



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I632111 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 08 月 11 日

(21)申請案號：102146494

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 12 月 17 日

(51)Int. Cl. : C01B3/34 (2006.01)

C10B55/10 (2006.01)

(30)優先權：2012/12/18 歐洲專利局

12197657.5

(71)申請人：巴斯夫歐洲公司(德國) BASF SE (DE)

德國

林德公司(德國) LINDE AG (DE)

德國

堤森克魯波工業技術股份公司(德國) THYSSENKRUPP INDUSTRIAL SOLUTIONS AG (DE)

臺北市德國

(72)發明人：許奈德 可里斯汀 SCHNEIDER, CHRISTIAN (DE)；柏德 安德烈斯 BODE, ANDREAS (DE)；克林格勒 迪爾克 KLINGLER, DIRK (DE)；馬基哈姆 奧圖 MACHHAMMER, OTTO (AT)；布魯格曼 菲立普 BRUEGGEMANN, PHILIPP (DE)；肯恩 瑪提亞斯 KERN, MATTHIAS (DE)；霍姆斯 渥夫剛 阿路斯 HORMUTH, WOLFGANG ALOIS (DE)；顧咨曼 馬庫斯 GUZMANN, MARCUS (DE)；柯尼希 瑞尼 KOENIG, RENE (DE)；伯納特 嚴斯 BERNNAT, JENS (DE)；克里歐斯 葛里格利歐斯 KOLIOS, GRIGORIOS (GR)；葵可 福克 GOEKE, VOLKER (DE)；馬斯 漢斯 猶根 MAASS, HANS-JUERGEN (DE)；畢克爾 卡爾斯登 BUEKER, KARSTEN (DE)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

EP 0191522A2

審查人員：李明達

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：1 共 22 頁

(54)名稱

用於利用副產物氣體，伴隨氣體及／或生物氣體的方法

PROCESS FOR UTILIZING COPRODUCT GASES, ACCOMPANYING GASES AND/OR BIOGASES

(57)摘要

本發明係關於一種用於利用含烴及／或含二氧化碳之副產物氣體、伴隨氣體及／或生物氣體的方法，其中將含烴及／或含二氧化碳之副產物氣體、伴隨氣體及／或生物氣體引入反應空間中，且將該副產物氣體、伴隨氣體及／或生物氣體中所包含之多成分混合物於高溫區中在超過 1000°C 之溫度下且在載體存在下轉化成包含超過 95 體積% CO、CO₂、H₂、H₂O、CH₄ 及 N₂ 的產物氣體混合物且視情況轉化成含碳固體，該含碳固體在該載體上沈積至以該含碳固體之總質量計至少 75 重量%之程度，其中反應區中副產物氣體、伴隨氣體及／或生物氣體之氣體混合物之流速小於 20m/s。

The invention relates to a process for utilizing a hydrocarbon-comprising and/or carbon dioxide-comprising coproduct gas, accompanying gas and/or biogas, wherein hydrocarbon-comprising and/or carbon

dioxide-comprising coproduct gas, accompanying gas and/or biogas is introduced into a reaction space and the multicomponent mixture comprised in the coproduct gas, accompanying gas and/or biogas is converted in a high-temperature zone at temperatures of more than 1000°C and in the presence of a carrier into a product gas mixture which comprises more than 95% by volume of CO, CO₂, H₂, H₂O, CH₄ and N₂ and optionally into a carbon-comprising solid which is deposited to an extent of at least 75% by weight, based on the total mass of the carbon-comprising solid, on the carrier where the flow velocity of the gas mixture of coproduct gas, accompanying gas and/or biogas in the reaction zone is less than 20m/s.

指定代表圖：

符號簡單說明：

- 1 . . . 饋料線
- 2 . . . 含甲烷副產物氣體
- 3 . . . 管線
- 4 . . . 氫氣
- 5 . . . 熱氣體
- 6 . . . 顆粒材料
- 7 . . . 管線
- 8 . . . 殘留材料
- 9 . . . 二氧化碳
- H . . . 高溫區
- P . . . 電熱裝置
- R . . . 反應空間
- S . . . 分離設備
- T . . . 分離設備
- W . . . 移動床

