(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0085707
(43) 공개일자 2022년06월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 3/02 (2006.01) *C01B 3/34* (2006.01)
C01B 3/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 3/025 (2013.01)
C01B 3/34 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0154770
(22) 출원일자 2021년11월11일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
63/125,785 2020년12월15일 미국(US)

(71) 출원인
이코나 파워 인크.
캐나다 브리티쉬 콜럼비아 브이5에이 2에이치5 버나비 윈스톤 스트리트 8170
(72) 발명자
레이드 크리스토퍼 에드윈 존
캐나다 브리티쉬 콜럼비아 브이5에이 2에이치5 버나비 윈스톤 스트리트 8170
슈바크 개리 에드워드
캐나다 브리티쉬 콜럼비아 브이5에이 2에이치5 버나비 윈스톤 스트리트 8170
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
리앤목특허법인

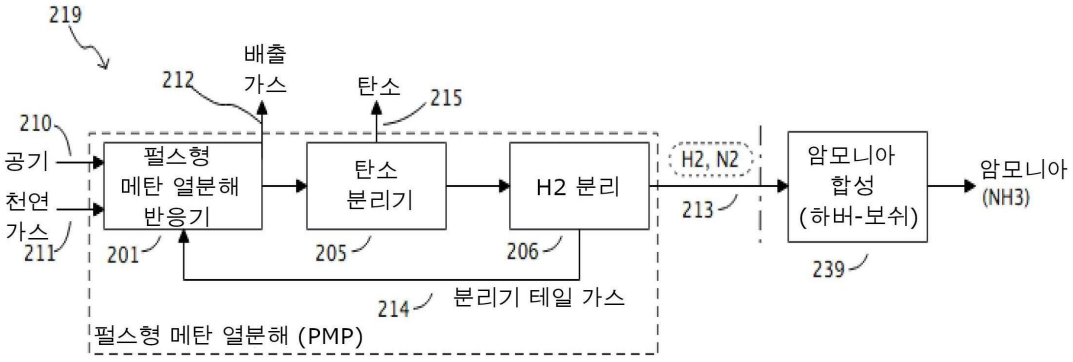
전체 청구항 수 : 총 59 항

(54) 발명의 명칭 **공급원료 가스 반응기를 사용하여 수소 및 질소를 제조하는 방법**

(57) 요 약

공급원료 가스 반응기를 사용하여 수소 및 질소를 제조하는 방법이 기술되어 있다. 상기 반응기에서 공급 원료와 연소 가스의 반응은 공급원료 가스의 열분해를 통해 수소와 질소를 생성한다. 공정의 파라미터는, 예를 들어 암모니아 합성에 적합하도록, 생성되는 수소 대 질소의 비율을 제어하도록 조정될 수 있다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
C01B 3/50 (2013.01)
C01B 3/505 (2013.01)
C01B 2203/1623 (2013.01)
C01B 2203/1638 (2013.01)
C01B 2203/1676 (2013.01)
C01B 2203/168 (2013.01)
C01B 2203/169 (2013.01)
(72) 발명자
크라츠머 케네쓰 윌리엄
캐나다 브리티쉬 콜럼비아 브이5에이 2에이치5 버나비 윈스톤 스트리트 8170
르보에 데이빗 아론
캐나다 브리티쉬 콜럼비아 브이5에이 2에이치5 버나비 윈스톤 스트리트 8170
에스퀴벨 숀 다위페이
캐나다 브리티쉬 콜럼비아 브이5에이 2에이치5 버나비 윈스톤 스트리트 8170
리 구오웨이
캐나다 브리티쉬 콜럼비아 브이5에이 2에이치5 버나비 윈스톤 스트리트 8170

명 세 서

청구범위

청구항 1

하나 이상의 유체 흐름 경로를 통해 연소 챔버에 유체연결된 반응 챔버를 포함하는 공급원료 가스 반응기(feedstock gas reactor)를 사용하는 수소 및 질소의 제조 방법으로서, 상기 제조 방법은:

탄화수소를 포함하는 공급원료 가스를 상기 반응 챔버 내로 도입하는 단계;

가연성 가스 혼합물을 상기 연소 챔버 내로 도입하는 단계로서, 상기 가연성 가스 혼합물은 공기 및 하나 이상의 가연성 가스를 포함하는, 단계;

