



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201213231 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100123625

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 05 日

(51)Int. Cl.：

C01B3/32 (2006.01)

B01J19/12 (2006.01)

B01D69/02 (2006.01)

C10G2/00 (2006.01)

F02C3/22 (2006.01)

(30)優先權：2010/07/09 美國

61/362,975

(71)申請人：環保科技私人有限公司 (澳大利亞) ECO TECHNOL PTY LTD (AU)

澳大利亞

(72)發明人：黎安 賴瑞 LIEN, LARRY (US)；特蘭奎拉 詹姆士 M TRANQUILLA, JAMES M.
(CA)；皮卡羅 東尼 PICARO, TONY (AU)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：4 共 45 頁

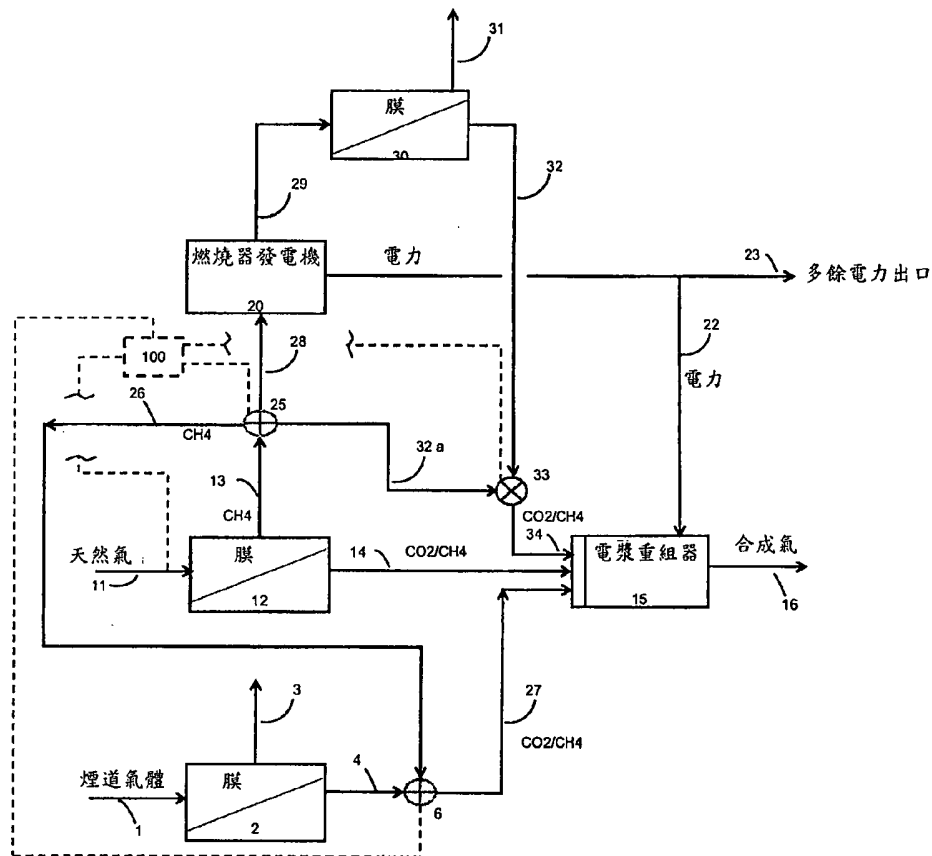
(54)名稱

透過利用膜技術之合成氣製造

SYNGAS PRODUCTION THROUGH THE USE OF MEMBRANE TECHNOLOGIES

(57)摘要

經顯著二氧化碳量所污染的天然氣流(11)可以有效率地且經濟地加以處理而生成合成氣(16)。可能就分散到大氣裡之煙道氣體的可得來源(1)連同此種滿載 CO₂ 的天然氣流(11)乃透過生成多重進給氣流(14、27、34)，該等組合以傳遞甲烷和 CO₂ 之接近相等的混合複合物到電漿反應器(15)或類似者來產生合成氣，而使製程更經濟且有效率。當與 Fischer-Tropsch 反應器(40)耦合時，整體製程提供特別有效率和經濟的方法來製造合成的液態碳氫化物。



- 1：煙道氣流
- 2：第一膜分離裝置
- 3：濃縮氣流
- 4：滲透氣流
- 6：流動調節器/攪合器
- 11：天然氣流
- 12：第二膜分離裝置
- 13：濃縮氣流
- 14：滲透氣流
- 15：電漿重組器
- 16：離開氣流
- 20：燃燒器-發電機
- 22：分配線
- 23：輸出電力線
- 25：流動調節器
- 26：第一次氣流
- 27：攪合氣流
- 28：第二次氣流
- 29：排放氣流
- 30：第三膜分離裝置
- 31：濃縮氣流
- 32：滲透氣流
- 32a：第三次氣流
- 33：調節器/攪合器
- 34：進給氣流
- 100：控制系統



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201213231 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100123625

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 05 日

(51)Int. Cl.：

C01B3/32 (2006.01)

B01J19/12 (2006.01)

B01D69/02 (2006.01)

C10G2/00 (2006.01)

F02C3/22 (2006.01)

(30)優先權：2010/07/09 美國

61/362,975

(71)申請人：環保科技私人有限公司 (澳大利亞) ECO TECHNOL PTY LTD (AU)

澳大利亞

(72)發明人：黎安 賴瑞 LIEN, LARRY (US)；特蘭奎拉 詹姆士 M TRANQUILLA, JAMES M.
(CA)；皮卡羅 東尼 PICARO, TONY (AU)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：4 共 45 頁

(54)名稱

透過利用膜技術之合成氣製造

SYNGAS PRODUCTION THROUGH THE USE OF MEMBRANE TECHNOLOGIES

(57)摘要

經顯著二氧化碳量所污染的天然氣流(11)可以有效率地且經濟地加以處理而生成合成氣(16)。可能就分散到大氣裡之煙道氣體的可得來源(1)連同此種滿載 CO₂ 的天然氣流(11)乃透過生成多重進給氣流(14、27、34)，該等組合以傳遞甲烷和 CO₂ 之接近相等的混合複合物到電漿反應器(15)或類似者來產生合成氣，而使製程更經濟且有效率。當與 Fischer-Tropsch 反應器(40)耦合時，整體製程提供特別有效率和經濟的方法來製造合成的液態碳氫化物。

六、發明說明：

本案主張基於 2010 年 7 月 9 日申請之美國專利臨時申請案第 61/362,975 號的優先權，其揭示併於此以為參考。

本發明一般關於合成氣($\text{CO}+\text{H}_2$)的形成，尤其關於以膜技術來控制和調節二氧化碳和甲烷的供應，而提供適當的進給氣流以用於合成氣製造。尤其特別關於利用膜技術以從二氧化碳所污染的氣體分離出二氧化碳，以提供帶有甲烷之創新的混合物，其具有的二氧化碳對甲烷比例適合重組和轉變成合成氣，以及還關於採用此種合成氣做為進料，其於 Fischer-Tropsch (F-T)反應器中轉換為液態碳氫化合物。

【先前技術】

二氧化碳管理的主題在減少溫室氣體的整體策略中是最重要的。在此背景下的二氧化碳管理可以包括減少、含納、轉換以及這些做法的組合。雖然減少新的二氧化碳排放在任何未來對抗氣候變化的環境策略中是很重要，但它並未解決目前生態系統中之二氧化碳的巨大存量，也未解決當前產生新排放的衝動。為此緣故，大大的強調要發展可以有效率地捕捉二氧化碳(最好在點排放處)並且使用它做為部分再生循環之新燃料來源的技術。

利用半透膜來進行氣體分離已變得頗能接受，並且多樣之聚合和無機組態的膜在廣泛的氣體和氣體混合物上顯示多樣程度的分離。此種半透膜係可得於平板、管狀、螺

旋纏繞、中空纖維等組態，並且許多膜展現良好的分離因子(亦即對於二氧化碳和甲烷為 2.5~50 比 1，對於 CO₂ 和氮為 2.5~100 比 1)以及在相當低的淨驅動壓力下有高滲透性。如果這些策略要成功，則可能時常需要能夠接受多變的進給輸入，然後再處理它們，如此以控制和調節氣態混合物來得到想要之二氧化碳、甲烷和 / 或氮的混合物以供應於後續過程。

如上所述，捕捉二氧化碳僅是有效二氧化碳管理策略的一部分；重要的部分是提供有效率的方式來把二氧化碳轉換成高價值燃料(和非燃料)產物，如此將緩和把新的碳帶入整體燃料循環的需求。一般而言，已經證明二氧化碳轉換是能量密集的過程，其可以否定掉能量效率的整體目的。然而，電漿技術已冒出成為有效率轉換二氧化碳的一種做法，特別是對於存在氫來源氣體的氣體混合物。微波電漿在這些過程特別有效率，而報導的能量成本為從重組甲烷和二氧化碳所製造之每立方公尺的氫氣低達 0.15 千瓦小時。

Dickman 等人的專利第 7,682,718 號揭示氫燃料電池的燃料管理系統；該系統包括許多儲槽，其可以受控制地填充和混合各式各樣的進給，以做為部分的所需燃料混合物而用於燃料電池。Adamopoulos 等人的專利第 7,637,984 號使用吸附性材料而先從氣流移除硫，該氣流然後以膜系統加以處理而從富含氫的氣流分離出二氧化碳。

Wei 等人的專利第 7,648,566 號提到利用無機的和聚醚

膜系統來從合成氣流分離出二氧化碳，以便製造富含氫的氣流做為預先燃燒之二氧化碳捕捉過程的一部分。Muradov 等人的專利第 7,588,746 號提到或可使用膜系統、壓力擺盪吸附系統或低溫吸附單元以處理來自氫燃燒的燃燒氣體，以從其他氣體(包括甲烷)分離出氫。

Hoffman 等人的專利第 7,634,915 號建議沸石和陶瓷膜可以用於從缺乏二氧化碳的氣流(在此缺乏二氧化碳的氣流可以包含一氧化碳、氫、例如甲烷之未用完的燃料)分離出富含二氧化碳的氣流，而做為渦輪系統的一部分以用於製造氫以及隔離二氧化碳。於此系統，二氧化碳乃用於燃燒溫度調節和渦輪冷卻。Hemmings 等人的專利第 7,686,856 號揭示使用水和甲烷的重組來製造合成氣的系統；於此系統，使用氧輸送膜做為部分的燃燒過程以製造合成氣產物。Murphy 的專利第 5,277,773 號揭示用於包括水和碳氫化物之重組器反應的微波電漿，其中電漿反應乃使用一或更多個金屬線段而起始。

已知微波電漿技術可以用於重組氣流，該氣流包含特定濃度的 CO_2 和 CH_4 ，其莫耳比例不大於約 1.5 比 1，亦即二氧化碳在 40~60 莫耳%的範圍並且甲烷在 60~40 莫耳%的範圍，而重組成一氧化碳和氫(合成氣)混合物(見美國專利第 4,975,164 和 5,266,175 號)。此種產物可以使用做為習用的 Fischer-Tropsch (F-T) 合成之進料(見美國專利第 6,596,780 和 6,976,362 號，其揭示併於此以為參考)，其將把此種氣態混合物轉換成液態碳氫化物。然而，此種策略

可以變成經濟現實之前最重要的是找出操作的效率。

儘管膜技術和電漿技術二領域皆有進展，目前需要整合這些技術的方式，以使此種膜分離於整合的氣體管理系統和電漿重組器過程中能夠發揮有用的、「可調整的」元件功能。尤其，需要基於膜的氣體控制系統，其能夠把生成自各式各樣二氧化碳來源的最佳氣體混合物進給氣流提供給微波電漿重組器。

據此，本發明的一個目的是提供基於膜的系統，其可以直接從各式各樣的來源捕捉二氧化碳、濃縮之、使此濃縮物組合以甲烷氣體，以及受控制地且經濟地生成最佳的氣體混合物而使用做為微波電漿重組器的進給氣流來製造合成氣。

除此之外，本發明的另一目的是提供方法和系統，其可以共生足夠的電能來供給此種微波電漿重組器的電力。

本發明的再一目的是提供如上所列的方法，其整合而組合了 Fischer-Tropsch 液態碳氫化物製程。

【發明內容】

已經發現使用膜技術來分離 / 濃縮二氧化碳和甲烷可以組合以電力製造，以經濟地提供特定莫耳比例的二氧化碳和甲烷，其可使用做為微波電漿過程的進給氣流以經濟地製造一氧化碳和氫的混合物(其共同地稱為合成氣體，亦即合成氣)。該系統最好包括電共生特色，其將供應電漿重組器操作所需的大部分或所有的能量。於某些具體態樣，整合了膜分離過程以同時輔助從接收合成氣做為進料的

Fischer-Tropsch 過程來回收能量；此能量然後用於補充電漿重組器和 / 或膜分離過程所需的能量。

提供的系統把二氧化碳和甲烷轉換成合成氣(CO-H_2 混合物)，其係用於製造較高燃料產物(例如柴油燃料和其他液態碳氫化物)的常見進料。該系統包括的元件則捕捉、分離、濃縮所選的輸入氣流，然後藉由電漿重組器反應器或類似者而把它們轉換成合成氣，如描述於美國專利第 4,975,164、5,266,175、5,277,773、5,621,155、5,993,761、6,153,852 號，其揭示併於此以為參考。

電漿技術的益處在於它具有極小的佔地面積需要，因為轉換反應乃發生於幾秒內或更少，並且該技術可以操作成連續過程。考慮每小時可以排放差不多 800~1000 公噸 CO_2 的 1000 百萬瓦燃煤電廠，則具有極短駐留時間之簡單且連續的過程乃理想上適合執行轉換反應。此使電漿轉換做法成為管理來自大的點來源排放者(像是電廠)和工業所在(例如水泥廠或製鋼場)之碳排放的理想方式。

此種系統係可控制的以接受相當寬廣範圍的輸入氣體濃度和混合物，同時又提供想要的氣體混合物給特定的重組器，並且再循環任何氣體不平衡而不釋放溫室氣體到大氣也可能是可行的。如上所述，包括電共生特色也是想要的，其可以供應操作包括平均電漿重組器所需的大部分或所有的能量。

整體方法的優點包括緩和了氣候變化，這是濃縮(移除 90⁺%)來自電力製造相關之化石燃料(譬如碳氫化物或基於

煤的)氣流燃燒後的二氧化碳的結果。一般而言，該過程使用膜技術和製程再循環，而將會使來自此種人為來源之正常釋放大氣的二氧化碳加以濃縮；此種濃縮的二氧化碳後續則變成部分的進給來源以用於微波電漿重組(或其他轉變的過程)。