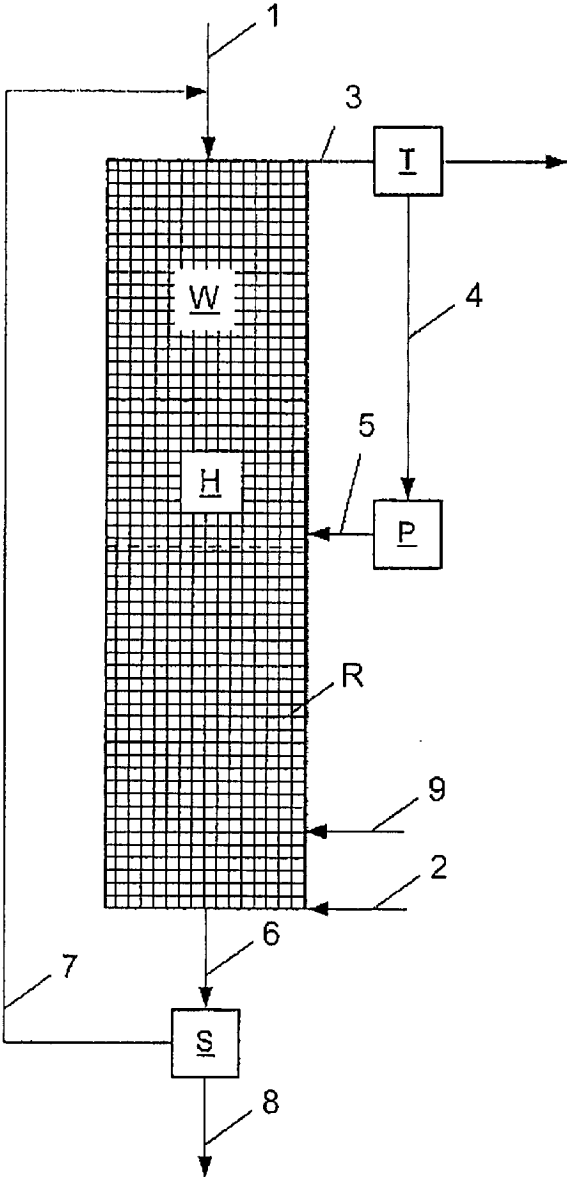


圖1

【0014】 生物氣體目前用於產生電能，用於運作車輛或用於引入氣體供應網。

【0015】 2010 年德國之 CO₂ 排放為約 9.6 億公噸 CO₂ 當量，其中化學工業貢獻約 5%。自生態及經濟觀點來看，在化學領域中有極大推動力來減少 CO₂ 排放，藉由改變原料基礎、使用低 CO₂ 產生技術、最佳化能量需求及尤其利用製程相關之 CO₂ 製造大量基礎化學品來達成。適合之基礎化學品為例如氫氣及合成氣體，一種由氫氣及一氧化碳組成之混合物。後者為用於製造例如甲醇、甲醚或費雪-特羅普斯產物（Fischer-Tropsch product）之現有石化法形成理想界面。世界範圍內對氫氣及合成氣體之需求目前分別為每年 5000 萬公噸及每年 2.2 億公噸。

【0016】 合成氣體目前在工業上利用蒸汽重組方法製造。在蒸汽重組方法中，熱蒸汽與待重組氣體（例如天然氣）或與汽化液體（例如石腦油）混合，且在氣相中經非均質催化劑在持續引入能量之情況下反應。

【0017】 藉由蒸汽重組製造氫氣:一氧化碳比為 1.0 至 2.0 之合成氣體是成問題的。此 H₂/CO 比對於燃料及化學品領域中之下游利用尤其重要，且代表對於蒸汽重組之特定挑戰，因為此處需要對於碳化尤其穩定之催化劑。用於製造 H₂/CO 比為 1.0 至 2.0 之合成氣體之替代性方法為天然氣之自熱重組及部分氧化。兩種方法均在工業上加以採用，但需要使用藉由分餾空氣而獲得之純氧氣。舉例而言，天然氣之部分氧化需要饋料中 O₂:CH₄ 之理論莫耳比= 1:2。因此，高度耗能的空氣低溫分餾為後兩種方法中之關鍵成本因素。

【0018】 利用二氧化碳作為材料之一種可能性為甲烷與二氧化碳之重組，因為此方法首先實現基礎化學合成氣體之製造其次實現二氧化碳之化學結合以避免排放至大氣中。

【0019】 許多科技出版物及專利與藉助於甲烷之二氧化碳重組來製

造合成氣體有關。已知含鎳或含貴金屬之催化劑可用於此甲烷之二氧化碳重組（亦稱為乾式重組）。

【0020】 由於布氏平衡（Boudouard equilibrium）及甲烷熱分解，形成碳且此碳尤其沈積在催化劑上且使後者中毒。為了解決此等問題，US 2009/203519 提出使用含鐵沈積催化劑，所形成之碳沈積在該含鐵沈積催化劑上。然而，沈積催化劑之吸收能力有限，因此必需定期進行催化劑再生（例如藉助於流體）。此外，US 2009/203519 並未揭示關於為強吸熱重組反應供應熱量之技術解決方案。

【0021】 US 2011/0089378 描述催化劑（諸如 $\text{BaCO}_3\text{-Ba}_2\text{TiO}_4$ (1:1)/NiO（催化劑 A）、 $\text{Sr}_2\text{TiO}_4/\text{NiO}$ （催化劑 B）、 $\text{BaCO}_3\text{-BaAl}_2\text{O}_4$ (2:1)/NiO）之製備及其在甲烷乾式重組中之用途。抗碳化至少 8 小時之催化劑原則上適用於達成連續操作模式。然而，此解決方案伴有高催化劑成本之缺點。

【0022】 WO 2013/4391 揭示一種用於製造合成氣體之方法，其中使甲烷與二氧化碳在含碳固體床中反應。據說同樣可使副產物氣體（諸如焦爐氣及/或轉爐氣及/或來自熔鐵爐之氣體）反應，因為此等氣體包含甲烷及二氧化碳兩者。儘管 WO 2013/004391 中陳述獲得無顯著固體污染之合成氣體，但並未詳細描述必需遵循以便達成此目的之製程參數。

【0023】 本發明之一目的在於提供一種使用含烴（尤其含甲烷）及/或含二氧化碳之副產物氣體、伴隨氣體及/或生物氣體作為起始材料且由此利用其作為材料的方法。本發明之另一目的為將由相對長鏈烴（尤其芳族物）及/或非所需固體及/或含硫化合物組成之多成分副產物氣體混合物轉化成限定之較不有形氣體之氣體混合物，該等較不有形氣體宜利用熟習此項技術者已知之方法彼此分離且由此能夠將其引入材料之增值鏈中。本發明之另一目的為提供一種對於粉塵及典型催化劑毒物之存在具抗性/穩固的方法。另一目的亦為提供一種用於利用含烴（尤其含甲烷）及/或含二氧化碳

化碳、氮氣及作為其餘部分之甲烷。產物氣體混合物宜包含超過 98 體積%、較佳超過 99 體積%、尤其超過 99.5 體積%之物質氫氣、水蒸汽、一氧化碳、二氧化碳、氮氣及（作為其餘部分）甲烷。

【0038】 成分氫氣及一氧化碳宜以增加之濃度存在於產物氣體混合物中。當使用焦爐氣時，利用本發明方法，氫氣之量宜增加焦爐氣中之（原始）量之 30%至 300%，較佳 50%至 200%。當使用高爐氣時，利用本發明方法，一氧化碳之量宜增加高爐氣中之（原始）量之 5%至 30%，較佳 10%至 25%。當使用轉爐氣時，利用本發明方法，一氧化碳之量宜增加轉爐氣中之（原始）量之 1%至 10%，較佳 2%至 6%。當使用焦爐氣時，利用本發明方法，一氧化碳之量宜增加焦爐氣中之（原始）量之 0%至 1500%，較佳 10%至 1000%。

