

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **202192174** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки  
2021.10.25

(22) Дата подачи заявки  
2020.02.05

(51) Int. Cl. *C01B 3/24* (2006.01)  
*C01B 3/26* (2006.01)  
*C01B 32/00* (2017.01)  
*C01B 3/56* (2006.01)  
*C01B 32/05* (2017.01)

---

(54) **ПРИМЕНЕНИЕ РАСПЛАВЛЕННОЙ СОЛИ ДЛЯ ОТДЕЛЕНИЯ УГЛЕРОДА ИЗ  
РАСПЛАВЛЕННОГО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КАТАЛИЗАТОРА**

---

(31) 19155600.0

(32) 2019.02.05

(33) EP

(86) PCT/EP2020/052879

(87) WO 2020/161192 2020.08.13

(71) Заявитель:  
**НЕДЕРЛАНДСЕ ОРГАНИСАТИ  
ВОР ТУГЕПАСТ-  
НАТЮРВЕТЕНСХАПШЕЛЕЙК  
ОНДЕРЗУК ТНО (NL)**

(72) Изобретатель:  
**Гутхер Эрл Лоуренс Винсент,  
Бхардвадж Раджат, Руландс Корнелис  
Петрус Маркус, Линдерс Марко  
Йоханнес Герардус (NL)**

(74) Представитель:  
**Медведев В.Н. (RU)**

---

(57) Изобретение касается способа пиролиза углеводородов в расплавленном металле с получением газообразного водорода и углерода. Жидкая соль применяется, чтобы отделять полученный углерод от расплавленного металла и облегчать изоляцию полученного углерода.

**A1**

**202192174**

**202192174**

**A1**

## ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-570219EA/030

### ПРИМЕНЕНИЕ РАСПЛАВЛЕННОЙ СОЛИ ДЛЯ ОТДЕЛЕНИЯ УГЛЕРОДА ИЗ РАСПЛАВЛЕННОГО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КАТАЛИЗАТОРА

Область техники, к которой относится изобретение

[0001] Настоящее изобретение касается способа пиролиза углеводородов в расплавленном металле с получением газообразного водорода и углерода. Жидкая соль применяется, чтобы отделять полученный углерод от расплавленного металла и облегчать изоляцию полученного углерода.

#### Уровень техники

[0002] Данное изобретение касается улучшенных способов пиролиза углеводородов в расплавленном металле с получением газообразного водорода и углерода. Традиционный способ получения  $H_2$  из, например,  $CH_4$  (метан) приводит к большим выбросам  $CO_2$ . Пиролиз в расплавленном металле появился недавно в качестве нового способа получения  $H_2$  и твердого углерода, который может снижать общие выбросы  $CO_2$  на  $H_2$  и углерод суммарно  $>75\%$ . Использование технологии пиролиза как способа получения  $H_2$  имеет тройное преимущество. Она может уменьшать общий расход энергии на  $\sim 50\%$ ; есть незначительные выбросы  $CO_2$  за счет данного процесса; и полученный углерод (как твердый продукт) присутствует без какого-либо дополнительного выброса  $CO_2$ , что значительно меньше, чем обычный способ распылительной сушки для получения углерода (след  $CO_2$   $\sim 4$  тонн  $CO_2$  на тонну полученного углерода). Водород и углерод являются ценными продуктами. В настоящее время последний имеет рынок мегатонного масштаба. Обычно 1 тонна ( $\sim 200$  евро) пиролиза метана создает 750 евро на углерод (консервативное допущение) и 375 евро на газообразный водород в предположении 100% конверсии (литературные величины 95% достигнуты Upham et al., 2017 Science, 358(6365), 917-921). В целом может достигаться десятикратная выгода. Таким образом, пиролиз метана имеет огромный экономический потенциал и в то же время приводит к значительному снижению  $CO_2$ .

[0003] Пиролиз в расплавленном металле известен в технике. Примеры способов даются в US5298233A, Upham et al.; Wang et al., 2008, J. Mol. Cat. A, 283(1-2), 153-157; Plevan et al., 2015, Int. J. Hydrogen Energy, 40(25), 8020-8033; Ahmed et al., 2009, Applied Catalysis A, 359(1-2), 1-24; Parra & Agar, 2017, Int. J. Hydrogen Energy, 42(19), 13641-13648.

[0004] Например, Upham et al. описывают каталитические расплавленные металлы для прямой конверсии метана в водород и выделяемый углерод. Обычно углеводороды, такие как газообразный метан, подаются через слой расплавленного металлического катализатора, который крекирует метан на твердый углерод и газообразный водород. Оба эти вещества имеют меньшую плотность, чем расплавленный металл, заставляя продукты диффундировать вверх слоя жидкого металла. Газообразный водород выделяется и может быть захвачен, тогда как углерод является твердым и будет накапливаться плавающим поверх расплавленного металла.

[0005] Проблемой известного образования газообразного водорода из углеводородов является это накопление углерода. Как обсуждается Plevan et al., существующие реакторы имеют высокий риск необратимой блокировки реактора из-за образования твердого углерода. Также сообщалось, что образование твердого углерода уменьшает активную поверхность неуглеродных катализаторов в реакционной зоне.

[0006] Проблема обычных способов пиролиза в расплавленном металле состоит в том, что изоляция твердого углеродного продукта включает в себя выделение из расплавленного металла. Твердый углерод может давать комплекс с металлом, деактивируя его каталитические свойства. Upham et al. предлагают два способа улучшить изоляцию углерода. Первый способ состоит в механическом съеме углерода с поверхности расплавленного металла, т.е. технологию, известную из металлургических процессов, где ее используют, чтобы удалять шлак из расплавов. Второй предлагаемый способ включает в себя использование газового потока, чтобы выдувать полученный углерод из расплавленного металла.

[0007] Эти известные предложения касаются только удаления твердого углерода из реактора с расплавленным металлом, а не его отделения от металла. Данные способы не решают проблемы, вызванные взаимодействием углерод-металл. Кроме того, сгребание будет включать в себя одновременное удаление расплавленного металла, чтобы позволять сгребать весь углерод, или будет содержать неполное сгребание углерода, так как не беспокоит расплавленный металл. Это будет приводить либо к постепенному истощению катализатора, либо к сохранению взаимодействия углерод-металл. Аналогично этому, дутье не затрагивает взаимодействие углерод-металл.

[0008] В US5298233 описывается применение стеклянного слоя, покрывающего расплавленный металлический катализатор. Данный слой может состоять, например, из галогенов, серы, фосфора или тяжелых металлов. Он имеет плохую проницаемость и, таким образом, увеличивает время пребывания углерода и водорода в расплавленном металлическом катализаторе. Это увеличенное время пребывания должно промотировать окисление углерода в газообразный оксид углерода, такой как диоксид углерода, который затем отделяется от расплавленного металла. Окисление углерода требует отдельного расплавленного металлического катализатора в дополнение к расплавленному металлу, используемому для пиролиза. Дополнительный катализатор образует второй слой расплавленного металла, формируя многослойную расплавленную металлическую систему. Никакой твердый углеродный продукт с помощью таких способов не получается.

[0009] Существует потребность в улучшенных способах пиролиза, предпочтительно включающих в себя только один слой катализатора, предпочтительно имеющих пониженный выброс диоксида углерода, предпочтительно вызывающих меньше выбросов отходов. Существует потребность в улучшении выхода ценных продуктов из процессов пиролиза или в улучшении качества таких продуктов. Существует потребность в улучшенных способах отделения твердого углерода от расплавленного металла, предпочтительно при высоких температурах и/или в непрерывном способе.

### Сущность изобретения

[0010] Данное изобретение касается применения расплавленной соли для отделения твердого углерода от расплавленного металла. Расплавленная соль не смешивается с расплавленным металлом. Она имеет меньшую плотность и поэтому может формировать слой поверх расплавленного металла. Твердый углеродный продукт имеет еще меньшую плотность и, таким образом, может накапливаться поверх расплавленной соли, или он может образовывать смесь с расплавленной солью. Таким образом, углеродный продукт физически отделяется от расплавленного металла. Твердый углерод вместе с частью расплавленной соли собирают сверху расплавленной массы в реакторе. Отделение углеродного продукта от расплавленной соли легко достигается, например, путем простой промывки водой, которая быстро удаляет соль из углеродного продукта.

[0011] Соответственно, данное изобретение описывается согласно следующему списку предпочтительных вариантов осуществления.