於一特定方面，提供的是於電漿或化學重組裝置中從煙道氣流和天然氣流來製造合成氣的方法，該方法包括：提供來自碳或碳氫化物燃燒器的煙道氣流，以及把此種氣流於第一半透膜裝置中分離成第一佔優勢的 CO_2 氣流和包含佔優勢之 N_2 的第二氣流；提供包含 CH_4 和約 2%和 40%之間的 CO_2 的天然氣流，以及把此種氣流於第二半透膜裝置中加以分離，以提供第一進給氣流和第三氣流，第一進給氣流的 CO_2 含量有所增加並且包含約 50 / 50 莫耳比例(如在此定義)的 CO_2 和 CH_4 ，而第三氣流包含至少約 90%的甲烷；把來自該第三氣流的第一次氣流攪合以該第一佔優勢的 CO_2 氣流，以生成包含約 50 / 50 莫耳比例之 CO_2 和 CH_4 的第二進給氣流；於共生設備中，以空氣來燃燒來自該第三氣流的第二次氣流以製造電力；把來自共生設備的排放氣流傳遞到第三半透膜裝置以及分離出第二佔優勢的 CO_2 氣流；把該第二佔優勢的 CO_2 氣流攪合以該第三氣流的第三次氣流，以生成包含約 50 / 50 莫耳比例之 CO_2 和 CH_4 的第三進給氣流；以及把該第一、第二、第三進給氣流所組成的複合進給氣流傳遞到電漿或化學重組裝置，而把此等轉換成合成氣，藉此合成氣是於環保的過程中從天然氣

和煙道氣流所製造；而該方法是受到控制以產生足夠的電力來操作該第一、第二、第三膜分離裝置和該電漿或化學重組裝置。

於另一特定方面，提供的是於電漿或化學重組裝置中從包含顯著量 CO_2 之天然氣流來製造合成氣的方法，該方法包括：提供包含 CH_4 和約 2%和 40%之間的 CO_2 的天然氣流，以及於半透膜裝置中分離此種氣流以提供第一滲透氣流和富含甲烷的濃縮氣流，第一滲透氣流的 CO_2 含量有所增加並且包含約 50 / 50 莫耳比例(如在此定義)的 CO_2 和 CH_4 ，而富含甲烷的濃縮氣流包含至少約 90%的甲烷；於共生設備中，以空氣來燃燒來自該濃縮氣流的次氣流以製造電力；把來自該共生設備的排放氣流傳遞到另一半透膜裝置，以及分離出佔優勢的 CO_2 滲透氣流；把該佔優勢的 CO_2 滲透氣流攙合以該富含甲烷的濃縮氣流之另一次氣流，以生成包含約 50 / 50 莫耳比例之 CO_2 和 CH_4 的進給氣流；以及把該第一滲透氣流和該進給氣流所組成的複合進給氣流傳遞到電漿或化學重組裝置，而把此等轉換為合成氣，藉此合成氣是於環保的過程中從包含 CO_2 的天然氣所製造；而該方法是受到控制以產生足夠的電力來操作該膜分離裝置和該電漿或化學重組裝置。

於再一特定方面，提供的是於電漿或化學重組裝置中從包含顯著量 CO_2 之天然氣流來製造合成氣的方法，該方法包括：提供包含 CH_4 和約 2%和 40%之間的 CO_2 的天然氣流，以及於半透膜裝置中分離此種氣流，以提供第一滲透

氣流和富含甲烷的濃縮氣流，第一滲透氣流的 CO_2 含量有所增加並且包含約 50 / 50 的莫耳比例(如在此定義)的 CO_2 和 CH_4 ，而富含甲烷的濃縮氣流包含至少約 90% 的甲烷；於共生設備中，以空氣來燃燒來自該濃縮氣流的次氣流以製造電力；把來自共生設備的排放氣流傳遞到另一半透膜裝置，以及分離出佔優勢的 CO_2 滲透氣流；把該佔優勢的 CO_2 滲透氣流攙合以該濃縮氣流的另一次氣流，以生成包含約 50 / 50 莫耳比例之 CO_2 和 CH_4 的進給氣流；把該第一滲透氣流和該進給氣流所組成的複合進給氣流傳遞到電漿重組裝置，而把此等轉換成第一合成氣產物氣流；從該濃縮氣流分出第三次氣流，以及把它進給到第二電漿重組裝置做為與水蒸氣和 / 或水的混合物，而把此種混合物轉換成較高氫含量的第二合成氣產物氣流；以及組合該第一和第二合成氣產物氣流，藉此具有比較高氫含量的合成氣是於環保的過程中從天然氣所製造；而該方法受到控制以產生足夠的電力來操作該膜分離裝置和該二個電漿重組裝置。

【實施方式】

半透膜技術乃用於多樣的示範過程以調節和控制整體系統的特定氣流，譬如用於移除來自燃燒汽油、柴油、煤或天然氣的燃燒器 / 發電機所排放之煙道氣體的二氧化碳，濃縮此種二氧化碳，並且後續攙合以外部甲烷來源以製造具有想要之 CO_2 / CH_4 比例的混合氣流，而用於電漿重組器的流入氣流以生成合成氣。許多人感到燃燒多樣的含碳化石燃料而產生二氧化碳的電廠操作正在產生有害的溫

室氣體，其正常是釋放到大氣裡。雖然需要能量來回收這些氣體，但是已使驅動這些膜分離過程所需的能量減到最小，例如可藉由吹風機來加壓煙道氣體，然後使用真空來移除滲透通過膜的氣體體積(亦即濃縮的二氧化碳)。

極為一般而言，煙道氣體進給來源將會進給到膜分離裝置，其製造出濃縮的二氧化碳而成為滲透物。於單一次通過，離開膜濃縮側之二氧化碳的量可以主要包括煙道氣流裡之原始質量的二氧化碳；然而，當想要時可以使用額外的階段。膜最好選擇用於煙道氣體濃縮，其具有至少約 10~15 比 1 之二氧化碳對氮(此種排放氣流裡的主要氣體)的選擇性。聚合膜氣體分離裝置一般是不完美的，並且來自煙道氣體的滲透氣流可以包括約 70% 的 CO_2 和約 30% 的 N_2 。如果電漿重組器需要較少的 N_2 ，則第二階段可以減少 N_2 到 5~10%，並且第三階段可以減少 N_2 到約 2%。當使用聚合膜或其他此種膜裝置時，所製造之滲透氣體對輸入氣流的比例也可例如藉由選擇螺旋纏繞之分離元件所用的膜表面厚度而加以控制，如此則濃度極化適當地受到葉片的長度所控制；如此技藝所已知的，元件效率係基於該葉片長度，以及基於進給到元件的氣流體積和速度。

一般而言，半透膜裝置將是由膜材料所建造，並且將使用基於進給氣體種類以及基於有效率達成想要的氣體混合物所需之調節和控制程度的工程原理。使用獨特組態之半透膜分離裝置的氣體分離過程乃加以工程設計，以特定調節和控制從特定進給氣體來源所移除之二氧化碳或甲烷

的量，以便製造適合做為重組所用的流入氣流之最終想要二氧化碳對甲烷的莫耳比例，而最後轉變成液態碳氫化物或其他化學品。污染的天然氣和滿載二氧化碳的煙道氣體都是有用的進給來源，而本發明便聚焦於此以製造設計用於特定微波電漿過程的進給氣流。

對於以下情形，預期組合了膜技術和微波電漿重組或其他類似重組的這種新穎做法是有效的：僅相當小量的二氧化碳(0.5~20%)存在於煙道氣流或排放氣流中，其例如來自燃燒甲烷、柴油、汽油或煤的發電廠以及來自水泥窯、製鋼廠和類似者，而其他移除和濃縮 CO_2 的方法可能是過分地昂貴。包含約 20 到 40%之 CO_2 的氣流當然也會是有用的。使用半透膜技術來濃縮二氧化碳則允許精確調節二氧化碳，藉此確保最終獲得想要之二氧化碳和甲烷的混合物。經常可以忍受電漿重組器的進給氣流中有一些量的 N_2 ，譬如約 5~30%；此外，一些殘留的氮可能是想要的以做為掃除漩渦氣體，其提升下游的微波電漿重組成合成氣。整體而言，該方法大大地隱含著減少來自燃燒碳氫化物、天然氣、煤的二氧化碳排放。感到該方法具有特別的優點而允許經濟的利用污染了例如約 5%到 35%之二氧化碳的天然氣源；然而，也可以有利地使用具有約 2%到 40%之 CO_2 的氣流。一般而言，半透膜技術能夠控制和調節滲透膜裝置之二氧化碳和甲烷的體積和濃度，此則允許生成具有想要莫耳比例之二氧化碳和甲烷的乾淨氣流，其將可使用做為微波電漿反應器或類似者的進給氣流。

在此所述之系統和過程的操作基礎係以下方式：半透膜裝置操作以提供必需和想要之可控制的氣體分離，特別是提供特定的氣體混合物，其具有特定想要的 CO_2 和 CH_4 莫耳比例。對於處理天然氣流而言，熟於此技藝者將了解雖然可以使用各式各樣的無機膜(譬如沸石)和有機膜，但是將可能選擇聚合性半透膜來分離 CO_2 和 CH_4 。已有一段時間知道聚合膜可以使用於氣體分離，並且它可以從聚合物所形成，例如聚二甲矽氧(PDMS)、聚亞醯胺、聚芳醚、聚芳酮、聚碳酸酯、聚砜、聚乙炔。此種半透膜許多都是對 CO_2 有選擇性的，乃揭示於美國專利第 4,529,411、5,411,721、6,572,678、6,579,331、7,314,503 號，其揭示併於此以為參考。當處理包含約 2%和 40 莫耳%之間的 CO_2 的天然氣流(基於 CO_2+CH_4 的總莫耳)時，最好使用聚合膜，其將以約 3~6 份二氧化碳對一份甲烷的比例而優選地滲透二氧化碳。藉由於此種裝置中採用多重階段(如果需要的話)，譬如像之前所言而考慮濃度極化，則滲透氣體比例乃藉由選擇螺旋纏繞膜片元件所適合的膜表面厚度和整體裝置設計而控制在想要的數值範圍裡。此外，藉由控制進給、滲透和濃縮等壓力，便適當控制了每個所用膜分離裝置的淨驅動壓力；結果，可以確保想要之莫耳比例的二氧化碳和甲烷來滲透。

對於燃燒煙道氣體而言，熟於此技藝者將了解選擇的半透膜將優選地滲透佔優勢的二氧化碳氣流，譬如呈至少約 5~50 份二氧化碳對一份氮的比例。如果存在特定的殘留

物或許可能有害於後續的電漿重組過程，舉例而言，則可以藉由吸附而從煙道氣流初步移除 SO_x 。通常進給氣流中可以忍受少量的 NO_x 。如上面討論的，藉由選擇膜表面厚度和調整濃度極化因子，最後的滲透氣體比例一般係達成於可接受範圍的 N_2 含量。類似而言，控制進給、滲透和濃縮等壓力來控制淨驅動壓力，以確保所得之佔優勢的二氧化碳滲透氣流沒有大於可接受之次要量的 N_2 。

這些半透膜裝置使用此技藝中已知的材料和工程原理來建構，以達成每個特定分離操作所想要的氣體分離程度。膜裝置可以包括以適當組態所連接的多重階段，其可以多重滲透步驟(如果需要的話)來加以特定調節和控制，而製造想要的氣體濃度。

此種膜分離過程和電漿重組過程的組合，再整合以電力共生特色來供應電漿重組操作和膜分離過程所需的大部分或所有的能量，則產生了最經濟且有效率的獨立系統。此外，進一步整合 Fischer-Tropsch 反應器，則經由回收來自 Fischer Tropsch 過程的能量而允許整體操作更加的經濟。以此方式，得以捕捉起因於燃燒器燃燒天然氣來提供操作電能之所有或大部分的 CO_2 排放，而捕捉到的 CO_2 提供製造合成燃料所需之高達約一半的進料 / 反應物。結果，得以顯著增加從給定量的天然氣所能製造之合成燃料的量。假設天然氣流入氣流已經包含某些百分比的 CO_2 (譬如約 2 到 40%)，則於第一步驟中分離出甲烷，以提供具有增加 $\text{CO}_2 : \text{CH}_4$ 之莫耳比例的滲透物，亦即提供一部分之複

合氣流之想要的組成物，而當進給到電漿重組器時可以有效率地轉換為合成氣。於習用的 GTL (氣體變液態)過程，存在於天然氣中的 CO_2 雜質在進給到催化重組過程之前會須要移除，譬如使用溶劑吸收來為之，或者可能恰允許通過透過重組器而不會參與反應。相對而言，存在於本系統的 CO_2 則貢獻了重要部分的碳，其在電漿重組器中轉換為燃料；因此， CO_2 貢獻於製造額外的合成燃料，並且不是可能有害地釋放到環境。整體而言，相較於從天然氣來製造合成燃料的習用 GTL 廠，得以顯著減少排放到大氣的 CO_2 量，同時增加可以從給定量的甲烷所製造之合成燃料的量。

具體化本發明多樣特色而從煙道氣流和包含 CO_2 的天然氣流來製造合成氣的方法乃於圖 1 顯示成示意流程圖。示範的系統會從某種化石燃料(例如煤、石油或天然氣)的燃燒器或從柴油或汽油引擎或類似者接收煙道氣流 1；於許多情況下，它可能是來自製造電力而會具有相當固定不變輸出之電廠的煙道氣流。此種來自操作鍋爐的電廠或來自窯或類似者(以空氣氧化來燃燒燃料)的煙道氣流會包括主要部分的氮，一起的還有 CO_2 、氮氧化物(NO_x)、硫氧化物(SO_x)和其他次要的氣態成分。使用此種煙道氣流(其否則可能會排放到大氣)做為本方法的二氧化碳來源。氣流 1 在適當的溫度和壓力下進給到第一膜分離裝置 2，其顯示於圖 1 的左下方區域。對於要從煙道氣體分離出二氧化碳(其包含主要部分的氮)，可以採用多樣的膜分離系統；膜最好選擇會展現 CO_2 對 N_2 有至少約 5 比 1 的偏好，更佳而言，至少約 10

