

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380110925.1

[51] Int. Cl.

*C01B 3/26 (2006.01)*

*D01F 9/127 (2006.01)*

*D01F 9/133 (2006.01)*

[45] 授权公告日 2009年2月4日

[11] 授权公告号 CN 100457602C

[22] 申请日 2003.11.21

[21] 申请号 200380110925.1

[86] 国际申请 PCT/GB2003/005086 2003.11.21

[87] 国际公布 WO2005/054124 英 2005.6.16

[85] 进入国家阶段日期 2006.6.27

[73] 专利权人 斯塔托伊尔公司

地址 挪威斯塔万格

[72] 发明人 埃米尔·埃德温 托尔·阿尼森  
克努特-伊瓦尔·阿瑟 厄林·赖特  
约翰·A·约翰森

[56] 参考文献

US4435376A 1984.3.6

WO9943609A1 1999.9.2

审查员 董 刚

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 黄益芬 巫肖南

权利要求书2页 说明书11页 附图1页

[54] 发明名称

烃的转化方法

[57] 摘要

本发明提供了一种将天然油气藏中提取的气态烃转化成碳的方法，该方法包括在反应器中并于升高的温度下将所述的气态烃与具有能将所述烃转化成碳和氢的催化剂相接触；燃烧由烃转化产生的氢，任选地在产生的氢从未转化的烃中分离出来后，燃烧所述氢以提供能量；以及将产生的能量用于对所述反应器或流至反应器的气态烃进行加热，或用来为消耗热量或能量的设备加热或提供能量。

1. 一种将从天然油气藏提取的气态烃转化成碳的方法，该方法包括在反应器中于升高的温度下将所述气态烃与能将所述烃转化成碳和氢的催化剂相接触；将产生的氢从未转化烃中分离；燃烧所述氢以产生能量；以及将产生的能量用来加热所述反应器或流至反应器的气态烃。
2. 根据权利要求 1 所述的方法，其中产生的能量用来加热所述反应器或流至反应器的气态烃。
3. 根据权利要求 1 所述的方法，其中产生的能量用来为发电机提供能量。
4. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述的催化剂是颗粒状的。
5. 根据权利要求 2 所述的方法，其中所述的催化剂是颗粒状的。
6. 根据权利要求 3 所述的方法，其中所述的催化剂是颗粒状的。
7. 根据权利要求 1-6 中任一项所述的方法，其中所述的催化剂是阮内金属。
8. 根据权利要求 1-6 中任一项所述的方法，其中所述催化剂含有一种选自 Ni、Co 和 Fe 的元素。
9. 根据权利要求 1-6 中任一项所述的方法，其中所述的催化剂为众数粒径 1 至 300 $\mu\text{m}$  的颗粒。
10. 根据权利要求 7 所述的方法，其中所述的催化剂为众数粒径 1 至 300 $\mu\text{m}$  的颗粒。
11. 根据权利要求 8 所述的方法，其中所述的催化剂为众数粒径 1 至 300 $\mu\text{m}$  的颗粒。
12. 根据权利要求 1-6 中任一项所述的方法，其中氢是在内燃机中燃烧。
13. 根据权利要求 7 所述的方法，其中氢是在内燃机中燃烧。
14. 根据权利要求 8 所述的方法，其中氢是在内燃机中燃烧。
15. 根据权利要求 1-6 中任一项所述的方法，其中采用氢可渗透的膜将氢从未转化的烃中分离。
16. 根据权利要求 7 所述的方法，其中采用氢可渗透的膜将氢从未转化的烃中分离。

17. 根据权利要求 8 所述的方法,其中采用氢可渗透的膜将氢从未转化的烃中分离。

18. 根据权利要求 9 所述的方法,其中采用氢可渗透的膜将氢从未转化的烃中分离。

19. 根据权利要求 10 所述的方法,其中采用氢可渗透的膜将氢从未转化的烃中分离。

20. 根据权利要求 11 所述的方法,其中采用氢可渗透的膜将氢从未转化的烃中分离。

21. 根据权利要求 12 所述的方法,其中采用氢可渗透的膜将氢从未转化的烃中分离。

22. 根据权利要求 13 所述的方法,其中采用氢可渗透的膜将氢从未转化的烃中分离。

23. 根据权利要求 14 所述的方法,其中采用氢可渗透的膜将氢从未转化的烃中分离。

24. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述催化剂是海绵状铁。

25. 一种用于将烃气体转化成碳的设备,所述设备包括:具有气体入口(18)和气体出口(19)的反应器(2);

用于将氢从烃和含烃气体中除去的分离器(4);

从所述气体出口至所述分离器的气体导管(3);