질소를 포함하는 하나 이상의 연소 생성물 가스를 형성하도록 하고, 또한 상기 하나 이상의 연소 생성물 가스의 적어도 일 부분이 상기 하나 이상의 유체 흐름 경로를 통해 상기 반응 챔버 내로 흘러 들어가서 상기 공급원료 가스와 혼합되도록, 상기 연소 챔버에서 상기 가연성 가스 혼합물을 연소시키는 단계로서, 상기 하나 이상의 연소 생성물 가스의 상기 적어도 일 부분과 상기 공급원료 가스의 혼합의 결과로서, 에너지가 상기 하나 이상의 연소 생성물 가스의 상기 적어도 일 부분으로부터 상기 공급원료 가스로 전달되고, 그에 따라, 상기 에너지는 상기 공급원료 가스를 수소를 포함하는 하나 이상의 반응 생성물 가스로 분해하는 화학 반응을 일으키는, 단계;

상기 공급원료 가스 반응기로부터, 혼합된 생성물 스트림을 추출하는 단계로서, 상기 혼합된 생성물 스트림은 상기 하나 이상의 반응 생성물 가스로부터의 수소, 및 상기 하나 이상의 연소 생성물 가스로부터의 질소를 포함하는, 단계;

상기 혼합된 생성물 스트림으로부터 수소 및 질소를 수집하는 단계; 및

상기 수소 및 상기 질소의 상기 수집이 목적하는 비율에 따라 수행되도록 상기 제조 방법의 하나 이상의 파라미터를 조정하는 단계;를 포함하는,

제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 수소 대 질소의 상기 목적하는 비율은 약 1:1 내지 약 5:1인, 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 수소 대 질소의 상기 목적하는 비율은 약 3:1인, 제조 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하나 이상의 파라미터는 다음 중 하나 이상을 포함하는, 제조 방법:

상기 반응 챔버의 입구에서의 상기 공급원료 가스의 압력;

상기 반응 챔버의 입구에서의 상기 공급원료 가스의 온도;

상기 연소 챔버의 입구에서의 상기 가연성 가스 혼합물의 압력;

상기 연소 챔버의 입구에서의 상기 가연성 가스 혼합물의 온도;

상기 가연성 가스 혼합물 중의 공기의 화학양론비;

상기 연소 챔버로부터 배출(venting)되는 가스의 양; 및

상기 혼합된 생성물 스트림이 통과하는 수소 분리기의 수소 분리도.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 혼합된 생성물 스트림을 추출하는 단계는, 상기 하나 이상

의 반응 생성물 가스의 적어도 일 부분을 포함하는 반응 생성물 가스 스트림을 상기 반응 챔버로부터 추출하는 단계를 포함하는, 제조 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 혼합된 생성물 스트림을 추출하는 단계는, 상기 하나 이상의 연소 생성물 가스의 적어도 일 부분을 포함하는 연소 생성물 가스 스트림을 상기 연소 챔버로부터 추출하는 단계를 포함하는, 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 연소 생성물 가스 스트림의 적어도 일 부분을 배출(venting)하는 단계를 더 포함하는 제조 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 상기 하나 이상의 파라미터를 조정하는 단계는, 상기 연소 생성물 가스 스트림의 배출 가스 양(vent gas quantity)을 조정하는 단계를 포함하고, 상기 배출 가스 양은 배출되는 상기 연소 생성물 가스 스트림의 상대적인 양을 나타내는, 제조 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 배출 가스 양을 조정하는 단계는 다음 중 하나 이상을 조정하는 단계를 포함하는, 제조 방법:

상기 연소 생성물 가스 스트림의 상기 적어도 일부분의 배출의 지속시간;

상기 연소 생성물 가스 스트림의 상기 적어도 일부분의 배출의 빈도;

상기 연소 생성물 가스 스트림의 상기 적어도 일부분의 배출에 사용되는 하나 이상의 배출 오리피스의 크기;

상기 연소 생성물 가스 스트림의 상기 적어도 일부분의 배출에 사용되는 배출구의 개수; 및

상기 연소 생성물 가스 스트림의 상기 적어도 일부분의 배출에 사용되는 배출 흐름 경로에 걸친 압력 강하.

청구항 10

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서, 상기 배출 가스 양은, 상기 연소 챔버에서 형성된 상기 하나 이상의 연소 생성물 가스의 양의 약 10% 내지 약 100%인, 제조 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 상기 배출 가스 양은, 상기 연소 챔버에서 형성된 상기 하나 이상의 연소 생성물 가스의 양의 약 80%인, 제조 방법.