比 1。可以特別偏好採用聚二甲矽氧(PDMS)膜，並且此種膜可以提供成各式各樣的厚度，舉例而言約 0.1 微米和 10 微米之間。它們共同支撐於聚砵、聚乙炔、PVC、硝酸纖維素和類似者所做的多孔性聚合支撐層上，譬如聚砵 UF 膜；或者支撐於其他例如蝕刻之金屬和陶瓷的多孔性材料上，譬如蝕刻的鋁。

第一膜裝置 2 可以包括 1~3 個階段並且最終生成二個氣流：滲透氣流 4，其包括佔優勢的二氧化碳，以及次要量的 NO_x 、 SO_x 、可忍受量的 N_2 ；以及濃縮氣流 3。濃縮氣流 3 包括佔優勢的氮，以及殘留量主要為 CO_2 、 NO_x 、 SO_x ，其經常為至少約 80 體積%的 N_2 。此氣流 3 可以排放到大氣、加以處理或者根據可得的方法來處置。包含佔優勢之二氧化碳(譬如至少約 60 體積%，最好至少約 70%，更好至少約 80%，最佳至少約 90%)的滲透氣流 4 則指引到流動調節器 / 攪合器 6。

其他進來的氣流是主要包含二氧化碳和甲烷的天然氣流 11。舉例而言，它可以包含約 3%到 35%之間的 CO_2 或約 2%到 40%之間的 CO_2 ，而剩餘者實質上都是甲烷。此氣流 11 傳遞到第二膜分離裝置 12，其也製造出濃縮氣流 13 和滲透氣流 14。如上所述，第二膜裝置 12 也可以包括多重階段的膜分離。它也可以使用各式各樣不同的氣體分離膜，如此技藝所已知的；選擇的膜應該具有 CO_2 對 CH_4 為至少約 2 比 1 的偏好，最好至少約 4 比 1。偏好採用聚合膜，例如那些前文所提到的類別，並且最偏好的是 PDMS 膜。舉

例而言，如果採用片或管狀形式，則它們經常會支撐於多孔性基底層上，如上所述。主要是甲烷的天然氣流入氣流 11 於第二膜分離裝置 12 中乃暴露於聚合性半透膜，其對 CO_2 是有選擇性的而更偏好 CH_4 。當處理包含主要量之 CH_4 的流入物時，該裝置製造出滲透氣流，其具有增加量的 CO_2 (相對於流入的天然氣流 11 而言)並且包含之二氧化碳和甲烷的莫耳比例為任一者都不比另一者多出 50%。對於某些電漿重組過程而言，過量的二氧化碳可能是想要的，然而對於其他過程而言，甲烷過多可能是想要的。滲透氣流也可以包含可忍受的小量其他氣體，例如氮，其經常不超過約 10 體積%並且最好不超過約 5%。具有想要之 CO_2 和甲烷莫耳比例的滲透氣流 14 則傳遞做為電漿重組器 15 的進給氣流，其在下文會討論。

來自第二膜分離裝置 12 的濃縮氣流 13 是佔優勢的甲烷，經常佔約 90 到 99 體積%，最好至少約 96%，更好至少約 98%，而剩餘者主要是 CO_2 。濃縮氣流 13 乃指引到流動調節器 25，其在控制系統 100 的控制下把氣流 13 分出 3 個次氣流。來自流動調節器 25 的第一次氣流 26 乃指引到攪合調節器 6，在此它混合以離開第一膜分離裝置之佔優勢的 CO_2 氣流 4，如此以製造攪合氣流 27，其乃指引成為電漿重組器 15 的另一進給氣流，而氣流 27 在電漿重組器 15 混合以滲透氣流 14。在調節器 6 的攪合使得二氧化碳和甲烷的莫耳比例為任一者不比另一者多出 50%。

第二次氣流 28 乃進給到燃燒器 - 發電機 20 (例如驅動

接附之發電機的內燃機或渦輪)，以空氣來燃燒甲烷而產生電力，此導致生成二氧化碳和水氣。來自燃燒器 - 發電機 20 的排放氣流 29 乃指引到第三膜分離裝置 30，其可以具有類似於第一膜分離裝置 2 的特徵。裝置 30 製造出滲透氣流 32，其係佔優勢的 CO_2 以及可忍受濃度的 NO_x 、 SO_x 、 N_2 。濃縮氣流 31 包括佔優勢的氮，其以相同於濃縮氣流 3 的方式而處理，亦即排放到大氣或進一步處理。佔優勢的 CO_2 滲透氣流 32 則進給到另一調節器 / 攪合器 33，而來自調節器 25 的第三次氣流 32a 也傳遞到調節器 / 攪合器 33。調節器 / 攪合器 33 把氣流 32 和 32a 加以混合來製造又一進給氣流 34 而傳遞到重組器 15，其中二氧化碳對甲烷存在的莫耳比例再度是在 0.67 比 1 和 1.5 比 1 之間。此攪合的進給氣流 34 則混合著進給氣流 14 和 27 以提供複合進給氣流而傳遞到電漿重組器 15。複合進給氣流包含的 CO_2 和 CH_4 呈約相等的莫耳量，或其比例為其中一者不比另一者多出 50%；此莫耳比例在此不嚴謹地稱為約 50 / 50 比例。

控制系統 100 控制組成和多樣的流動速率而調節整體過程，如此則複合進給氣流具有電漿重組器 15 所想要的組成，譬如相等莫耳的 CO_2 和 CH_4 或者經常是在約 2~5% 的相等。然而，如果是特定的重組過程所想要的，則 CO_2 或 CH_4 之 20% 或 30% 或更高的莫耳量或許可以存在於特定的複合進給氣流中。藉由監視三個進給氣流 14、27、34 的流動以及控制天然氣流 11 的流入量與控制調節器 6、25、33，想要組成的複合進給氣流便由控制系統 100 進給到電漿重組

器 15。舉例而言，攪合器 / 調節器 6、33 或許可以都連接到氣相色層分析儀(gas chromatograph, GC)的個別管道而與電腦控制系統 100 連線，如此以經由液壓或氣動閥系統(其亦關聯於調節器 25)和進來之天然氣管線 11 中的入口閥而控制離開調節器之 CH_4 和 CO_2 的量。膜分離裝置可以連接到 GC 的其他管道，並且藉由操作當中的多重階段和 / 或回收而加以適當控制。指令和整體控制乃編為程式到關聯於主控制系統 100 的 CPU 裡。

電漿重組器 15 可以利用電漿技術，其近十年來已冒出成為於包含氫來源的氣態混合物中轉換二氧化碳以製造合成氣(氫和一氧化碳的混合物)的有效率方法。甲烷和 / 或水乃共同地使用做為氫來源。另外可選擇的是使用依賴催化作用的化學轉變裝置，其亦轉換主要包括二氧化碳和甲烷(莫耳比例不大於約 1.5 比 1)的氣態混合物。此種化學轉變裝置乃多樣地顯示於美國專利第 5,621,155 和 5,763,716 號，以及描述於 M. Rezaei、S.M. Alavi、S. Sahebdehfar、Zi-Feng Yan (2006 年)的「貴金屬觸媒上之甲烷與二氧化碳重組的合成氣製造」(Sylgas Production by Methane Reforming with Carbon Dioxide on Noble Metal Catalysts)，*Journal of Natural Gas Chemistry*，第 15 冊，第 327~334 頁。

較佳而言，使用電漿重組器，並且更偏好使用的電漿重組器乃依賴微波能量以生成電漿，因為它們能夠以比較低的能量成本來操作，並且可以操作成經過反應器的連續流動過程。此種微波型電漿反應器乃顯示於美國專利第

5,266,175 和 5,277,773 號，並且如此技藝所已知的，這種電漿反應器可以用於從包含前述約 50 / 50 莫耳比例之 CO_2 和甲烷的氣體進給氣流來製造合成氣。此種微波能量電漿重組器 15 可以由從燃燒器 - 發電機 20 供應以足夠的電力，如流程圖中以示意的分配線 22 所指出的。此外，產生的電力可以用於驅動輔助的吹風機、壓縮機和其他機器以操作三個膜分離裝置 2、12、30。預期這些都可以完成，而不需要來自正在供應煙道氣流 1 之電廠的電力。這可以是很重要的，因為供應煙道氣流 1 的燃燒器可以是非發電機，例如窯、製鋼廠或某些其他產熱裝置。再者，視混合以次氣流 32a 中可得的甲烷之二氧化碳(其生成 CO_2 / 甲烷的第三進給氣流 34 而傳遞到電漿重組器 15)所需的量而定，使用燃燒器 - 發電機 20 產生一些多餘的電力可以是很實用的，此種電力然後或可加以出售。

來自電漿重組器 15 的輸出是合成氣的連續氣流，其包括主要是一氧化碳和氫的混合物。視正供應到電漿重組器的進給氣流之約 50 / 50 混合物的精確比例而定，輸出比例將稍微變化。如果較高莫耳比例的二氧化碳存在於組合進給氣流，則合成氣可以包括較大百分比的 CO 和較小百分比的氫。如上所述，利用控制系統 100 來控制和調節流動調節器 / 攪合器 6 和 33、調節器 25、管線 11 的天然氣流入，同時監視三個進給氣流的組成和流動速率，如此則整體系統連續地運作而提供想要之莫耳比例的複合進給氣流。因此，該方法有效率地追蹤煙道氣體流入以完全利用它做為

主要的 CO_2 來源，而視需要調節存在的三個進給氣流，使之混合以提供所要特色的複合進給氣流來進給到電漿重組器 15。

如此技藝所熟知的，雖然合成氣有多樣的用途，但是上述過程可以有利地與 Fischer-Tropsch (F-T) 反應器耦合，其將從具有此特色的合成氣進料來產生合成的液態碳氫化物，該合成的碳氫化物混合物有時稱為合成燃料。顯示於圖 2 的是具體化本發明多樣特色的進一步過程，其併入了 F-T 反應器 40 而做為此種整體過程的最後階段。該過程的主要部分係如上面關於圖 1 所述地執行。合成氣的離開氣流 16 則傳遞到 F-T 反應器 40。

F-T 反應器或 F-T 合成乃利用一組已知的化學反應，其把一氧化碳和氫的混合物有效地轉換為液態碳氫化物。F-T 合成已變成氣體變液體之燃料技術的關鍵構件以及製造出石油代替品。來自 F-T 合成之想要的產物主要是烯類和 / 或烷類。F-T 反應一般是在約 150°C 和 300°C 之間的溫度和比較高的壓力下進行。Fischer-Tropsch 反應器是熟知的，其範例描述於前文所提到的美國專利。提供必需壓力所需的壓縮機可以從燃燒器-發電機 20 來供應電力；許多的化學反應一旦運作便是放熱的，並且提供熱和一些二氧化碳。此外，當 F-T 併入例如圖 1 的此種過程時，F-T 本來的麻煩副產物(亦即二氧化碳)可以使用而變成優點。於圖 2，F-T 反應器的副產物包括熱和 CO_2 ，以及任何未反應的 H_2 、 CH_4 和 / 或 CO ，乃示意地由管線 45 所顯示，其指出它們正

被回收到燃燒器 - 發電機 20，在此它們有效地用於提供額外的可燃物、提供額外的 CO_2 以透過管線 29 而傳遞到第三膜分離裝置、提供熱以用於關聯的氣體渦輪發電機或類似者來製造額外的電力。

整體而言，控制系統 100 確保了能夠做到如上面解釋的有效率連續操作。控制系統 100 監視被分離做為濃縮氣流 13 之甲烷的量，並且在調節器 25 把該氣流分成三個次氣流。使足夠量的天然氣透過管線 11 供應到第二膜裝置 12，如此則濃縮氣流 13 將足以提供足夠的甲烷來滿足次氣流 26、28、32a 所想要的功能。更特別而言，足夠的甲烷乃供應到管線 26 而攪合以正從煙道氣流 1 所獲得的所有 CO_2 ，以提供所要組成的進給氣流 27，其然後混合以滲透經過膜分離裝置 12 的進給氣流 14。此外，控制系統 100 確保足夠的甲烷係透過管線 28 和 32a 來傳遞以產生想要量的電力，同時提供包含 CO_2 的排放氣流 29，其將於第三膜分離裝置 30 中分離而生成佔優勢的 CO_2 氣流 32。控制第三次氣流 32a 以提供足夠的甲烷流動，而於調節器 / 攪合器 33 中以想要的約 50 / 50 莫耳混合物來混合以氣流 32。此整體過程控制的結果例如是把所要組成的複合進給氣流進給到電漿重組器，譬如 CO_2 和 CH_4 是在約 2% 之 1 : 1 的比例。當 F-T 反應器 40 如圖 2 所示而併入整體系統時，則將有額外的 CO_2 提供於流入氣流 29 而到第三膜分離裝置；因此，控制系統 100 可能須要於通往攪合器 / 調節器 33 的管線 32a 中提供額外的甲烷，並且如果需要的話或許也要增加主流

入氣流中之天然氣 11 的量。結果，可以看到整體過程可以極有效率地使用被 CO_2 污染的天然氣流和來自化石燃料燃燒器之包含 CO_2 的煙道氣流，以有效地且有效率地製造合成之碳氫化物的連續氣流(有時稱為合成燃料)。

示範於圖 3 的是具體化本發明多樣特色而從包含 CO_2 的天然氣流來製造合成氣之方法的進一步具體態樣。圖 3 的具體態樣不同於前述過程之處在於它所操作的位置沒有來自化石燃料燃燒器或類似者之預備好的煙道氣流。於圖 3 的安排，進來的天然氣流 11 包含約 2%和約 40%之間的二氧化碳，而剩餘者主要是甲烷，乃類似地傳遞到膜分離裝置 12。如之前描述的，裝置 12 把流入者分離成大於 90%的甲烷濃縮氣流 13 和滲透氣流 14，後者包含增加百分比的 CO_2 而其中 CO_2 和甲烷的組成是在約 50 / 50 莫耳比例。滲透氣流 14 則傳遞到轉變裝置，其最好是微波電漿重組器 15。佔優勢的甲烷濃縮氣流 13 則傳遞到調節器 25，其再次把氣流 13 的總流動分成三個次氣流 26、28、32a。

控制系統 100 用於調節上述分出，並且在調節器 25 製造出想要的三個分離的流動或三個次氣流。足夠的甲烷乃包含於次氣流 28 中以生成至少適當的電力來運作電漿重組器 15 以及生成二個膜分離操作 12 和 30 所需的輔助電力。如同前面，控制系統 100 會監視流動於管線 32 之 CO_2 的量並且於管線 32a 中供應足夠的甲烷，如此則調節器 / 攪合器 33 會生成想要的約 50 / 50 莫耳比例之 CO_2 和甲烷的攪合物，其透過管線 34 而傳遞到電漿重組器 15。

