

(19)



LE GOUVERNEMENT  
DU GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG  
Ministère de l'Économie

(11)

N° de publication :

**LU103225**
<https://patent.public.lu/fo-erregister/view/>

(12)

**BREVET D'INVENTION****B1**

(21) N° de dépôt: LU103225

(51) Int. Cl.:

C01B 3/02, C25B 1/04, B01D 53/04, B01D 53/047, B01D 53/54, C01C 1/04, C25B 1/04, C07C 29/151

(22) Date de dépôt: 14/12/2023

(30) Priorité:

(73) Titulaire(s):

THYSSENKRUPP UHDE GMBH – 44141  
DORTMUND (Deutschland), THYSSENKRUPP AG –  
45143 Essen (Deutschland)

(43) Date de mise à disposition du public: 19/06/2025

(72) Inventeur(s):

GORVAL Evgeni – Deutschland

(47) Date de délivrance: 19/06/2025

(74) Mandataire(s):

THYSSENKRUPP INTELLECTUAL PROPERTY GMBH –  
45143 Essen (Deutschland)

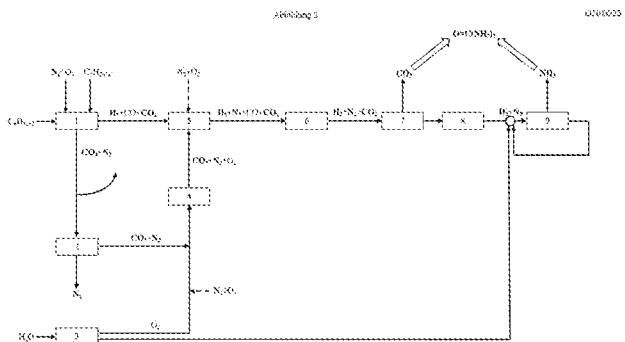
(DX) Date d'expiration: 14/12/2043

(85) Date d'entrée en phase nationale:

(86) N° de dépôt de la demande internationale:

(54) **Grüner Wasserstoff, Synthesegas und Rauchgas mit verminderter Stickstoffgehalt zur Synthese von Ammoniak und Harnstoff.**

(57) Die Erfindung betrifft die Synthese von Harnstoff aus Ammoniak und Kohlendioxid, wobei der zur Synthese von Ammoniak benötigte Wasserstoff sowohl durch Dampfreformierung von Feed-Erdgas (grauer Wasserstoff) als auch durch Elektrolyse von Wasser mit Strom aus erneuerbarer Energie (grüner Wasserstoff) gewonnen wird. Bei steigendem Anteil von grünem Wasserstoff reicht die bei der Dampfreformierung im Synthesegas anfallende Menge an Kohlendioxid nicht mehr für die Synthese von Harnstoff aus. Es wird daher zusätzlich Rauchgas eingesetzt, welches bei der Befeuерung des Dampfreformers anfällt und ebenfalls Kohlendioxid enthält. Nach Verringerung des Gehalts an Stickstoff wird das Rauchgas dem Reformierprozess zugeführt. Kohlendioxid aus Synthesegas und Rauchgas wird vereint, durch herkömmliche Kohlendioxidwäsche abgetrennt und zur Synthese von Harnstoff eingesetzt.



---

**Grüner Wasserstoff, Synthesegas und Rauchgas mit verminderterem Stickstoffgehalt  
zur Synthese von Ammoniak und Harnstoff**

---

[0001] Die Erfindung betrifft die Synthese von Harnstoff aus Ammoniak und Kohlendioxid, wobei der zur Synthese von Ammoniak benötigte Wasserstoff sowohl durch Dampfreformierung von Feed-Erdgas (grauer Wasserstoff) als auch durch Elektrolyse von Wasser mit Strom aus erneuerbarer Energie (grüner Wasserstoff) gewonnen wird. Bei steigendem Anteil von grünem Wasserstoff reicht die bei der Dampfreformierung im Synthesegas anfallende Menge an Kohlendioxid nicht mehr für die Synthese von Harnstoff aus. Es wird daher zusätzlich Rauchgas eingesetzt, welches bei der Befeuerung des Dampfreformers anfällt und ebenfalls Kohlendioxid enthält. Nach Verringerung des Gehalts an Stickstoff wird das Rauchgas dem Reformierprozess zugeführt. Kohlendioxid aus Synthesegas und Rauchgas wird vereint, durch herkömmliche Kohlendioxidwäsche abgetrennt und zur Synthese von Harnstoff eingesetzt.

[0002] Rein grüne Anlagen zur Synthese von Ammoniak sind zwar erwünscht und werden als zukunfts-trächtig gepriesen, zeichnen sich derzeit jedoch noch nicht durch besondere Wirtschaftlichkeit aus. Viel praktischer und deutlich weniger kostenintensiv ist stattdessen die Umstellung bestehender konventioneller Anlagen zur Synthese von Ammoniak auf eine Teilnutzung von grünem Wasserstoff.

[0003] Der grüne Wasserstoff wird dabei durch Elektrolyse von Wasser erzeugt, wobei der dafür erforderliche elektrische Strom aus erneuerbarer Energie gewonnen wird. Der Verbrauch an Erdgas und die damit verbundenen Emissionen von Kohlendioxid werden so vermindert. Der grüne Wasserstoff wird mit Make-Up-Gas vermischt und der Synthese von Ammoniak nach dem Haber-Bosch Verfahren zugeführt. Zur anschließenden Synthese von Harnstoff wird das so gewonnene Ammoniak mit Kohlendioxid umgesetzt.

[0004] Konventionelle Anlagen zur Synthese von Ammoniak und Harnstoff sind für den Fall ausgelegt (Normalfall), dass die gesamte benötigte Menge an Wasserstoff durch Dampfreformierung unter Einsatz von Feed-Erdgas gewonnen wird. Wird nun stattdessen ein Teil des Wasserstoffs durch Elektrolyse gewonnen und dem Make-Up-Gas beigemischt, so wird zwar das sogenannte "*Frontend*" der konventionellen Anlagen entlastet, dafür weicht aber auch der Betriebspunkt vom Auslegungsfall (Normalfall) der konventionellen Anlagen ab. Diese Abweichung kommt insbesondere dann zum Tragen, wenn der Anteil von grünem Wasserstoff höher ist, ab etwa 15%.

[0005] Die folgenden vier Aspekte sind dabei besonders zu beachten:

[0006] 1.) Synthesegas: Der Bedarf an Stickstoff für die Synthese von Ammoniak bleibt unverändert. Der geringere Einsatz von Feed-Erdgas bedeutet allerdings einen geringeren Sauerstoffbedarf und damit auch einen geringeren Luftbedarf.

[0007] 2.) Kohlendioxid: Wegen des geringeren Einsatzes von Feed-Erdgas fällt im Prozessgas nicht LU103225 mehr genügend Kohlendioxid an, welches für die nachgeschaltete Harnstoffproduktion jedoch benötigt wird.

[0008] 3.) Wasserdampf: Der Bedarf an Wasserdampf hohen Drucks (HP) bleibt fast unverändert. Wegen des geringeren Einsatzes von Fuel-Erdgas und Feed-Erdgas fallen jedoch geringere Mengen an Rauchgas und Prozessgas an, so dass auch die Menge an Wasserdampf (HP) sinkt, welcher mit Hilfe der im Rauchgas und Prozessgas enthaltenen Wärme erzeugt wird.

[0009] 4.) Abwärmennutzung: Wegen des geringeren Einsatzes von Erdgas (sowohl Feed-Erdgas als auch Fuel-Erdgas) wird der Primärreformer bei geringerer Leistung betrieben. Dadurch steht weniger nutzbare Abwärme zur Verfügung und die Wärmedurchgangskoeffizienten (k-Werte) der Wärmeübertrager können sich verringern. Dies ist ungünstig und die Austrittstemperaturen der Ströme sollten möglichst unverändert zum Normalfall bleiben.

[0010] Diese vier Aspekte hängen sehr stark miteinander zusammen, so dass eine separate Betrachtung bzw. Lösungssuche nicht möglich sind.

[0011] Grundsätzlich sind verschiedene Lösungsansätze vorstellbar:

[0012] a) Synthesegas: Durch eine Lastverschiebung vom Primärreformer zum Sekundärreformer wird eine unveränderte Lufteinspeisung möglich.

[0013] b) Kohlendioxid: Zusätzlich benötigtes Kohlendioxid wird aus dem Rauchgas gewonnen. Die dafür eingesetzten Rauchgaswäscher stellen einen wesentlichen Teil bisheriger Lösungsansätze dar, sind jedoch sehr kostenintensiv.

[0014] c) Wasserdampf (HP) und Abwärmennutzung: Es werden verschiedene Maßnahmen diskutiert: (i) Nutzung einer Reserve eines Hilfskessels; (ii) Nutzung zusätzlicher Brenner (Stützbrenner), falls vorhanden; (iii) Nutzung einer zusätzlichen elektrischen Heizung.