【0039】 下表展示產物氣體混合物中 $H_2:CO$ 比隨副產物氣體、伴隨氣體及/或生物氣體中原子 $C:H:O$ 比之變化，與該等元素是否最初結合無關：

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

【0040】 為了控制產物組成，作為二氧化碳及/或水之替代物或除二氧化碳及/或水以外，宜將含氧氣體引入反應空間，氧:碳莫耳比宜為 0 至 4:1。

【0041】 副產物氣體（饋料）及其氣態產物（產物氣體混合物）在 1200°C 及 1 巴下熱解後（輸出物）處於平衡之典型組成展示在下表中（量以體積%展示）。

原料氣體		CH_4	CO_2	N_2	CO	H_2	H_2O
高爐氣	饋料	0	20%	45%	30%	5%	0

	輸出物	0	17.2%	45%	32.7%	2.2%	2.8%
轉爐氣	饋料	2.5%	15%	15%	65%	2.5%	0
	輸出物	0	10.3%	14.3%	67.8%	5.2%	1.9%
焦爐氣	饋料	45%	1%	1%	2%	50%	0
	輸出物	0	0	0.6%	2.8%	96.6%	0
生物氣體	饋料	60%	35%	5%	0	0	0
	輸出物	0	0	2.6%	35.5%	61.5%	0.4%

【0042】 產物氣體混合物中含硫化合物（例如 H_2S 及/或 COS ）之含量宜小於 0.1 體積%（以體積計 1000 ppm）、較佳小於 0.01 體積%（以體積計 100 ppm）、尤其小於 0.001 體積%（以體積計 10 ppm）。藉助於本發明方法，與所用副產物氣體相比，含硫化合物之含量宜減少 85%至 100%、較佳 95%至 100%、尤其 99%至 100%。

【0043】 在由副產物氣體引入方法中之固體含量中，宜小於 2 毫克/標準立方公尺、較佳小於 0.5 毫克/標準立方公尺、尤其小於 0.1 毫克/標準立方公尺之比例的固體殘留於產物氣體混合物中。藉助於本發明方法，與所用副產物氣體相比，固體之比例宜降低 50%至 100%、較佳 80 至 100%、尤其 95 至 100%。

【0044】 反應器空間內之碳沈積（其在該方法中為非所需的）宜降低 90%至 100%、較佳 95%至 100%且尤其 99%至 100%。

【0045】 本發明之方法宜連續或準連續地進行。本發明之方法宜在不使用含活性金屬之催化劑之情況下進行。

【0046】 當使用含烴（尤其含甲烷）副產物氣體時，轉化甲烷所需之二氧化碳可最初存在於含甲烷副產物氣體中且與此一起引入反應空間。然而，若含甲烷副產物氣體之二氧化碳含量不足以轉化所有甲烷，則宜自二氧化碳來源獲取二氧化碳且將其引入反應空間，以使得高溫區中之二氧化碳濃度高至足以完成甲烷反應。

【0047】 作為二氧化碳之替代物或除二氧化碳以外，可將水引入反應空間，以使得至少一部分甲烷與水反應，且其餘部分與二氧化碳反應以形

成氫氣及一氧化碳，其中水:甲烷莫耳比宜為 0.1 至 2、較佳為 0.1 至 1。

【0048】 在本發明方法之一較佳具體實例中，將含二氧化碳之副產物氣體用作二氧化碳來源。

【0049】 含二氧化碳及含甲烷之副產物氣體可一起或各別地引入反應空間。然而，亦可適於將含二氧化碳之副產物氣體分餾且僅將已在分餾中分離出之二氧化碳饋入反應空間。由此可避免將非所需材料（例如氮氣，其構成高爐氣之約 50 體積%）引入反應空間。此外，預先移除高爐氣中之其他非所需材料（例如重金屬）可為有利的。該等移除或分餾步驟可利用熟習此項技術者已知之所有方法進行。

【0050】 本發明方法原則上適用於利用任何含烴（較佳含烷烴、尤其含甲烷）及/或含二氧化碳之副產物氣體。然而，較佳用於自煉焦廠氣體製造包含氫氣及一氧化碳之合成氣體。

【0051】 當使用含二氧化碳之副產物氣體時，甲烷轉化所需之甲烷適當地獲自一或多個甲烷來源（例如煉焦廠氣體及/或天然氣）且引入反應空間。

【0052】 關於載體，可使用熟習此項技術者已知之所有載體，例如 α -氧化鋁 (Al_2O_3)、熔融矽石 (SiO_2)、富鋁紅柱石 ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$)、堇青石 ($(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})_2(\text{Al}_2\text{Si})[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{18}]$)、堝滑石 ($\text{SiO}_2\cdot\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) 及含碳顆粒材料，較佳為含碳顆粒材料。

【0053】 出於本發明目的，含碳顆粒材料為宜由固體顆粒組成之材料，該等固體顆粒包含至少 50 重量%、較佳至少 80 重量%、尤其至少 90 重量%碳。含碳顆粒材料宜具有 0.5 mm 至 100 mm、較佳 1 mm 至 80 mm 之粒徑（亦即等效直徑），粒徑可藉由使用特定篩孔尺寸進行篩分來測定。含碳顆粒材料宜為球形的。在本發明方法中，可使用許多不同含碳顆粒材料。此類顆粒材料可例如主要由煤、焦炭、碎焦炭及/或其混合物組成。碎焦炭

之粒徑通常小於 20 mm。此外，含碳顆粒材料可包含以顆粒材料之總質量計 0 重量%至 15 重量%、較佳 0 重量%至 5 重量%金屬、金屬氧化物及/或陶瓷。尤其較佳使用顆粒材料，該等顆粒材料包含碎焦炭及/或低值（亦即不立即適用於熔煉製程）焦炭、基於褐煤或硬煤之煉焦廠焦炭，較佳為基於褐煤或硬煤且表面積宜大於 100 m²/g、較佳大於 250 m²/g、尤其為 500 m²/g 之高孔隙率煉焦廠焦炭及/或自生物質獲得之焦炭。

【0054】 可藉由本發明方法形成之含碳固體（較佳為碳）在載體上、宜在含碳顆粒材料上宜沈積至以所形成之碳的總質量計至少 75 重量%、較佳至少 80 重量%、極尤其較佳至少 90 重量%、尤其至少 95 重量%的程度。