准备用来燃烧从所述分离器分出的氢以产生能量的燃烧器(9);

准备用来将来自所述燃烧器的能量转移到所述反应器或其它消耗热量和能量的设备(20)的能量转移器(11)。

26. 根据权利要求 25 中的设备,进一步包括发电机(20),该发电机由所述燃烧器提供能量。

## 烃的转化方法

本申请涉及一种将烃转化成环保产品的方法，具体地说，是将烃转化成碳，更具体地说，是转化成含有纳米碳纤维（CNF）的碳，或又称为丝状碳或原纤维碳的方法。

近年来由于例如天然气等烃类燃烧而导致的二氧化碳在大气中排放的问题已成为十分热门的环境话题。已经投入了大量资源来进行如天然气等烃的能量转化方法和设备的研究，通过所研究方法和设备，能避免或至少明显减少二氧化碳在大气中的排放。

从地下贮库所提取的烃提取物中，经常的情况下液态烃是想要得到的产物，而气态烃，特别是  $C_{1-3}$  的烃，尤其是甲烷，被不受欢迎地大量提取出来。一种解决方法是将气体送回到地下贮库，但这种方法比较昂贵。另一种解决方法是将这些不必要的气体烧掉，但这会产生二氧化碳，从环境的角度来说这是不希望有的。

烃类的能量转换正常地应包括燃烧产生水和  $CO_2$ 。可采用以下方法来减少  $CO_2$  的排放，即将排出物分离成富含  $CO_2$  的部分和含  $CO_2$  少的部分，富含  $CO_2$  的部分可通过如注入油田的方法被存放，含  $CO_2$  少的部分排放到大气中。该方法所需要的设备笨重并且昂贵，通常仅适合大型的工厂。

很久之前就知道烃的气体与金属表面的相互作用可以发生脱氢作用，并使得金属表面生成碳须（whiskers）。最近发现这些碳纤维直径为约 3 至 100nm，长度为约 0.1 至 1000 $\mu$ m 的碳须具有有趣的和潜在的有益性质。例如，具有作为贮存氢的贮库的能力。（例如，可参见 Chambers et al. in J. Phys. Chem. B 102: 4253-4256 (1998) 和 Fan et al. in Carbon 37: 1649-1652 (1999)）

但这种烃向氢和碳的转化是吸热的，现在还没有提出一种处理烃类的方法或产生能量的方法。

我们现在已经认识到，采用这样的脱氢反应，烃气能被转化成具有商业价值并容易运输的产品-碳，而不会有明显的  $CO_2$  排放物产生。

因此，从一方面来看，本发明提供了一种将天然的油气藏中提取的气态烃转化成碳的方法，该方法包括在反应器中并于升高的温度下，将所述的气

态烃与具有能将该烃转化成碳和氢的催化剂相接触；将产生的氢从未转化的烃中分离出来；燃烧所述的氢以产生能量；以及使用产生的能量加热所述的反应器或流至反应器的气态烃，或者用来为消耗热量或能量的设备加热或提供能量。

从更进一步的方面来看，本发明提供了一种将烃气体转换成碳的设备，所述设备包括：

具有气体入口和气体出口的反应器；

用于将氢从烃和含烃气体中除去的分离器；

从所述气体出口至所述分离器的气体导管；

准备用来燃烧从所述分离器分出的氢以产生能量的燃烧器，；

准备用来将来自所述燃烧器的能量转移到所述反应器或其它消耗热量和能量的设备的能量转移器，。

其它消耗热量和能量的设备可以是任何有此输入需要的设备，例如发电机或空气或水的加热设备，如中心供热系统。

虽然从未转化的烃的气体中分离出来氢，其燃烧的产物基本上是无二氧化碳的，但分离作用仅仅能部分地减少 CO<sub>2</sub> 排放量而不能全部消除 CO<sub>2</sub> 的排放。

分离出的氢典型地含有不超过 30 摩尔%的烃，特别是不超过 10 摩尔%，具体地说的不超过 5 摩尔%，更具体地说的不超过 1 摩尔%。

分离出的氢至少一部分优选被燃烧而为反应器提供热量。这种作用可以是直接的或间接的，或两者兼而有之，例如，将燃烧产生的蒸气用于热交换和/或驱动发电机，发电机的输出可被用来加热反应器或输至反应器的气体。氢典型地在内燃机中燃烧，然而使用催化转化器使其转化为水被认为是包含在燃烧的范围内的。

本发明的方法中使用的气态烃优选直接取自烃井，可任选地先传送至管路，但优选在井源部位(well head)。在使用之前可任选地将该气态烃装在容器中，例如，采用罐装。