1. Способ получения твердого углерода и газообразного водорода путем пиролиза углеводородов в расплавленном металле, который содержит:

(i) подачу потока углеводорода в реактор пиролиза через каталитический слой расплавленного металла, чтобы пиролизовать углеводород в твердый углерод и газообразный водород;

(ii) подачу потока расплавленной соли в реактор пиролиза, чтобы отделять твердый углерод от расплавленного металла;

(iii) сбор газообразного продукта, содержащего газообразный водород, который выделяется из реактора;

(iv) сбор смеси, содержащей твердый углерод и расплавленную соль;

(v) разделение смеси, полученной на этапе (iv), на продукт, содержащий твердый углерод, и отделенную соль.

2. Способ согласно варианту осуществления 1, в котором металл в расплавленном металле выбирают из группы, состоящей из In, Bi, Sn, Ga, Pb, Ag, Cu, Sn, Pt, Ni и Au.

3. Способ согласно варианту осуществления 1 или 2, в котором данная соль имеет теплоемкость, самое большее, 2 Дж/К, более предпочтительно, самое большее, 1,7 Дж/К, наиболее предпочтительно, самое большее, 1,6 Дж/К, и/или в котором данная соль содержит, по меньшей мере, один компонент из  $KNO_3$ ,  $NaNO_3$ ,  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $LiCl$ ,  $MgCl_2$ ,  $CuCl$ ,  $NiCl_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $ZnBr_2$  и  $NaBr$ .

4. Способ согласно любому из вариантов осуществления 1-3, в котором данный углеводород содержит  $C_1$ - $C_4$  углеводород, предпочтительно метан.

5. Способ согласно любому из вариантов осуществления 1-4, дополнительно содержащий:

(vi) разделение газа, полученного на этапе (iii), на непревращенный газообразный углеводород и газообразный водород, предпочтительно используя адсорбент, с получением очищенного газообразного водорода и возвращенного углеводорода.

6. Способ согласно варианту осуществления 5, в котором возвращенный

углеводород направляют обратно в реактор пиролиза в качестве части этапа (i).

7. Способ согласно любому из вариантов осуществления 1-6, в котором данный реактор имеет вход для приема углеводорода на нижнем конце реактора или вблизи него, выход для выпуска смеси углерода и расплавленных солей на боковой стенке и выход для выпуска газообразного продукта, содержащего водород, на верхнем конце или вблизи него.

8. Способ согласно любому из вариантов осуществления 1-7, в котором в реакторе пиролиза присутствует слой расплавленной соли, и в котором этап (iv) включает в себя сгребание для сбора твердого углерода и части слоя расплавленной соли, так что по существу весь твердый углерод удаляется из реактора.

9. Способ согласно любому из вариантов осуществления 1-8, в котором этап (v) включает в себя отделение твердого углерода от отделенной соли путем фильтрации и/или промывки данной смеси водной жидкостью, предпочтительно используя металлический фильтр или керамический фильтр, с получением продукта, содержащего чистый твердый углерод и отделенную соль.

10. Способ согласно любому из вариантов осуществления 1-9, в котором отделенную соль возвращают в реактор в качестве части этапа (ii).

11. Способ согласно любому из вариантов осуществления 1-10, в котором данный реактор поддерживают при температуре в интервале 250-1500°C.

12. Реактор для выполнения пиролиза углеводородов в расплавленном металле (1), содержащий:

(a) резервуар (5) для содержания каталитического слоя расплавленного металла (6) и слоя расплавленной соли (7),

(b) вход (4) для приема углеводорода (1) на нижнем конце резервуара (5) или вблизи него, первый выход (14) для выпуска смеси твердого углерода и расплавленных солей на боковой стенке резервуара (5) и второй выход (9) для выпуска газообразного продукта, содержащего водород, на верхнем конце резервуара,

(c) средство (15) для разделения смеси твердого углерода и расплавленных солей, выпущенной из первого выхода (14); и

(d) рецикл (16) для возврата расплавленных солей из сепаратора (15) в резервуар (5).

13. Реактор согласно варианту осуществления 12, где данный реактор представляет собой барботажный колонный реактор.

14. Реактор согласно варианту осуществления 12 или 13, где данный реактор нагревают, используя углеводород, газообразный водород или электричество.

15. Применение расплавленной соли для отделения твердого углерода от расплавленного металла.

#### **Описание вариантов осуществления**

[0012] Настоящее изобретение касается способа и реактора, а также нескольких применений. Способ согласно данному изобретению предпочтительно выполняют в

реакторе согласно изобретению, а реактор согласно изобретению предпочтительно разработан так, чтобы выполнять способ согласно изобретению. Таким образом, все, описанное ниже для реактора, также применяется для данного способа и данных применений, и все, описанное ниже для данного способа, также применяется для данного реактора и применений.

### СПОСОБ

[0013] В первом аспекте данное изобретение обеспечивает способ получения твердого углерода и газообразного водорода путем пиролиза углеводородов в расплавленном металле. Способ согласно данному изобретению содержит, по меньшей мере, следующие этапы:

(i) подачу потока углеводорода в реактор пиролиза через каталитический слой расплавленного металла, чтобы пиролизовать углеводород в твердый углерод и газообразный водород;

(ii) подачу потока расплавленной соли в реактор пиролиза, чтобы отделять твердый углерод от расплавленного металла;

(iii) сбор газообразного продукта, содержащего газообразный водород, который выделяется из реактора.

[0014] При пиролизе углеводородов в расплавленном металле углеводороды подаются через слой расплавленного металлического катализатора, который крекирует углеводород на твердый углерод и газообразный водород. Оба этих вещества имеют меньшую плотность, чем расплавленный металл, заставляя продукты диффундировать вверх жидкого металлического слоя. Твердый углерод, получаемый с помощью способа согласно данному изобретению, далее называется полученным углеродом. Полученный углерод обычно находится в форме частиц, имеющих размер, самое большее 500 мкм, предпочтительно размер частиц, самое большее, 200 мкм, наиболее предпочтительно, самое большее, 100 мкм. Он может быть в любой форме, включая любую смесь форм, но обычно представляет собой стекловидный углерод, алмазоподобный углерод, кристаллический углерод, паракристаллический углерод или аморфный углерод, более предпочтительно кристаллический углерод, паракристаллический углерод или аморфный углерод, наиболее предпочтительно образуется кристаллический углерод или паракристаллический углерод. Примером паракристаллического углерода является углеродная сажа. Подходящими примерами кристаллического углерода являются графит, графен, фуллерены, нанотрубки и стекловидный углерод. Углеродная сажа является предпочтительным паракристаллическим углеродом, графит является предпочтительным кристаллическим углеродом. Известно, что контроль температуры, при котором происходит пиролиз и отделение металлического катализатора, управляет формой получаемого углерода (смотри Muradov et al. *Int. J. Hydrogen*, 2005, 30:225). Например, изменение температуры в интервале 500-1300°C может давать углеродные волокна, турбостатный углерод, графитизированный углерод и аморфный углерод. Такое управление продуктом реакции хорошо совместимо с настоящим изобретением, так как

любая форма углерода может быть получена с помощью способа согласно данному изобретению.

[0015] Полученный углерод может быть использован, или может быть дополнительно обработан, например, для получения оксидов углерода путем окисления, которые могут затем применяться в получении спиртов, таких как метанол. В предпочтительных вариантах осуществления полученный углерод окисляют или частично окисляют в отдельном реакторе, предпочтительно для использования в другом химическом производстве.

[0016] Газообразный водород, получаемый с помощью способа согласно данному изобретению, также может называться полученным газообразным водородом. Он является чрезвычайно горючим двухатомным газом.

[0017] Этапы данного способа могут выполняться в любом порядке, последовательно или одновременно, как будет ясно специалисту. Этапы данного способа предпочтительно выполняют одновременно, и способ работает (полу)непрерывно.

