使得高温区中的二氧化碳浓度高至足以完成甲烷反应。

[0050] 作为二氧化碳的替代物或除二氧化碳以外,可将水引入反应空间,以使得至少一部分甲烷与水反应,且其余部分与二氧化碳反应以形成氢气和一氧化碳,其中水:甲烷摩尔比有利地为0.1至2,优选为0.1至1。

[0051] 在本发明方法的一个优选实施方案中,将含二氧化碳的副产物气体用作二氧化碳来源。

[0052] 含二氧化碳和含甲烷的副产物气体可一起或分别地引入反应空间。然而,还可有用地是将含二氧化碳的副产物气体分馏且仅将已在分馏中分离出的二氧化碳供入反应空间。这可避免将不希望的材料(例如氮气,其占高炉气的约50体积%)引入反应空间。此外,事先移除高炉气中的其他不希望的材料(例如重金属)可能是有利的。该移除或分馏步骤可利用本领域熟练技术人员已知的所有方法进行。

[0053] 本发明方法原则上适用于利用任何含烃(优选含烷烃,尤其是含甲烷)和/或含二氧化碳的副产物气体。然而,优选用于由炼焦厂气体制造包含氢气和一氧化碳的合成气。

[0054] 当使用含二氧化碳的副产物气体时,甲烷转化所需的甲烷合适地获自一个或多个甲烷来源(例如炼焦厂气体和/或天然气)且引入反应空间。

[0055] 就载体而言,可使用本领域熟练技术人员已知的所有载体,例如 α -氧化铝(Al_2O_3)、火成二氧化硅(SiO_2)、富铝红柱石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)、堇青石($(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2 (\text{Al}_2\text{Si}) [\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{18}]$)、滑石($\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)和含碳颗粒材料,优选为含碳颗粒材料。

[0056] 对本发明而言,含碳颗粒材料为有利地由固体颗粒组成的材料,其包含至少50重量%,优选至少80重量%,尤其是至少90重量%碳。含碳颗粒材料有利地具有0.5mm至100mm,优选1mm至80mm的粒径(即等效直径),粒径可通过使用特定筛目尺寸筛分来测定。含碳颗粒材料有利地为球形的。在本发明方法中,可使用许多不同含碳颗粒材料。该颗粒材料可例如主要由煤、焦炭、碎焦炭和/或其混合物组成。碎焦炭的粒径通常小于20mm。此外,含碳颗粒材料可包含基于颗粒材料的总质量为0重量%至15重量%,优选0重量%至5重量%金属、金属氧化物和/或陶瓷。特别优选使用颗粒材料,其包含碎焦炭和/或低值(即不立即适用于熔炼方法)焦炭、基于褐煤或硬煤的炼焦厂焦炭,优选为基于褐煤或硬煤且表面积有

利地大于 $100\text{m}^2/\text{g}$,优选大于 $250\text{m}^2/\text{g}$,尤其是 $500\text{m}^2/\text{g}$ 的高孔隙率炼焦厂焦炭和/或由生物质获得的焦炭。

[0057] 可通过本发明方法形成的含碳固体(优选为碳)在载体上,有利地在含碳颗粒材料上有利地沉积至基于所形成的碳的总质量为至少75重量%,优选至少80重量%,非常特别优选至少90重量%,尤其是至少95重量%的程度。

[0058] 当进行本发明方法时,由于所形成的碳主要沉积在载体上,优选在含碳颗粒材料的粒子上,且仅仅在尺寸、结构和强度方面有变化,因此其不具有问题。载体(优选含碳颗粒材料)由气相过滤碳,以使得所制造的合成气可在几乎无碳粒子下由反应空间取出。合成气中的碳含量有利地不超过 $<2\text{毫克/标准立方米}$,优选 $<0.5\text{毫克/标准立方米}$,特别优选 $<0.1\text{毫克/标准立方米}$,尤其是 $<0.05\text{毫克/标准立方米}$ 。

[0059] 逆流输送气体和固体(载体)得到具有集成热再循环的操作模式。此处,反应区位于反应器的中间部分中的高温水平下,而温度在上方和下方周边区中降低。为了实现此操作状态,气体流动和固体流动必须有利地彼此匹配。因此,固体停留时间有利地如下与反应器中的气体停留时间相结合:

[0060] 在标准条件下固体停留时间/气体停留时间有利地在200至5000范围内,优选在300至3000范围内,尤其是400至2000。

[0061] 固体的截面通量有利地为 $0.01\text{kg}/\text{m}^2/\text{s}$ 至 $20\text{kg}/\text{m}^2/\text{s}$,优选为 $0.05\text{kg}/\text{m}^2/\text{s}$ 至 $10\text{kg}/\text{m}^2/\text{s}$,尤其是 $1\text{kg}/\text{m}^2/\text{s}$ 至 $5\text{kg}/\text{m}^2/\text{s}$ 。