本发明使用的催化剂典型地是 De Jong 等在 Catal. Rev. Sci. Eng. 42: 481-510 (2000) 或 Rodriguez 等在 J. Mater. Res. 8 : 3233-3250 (1993)中提到的那些金属，以上两篇文章的内容在此作为参考文献引入。根据本发明，使用的金属催化剂优选自 5 至 10 组金属，例如，镍、铁、钴、钒、钼、铬和

钨，以及它们的合金，如 Fe/Ni, Cu/Ni 等合金，还可以使用镧系元素。一般来讲，对金属的要求是该金属能够形成在碳生产的温度下不稳定的碳化物。贵金属，例如 Pt、Au 和 Ag，可以沉积在这些金属或合金的表面。催化剂中特别优选的过渡金属为镍、铁或钴或其中两者或三者的混合物，如 Ni/Fe。特别优选金属催化剂中过渡金属含量为含有至少 50%wt 的镍，例如 70%Ni/30%Fe 或 100% Ni。

催化剂还可以包含促进剂，例如，结构促进剂，如铝。

更优选地，使用的催化剂为多孔的金属催化剂，其含有过渡金属或其合金，例如，PCT/GB03/002221 中提到的，该文件的复印件已一并上交，其内容在此作为参考文献引入。

多孔意味着金属具有高的表面积，典型地是阮内(Raney)金属，该金属是通过将一种金属从金属合金中浸出而得到的。本领域技术人员可以容易地理解，根据本说明书上下文，术语多孔并不是用来指由固体(即无孔的)金属形成的网眼或筛孔。对于颗粒状的多孔金属催化剂来说，其表面积(例如，采用气体吸收法测定)典型地至少为  $20\text{m}^2/\text{g}$ ，较优选地至少为  $40\text{m}^2/\text{g}$ ，特别是至少为  $50\text{m}^2/\text{g}$ ，例如可达到  $200\text{m}^2/\text{g}$ ，如  $50\text{-}100\text{m}^2/\text{g}$ 。在碳生成前，粒径可以典型地在 1 至  $300\mu\text{m}$  之内，优选是 5 至  $100\mu\text{m}$ ，特别是 10 至  $80\mu\text{m}$ ，更特别是 20 至  $40\mu\text{m}$ 。而且，多孔指的是金属催化剂，而不是催化剂的载体，即沉积在多孔载体例如氧化硅或氧化铝上的固体金属催化剂并不是多孔金属催化剂。

特别优选的金属催化剂是通过将一种金属元素从合金中全部或部分除去而得到的，例如，从铝-过渡金属合金中将铝除去。这种可除去铝的铝-过渡金属合金或金属间化合物(intermetals)可以自商业途径购得(例如，德国戈斯拉尔的 H. C. Starck GmbH & Co AG 商品名为 Amperkat<sup>®</sup> 的产品)，或通过将铝合金用酸，例如硝酸，浸出而制得。从 H. C. Starck 可得到的 Amperkat<sup>®</sup> 催化剂的例子包括 Amperkat SK-NiFe 6816, SK-Ni 3704, SK-Ni 5544, 和 SK-Ni 5546, 其中分别含有 4-7% wt Al : 62-67%wt Ni : 26-30% wt Fe, 4-7% wt Al : 93-96%wt Ni : < 1% wt Fe, 5-9% wt Al : 90-95%wt Ni : < 0.6% wt Fe, 和 5-9% wt Al : 90-95%wt Ni : < 0.6% wt Fe。这些 Amperkat 催化剂具有约  $80\mu\text{m}$  的粒径(即 80-90%低于  $80\mu\text{m}$ )，约 20-50%的固体含量和约  $1300\text{-}1800\text{kg}/\text{m}^3$  的表观密度(水样催化剂浆)。优选

使用 SK-Ni 5546。

催化剂优选是颗粒状的,通常具有上述的粒径,或粒径为 10nm 至 100 $\mu$ m,优选 50nm 至 1000nm,特别是 80 至 200nm。

我们还提出通过使用多孔的铁催化剂,即海绵状铁(直接还原铁),以节约碳生产的成本。海绵状铁最主要的优点就是价格低廉,因此是先前使用的过渡金属催化剂的廉价替代物。而且,海绵状铁中还没有亚铁碎片中通常会存在的其它元素,例如铜、锌、锡、铬和钼等。海绵状铁具有较低的硫和磷含量。