當想要生成適合出口到天然氣使用者的次氣流 26 時，可能想要操作膜分離裝置 12 以製造包含比較小量 CO_2 (譬如約 2% 或更少) 的甲烷濃縮物。另外可選擇的是次氣流 26 可能接受進一步的膜分離步驟，並且移除的 CO_2 再添加到氣流 32。如大致關於圖 1 和 2 所描述的，控制系統 100 會控制整體過程以最終製造二個進給氣流 14 和 34 的混合物，其會具有想要的莫耳比例，譬如約 1:1 而無大於 2% 過量的 CO_2 。因此，從此種材料氣體供應來看，合成氣的製造係成為獨立操作，同時也提供了：(1) 管線品質的甲烷氣流，譬如約 2% 或更少的 CO_2 ，而用於出口；以及 (2) 在特定設施所想要的多餘電力，亦即超出符合目前整體過程所需的。

圖 4 顯示從包含 CO_2 的天然氣流來製造合成氣之方法的進一步具體態樣，其具體化本發明的多樣特色並且類似於圖 3 所示範的過程。再次而言，進來的天然氣流 11 會包含約 2% 和約 40% 之間的二氧化碳，而剩餘者基本上是甲烷。它類似地傳遞到膜分離裝置 12，其會把它分離成包含佔優勢之甲烷的濃縮氣流 13 以及滲透氣流 14，後者會包含約 50 / 50 莫耳比例的二氧化碳和甲烷，舉例而言約 1 莫耳的 CO_2 對 0.9 莫耳的甲烷。滲透氣流再次做為微波電漿重組器 15 或類似者的第一進給氣流，並且佔優勢的甲烷濃縮氣流 13 則傳遞到調節器 25，其再次把氣流 13 的總流動分成三個次氣流 26、28、32a。次氣流 28 如同前面係指引到燃燒器 / 發電機 20，而次氣流 32a 則通往調節器 / 攪合器 33，

在此次氣流 32a 如同前面攙合以來自膜分離裝置 30 之佔優勢的 CO₂ 氣流 32。然而，於此設施，次氣流 26 乃傳遞到第二電漿重組器 115，在此次氣流 26 混合以正在供應之水 / 水蒸氣的分開進來氣流 114。

電漿重組器 115 可以基於第 '773 號專利所列的原理來操作，並且由於使用富含甲烷的氣流 26 以及水和 / 或水蒸氣的結果，其製造的合成氣所具有的氫含量將高於電漿重組器 15 所製造的。舉例而言，於電漿重組器 15 所製造的合成氣中，氫對一氧化碳的比例可以為約 1:1；而藉由調節氣流 26 與水和 / 或水蒸氣之進來氣流 114 的流動，電漿重組器 115 可以於合成氣流 116 中製造出多達約 3 比 1 之氫對一氧化碳的比例。再者，所有的或部分的合成氣流 116 可以經由流動分出器 124 而轉向水移式反應器 (water shift reactor, WSR) 120，在此則轉向部分 117 中的 CO 與水和 / 或水蒸氣的另一流入氣流 118 反應，而經由 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ 反應來製造 CO₂ 和 H₂；此進一步增加製造的氫量。然後舉例而言使用壓力擺盪吸附 (pressure swing adsorption, PSA) 單元 123，如此技藝所已知的，而得以分離富含 CO₂ 的氣流 121 和富含氫的氣流 122。富含 CO₂ 的氣流 121 然後進給到調節器 / 攙合器 33，在此氣流 121 組合以富含甲烷的氣流 32a 和佔優勢的 CO₂ 氣流 32 以形成第一電漿重組器 15 的進給氣流 34。富含氫的氣流 122 則組合以合成氣流 16 和 119，這樣進一步增加最終合成氣流 130 的氫含量。

實施例

設施根據圖 3 所示的流程圖來操作以處理包含約 10 體積%的二氧化碳和約 90 體積%的甲烷之天然氣來源 11。天然氣使用膜分離裝置和微波電漿反應器來處理以製造合成氣，以及從富含甲烷的產物氣流 13 來製造可變量之管線品質的氣體以用於出口，並且製造超過操作整體設施所需的多餘電力以用於出口。使用燃燒器 - 發電機 20 而把一些甲烷轉換成二氧化碳以用於電漿重組器 15，同時也製造出操作電漿重組器所需的電力。部分之富含甲烷的氣流 32a 乃直接進給到攪合器 / 調節器 33 以匹配正從第二膜系統 30 所供應的 CO_2 量，而第二膜系統 30 正在從來自燃燒器 - 發電機 20 的排放氣流來製造佔優勢的 CO_2 氣流 32。於此實施例，正在進給到電漿重組器 15 之複合進給氣流的氣體比例透過操作主要的膜分離裝置 12 和調節器 25 而由控制系統 100 所密切控制，以製造 $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$ 等於約 1 : 1 的比例而無大於 1 或 2% 的多餘 CO_2 。

操作是依據圖 3 所示的流程圖來執行，而通往膜分離裝置 12 的流入氣流 11 是標準溫度和壓力下每小時約 1000 立方公尺 (Nm^3 / hr) 的天然氣。裝置 12 乃設計成製造包含適合之 $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$ 比例的滲透氣流 14，其將做為第一進給氣流而傳遞到電漿重組器；裝置 12 還製造富含甲烷的濃縮氣流 13，其包含最少的 CO_2 ，最好不大於約 2% CO_2 ，例如視為管線等級的天然氣。製造的滲透氣流為約 $152 \text{ Nm}^3 / \text{hr}$ ，其組成為約 54.5% 的 CO_2 和約 45.5% 的 CH_4 。富含甲烷的氣

流 13 則是約 $848 \text{ Nm}^3 / \text{hr}$ ，其包括約 98% 的 CH_4 和 2% 的 CO_2 。

操作系統而不從膜分離步驟 12 出口富含甲烷的氣體 26 可能是想要的，以便經由燃燒器 / 發電機 20 而製造多餘的電力來出口。控制系統 100 然後調節流動調節器 25，如此則富含甲烷的氣流 32a (其由膜分離裝置 12 所製造) 的流動速率足以平衡來自第二膜分離裝置 30 之佔優勢的 CO_2 氣流 32 而生成想要的攪合物；其組成應該致使當此進給氣流 34 組合以滲透氣流 14 時，生成的複合進給氣流具有想要的 $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$ 莫耳比例，亦即約 1:1，以進給於電漿重組器 15。剩餘之富含甲烷的氣流則於燃燒器中燃燒以製造電力，其足以操作電漿重組器 15 和設施的其他部分 (譬如膜分離步驟)，並且把多餘的電力遠距出口。舉例而言，當約 $408 \text{ Nm}^3 / \text{hr}$ 之富含甲烷的氣流 13 燃燒於燃燒器 - 發電機 20 以製造電力時，假設產生電力的效率為 40%，則燃燒器總共產生約 1591 千瓦的電力，其相當大於操作電漿重組器 15 所需的電力。

更特別而言，來自燃燒器 - 發電機 20 的排放氣體係於第二膜系統 30 中處理，以製造包含差不多 $400 \text{ Nm}^3 / \text{hr}$ CO_2 之佔優勢的 CO_2 氣流 32 (假設約 98% 的回收)，其然後進給到攪合器 / 調節器 33，在此它混合以氣流 32a。結果，於傳遞到電漿重組器之複合進給氣流中的 CO_2 總量是約 $500 \text{ Nm}^3 / \text{hr}$ ；其主要是由滲透氣流 14 中的 CO_2 加上佔優勢的 CO_2 氣流 32 所組成。為了於電漿重組器的進給物中提供約

1:1 的淨 $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$ 莫耳比例，約 $440 \text{ Nm}^3 / \text{hr}$ 之富含甲烷的氣流乃做為氣流 32a 而送去攙合以佔優勢的 CO_2 氣流 32，後者具有的流動為約 $400 \text{ Nm}^3 / \text{hr}$ 的 CO_2 。控制系統 100 監視氣流組成並且視需要來做調節。製造的總合成氣為約 $2000 \text{ Nm}^3 / \text{hr}$ (假設 100% 的轉換)，則需要約 300 千瓦的電力來操作電漿重組器 15 (假設每立方公尺的合成氣之電力消耗為 0.15 千瓦小時)。因此，製造了約 1291 千瓦的多餘電力，其可以用於操作製程工廠的其他部分，譬如供給膜分離系統等的電力，並且剩餘的電力可以遠距出口。

對於出口一些管線品質的氣體是想要的情況來看，就如上面 $1000 \text{ Nm}^3 / \text{hr}$ 的流入天然氣來說，約 $628 \text{ Nm}^3 / \text{hr}$ 之富含甲烷的次氣流 26 可以出口成為管線品質的氣體。於此情況，僅約 $102 \text{ Nm}^3 / \text{hr}$ 之富含甲烷的氣流 26 是燃燒於燃燒器中，並且捕捉了約 $100 \text{ Nm}^3 / \text{hr}$ 所製造的 CO_2 ；此從燃燒器-發電機製造了約 398 千瓦的電力。進給到電漿重組器之複合進給氣流中的 CO_2 總流動則僅 $185 \text{ Nm}^3 / \text{hr}$ ，其係由滲透氣流 14 中的 CO_2 和佔優勢的 CO_2 氣流 32 所組成。為了補償滲透氣流 14 中之較高百分比的 CO_2 ，來自富含甲烷的氣流之約 $116 \text{ Nm}^3 / \text{hr}$ 的甲烷乃供應成為氣流 32a；此導致進給到電漿重組器 15 的複合進給氣流有想要的約 1:1 之 $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$ 莫耳比例。電漿重組器製造 $740 \text{ Nm}^3 / \text{hr}$ 的合成氣，並且需要約 111 千瓦的電力來操作電漿重組器以製造此體積的合成氣，而留下製造了多出約 282 千瓦的電力 (假設燃燒器的效率為 40%)。此多餘的電力可以用於操作剩

餘的設施，而仍留下一些電力來遠距出口。

圖 3 所示之流程圖的益處應該很明顯，亦即能夠利用天然氣流裡所發現的 CO_2 雜質而把它轉換成合成氣(其然後可以轉換為合成燃料或其他工業上有價值的化學品)，同時產生操作此種電漿重組器以及膜分離步驟所需的電力。此外，也捕捉了產生電力之燃燒過程所製造的 CO_2 。

對於包含 10% 之 CO_2 的天然氣而言，該方法能夠利用流入之天然氣流的實質整個 CO_2 含量，以及利用燃燒一些甲烷所製造的 CO_2 ，以便供應電漿重組器於製造合成氣(其使用甲烷和二氧化碳做為僅有的反應物)所需的所有能量。假設 CO_2 於電漿重組器中都轉換為合成氣，則來自該過程的淨 CO_2 排放基本上為零，或者極為稀少；相較於習用的氣體變液態技術把所有 CO_2 排放到大氣， CO_2 的排放將會顯著減少。

雖然本發明已經描述於各式各樣的不同方面，其構成了發明人目前已知執行本發明的最佳模式，但是應該了解此技藝中具一般技術者顯然可以做出多樣的變化和修改，而不偏離本發明列於所附申請專利範圍的範疇。舉例而言，併入額外的電漿重組器而操作於甲烷 / 水蒸氣 / 水的進給氣流也可以包含而做為圖 1 或圖 2 過程的一部分，以增加最終合成氣中之氫對一氧化碳的比例。透過納入水移式反應器和 PSA 單元，可能會有更大的增加。

本發明的特色乃強調於接下來的申請專利範圍。

【圖式簡單說明】

圖 1 是示範具體化本發明多樣特色的示意流程圖，其中包含被 CO_2 污染之甲烷的天然氣流入氣流以及來自產生能量之電廠或其他燃燒器的煙道氣流是使用膜技術來處理，以製造用於合成氣微波電漿重組器的進給氣流而做為部分的共生操作，其允許整體系統運作而不進口任何電力，甚至將可能允許出口一些電力。

圖 2 是類似於圖 1 所示的示意流程圖，其也是連同既存的電廠或燃燒器來操作，其中合成氣輸出乃進給到 Fischer-Tropsch 反應器以生成液態碳氫化物，同時回收來自 F-T 反應器的副產物和熱而用於輔助生成共生電力。

圖 3 是示範具體化本發明多樣特色的示意流程圖，其中包含被 CO_2 污染之甲烷的獨立天然氣流入氣流是使用膜技術來處理，以製造用於合成氣微波電漿重組器的進給氣流而做為部分的共生操作，其允許整體系統運作而不進口任何電力，甚至將可能允許出口一些電力。

圖 4 是類似於圖 3 的示意系統流程圖，用來處理污染了 CO_2 的天然氣，其中提供了第二合成氣電漿重組器，其製造出較高氫含量的第二合成氣流，這對於製造較低碳鏈的碳氫化物而言特別有價值。

【主要元件符號說明】

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100123625 CO1B 3/32 (2006.01)

※申請日：100.7.5 ※IPC 分類：B01J 19/12 (2006.01)

B01D 6P/02 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文) C10G 2/00 (2006.01)

透過利用膜技術之合成氣製造 F02C 3/22 (2006.01)

SYNGAS PRODUCTION THROUGH THE USE OF
MEMBRANE TECHNOLOGIES

二、中文發明摘要：

經顯著二氧化碳量所污染的天然氣流(11)可以有效率地且經濟地加以處理而生成合成氣(16)。可能就分散到大氣裡之煙道氣體的可得來源(1)連同此種滿載 CO₂ 的天然氣流(11)乃透過生成多重進給氣流(14、27、34)，該等組合以傳遞甲烷和 CO₂ 之接近相等的混合複合物到電漿反應器(15)或類似者來產生合成氣，而使製程更經濟且有效率。當與 Fischer-Tropsch 反應器(40)耦合時，整體製程提供特別有效率和經濟的方法來製造合成的液態碳氫化物。

三、英文發明摘要：

Streams (11) of natural gas contaminated with significant amounts of carbon dioxide can be efficiently and economically processed to create Syngas (16). An available source (1) of flue gas that might otherwise be dispersed into the atmosphere in conjunction with such a CO₂-laden natural

gas stream (11) renders the process even more economical and efficient through the creation of multiple feedstreams (14, 27, 34) that are combined to deliver a composite near equal mixture of methane and CO₂ to a plasma reactor (15) or the like that will generate Syngas. When coupled with a Fischer-Tropsch reactor (40), the overall process provides a particularly efficient and economical process for producing synthetic liquid hydrocarbons.