청구항 12

제 8 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 배출 가스 양을 조정하는 단계는, 상기 제조 방법의 측정된 또는 추론된 공정 파라미터에 기초하는, 제조 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 상기 측정된 또는 추론된 공정 파라미터는 다음 중 하나 이상을 포함하는, 제조 방법:

상기 혼합된 생성물 스트림 중의 H_2의 농도;

상기 공급원료 가스의 유량; 및

상기 혼합된 생성물 스트림 중의 H_2 대 N_2의 비율.

청구항 14

제 7 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공급원료 가스를 도입하는 단계, 상기 가연성 가스 혼합

물을 도입하는 단계, 및 상기 가연성 가스 혼합물을 연소시키는 단계는, 복수의 해당 반응 사이클들의 일부로서 복수 회 반복되고, 상기 연소 생성물 가스 스트림의 상기 적어도 일 부분을 배출하는 단계는, 각각의 반응 사이클 마다, 또는 미리 설정된 회수의 반응 사이클들 간격으로, 수행되는, 제조 방법.

청구항 15

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제조 방법의 상기 하나 이상의 파라미터를 조정하는 단계는, 상기 가연성 가스 혼합물 중의 상기 공기의 화학양론비를 약 0.6 내지 약 1.4의 범위 내로 제어하는 단계를 포함하는, 제조 방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서, 상기 가연성 가스 혼합물 중의 상기 공기의 화학양론비를 제어하는 단계는, 상기 가연성 가스 혼합물 중의 상기 공기의 화학양론비를 약 1.2로 제어하는 단계를 포함하는, 제조 방법.

청구항 17

제 15 항 또는 제 16 항에 있어서, 상기 가연성 가스 혼합물 중의 상기 공기의 화학양론비를 제어하는 단계는, 상기 연소 챔버의 입구에서의 상기 하나 이상의 가연성 가스의 압력; 및 상기 연소 챔버의 입구에서의 상기 공기의 압력; 중 하나 이상을 조정하는 단계를 포함하는, 제조 방법.

청구항 18

제 1 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제조 방법의 상기 하나 이상의 파라미터를 조정하는 단계는, 상기 공급원료 가스 반응기로부터 추출된 테일 가스(tail gas)를 재순환시키기 위한 압축기; 및 산화제를 상기 공급원료 가스 반응기로 전달하기 위한 공기 공급 압축기; 중 하나 이상을 제어함으로써, 상기 연소 챔버의 입구에서의 상기 가연성 가스 혼합물의 압력 또는 온도를 제어하는 단계를 포함하는, 제조 방법.

청구항 19

제 1 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제조 방법의 상기 하나 이상의 파라미터를 조정하는 단계는, 상기 공급원료 가스 반응기로부터 추출된 테일 가스를 재순환시키기 위한 압축기; 및 상기 공급원료 가스를 상기 공급원료 가스 반응기로 전달하기 위한 공기 공급 압축기; 중 하나 이상의 출력을 제어함으로써, 상기 반응 챔버의 입구에서의 상기 공급원료 가스의 압력 또는 온도를 제어하는 단계를 포함하는, 제조 방법.

청구항 20

제 1 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 혼합된 생성물 스트림으로부터 상기 수소 및 상기 질소를 수집하는 단계는, 상기 혼합된 생성물 스트림으로부터 적어도 일부의 수소를 분리하는 단계를 포함하는, 제조 방법.

청구항 21

제 20 항에 있어서, 상기 적어도 일부의 수소를 분리하는 단계는, 막 분리기; 화학적 흡착; 압력 스윙 흡착; 및 온도 스윙 흡착; 중 하나 이상을 사용하는 단계를 포함하는, 제조 방법.

청구항 22

제 21 항에 있어서, 상기 막 분리기는 폴리머 막 분리기 또는 팔라듐 막 분리기인, 제조 방법.

청구항 23

제 20 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 혼합된 생성물 스트림으로부터 분리되지 않은 수소를 상기 공급원료 가스 반응기로 재순환시키는 단계를 더 포함하는 제조 방법.

청구항 24

제 1 항 내지 제 23 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 가연성 가스 혼합물은, 상기 공급원료 가스가 상기 반응 챔버 내로 도입되는 압력과 동일한 압력에서, 상기 연소 챔버 내로 도입되는, 제조 방법.