[0015] Sofern der Anteil von grünem Wasserstoff vergleichsweise gering ist (bis etwa 10% der Gesamtmenge an Wasserstoff im Make-Up-Gas), so kann ein stabiler Betrieb herkömmlicher Anlagen mit den Lösungsansätzen a) bis c) erreicht werden, auch wenn die dafür erforderliche Raugaswäsche sehr kostenintensiv ist.

[0016] Ist der Anteil von grünem Wasserstoff hingegen erhöht (ab etwa 15%), so ist die Ausbalancierung herkömmlicher Anlagen deutlich komplizierter. In diesem Fall kann insbesondere nicht die erforderliche Menge an Wasserdampf (HP) bereitgestellt werden, selbst wenn man den Dampfkostenintensiv elektrisch vorheizt.

[0017] Bisherigen Ansätze für eine umfassende Lösung reichen nicht aus und es besteht ein Bedarf an verbesserten Lösungsansätzen, welche bei der komplexen Betrachtung wirtschaftliche und/oder technische Vorteile bringen.

[0018] Es ist eine Aufgabe der Erfindung, vorteilhafte Verfahren und Anlagen zur Herstellung von LU103225 Ammoniak und Harnstoff bereitzustellen, bei denen ein Teil des grauen Wasserstoffs durch grünen Wasserstoff ersetzt werden kann und welche Nachteile herkömmlicher Verfahren und Anlagen überwinden oder zumindest vermindern.

[0019] Diese Aufgabe wird durch den Gegenstand der Patentansprüche gelöst.

[0020] Es wurde überraschend gefunden, dass Rauchgas in vorteilhafter Weise als Lieferant von zusätzlichem CO<sub>2</sub> genutzt werden kann, wenn sein Gehalt an N<sub>2</sub> vermindert wird und das so an N<sub>2</sub> abgereicherte Rauchgas zusammen mit elektrolytisch gewonnenem O<sub>2</sub> verdichtet und anschließend einem Sekundärreformer zugeführt wird. Das an N<sub>2</sub> abgereicherte Rauchgas muss dazu nicht hochrein sein, sondern kann also solches eingesetzt werden. Ein erster Teilstrom des für die Synthese von Harnstoff benötigten CO<sub>2</sub> wird bei der Dampfreformierung von Feed-Erdgas gewonnen, ein zweiter Teilstrom bei der Verbrennung von Fuel-Erdgas zu Rauchgas. Beide Teilströme werden im Sekundärreformer miteinander vereint, so dass die für die Harnstoffsynthese benötigte Menge an CO<sub>2</sub> über herkömmliche CO<sub>2</sub>-Wäsche aus dem Synthesegas abgetrennt werden kann. Weitere Maßnahmen, wie z.B. eine kostenintensive Rauchgaswäsche, sind nicht erforderlich.

[0021] Die erfindungsgemäße Lösung ermöglicht es, N<sub>2</sub> mit vergleichsweise weniger effizienten und damit weniger aufwendigen Maßnahmen aus dem Rauchgas abzutrennen, bevorzugt durch Druckwechsel-Adsorption oder Temperaturwechsel-Adsorption oder eine Membran. Die Abtrennung von N<sub>2</sub> aus dem Rauchgas muss nicht quantitativ erfolgen; verbleibende Restmengen an N<sub>2</sub> sind unproblematisch. Das CO<sub>2</sub> verbleibt im Rauchgas und muss seinerseits nicht abgetrennt werden, etwa durch Rauchgaswäsche.

[0022] Ferner ermöglicht es die erfindungsgemäße Lösung, das an N<sub>2</sub> abgereicherte Rauchgas als CO<sub>2</sub>-Strom mit Luft und/oder elektrolytisch gewonnenem O<sub>2</sub> zu mischen. Diese Mischung kann dann anstelle von reiner Luft in dem ohnehin vorhandenen Prozessluft-Kompressor verdichtet, durch Aufnahme von Wärme aus dem Rauchgas vorgewärmt und dem Sekundärreformer zugeführt werden. Die für die Synthese von Harnstoff benötigte Gesamtmenge an CO<sub>2</sub> kann anschließend bei der ohnehin vorhandenen Vorrichtung zur CO<sub>2</sub>-Wäsche aus dem Synthesegas abgetrennt werden.

[0023] Erfindungsgemäß werden mehrere Vorteile erzielt:

[0024] So ist die Abtrennung von N<sub>2</sub> aus dem Rauchgas durch vergleichsweise wenig effiziente Maßnahmen deutlich günstiger die Abtrennung von CO<sub>2</sub> aus dem Rauchgas durch eine separate Rauchgaswäsche, welche hochreines CO<sub>2</sub> liefern müsste. Alle übrigen Bestandteile, welche erfindungsgemäß im an N<sub>2</sub>-abgereicherten Rauchgas zurückbleiben, sind entweder erwünscht (wie restliches N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>) oder stellen im Vergleich zu einer herkömmlichen Verfahrensführung keine Verschlechterung dar (wie restliches Ar).

[0025] Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass nicht nur auf eine aufwendige Rauchgaswäsche zur Abtrennung von CO<sub>2</sub> aus dem Rauchgas verzichtet werden kann, sondern zusätzlich auch keine Stickoxide (NO<sub>x</sub>) abgetrennt werden müssen. Auf die separate Abtrennung von NO<sub>x</sub> aus dem Rauchgas kann verzichtet werden, weil dieses zusammen mit dem darin enthaltenen CO<sub>2</sub> in den Sekundärreformer eingeleitet wird, in dem ohnehin alles NO<sub>x</sub> abgebaut wird.

[0026] Ein zusätzlicher Vorteil wird erreicht, wenn zusammen mit dem N<sub>2</sub> auch Argon aus dem Rauchgas entfernt wird. Dann gelangt im Vergleich zum Normalfall kein oder weniger Argon in das Prozessgas und damit in den Synthesekreislauf. Der reduzierte Anteil an Inertgas verbessert die Leistung des NH<sub>3</sub>-Reaktors und des NH<sub>3</sub>-Abscheiders und reduziert darüber hinaus alle Apparate und Rohrleitungen im Synthesekreislauf.

[0027] Außerdem ist der Massenstrom stromabwärts des Sekundärreformers dem Normalfall angenähert, für den die Anlage ursprünglich ausgelegt wurde. Damit wird mehr überhitzter Wasserdampf in der Abkühlstrecke des Prozessgases generiert.

[0028] Diese Vorteile überwiegen die Nachteile. Ein wesentlicher Kostenanteil für die erfundungsmaße Abtrennung von N<sub>2</sub> aus dem Rauchgas geht auf die Verdichtung eines Teils des Rauchgases zurück, welche für die jeweiligen Maßnahme (PSA, TSA, Membran) benötigt wird. Auch wird der Verdichter (Prozessluft-Kompressor) wegen des erhöhten CO<sub>2</sub>-Anteils etwas stärker belastet als im Normalfall, für den die Anlage ursprünglich ausgelegt wurde. Dem kann allerdings mit relativ einfachen Maßnahmen begegnet werden, insbesondere mit einer Erhöhung des Vordrucks und/oder Verminderung der Temperaturen vor den einzelnen Stufen.

[0029] Ein erster Aspekt der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Synthese von NH<sub>3</sub> umfassend die Schritte:

- (a) Verbrennen von Fuel-Erdgas und Luft in einem Primärreformer unter Erhalt von Rauchgas;
- (b) Reformieren von Feed-Erdgas mit Wasserdampf in dem Primärreformer unter Erhalt von primärem Synthesegas;
- (c) Vermindern des Gehalts an N<sub>2</sub> im Rauchgas mit einer N<sub>2</sub>-Abtrennvorrichtung unter Erhalt von aufbereitetem Rauchgas;
- (d) Elektrolysieren von H<sub>2</sub>O mit elektrischem Strom aus erneuerbarer Energie in einer Elektrolysevorrichtung unter Erhalt von
  - elektrolytisch gewonnenem O<sub>2</sub> und
  - elektrolytisch gewonnenem H<sub>2</sub>;
- (e) Reformieren einer Mischung umfassend
  - primäres Synthesegas,
  - aufbereitetes Rauchgas und
  - elektrolytisch gewonnenes O<sub>2</sub> und/oder Luft

- in einem Sekundärreformer unter Erhalt von sekundärem Synthesegas; LU103225
- (f) Aufbereiten von sekundärem Synthesegas umfassend Abtrennen von CO<sub>2</sub> in einer CO<sub>2</sub>-Abtrennvorrichtung unter Erhalt von
- abgetrenntem CO<sub>2</sub> und
  - aufbereitetem Synthesegas;
- (g) Synthetisieren von NH<sub>3</sub> aus einem Gemisch umfassend
- aufbereitetes Synthesegas und
  - elektrolytisch gewonnenes H<sub>2</sub>
- in einem NH<sub>3</sub>-Reaktor unter Erhalt von Produktgas umfassend NH<sub>3</sub>; und
- (h) Abtrennen von NH<sub>3</sub> aus dem Produktgas unter Erhalt von abgetrenntem NH<sub>3</sub> und Kreislaufgas.