【0055】 當進行本發明方法時，由於所形成之碳主要沈積在載體上、較佳在含碳顆粒材料之粒子上，且僅僅在尺寸、結構及強度方面有變化，因此其不呈現問題。載體（較佳含碳顆粒材料）自氣相過濾碳，以使得所製造之合成氣體可在幾乎無碳粒子之情況下自反應空間取出。合成氣體中之碳含量宜不超過<2 毫克/標準立方公尺、較佳<0.5 毫克/標準立方公尺、尤其較佳<0.1 毫克/標準立方公尺、尤其<0.05 毫克/標準立方公尺。

【0056】 以逆流形式輸送氣體及固體（載體）得到具有整合熱再循環之操作模式。此處，反應區定位於反應器之中間區段中之高溫水準下，而溫度在上方及下方周邊區中降低。為了達成此操作狀態，氣體流動及固體流動必需有利地彼此匹配。因此，固體滯留時間宜如下與反應器中之氣體滯留時間相結合：

【0057】 在標準條件下固體滯留時間/氣體滯留時間宜在 200 至 5000 範圍內、較佳在 300 至 3000 範圍內，尤其為 400 至 2000。

【0058】 固體之截面通量宜為 0.01 kg/m²/s 至 20 kg/m²/s，較佳為 0.05 kg/m²/s 至 10 kg/m²/s，尤其為 1 kg/m²/s 至 5 kg/m²/s。

【0059】 本發明方法能夠實現根據需求控制合成氣體中氫氣:一氧化

碳比。本發明方法之一具體實例充分利用藉由以下方式沈積碳之機制：將氣態起始材料以 >1 之碳/氧莫耳比 C/O 引入反應空間，以使得除合成氣體以外，碳經有意地製造且沈積在支撐物上，較佳為含碳顆粒材料之粒子。

【0060】 另一方面，當設定 <1 之碳/氧莫耳比 C/O 時，可自顆粒材料之粒子移除碳。

【0061】 以此方式，低值顆粒材料可藉由有目標地增加或減少孔隙體積而轉化成高值焦炭產物，該高值焦炭產物可自反應器空間取出且用於例如高爐或鑄造廠。出於本發明目的，高值焦炭產物為具有 35 mm 至 80 mm 之直徑及根據 ISO/FDIS 18894:2003 高爐焦炭之轉鼓強度 $I_{40}>40\%$ 之焦炭。

【0062】 進行本發明方法所需之熱能可例如經由氧化、太陽能及/或電能來源提供。能量輸入可利用熟習此項技術者已知之所有方法實現。

【0063】 在一較佳具體實例中，進行本發明方法所需之熱能藉由氧化或部分氧化包含烴及/或氫氣之燃料來製造。關於氧化劑，較佳使用空氣及/或富含氧之空氣及/或工業級氧氣。氧化或部分氧化可在反應空間外部進行，為此目的將燃料與氧化劑混合且進行反應。所得熱氣體隨後引入反應空間且通過載體（較佳含碳顆粒材料），在此期間其將其一部分顯熱轉移至載體（較佳含碳顆粒材料）及/或待反應之氣體。然而，氧化劑亦可引入反應空間中且在該反應空間中與所存在之燃料混合並反應。

【0064】 若含碳顆粒材料包含在高溫下可放出熱解氣體之基於褐煤、硬煤或生物質之低值煉焦廠焦炭，則出於能量產生之目的，可能宜隨後將氧氣饋入熱解區並在 $>1000^{\circ}\text{C}$ 之溫度下至少部分地氧化熱解氣體以形成合成氣體。

【0065】 在另一具體實例中，熱氣體藉助於電熱裝置製造，該電熱裝置配置在反應空間外部，且氣流經輸送通過該電熱裝置且由此藉助於電弧加熱，隨後其在介於 2000°C 至 5000°C 範圍內、較佳 3500°C 至 4000°C 之溫度

下引入高溫區，在該高溫區中，其將其熱量轉移至反應物。氣流可例如由氫氣組成，氫氣在甲烷分解過程中獲得且自反應空間取出，且在可能的純化（例如除塵）之後饋入電熱裝置且至少部分電離。

【0066】 在本發明方法之另一較佳具體實例中，熱能藉由反應空間中之電磁感應產生。為此目的，在反應空間中配置一或多個導電元件以使得其可與待反應之氣體及/或含碳顆粒材料熱接觸。交變電磁場在導電元件中產生渦流，該等導電元件因此經加熱。以此方式產生之熱量直接或間接轉移至待反應之氣體且由此涵蓋合成氣體形成所需之至少一部分能量。導電元件固定於反應空間中之適當位置處及/或以顆粒形式分佈在含碳顆粒材料中，以使得其與此一起引入反應空間且與其一起自反應空間移除。

【0067】 亦宜在反應空間中藉助於電流來產生熱能，該電流通過含碳顆粒材料且加熱後者。

【0068】 含烴（較佳含烷烴、尤其含甲烷）及/或含二氧化碳之副產物氣體、伴隨氣體及/或生物氣體之根據本發明的反應宜在反應區中在 800°C 至 1800°C、較佳在 1000°C 至 1600°C 範圍內、尤其 1100°C 至 1400°C 之溫度下進行。

【0069】 根據本發明之反應宜在大氣壓至 50 巴之壓力下進行。本發明方法較佳在獲得副產物氣體、伴隨氣體及/或生物氣體之壓力範圍內進行。

【0070】 載體（較佳含碳顆粒材料）較佳作為可移動床（例如移動床或流體化床）與反應氣體（尤其甲烷及二氧化碳，其宜以與顆粒材料逆流之形式輸送）一起輸送通過反應空間。為此目的，反應空間宜配置為立軸式以使得移動床之移動純粹在重力作用下進行。然而，載體（較佳含碳顆粒材料）亦可作為流體化床輸送通過反應空間。兩種變化形式均允許連續或準連續操作模式。