#### *Этап(i)*

[0018] На этапе (i) поток углеводорода подают в реактор пиролиза через каталитический слой расплавленного металла, чтобы пиролизовать углеводород в твердый углерод и газообразный водород. Поток углеводорода предпочтительно подают непрерывно. Удобно подавать углеводород на дно реактора или вблизи него, так что он может проходить длинный путь через каталитический слой. Углеводороды хорошо известны, как и их применение в пиролизе расплавленным металлом. Углеводород может быть смесью множества углеводородов. В способе согласно данному изобретению углеводород предпочтительно является газообразным углеводородом. В предпочтительных вариантах осуществления углеводород содержит C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> углеводород, предпочтительно C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> алкан, более предпочтительно метан и/или этан, наиболее предпочтительно метан. Предпочтительными источниками углеводородов являются природный газ, синтез-газ, метан, а также могут быть использованы топливные газы, газы нефтепереработки и другие промышленные газы, содержащие углеводороды. Очень предпочтительными источниками углеводородов являются природный газ, синтез-газ и метан, более предпочтительно природный газ или метан. Подаваемый углеводород может дополнительно содержать инертные газы-носители, такие как аргон. Такой газ-носитель не влияет на реакцию пиролиза, но способствует восходящему движению продуктов реакции вверх расплавленной массы. Однако, так как один моль метана (или меньше в случае использования больших углеводородов) превращается в два моля газообразного водорода, соответствующее увеличение объема обеспечивает достаточное восходящее движение без необходимости газа-носителя. Присутствия кислорода предпочтительно избегают насколько возможно, так как кислород может приводить к сгоранию компонентов (углеводород или водород) в реакторе в условиях пиролиза. Также предпочтительно избегают присутствия азота, так как он может приводить к образованию аммиака в условиях пиролиза, который будет загрязнять газообразный продукт. Таким

образом, в предпочтительном варианте осуществления данный способ дополнительно содержит удаление кислорода из сырья, если необходимо, более предпочтительно удаляют кислород и азот, если необходимо. Иначе говоря, сырье предпочтительно, по существу, свободно от кислорода, более предпочтительно, по существу, свободно от кислорода и азота. Настоящий способ может иметь дело с примесями  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . Таким образом, в одном варианте осуществления углеводородное сырье может дополнительно содержать  $\text{H}_2\text{S}$ . Таким образом, в другом варианте осуществления углеводородное сырье может дополнительно содержать  $\text{CO}_2$  или даже  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$ .

[0019] Реактор пиролиза представляет собой реактор, подходящий для содержания расплавленного металлического катализатора. Такие реакторы известны в технике и более подробно рассматриваются ниже. Предпочтительным реактором является реактор согласно данному изобретению, описанный ниже. В предпочтительном варианте осуществления реактор имеет вход для приема углеводорода на нижнем конце реактора или вблизи него, выход для выпуска смеси углерода и расплавленных солей на боковой стенке и выход для выпуска газообразного продукта, содержащего водород, в верхнем конце или вблизи него. Этап (ii) обычно включает в себя барботирование углеводородного сырья через расплавленный металл. В предпочтительном варианте осуществления диаметр пузырьков находится в интервале 0,1-1000 мкм, более предпочтительно в интервале 1-500 мкм, наиболее предпочтительно в интервале 10-100 мкм. Изобретатели обнаружили, что такие, относительно малые размеры пузырьков улучшают гидродинамику и производительность способа.

[0020] Пиролиз протекает внутри реактора. Пиролиз представляет собой термическое разложение материалов, в данном случае углеводородов, при повышенных температурах, предпочтительно в инертной атмосфере. Специалисты будут знать, как выполнять пиролиз, например, используя аргон, чтобы создавать инертную атмосферу, или организуя поток углеводорода, чтобы продувать реактор, образуя инертную атмосферу.

[0021] Предпочтительно реактор поддерживают при температуре в интервале 200-2000°C, более предпочтительно в интервале 250-1500°C, наиболее предпочтительно в интервале 300-1500°C. Реактор может иметь больше чем одну температурную зону, например реакцию температурную зону, в которой происходит реакция, и разделяющую температурную зону, в которой может присутствовать слой расплавленной соли. Реакционная температурная зона содержит расплавленный металл. Предпочтительно, реакция температурная зона имеет температуру в интервале 700-2000°C, более предпочтительно в интервале 800-1500°C, наиболее предпочтительно в интервале 900-1100°C. Реакционная зона может иметь разные температуры, позволяя термический крекинг при разных температурах. Эта изменчивость позволяет регулировать качество получаемого углерода. Специалист способен регулировать температуру в реакционной зоне, чтобы оптимизировать реакцию пиролиза.

[0022] Разделяющая температурная зона содержит расплавленную соль.



Предпочтительно, разделяющая температурная зона имеет температуру в интервале 200-1500°C, более предпочтительно в интервале 200-1000°C, наиболее предпочтительно в интервале 250-800°C. В предпочтительных вариантах осуществления разделяющая температурная зона имеет температуру, которая ниже, чем температура реакционной зоны; это может помочь сохранять слой расплавленного металла путем захвата любого испаряющегося металла в слое расплавленной соли.

[0023] Каталитический слой расплавленного металла является жидкой фазой, в которой происходит пиролиз. Обычно расплавленный металл может гарантировать, что углеводород находится в инертной атмосфере и, таким образом, подвержен пиролизу, устраняя необходимость дополнительного инертного газа. Следовательно, предпочтительный углеводород свободен или по существу свободен от кислорода. Слой расплавленного металла может быть слоем чистого металла, который состоит из единственного вещества металла. В этом случае металл должен быть каталитическим металлом, способным катализировать пиролиз. Металлические катализаторы (например, Mg, Ni, Pd, Pt) достигают высокой конверсии и селективности по H<sub>2</sub> при умеренных температурах; однако температуры их плавления очень высоки, и в твердом виде они быстро деактивируются твердым углеродом (коксом). В предпочтительных вариантах осуществления металл в расплавленном металле выбирают из группы, состоящей из Mg, Pd, In, Bi, Sn, Ga, Pb, Ag, Cu, Sn, Pt, Ni и Au, более предпочтительно выбирают из группы, состоящей из Bi, Sn, и Ga, наиболее предпочтительно Ga.

[0024] Слой расплавленного металла также может содержать больше чем один металл, по существу являясь сплавом. Такие жидкие сплавы предпочтительно содержат каталитически активные металлы, растворенные в низкоплавком металле, таком как Sn, Pb, Bi, In или Ga. Известные фазовые равновесия могут быть использованы, чтобы получать катализаторы, которые плавятся при 2000°C или ниже, предпочтительно 1500°C, более предпочтительно 1100°C или 1000°C. Предпочтительными сплавами являются Cu-Sn, Pt-Sn, Pt-Bi, Ni-In, Ni-Sn, Ni-Ga, Ni-Pb и Ni-Bi. Очень предпочтительные сплавы содержат Ni в качестве каталитического металла. Очень предпочтительные сплавы содержат Sn, Pb, Ga или Bi в качестве низкоплавкого металла, более предпочтительно Sn или Bi. Каталитически активный металл предпочтительно присутствует в количестве, самое большее, 50 мол.% от сплава, более предпочтительно, самое большее, 35 мол.%, наиболее предпочтительно приблизительно 25-30 мол.%, например 27 мол.%. Каталитически активный металл предпочтительно присутствует в количестве, по меньшей мере, 5 мол.% от сплава, более предпочтительно, по меньшей мере, 10 мол.%, еще более предпочтительно, по меньшей мере, 15 мол.%. Каталитически активный металл предпочтительно является атомарно диспергированным.

[0025] В предпочтительных вариантах осуществления поток углеводорода подают в реактор пиролиза со скоростью, близкой к максимальной каталитической способности расплавленного металлического катализатора или выше, предпочтительно скорость подачи составляет, по меньшей мере, 90% (в молях в секунду) от каталитической

способности расплавленного металла. В предпочтительных вариантах осуществления поток углеводорода подают в реактор пиролиза со скоростью, превышающей каталитическую способность расплавленного металлического катализатора, предпочтительно, по меньшей мере, на 10% или даже, по меньшей мере, на 50%.

*Этап (ii)*

[0026] На этапе (ii) поток расплавленной соли подают в реактор пиролиза, чтобы отделять твердый углерод от расплавленного металла. Расплавленную соль предпочтительно подают в непрерывном способе. Расплавленная соль имеет меньшую плотность, чем расплавленный металл, и поэтому может формировать слой расплавленной соли поверх слоя расплавленного металла. Это помогает в физическом отделении полученного углерода от расплавленного металла, так как полученный углерод имеет меньшую плотность, чем жидкий металл и жидкая соль, поэтому он будет плавать поверх объединенной системы. Кроме того, обнаружено, что присутствие расплавленной соли в каталитическом слое расплавленного металла не влияет на каталитическую способность расплавленного металла.