海绵状铁是指当铁矿石在低于铁的熔化温度时(即低于 1538 $^{\circ}$ C)被碳还原形成的金属产物。它是多孔性的,通常用于炼钢。

根据本发明所优选使用的转换烃的方法中,海绵状铁的使用是新颖的,因此提供了本发明的另一方面。

因此,从另一方面来看,本发明提供了一种制备纤维碳的方法,该方法包括金属催化剂与含碳气体在升高的温度下接触,其特征在于所述催化剂为海绵状铁。

本发明的方法中使用的气体可以是任何含有烃的气体,例如来自天然地下油气藏(例如,油井)的 C<sub>1-3</sub> 的烃(例如甲烷、乙烷、丙烷、乙烯、乙炔等)、萘或芳香族化合物。优选地,气体是或含有甲烷。特别优选的是,使用的气体是从油井提出的油中分离出的含烃气体,任选先除去每摩尔含有四个或更多的碳原子的烃、水、氮和二氧化碳,然后优选将其处理以除去催化剂毒性,例如硫化物和可能的卤素。常规的除毒方法均可采用。这种“天然”气体中甲烷的含量通常在 80 至 95% 摩尔。

在一个特别优选的实施方式中,该气体含有甲烷和一氧化碳,因为在生产碳的反应中,与一氧化碳反应比仅与甲烷反应所吸收的热量更少,所以这样会降低需要的能量。更具体地说,特别优选的是,进料的气体中含有摩尔比为 1:99 至 99:1 的甲烷和一氧化碳,更具体地说是 10:90 至 90:10。因此优选的是,含有摩尔比为 1:99 至 99:1 的甲烷和一氧化碳的气体进入反应器容器时至少分为两种气流,至少一种气流是基本上不含一氧化碳的并且其温度高于另一含有一氧化碳的气流。例如,使用第一种温度为 300 $^{\circ}$ C 或更低温度的含有一氧化碳的气流,和第二种温度为 600 $^{\circ}$ C 或更高温度的含有甲烷的气流,或者使用温度为 300 $^{\circ}$ C 或更低例如 200-290 $^{\circ}$ C 的单一气流。

特别优选地还有,至少在部分反应过程中,进入反应器中的气体应当(至少在部分的反应时间内)含有少量氢,例如1至20%摩尔,更优选2至10%摩尔,这样可以起到减少催化金属碳活性(即金属摄取碳的速度)和延长碳的生成、提高产率和降低无定形碳产物的重量百分比。可以将氢加到输送到反应器的气体中或可以将来自反应器的排出的气体部分地再循环进入反应器中,以提供理想的氢含量。然而,依靠反应器的设计可使碳生产中产生的氢足以在碳/催化剂床中提供适宜的氢含量。

如上所述,优选使用氢作为输入气体的成分。然而,如果反应器的结构可以使离开催化床的气体内部再循环,那么就可以减少氢的输入或不必要输入氢。

在本发明的方法中,碳生产优选是能有效地达到每克金属催化剂至少产生1克碳,更优选至少10g/g,但更加优选至少50g/g,特别是至少100g/g,更加特别是至少150g/g,例如是100至400g/g,典型地是150至250g/g。

本发明的方法通常会受流过催化剂的含烃气体的影响。

产生的氢至少部分从来自反应器的气流中分离出来,由此它可燃烧而为反应提供热源。而且,流至催化剂的气体优选应含有氢,如1至20%摩尔,例如5至15%摩尔,优选8至11%摩尔,并在这之后,优选来自反应器的部分气流被取出并与流至催化剂的含烃气体混合。氢还可以从反应器的气流中分离出来。一种选择是通过使用膜(例如陶瓷膜)将氢从催化床中分离,接着再随之进行碳产品的分离和排出。

本发明的方法是在升高的温度下进行的,典型地是350-1200°C,优选400-700°C,更优选500-680°C,尤其是525-630°C,例如约600°C。特别优选的温度为低于900°C,更尤其是低于850°C,具体地说是低于800°C,尤其是低于750°C,例如低于700°C,以及高于550°C,尤其是高于600°C,具体地说是高于630°C。已经发现,操作温度在630和680°C之间可以得到特别好的碳的产率和产量。

流至催化剂的气流优选在升高的压力下,例如2至15巴,尤其是3至6巴。当甲烷作为碳的气源时,不优选使用15巴以上的压力,这是由于这样会产生过度的甲烷吸收。

十分令人惊讶的是,如果提高气压使反应温度提高,仍可以维持催化剂的活性和产量,反之亦然。但反应时间(或连续生产过程中在反应器中的停留



时间)延长则会提高碳产物中无定形碳百分率。反应或停留时间就是指在反应条件下催化剂/碳消耗在反应器中的时间,反应时间(或适宜的停留时间)优选为达到30小时,更优选达到10小时,尤其是达到3小时。

