



(21) 申請案號：111128166 (22) 申請日：中華民國 111 (2022) 年 07 月 27 日  
 (51) Int. Cl. : C01B3/02 (2006.01) C01B21/02 (2006.01)  
 (30) 優先權：2021/08/19 丹麥 PA 2021 00819  
 (71) 申請人：丹麥商托普索公司 (丹麥) TOPSOE A/S (DK)  
 丹麥  
 (72) 發明人：克努森 拉利 別格 KNUDSEN, LARI BJERG (DK)；漢 派特 A HAN, PAT A.  
 (DK)  
 (74) 代理人：閻啓泰；林景郁  
 申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：1 共 10 頁

## (54) 名稱

綠氨合成氣的製備方法

## (57) 摘要

本發明提供一種用於產生氨合成氣之方法及系統，該方法包含以下步驟：

- (a) 藉由變壓吸附環境空氣提供包含氮氣之分離料流；
- (b) 藉由電解水及/或蒸汽提供包含氫氣之分離料流；
- (c) 將步驟 a) 及步驟 b) 中獲得之該等分離料流合併成包含氫氣及氮氣之混合料流；
- (d) 對來自步驟 (c) 之該混合料流進行加壓；及
- (e) 藉由在步驟 (d) 上游及/或步驟 (d) 下游及/或步驟 (d) 期間用該混合料流中所含之該氫氣的一部分對該混合料流中另外所含之殘餘量氧氣進行催化氫化來移除該氧氣，以產生該氨合成氣。

Process and system for producing an ammonia synthesis gas, the process comprises the steps of:

- (a) providing a separate stream comprising nitrogen by pressure swing absorption of ambient air;
- (b) providing a separate stream comprising hydrogen by electrolysis of water and/or steam;
- (c) combining the separate streams obtained in steps a) and b) into a mixed stream comprising hydrogen and nitrogen;
- (d) pressurizing the mixed stream from step (c); and
- (e) removing residual amounts of oxygen further contained in the mixed stream by catalytic hydrogenation of the oxygen with a part of the hydrogen contained in the mixed stream upstream step (d) and/or downstream step (d) and/or during step (d) to produce the ammonia synthesis gas.

指定代表圖：

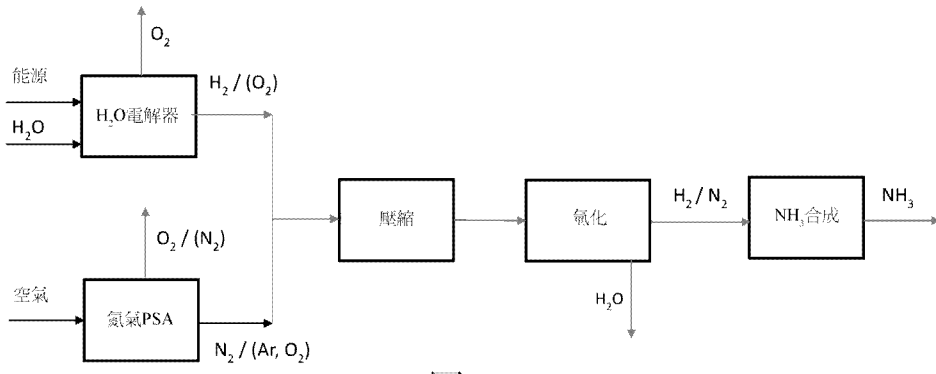


圖1

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】 綠氨合成氣的製備方法

【英文發明名稱】 PROCESS FOR THE PREPARATION OF GREEN  
AMMONIA SYNTHESIS GAS

### 【中文】

本發明提供一種用於產生氨合成氣之方法及系統，該方法包含以下步驟：

(a) 藉由變壓吸附環境空氣提供包含氮氣之分離料流；

(b) 藉由電解水及/或蒸汽提供包含氫氣之分離料流；

(c) 將步驟a) 及步驟b) 中獲得之該等分離料流合併成包含氫氣及氮氣之混合料流；

(d) 對來自步驟(c) 之該混合料流進行加壓；及

(e) 藉由在步驟(d) 上游及/或步驟(d) 下游及/或步驟(d) 期間用該混合料流中所含之該氫氣的一部分對該混合料流中另外所含之殘餘量氧氣進行催化氫化來移除該氧氣，以產生該氨合成氣。

### 【英文】

Process and system for producing an ammonia synthesis gas, the process comprises the steps of:

(a) providing a separate stream comprising nitrogen by pressure swing absorption of ambient air;

(b) providing a separate stream comprising hydrogen by electrolysis of water and/or steam;

(c) combining the separate streams obtained in steps a) and b) into a mixed stream

comprising hydrogen and nitrogen;

(d) pressurizing the mixed stream from step (c); and

(e) removing residual amounts of oxygen further contained in the mixed stream by catalytic hydrogenation of the oxygen with a part of the hydrogen contained in the mixed stream upstream step (d) and/or downstream step (d) and/or during step (d) to produce the ammonia synthesis gas.