[0027] Соответственно, в предпочтительных вариантах осуществления этап (ii) включает в себя образование слоя расплавленной соли, который имеет меньшую плотность, чем слой расплавленного металла. Более предпочтительно, этап (ii) включает в себя пополнение слоя расплавленной соли, например, когда слой расплавленной соли удаляют из реактора, как часть способа. Наиболее предпочтительно, как описано ниже, в реакторе присутствует слой расплавленной соли, который непрерывно собирают и который пополняют с помощью потока расплавленной соли на этапе (ii).

[0028] Поток расплавленной соли можно подавать в реактор пиролиза ниже или в слой расплавленного металла, так что расплавленная соль движется вверх через слой расплавленного металла, образуя слой расплавленной соли поверх расплавленного металла. Таким образом, восходящее движение расплавленной соли взбалтывает расплавленный металл. Это облегчает диффузию полученного углерода, способствует его накоплению в или на слое расплавленной соли. Поток расплавленной соли может также подаваться выше или в слой расплавленной соли, чтобы минимизировать потери температуры, когда расплавленная соль находится при меньшей температуре, чем расплавленный металл. Поток расплавленной соли может также подаваться в реактор пиролиза периодически, образуя слой расплавленной соли, который не удаляется или не пополняется непрерывным образом.

[0029] Одна соль или смесь солей может подаваться на этапе (ii). Предпочтительными солями являются соли металлов, такие как галогениды металлов, карбонаты металлов, нитраты металлов и сульфаты металлов. Соль предпочтительно содержит металл, выбранный из Li, Mg, Zn, Cu, Ni, Na и K, предпочтительно выбранный из Li, Mg, Zn, Na и K, предпочтительно соль содержит Na или K. Альтернативно, металл может быть выбран из Mg, Zn, Cu, Ni, Na и K и предпочтительно выбран из Mg и Zn. Предпочтительными анионами являются небольшие анионы, предпочтительно

одноатомные анионы или неорганические анионы, имеющие предпочтительно, самое большее, 7, 5 или 4 атома, например, содержащие Cl или NO<sub>3</sub>. Предпочтительные соли выбирают из группы, состоящей из KNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, NaCl, KCl, LiCl, MgCl<sub>2</sub>, CuCl, NiCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, ZnBr<sub>2</sub> и NaBr, более предпочтительно выбирают из группы, состоящей из KNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, NaCl, KCl, LiCl, MgCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, ZnBr<sub>2</sub> и NaBr. Альтернативный список предпочтительных солей выбирают из KCl, MgCl<sub>2</sub>, CuCl, NiCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub> и NaBr. Было обнаружено, что эти соли имеют преимущественные свойства с точки зрения плотности и смачиваемости. Эти соли были протестированы в способе согласно данному изобретению, и никакой металл не был найден в углеродном продукте, что означает совершенное разделение металла и углерода с помощью слоя расплавленных солей. Особенно предпочтительны MgCl<sub>2</sub> и NiCl<sub>2</sub>. Предпочтительными смесями солей являются KNO<sub>3</sub> и NaNO<sub>3</sub>, NaCl и KCl, KCl и KNO<sub>3</sub>, NaCl и NaNO<sub>3</sub>. Смеси солей, содержащие вещества двух солей, предпочтительно содержат эти вещества в массовом отношении в интервале 40:60-60:40, более предпочтительно приблизительно 50:50. Возможно, используют эвтектическую смесь солей, которая плавится при меньшей температуре, чем индивидуальные соли.

[0030] В одном варианте осуществления соль выбирают на основании ее стабильности и теплоемкости. Как будет понятно специалисту, расплавленная соль должна быть стабильной при температуре и условиях внутри реактора (таких, как присутствие H<sub>2</sub>). Кроме того, удобно использовать соль с низкой теплоемкостью, чтобы снижать энергетические требования на ее плавление или нагрев. Предпочтительные расплавленные соли плавятся обратимо. В данном контексте, соль считается стабильной при некоторой температуре, когда после 1 часа при этой температуре самое большее 10%, более предпочтительно самое большее 2%, наиболее предпочтительно самое большее 0,1% соли разрушается. Оценки стабильности солей широко известны, например, стабильность нитрат ионов может быть определена с использованием энзиматического испытания нитрата редуктазой. В предпочтительном варианте осуществления соль имеет теплоемкость, самое большее, 2 Дж/К, более предпочтительно, самое большее, 1,7 Дж/К, наиболее предпочтительно, самое большее, 1,6 Дж/К. Предпочтительные соли или смеси солей являются жидкими при приблизительно 1000°C. Предпочтительные соли или смеси солей имеют точку плавления выше 90°C, предпочтительно выше 150°C, более предпочтительно выше 250°C или даже выше 400°C. Наиболее предпочтительно, температура плавления выше 500°C.

[0031] Расплавленная соль отделяет полученный углерод от каталитического слоя расплавленного металла и промотирует диссоциацию между расплавленным металлом и полученным углеродом, и может захватывать испаренный или испаряющийся металл, позволяя его повторное введение в слой расплавленного металла. Таким образом, расплавленная соль защищает каталитический слой расплавленного металла тем, что она помогает поддерживать его каталитическую способность или предотвращает ухудшение его каталитической способности. Таким образом, слой расплавленной соли может

действовать как защитный слой. В предпочтительных вариантах осуществления углеродный продукт имеет более высокое сродство к расплавленной соли, чем к расплавленному металлу. В некоторых вариантах осуществления способа согласно данному изобретению, в которых защитный слой имеет растворимость газообразного водорода, которая, по меньшей мере, по существу равна растворимости в каталитическом слое, предпочтительно в которых защитный слой имеет более высокую растворимость газообразного водорода, чем каталитический слой.

*Этап (iii)*

[0032] На этапе (iii) собирают полученный газ, содержащий газообразный водород, который выделяется из реактора. Газообразный продукт представляет собой газ, который выделяется из расплавленного металлического слоя и проходит через слой расплавленной соли. Он может быть чистым или по существу чистым газообразным водородом, а также он может содержать непревратившийся газообразный углеводород и возможные небольшие количества промежуточных веществ или побочных продуктов. Предпочтительно, газообразный продукт не содержит  $\text{CO}_2$ . Собранный газообразный продукт может использоваться в других применениях, например, в качестве топливного источника или для образования ценных соединений.

[0033] Предпочтительно, газообразный продукт дополнительно обрабатывают. В предпочтительных вариантах осуществления способ согласно данному изобретению дополнительно содержит разделение газообразного продукта, полученного на этапе (iii), на непревратившийся газообразный углеводород и газообразный водород с получением очищенного газообразного водорода и возвращаемого углеводорода. Разделение газов известно в технике, и специалист может выбрать подходящие способы для отделения газообразного водорода от непревратившегося газообразного углеводорода. Подходящие технологии включают в себя криогенную дистилляцию или адсорбцию на сорбенте, где использование сорбента предпочтительно. Примерами сорбентов являются цеолиты, металлоорганические структуры, активированный уголь и молекулярные сита, предпочтительно цеолиты, металлоорганические структуры и молекулярные сита, наиболее предпочтительно цеолиты. Очень предпочтительной технологией является адсорбция с изменением давления (АИД), в которой адсорбент используют в качестве ловушки, которая при высоком давлении предпочтительно адсорбирует  $\text{H}_2$  или непревратившийся углеводород, после чего низкое давление используют, чтобы десорбировать адсорбированный газ. Очищенный газообразный водород имеет чистоту предпочтительно, по меньшей мере, 90%, более предпочтительно, по меньшей мере, 95%, еще более предпочтительно, по меньшей мере, 98%, наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 99% чистоты, например 99,9% чистоты или, по существу, чистый.

[0034] Извлеченный газообразный углеводород может быть использован для любого применения. Удобно повторно использовать его в способе согласно данному изобретению. В предпочтительных вариантах осуществления обеспечивается способ согласно данному изобретению, в котором извлеченный углеводород повторно

направляют обратно в реактор пиролиза как часть этапа (i). Извлеченный углеводород может подаваться в поток углеводорода на этапе (i) перед его входом в реактор пиролиза, или он может отдельно подаваться в реактор пиролиза. Предпочтительно, извлеченный углеводород подается в поток углеводорода на этапе (i).