催化剂可以与气流从底部至顶部地作为反应的区域,但是还可以是气体从大体水平的方向通过催化床。反应器可以是一个基本水平的管,该水平管任选地具有可以在气流方面上扩大的横截面。由于催化床在碳生成的过程中会膨胀、由于催化剂颗粒表面的碳膜会导致颗粒粘附在反应器的壁上、以及由于催化床的压缩降低了碳生成的速度,因此可以使反应器的下壁至少有一部分在催化床开始位置之后向下倾斜。这种水平反应器设计的好处是使碳产品在生产过程中自然变得致密而对碳产率没有不良影响。通常,采用这种方式碳可以是致密的,密度达到 $0.4$ 至 $0.9\text{g/cm}^3$ ,更典型地是 $0.5$ 至 $0.7\text{g/cm}^3$ 。而不致密的碳其密度通常为 $0.4$ 至 $0.5\text{g/cm}^3$ 。作为另一种选择,可对催化剂/碳床进行机械搅动,这样例如可以提高气体和热的分布和/或促使碳产品流向出口。

本发明的方法可以连续操作或间歇操作。在前一种情况下该方法所用的反应器可以从催化床的上游端引入新的催化剂并从催化床的下游端移走碳,例如,采用可隔离的沉淀槽。在碳产品的生产,特别是大批量的生产中,反应器的设计可以与工业生产聚烯烃的反应器相似。这些反应器的设计可以达到良好的物料输送并提高反应气体分子在具催化活性的金属表面的反应活性。

本发明方法中使用的反应器通常具有 $10$ 至 $100\text{m}^3$ 的容积,优选 $50$ 至 $70\text{m}^3$ ,这样的容量可以使总产量达到数千公斤。反应器的容积典型地至少可以达到 $10\text{L}$ 每 $\text{kg/h}$ 的碳生产。在连续生产中,甲烷的加入速度为 $500$ 至 $2000\text{kg/h}$ ,例如 $1000$ 至 $1500\text{kg/h}$ ,碳移出速度为 $200$ 至 $2000\text{kg/h}$ ,例如可典型地达到 $750$ 至 $1250\text{kg/h}$ 。反应器运转所需要供应的能量典型地为数百 $\text{kw}$ ,例如 $100$ 至 $1000\text{kw}$ ,更加典型地是 $500$ 至 $750\text{kw}$ 。采用另一种表示方式,所需要的能量典型地是 $1$ 至 $5\text{kw/kgC}\cdot\text{h}^{-1}$ ,例如 $2$ 至 $3.5\text{kw/kgC}\cdot\text{h}^{-1}$ 。在小规模时,供应到反应器的能量可以通过反应器的内部加热,或通过包含在反应器中的加热工具,或通过热源相连的热交换元件。然而,当反应器的尺寸增加时,就更需要将输入到反应器中的气体加热到例如 $300$ 至 $1200^\circ\text{C}$ ,更优选 $300$ 至 $1000^\circ\text{C}$ ,尤其是 $500$ 至 $900^\circ\text{C}$ ,更尤其是 $800$ 至 $850^\circ\text{C}$ 。为使催

化剂的钝化为最小,被加热的输入气体优选输入到搅动的催化剂/碳床的许多部位或通过流化床的整个底面。在输入的气体包括一氧化碳和甲烷的情况下,一氧化碳优选在低温下输入(如, <300℃),例如可通过一个单独的送料管线,这样例如可以省去铁类金属送料管线的除尘。

如前所述,由于催化床的压缩减慢了碳的形成,本发明方法所用的反应器优选采用搅动的催化床。在催化床是水平的流化床的情况下,这种搅动可受到流过该床的气体的影响。然而,在气体基本上是水平的情况下,反应器优选在催化床起点的下游配有移动的或静止的混合机。当采用间歇生产的方法时,到每批的最后,碳生成过程就慢下来或停止了,这是由于催化剂/碳床的压缩,即该催化剂/碳床本身主动或被动地对着反应器中反应区的后部压缩。

一般来讲,按本发明的方法生产的碳应在生成后经受压紧和/或机械搅动(例如碾磨)。碳产品是纤维状颗粒的形式(例如毛球(furballs))-如果需要的是纤维状的产品,碾磨则可以使纤维脱离,而压紧则可以提高产品的密度和机械强度。

从反应器中转移出的气体优选通过分离器,在分离器中氢由于生成金属氢化物而被除去。金属氢化物粒子在吸收柱中吸收在低温下产生的氢,然后通过提高该柱的温度可以重新回收被吸收的氢。或者,氢还可以采用让气体穿过能渗透氢但不能渗透气体中含碳组分的膜例如钯膜来除去该氢气。变压吸附(Pressive Swing Adsorption(PSA))也是可以采用的一种分离原理。另一种可以采用的分离方法包括使用聚合物膜。这些用于分离氢和其它气体成分的聚合物膜可以从商业途径购得。分离得到的含有还原的氢催化剂的气体则可以被再循环进入反应器。