청구항 25

제 1 항 내지 제 24 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 가연성 가스 혼합물을 상기 연소 챔버 내로 도입하는 단계는, 상기 가연성 가스 혼합물의 압력 및 온도 중 하나 이상을 제어함으로써, 상기 연소 챔버 내로 도입되는 상기 가연성 가스 혼합물의 양을 제어하는 단계를 포함하는, 제조 방법.

청구항 26

제 1 항 내지 제 25 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 가연성 가스 혼합물을 상기 연소 챔버 내로 도입하는 동안, 상기 가연성 가스 혼합물의 온도를 약 300 K 내지 약 600 K로 제어하는 단계를 더 포함하는 제조 방법.

청구항 27

제 1 항 내지 제 26 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공급원료 가스를 상기 반응 챔버로 도입하는 동안, 상기 공급원료 가스의 온도를 약 1,000 K 내지 약 1,300 K로 제어하는 단계를 더 포함하는 제조 방법.

청구항 28

제 1 항 내지 제 27 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 가연성 가스 혼합물을 상기 연소 챔버 내로 도입하는 동안, 상기 가연성 가스 혼합물의 압력을 약 1 bar 내지 약 20 bar로 제어하는 단계를 더 포함하는 제조 방법.

청구항 29

제 28 항에 있어서, 상기 가연성 가스 혼합물의 압력을 제어하는 단계는, 상기 가연성 가스 혼합물의 압력을 약 12 bar 내지 약 14 bar로 제어하는 단계를 포함하는 제조 방법.

청구항 30

제 1 항 내지 제 29 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공급원료 가스를 상기 반응 챔버 내로 도입하기 전에, 상기 공급원료 가스를 예열하는 단계를 더 포함하는 제조 방법.

청구항 31

제 1 항 내지 제 30 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 가연성 가스 혼합물을 상기 연소 챔버 내로 도입하기 전에, 상기 가연성 가스 혼합물을 예열하는 단계를 더 포함하는 제조 방법.

청구항 32

제 1 항 내지 제 31 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반응 챔버의 부피 대 상기 연소 챔버의 부피의 비는 약 10:1 이하인, 제조 방법.

청구항 33

제 32 항에 있어서, 상기 반응 챔버의 부피 대 상기 연소 챔버의 부피의 비는 약 3:1 내지 약 6:1인, 제조 방법.

청구항 34

제 1 항 내지 제 33 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반응 챔버의 길이 대 상기 반응 챔버의 직경의 비는 약 30:1 이하인, 제조 방법.

청구항 35

제 34 항에 있어서, 상기 반응 챔버의 길이 대 상기 반응 챔버의 직경의 비는 약 8:1 내지 약 12:1인, 제조 방법.

청구항 36

제 1 항 내지 제 35 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공급원료 가스는, 상기 혼합된 생성물 스트림으로부터 추출된 하나 이상의 가스를 포함하는 재순환 가스와 천연 가스의 혼합물을 포함하는, 제조 방법.

청구항 37

제 36 항에 있어서, 상기 재순환 가스는, 재순환된 미반응 공급원료 가스; 수소; 일산화탄소; 이산화탄소; 및 질소; 중 하나 이상을 포함하는, 제조 방법.

청구항 38

제 1 항 내지 제 37 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 가연성 가스 혼합물을 상기 연소 챔버 내로 도입하는 단계는, 상기 공급원료 가스를 상기 반응 챔버 내로 도입하는 단계와 동시에 일어나는, 제조 방법.

청구항 39

제 1 항 내지 제 38 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 혼합된 생성물 스트림의 추출 동안, 상기 반응 챔버 내의 압력은 상기 반응 챔버의 탄소 오염(carbon fouling)을 억제하도록 충분히 빠르게 감소되는, 제조 방법.

청구항 40

제 39 항에 있어서, 상기 반응 챔버 내의 압력은 1초 미만에 걸쳐 적어도 25% 만큼 감소되는, 제조 방법.

청구항 41

제 1 항 내지 제 40 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 가연성 가스 혼합물의 연소에 의해 생성되는 압력파(pressure wave)가 상기 반응 챔버의 탄소 오염을 억제하는, 제조 방법.

청구항 42

제 1 항 내지 제 41 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 에너지는, 가스 동적 압축 및 혼합을 통해, 상기 하나 이상의 연소 생성물 가스의 상기 적어도 일 부분으로부터, 상기 공급원료 가스로 전달되는, 제조 방법.