*Этап (iv)*

[0035] Способ согласно данному изобретению обычно дополнительно содержит этап (iv), в котором собирают твердый углерод, предпочтительно в виде смеси с расплавленной солью. Твердый углерод, который собирают, представляет собой полученный углерод, происходящий из пиролиза углеводорода. В результате этого этапа сбора полученный углерод удаляют из реактора.

[0036] Обычно собирают смесь, содержащую полученный углерод и расплавленную соль. Это является преимуществом, так как позволяет собирать по существу весь полученный углерод без удаления расплавленного металла из реактора, потому что углерод физически отделяется от металлического катализатора слоем расплавленной соли. В данном контексте, расплавленная соль может рассматриваться как расходная, так как она удаляется вместе с полученным углеродом, чтобы предотвращать нежелательное удаление расплавленного металла. Таким образом, слой расплавленной соли предпочтительно пополнять как часть этапа (ii).

[0037] В предпочтительных вариантах осуществления слой расплавленной соли находится в реакторе пиролиза, и этап (iv) включает в себя сгребание для сбора полученного углерода и части слоя расплавленной соли, так что по существу весь полученный углерод удаляется из реактора. Предпочтительно, никакой расплавленный металл не собирается при сгребании. Соответственно, слой расплавленной соли предпочтительно организован так, чтобы иметь высоту, достаточную, чтобы позволять сгребание его поверхности без упомянутого сгребания нижележащего слоя расплавленного металла. Обычно приблизительно 10-60% всей высоты слоя расплавленной соли удаляют во время этапа (iv), предпочтительно удаляют 25-55% всей высоты. В этом контексте удаление полученного углерода означает удаление твердого углерода, который накапливается сверху слоя расплавленной соли. Сгребание можно выполнять, используя любой шлакоотделитель, известный в технике, пока данный шлакоотделитель подходит для использования при температурах, требуемых для способа согласно данному изобретению. Подходящие шлакоотделители описаны, например, в US 4191559 и WO 2010/061022.

*Этап (v)*

[0038] Когда на этапе (iv) получают смесь, ее можно использовать, как задумывалось, предпочтительно путем дополнительной обработки с получением чистого твердого углерода. Соответственно, способ согласно данному изобретению предпочтительно дополнительно содержит этап (v), в котором смесь, полученную на этапе (iv), разделяют на продукт, содержащий твердый углерод, и отделенную соль.

[0039] Данный продукт содержит полученный углерод и предпочтительно является

чистым или по существу чистым углеродом. В этом контексте содержание углерода в полученном углероде предпочтительно составляет, по меньшей мере, 90%, более предпочтительно, по меньшей мере, 95%, еще более предпочтительно, по меньшей мере, 99% или еще выше. Этот чистый углерод может использоваться сам по себе или может подвергаться дополнительной обработке, такой как дополнительная очистка или превращение в углеродсодержащие соединения.

[0040] В предпочтительных вариантах осуществления разделение на этапе (v) достигается путем фильтрации смеси расплавленной соли и полученного углерода, полученной на этапе (iv), через фильтр. Расплавленная соль извлекается в виде пермеата и может использоваться, как задумано. Предпочтительно, ее возвращают в реактор. Она может подаваться в реактор как отдельный поток, но предпочтительно ее подают в поток расплавленной соли этапа (ii). Твердый углеродный продукт получают в виде ретентата. Ретентат может все еще содержать следы расплавленной соли, которые пристаю к частицам углерода. Такие оставшиеся следы соли могут удаляться из полученного углерода, например, промывкой. Соответственно, этап (v) предпочтительно включает в себя отделение твердого углерода от отделенной соли путем фильтрации и/или промывки смеси водной жидкостью, используя фильтр, такой как металлический фильтр или керамический фильтр, с получением продукта, содержащего твердый углерод и извлеченную соль в виде пермеата и/или растворенную в промывочной жидкости. Любой растворитель (или смесь) может быть использован в виде промывочной жидкости, если соль растворяется в нем. Специалист способен выбрать надлежащую промывочную жидкость, в которой растворяется данная соль. Предпочтительно, промывочной жидкостью является вода, хотя эфиры и спирты также могут применяться в некоторых случаях.

[0041] Отделенная соль может использоваться в других применениях или может возвращаться в способ согласно данному изобретению. В предпочтительных вариантах осуществления расплавленная соль извлекается и возвращается в реактор как часть этапа (ii).

[0042] Фильтры, подходящие для использования на этапе (v), представляют собой фильтры, которые могут применяться при температурах способа согласно данному изобретению, в частности температура, при которой происходит разделение. Подходящими фильтрами являются металлические мембраны и керамические мембраны, предпочтительно керамические мембраны. Фильтр предпочтительно имеет размер пор, подходящий для задержания твердых углеродных частиц. Фильтр предпочтительно имеет размер пор, который является достаточно большим, чтобы позволять надлежащий проход расплавленной соли или водной жидкости, содержащей растворенную отделенную соль. Размер пор может зависеть от размера полученных углеродных частиц. Специалист может выбрать подходящий фильтр. Предпочтительные фильтры имеют размер пор, самое большее, 500 мкм, предпочтительно, самое большее, 100 мкм, более предпочтительно, самое большее, 10 мкм, наиболее предпочтительно, самое большее, 1 мкм. В

предпочтительном варианте осуществления размер пор находится в интервале 0,5-500 мкм.

[0043] В особенно предпочтительном варианте осуществления способ согласно данному изобретению содержит:

(i) подачу потока углеводорода в реактор пиролиза через каталитический слой расплавленного металла, чтобы пиролизовать углеводород в твердый углерод и газообразный водород;

(ii) подачу потока расплавленной соли в реактор пиролиза, чтобы отделять твердый углерод от расплавленного металла;

(iii) сбор газообразного продукта, содержащего газообразный водород, который выделяется из реактора;

(iv) сбор смеси, содержащей твердый углерод и расплавленную соль;

(v) разделение смеси, полученной на этапе (iv), на продукт, содержащий твердый углерод, и отделенную соль.

[0044] Еще более предпочтительно, на этапе (iv) данную смесь собирают путем сгребания, и на этапе (v) отделенную смесь разделяют с помощью фильтра, получая отделенную соль в виде пермеата, которую предпочтительно возвращают в реактор, и получая твердый углерод. Еще более предпочтительно этот твердый углерод затем промывают водным раствором, предпочтительно водой, и затем сушат. Наиболее предпочтительно, водный раствор, содержащий соли, которые растворяются во время промывки, испаряют, получая извлеченную соль, которую также возвращают на этап (ii).

### РЕАКТОР

[0045] Дается ссылка на фиг.2. В другом аспекте данное изобретение обеспечивает реактор для выполнения пиролиза углеводородов (1) в расплавленном металле. Реактор согласно данному изобретению содержит:

(a) резервуар (5) для содержания каталитического слоя расплавленного металла (6) и слоя расплавленной соли (7),

(b) вход (4) для приема углеводорода (1) на нижнем конце резервуара (5) или вблизи него, первый выход (14) для выпуска смеси твердого углерода и расплавленных солей на боковой стенке резервуара (5) и второй выход (9) для выпуска газообразного продукта, содержащего водород, на верхнем конце резервуара,

(c) средство (15) для разделения смеси твердого углерода и расплавленных солей, выпущенной из первого выхода (14); и

(d) рецикл (16) для возврата расплавленных солей из сепаратора (15) в резервуар (5).

[0046] Реактор согласно данному изобретению приспособлен для пиролиза углеводородов расплавленным металлом, используя способ согласно данному изобретению, и его можно видеть в виде обычного реактора пиролиза в расплавленном металле, имеющего резервуар (5), вход (4) и выход (9) для выпуска газообразного продукта, отличающегося тем, что он содержит выход (14) для выпуска смеси углерода и

соли, средство (15) для разделения смеси полученного углерода и расплавленной соли, и рецикл (16) для возврата расплавленных солей из сепаратора (15) в резервуар (5).

[0047] Резервуар (5) может быть любым резервуаром, подходящим для выполнения пиролиза в расплавленном металле. Подходящие материалы для такого резервуара или для других компонентов реактора согласно данному изобретению известны в технике. Предпочтительными материалами являются кварц, нержавеющая сталь и керамика. Предпочтительной нержавеющей сталью является нержавеющая сталь SAE 304.