如果需要的话,还可以使用其它金属对氢进行吸附,例如可以是 Mg, Mg/Ni, Ca/Ni, La/Ni, Fe/Ti, Ti/Cr 等。

特别优选的是,对催化剂进行引发反应或预处理。这有助于提高碳生产率和碳产量,并且可以采用任何生产碳的催化剂,即不仅仅只是多孔金属催化剂。这种效果是可以通过在碳生产的主要阶段在低于反应温度的温度下限制催化剂与含氢量低或不含氢的进料气体接触的时间来达到的。这种预处理过程优选的是在催化剂的碳活性大于主要碳的生产阶段的条件下进行的。因此,这种方法包括第一阶段生产碳的催化剂与第一含烃气体在第一温度下接

触的第一段时间，随后所述催化剂与第二含烃气体在第二温度下接触的第二段时间，其特征在于所述第一气体与第二气体相比具有较低的氢（ $H_2$ ）摩尔百分比，所述第一温度低于所述第二温度，以及所述第一段时间短于第二段时间。如果希望碳产品中石墨的含量较高，则可以降低第一温度和/或提高第二温度。

在本发明的这一方面，催化剂优选是过渡金属或镧系金属或它们的合金，尤其是过渡金属，更尤其是多孔金属，更具体地说是含镍金属，尤其是Raney金属。在第二阶段，温度、压力和气体组分优选上述的碳生产中的温度、压力和气体组分。第一阶段的温度优选400至600℃，尤其是450至550℃，更尤其是460至500℃。第一阶段的氢摩尔百分数优选0至2%摩尔，尤其是0至1%摩尔，更尤其是0至0.25%摩尔，具体地说是0至0.05%摩尔。第一阶段的压力优选5至10巴，尤其是6至9巴。第一阶段的持续时间为1至60分钟，更尤其是2至40分钟，具体地说是5至15分钟。

催化剂的预处理或引发反应使得催化剂形成了催化剂/碳的附聚体，该附聚体含有含碳的金属颗粒，其中在颗粒的表面有碳存在。

在预处理之前，如果需要，催化剂还可以在高温下用氢处理，这样可起到例如减少表面的氧化物的作用。

本发明的方法生产的碳在从反应器中移出后可以进行处理，例如除去催化剂物质、将碳纤维从无定形形态的物质中分离出来、与添加剂混合、或通过压紧进行处理。除去催化剂的方法典型地包括酸或碱处理；碳纤维分离可以包括例如在液体中分散和沉降（如离心），还可能与其它步骤例如磁性分离相结合；附加处理可以例如包括在碳上沉淀更多的催化活性物质，在此碳则充当催化剂的载体，或将氢吸收到碳的内部；压缩可以用于产生具有一定形状的碳产品，例如粒状、棒状等。

可以采用加热的方法来处理碳产品以达到降低其中催化剂含量的目的，例如，加热到温度高于1000℃，优选高于2000℃，例如2200至3000℃。采用这种处理还可以使总灰分含量明显降低。

催化剂从碳产品中的除去还可以通过将其暴露在一氧化碳气流中进行，优选在提高的温度和压力下进行，例如，至少50℃和至少20巴，优选50至200℃和30至60巴。CO气流在使带金属的羰基化合物在高温下沉积

后可以再循环使用，该高温例如是 230° 至 400℃。

这样的温度和/或一氧化碳处理的结果，可以生产出金属含量特别低的碳，例如，金属含量少于 0.2%wt，尤其是少于 0.1%wt，具体地说是少于 0.05%wt，更具体地说是少于 0.01%wt，如低至 0.001%wt。

本文涉及到的出版物均被作为参考文献引入。

以下参考实施例和附图对本发明的方法和设备进行进一步描述，其中：

图 1 为本发明设备的一个实施方式的概略图。

图 1 概略显示了根据本发明设备的结构。含烃气体，优选含甲烷的气体，经气体输入管线 14 和气体入口 18 进入反应器 2。排气经气体出口 19 和气体输出管线 3 由反应器中流出。排气进入到分离器 4 中，图中所示的该分离器包括由钯膜分开的两个室。氢从排气中分离出来，经由供料管线 7 进入到燃烧器 9 中，在燃烧器 9 中使用例如空气、氧气或富含氧气的气体或氧气/惰性气体混合物燃烧。氢供应管线 7 可以装有热交换器 16，以便将能量转移给供应的氢气或空气。