【0071】 當使用移動床或流體化床時，載體（較佳含碳顆粒材料）在

反應器入口處之溫度宜在 0°C 至 300°C 範圍內、較佳在 10°C 至 150°C 範圍內、尤其在 50°C 至 100°C 範圍內。反應器入口處之饋入氣體之溫度宜在 0°C 至 100°C 範圍內、較佳在 10°C 至 50°C 範圍內。

【0072】 若載體（較佳含碳顆粒材料）作為移動床輸送通過反應空間，則本發明方法之一尤其較佳變化形式使顆粒材料在環境溫度（適當地為 0°C 至 300°C，較佳為 10°C 至 150°C，尤其為 20°C 至 100°C）下引入反應空間，在該反應空間處該顆粒材料首先經加熱至最高溫度隨後再冷卻，其中最高溫度位於溫度普遍超過 1000°C 之高溫區中。可進行冷卻下降至接近環境溫度，以使得不需要使自反應空間取出之含碳顆粒材料冷卻或驟冷。為了產生並維持所述溫度特徵，提出將至少含甲烷及/或含二氧化碳之副產物氣體、伴隨氣體及/或生物氣體在環境溫度（宜在 0°C 至 100°C 範圍內、較佳在 10°C 至 50°C 範圍內）下引入反應空間且以逆流形式輸送通過移動床。在其通過反應空間之路徑上，副產物氣體、伴隨氣體及/或生物氣體以與移動床直接接觸之形式交換熱量，其中加熱副產物氣體、伴隨氣體及/或生物氣體至超過 1000°C 且同時冷卻移動床。在反應區、高溫區中，所形成之熱合成氣體再次以逆流形式輸送通過移動床且藉由與後者直接熱交換而冷卻，以使得氫氣及一氧化碳可自溫度接近環境溫度（宜為 10°C 至 400°C，尤其為 20°C 至 200°C）之反應空間取出。製造合成氣體所需之熱能尤其於高溫區中產生及/或引入高溫區中。然而，不應排除在反應空間之其他位置處產生及/或引入熱能。

【0073】 以此方式進行該方法，可極快速地，宜以 >200 K/s、較佳 >300 K/s、尤其較佳 >500 K/s、尤其 >1000 K/s 冷卻高溫區中形成之合成氣體，由此可有效抑制布氏反應及甲烷化，藉助於該布氏反應及甲烷化，在第一種情況下由一氧化碳形成二氧化碳及碳且在第二種情況下由氫氣及碳形成甲烷。相對於在最高溫度下之產率，冷卻區中 CO 及 H₂ 之產率損失宜小於

10%、較佳小於 5%、尤其較佳小於 3%、尤其小於 2%。

【0074】 本發明提供一種由載體材料（較佳含碳顆粒材料）形成之迴路，經由該迴路在高溫區中形成之一部分合成氣體以逆流形式輸送且由此冷卻。同樣可使用熱管，經由該熱管自合成氣體移除熱量。經由顆粒材料迴路移除之熱量及經由熱管移除之熱量均可用於預熱起始材料。當該製程為熱整合組合部位之一部分時，合成氣體之顯熱可輸出至其他製程。在此情況下，不需要提供用於冷卻合成氣體之熱傳遞區或提供固體在熱解反應器中之循環。

【0075】 構成自反應空間取出之含碳產物之粒子的粒徑及密度具有一定分散度，以使得僅有時可直接利用含碳產物作為例如高爐焦炭。高爐焦炭宜具有在 35 mm 至 80 mm 範圍內之粒徑及在 0.9 g/cm^3 至 1.1 g/cm^3 範圍內之密度。根據本發明，自反應空間取出之含碳顆粒材料因此藉由篩分及/或分類來歸類。在所需規格內之粒子作為產物排出。對於預定用途而言直徑過小或密度過低或過高之粒子較佳經再循環至同一反應空間或並行操作之反應空間。直徑過大之粒子在再循環之前經粉碎，其中細粉經再循環。

【0076】 在本發明方法之一具體實例中，方法中存在之氣體（亦即氫氣或合成氣體）因此宜藉由通過包含例如褐煤焦炭及/或硬煤焦炭之焦炭床來純化，且由此除去自身在合成氣體中為非所需的或可在反應空間中轉化成非所需物質之物質。視其品質而定，裝載有非所需物質之焦炭在氣體純化期間可宜藉由燃燒處置或作為飼料傳遞至煉焦廠。

【0077】 本發明方法使得可藉由純化並轉化成合成氣體及/或氫氣來利用包含烴（尤其甲烷）及/或二氧化碳之副產物氣體、伴隨氣體及/或生物氣體的多成分混合物作為材料。氫氣、一氧化碳及/或氫氣與一氧化碳之混合物可隨後自甲烷反應中形成之合成氣體分離出，且自身作為產物傳遞或用於製造產物（諸如甲醇、甲醚或具有大於或等於兩個碳原子之基本骨架

※ 申請案號：102146494

※ 申請日：102.12.17

※IPC 分類：C01B3/34(2006.01)
C10B55/10(2006.01)**【發明名稱】(中文/英文)**

用於利用副產物氣體，伴隨氣體及/或生物氣體的方法

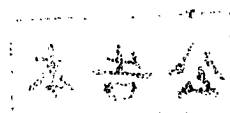
Process for utilizing coproduct gases, accompanying gases and/or biogases

【中文】

本發明係關於一種用於利用含烴及/或含二氧化碳之副產物氣體、伴隨氣體及/或生物氣體的方法，其中將含烴及/或含二氧化碳之副產物氣體、伴隨氣體及/或生物氣體引入反應空間中，且將該副產物氣體、伴隨氣體及/或生物氣體中所包含之多成分混合物於高溫區中在超過 1000°C 之溫度下且在載體存在下轉化成包含超過 95 體積% CO、CO₂、H₂、H₂O、CH₄ 及 N₂ 的產物氣體混合物且視情況轉化成含碳固體，該含碳固體在該載體上沈積至以該含碳固體之總質量計至少 75 重量%之程度，其中反應區中副產物氣體、伴隨氣體及/或生物氣體之氣體混合物之流速小於 20 m/s。

【英文】

The invention relates to a process for utilizing a hydrocarbon-comprising and/or carbon dioxide-comprising coproduct gas, accompanying gas and/or biogas, wherein hydrocarbon-comprising and/or carbon dioxide-comprising coproduct gas, accompanying gas and/or biogas is introduced into a reaction space and the multicomponent mixture comprised in the coproduct gas, accompanying gas and/or biogas is converted in a high-temperature zone at temperatures of more than 1000°C and in the presence of a carrier into a product gas mixture which comprises more than 95% by volume of CO, CO₂, H₂, H₂O, CH₄ and N₂ and optionally into a



carbon-comprising solid which is deposited to an extent of at least 75% by weight, based on the total mass of the carbon-comprising solid, on the carrier where the flow velocity of the gas mixture of coproduct gas, accompanying gas and/or biogas in the reaction zone is less than 20m/s.