七、申請專利範圍：

1.一種於電漿或化學重組裝置中從煙道氣流和天然氣流來製造合成氣的方法，該方法包括：

提供來自碳或碳氫化物燃燒器的煙道氣流，以及把此種氣流於第一半透膜裝置中分離成第一佔優勢的 CO_2 氣流和包含佔優勢之 N_2 的第二氣流，

提供包含 CH_4 和約 2%和 40%之間的 CO_2 的天然氣流，以及於第二半透膜裝置中分離此種氣流以提供第一進給氣流和第三氣流，第一進給氣流的 CO_2 含量有所增加並且包含約 50 / 50 莫耳比例(如在此定義)的 CO_2 和 CH_4 ，而第三氣流包含至少約 90%的甲烷，

把來自該第三氣流的第一次氣流攪合以該第一佔優勢的 CO_2 氣流，以生成包含約 50 / 50 莫耳比例之 CO_2 和 CH_4 的第二進給氣流，

於共生設備中，以空氣來燃燒來自該第三氣流的第二次氣流以製造電力，

把來自共生設備的排放氣流傳遞到第三半透膜裝置，以及分離出第二佔優勢的 CO_2 氣流，

把該第二佔優勢的 CO_2 氣流攪合以該第三氣流的第三次氣流，以生成包含約 50 / 50 莫耳比例之 CO_2 和 CH_4 的第三進給氣流，以及

把該第一、第二、第三進給氣流所組成的複合進給氣流傳遞到電漿或化學重組裝置，而把此等轉換成合成氣，

藉此合成氣是於環保的過程中從天然氣和煙道氣流所

製造，而該方法是受到控制以產生足夠的電力來操作該第一、第二、第三膜分離裝置以及該電漿或化學重組裝置。

2.如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該複合進給氣流乃傳遞到微波電漿反應器而產生合成氣流。

3.如申請專利範圍第 2 項的方法，其中該合成氣流乃提供成為對 Fischer-Tropsch (F-T) 反應器的進料，而生成液態碳氫化物、熱及尾氣。

4.如申請專利範圍第 3 項的方法，其中來自該 F-T 反應器的熱貢獻給共生設備來產生電力，並且該尾氣於共生設備中燃燒或組合以該排放氣流或該煙道氣流而提供額外的二氧化碳。

5.如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項的方法，其中該第二半透膜裝置採用聚合膜，其選自以下所構成的群組：聚二甲矽氧(PDMS)、聚亞醯胺、聚芳醚、聚芳酮、聚碳酸酯、聚砜及聚乙炔。

6.如申請專利範圍第 5 項的方法，其中該半透膜是二甲矽氧聚合物。

7.如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項的方法，其中該第一半透膜裝置採用聚合片材做為其半透膜，並且該第一氣流滲透通過該膜。

8.如申請專利範圍第 7 項的方法，其中該半透膜包括厚度約 0.1 微米和 10 微米之間的 PDMS 片材。

9.如申請專利範圍第 7 項的方法，其中該半透膜是聚二甲矽氧片材而做為具有支撐性多孔聚合膜的層合物。

10.一種於電漿或化學重組裝置中從包含顯著量 CO_2 之天然氣流來製造合成氣的方法，該方法包括：

提供包含 CH_4 和約 2%和 40%之間的 CO_2 的天然氣流，以及於半透膜裝置中分離此種氣流以提供第一滲透氣流和富含甲烷的濃縮氣流，第一滲透氣流的 CO_2 含量有所增加以及包含約 50 / 50 莫耳比例(如在此定義)的 CO_2 和 CH_4 ，而富含甲烷的濃縮氣流包含至少約 90%的甲烷，

於共生設備中，以空氣來燃燒來自該濃縮氣流的次氣流以製造電力，

把來自該共生設備的排放氣流傳遞到另一半透膜裝置，以及分離出佔優勢的 CO_2 滲透氣流，

把該佔優勢的 CO_2 滲透氣流攪合以該富含甲烷的濃縮氣流之另一次氣流，以生成包含約 50 / 50 莫耳比例之 CO_2 和 CH_4 的進給氣流，以及

把該第一滲透氣流和該進給氣流所組成的複合進給氣流傳遞到電漿或化學重組裝置，而把此等轉換成合成氣，

藉此合成氣是於環保的過程中從包含 CO_2 的天然氣所製造，而該方法受到控制以產生足夠的電力以操作該膜分離裝置和該電漿或化學重組裝置。

11.如申請專利範圍第 10 項的方法，其中該複合進給氣流乃傳遞到微波電漿反應器而產生合成氣流。

12.如申請專利範圍第 11 項的方法，其中該合成氣流乃提供成為對 Fischer-Tropsch (F-T)反應器的進料，而生成液態碳氫化物、熱及尾氣。

13.如申請專利範圍第 12 項的方法，其中來自該 F-T 反應器的熱貢獻給共生設備以產生電力，並且該尾氣於共生設備中燃燒或組合以該排放氣流或該煙道氣流以提供額外的二氧化碳。

14.如申請專利範圍第 10 至 13 項中任一項的方法，其中該半透膜裝置採用聚合膜，其選自以下所構成的群組：聚二甲矽氧(PDMS)、聚亞醯胺、聚芳醚、聚芳酮、聚碳酸酯、聚砜及聚乙炔。

15.如申請專利範圍第 10 至 13 項中任一項的方法，其中該半透膜裝置採用聚二甲矽氧(PDMS)片材而做為具有支撐性多孔聚合膜的層合物。

16.如申請專利範圍第 10 項的方法，其中該天然氣流包含約 5%和 35%之間的 CO_2 ，該富含甲烷的濃縮氣流包括至少約 98%的甲烷，其中第三次氣流從該富含甲烷的濃縮氣流分出而出口做為管線品質的天然氣。

17.一種於電漿或化學重組裝置中從包含顯著量 CO_2 之天然氣流來製造合成氣的方法，該方法包括：

提供包含 CH_4 和約 2%和 40%之間的 CO_2 的天然氣流，以及於半透膜裝置中分離此種氣流以提供第一滲透氣流和富含甲烷的濃縮氣流，第一滲透氣流的 CO_2 含量有所增加並且包含約 50 / 50 莫耳比例(如在此定義)的 CO_2 和 CH_4 ，而富含甲烷的濃縮氣流包含至少約 90%的甲烷，

於共生設備中，以空氣來燃燒來自該濃縮氣流的次氣流以製造電力，

把來自共生設備的排放氣流傳遞到另一半透膜裝置，並且分離出佔優勢的 CO_2 滲透氣流，

把該佔優勢的 CO_2 滲透氣流攪合以該濃縮氣流的另一次氣流，以生成包含約 50 / 50 莫耳比例之 CO_2 和 CH_4 的進給氣流，

把該第一滲透氣流和該進給氣流所組成的複合進給氣流傳遞到電漿重組裝置，而把此等轉換成第一合成氣產物氣流，

從該濃縮氣流分出第三次氣流，以及把它進給到第二電漿重組裝置做為與水蒸氣和 / 或水的混合物，而把此種混合物轉換成較高氫含量的第二合成氣產物氣流，以及

組合該第一和第二合成氣產物氣流，藉此具有比較高氫含量的合成氣是於環保的過程中從天然氣所製造，而該方法是受到控制以產生足夠的電力來操作該膜分離裝置和該二個電漿重組裝置。

18.如申請專利範圍第 17 項的方法，其中該二個電漿重組裝置是微波電漿反應器。

19.如申請專利範圍第 17 項的方法，其中部分的該第二合成氣產物氣流指引到水移式反應器(WSR)，在此其 CO 部分與水和 / 或水蒸氣反應以製造額外的 H_2 ，其中來自 WSR 的 H_2 組合以該第一合成氣產物氣流和剩餘的該第二合成氣產物氣流而做為富含氫的氣流。

20.如申請專利範圍第 19 項的方法，其中來自該 WSR 的輸出乃傳遞到壓力擺盪吸附單元以製造富含氫的氣流和

富含 CO_2 的氣流，後者則添加到佔優勢的 CO_2 滲透氣流。

八、圖式：

(如次頁)

富含 CO_2 的氣流，後者則添加到佔優勢的 CO_2 滲透氣流。

八、圖式：

(如次頁)