[0048] В предпочтительных вариантах осуществления резервуар (5) представляет собой барботажный колонный реактор. Барботажный колонный реактор представляет собой реактор, в котором газ может барботировать через жидкие слои, который поддерживает перенос твердого углерода из расплавленного металлического слоя в слой расплавленной соли. Предпочтительные барботажные колонны имеют средство для увеличения площади поверхности потока углеводорода, такое как фритта, предпочтительно фритта из нержавеющей стали. Барботажная колонна предпочтительно имеет аспектное отношение, в котором высота, по меньшей мере, в 5 раз больше ширины, предпочтительно высота, по меньшей мере, в 8 раз больше ширины, более предпочтительно высота, по меньшей мере, в 10 раз больше ширины. Предпочтительные отношения находятся в интервале от приблизительно 150:12 до 40:1. Высота и диаметр барботажной колонны зависят от предусмотренного объема слоя расплавленного металлического катализатора и предусмотренного объема любого слоя расплавленной соли. Специалист может выбрать подходящую барботажную колонну. Примеры подходящей длины для самого длинного аспекта барботажной колонны составляют 150 мм и 1100 мм. Барботажная колонна может иметь любую форму, такую как прямая, изогнутая, U-образная или L-образная. Предпочтительно, барботажная колонна является прямой или по существу прямой.

[0049] Реактор согласно данному изобретению предпочтительно содержит средство для нагрева. Это средство для нагрева должно подходить для достижения температур, требуемых для выполнения способа согласно данному изобретению. Предпочтительно, реактор согласно данному изобретению организован так, чтобы иметь потоки продукта с такими же температурами, интегрированные возле друг друга. Реактор согласно данному изобретению может быть печью. Предпочтительно, средство нагрева интегрировано в реактор согласно данному изобретению. Предпочтительными средствами нагрева являются печи, нагревающие рукава и нагревающие блоки. В предпочтительных вариантах осуществления средство нагрева окружает резервуар (5), предпочтительно электродуговая печь. Средство нагрева может питаться, используя внешний источник энергии, такой как электричество, или оно может питаться, используя поток углеводорода или часть потока углеводорода, или используя извлеченный углеводород, или используя полученный газ, или используя полученный газообразный водород. В предпочтительных вариантах осуществления обеспечивается реактор согласно данному изобретению, где данный реактор нагревается с использованием углеводорода, водорода или электричества.



[0050] Реактор согласно данному изобретению может применяться в централизованных крупномасштабных системах, например, в нефтехимическом комплексе или в промышленном центре или заводе. Предпочтительно, реактор согласно данному изобретению используется в виде децентрализованной системы или как часть децентрализованной системы, например, на бензозаправочной станции или в месте подачи газообразного водорода.

[0051] В реакторе согласно данному изобретению могут присутствовать насосы. Специалист будет способен выбрать любой подходящий насос. Альтернативно, давление может создаваться с помощью другого средства, такого как контейнеры со сжатым газом, чтобы вызывать течение потоков в реактор.

[0052] Полученный газообразный водород выделяется из расплавленных слоев и может собираться в свободном пространстве (8) вместе с возможным непрореагировавшим газообразным углеводородом. Это свободное пространство (8) может охлаждаться, чтобы предотвращать возможные реакции, окисление компонентов реактора и/или испарение расплавленной соли или расплавленного металла. Такое охлаждение может быть выполнено с помощью любого подходящего охлаждающего средства, например, используя вентилятор, который дует во внешнем воздухе.

[0053] Смесь продукта может собираться через выход (9) для выпуска газообразного продукта, содержащего водород, у верхнего конца реактора (5), после чего она может транспортироваться возможным компрессором (10) к средству (11) для отделения чистого газообразного водорода (12) от непрореагировавшего газообразного углеводорода (13). Извлеченный газообразный углеводород может подаваться в исходный поток углеводорода (1), например, в соединении (3) перед тем, как поток входит в реактор (5). Средство (11) для отделения чистого газообразного водорода от непрореагировавшего углеводорода описывается в другом месте. Предпочтительные средства содержат адсорбенты, такие как блоки для адсорбции с изменением давления.

[0054] Реактор имеет выход (14) для выпуска смеси углерода и расплавленных солей на боковой стенке. Чтобы способствовать выпуску углерода через выход (14), реактор предпочтительно имеет средство сбора, такое как шлакоотделитель для сгребания полученного углерода. Очень предпочтительно, когда реактор согласно данному изобретению имеет шлакоотделитель, так как позволяет удобный выпуск смеси соли и полученного углерода.

[0055] Такая смесь может проходить через средство разделения (15), такое как фильтр, который предпочтительно присутствует в реакторе согласно данному изобретению. Фильтры были описаны в другом месте. После отделения пермеата отделенная соль может переноситься через рецикл (16) в солевой резервуар (17), оба из которых предпочтительно присутствуют в реакторе согласно данному изобретению, и обратно в реактор (5) через вход (18) для пополнения слоя расплавленной соли, который предпочтительно присутствует в реакторе согласно данному изобретению. Как описано выше, удобно, когда слой соли непрерывно пополняется, так как способ согласно данному

изобретению предпочтительно является непрерывным способом. Когда соль собирают во время сбора полученного углерода, слой соли уменьшается. Пополнение гарантирует, что данный способ может выполняться непрерывно. Этот солевой резервуар удобен для хранения соли, которая извлекается с помощью средства разделения (15) или с помощью средства разделения (21).

[0056] Углерод или смесь углерода и соли удерживается средством разделения (15). Часто удерживается смесь углерода и соли. Эта смесь может дополнительно обрабатываться в промывочном резервуаре (20), который предпочтительно присутствует в реакторе согласно данному изобретению, в который ее возможно переносят с помощью насоса (19). Промывочный резервуар снабжается потоком водного раствора (26), который, например, подает воду. Подходящие водные растворы описаны в другом месте здесь. В промывочном резервуаре соль растворяется, а твердый углерод суспендируется или осаждается. Суспензия, содержащая воду, соль и углерод, может затем разделяться, используя средство разделения (21), такое как фильтр, которое предпочтительно присутствует в реакторе согласно данному изобретению.

[0057] Отделенный углерод возможно сушат, используя средство сушки (22), которое предпочтительно присутствует в реакторе согласно данному изобретению, после чего получается чистый твердый углерод (23). Водный раствор, содержащий соль, полученный с помощью средства разделения (21), может высушиваться, используя средство сушки (24), которое предпочтительно присутствует в реакторе согласно данному изобретению, после чего соль может переноситься обратно в солевой резервуар (17), возможно используя насос (25). Средство сушки может быть любым средством сушки, известным в технике, например, печью или нагреваемой конвейерной лентой.

[0058] Особенно предпочтительный реактор согласно данному изобретению представляет собой реактор, изображенный на фиг.2.

## ПРМЕНЕНИЯ

[0059] В другом аспекте данное изобретение обеспечивает комбинацию расплавленного металла и расплавленной соли для использования в пиролизе углеводорода в расплавленном металле. Металл и соль определены более подробно выше. Данная комбинация обычно присутствует в реакторе пиролиза, как описано на этапе (i) способа согласно данному изобретению, предпочтительно в реакторе согласно данному изобретению.

[0060] В другом аспекте данное изобретение обеспечивает отделение твердого углерода от расплавленного металла. Как описано для способа согласно данному изобретению, расплавленная соль может быть использована, чтобы отделять твердый углерод от расплавленного металла. В предпочтительных вариантах осуществления расплавленная соль используется в качестве извлекающей среды, чтобы извлекать твердый углерод из расплавленного металла. Расплавленная соль предпочтительно является такой, как описано здесь. Твердый углерод предпочтительно является таким, как описано здесь. Расплавленный металл предпочтительно является расплавленным

металлическим катализатором, и разделение существует предпочтительно в контексте пиролиза углеводородов в расплавленном металле. Данное применение предпочтительно существует в описанном здесь реакторе. В предпочтительных вариантах осуществления это применение должно защищать расплавленный металлический катализатор.

#### Общие определения

[0061] В данном документе и формуле изобретения глагол "содержать" и его формы используются в неограничивающем смысле, означая, что включаются предметы после данного слова, но предметы, не указанные особо, не исключаются. Кроме того, ссылка на элемент посредством неопределенного артикля "a" или "an" не исключает возможность того, что присутствует более чем один элемент, если контекст ясно не требует того, что есть один и только один из элементов. Таким образом, неопределенный артикль "a" или "an" означает "по меньшей мере один". Слово "приблизительно", когда используется в связи с численной величиной (например, приблизительно 10), предпочтительно означает, что данная величина может быть величиной, большей или меньшей на 1% от данной величины.