[0062] 本发明方法能够根据需求控制合成气中氢气:一氧化碳比。本发明方法的一个实施方案充分利用通过以下方式沉积碳的机理:将气态起始材料以 >1 的碳/氧摩尔比C/O引入反应空间,以使得除合成气以外,碳有意地制造且沉积在支撑物上,优选含碳颗粒材料的粒子。

[0063] 另一方面,当设定 <1 的碳/氧摩尔比C/O时,可由颗粒材料的粒子移除碳。

[0064] 以此方式,低值颗粒材料可通过有目的地增加或减少孔隙体积而转化成高值焦炭产物,该高值焦炭产物可由反应器空间取出且用于例如高炉或铸造厂。对本发明而言,高值焦炭产物为具有35mm至80mm的直径和根据ISO/FDIS 18894:2003高炉焦炭的转鼓强度I40>40%的焦炭。

[0065] 进行本发明方法所需的热能可例如经由氧化、太阳能和/或电能来源提供。能量输入可利用本领域熟练技术人员已知的所有方法实现。

[0066] 在一个优选实施方案中,进行本发明方法所需的热能通过氧化或部分氧化包含烃和/或氢气的燃料来制造。就氧化剂而言,优选使用空气和/或富含氧的空气和/或工业级氧气。氧化或部分氧化可在反应空间外部进行,为此将燃料与氧化剂混合且进行反应。随后将所得热气体引入反应空间且通过载体(优选含碳颗粒材料),在此期间其将其一部分显热传递至载体(优选含碳颗粒材料)和/或待反应的气体。然而,氧化剂还可引入反应空间中且在该反应空间中与所存在的燃料混合并反应。

[0067] 若含碳颗粒材料包含在升高的温度下可放出热解气体的基于褐煤、硬煤或生物质的低值炼焦厂焦炭,则出于能量产生的目的,可能有利地随后将氧气供入热解区并在 $>1000^\circ\text{C}$ 的温度下至少部分地氧化热解气体以形成合成气。

[0068] 在另一实施方案中,热气体借助电热装置制造,该电热装置配置在反应空间外部,

且气流经输送通过该电热装置且由此借助电弧加热,随后其在2000℃至5000℃范围内,优选3500℃至4000℃的温度下引入高温区,在该高温区中,将其热量传递至反应物。气流可例如由氢气组成,氢气在甲烷分解中获得且由反应空间取出,且在可能的纯化(例如除尘)之后供入电热装置且至少部分电离。

[0069] 在本发明方法的另一优选实施方案中,热能通过反应空间中的电磁感应产生。为此,在反应空间中配置一个或多个导电组件以使得其可与待反应的气体 and/或含碳颗粒材料热接触。交变电磁场在导电组件中产生涡流,这些导电组件由此加热。以此方式产生的热量直接或间接传递至待反应的气体且由此涵盖合成气形成所需的至少一部分能量。导电组件固定于反应空间中的适当位置处和/或以颗粒形式分布在含碳颗粒材料中,以使得其与此一起引入反应空间且与其一起由反应空间移除。

[0070] 还有利地在反应空间中借助电流来产生热能,该电流通过且加热含碳颗粒材料。

[0071] 含烃(优选含烷烃,尤其是含甲烷)和/或含二氧化碳的副产物气体、伴随气体和/或生物气体的根据本发明的反应有利地在反应区中在800℃至1800℃,优选在1000℃至1600℃范围内,尤其是1100℃至1400℃的温度下进行。

[0072] 根据本发明的反应有利地在大气压至50巴的压力下进行。本发明方法优选在获得副产物气体、伴随气体和/或生物气体的压力范围内进行。

[0073] 载体(优选含碳颗粒材料)优选作为可移动床(例如移动床或流化床)与反应气体(尤其是甲烷和二氧化碳,其有利地相对于颗粒材料逆流输送)一起输送通过反应空间。为此,反应空间有利地配置为立轴式以使得移动床的移动纯粹在重力作用下进行。然而,载体(优选含碳颗粒材料)还可作为流化床输送通过反应空间。两种方案均允许连续或准连续操作模式。

[0074] 当使用移动床或流化床时,载体(优选含碳颗粒材料)在反应器入口处的温度有利地在0℃至300℃范围内,优选在10℃至150℃范围内,尤其是在50℃至100℃范围内。反应器入口处的进料气体的温度有利地在0℃至100℃范围内,优选在10℃至50℃范围内。