[0030] Industrielle Verfahren zur Synthese von Ammoniak und Harnstoff sind Fachleuten bekannt. In diesem Zusammenhang kann beispielsweise volumnäßig verwiesen werden auf A. Nielsen, *Ammonia - Catalysis and Manufacture*, Springer, 1995; V. Gowariker, *The Fertilizer Encyclopedia*, Wiley, 2009; H. Liu, *Ammonia Synthesis Catalysts - Innovation and Practice*, World Scientific Publishing, 2013; K. Staszak et al., *Chemical Technologies and Processes*, Walter de Gruyter, 2020.

[0031] In Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Fuel-Erdgas und Luft in einem Primärreformer verbrannt unter Erhalt von Rauchgas.

[0032] Zum Zwecke der Beschreibung wird als "Rauchgas" das Gasgemisch bezeichnet, welches bei der Verbrennung von Fuel-Erdgas mit Luft gebildet wird. Das Rauchgas umfasst typischerweise N<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> sowie H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, und Ar.

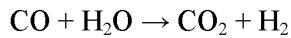
[0033] Die Verbrennung von Fuel-Erdgas dient insbesondere der Erzeugung von Wärme, welche für die Dampfreformierung von Feed-Erdgas benötigt wird, die in Schritt (b) ebenfalls im Primärreformer erfolgt. Mit der Wärme werden u.a. auch alle in Schritten (b) und (e) beteiligten Ströme vorgewärmt. Bevorzugt wird Wasserdampf mit hohem Druck (HP Dampf) durch Aufnahme von Wärme aus dem Rauchgas überhitzt und anschließend für den Antrieb von Kompressoren (Verdichtern) eingesetzt.

[0034] In Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird im Primärreformer Feed-Erdgas mit Wasserdampf reformiert unter Erhalt von primärem Synthesegas.

[0035] Im Primärreformer entstehen bei Temperaturen bis etwa 850°C und Drücken bis etwa 40 bar über Nickelkatalysatoren aus Methan und Wasserdampf durch Dampfreformierung u.a. Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Die Reaktion ist endotherm und erfordert Energiezufuhr, welche durch Schritt (a) gewährleistet wird:



[0036] Außerdem wird Wasserstoff durch die exotherme Shift-Reaktion gebildet, Kohlendioxid als Nebenprodukt:



$$\Delta H = -41 \text{ kJ/mol}$$

(2)

LU103225

[0037] Zum Zwecke der Beschreibung wird als "*primäres Synthesegas*" das Prozessgas bezeichnet, welches den Primärreformer verlässt und dem Sekundärreformer zugeführt wird, welcher in Strömungsrichtung des Prozessgases stromabwärts des Primärreformers angeordnet ist. Das primäre Synthesegas umfasst typischerweise  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$ .

[0038] In Schritt (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Gehalt an  $\text{N}_2$  im Rauchgas mit einer  $\text{N}_2$ -Abtrennvorrichtung vermindert unter Erhalt von aufbereitetem Rauchgas.

[0039] Zum Zwecke der Beschreibung wird als "*aufbereitetes Rauchgas*" das Gasgemisch bezeichnet, welches die  $\text{N}_2$ -Abtrennvorrichtung verlässt und dessen Gehalt an  $\text{N}_2$  im Vergleich zum Rauchgas, welches der  $\text{N}_2$ -Abtrennvorrichtung zugeführt wird, vermindert ist. Das aufbereitete Rauchgas ist im Vergleich zum Rauchgas an  $\text{N}_2$  abgereichert.

[0040] In bevorzugten Ausführungsformen wird in Schritt (c) der Gehalt an  $\text{N}_2$  im Rauchgas vermindert durch Druckwechsel-Adsorption (PSA) oder Temperaturwechsel-Adsorption (TSA) oder mit Hilfe einer Membran, d.h. die  $\text{N}_2$ -Abtrennvorrichtung basiert bevorzugt auf einer dieser Technologien.

[0041] Diese Technologien sind Fachleuten bekannt. In diesem Zusammenhang kann beispielsweise vollumfänglich verwiesen werden auf D.M. Ruthven, *Pressure Swing Adsorption*, Wiley 1994; A.J. Kidnay et al., *Fundamentals of Natural Gas Processing*, Third Edition, CRC Press, 2020.

[0042] In bevorzugten Ausführungsformen werden in Schritt (c) höchstens 95% des in dem Rauchgas enthaltenen  $\text{N}_2$  abgetrennt; bevorzugt höchstens 90%, bevorzugter höchstens 85%, noch bevorzugter höchstens 80%, am bevorzugtesten höchstens 75%, und insbesondere höchstens 70%. So ermöglicht es das erfindungsgemäße Verfahren, die Effizienz der Abtrennung von  $\text{N}_2$  aus dem Rauchgas vergleichsweise gering zu halten, wodurch der Aufwand gering gehalten werden kann. Dies trägt wesentlich zur Wirtschaftlichkeit bei.

[0043] In bevorzugten Ausführungsformen wird in Schritt (c) zusätzlich auch zumindest ein Teil des im Rauchgas enthaltenen Ar abgetrennt. Die Maßnahmen zur Abtrennung von  $\text{N}_2$  aus dem Rauchgas, wie zum Beispiel Druckwechsel-Adsorption (PSA), hat bevorzugt diese vorteilhafte Begleitwirkung, welche dazu führt, dass weniger Inertgas in den Prozesskreislauf gelangt. In Schritt (c) kann zusätzlich auch zumindest ein Teil des im Rauchgas enthaltenen  $\text{O}_2$  abgetrennt werden.

[0044] In bevorzugten Ausführungsformen umfasst Schritt (c) die Teilschritte:

(c<sub>1</sub>) Aufteilen des in Schritt (a) erhaltenen Rauchgases in einen ersten Teilstrom und einen zweiten Teilstrom;

(c<sub>2</sub>) Vermindern des Gehalts an  $\text{N}_2$  im ersten Teilstrom unter Erhalt des aufbereiteten Rauchgases; und

(c<sub>3</sub>) optional Verwerfen des zweiten Teilstroms.

[0045] In bevorzugten Ausführungsformen liegt das Masseverhältnis des ersten Teilstroms zum zweiten Teilstrom im Bereich von 20:1 bis 1:20, bevorzugt 10:1 bis 1:10, bevorzugter 3:1 bis 1:3, noch bevorzugter 2,5:1 bis 1:2,5, am bevorzugtesten 2:1 bis 1:2, und insbesondere 1,5:1 bis 1:1,5. LU103225

[0046] In Schritt (d) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird H<sub>2</sub>O mit elektrischem Strom aus erneuerbarer Energie in einer Elektrolysevorrichtung elektrolysiert unter Erhalt von elektrolytisch gewonnenem O<sub>2</sub> und elektrolytisch gewonnenem H<sub>2</sub>. Die erneuerbare Energie ist bevorzugt ausgewählt aus Solarenergie, Windkraft und Wasserkraft.

[0047] Zum Zwecke der Beschreibung wird als "elektrolytisch gewonnenes H<sub>2</sub>" derjenige Wasserstoff bezeichnet, welcher bei der Elektrolyse von Wasser gewonnen wird (grüner Wasserstoff).

[0048] Zum Zwecke der Beschreibung wird als "elektrolytisch gewonnenes O<sub>2</sub>" derjenige Sauerstoff bezeichnet, welcher bei der Elektrolyse von Wasser gewonnen wird.

[0049] Industrielle Verfahren zur Elektrolyse von Wasser sind Fachleuten bekannt. In diesem Zusammenhang kann beispielsweise vollumfänglich verwiesen werden auf P. Cavaliere, *Water Electrolysis for Hydrogen Production*, Springer, 2023; R. Srivastva et al., *Solar-Driven Green Hydrogen Generation and Storage*, Elsevier, 2023.

[0050] In Schritt (e) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine Mischung umfassend primäres Synthesegas, aufbereitetes Rauchgas und elektrolytisch gewonnenes O<sub>2</sub> und/oder Luft in einem Sekundärreformer reformiert unter Erhalt von sekundärem Synthesegas.

[0051] Zum Zwecke der Beschreibung wird als "sekundäres Synthesegas" das Prozessgas bezeichnet, welches den Sekundärreformer verlässt, welcher in Strömungsrichtung des Prozessgases stromabwärts des Primärreformers angeordnet ist. Das sekundäre Synthesegas umfasst typischerweise H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO und CO<sub>2</sub>.