从该具体的实施方式可以看出，供给燃烧器的空气经由空气供给管线 6 流经交换器 12 进入到分离器中。

从燃烧器中排出的气体由排气管线 10 排出，在具体的实施方式中，该排气管线 10 上装有热交换器 11 和 12，用来对供料管线中的烃和空气的热交换器加热。

由燃烧器产生的电能用来对反应器和/或供入的氢进行加热或供给发电机 20 能量。

含氢少的气体经由出口管线 8 自分离器 4 排出，其中没有、部分或全部经管线 13 排出或通过管线 13 进入燃烧器，燃烧器在图中没有示出。其余的部分在供料前与源烃气（例如甲烷或天然气）在混合器 15 中混合，再经由热转换器 11 进入到管路 14。源气体优选经由输入管线 1 并且在压力为 200 巴下供气。混合器 15 可以采取喷射泵 15 的形式，通过将源烃气从 200 巴减压至 1-5 巴驱动该喷射泵。

反应器 2 可以是流化床反应器，这种反应器的结构要使其具有最小压差。反应器的结构还可以设计成可以连续替换失活的催化剂并在加入新催化剂的同时使碳移出。反应器应是紧凑的，因为热损失的多少与表面积的大小是成比例的。

燃烧器 9 可以例如是任何类型的以空气/氢混合物为燃气而运行的内燃机，例如活塞式发动机、Wankel 发动机或汽轮机。

来自燃烧器排出的气体典型地具有 500 - 1400℃ 的温度，例如 900℃ 左右。

当使用钌膜时，空气通过与燃烧器排出气体热交换而被预热，例如，在热交换器 12 中，在进入分离器 4 之前，可以预热到的温度典型地至少是 400℃，以避免膜的周围产生剧烈的温差。空气和氢的混合物进入燃烧器 9 之前在热交换器或中间冷却器 16 内被冷空气或可能被输入管线 1 中的天然气体冷却。

即使内燃机是一种能量转换效率相对较低的机器，本发明设备产生的总能量仍然是巨大的，这是因为排气产生的热量被用来加热供应的空气，所以驱动了反应器 2 中的吸热反应。

除以上描述的方式外，还可以应用其它方式来实施将来自内燃机热排气的热量转移到反应器。例如，来自排气的一部分热量可以用来直接加热反应器 2 中的催化床，例如用该排气或部分的该排气通过催化床内的通道，部分热量可以用来加热进入的气体，然后再进到反应器 2。反应器 2 中的催化床需要直接加热，这样就可以通过高温使整个催化床(包括输出端)达到高的转化率。

### 实施例

以下模拟实验用来举例说明如上所述和图式 1 中所示的根据本发明的装置或能量转换器。

表 1 反应器的总平衡

甲烷消耗量	0.32 kmol/h
通过膜 5 产生的 H <sub>2</sub>	0.6 kmol/h
重循环，管线 8	0.7 kmol/h
排出蒸气，管线 13	0.02 kmol/h
进入的空气，管线 6(0.3kmol/h O <sub>2</sub> +1.2 kmol/h N <sub>2</sub> )	1.5 kmol/h
排气，管线 10(0.6 kmol/h H <sub>2</sub> O+1.2 kmol/h N <sub>2</sub> )	1.8 kmol/h

表2 能量转换器的能量平衡

	产生能量
发动机	25.8kW
排气, 910-500℃, 热交换器 11	7.3kW
在 30% 甲烷转化的情况下反应器 2 的吸热能量	-7.3kW
排气, 500-120℃, 热交换器 12	6.1kW
空气, 20-500℃, 热交换器 12	-6.1kW
空气+H <sub>2</sub> , 500-20℃, 冷热气自动调节机 16	8.4kW
CH <sub>4</sub> , 20-500℃, 热交换器 11	-1.9kW
中间冷却器 16 中的空气-空气冷却	-6.5kW
碳纤维	7.2kW
总能量产生	33.0kW

这种模式生产的碳纤维可达到 3.6 kg 碳每小时。在这种模式中, 这些碳纤维被当作是一种产品, 因此有 7.2 kW 能量用到此模式中。

另外, 这种模式是基于理想状态, 是在其它方面均没有热量损失的情况。燃烧炉 9 中还可能燃烧来自管线 13 的排气, 或者其燃烧还可能为反应炉直接加热或为流至反应炉的气体加热, 这些至少有部分是补偿了实际操作中的热量损失。

上述设备可以构造成紧凑的、体积相对较小的组合件, 这样就可用于在人口稀少地区进行无 CO<sub>2</sub> 产生的能量转化, 例如, 可以用于能供电的小型汽车发电机。这些装置可以用于船舶、可移动和固定的海上装置、陆地交通工具或其它的隔离场所。碳以一种相对容易处理的形式被除去, 如碳须, 而不生成 CO<sub>2</sub>。