청구항 43

시스템으로서,

상기 시스템은:

공급원료 가스 반응기로서, 상기 공급원료 가스 반응기는:

반응 챔버;

하나 이상의 유체 흐름 경로를 통해 상기 반응 챔버에 유체연결되는 연소 챔버; 및

점화기;를 포함하는,

공급원료 가스 반응기;

상기 공급원료 가스 반응기 안팎으로 가스의 흐름을 제어하기 위한 밸브 장치(valving); 및

방법을 수행하도록 구성된 하나 이상의 제어기;를 포함하고,

상기 방법은:

탄화수소를 포함하는 공급원료 가스를 상기 반응 챔버 내로 도입하도록 상기 밸브 장치를 제어하는 단계;

가연성 가스 혼합물을 상기 연소 챔버 내로 도입하도록 상기 밸브 장치를 제어하는 단계로서, 상기 가연성 가스 혼합물은 공기, 및 하나 이상의 가연성 가스를 포함하는, 단계;

상기 연소 챔버에서 상기 가연성 가스 혼합물을 연소시키도록 하여, 질소를 포함하는 하나 이상의 연소 생성물 가스를 형성하도록 하고, 또한 상기 하나 이상의 연소 생성물 가스의 적어도 일 부분이 상기 하나 이상의 유체 흐름 경로를 통해 상기 반응 챔버 내로 흘러 들어가서 상기 공급원료 가스와 혼합되도록 상기 점화기를 제어하는 단계로서, 상기 하나 이상의 연소 생성물 가스의 상기 적어도 일 부분과 상기 공급원료 가스의 혼합의 결과로서, 에너지가 상기 하나 이상의 연소 생성물 가스의 상기 적어도 일 부분으로부터 상기 공급원료 가스로 전달되고, 그에 따라, 상기 에너지는 상기 공급원료 가스를 수소를 포함하는 하나 이상의 반응 생성물 가스로 분해하는 화학 반응을 일으키는, 단계;

상기 공급원료 가스 반응기로부터, 혼합된 생성물 스트림을 추출하도록 밸브 장치를 제어하는 단계로서, 상기 혼합된 생성물 스트림은 수소 및 질소를 포함하는, 단계;

상기 혼합된 생성물 스트림으로부터 수소 및 질소를 수집하는 단계; 및

상기 수소 및 상기 질소의 상기 수집이 목적하는 비율에 따라 수행되도록, 상기 방법의 하나 이상의 파라미터를 조정하는 단계;를 포함하는,

시스템.

청구항 44

제 43 항에 있어서, 수소 대 질소의 상기 목적하는 비율은 약 1:1 내지 약 5:1인, 시스템.

청구항 45

제 43 항 또는 제 44 항에 있어서, 수소 대 질소의 상기 목적하는 비율은 약 3:1인, 시스템.

청구항 46

제 43 항 내지 제 45 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 연소 챔버는 상기 반응 챔버 내에 위치되는, 시스템.

청구항 47

제 43 항 내지 제 46 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 연소 챔버는 상기 반응 챔버의 종축으로부터 벗어나 있는(offset), 시스템.

청구항 48

제 43 항 내지 제 45 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 연소 챔버는 상기 반응 챔버의 외부에 위치되는, 시스템.

청구항 49

제 43 항 내지 제 48 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 연소 챔버는 그 내부에 형성된 하나 이상의 개구부를 포함하는, 시스템.

청구항 50

제 43 항 내지 제 49 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 밸브 장치는 공통 구동 축에 연결된 밸브들을 포함하는, 시스템.

청구항 51

제 50 항에 있어서, 상기 밸브 장치는 캠 축(cam shaft)에 의해 순차화된(sequenced) 포핏 밸브들(poppet valves)을 포함하는, 시스템.

청구항 52

제 43 항 내지 제 51 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 혼합된 생성물 스트림으로부터 탄소를 분리하기 위한 탄소 분리기를 더 포함하는 시스템.

청구항 53

제 52 항에 있어서, 상기 탄소 분리기는 사이클론; 소결된 금속 필터; 및 백 필터(bag filter); 중 하나 이상을 포함하는, 시스템.

청구항 54

제 43 항 내지 제 53 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 혼합된 생성물 스트림으로부터 수소를 분리하기 위한 수소 분리기를 더 포함하는 시스템.