[0052] Beim herkömmlichen Einsatz von reiner Luft (etwa 80% N<sub>2</sub> und 20% O<sub>2</sub>) entstehen im Sekundärreformer durch partielle Oxidation bevorzugt bei etwa 1000 bis 1200°C über Nickelkatalysatoren aus dem übrigen, d.h. im Primärreformer nicht umgesetzten Methan (etwa 7,5%) Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Wasser:



[0053] Wasserstoff entsteht auch durch Shift-Reaktion, welche zusätzlich Kohlendioxid liefert (vgl. oben).

[0054] Erfindungsgemäß wird im Sekundärreformer jedoch keine reine Luft eingesetzt, sondern es wird in Abhängigkeit des Anteils von elektrolytisch gewonnenem H<sub>2</sub> und der damit einhergehenden Entlastung des *Frontends* eine Mischung eingesetzt, welche primäres Synthesegas, aufbereitetes Rauchgas und elektrolytisch gewonnenes O<sub>2</sub> und/oder Luft umfasst. Diese Mischung kann grundsätzlich entweder außerhalb des Sekundärreformers oder innerhalb des Sekundärreformers gebildet werden. Erfindungs-

gemäß bevorzugt werden Synthesegas, aufbereitetes Rauchgas, elektrolytisch gewonnenes O<sub>2</sub> und/oder LU103225 Luft separat dem Sekundärreformer zugeführt und erst darin vermischt. Erfindungsgemäß bevorzugt wird aufbereitetes Rauchgas zunächst mit elektrolytisch gewonnenem O<sub>2</sub> und/oder Luft gemischt, anschließend gemeinsam verdichtet, und dann dem Sekundärreformer zugeführt, in dem schließlich die Mischung mit dem primären Synthesegas gebildet wird.

[0055] In bevorzugten Ausführungsformen umfasst die Mischung primäres Synthesegas, aufbereitetes Rauchgas und elektrolytisch gewonnenes O<sub>2</sub>.

[0056] In anderen bevorzugten Ausführungsformen umfasst die Mischung primäres Synthesegas, aufbereitetes Rauchgas und Luft.

[0057] In weiteren bevorzugten Ausführungsformen umfasst die Mischung primäres Synthesegas, aufbereitetes Rauchgas, elektrolytisch gewonnenes O<sub>2</sub> und Luft.

[0058] Die für die Mischung zu mischenden Komponenten und deren jeweilige Mengenverhältnisse hängen von mehreren Faktoren ab, insbesondere

- (1) der Fähigkeit der Anlage, Abweichungen von Normalfall, für den die Anlage ursprünglich ausgelegt wurde, zu tolerieren;
- (2) dem Anteil von elektrolytisch gewonnenem H<sub>2</sub> und der damit einhergehenden Entlastung des *Fron-tends*; und
- (3) der Effizienz und die Selektivität der N<sub>2</sub>-Abtrennvorrichtung im Hinblick auf die Abtrennung von N<sub>2</sub> und eventuell anderen Komponenten.

[0059] Je größer der Anteil von elektrolytisch gewonnenem H<sub>2</sub> ist, desto mehr elektrolytisch gewonnenes O<sub>2</sub> wird bevorzugt der Mischung zudosiert.

[0060] Je geringer die Effizienz der N<sub>2</sub>-Abtrennvorrichtung im Hinblick auf die Abtrennung von N<sub>2</sub> ist, desto mehr elektrolytisch gewonnenes O<sub>2</sub> wird bevorzugt der Mischung zudosiert.

[0061] In bevorzugten Ausführungsformen umfasst Schritt (e) die Teilschritte:

- (e<sub>1</sub>) Vereinen von elektrolytisch gewonnenem O<sub>2</sub> und/oder Luft und aufbereitetem Rauchgas unter Erhalt eines Gasgemischs;
- (e<sub>2</sub>) Verdichten des Gasgemischs in einem Verdichter (Prozessluft-Kompressor);
- (e<sub>3</sub>) Erwärmen des verdichteten Gasgemischs durch Aufnahme von Wärme aus dem Rauchgas; und
- (e<sub>4</sub>) Vereinen des erwärmten verdichteten Gasgemisches mit primärem Synthesegas unter Erhalt der Mischung.

[0062] In bevorzugten Ausführungsformen ist für das den Sekundärreformer verlassende sekundäre Synthesegas eine Soll-Menge an N<sub>2</sub> S(N<sub>2</sub>) festgelegt und in Schritt (e) wird die Mischung umfassend primäres Synthesegas, aufbereitetes Rauchgas und elektrolytisch gewonnenes O<sub>2</sub> und/oder Luft so ein-

gestellt, dass im sekundären Synthesegas bei Verlassen des Sekundärreformers tatsächlich eine Ist-Menge an N<sub>2</sub> I(N<sub>2</sub>) enthalten ist, welche von der Soll-Menge S(N<sub>2</sub>) um höchstens 15% abweicht; bevorzugt höchstens 10%, bevorzugter höchstens 8%, noch bevorzugter höchstens 6%, am bevorzugtesten höchstens 4%, und insbesondere höchstens 2%. LU103225

[0063] In bevorzugten Ausführungsformen ist für das den Sekundärreformer verlassende sekundäre Synthesegas eine Soll-Menge an CO<sub>2</sub> S(CO<sub>2</sub>) festgelegt und in Schritt (e) wird die Mischung umfassend primäres Synthesegas, aufbereitetes Rauchgas und elektrolytisch gewonnenes O<sub>2</sub> und/oder Luft so eingestellt, dass im sekundären Synthesegas bei Verlassen des Sekundärreformers tatsächlich eine Ist-Menge an CO<sub>2</sub> I(CO<sub>2</sub>) enthalten ist, welche von der Soll-Menge S(CO<sub>2</sub>) um höchstens 15% abweicht; bevorzugt höchstens 10%, bevorzugter höchstens 8%, noch bevorzugter höchstens 6%, am bevorzugtesten höchstens 4%, und insbesondere höchstens 2%.

[0064] In bevorzugten Ausführungsformen ist für das den Sekundärreformer verlassende sekundäre Synthesegas eine Soll-Menge an CH<sub>4</sub> S(CH<sub>4</sub>) festgelegt (sogenannter "*Methan-Slip*", z.B. ca. 0,5 Vol-%) und in Schritt (e) wird die Mischung umfassend primäres Synthesegas, aufbereitetes Rauchgas und elektrolytisch gewonnenes O<sub>2</sub> und/oder Luft so eingestellt, dass im sekundären Synthesegas bei Verlassen des Sekundärreformers tatsächlich eine Ist-Menge an CH<sub>4</sub> I(CH<sub>4</sub>) enthalten ist, welche von der Soll-Menge S(CH<sub>4</sub>) um höchstens 15% abweicht; bevorzugt höchstens 10%, bevorzugter höchstens 8%, noch bevorzugter höchstens 6%, am bevorzugtesten höchstens 4%, und insbesondere höchstens 2%. Dafür wird eine minimale Soll-Menge an O<sub>2</sub> benötigt, mit der CH<sub>4</sub> teilweise verbrannt und die Wärme für die Dampfreformierung bereitgestellt wird. Diese Soll-Menge an O<sub>2</sub> ist insofern minimal, als dass die Verbrennung von CH<sub>4</sub> gewährleistet, die zusätzliche Verbrennung der Produkte (H<sub>2</sub> und CO) jedoch verhindert werden soll. Die drei hier erwähnten Soll-Grenzen würden bei dieser unerwünschten Verbrennung nicht verletzt.

[0065] Bevorzugt entspricht dabei

- die Soll-Menge S(N<sub>2</sub>) derjenigen Menge an N<sub>2</sub> im sekundären Synthesegas, und/oder
- die Soll-Menge S(CO<sub>2</sub>) derjenigen Menge an CO<sub>2</sub> im sekundären Synthesegas, und/oder
- die Soll-Menge S(CH<sub>4</sub>) derjenigen Menge an CH<sub>4</sub> im sekundären Synthesegas

für welche der Primärreformer und der Sekundärreformer ausgelegt sind, wenn lediglich Feed-Erdgas mit Wasserdampf reformiert wird und keine Elektrolyse von H<sub>2</sub>O erfolgt (Normalfall).

[0066] In bevorzugten Ausführungsformen ist für die Mischung umfassend primäres Synthesegas, aufbereitetes Rauchgas und elektrolytisch gewonnenes O<sub>2</sub> und/oder Luft eine Soll-Menge an O<sub>2</sub> S(O<sub>2</sub>) festgelegt (für die Oxidation des "*Methan-Slips*") und in Schritt (e) wird die Mischung umfassend primäres Synthesegas, aufbereitetes Rauchgas und elektrolytisch gewonnenes O<sub>2</sub> und/oder Luft so eingestellt, dass in der Mischung tatsächlich eine Ist-Menge an O<sub>2</sub> I(O<sub>2</sub>) enthalten ist, welche von der Soll-Menge S(O<sub>2</sub>) um höchstens 15% abweicht; bevorzugt höchstens 10%, bevorzugter höchstens 8%, noch bevorzugter höchstens 6%, am bevorzugtesten höchstens 4%, und insbesondere höchstens 2%.