[0062] Настоящее изобретение описывается выше со ссылкой на некоторое число типичных вариантов осуществления. Модификации и альтернативные исполнения некоторых частей или элементов возможны и включены в объем защиты, заданный в формуле изобретения. Все цитирования литературы и патентных документов включены сюда посредством ссылки.

#### **Описание фигур**

[0063] Фиг.1 (А) Современный реактор для конверсии углеводорода, изображенного здесь как  $\text{CH}_4$ , в  $\text{H}_2$  и углерод. Углеводород барботируют через слой расплавленного металлического катализатора (заштрихован), после чего газообразный  $\text{H}_2$  продукт выделяется из реактора. Твердый углеродный продукт имеет меньшую плотность, чем расплавленный металл, и накапливается сверху, где его можно собирать. Углерод, который не собирают, может забивать реактор. Собранный углерод легко загрязняется металлом. (В) Применение расплавленной соли в способе согласно данному изобретению. Расплавленная соль отделяет полученный твердый углерод от расплавленного металла, предотвращая накопление твердого углерода на катализаторе. Собранный углерод не загрязняется металлом, тогда как любая возможная оставшаяся соль может удобным образом вымываться.

[0064] Фиг.2: Предпочтительный реактор для непрерывного способа получения углерода и  $\text{H}_2$  из углеводорода, изображенного здесь как  $\text{CH}_4$ , с использованием расплавленной соли. Поток углеводорода (1) подают, возможно используя компрессор с насосом (2), на вход (4) для приема углеводорода на дне реактора пиролиза (5). Во время работы слой расплавленного металлического катализатора (5) и слой расплавленной соли (7) присутствуют в реакторе (5). Полученный газообразный водород выделяется из расплавленных слоев и может собираться в верхнем пространстве (8) вместе с возможным непрореагировавшим газообразным углеводородом. Полученная смесь может отбираться

через выход (9) для выпуска полученного газа, содержащего водород, в верхнем конце реактора (5), после чего она может переноситься возможным насосным компрессором (10) в средство (11) для отделения чистого газообразного водорода (12) от непрореагировавшего газообразного углеводорода (13). Извлеченный газообразный углеводород может подаваться в исходный поток углеводорода (1), например, в соединении (3) перед тем, как поток входит в реактор (5). Реактор предпочтительно имеет на боковой стенке выход (14) для выпуска смеси углерода и расплавленных солей, которая может проходить через средство разделения (15), такое как фильтр, после чего отделенная соль может переноситься с помощью рецикла (16) в солевой резервуар (17) и обратно в реактор (5) через вход (18) для пополнения слоя расплавленной соли. Углерод или смесь углерода и соли может далее обрабатываться в промывочном резервуаре (20), в который она может переноситься с помощью насоса (19). В промывочный резервуар подается поток водного раствора (26), после чего суспензию, содержащую воду, соль и углерод, разделяют, используя средство разделения (21), такое как фильтр. Отделенный углерод возможно сушат, используя средство для сушки (22), после чего получается чистый твердый углерод (23). Водный раствор, содержащий соль, полученный в средстве разделения (21), может высушиваться, используя средство для сушки (24), после чего соль может переноситься обратно в солевой резервуар (17), возможно с помощью насоса (25).

### **Примеры**

#### ***Пример 1 - пиролиз потока углеводорода в расплавленном металле***

[0065] Обычный пиролиз в расплавленном металле использует установку, изображенную на фиг.1А. Способ данного изобретения, изображенный на фиг.1В, использует реактор, в котором присутствует жидкая соль. Природный газ (ПГ) подают в барботажный колонный реактор с расплавленным металлом, в котором метан пиролизуется на С и  $H_2$ .  $H_2$  и непревращенный  $CH_4$  пропускают через установку для адсорбции изменением давления (АИД), чтобы отделить высокочистый  $H_2$ . Непревращенный  $CH_4$  возвращают обратно на вход природного газа. Барботажный колонный реактор состоит из двух жидких слоев, разделенных путем разницы плотности. Нижний слой представляет собой расплавленный металл, который катализирует реакцию пиролиза. Сверху плавают слой расплавленной соли. Полученный углерод, вследствие существенной разницы плотности с расплавленным металлическим слоем, всплывает сквозь расплавленный металл в слой расплавленной соли (с помощью пузырьков полученного водорода и непревращенного газообразного углеводорода). Расплавленная соль действует как промывочный раствор для частиц углерода. Снятую суспензию твердый углерод/расплавленная соль, которая образуется в реакторе, далее разделяют с помощью фильтра. Отфильтрованный углерод можно затем промывать водой, чтобы удалить следы соли, сушить, собирать и направлять на хранение углерода. Поток соли возвращают обратно в реактор с расплавленным металлом, чтобы собирать новый образованный углерод.

#### ***Пример 2 - отделение углерода от расплавленного металла и расплавленной***

**соли**

[0066] Выполняли следующую процедуру:

1. Заданное количество (смотри таблицу ниже) исходной смеси, содержащей металл (галлий), углерод (углеродная сажа с размером частиц, самое большее, 100 мкм) и соль (смесь 1:1 по массе  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{KNO}_3$ ), добавляли в стеклянную пробирку. Углерод помещали снизу, а металл сверху.

2. Пробирку нагревали до  $350^\circ\text{C}$  в электрической печи в двух конфигурациях: (а) без барботирования и (б) с барботированием. Барботирование вводили с помощью погруженной стальной трубки, воспроизводя условия во время пиролиза в расплавленном металле, где поток углекислого газа барботирует через расплавленную систему.

3. Данную смесь поддерживали в указанных условиях в течение от 15 минут до восьми часов. Результаты, показанные в таблице 1, представляют образцы после 15 минут.

4. После истечения заданного времени (здесь 15 минут) пробирку извлекали из печи и позволяли ей остывать. Жидкие слои затвердевали.

5. После охлаждения углерод (в порошкообразном состоянии) собирали сверху. Расплавленный металл собирали снизу, разбивая пробирку. Соль (твердую) с захваченным в ней углеродом собирали из середины пробирки.

6. Часть соли приставала к фрагментам разбитой пробирки. Эту соль собирали путем промывки фрагментов водой и сбора воды. Эту воду добавляли к смеси соли и углерода. Любые фрагменты стекла декантировали из раствора, и углерод отфильтровывали и объединяли с собранным углеродом, который затем сушили.

7. Воду испаряли, получая исходную соль.

[0067] Таблица ниже показывает измеренную массу углерода, соли и металла (в граммах) до и после тестов разделения. Сначала есть отдельные слои углерода, соли и металла в пробирке. При высокой температуре слои переупорядочивались посредством плотности материала, и после теста разделенные слои собирали. Было обнаружено, что почти весь углерод отделялся от металла, но образцы собранного углерода и соли имели перекрестное загрязнение, которое устраняли путем промывки углерода.

Материал	Исходная смесь	Разделенная смесь	Возврат (%)
<i>Без барботирования</i>			
Соль	2,91	2,86	98
Углерод	0,52	0,48	92
Расплавленный металл	8,6	8,6	100
<i>С барботированием <math>N_2</math></i>			
Соль	3,45	3,21	93
Углерод	0,67	0,64	96
Расплавленный металл	17,2	17,2	100

металл			
--------	--	--	--

[0068] Проценты возврата определяли следующим образом: соль получали из слоя соли (определенного после удаления углерода), углерод получали из слоя углерода и слоя соли (определенного после удаления соли), и металл получали из слоя расплавленного металла. Таким образом, углерод эффективно отделялся от расплавленного металла и получался из слоев углерода и соли с высоким выходом свыше 90%. Остаточную соль легко вымывали, и не наблюдали никаких загрязнений расплавленным металлом.

**ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ**

1. Способ получения твердого углерода и газообразного водорода путем пиролиза углеводородов в расплавленном металле, в котором:

(i) подают поток углеводорода в реактор пиролиза через каталитический слой расплавленного металла, чтобы осуществить пиролиз углеводорода в твердый углерод и газообразный водород;

(ii) подают поток расплавленной соли в реактор пиролиза, чтобы отделять твердый углерод от расплавленного металла;

(iii) собирают газообразный продукт, содержащий газообразный водород, который выделяется из реактора;

(iv) собирают смесь, содержащую твердый углерод и расплавленную соль;

(v) разделяют смесь, полученную на этапе (iv), на продукт, содержащий твердый углерод, и отделенную соль.