圖式

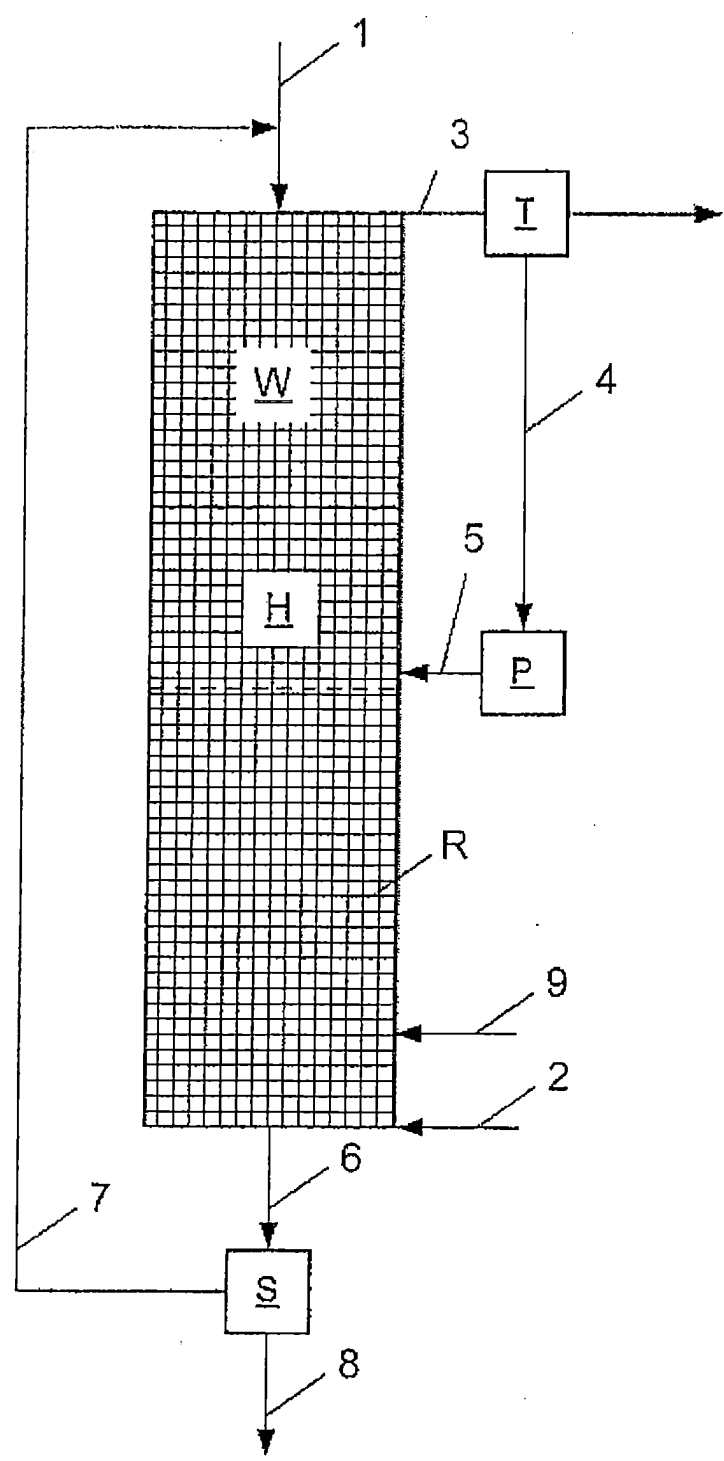


圖1

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- 1：饋料線
- 2：含甲烷副產物氣體
- 3：管線
- 4：氫氣
- 5：熱氣體
- 6：顆粒材料
- 7：管線
- 8：殘留材料
- 9：二氧化碳
- H：高溫區
- P：電熱裝置
- R：反應空間
- S：分離設備
- T：分離設備
- W：移動床

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

用於利用副產物氣體，伴隨氣體及/或生物氣體的方法

Process for utilizing coproduct gases, accompanying gases and/or biogases

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種用於利用副產物氣體、伴隨氣體及/或生物氣體作為材料的方法，該等副產物氣體、伴隨氣體及/或生物氣體的主要成分為不同比例的 C1 至 C4 烷烴，主要為甲烷，亦為氫氣、水蒸汽、一氧化碳及二氧化碳。

【先前技術】

【0002】 出於本發明目的，副產物氣體為在基礎工業材料製造過程中獲得之可燃的殘餘氣體或煙道氣。副產物氣體之實例為轉爐氣及高爐氣（其基本上由一氧化碳、氮氣及二氧化碳組成）以及包含甲烷之煉焦廠氣體（焦爐氣）（其中除甲烷、一氧化碳及氮氣以外亦可存在超過 50% 的氫氣）。

【0003】 由於副產物氣體中所包含之物質的分離在製程工程方面為複雜的，能源消耗量大且僅在極罕見情況下才為經濟的，故此等氣體目前主要在特定發電站用作燃料或在燃燒塔中燃燒或後燃燒。由此產生釋放至大氣中之破壞氣候之二氧化碳。利用副產物氣體作為材料亦因高固體含量及高硫含量而變得困難的，該高固體含量及高硫含量在催化過程中將使催化劑中毒或碳化。