[0067] Bevorzugt entspricht dabei die Soll-Menge  $S(O_2)$  derjenigen Menge an  $O_2$ , für welche der Sekundärreformer ausgelegt ist, wenn lediglich Feed-Erdgas mit Wasserdampf reformiert wird und keine Elektrolyse von  $H_2O$  erfolgt (Normalfall).

[0068] In Schritt (f) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das sekundäre Synthesegas aufbereitet, wobei diese Aufbereitung mehrere Maßnahmen in mehreren Vorrichtungen umfassen kann. Die Aufbereitung umfasst Abtrennen von  $CO_2$  aus dem sekundären Synthesegas in einer  $CO_2$ -Abtrennvorrichtung abgetrennt unter Erhalt von abgetrenntem  $CO_2$  und aufbereitetem Synthesegas.

[0069] In bevorzugten Ausführungsformen umfasst die Aufbereitung des sekundären Synthesegases in Schritt (f) die Teilschritte:

- (f<sub>1</sub>) Konvertieren von CO, welches in dem sekundären Synthesegas enthalten ist, zu  $CO_2$  in einer Konvertierungsvorrichtung unter Erhalt von konvertiertem sekundärem Synthesegas;
- (f<sub>2</sub>) Abtrennen von  $CO_2$  aus dem konvertierten sekundären Synthesegas in der  $CO_2$ -Abtrennvorrichtung unter Erhalt des abgetrennten  $CO_2$  und des aufbereiteten Synthesegases; und
- (f<sub>3</sub>) Methanisieren von restlichem  $CO_2$ , welches in dem aufbereiteten Synthesegas enthalten ist, in einer Methanisierungsvorrichtung.

[0070] Zum Zwecke der Beschreibung wird als "*konvertiertes sekundäres Synthesegas*" das Prozessgas bezeichnet, welches die Konvertierungsvorrichtung verlässt. Das konvertierte sekundäre Synthesegas umfasst im Wesentlichen  $H_2O$ ,  $H_2$ ,  $N_2$  und  $CO_2$ , zusätzlich auch noch geringere Mengen an  $CH_4$  und Ar. Das konvertierte sekundäre Synthesegas enthält bevorzugt nur noch geringe Mengen an Kohlenmonoxid, typischerweise ca. 0,3 Vol.-%. Es unterscheidet sich von dem sekundären Synthesegas, welches in die Konvertierungsvorrichtung eingeleitet wird, daher insbesondere in der geringeren bzw. nicht vorhandenen Menge an CO und der entsprechend größeren Menge an  $CO_2$ .

[0071] Zum Zwecke der Beschreibung wird unter "*aufbereitetem Synthesegas*" das Prozessgas verstanden, welches die  $CO_2$ -Abtrennvorrichtung, bevorzugt Gaswäsche, verlässt. Das aufbereitete Synthesegas enthält bevorzugt nur noch geringe Mengen an Kohlendioxid (typischerweise weniger als 500 ppmv) und unterscheidet sich insbesondere darin vom konvertierten sekundären Synthesegas, welches der  $CO_2$ -Abtrennvorrichtung, bevorzugt Gaswäsche, zugeführt wird.

[0072] Bei der Konvertierung von CO in Schritt (f<sub>1</sub>) wird bevorzugt bei 200 bis 360°C über Eisen-Chrom- oder Kupfer-Zink-Katalysatoren das gesamte Kohlenmonoxid (10 bis 50 Vol.-%) mit Wasserdampf zu Kohlendioxid umgesetzt (Shift-Reaktion, vgl. oben), welches anschließend in Schritt (f<sub>2</sub>) bevorzugt durch Gaswäsche entfernt wird:



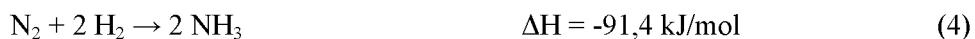
[0073] In der Methanisierungsvorrichtung werden in Teilschritt (f<sub>3</sub>) bevorzugt die restlichen geringen Mengen an Kohlenmonoxid und Kohlendioxid in dem aufbereiteten Synthesegas mit Wasserstoff zu Methan umgesetzt. LU103225

[0074] In bevorzugten Ausführungsformen ist in Schritt (f) die CO<sub>2</sub>-Abtrennvorrichtung eine Vorrichtung zur CO<sub>2</sub>-Wäsche.

[0075] In Schritt (g) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird NH<sub>3</sub> aus einem Gemisch umfassend aufbereitetes Synthesegas und elektrolytisch gewonnenes H<sub>2</sub> in einem NH<sub>3</sub>-Reaktor synthetisiert unter Erhalt von Produktgas umfassend NH<sub>3</sub>.

[0076] Zum Zwecke der Beschreibung wird als "Produktgas" das Prozessgas verstanden, welches den NH<sub>3</sub>-Reaktor (Konverter) verlässt. Das Produktgas umfasst neben dem synthetisierten NH<sub>3</sub> typischerweise nicht umgesetztes restliches N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> sowie NH<sub>3</sub> und Inertgase, insbesondere CH<sub>4</sub> und Ar.

[0077] Dabei wird bevorzugt das Synthesegas in einer exothermen Reaktion bei 400 bis 500°C und üblicherweise 150 bis 250 bar über Eisenkatalysatoren zu NH<sub>2</sub> umgesetzt:



[0078] In bevorzugten Ausführungsformen umfasst Schritt (g) die Teilschritte:

- (g<sub>1</sub>) Vereinen von elektrolytisch gewonnenem H<sub>2</sub> und aufbereitetem Synthesegas und/oder Kreislaufgas unter Erhalt des Gemisches; und
- (g<sub>2</sub>) Verdichten des Gemisches.

[0079] In bevorzugten Ausführungsformen beträgt in Schritt (g) der molare Anteil an elektrolytisch gewonnenem H<sub>2</sub> in dem Gemisch mindestens 5%, bezogen auf die Gesamtmenge an H<sub>2</sub>, welche in dem Gemisch enthalten ist; bevorzugt mindestens 10%, bevorzugter mindestens 15%, noch bevorzugter mindestens 20%, am bevorzugtesten mindestens 25%, und insbesondere mindestens 30%.

[0080] In Schritt (h) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird NH<sub>3</sub> aus dem Produktgas abgetrennt unter Erhalt von abgetrenntem NH<sub>3</sub> und Kreislaufgas.

[0081] Die Abtrennung von NH<sub>3</sub> erfolgt bevorzugt durch Auskondensieren. Zum Zwecke der Beschreibung wird als "Kreislaufgas" das Prozessgas bezeichnet, welches nach dem Abtrennen, bevorzugt Auskondensieren von NH<sub>3</sub> aus dem Produktgas zurückbleibt. Das Kreislaufgas umfasst typischerweise N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> sowie NH<sub>3</sub> und Inertgase, insbesondere CH<sub>4</sub> und Ar, und wird erfindungsgemäß bevorzugt zum NH<sub>3</sub>-Reaktor zurückgeführt.

[0082] Der NH<sub>3</sub>-Reaktor ist bevorzugt mehrstufig ausgebildet.

[0083] Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Synthese von Harnstoff umfassend das erfindungsgemäße, vorstehend beschriebene Verfahren zur Synthese von NH<sub>3</sub> sowie den zusätzlichen Schritt:

(i) Synthetisieren von Harnstoff aus abgetrenntem NH<sub>3</sub> und abgetrenntem CO<sub>2</sub>.

LU103225

[0084] Zur Synthese von Harnstoff werden Ammoniak und Kohlendioxid bevorzugt bei etwa 200°C und 250 bar umgesetzt. Dabei entsteht zunächst Ammoniumcarabamat, welches mit Harnstoff und Wasser im Gleichgewicht steht:



[0085] Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft eine Vorrichtung, welche zur Durchführung des erfindungsgemäßen, vorstehend beschriebenen Verfahrens zur Synthese von NH<sub>3</sub> konfiguriert ist.

[0086] Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft eine Vorrichtung, welche zur Durchführung des erfindungsgemäßen, vorstehend beschriebenen Verfahrens zur Synthese von Harnstoff konfiguriert ist.

[0087] Die erfindungsgemäße Vorrichtung umfasst dazu einen Primärreformer, eine N<sub>2</sub>-Abtrennvorrichtung, eine Elektrolysevorrichtung, optional einen Verdichter, einen Sekundärreformer, optional eine Konvertierungsvorrichtung, eine CO<sub>2</sub>-Abtrennvorrichtung, optional eine Methanisierungsvorrichtung, und einen NH<sub>3</sub>-Reaktor.