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 綠氨合成氣的製備方法

【英文發明名稱】 PROCESS FOR THE PREPARATION OF GREEN  
AMMONIA SYNTHESIS GAS

### 【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種用於產生綠氨合成氣之方法、系統及設備，其中氫氣藉由電解提供且 $N_2$ 藉由空氣分離單元、PSA或膜分離提供，且其中氫氣料流及氮氣料流中之氧氣或含氧化合物在常見脫氧單元中移除。

### 【先前技術】

【0002】 來自電解之氫氣及來自PSA之氮氣可能含有雜質，諸如 $O_2$ 、 $H_2O$ 、KOH或其他雜質，該等雜質通常在氨合成中係不需要的。此等雜質典型地藉由清潔單元移除以便獲得接近純的氫氣及氮氣之氨合成氣。

【0003】 若在低壓，亦即接近大氣壓，約0.1 bar g下產生氫氣，則將氫氣壓縮至所需壓力或所需合成壓力，該所需壓力或所需合成壓力對於 $NH_3$ 合成而言為約100-300 bar g。若在低壓（例如，對於 $CO_2$ 為0.3-1.0 bar g）下產生 $CO_2$ 或 $N_2$ ，則可視需要將該等氣體壓縮至所需壓力。

【0004】 因此，標準解決方案典型地包含用於 $H_2$ 及用於 $N_2$ 之獨立清潔單元以及用於 $H_2$ 及用於 $N_2$ 之獨立壓縮機。

【0005】 任何含氧化合物，尤其氧氣將為氨合成催化劑之毒物，因此氫氣及氮氣純度之規格通常極嚴格。在基於電解之氫氣生產中，典型地將需要氣體清除系統。在氮氣生產中，高純度需求要求在低溫空氣分離單元（air separation unit，ASU）中進行空氣分離，此使得氮氣製法成本更高及/或能效更低。

**【發明內容】**

**【0006】** 本發明提供減少設備中之清潔單元及其他裝備（諸如壓縮單元）之數目，由此改良/降低CAPEX。

**【0007】** 對上文所描述之已知標準解決方案之改良係基於採用變壓吸附將大氣空氣分離（PSA）成氫氣及氧氣，其在接近環境溫度下操作且顯著不同於低溫空氣分離，且基於合併料流（ $H_2+N_2$ ），較佳在氨合成氣壓縮機中對經合併之料流進行加壓，且隨後在一個單一單元（尤其為常見氫化單元）中清潔經加壓之合併料流，其中氧氣藉由催化氫化成水來移除。

**【0008】** 因此，在一個態樣中，本發明提供一種用於產生氨合成氣之方法，其包含以下步驟：

- (a) 藉由變壓吸附環境空氣提供包含氫氣之分離料流；
- (b) 藉由電解水及/或蒸汽提供包含氫氣之分離料流；
- (c) 將步驟a) 及步驟b) 中獲得之該等分離料流合併成包含氫氣及氧氣之混合料流；
- (d) 對來自步驟(c) 之該混合料流進行加壓；及
- (e) 藉由在步驟(d) 上游及/或步驟(d) 下游及/或步驟(d) 期間用該混合料流中所含之該氫氣的一部分對該混合料流中另外所含之殘餘量氧氣進行催化氫化來移除該氧氣，以產生該氨合成氣。

**【0009】** 當在脫氧步驟之前對混合料流進行加壓時，熱能被施加至混合料流且氣體溫度增加。由此，可不使用用於催化氫化之啟動加熱器。

**【0010】** 因此，在本發明之一較佳具體實例中，在催化氫化上游，在氨合成氣壓縮機中對氫氣及氧氣之混合料流進行加壓。

**【0011】** 氨反應需要約3之 $H_2:N_2$ 之化學計量莫耳比。一些量之氫氣用於氫

化反應中。

【0012】 因此，在另一較佳具體實例中，混合料流以提供介於2.8與3.2之間的 $H_2$ 與 $N_2$ 之莫耳比的量包含氫氣及氮氣。

【0013】 在另一較佳具體實例中，電解在固態氧化物電解池中進行。

【0014】 在另一較佳具體實例中，催化氫化在包含鉑及/或鈀之氫化催化劑的存在下進行。

【0015】 本發明之另一態樣為一種用於產生氨合成氣之系統，其包含：

- a) 一或多個變壓吸附單元，其用於提供包含氮氣之分離料流；
- b) 一或多個電解單元，其用於提供包含氫氣之分離料流；
- c) 合併構件，其用於提供包含該分離氫氣料流及該分離氮氣料流之混合料流；
- d) 壓縮單元，其用於對該混合料流進行加壓；及
- e) 氧氣氫化單元，其用於對該經加壓之混合料流中所含之氧氣進行催化氫化。