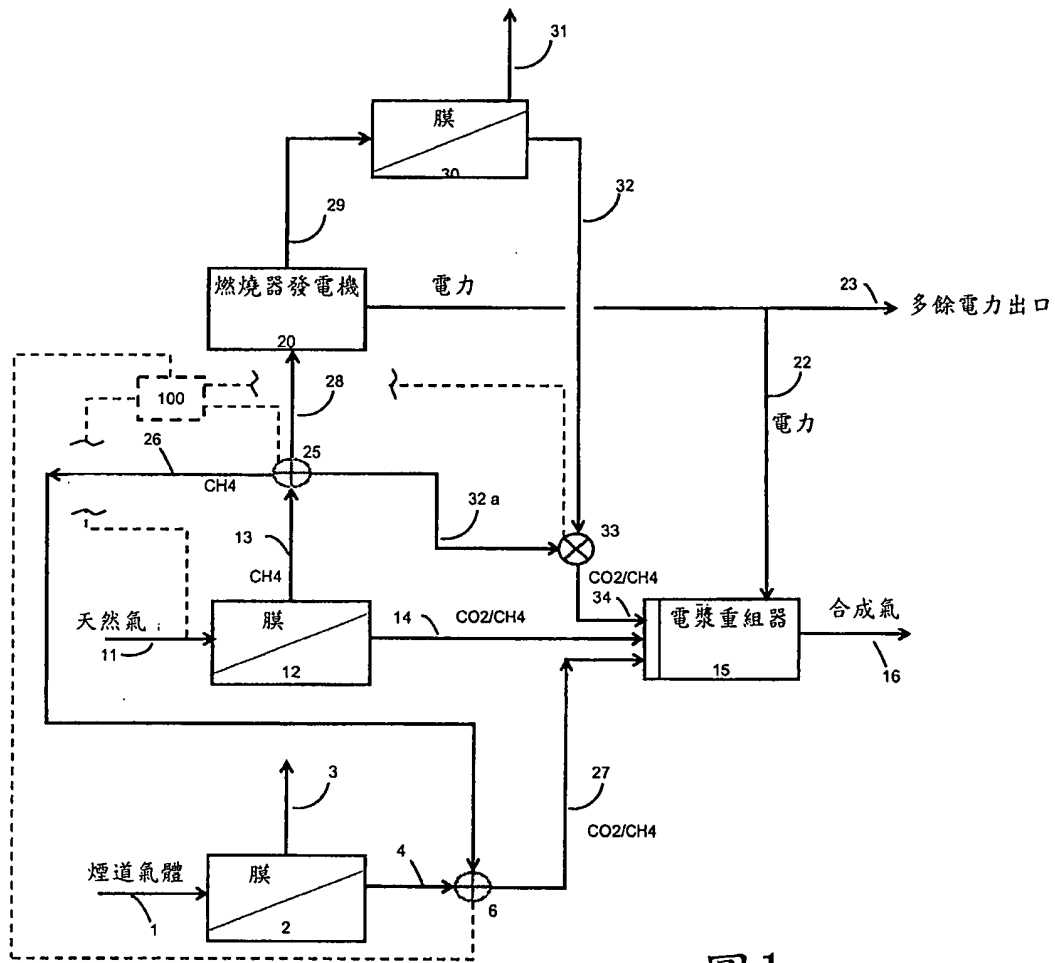


圖1

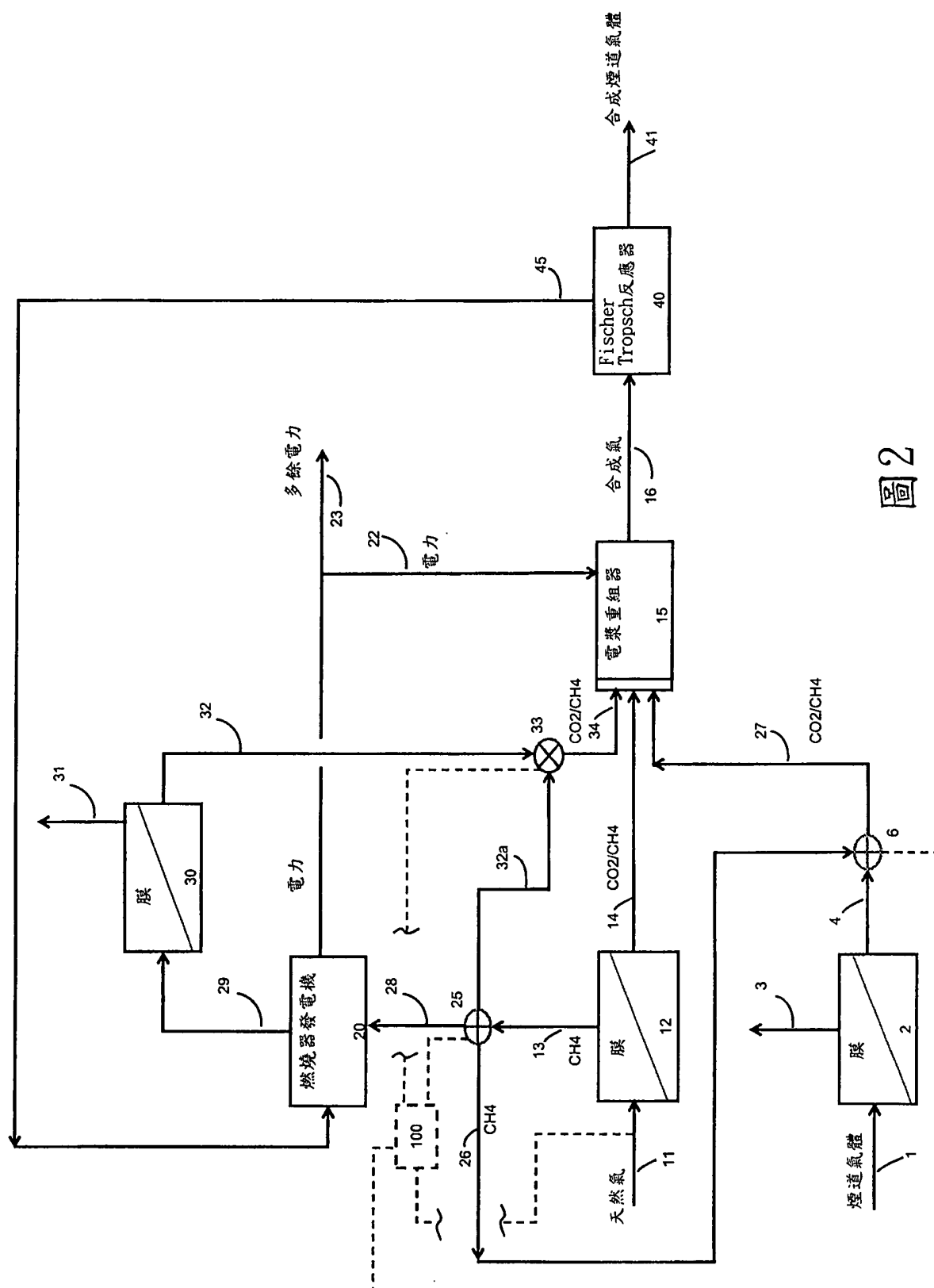


圖2

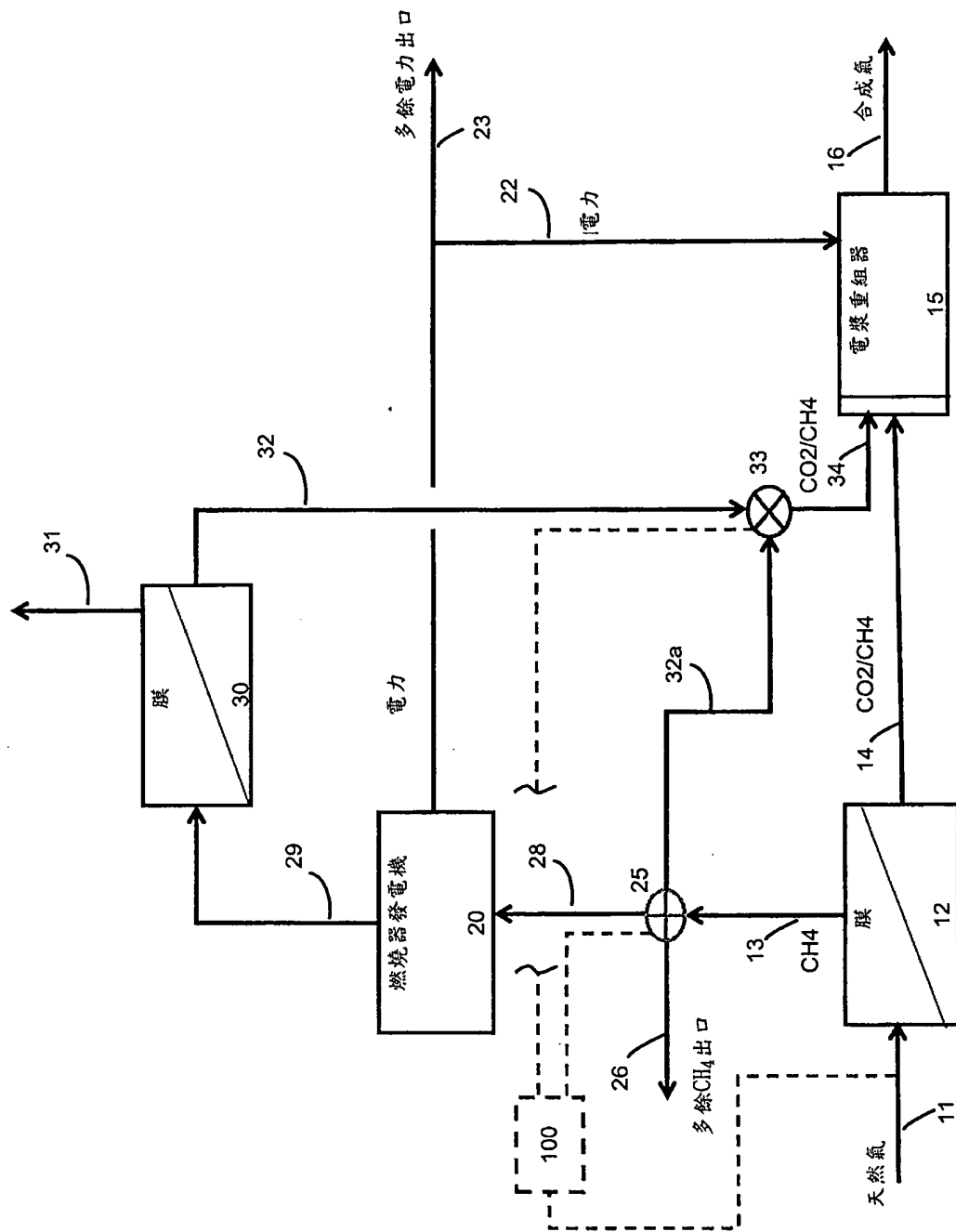


圖3

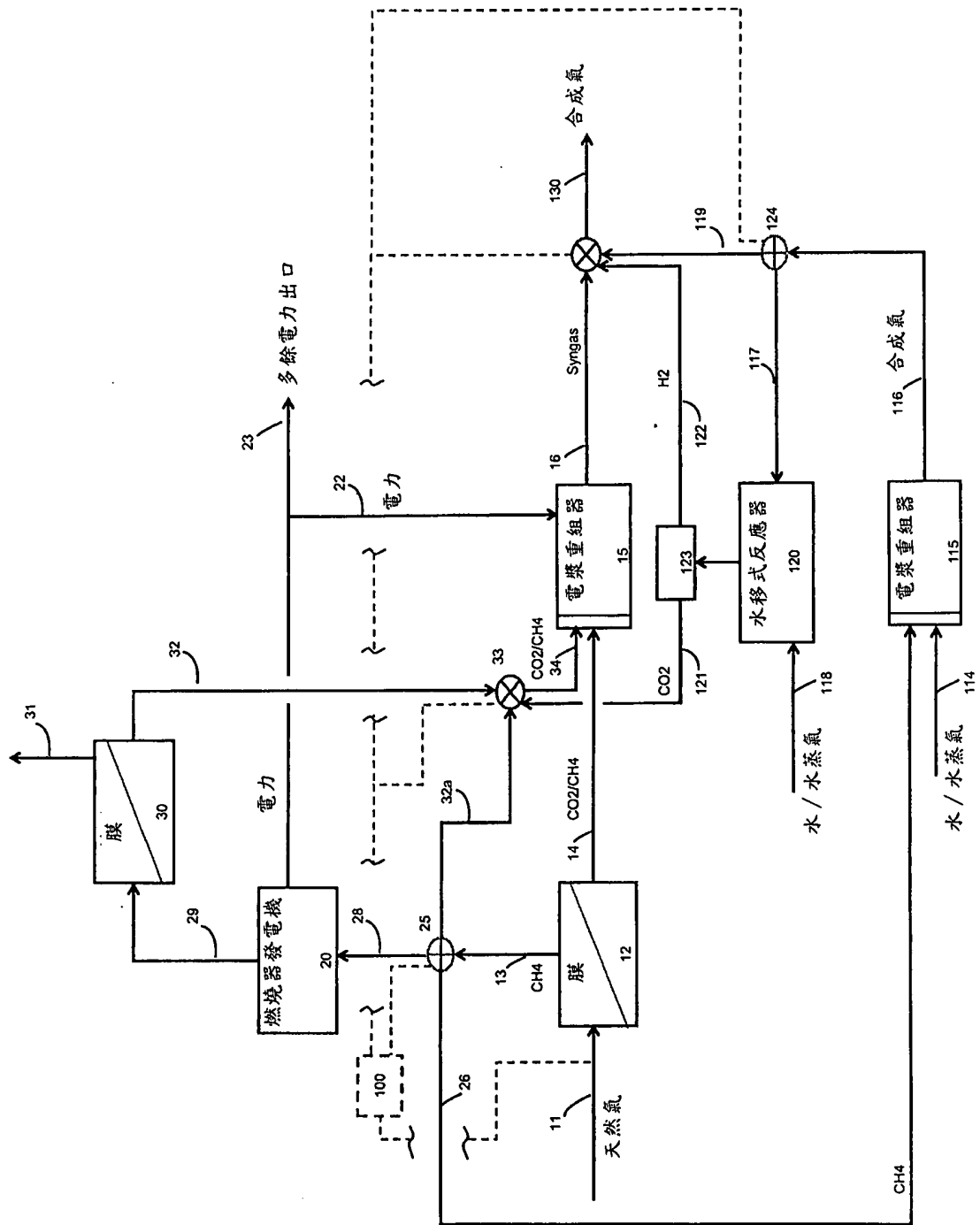


圖4

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 1。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1	煙道氣流
2	第一膜分離裝置
3	濃縮氣流
4	滲透氣流
6	流動調節器 / 攪合器
11	天然氣流
12	第二膜分離裝置
13	濃縮氣流
14	滲透氣流
15	電漿重組器
16	離開氣流
20	燃燒器 - 發電機
22	分配線
23	輸出電力線
25	流動調節器
26	第一次氣流
27	攪合氣流
28	第二次氣流
29	排放氣流
30	第三膜分離裝置
31	濃縮氣流

32	滲透氣流
32a	第三次氣流
33	調節器 / 攪合器
34	進給氣流
100	控制系統

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

本案主張基於 2010 年 7 月 9 日申請之美國專利臨時申請案第 61/362,975 號的優先權，其揭示併於此以為參考。

【發明所屬之技術領域】

本發明一般關於合成氣($\text{CO}+\text{H}_2$)的形成，尤其關於以膜技術來控制和調節二氧化碳和甲烷的供應，而提供適當的進給氣流以用於合成氣製造。尤其特別關於利用膜技術以從二氧化碳所污染的氣體分離出二氧化碳，以提供帶有甲烷之創新的混合物，其具有的二氧化碳對甲烷比例適合重組和轉變成合成氣，以及還關於採用此種合成氣做為進料，其於 Fischer-Tropsch (F-T)反應器中轉換為液態碳氫化合物。

【先前技術】

二氧化碳管理的主題在減少溫室氣體的整體策略中是最重要的。在此背景下的二氧化碳管理可以包括減少、含納、轉換以及這些做法的組合。雖然減少新的二氧化碳排放在任何未來對抗氣候變化的環境策略中是很重要，但它並未解決目前生態系統中之二氧化碳的巨大存量，也未解決當前產生新排放的衝動。為此緣故，大大的強調要發展可以有效率地捕捉二氧化碳(最好在點排放處)並且使用它做為部分再生循環之新燃料來源的技術。

利用半透膜來進行氣體分離已變得頗能接受，並且多樣之聚合和無機組態的膜在廣泛的氣體和氣體混合物上顯示多樣程度的分離。此種半透膜係可得於平板、管狀、螺

旋纏繞、中空纖維等組態，並且許多膜展現良好的分離因子(亦即對於二氧化碳和甲烷為 2.5~50 比 1，對於 CO₂ 和氮為 2.5~100 比 1)以及在相當低的淨驅動壓力下有高滲透性。如果這些策略要成功，則可能時常需要能夠接受多變的進給輸入，然後再處理它們，如此以控制和調節氣態混合物來得到想要之二氧化碳、甲烷和 / 或氮的混合物以供應於後續過程。

如上所述，捕捉二氧化碳僅是有效二氧化碳管理策略的一部分；重要的部分是提供有效率的方式來把二氧化碳轉換成高價值燃料(和非燃料)產物，如此將緩和把新的碳帶入整體燃料循環的需求。一般而言，已經證明二氧化碳轉換是能量密集的過程，其可以否定掉能量效率的整體目的。然而，電漿技術已冒出成為有效率轉換二氧化碳的一種做法，特別是對於存在氫來源氣體的氣體混合物。微波電漿在這些過程特別有效率，而報導的能量成本為從重組甲烷和二氧化碳所製造之每立方公尺的氫氣低達 0.15 千瓦小時。

Dickman 等人的專利第 7,682,718 號揭示氫燃料電池的燃料管理系統；該系統包括許多儲槽，其可以受控制地填充和混合各式各樣的進給，以做為部分的所需燃料混合物而用於燃料電池。Adamopoulos 等人的專利第 7,637,984 號使用吸附性材料而先從氣流移除硫，該氣流然後以膜系統加以處理而從富含氫的氣流分離出二氧化碳。

Wei 等人的專利第 7,648,566 號提到利用無機的和聚醚

器 15。舉例而言，攪合器 / 調節器 6、33 或許可以都連接到氣相色層分析儀(gas chromatograph, GC)的個別管道而與電腦控制系統 100 連線，如此以經由液壓或氣動閥系統(其亦關聯於調節器 25)和進來之天然氣管線 11 中的入口閥而控制離開調節器之 CH_4 和 CO_2 的量。膜分離裝置可以連接到 GC 的其他管道，並且藉由操作當中的多重階段和 / 或回收而加以適當控制。指令和整體控制乃編為程式到關聯於主控制系統 100 的 CPU 裡。

電漿重組器 15 可以利用電漿技術，其近十年來已冒出成為於包含氫來源的氣態混合物中轉換二氧化碳以製造合成氣(氫和一氧化碳的混合物)的有效率方法。甲烷和 / 或水乃共同地使用做為氫來源。另外可選擇的是使用依賴催化作用的化學轉變裝置，其亦轉換主要包括二氧化碳和甲烷(莫耳比例不大於約 1.5 比 1)的氣態混合物。此種化學轉變裝置乃多樣地顯示於美國專利第 5,621,155 和 5,763,716 號，以及描述於 M. Rezaei、S.M. Alavi、S. Sahebdehfar、Zi-Feng Yan (2006 年)的「貴金屬觸媒上之甲烷與二氧化碳重組的合成氣製造」(Syngas Production by Methane Reforming with Carbon Dioxide on Noble Metal Catalysts)，*Journal of Natural Gas Chemistry*，第 15 冊，第 327~334 頁。

較佳而言，使用電漿重組器，並且更偏好使用的電漿重組器乃依賴微波能量以生成電漿，因為它們能夠以比較低的能量成本來操作，並且可以操作成經過反應器的連續流動過程。此種微波型電漿反應器乃顯示於美國專利第