【0004】 早在 1980 年代，已考慮使用副產物氣體，尤其針對使碳成分甲烷化隨後用於合成甲醇：

【0005】 JP-56-8408 揭示將焦爐氣與轉爐氣以 3 之 H₂:CO 體積比混合接著使該混合物甲烷化。富含甲烷之氣體在藉由添加氧氣進一步處理之後

經 CrO 催化劑部分氧化成甲醇。

【0006】 EP 200880 描述，基於 JP-56-8408，將焦爐氣或經處理之焦爐氣與轉爐氣以約 2 之 $H_2:CO$ 體積比混合接著將該混合物直接用於合成甲醇。

【0007】 DE 3805397 揭示一種用於自焦爐氣及熔爐氣製備甲醇之催化方法。

【0008】 Haldor-Topsoe 之 TREMP 方法（發表於 CN 101649233 B）描述一種用於利用來自煤氣化之揮發性產物作為材料的方法。為了獲得限定之可再現組成，富含 CO 及富含 H_2 之氣體在甲烷化步驟中轉化成合成天然氣。據陳述使用一系列催化劑及吸收劑/吸附劑，以便移除氨氣、氧氣、焦油及其他催化劑毒物以及不飽和烴。

【0009】 所述方法之缺點在於 (i) 甲烷化具有較低效率，因為其在低溫水準下為放熱過程，使得該方法產生之廢熱難以利用；(ii) 甲烷化為體積減小性平衡反應，且因此需要高壓（典型地大於 50 巴）以便達成經濟可行的轉化；(iii) 催化劑為必需的且由於碳化及中毒而必需定期（在極端情況下每 5 秒至 300 秒）更換，及 (iv) 甲烷化在增值鏈中為倒退步驟，因為合成天然氣必需在甲烷化之後轉化回合成氣體。

【0010】 此外，已想到在高爐法中使用副產物氣體作為焦炭替代物。

【0011】 出於本發明目的，伴隨氣體為化石燃料氣體，其在石油開採過程中在脫氣期間自油井及石油層放出。視油田而定，每公噸石油獲得 25 m^3 至 800 m^3 氣體。

【0012】 由於伴隨氣體之加工或運輸困難，故通常將其燃燒或再注入貯器中以維持壓力。

【0013】 出於本發明目的，術語生物氣體指藉由任何類型之生物質之發酵而形成之可燃氣體。生物氣體在使廢棄及可再生原料發酵之生物氣體製造廠中製造。

之副產物氣體、伴隨氣體及/或生物氣體作為材料的方法，該方法不需要含活性金屬之催化劑。另一目的為提供一種用於合成氣體製造之方法，該方法不僅可產生固定之氫氣:一氧化碳比，而且其中該氫氣:一氧化碳比可根據需求加以控制。此外，本發明之一目的在於提供用於化學工業之具有低 CO₂ 足跡之合成氣體及氫氣。

【0024】 出於本發明目的，相對長鏈烴為具有超過兩個碳原子之基本碳架構之烴。

【發明內容】

【0025】 此目的根據本發明利用以下方法實現：將含烴及/或含二氧化碳之副產物氣體、伴隨氣體及/或生物氣體引入反應空間中，且將副產物氣體、伴隨氣體及/或生物氣體中所包含之多成分混合物在高溫區中在超過 1000°C 之溫度下在載體存在下轉化成包含超過 95 體積% CO、CO₂、H₂、H₂O、CH₄ 及 N₂ 之產物氣體混合物且視情況轉化成含碳固體，該含碳固體在載體上沈積至以所形成之含碳固體之總質量計至少 75 重量%之程度，其中反應區中副產物氣體、伴隨氣體及/或生物氣體之氣體混合物之流速小於 20 m/s。

【實施方式】

【0026】 出於本發明目的，含碳固體為宜包含至少 90 重量%，較佳至少 95 重量%、尤其較佳至少 98 重量%、尤其至少 99 重量%碳之產物。

【0027】 反應區中副產物氣體、伴隨氣體及/或生物氣體之氣體混合物之流速宜小於 10 m/s、較佳小於 5 m/s，尤其小於 1 m/s。

【0028】 通用術語副產物氣體特定言之包含具有以下組成之含二氧化碳之高爐氣及轉爐氣以及含甲烷之焦爐氣：

【0029】 高爐氣典型地包含 40 體積%至 70 體積%氮氣(較佳 45 體積%至 60 體積%氮氣)、20 體積%至 30 體積%一氧化碳、20 體積%至 25 體積%二氧化碳及 2 體積%至 4 體積%氫氣。

【0030】 轉爐氣典型地包含 10 體積%至 20 體積%二氧化碳、60 體積%至 70 體積%一氧化碳、15 體積%至 25 體積%氮氣（較佳 15 體積%至 20 體積%氮氣）及 1 體積%至 5 體積%氫氣。

【0031】 煉焦廠氣體典型地包含 50 體積%至 65 體積%氫氣（較佳 50 體積%至 60 體積%氫氣）、15 體積%至 50 體積%甲烷（較佳 20 體積%至 30 體積%甲烷）、5 體積%至 15 體積%氮氣及 1 體積%至 10 體積%一氧化碳及 0 體積%至 5 體積%二氧化碳。

【0032】 高爐操作器產生之副產物氣體宜由以下組成：80 體積%至 90 體積%高爐氣、1 體積%至 10 體積%轉爐氣及 1 體積%至 10 體積%焦爐氣，例如 85 體積%高爐氣、5 體積%轉爐氣及 5 體積%焦爐氣。

【0033】 伴隨氣體宜包含甲烷、乙烷、乙烯、丙烷、丙烯及丁烷且宜具有以下組成：75 體積%至 85 體積%甲烷、1 體積%至 10 體積%乙烷、1 體積%至 10 體積%丙烷、1 體積%至 10 體積%丁烷、0.1 體積%至 5 體積%氮氣及 0 體積%至 1 體積%二氧化碳，例如 81 體積%甲烷、5 體積%乙烷、6 體積%丙烷、4 體積%丁烷、1 體積%氮氣及小於 0.15 體積%二氧化碳。