为使装置具有可接受的噪音和能效, 热交换器 11 和 12 应优选装有消音器, 以便使燃烧炉排出端的压差降至最小。

碳须可以有許多用途, 如前所述, 碳须可用于氢的转运, 因为较大量的氢可以被吸附在碳须上。例如, 有报道每克碳可以贮存超过 23 升的氢。在氢再次移出后, 碳可以被再生并能再次用来贮藏氢。

另外, 具有微纤维结构的碳须在复合材料、塑料等的材料中有着潜在的用途。而且, 其还可以用来作为催化剂的载体, 并用于吸收各种的气体。

除以上所述的装置外, 还可以对其进行各种改变和修饰。

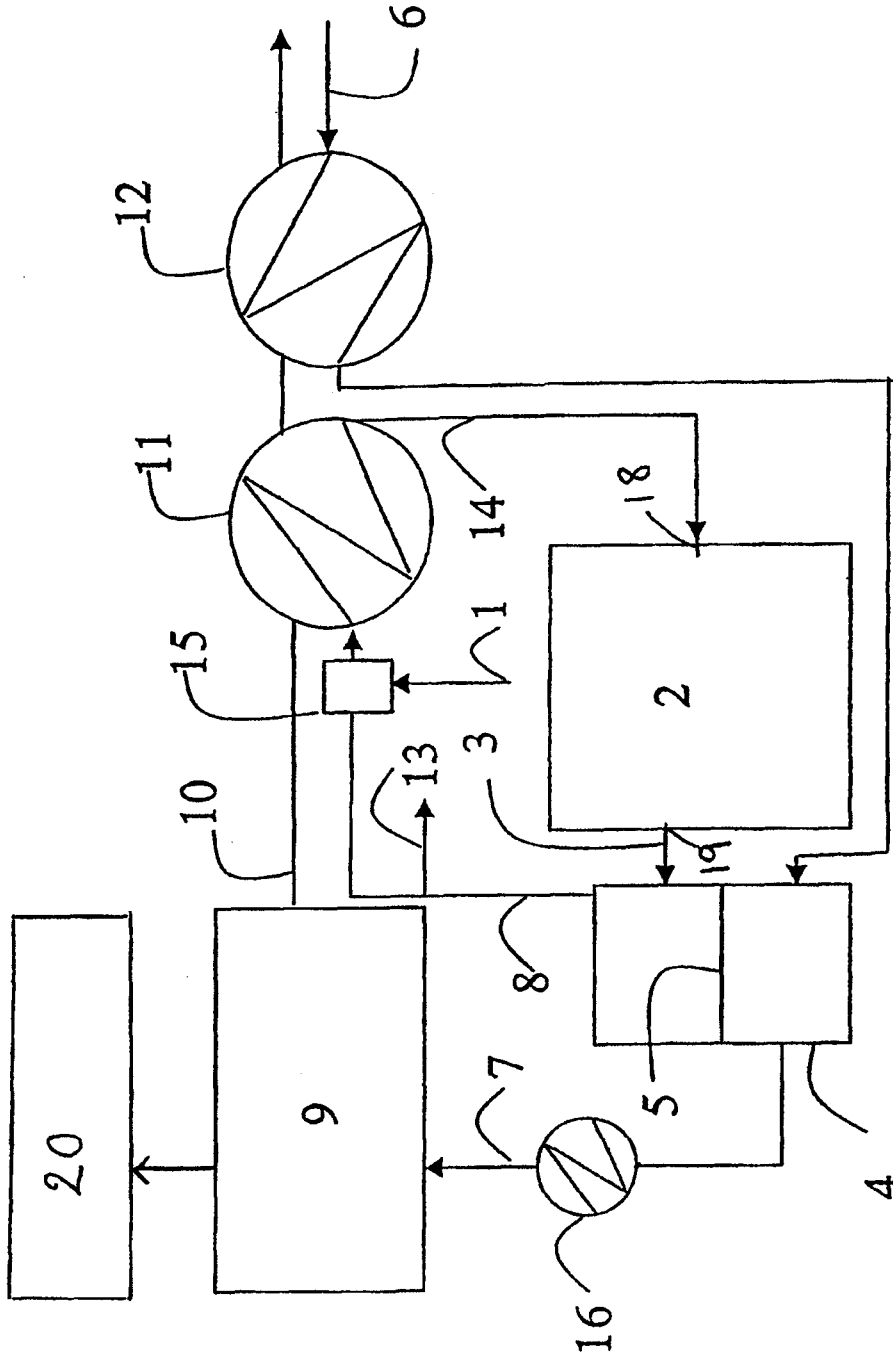


图 1