5,266,175 和 5,277,773 號，並且如此技藝所已知的，這種電漿反應器可以用於從包含前述約 50 / 50 莫耳比例之 CO_2 和甲烷的氣體進給氣流來製造合成氣。此種微波能量電漿重組器 15 可以由從燃燒器 - 發電機 20 供應以足夠的電力，如流程圖中以示意的分配線 22 所指出的。此外，產生的電力可以用於驅動輔助的吹風機、壓縮機和其他機器以操作三個膜分離裝置 2、12、30。預期這些都可以完成，而不需要來自正在供應煙道氣流 1 之電廠的電力。這可以是很重要的，因為供應煙道氣流 1 的燃燒器可以是非發電機，例如窯、製鋼廠或某些其他產熱裝置。再者，視混合以次氣流 32a 中可得的甲烷之二氧化碳(其生成 CO_2 / 甲烷的第三進給氣流 34 而傳遞到電漿重組器 15)所需的量而定，使用燃燒器 - 發電機 20 產生一些多餘的電力可以是很實用的，此種電力然後或可加以出售(見輸出電力線 23)。

來自電漿重組器 15 的輸出是合成氣的連續氣流，其包括主要是一氧化碳和氫的混合物。視正供應到電漿重組器的進給氣流之約 50 / 50 混合物的精確比例而定，輸出比例將稍微變化。如果較高莫耳比例的二氧化碳存在於組合進給氣流，則合成氣可以包括較大百分比的 CO 和較小百分比的氫。如上所述，利用控制系統 100 來控制和調節流動調節器 / 攪合器 6 和 33、調節器 25、管線 11 的天然氣流入，同時監視三個進給氣流的組成和流動速率，如此則整體系統連續地運作而提供想要之莫耳比例的複合進給氣流。因此，該方法有效率地追蹤煙道氣體流入以完全利用它做為

主要的 CO_2 來源，而視需要調節存在的三個進給氣流，使之混合以提供所要特色的複合進給氣流來進給到電漿重組器 15。

如此技藝所熟知的，雖然合成氣有多樣的用途，但是上述過程可以有利地與 Fischer-Tropsch (F-T) 反應器耦合，其將從具有此特色的合成氣進料來產生合成的液態碳氫化物，該合成的碳氫化物混合物有時稱為合成燃料。顯示於圖 2 的是具體化本發明多樣特色的進一步過程，其併入了 F-T 反應器 40 而做為此種整體過程的最後階段。該過程的主要部分係如上面關於圖 1 所述地執行。合成氣的離開氣流 16 則傳遞到 F-T 反應器 40。

F-T 反應器或 F-T 合成乃利用一組已知的化學反應，其把一氧化碳和氫的混合物有效地轉換為液態碳氫化物。F-T 合成已變成氣體變液體之燃料技術的關鍵構件以及製造出石油代替品。來自 F-T 合成之想要的產物主要是烯類和 / 或烷類。F-T 反應一般是在約 150°C 和 300°C 之間的溫度和比較高的壓力下進行。Fischer-Tropsch 反應器是熟知的，其範例描述於前文所提到的美國專利。提供必需壓力所需的壓縮機可以從燃燒器-發電機 20 來供應電力；許多的化學反應一旦運作便是放熱的，並且提供熱和一些二氧化碳。此外，當 F-T 併入例如圖 1 的此種過程時，F-T 本來的麻煩副產物(亦即二氧化碳)可以使用而變成優點。於圖 2，F-T 反應器的副產物包括熱和 CO_2 ，以及任何未反應的 H_2 、 CH_4 和 / 或 CO ，乃示意地由管線 45 所顯示，其指出它們正

被回收到燃燒器 - 發電機 20，在此它們有效地用於提供額外的可燃物、提供額外的 CO_2 以透過管線 29 而傳遞到第三膜分離裝置、提供熱以用於關聯的氣體渦輪發電機或類似者來製造額外的電力。透過線 41 輸送在該 F-T 反應器中產生之合成燃料。

整體而言，控制系統 100 確保了能夠做到如上面解釋的有效率連續操作。控制系統 100 監視被分離做為濃縮氣流 13 之甲烷的量，並且在調節器 25 把該氣流分成三個次氣流。使足夠量的天然氣透過管線 11 供應到第二膜裝置 12，如此則濃縮氣流 13 將足以提供足夠的甲烷來滿足次氣流 26、28、32a 所想要的功能。更特別而言，足夠的甲烷乃供應到管線 26 而攪合以正從煙道氣流 1 所獲得的所有 CO_2 ，以提供所要組成的進給氣流 27，其然後混合以滲透經過膜分離裝置 12 的進給氣流 14。此外，控制系統 100 確保足夠的甲烷係透過管線 28 和 32a 來傳遞以產生想要量的電力，同時提供包含 CO_2 的排放氣流 29，其將於第三膜分離裝置 30 中分離而生成佔優勢的 CO_2 氣流 32。控制第三次氣流 32a 以提供足夠的甲烷流動，而於調節器 / 攪合器 33 中以想要的約 50 / 50 莫耳混合物來混合以氣流 32。此整體過程控制的結果例如是把所要組成的複合進給氣流進給到電漿重組器，譬如 CO_2 和 CH_4 是在約 2% 之 1 : 1 的比例。當 F-T 反應器 40 如圖 2 所示而併入整體系統時，則將有額外的 CO_2 提供於流入氣流 29 而到第三膜分離裝置；因此，控制系統 100 可能須要於通往攪合器 / 調節器 33 的管線 32a

中提供額外的甲烷，並且如果需要的話或許也要增加主流入氣流中之天然氣 11 的量。結果，可以看到整體過程可以極有效率地使用被 CO_2 污染的天然氣流和來自化石燃料燃燒器之包含 CO_2 的煙道氣流，以有效地且有效率地製造合成之碳氫化物的連續氣流(有時稱為合成燃料)。

示範於圖 3 的是具體化本發明多樣特色而從包含 CO_2 的天然氣流來製造合成氣之方法的進一步具體態樣。圖 3 的具體態樣不同於前述過程之處在於它所操作的位置沒有來自化石燃料燃燒器或類似者之預備好的煙道氣流。於圖 3 的安排，進來的天然氣流 11 包含約 2%和約 40%之間的二氧化碳，而剩餘者主要是甲烷，乃類似地傳遞到膜分離裝置 12。如之前描述的，裝置 12 把流入者分離成大於 90%的甲烷濃縮氣流 13 和滲透氣流 14，後者包含增加百分比的 CO_2 而其中 CO_2 和甲烷的組成是在約 50 / 50 莫耳比例。滲透氣流 14 則傳遞到轉變裝置，其最好是微波電漿重組器 15。佔優勢的甲烷濃縮氣流 13 則傳遞到調節器 25，其再次把氣流 13 的總流動分成三個次氣流 26、28、32a。

控制系統 100 用於調節上述分出，並且在調節器 25 製造出想要的三個分離的流動或三個次氣流。足夠的甲烷乃包含於次氣流 28 中以生成至少適當的電力來運作電漿重組器 15 以及生成二個膜分離操作 12 和 30 所需的輔助電力。如同前面，控制系統 100 會監視流動於管線 32 之 CO_2 的量並且於管線 32a 中供應足夠的甲烷，如此則調節器 / 攪合器 33 會生成想要的約 50 / 50 莫耳比例之 CO_2 和甲烷的攪合

物，其透過管線 34 而傳遞到電漿重組器 15。

當想要生成適合出口到天然氣使用者的次氣流 26 時，可能想要操作膜分離裝置 12 以製造包含比較小量 CO_2 (譬如約 2% 或更少) 的甲烷濃縮物。另外可選擇的是次氣流 26 可能接受進一步的膜分離步驟，並且移除的 CO_2 再添加到氣流 32。如大致關於圖 1 和 2 所描述的，控制系統 100 會控制整體過程以最終製造二個進給氣流 14 和 34 的混合物，其會具有想要的莫耳比例，譬如約 1:1 而無大於 2% 過量的 CO_2 。因此，從此種材料氣體供應來看，合成氣的製造係成為獨立操作，同時也提供了：(1) 管線品質的甲烷氣流，譬如約 2% 或更少的 CO_2 ，而用於出口；以及 (2) 在特定設施所想要的多餘電力，亦即超出符合目前整體過程所需的。

圖 4 顯示從包含 CO_2 的天然氣流來製造合成氣之方法的進一步具體態樣，其具體化本發明的多樣特色並且類似於圖 3 所示範的過程。再次而言，進來的天然氣流 11 會包含約 2% 和約 40% 之間的二氧化碳，而剩餘者基本上是甲烷。它類似地傳遞到膜分離裝置 12，其會把它分離成包含佔優勢之甲烷的濃縮氣流 13 以及滲透氣流 14，後者會包含約 50 / 50 莫耳比例的二氧化碳和甲烷，舉例而言約 1 莫耳的 CO_2 對 0.9 莫耳的甲烷。滲透氣流再次做為微波電漿重組器 15 或類似者的第一進給氣流，並且佔優勢的甲烷濃縮氣流 13 則傳遞到調節器 25，其再次把氣流 13 的總流動分成三個次氣流 26、28、32a。次氣流 28 如同前面係指引到燃

燒器 / 發電機 20，而次氣流 32a 則通往調節器 / 攪合器 33，在此次氣流 32a 如同前面攪合以來自膜分離裝置 30 之佔優勢的 CO_2 氣流 32。然而，於此設施，次氣流 26 乃傳遞到第二電漿重組器 115，在此次氣流 26 混合以正在供應之水 / 水蒸氣的分開進來氣流 114。

電漿重組器 115 可以基於第 '773 號專利所列的原理來操作，並且由於使用富含甲烷的氣流 26 以及水和 / 或水蒸氣的結果，其製造的合成氣所具有的氫含量將高於電漿重組器 15 所製造的。舉例而言，於電漿重組器 15 所製造的合成氣中，氫對一氧化碳的比例可以為約 1:1；而藉由調節氣流 26 與水和 / 或水蒸氣之進來氣流 114 的流動，電漿重組器 115 可以於合成氣流 116 中製造出多達約 3 比 1 之氫對一氧化碳的比例。再者，所有的或部分的合成氣流 116 可以經由流動分出器 124 而轉向水移式反應器(water shift reactor, WSR) 120，在此則轉向部分 117 中的 CO 與水和 / 或水蒸氣的另一流入氣流 118 反應，而經由 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ 反應來製造 CO_2 和 H_2 ；此進一步增加製造的氫量。然後舉例而言使用壓力擺盪吸附(pressure swing adsorption, PSA)單元 123，如此技藝所已知的，而得以分離富含 CO_2 的氣流 121 和富含氫的氣流 122。富含 CO_2 的氣流 121 然後進給到調節器 / 攪合器 33，在此氣流 121 組合以富含甲烷的氣流 32a 和佔優勢的 CO_2 氣流 32 以形成第一電漿重組器 15 的進給氣流 34。富含氫的氣流 122 則組合以合成氣流 16 和 119，這樣進一步增加最終合成氣流 130 的

氫含量。

實施例

設施根據圖 3 所示的流程圖來操作以處理包含約 10 體積%的二氧化碳和約 90 體積%的甲烷之天然氣來源 11。天然氣使用膜分離裝置和微波電漿反應器來處理以製造合成氣，以及從富含甲烷的產物氣流 13 來製造可變量之管線品質的氣體以用於出口，並且製造超過操作整體設施所需的多餘電力以用於出口。使用燃燒器 - 發電機 20 而把一些甲烷轉換成二氧化碳以用於電漿重組器 15，同時也製造出操作電漿重組器所需的電力。部分之富含甲烷的氣流 32a 乃直接進給到攪合器 / 調節器 33 以匹配正從第二膜系統 30 所供應的 CO_2 量，而第二膜系統 30 正在從來自燃燒器 - 發電機 20 的排放氣流來製造佔優勢的 CO_2 氣流 32。於此實施例，正在進給到電漿重組器 15 之複合進給氣流的氣體比例透過操作主要的膜分離裝置 12 和調節器 25 而由控制系統 100 所密切控制，以製造 $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$ 等於約 1:1 的比例而無大於 1 或 2% 的多餘 CO_2 。

操作是依據圖 3 所示的流程圖來執行，而通往膜分離裝置 12 的流入氣流 11 是標準溫度和壓力下每小時約 1000 立方公尺 (Nm^3 / hr) 的天然氣。裝置 12 乃設計成製造包含適合之 $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$ 比例的滲透氣流 14，其將做為第一進給氣流而傳遞到電漿重組器；裝置 12 還製造富含甲烷的濃縮氣流 13，其包含最少的 CO_2 ，最好不大於約 2% CO_2 ，例如視為管線等級的天然氣。製造的滲透氣流為約 $152 \text{ Nm}^3 / \text{hr}$ ，

其組成為約 54.5% 的 CO_2 和約 45.5% 的 CH_4 。富含甲烷的氣流 13 則是約 $848 \text{ Nm}^3 / \text{hr}$ ，其包括約 98% 的 CH_4 和 2% 的 CO_2 。

操作系統而不從膜分離步驟 12 出口富含甲烷的氣體 26 可能是想要的，以便經由燃燒器 / 發電機 20 而製造多餘的電力來出口。控制系統 100 然後調節流動調節器 25，如此則富含甲烷的氣流 32a (其由膜分離裝置 12 所製造) 的流動速率足以平衡來自第二膜分離裝置 30 之佔優勢的 CO_2 氣流 32 而生成想要的攪合物；其組成應該致使當此進給氣流 34 組合以滲透氣流 14 時，生成的複合進給氣流具有想要的 $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$ 莫耳比例，亦即約 1:1，以進給於電漿重組器 15。剩餘之富含甲烷的氣流則於燃燒器中燃燒以製造電力，其足以操作電漿重組器 15 和設施的其他部分(譬如膜分離步驟)，並且把多餘的電力遠距出口。舉例而言，當約 $408 \text{ Nm}^3 / \text{hr}$ 之富含甲烷的氣流 13 燃燒於燃燒器 - 發電機 20 以製造電力時，假設產生電力的效率為 40%，則燃燒器總共產生約 1591 千瓦的電力，其相當大於操作電漿重組器 15 所需的電力。

更特別而言，來自燃燒器 - 發電機 20 的排放氣體係於第二膜系統 30 中處理，以製造包含差不多 $400 \text{ Nm}^3 / \text{hr}$ CO_2 之佔優勢的 CO_2 氣流 32 (假設約 98% 的回收)，其然後進給到攪合器 / 調節器 33，在此它混合以氣流 32a。結果，於傳遞到電漿重組器之複合進給氣流中的 CO_2 總量是約 $500 \text{ Nm}^3 / \text{hr}$ ；其主要是由滲透氣流 14 中的 CO_2 加上佔優勢的