2. Способ по пункту 1, в котором металл в расплавленном металле выбирают из группы, состоящей из In, Bi, Sn, Ga, Pb, Ag, Cu, Sn, Pt, Ni и Au.

3. Способ по пункту 1 или 2, в котором соль имеет теплоемкость, самое большее, 2 Дж/К, более предпочтительно, самое большее, 1,7 Дж/К, наиболее предпочтительно, самое большее, 1,6 Дж/К, и/или в котором данная соль содержит, по меньшей мере, один компонент из  $KNO_3$ ,  $NaNO_3$ ,  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $LiCl$ ,  $MgCl_2$ ,  $CuCl$ ,  $NiCl_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $ZnBr_2$  и  $NaBr$ .

4. Способ по любому из пунктов 1-3, в котором данный углеводород содержит  $C_1$ - $C_4$  углеводород, предпочтительно метан.

5. Способ по любому из пунктов 1-4, в котором дополнительно:

(vi) разделяют газ, полученный на этапе (iii), на непревращенный газообразный углеводород и газообразный водород, предпочтительно с использованием адсорбента, с получением очищенного газообразного водорода и возвращенного углеводорода.

6. Способ по пункту 5, в котором возвращенный углеводород направляют обратно в реактор пиролиза в качестве части этапа (i).

7. Способ по любому из пунктов 1-6, в котором реактор имеет вход для приема углеводорода на нижнем конце реактора или вблизи него, выход для выпуска смеси углерода и расплавленных солей на боковой стенке и выход для выпуска газообразного продукта, содержащего водород, на верхнем конце или вблизи него.

8. Способ по любому из пунктов 1-7, в котором в реакторе пиролиза присутствует слой расплавленной соли, и в котором на этапе (iv) осуществляется сгребание для сбора твердого углерода и части слоя расплавленной соли, так что по существу весь твердый углерод удаляется из реактора.

9. Способ по любому из пунктов 1-8, в котором этап (v) включает отделение твердого углерода от отделенной соли путем фильтрования и/или промывки данной смеси водной жидкостью, предпочтительно с использованием металлического фильтра или керамического фильтра, с получением продукта, содержащего чистый твердый углерод и отделенную соль.

10. Способ по любому из пунктов 1-9, в котором отделенную соль возвращают в реактор в качестве части этапа (ii).

11. Способ по любому из пунктов 1-10, в котором реактор поддерживают при температуре в интервале 250-1500°C.

12. Реактор для выполнения пиролиза углеводородов (1) в расплавленном металле, содержащий:

(a) резервуар (5) для содержания каталитического слоя расплавленного металла (6) и слоя расплавленной соли (7),

(b) вход (4) для приема углеводорода (1) на нижнем конце резервуара (5) или вблизи него, первый выход (14) для выпуска смеси твердого углерода и расплавленных солей на боковой стенке резервуара (5) и второй выход (9) для выпуска газообразного продукта, содержащего водород, на верхнем конце резервуара,

(c) средство (15) для разделения смеси твердого углерода и расплавленных солей, выпущенной из первого выхода (14); и

(d) рецикл (16) для возврата расплавленных солей из сепаратора (15) в резервуар (5).

13. Реактор по пункту 12, где данный реактор представляет собой барботажный колонный реактор.

14. Реактор по пункту 12 или 13, где данный реактор нагревают с использованием углеводорода, газообразного водорода или электричества.

15. Применение расплавленной соли для отделения твердого углерода от расплавленного металла.

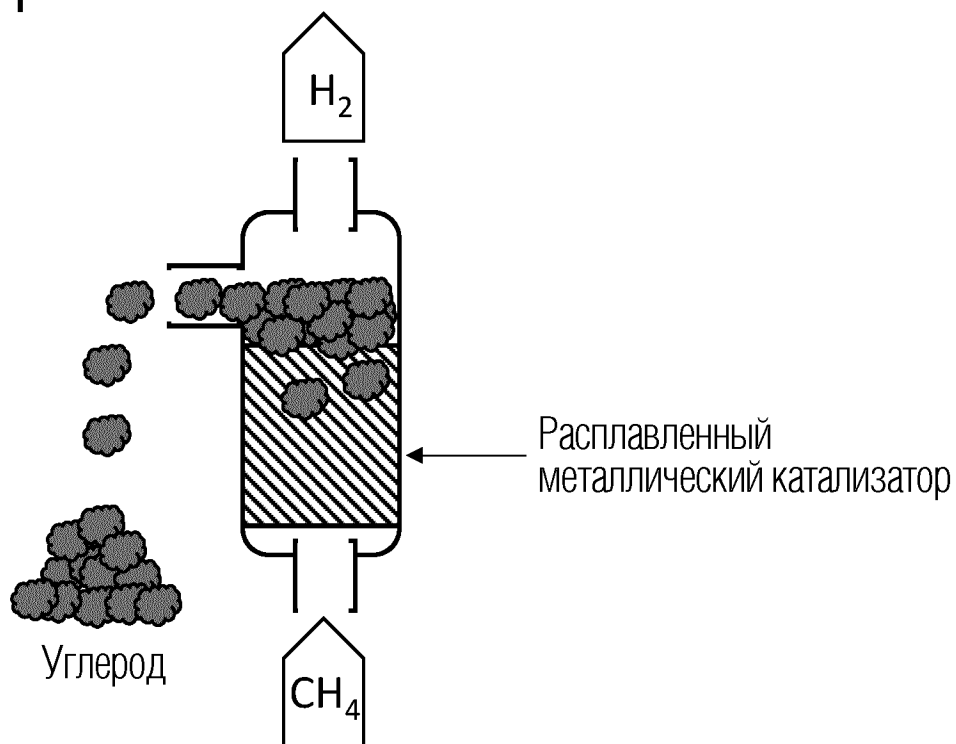
По доверенности



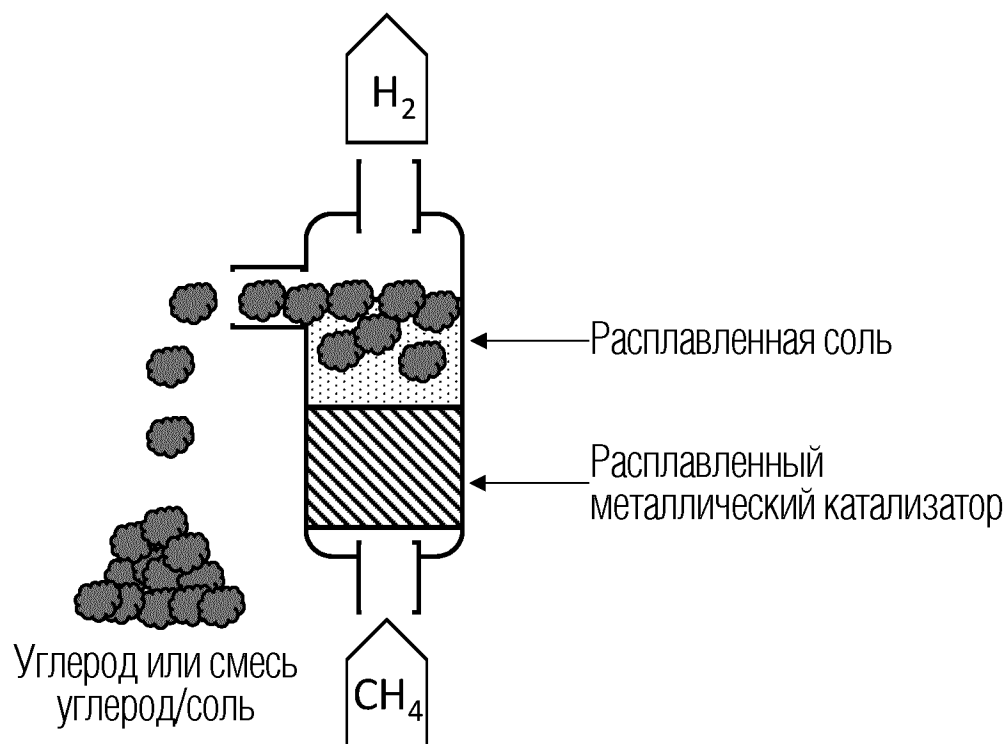
1/2

ФИГ. 1

А



В



ФИГ. 2