[0075] 若载体(优选含碳颗粒材料)作为移动床输送通过反应空间,则本发明方法的一个特别优选方案使颗粒材料在环境温度(合适地为0℃至300℃,优选为10℃至150℃,尤其是20℃至100℃)下引入反应空间,在该反应空间处该颗粒材料首先加热至最高温度并随后再次冷却,其中最高温度位于温度普遍超过1000℃的高温区中。可进行冷却下降至接近环境温度,以使得不需要使由反应空间取出的含碳颗粒材料冷却或骤冷。为了产生并维持所述温度曲线,提出将至少含甲烷和/或含二氧化碳的副产物气体、伴随气体和/或生物气体在环境温度(有利地在0℃至100℃范围内,优选在10℃至50℃范围内)下引入反应空间且逆流输送通过移动床。在其通过反应空间的路径上,副产物气体、伴随气体和/或生物气体以与移动床直接接触的形式交换热量,其中加热副产物气体、伴随气体和/或生物气体至超过1000℃且同时冷却移动床。在反应区、高温区中,所形成的热合成气再次逆流输送通过移动床且通过与后者直接热交换而冷却,以使得氢气和一氧化碳可由温度接近环境温度(有利地为10℃至400℃,尤其是20℃至200℃)的反应空间取出。制造合成气所需的热能尤其在高温区中产生和/或引入高温区中。然而,不应排除在反应空间的其他位置处产生和/或引入热能。

[0076] 以此方式进行该方法,可非常快速地,有利地以>200K/s,优选>300K/s,特别优选>

500K/s,尤其是>1000K/s冷却高温区中形成的合成气,由此可有效抑制Boudouard反应和甲烷化,借助该Boudouard反应和甲烷化,在第一种情况下由一氧化碳形成二氧化碳和碳且在第二种情况下由氢气和碳形成甲烷。相对于在最高温度下的产率,冷却区中CO和H₂的产率损失有利地小于10%,优选小于5%,特别优选小于3%,尤其是小于2%。

[0077] 本发明提供一种由载体材料(优选含碳颗粒材料)形成的回路,经由该回路在高温区中形成的一部分合成气逆流输送且由此冷却。同样可使用热管,经由该热管由合成气移除热量。经由颗粒材料回路移除的热量和经由热管移除的热量均可用于预热起始材料。当该方法为热集成组合部位的一部分时,合成气的显热可输出至其他方法。在此情况下,不需要提供用于冷却合成气的传热区或提供固体在热解反应器中的循环。

[0078] 构成由反应空间取出的含碳产物的粒子的粒度和密度具有一定分散度,以使得仅有时可直接利用含碳产物作为例如高炉焦炭。高炉焦炭有利地具有在35mm至80mm范围内的粒度和在0.9g/cm³至1.1g/cm³范围内的密度。根据本发明,由反应空间取出的含碳颗粒材料因此通过筛分和/或分类来归类。在所需规格内的粒子作为产物排出。对于预期用途而言直径过小或密度过低或过高的粒子优选再循环至同一反应空间或平行操作的反应空间。直径过大的粒子在再循环之前经粉碎,其中使细粉再循环。

[0079] 在本发明方法的一个实施方案中,方法中存在的气体(即氢气或合成气)因此有利地由通过包含例如褐煤焦炭和/或硬煤焦炭的焦炭床来纯化,且由此除去本身在合成气中为不希望的或可在反应空间中转化成不希望物质的物质。取决于其质量,装载有不希望物质的焦炭在气体纯化期间可有利地通过燃烧处置或作为进料输送至炼焦厂。

[0080] 本发明方法使得可通过纯化并转化成合成气和/或氢气来利用包含烃(尤其是甲烷)和/或二氧化碳的副产物气体、伴随气体和/或生物气体的多组分混合物作为材料。氢气、一氧化碳和/或氢气与一氧化碳的混合物可随后由甲烷反应中形成的合成气分离出,且本身作为产物输送或用于制造产物(例如甲醇、二甲醚或具有大于或等于两个碳原子的基本骨架的烃)。

[0081] 利用副产物气体、伴随气体和/或生物气体作为材料的一个优点在于,除了避免燃烧时将形成的CO₂排放以外,与在火炬中燃烧相比,通过二氧化碳反应可多利用高达25%百分比的副产物气体成分。

[0082] 产物气体混合物的所有成分(除氮气以外)均可在材料方面用作C、CO和H₂;就所提及的三种组分而言作为材料的利用百分比有利地大于95%,优选大于98%,尤其是大于99%。

[0083] 在下文中,借助图1中示意性显示的实施例来说明本发明。

[0084] 图1显示了本发明方法的方案,其中甲烷与二氧化碳在连续方法中反应以形成合成气和高炉焦炭。含碳颗粒材料(例如碎焦炭)在环境温度下经由进料管线1由上方引入反应空间R,其随后在重力作用下在移动床W中向下传送通过该反应空间。同时,含甲烷副产物气体2(例如炼焦厂气体)和此外任选地天然气与二氧化碳9一起由下方引入反应空间R且逆流向上输送通过移动床W。在环境温度下进入反应空间R的气体2和9在其向上路径上通过与移动床W直接热交换而加热。在温度普遍超过1000℃的高温区H中,主要甲烷与二氧化碳反应以形成氢气和一氧化碳,产生合成气。然而,通过甲烷热分解和Boudouard反应还形成碳,且其主要沉积在移动床W的含碳粒子上。所形成的热合成气继续向上流动且通过与移动床W