CO₂ 氣流 32 所組成。為了於電漿重組器的進給物中提供約 1:1 的淨 CO₂ / CH₄ 莫耳比例，約 440 Nm³ / hr 之富含甲烷的氣流乃做為氣流 32a 而送去攪合以佔優勢的 CO₂ 氣流 32，後者具有的流動為約 400 Nm³ / hr 的 CO₂。控制系統 100 監視氣流組成並且視需要來做調節。製造的總合成氣為約 2000 Nm³ / hr (假設 100% 的轉換)，則需要約 300 千瓦的電力來操作電漿重組器 15 (假設每立方公尺的合成氣之電力消耗為 0.15 千瓦小時)。因此，製造了約 1291 千瓦的多餘電力，其可以用於操作製程工廠的其他部分，譬如供給膜分離系統等的電力，並且剩餘的電力可以遠距出口。

對於出口一些管線品質的氣體是想要的情況來看，就如上面 1000 Nm³ / hr 的流入天然氣來說，約 628 Nm³ / hr 之富含甲烷的次氣流 26 可以出口成為管線品質的氣體。於此情況，僅約 102 Nm³ / hr 之富含甲烷的氣流 26 是燃燒於燃燒器中，並且捕捉了約 100 Nm³ / hr 所製造的 CO₂；此從燃燒器-發電機製造了約 398 千瓦的電力。進給到電漿重組器之複合進給氣流中的 CO₂ 總流動則僅 185 Nm³ / hr，其係由滲透氣流 14 中的 CO₂ 和佔優勢的 CO₂ 氣流 32 所組成。為了補償滲透氣流 14 中之較高百分比的 CO₂，來自富含甲烷的氣流之約 116 Nm³ / hr 的甲烷乃供應成為氣流 32a；此導致進給到電漿重組器 15 的複合進給氣流有想要的約 1:1 之 CO₂ / CH₄ 莫耳比例。電漿重組器製造 740 Nm³ / hr 的合成氣，並且需要約 111 千瓦的電力來操作電漿重組器以製造此體積的合成氣，而留下製造了多出約 282 千瓦的電力

(假設燃燒器的效率為 40%)。此多餘的電力可以用於操作剩餘的設施，而仍留下一些電力來遠距出口。

圖 3 所示之流程圖的益處應該很明顯，亦即能夠利用天然氣流裡所發現的 CO_2 雜質而把它轉換成合成氣(其然後可以轉換為合成燃料或其他工業上有價值的化學品)，同時產生操作此種電漿重組器以及膜分離步驟所需的電力。此外，也捕捉了產生電力之燃燒過程所製造的 CO_2 。

對於包含 10%之 CO_2 的天然氣而言，該方法能夠利用流入之天然氣流的實質整個 CO_2 含量，以及利用燃燒一些甲烷所製造的 CO_2 ，以便供應電漿重組器於製造合成氣(其使用甲烷和二氧化碳做為僅有的反應物)所需的所有能量。假設 CO_2 於電漿重組器中都轉換為合成氣，則來自該過程的淨 CO_2 排放基本上為零，或者極為稀少；相較於習用的氣體變液態技術把所有 CO_2 排放到大氣， CO_2 的排放將會顯著減少。

雖然本發明已經描述於各式各樣的不同方面，其構成了發明人目前已知執行本發明的最佳模式，但是應該了解此技藝中具一般技術者顯然可以做出多樣的變化和修改，而不偏離本發明列於所附申請專利範圍的範疇。舉例而言，併入額外的電漿重組器而操作於甲烷 / 水蒸氣 / 水的進給氣流也可以包含而做為圖 1 或圖 2 過程的一部分，以增加最終合成氣中之氫對一氧化碳的比例。透過納入水移式反應器和 PSA 單元，可能會有更大的增加。

本發明的特色乃強調於接下來的申請專利範圍。

【圖式簡單說明】

圖 1 是示範具體化本發明多樣特色的示意流程圖，其中包含被 CO_2 污染之甲烷的天然氣流入氣流以及來自產生能量之電廠或其他燃燒器的煙道氣流是使用膜技術來處理，以製造用於合成氣微波電漿重組器的進給氣流而做為部分的共生操作，其允許整體系統運作而不進口任何電力，甚至將可能允許出口一些電力。

圖 2 是類似於圖 1 所示的示意流程圖，其也是連同既存的電廠或燃燒器來操作，其中合成氣輸出乃進給到 Fischer-Tropsch 反應器以生成液態碳氫化物，同時回收來自 F-T 反應器的副產物和熱而用於輔助生成共生電力。

圖 3 是示範具體化本發明多樣特色的示意流程圖，其中包含被 CO_2 污染之甲烷的獨立天然氣流入氣流是使用膜技術來處理，以製造用於合成氣微波電漿重組器的進給氣流而做為部分的共生操作，其允許整體系統運作而不進口任何電力，甚至將可能允許出口一些電力。

圖 4 是類似於圖 3 的示意系統流程圖，用來處理污染了 CO_2 的天然氣，其中提供了第二合成氣電漿重組器，其製造出較高氫含量的第二合成氣流，這對於製造較低碳鏈的碳氫化物而言特別有價值。

【主要元件符號說明】

- | | |
|---|---------|
| 1 | 煙道氣流 |
| 2 | 第一膜分離裝置 |
| 3 | 濃縮氣流 |

4	滲透氣流
6	流動調節器 / 攪合器
11	天然氣流
12	第二膜分離裝置
13	濃縮氣流
14	滲透氣流
15	電漿重組器
16	離開氣流
20	燃燒器 - 發電機
22	分配線
23	輸出電力線
25	流動調節器
26	第一次氣流
27	攪合氣流
28	第二次氣流
29	排放氣流
30	第三膜分離裝置
31	濃縮氣流
32	滲透氣流
32a	第三次氣流
33	調節器 / 攪合器
34	進給氣流
40	F-T 反應器
41	合成燃料產物線

45	副產物線
100	控制系統
114	水 / 水蒸氣的進來氣流
115	電漿重組器
116	合成氣流
117	轉向部分
118	水 / 水蒸氣的流入氣流
119	合成氣流
120	水移式反應器 (WSR)
121	富含 CO_2 的氣流
122	富含氫的氣流
123	PSA (壓力擺盪吸附) 單元
124	流動分出器
130	最終合成氣流

七、申請專利範圍：

1. 一種於電漿或化學重組裝置中從煙道氣流和天然氣流來製造合成氣的方法，該方法包括：

提供來自碳或碳氫化物燃燒器的煙道氣流，以及把此種氣流於第一半透膜裝置中分離成第一佔優勢的 CO_2 氣流和包含佔優勢之 N_2 的第二氣流，

提供包含 CH_4 和約 2% 和 40% 之間的 CO_2 的天然氣流，以及於第二半透膜裝置中分離此種氣流以提供第一進給氣流和第三氣流，第一進給氣流的 CO_2 含量有所增加並且包含約 50 / 50 莫耳比例(如在此定義)的 CO_2 和 CH_4 ，而第三氣流包含至少約 90% 的甲烷，

把來自該第三氣流的第一次氣流攙合以該第一佔優勢的 CO_2 氣流，以生成包含約 50 / 50 莫耳比例之 CO_2 和 CH_4 的第二進給氣流，

於共生設備中，以空氣來燃燒來自該第三氣流的第二次氣流以製造電力，

把來自共生設備的排放氣流傳遞到第三半透膜裝置，以及分離出第二佔優勢的 CO_2 氣流，

把該第二佔優勢的 CO_2 氣流攙合以該第三氣流的第三次氣流，以生成包含約 50 / 50 莫耳比例之 CO_2 和 CH_4 的第三進給氣流，以及

把該第一、第二、第三進給氣流所組成的複合進給氣流傳遞到電漿或化學重組裝置，而把此等轉換成合成氣，

藉此合成氣是於環保的過程中從天然氣和煙道氣流所

製造，而該方法是受到控制以產生足夠的電力來操作該第一、第二、第三膜分離裝置以及該電漿或化學重組裝置。

2.如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該複合進給氣流乃傳遞到微波電漿反應器而產生合成氣流。

3.如申請專利範圍第 2 項的方法，其中該合成氣流乃提供成為對 Fischer-Tropsch (F-T)反應器的進料，而生成液態碳氫化物、熱及尾氣。

4.如申請專利範圍第 3 項的方法，其中來自該 F-T 反應器的熱貢獻給共生設備來產生電力，並且該尾氣於共生設備中燃燒或組合以該排放氣流或該煙道氣流而提供額外的二氧化碳。

5.如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項的方法，其中該第二半透膜裝置採用聚合膜，其選自以下所構成的群組：聚二甲矽氧(PDMS)、聚亞醯胺、聚芳醚、聚芳酮、聚碳酸酯、聚砵及聚乙炔。

6.如申請專利範圍第 5 項的方法，其中該半透膜是二甲矽氧聚合物。

7.如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項的方法，其中該第一半透膜裝置採用聚合片材做為其半透膜，並且該第一氣流滲透通過該膜。

8.如申請專利範圍第 7 項的方法，其中該半透膜包括厚度約 0.1 微米和 10 微米之間的 PDMS 片材。

9.如申請專利範圍第 7 項的方法，其中該半透膜是聚二甲矽氧片材而做為具有支撐性多孔聚合膜的層合物。

10.一種於電漿或化學重組裝置中從包含顯著量 CO_2 之天然氣流來製造合成氣的方法，該方法包括：

提供包含 CH_4 和約 2%和 40%之間的 CO_2 的天然氣流，以及於半透膜裝置中分離此種氣流以提供第一滲透氣流和富含甲烷的濃縮氣流，第一滲透氣流的 CO_2 含量有所增加以及包含約 50 / 50 莫耳比例(如在此定義)的 CO_2 和 CH_4 ，而富含甲烷的濃縮氣流包含至少約 90%的甲烷，

於共生設備中，以空氣來燃燒來自該濃縮氣流的次氣流以製造電力，

把來自該共生設備的排放氣流傳遞到另一半透膜裝置，以及分離出佔優勢的 CO_2 滲透氣流，

把該佔優勢的 CO_2 滲透氣流攙合以該富含甲烷的濃縮氣流之另一次氣流，以生成包含約 50 / 50 莫耳比例之 CO_2 和 CH_4 的進給氣流，以及

把該第一滲透氣流和該進給氣流所組成的複合進給氣流傳遞到電漿或化學重組裝置，而把此等轉換成合成氣，

藉此合成氣是於環保的過程中從包含 CO_2 的天然氣所製造，而該方法受到控制以產生足夠的電力以操作該膜分離裝置和該電漿或化學重組裝置。

11.如申請專利範圍第 10 項的方法，其中該複合進給氣流乃傳遞到微波電漿反應器而產生合成氣流。

12.如申請專利範圍第 11 項的方法，其中該合成氣流乃提供成為對 Fischer-Tropsch (F-T)反應器的進料，而生成液態碳氫化物、熱及尾氣。

13.如申請專利範圍第 12 項的方法，其中來自該 F-T 反應器的熱貢獻給共生設備以產生電力，並且該尾氣於共生設備中燃燒或組合以該排放氣流或該煙道氣流以提供額外的二氧化碳。

14.如申請專利範圍第 10 至 13 項中任一項的方法，其中該半透膜裝置採用聚合膜，其選自以下所構成的群組：聚二甲矽氧(PDMS)、聚亞醯胺、聚芳醚、聚芳酮、聚碳酸酯、聚砜及聚乙炔。

15.如申請專利範圍第 10 至 13 項中任一項的方法，其中該半透膜裝置採用聚二甲矽氧(PDMS)片材而做為具有支撐性多孔聚合膜的層合物。

16.如申請專利範圍第 10 項的方法，其中該天然氣流包含約 5%和 35%之間的 CO_2 ，該富含甲烷的濃縮氣流包括至少約 98%的甲烷，其中第三次氣流從該富含甲烷的濃縮氣流分出而出口做為管線品質的天然氣。

17.一種於電漿或化學重組裝置中從包含顯著量 CO_2 之天然氣流來製造合成氣的方法，該方法包括：

提供包含 CH_4 和約 2%和 40%之間的 CO_2 的天然氣流，以及於半透膜裝置中分離此種氣流以提供第一滲透氣流和富含甲烷的濃縮氣流，第一滲透氣流的 CO_2 含量有所增加並且包含約 50 / 50 莫耳比例(如在此定義)的 CO_2 和 CH_4 ，而富含甲烷的濃縮氣流包含至少約 90%的甲烷，

於共生設備中，以空氣來燃燒來自該濃縮氣流的次氣流以製造電力，

把來自共生設備的排放氣流傳遞到另一半透膜裝置，並且分離出佔優勢的 CO_2 滲透氣流，

把該佔優勢的 CO_2 滲透氣流攙合以該濃縮氣流的另一次氣流，以生成包含約 50 / 50 莫耳比例之 CO_2 和 CH_4 的進給氣流，

把該第一滲透氣流和該進給氣流所組成的複合進給氣流傳遞到電漿重組裝置，而把此等轉換成第一合成氣產物氣流，

從該濃縮氣流分出第三次氣流，以及把它進給到第二電漿重組裝置做為與水蒸氣和 / 或水的混合物，而把此種混合物轉換成較高氫含量的第二合成氣產物氣流，以及

組合該第一和第二合成氣產物氣流，藉此具有比較高氫含量的合成氣是於環保的過程中從天然氣所製造，而該方法是受到控制以產生足夠的電力來操作該膜分離裝置和該二個電漿重組裝置。

18.如申請專利範圍第 17 項的方法，其中該二個電漿重組裝置是微波電漿反應器。

19.如申請專利範圍第 17 項的方法，其中部分的該第二合成氣產物氣流指引到水移式反應器(WSR)，在此其 CO 部分與水和 / 或水蒸氣反應以製造額外的 H_2 ，其中來自 WSR 的 H_2 組合以該第一合成氣產物氣流和剩餘的該第二合成氣產物氣流而做為富含氫的氣流。

20.如申請專利範圍第 19 項的方法，其中來自該 WSR 的輸出乃傳遞到壓力擺盪吸附單元以製造富含氫的氣流和

富含 CO_2 的氣流，後者則添加到佔優勢的 CO_2 滲透氣流。

八、圖式：

(如次頁)

富含 CO_2 的氣流，後者則添加到佔優勢的 CO_2 滲透氣流。

八、圖式：

(如次頁)