【0016】 在一較佳具體實例中，該壓縮單元為佈置在該氫化單元上游或下游之氨合成氣壓縮機。

【0017】 在另一較佳具體實例中，電解單元為固態氧化物電解池。

【0018】 在另一較佳具體實例中，氫化單元含有包含鉑及/或鈀之氫化催化劑。

【0019】 本發明之第三態樣為一種設備，其包含根據以上具體實例中之任一者的系統，該系統用於操作根據以上具體實例中之任一者的方法。

【0020】 總體而言，本發明之優勢為：

- 對於所有容量，相比於低溫ASU，PSA成本較低
- PSA在操作中更靈活。相比於低溫ASU，調節比（turn down）低且啟動

時間快

- 動態氮迴路基於5%至100%負載之不同太陽能及風能輸入而操作。因此，基於可再生能源操作之動態氮迴路中的優勢為靈活的PSA。
- 用於移除氫氣及氮氣進料流中之氧氣的合併氫化單元代替用於各進料流之個別單元。
- 當氫化單元在合成氣壓縮機之排出處上游佈置時，將消除對啟動加熱器之需求。
- 高壓將有利於反應且減小氫化單元中之催化劑體積。
- 高溫將有利於氧氣氫化。

#### 【圖式簡單說明】

【0021】 附圖中之[圖1]展示本發明之用於產生 $H_2$ 及 $N_2$ 料流以用於合成綠氨之較佳具體實例，

其中在自 $H_2$ 及 $N_2$ 之合併料流聯合移除氧的上游進行壓縮步驟。

#### 【實施方式】

【0022】 來自電解器之氫氣料流典型地含有99.9莫耳%  $H_2$ 及0.1莫耳%  $O_2$ 。來自PSA單元之氮氣料流典型地含有99.2莫耳%  $N_2$ 、0.3莫耳%  $O_2$ 及0.5莫耳% Ar（作為雜質）。

【0023】 如上文所提及，氮合成氣中之氧氣將毒化氮催化劑，且因此有必要藉由將氧氣催化氫化成水來移除氫氣料流及氮氣料流中所含之氧氣。

【0024】 藉由本發明，料流以約2.8至3.2之 $H_2$ 與 $N_2$ 之莫耳比合併且在上游合成氣壓縮機中壓縮且隨後在氫化單元中清潔。

【0025】 在氫化單元中，氧氣將藉由與氫氣進行催化反應形成水來移除。

大部分水將在級間冷卻及分離中瀝出 (knocked out)，隨後將由此製備之氨合成氣引入至下游氨迴路中。

**【符號說明】**

無

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種用於產生氨合成氣之方法，其包含以下步驟：

- (a) 藉由變壓吸附環境空氣提供包含氫氣之分離料流；
- (b) 藉由電解水及/或蒸汽提供包含氫氣之分離料流；
- (c) 將步驟a) 及步驟b) 中獲得之該等分離料流合併成包含氫氣及氮氣之混合料流；
- (d) 對來自步驟(c) 之該混合料流進行加壓；及
- (e) 藉由在步驟(d) 上游及/或步驟(d) 下游及/或步驟(d) 期間用該混合料流中所含之該氫氣的一部分對該混合料流中另外所含之殘餘量氧氣進行催化氫化來移除該氧氣，以產生該氨合成氣。

【請求項2】如請求項1之方法，其中在該催化氫化上游，在氨合成氣壓縮機中對包含氫氣及氮氣之該混合料流進行加壓。

【請求項3】如請求項1或2之方法，其中該混合料流以提供介於2.8與3.2之間的 $H_2$ 與 $N_2$ 之莫耳比的量包含氫氣及氮氣。

【請求項4】如請求項1至3中任一項之方法，其中該電解在固態氧化物電解池中進行。

【請求項5】如請求項1至4中任一項之方法，其中該催化氫化在氫化催化劑存在下進行。

【請求項6】一種用於產生氨合成氣之系統，其包含：

- a) 一或多個變壓吸附單元，其用於提供包含氫氣之分離料流；
- b) 一或多個電解單元，其用於提供包含氫氣之分離料流；
- c) 合併構件，其用於提供包含該分離氫氣料流及該分離氮氣料流之混合料流；
- d) 壓縮單元，其用於對該混合料流進行加壓；及

e) 氧氣氫化單元，其用於對該經加壓之混合料流中所含之氧氣進行催化氫化。

**【請求項7】**如請求項6之系統，其中該壓縮單元為佈置在該氫化單元上游或下游之氮合成氣壓縮機。

**【請求項8】**如請求項6或7之系統，其中該電解單元為固態氧化物電解池。

**【請求項9】**如請求項6至8中任一項之系統，其中該氫化單元含有氫化催化劑。

**【請求項10】**一種設備，其包含如請求項6至9中任一項之系統，該系統用於操作如請求項1至5中任一項之方法。