[0088] Ein wesentliches Ziel der erfindungsgemäßen

- Abtrennung von N<sub>2</sub> aus dem Rauchgas,
- Mischung des an N<sub>2</sub> abgereicherten Rauchgases mit elektrolytisch gewonnenem O<sub>2</sub> und/oder Luft, und
- Einleitung des so erzeugten Gasstroms in den Sekundärreformer

ist es, eine Alternative zu herkömmlich eingesetzter Luft bereitzustellen, wie sie im Normalfall eingesetzt wird, für den die Anlage ursprünglich ausgelegt wurde. Infolge der Zudosierung von elektrolytisch gewonnenem H<sub>2</sub> (grünem Wasserstoff) muss weniger Feed-Erdgas mit Wasserdampf reformiert werden, wodurch sich Zusammensetzung und Menge des primären Synthesegases ändern. Um diese Veränderungen auszugleichen, wird erfindungsgemäß die Zusammensetzung des Gasstroms aus an N<sub>2</sub> abgereichertem Rauchgas im Gemisch mit elektrolytisch gewonnenem O<sub>2</sub> und/oder Luft so eingestellt, dass Zusammensetzung und Menge des sekundären Synthesegases nach dem Verlassen des Sekundärreformers dem Normalfall möglichst nahe kommen.

[0089] Dazu können die erforderlichen Anteile erfindungsgemäß einzeln zudosiert werden. Auf diese Weise kann flexibel auf eine sich verändernde Menge an elektrolytisch gewonnenem H<sub>2</sub> reagiert werden. Ist die zudosierte Menge an elektrolytisch gewonnenem H<sub>2</sub> vergleichsweise groß, so ist das dem Sekundärreformer zugeführte Gasgemisch anders zusammengesetzt als wenn die zudosierte Menge an elektrolytisch gewonnenem H<sub>2</sub> vergleichsweise klein ist.

[0090] Die Vorteile der Erfindung werden durch die nachfolgenden Beispiele illustriert, welche jedoch nicht einschränkend auszulegen sind.

[0091] Bei einer Einspeisung von 20% elektrolytisch gewonnenem H<sub>2</sub> in Bezug auf die im Kreislaufgas LU103225 insgesamt enthaltene Menge an H<sub>2</sub> fehlen auf einer typischen Anlage mit einer Normalkapazität von 50 tNH<sub>3</sub>/h und einem CO<sub>2</sub>-Bedarf für die nachfolgende Harnstoffanlage von 60 t/h im Prozessgas für die spätere Synthese von Harnstoff etwa -235 kmol/h CO<sub>2</sub>. Diese Menge wird dann erfindungsgemäß aus dem Rauchgas gewonnen.

[0092] Das Rauchgas hat beispielsweise folgende typische Zusammensetzung (Ist) und das sekundäre Synthesegas soll nach dem Verlassen des Sekundärreformers beispielsweise folgende, dem Normalfall angenäherte typische Soll-Zusammensetzung haben:

[kmol/h]	Ist	Soll
	Rauchgas	sekundäres Synthesegas
N <sub>2</sub>	4836	<b>1590</b>
CO <sub>2</sub>	427	236
O <sub>2</sub>	400	427
Ar	75	≤60

#### Beispiel 1 - maximale Abtrennung von N<sub>2</sub>, Ar und O<sub>2</sub> aus dem Rauchgas durch PSA:

[0093] Gemäß diesem Beispiel wird kein elektrolytisch gewonnenes O<sub>2</sub> eingesetzt. Das Rauchgas wird in zwei Teilstrome aufgeteilt. Ein erster Teilstrom, welcher 55% der insgesamt anfallenden Menge an Rauchgas ausmacht, wird einer Druckwechsel-Adsorption (PSA) zugeführt. Ein zweiter Teilstrom, welcher die übrigen 45% der insgesamt anfallenden Menge an Rauchgas ausmacht, wird verworfen, d.h. nach Entfernung umweltschädlicher Bestandteile über einen Schornstein an die Umgebung abgegeben.

[0094] In Bezug auf die Abtrennung von N<sub>2</sub> beträgt die Effizienz der PSA 95%, Ar und O<sub>2</sub> werden außerdem vollständig entfernt. Das nach der Abtrennung von N<sub>2</sub> durch PSA anfallende Rauchgas wird mit Luft gemischt, um so möglichst nah an die Soll-Zusammensetzung zu gelangen.

[0095] Die Zusammensetzung 1. der voneinander getrennten Gasströme, 2. der durch PSA aufgetrennten Gasströme sowie 3. der mit Luft vermischten Gasströme sind in nachfolgender Tabelle zusammengefasst:

	Rauchgas	1. Aufteilung in ersten und zweiten Teilstrom	2. Abtrennung von N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> und Ar durch PSA (95%)	3. Mischung mit Luft	Ist
zugesetzt				Luft:	
				N <sub>2</sub>	1589
				CO <sub>2</sub>	0,6
				O <sub>2</sub>	427
				Ar	19
genutzt	100%	genutzt 55%:	nach PSA (95%):	nach PSA:	Gemisch
	N <sub>2</sub> 4836	N <sub>2</sub> 2660	N <sub>2</sub> 133	N <sub>2</sub> 133	N <sub>2</sub> 1722
	CO <sub>2</sub> 427	CO <sub>2</sub> 235	CO <sub>2</sub> 235	CO <sub>2</sub> 235	CO <sub>2</sub> 235,6
	O <sub>2</sub> 400	O <sub>2</sub> 220	O <sub>2</sub> 0	O <sub>2</sub> 0	O <sub>2</sub> 427
	Ar 75	Ar 41	Ar 0	Ar 0	Ar 19
→		ungenutzt 45%:	verworfen:		

		N <sub>2</sub>	2176	N <sub>2</sub>	2527		LU103225
e		CO <sub>2</sub>	192	CO <sub>2</sub>	0		
		O <sub>2</sub>	180	O <sub>2</sub>	220		
		Ar	34	Ar	41		

[0096] Durch Zumischen von Luft wird demnach die erforderliche Menge an N<sub>2</sub> übertroffen (1722 kmol/h anstatt 1590 kmol/h).

#### Beispiel 2:

[0097] Gemäß diesem Beispiel wird im Unterschied dem PSA-out-Strom das O<sub>2</sub>-Offgas aus der Elektrolyse anstelle der Luft zugefügt. In Bezug auf die Abtrennung von N<sub>2</sub> beträgt die Effizienz der PSA lediglich 60%, Ar und O<sub>2</sub> werden außerdem vollständig entfernt.

[0098] Die Zusammensetzung 1. der voneinander getrennten Gasströme, 2. der durch PSA aufgetrennten Gasströme sowie 3. der mit Luft vermischten Gasströme sind in nachfolgender Tabelle zusammengefasst:

	Rauchgas	1. Aufteilung in ersten und zweiten Teilstrom		2. Abtrennung von N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> und Ar durch PSA (60%)		3. Mischung mit Luft		Ist
zugesetzt					elektrol. O <sub>2</sub> :			
					N <sub>2</sub>	0		
					CO <sub>2</sub>	0		
					O <sub>2</sub>	427		
					Ar	0		
genutzt	100%	genutzt 55%:		nach PSA (60%):		nach PSA:	Gemisch	
	N <sub>2</sub>	4836	N <sub>2</sub>	2660	N <sub>2</sub>	1590	N <sub>2</sub>	1590
	CO <sub>2</sub>	427	CO <sub>2</sub>	235	CO <sub>2</sub>	235	CO <sub>2</sub>	235
	O <sub>2</sub>	400	O <sub>2</sub>	220	O <sub>2</sub>	0	O <sub>2</sub>	427
	Ar	75	Ar	41	Ar	0	Ar	0
verworfen	ungenutzt 45%:		verworfen:					
					N <sub>2</sub>	1070		
					CO <sub>2</sub>	0		
					O <sub>2</sub>	220		
					Ar	41		

[0099] Damit lässt sich die erforderliche Effizienz der PSA bezogen auf die Trennleistung für N<sub>2</sub> deutlich senken auf lediglich 60%. Außerdem wird kein zusätzliches Argon eingetragen, weil elektrolytisch gewonnenes O<sub>2</sub> kein Argon enthält.

[0100] Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Abbildungen schematisch illustriert, welche ebenfalls nicht einschränkend auszulegen sind.

[0101] Abbildung 1 illustriert schematisch ein herkömmliches Verfahren zur Synthese von Harnstoff aus Ammoniak mit grauem Wasserstoff.