【0034】 生物氣體宜具有以下組成：50 體積%至 70 體積%甲烷、30 體積%至 40 體積% CO₂ 及 1 體積%至 15 體積% N₂。

【0035】 視利用機會而定，亦可使用不同比例之焦爐氣、高爐氣、轉爐氣及/或煙道氣之混合物，且較佳為焦爐氣及轉爐氣之混合物。

【0036】 為了有效地利用副產物氣體（尤其高爐氣及轉爐氣）作為材料，可能有必要添加呈天然氣形式之甲烷或 C₂-C₄ 烴。

【0037】 副產物氣體、伴隨氣體及/或生物氣體（較佳副產物氣體）之多成分混合物包含烷烴（尤其甲烷），亦包含氫氣、水蒸汽、一氧化碳、二氧化碳及氮氣，該多成分混合物宜藉助於本發明方法轉化成限定之產物氣體混合物，該產物氣體混合物主要包含氫氣、水蒸汽、一氧化碳、二氧

之煙)。

【0078】 利用副產物氣體、伴隨氣體及/或生物氣體作為材料之一優點在於，除了避免燃燒時將形成之 CO_2 排放以外，與在燃燒塔中燃燒相比，藉由二氧化碳反應可多利用高達 25% 百分比之副產物氣體成分。

【0079】 產物氣體混合物之所有成分(除氮氣以外)均可在材料方面用作 C、CO 及 H_2 ；就所提及之三種成分而言作為材料之利用百分比宜大於 95%、較佳大於 98%、尤其大於 99%。

【圖式簡單說明】

【0080】

在下文中，藉助於圖 1 中示意性展示之實施例來說明本發明。

圖 1 展示本發明方法之變化形式，其中甲烷與二氧化碳在連續製程中反應以形成合成氣體及高爐焦炭。含碳顆粒材料(例如碎焦炭)在環境溫度下經由饋料線 1 自上方引入反應空間 R，其隨後在重力作用下在移動床 W 中向下傳送通過該反應空間。同時，含甲烷副產物氣體 2(例如煉焦廠氣體)及另外視情況選用之天然氣與二氧化碳 9 一起自下方引入反應空間 R 且以逆流形式向上輸送通過移動床 W。在環境溫度下進入反應空間 R 之氣體 2 及 9 在其向上路徑上藉由與移動床 W 直接熱交換而加熱。在溫度普遍超過 1000°C 之高溫區 H 中，主要甲烷與二氧化碳反應以形成氫氣及一氧化碳，產生合成氣體。然而，藉由甲烷熱分解及布氏反應亦形成碳，且此主要沈積在移動床 W 之含碳粒子上。所形成之熱合成氣體繼續向上流動且藉由與移動床 W 直接熱交換而冷卻，以使得溫度可能超過環境溫度但低於反應溫度至少 500 K 之合成氣體可經由管線 3 取出。在分離設備 T 中，氫氣 4 自合成氣體分離出隨後藉助於電弧在電熱裝置 P 中轉化為熱氣體 5。將熱氣體 5 在介於 2000°C 至 5000°C 範圍內之溫度下引入高溫區 H，且在該高溫區中提供製造合成氣體所需之大部分能量。在反應空間 R 之底端，顆粒材料 6 在

幾乎環境溫度下取出且此因碳沈積之故可用作例如高爐焦炭或煉焦廠添加劑。由於直徑過大 ($>80\text{ mm}$) 或過小 ($<35\text{ mm}$) 或強度過低 (根據 ISO/FDIS 18894:2003 高爐焦炭之轉鼓強度 $I_{40}>40\%$) 而不滿足品質要求之顆粒材料 6 的組分在分離設備 S 中藉由篩分及/或分類而分離出，且在可能的粉碎之後經由管線 7 再循環至反應空間 R。殘留材料 8 為高爐焦炭，其作為高值產物傳遞。

【符號說明】

【0081】

- 1：饋料線
- 2：含甲烷副產物氣體
- 3：管線
- 4：氫氣
- 5：熱氣體
- 6：顆粒材料
- 7：管線
- 8：殘留材料
- 9：二氧化碳
- H：高溫區
- P：電熱裝置
- R：反應空間
- S：分離設備
- T：分離設備
- W：移動床

申請專利範圍

1. 一種用於利用含烴及/或含二氧化碳之副產物氣體、伴隨氣體及/或生物氣體的方法，其中將含烴及/或含二氧化碳之副產物氣體、伴隨氣體及/或生物氣體引入反應空間中，且將該副產物氣體、伴隨氣體及/或生物氣體中所包含之多成分混合物在高溫區中在自 1100°C 至 1400°C 範圍內之溫度下且在載體存在下轉化成包含超過 95 體積% CO、CO₂、H₂、H₂O、CH₄ 及 N₂ 的產物氣體混合物，其中該載體作為移動床輸送通過該反應空間，且該副產物氣體、伴隨氣體及/或生物氣體之氣體混合物以逆流形式輸送至該載體，且在該高溫區中形成之熱合成氣體進一步以逆流形式輸送通過該移動床且藉由與此直接熱交換而冷卻，其中反應區中副產物氣體、伴隨氣體及/或生物氣體之氣體混合物之流速小於 20 m/s 且在該高溫區中形成之合成氣體以 >200 K/s 冷卻。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該流速小於 10 m/s。
3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中在標準條件下該等固體滯留時間/單位氣體滯留時間在 200 至 5000 範圍內。
4. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中甲烷反應所需之二氧化碳至少部分經由含二氧化碳之副產物氣體提供。
5. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中該等氣態起始材料之碳/氧莫耳比設為大於 1。
6. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中該等氣態起始材料之碳/氧莫耳比設為小於 1。
7. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中將含碳顆粒材料用作載體。
8. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中該載體在自 0°C 至 300°C 之溫度下引入該反應空間。

9. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中氫氣及一氧化碳自溫度為自 10°C 至 400°C 之該反應空間取出。
10. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中該方法在不使用含活性金屬之催化劑之情況下進行。
11. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中將該等氣態起始材料以 >1 之碳/氧莫耳比 C/O 引入該反應空間，以使得除合成氣體以外，碳經有意地製造且沈積在含碳顆粒材料上。
12. 一種根據申請專利範圍第 11 項製造之碳之用途，其用於高爐或鑄造廠。