直接热交换而冷却,以使得温度可能超过环境温度但低于反应温度至少500K的合成气可经由管线3取出。在分离设备T中,氢气4由合成气分离出并随后借助电弧在电热装置P中转化为热气体5。将热气体5在2000℃至5000℃范围内的温度下引入高温区H,且在该高温区中提供制造合成气所需的大部分能量。在反应空间R的底端,颗粒材料6在几乎环境温度下取出且其由于碳沉积可用作例如高炉焦炭或炼焦厂添加剂。由于直径过大(>80mm)或过小(<35mm)或强度过低(根据ISO/FDIS 18894:2003高炉焦炭的转鼓强度I40>40%)而不满足质量要求的颗粒材料6的组分在分离设备S中通过筛分和/或分类而分离出,且在可能的粉碎之后经由管线7再循环至反应空间R。残留材料8为高炉焦炭,其作为高值产物传递。

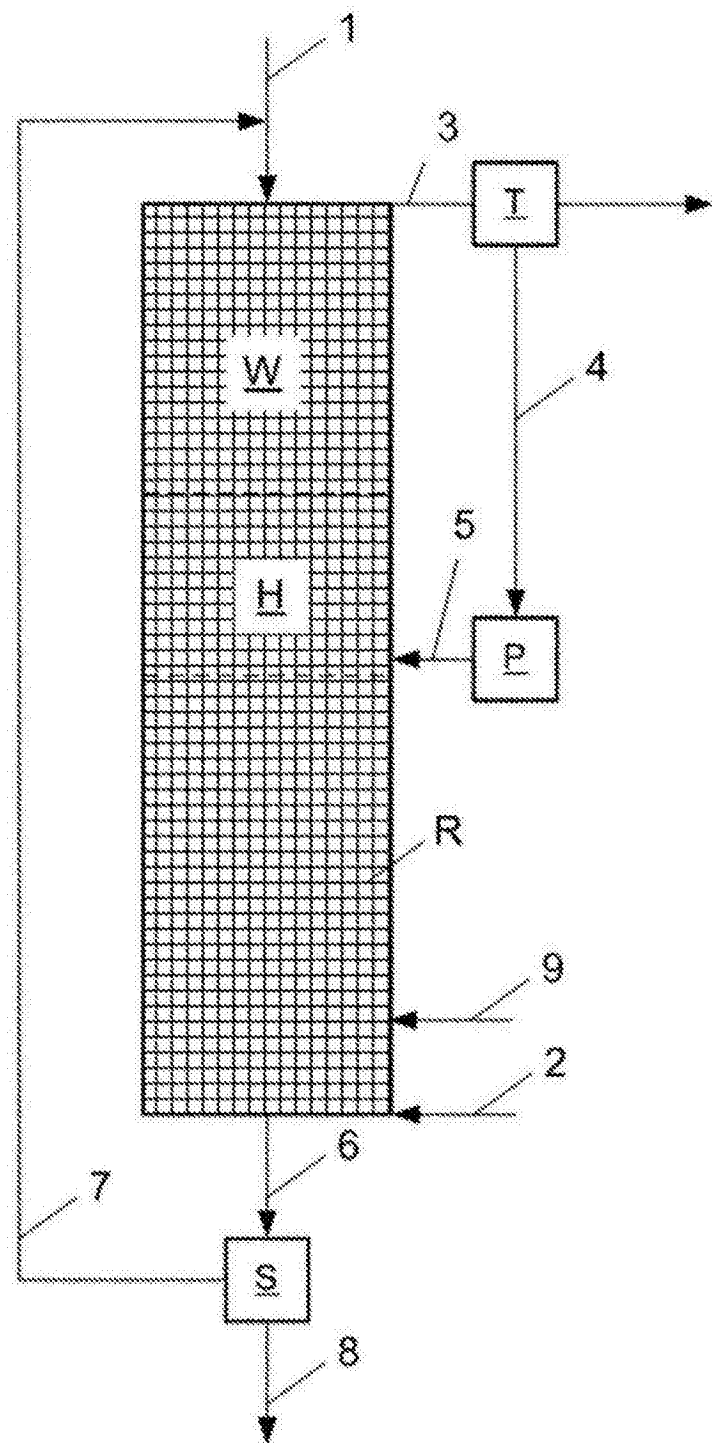


图1