[0102] Fuel-Erdgas (C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>) und Luft (N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>) werden als Verbrennungsgas einem Primärreformer (1) zugeführt und darin zur Erzeugung von Wärme verbrannt. Das dabei gebildete Rauchgas (CO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>) wird

verworfen. Außerdem wird Feed-Erdgas ( $C_nH_{2n+2}$ ) dem Primärreformer (1) zugeführt, wo es mit Was- LU103225 serdampf (nicht gezeigt) zu primärem Synthesegas ( $H_2+CO+CO_2$ ) reformiert wird.

[0103] Bevorzugt umfasst der Primärreformer (1) einen Ofen, in dem mit Katalysator gefüllte Rohre durch Brenner an der Ofendecke beheizt werden. Die erforderliche Gastemperatur am Austritt der katalysatorgefüllten Rohre beträgt bevorzugt ca. 800°C bei einem Druck von bevorzugt ca. 45 bar. Das primäre Synthesegas verlässt die Rohre und wird bevorzugt durch ein feuerfest ausgekleidetes kaltes Auslassverteilersystem zu einem Sekundärreformer (5) geleitet. Bevorzugt wird das den Primärreformer (1) verlassende primäre Synthesegas durch ein zentrales internes Steigrohr in eine Brennkammer am oberen Ende des Sekundärreformers (2) geleitet. In diese Brennkammer wird bevorzugt über Düsen, welche bevorzugt am Umfang der Brennkammer angeordnet sind, Luft eingeleitet. Diese Luft ( $N_2+O_2$ ) wird zuvor in Verdichter (4) verdichtet und zusammen mit dem primären Synthesegas ( $H_2+CO+CO_2$ ) im Sekundärreformer (5) zu sekundärem Synthesegas ( $H_2+N_2+CO+CO_2$ ) reformiert. Das teiloxidierte Synthesegas strömt bevorzugt von oben nach unten durch ein Katalysatorbett des Sekundärreformers (2), welches bevorzugt von einem Keramikbogen getragen wird. Schließlich verlässt das sekundäre Synthesegas den Sekundärreformer (5) bevorzugt am Boden.

[0104] Das den Sekundärreformer verlassende sekundäre Synthesegas wird bevorzugt abgekühlt und gereinigt. Dazu wird bevorzugt das im sekundären Synthesegas enthaltene Kohlenmonoxid in einer Konvertierungsvorrichtung (6) zu Kohlendioxid konvertiert. Aus dem konvertierten sekundären Synthesegas ( $H_2+N_2+CO_2$ ) wird bevorzugt anschließend in einer  $CO_2$ -Abtrennvorrichtung (7) das Kohlendioxid abgetrennt. Aus dem so aufbereiteten Synthesegas werden bevorzugt Restmengen an CO und  $CO_2$  in einer Methanisierungsvorrichtung (8) zu Methan umgesetzt. Das Synthesegas wird anschließend verdichtet und einem  $NH_3$ -Reaktor (9) zugeführt, in dem daraus Ammoniak synthetisiert wird (Produktgas). Aus dem Produktgas wird das Ammoniak auskondensiert und das verbleibende Kreislaufgas zum  $NH_3$ -Reaktor (9) zurückgeführt. In einer weiteren Synthese wird anschließend aus dem abgetrennten Kohlendioxid und dem auskondensierten Ammoniak Harnstoff synthetisiert (nur angedeutet).

[0105] Abbildung 2 illustriert schematisch eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens.

[0106] In einer Elektrolysevorrichtung (3) werden aus  $H_2O$  elektrolytisch  $H_2$  und  $O_2$  gewonnen. Das elektrolytisch gewonnene  $H_2$  wird dem  $NH_3$ -Reaktor (9) zugeführt und dazu mit Synthesegas und/oder Kreislaufgas vermischt. Je nach Menge an elektrolytisch gewonnenem  $H_2$  wird so das *Frontend* entlastet, weil weniger grauer Wasserstoff hergestellt werden muss. Das Rauchgas wird bevorzugt in einen ersten Teilstrom und einen zweiten Teilstrom aufgeteilt. Während in einer  $N_2$ -Abtrennvorrichtung (2) der Gehalt an  $N_2$  im ersten Teilstrom verringert wird, wird der zweite Teilstrom verworfen. Das an  $N_2$  abgereicherte Rauchgas ( $CO_2+N_2$ ) wird mit elektrolytisch gewonnenem  $O_2$  und/oder Luft ( $N_2+O_2$ ) gemischt, im Verdichter (4) verdichtet und anschließend dem Sekundärreformer (5) zugeführt.

[0107] Alle übrigen Verfahrensschritte sind im Wesentlichen analog zur herkömmlichen Ausführungsform gemäß Abbildung 1.

[0108] Bezugszeichenliste:

- 1 - Primärreformer
- 2 - N<sub>2</sub>-Abtrennvorrichtung
- 3 - Elektrolysevorrichtung
- 4 - Verdichter
- 5 - Sekundärreformer
- 6 - Konvertierungsvorrichtung
- 7 - CO<sub>2</sub>-Abtrennvorrichtung
- 8 - Methanisierungsvorrichtung
- 9 - NH<sub>3</sub>-Reakto

1. Ein Verfahren zur Synthese von NH<sub>3</sub> umfassend die Schritte:
  - (a) Verbrennen von Fuel-Erdgas und Luft in einem Primärreformer (1) unter Erhalt von Rauchgas;
  - (b) Reformieren von Feed-Erdgas mit Wasserdampf in dem Primärreformer (1) unter Erhalt von primärem Synthesegas;
  - (c) Vermindern des Gehalts an N<sub>2</sub> im Rauchgas mit einer N<sub>2</sub>-Abtrennvorrichtung (2) unter Erhalt von aufbereitetem Rauchgas;
  - (d) Elektrolysieren von H<sub>2</sub>O mit elektrischem Strom aus erneuerbarer Energie in einer Elektrolysevorrichtung (3) unter Erhalt von
    - elektrolytisch gewonnenem O<sub>2</sub> und
    - elektrolytisch gewonnenem H<sub>2</sub>;
  - (e) Reformieren einer Mischung umfassend
    - primäres Synthesegas,
    - aufbereitetes Rauchgas und
    - elektrolytisch gewonnenes O<sub>2</sub> und/oder Luftin einem Sekundärreformer (5) unter Erhalt von sekundärem Synthesegas;
  - (f) Aufbereiten von sekundärem Synthesegas umfassend Abtrennen von CO<sub>2</sub> in einer CO<sub>2</sub>-Abtrennvorrichtung (7) unter Erhalt von
    - abgetrenntem CO<sub>2</sub> und
    - aufbereitetem Synthesegas;
  - (g) Synthetisieren von NH<sub>3</sub> aus einem Gemisch umfassend
    - aufbereitetes Synthesegas und
    - elektrolytisch gewonnenes H<sub>2</sub>in einem NH<sub>3</sub>-Reaktor (9) unter Erhalt von Produktgas umfassend NH<sub>3</sub>; und
  - (h) Abtrennen von NH<sub>3</sub> aus dem Produktgas unter Erhalt von abgetrenntem NH<sub>3</sub> und Kreislaufgas.
2. Das Verfahren nach Anspruch 1, wobei in Schritt (c) der Gehalt an N<sub>2</sub> im Rauchgas vermindert wird durch Druckwechsel-Adsorption (PSA), Temperaturwechsel-Adsorption (TSA) oder mit Hilfe einer Membran.
3. Das Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei in Schritt (c) höchstens 95% des in dem Rauchgas enthaltenen N<sub>2</sub> abgetrennt werden; bevorzugt höchstens 90%, bevorzugter höchstens 85%, noch

bevorzugter höchstens 80%, am bevorzugtesten höchstens 75%, und insbesondere höchstens LU103225 70%.

4. Das Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei in Schritt (c) zusätzlich auch zumindest ein Teil des im Rauchgas enthaltenen Argons abgetrennt wird.
5. Das Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei Schritt (c) die Teilschritte umfasst:
  - (c<sub>1</sub>) Aufteilen des in Schritt (a) erhaltenen Rauchgases in einen ersten Teilstrom und einen zweiten Teilstrom;
  - (c<sub>2</sub>) Vermindern des Gehalts an N<sub>2</sub> im ersten Teilstrom unter Erhalt des aufbereiteten Rauchgases; und
  - (c<sub>3</sub>) optional Verwerfen des zweiten Teilstroms.
6. Das Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei Schritt (e) die Teilschritte umfasst:
  - (e<sub>1</sub>) Vereinen von
    - elektrolytisch gewonnenem O<sub>2</sub> und/oder Luft und
    - aufbereitetem Rauchgas
 unter Erhalt eines Gasgemischs;
  - (e<sub>2</sub>) Verdichten des Gasgemischs in einem Verdichter (4);
  - (e<sub>3</sub>) Erwärmen des verdichteten Gasgemischs durch Aufnahme von Wärme aus dem Rauchgas; und
  - (e<sub>4</sub>) Vereinen des erwärmten verdichteten Gasgemisches mit primärem Synthesegas unter Erhalt der Mischung.
7. Das Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Aufbereitung des sekundären Synthesegases in Schritt (f) die Teilschritte umfasst:
  - (f<sub>1</sub>) Konvertieren von CO, welches in dem sekundären Synthesegas enthalten ist, zu CO<sub>2</sub> in einer Konvertierungsvorrichtung (6) unter Erhalt von konwertiertem sekundärem Synthesegas;
  - (f<sub>2</sub>) Abtrennen von CO<sub>2</sub> aus dem konvertierten sekundären Synthesegas in der CO<sub>2</sub>-Abtrennvorrichtung (7) unter Erhalt des abgetrennten CO<sub>2</sub> und des aufbereiteten Synthesegases; und

- (f<sub>3</sub>) Methanisieren von restlichem CO<sub>2</sub>, welches in dem aufbereiteten Synthesegas enthalten ist, LU103225 in einer Methanisierungsvorrichtung (8).
8. Das Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei in Schritt (f) die CO<sub>2</sub>-Abtrennvorrichtung (7) eine Vorrichtung zur CO<sub>2</sub>-Wäsche ist.
9. Das Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei Schritt (g) die Teilschritte umfasst:
- (g<sub>1</sub>) Vereinen von
    - elektrolytisch gewonnenem H<sub>2</sub> und
    - aufbereitetem Synthesegas und/oder Kreislaufgas unter Erhalt des Gemisches; und
  - (g<sub>2</sub>) Verdichten des Gemisches.
10. Das Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei in Schritt (g) der molare Anteil an elektrolytisch gewonnenem H<sub>2</sub> in dem Gemisch mindestens 5% beträgt, bezogen auf die Gesamtmenge an H<sub>2</sub>, welche in dem Gemisch enthalten ist; bevorzugt mindestens 10%, bevorzugter mindestens 15%, noch bevorzugter mindestens 20%, am bevorzugtesten mindestens 25%, und insbesondere mindestens 30%.
11. Das Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei für das den Sekundärreformer (5) verlassende sekundäre Synthesegas
- eine Soll-Menge an N<sub>2</sub> S(N<sub>2</sub>) und/oder
  - eine Soll-Menge an CO<sub>2</sub> S(CO<sub>2</sub>) und/oder
  - eine Soll-Menge an CH<sub>4</sub> S(CH<sub>4</sub>)
- festgelegt und wobei in Schritt (e) die Mischung umfassend
- primäres Synthesegas,
  - aufbereitetes Rauchgas und
  - elektrolytisch gewonnenes O<sub>2</sub> und/oder Luft
- so eingestellt wird, dass im sekundären Synthesegas bei Verlassen des Sekundärreformers (5) tatsächlich
- eine Ist-Menge an N<sub>2</sub> I(N<sub>2</sub>) enthalten ist, welche von der Soll-Menge S(N<sub>2</sub>) und/oder
  - eine Ist-Menge an CO<sub>2</sub> I(CO<sub>2</sub>) enthalten ist, welche von der Soll-Menge S(CO<sub>2</sub>) und/oder
  - eine Ist-Menge an CH<sub>4</sub> I(CH<sub>4</sub>) enthalten ist, welche von der Soll-Menge S(CH<sub>4</sub>)
- jeweils unabhängig voneinander um höchstens 15% abweicht; bevorzugt höchstens 10%, bevorzugter höchstens 8%, noch bevorzugter höchstens 6%, am bevorzugtesten höchstens 4%, und insbesondere höchstens 2%.

12. Das Verfahren nach Anspruch 11, wobei

- die Soll-Menge  $S(N_2)$  derjenigen Menge an  $N_2$  im sekundären Synthesegas entspricht, und/oder
- die Soll-Menge  $S(CO_2)$  derjenigen Menge an  $CO_2$  im sekundären Synthesegas entspricht, und/oder
- die Soll-Menge  $S(CH_4)$  derjenigen Menge an  $CH_4$  im sekundären Synthesegas entspricht, für welche der Primärreformer (1) und der Sekundärreformer (5) ausgelegt sind, wenn lediglich Feed-Erdgas mit Wasserdampf reformiert wird und keine Elektrolyse von  $H_2O$  erfolgt (Normalfall).

13. Ein Verfahren zur Synthese von Harnstoff umfassend das Verfahren zur Synthese von  $NH_3$  nach einem der vorstehenden Ansprüche sowie den zusätzlichen Schritt:

- (i) Synthetisieren von Harnstoff aus abgetrenntem  $NH_3$  und abgetrenntem  $CO_2$ .

14. Eine Vorrichtung umfassend einen Primärreformer (1), eine  $N_2$ -Abtrennvorrichtung (2), eine Elektrolysevorrichtung (3), optional einen Verdichter (4), einen Sekundärreformer (5), optional eine Konvertierungsvorrichtung (6), eine  $CO_2$ -Abtrennvorrichtung (7), optional eine Methanisierungsvorrichtung (8), und einen  $NH_3$ -Reaktor (9), wobei die Vorrichtung konfiguriert ist zur Durchführung des Verfahrens zur Synthese von  $NH_3$  nach einem der Ansprüche 1 bis 12 oder des Verfahrens zur Synthese von Harnstoff nach Anspruch 13.

Abbildung 1

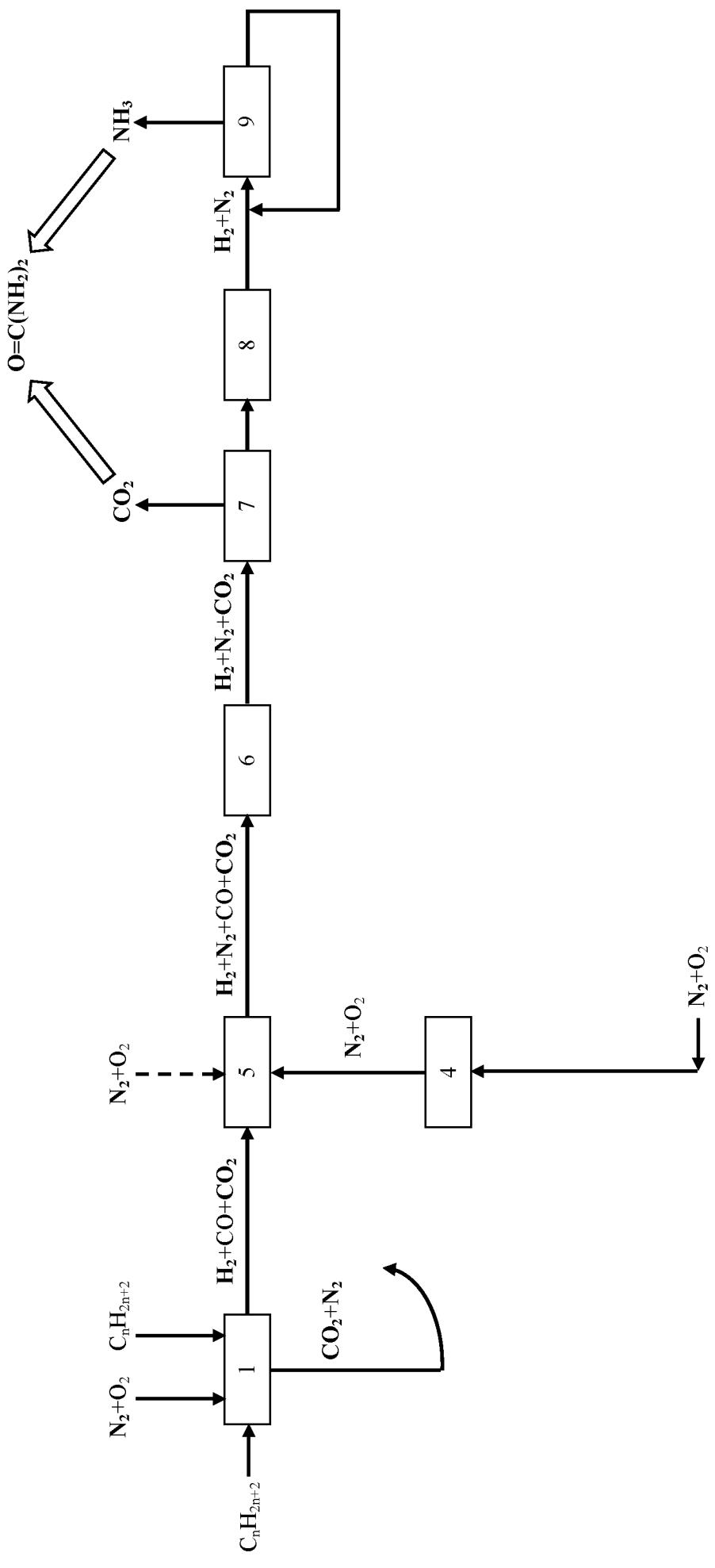


Abbildung 2

LU103225