청구항 55

제 54 항에 있어서, 상기 수소 분리기는 질소가 통과하는 것을 가능하게 하도록 구성된, 시스템.

청구항 56

제 54 항 또는 제 55 항에 있어서, 상기 수소 분리기는 막 분리기; 화학적 흡착 장치; 압력 스윙 흡착 장치; 및 온도 스윙 흡착 장치; 중 하나 이상을 포함하는, 시스템.

청구항 57

제 56 항에 있어서, 상기 막 분리기는 폴리머 막 분리기 또는 팔라듐 막 분리기인, 시스템.

청구항 58

제 43 항 내지 제 57 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 연소 챔버; 상기 공급원료 가스 반응기의 하류; 탄소 분리기의 하류; 및 상기 혼합된 생성물 스트림으로부터 탄소 및 수소를 분리한 결과로서 형성된 합성가스 스트림을 재순환시키기 위한 재순환 라인; 중 하나 이상에 위치된 하나 이상의 배출구(vents)를 더 포함하는 시스템.

청구항 59

제 58 항에 있어서, 상기 하나 이상의 제어기는 다음 중 하나 이상을 조정하도록 추가적으로 구성된, 시스템:

상기 하나 이상의 배출구가 개방되는 지속 시간;

상기 하나 이상의 배출구의 개방의 빈도; 및

상기 하나 이상의 배출구의 하나 이상의 오리피스의 크기.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 개시는 공급원료 가스 반응기를 사용하여 수소 및 질소를 제조하는 방법에 관한 것이다. 예를 들어, 공급원료 가스 반응기를 사용하여, 암모니아 합성을 위한 수소 및 질소가 제조될 수 있다.

배 경 기 술

[0002] 석유 생산, 암모니아 생산, 메탄올 생산 등을 포함하는 많은 산업이 산업용 수소 가스(H_2)의 사용에 의존하고 있다. 산업용 수소의 약 96%는 화석 연료로부터 유래되며, 그 대부분은 천연 가스의 스팀 메탄 개질(steam methane reforming: SMR)에 의해 제조된다. 그러한 기존 공정은 또한, 상당한 온실 가스 방출에 책임이 있다. 예를 들어, SMR은 제조된 수소 1 톤 당 10 내지 17톤의 이산화탄소(CO_2)를 생성시킬 수 있다. SMR 연도 가스 흐름에 CO_2 정화 및 격리를 추가하는 것은, 이산화탄소 방출에 대한 벌금이 크게 증가하지 않는 한, 통상적으로 비용이 과도하게 많이 든다.

[0003] 특히, 암모니아 제조는 전 세계 이산화탄소(CO_2) 온실가스 방출의 주요 원인이며, 전 세계 CO_2 방출량의 대략 1%를 차지한다. 암모니아 합성에 사용될 수소 공급원료의 제조 만으로도, 암모니아 제조 공정에서 방출되는 총 CO_2의 약 50%를 차지하며, 그 방출량의 나머지는, H_2 및 N_2 공급원료로부터 암모니아를 합성하는 하버-보쉬(Haber-Bosch) 공정에 요구되는 에너지 수요와 관련된다.

[0004] 암모니아 합성을 위한 수소 제조의 종래 방법은 천연 가스의 스팀 개질(스팀 메탄 개질: SMR)을 포함한다. SMR은 암모니아 제조에 사용할 수소를 생산하기 위해 정제될 수소가 풍부한 합성된 가스(synthesized gas)(또는, "합성가스(syngas)")를 생성한다. SMR은 또한, 전형적으로 대기로 배출되는 CO_2 집약적 연도 가스 스트림을 생성한다는 단점이 있다. 연도 가스는 10~17 kg CO_2e/kgH_2 범위의 전형적인 탄소 강도를 갖는다. CO_2 방출을 연도 가스로부터 분리하고 격리하여 공정의 환경적 영향을 감소시킬 수 있지만, 이 추가된 공정 단계는, 암모니아 합성 합성가스 제조를 위한 낮은 탄소 강도 공정의 전반적인 경제적 실행 가능성에 영향을 미칠 수 있는 상당한 비용을 초래한다.

[0005] 암모니아 합성을 위한 질소는 통상적으로, 공기 분리 장치(ASU) 또는 개질 공정의 공기 공급식 2차 부분 산화(POX) 단계에 의해 제조된다. 2차 개질기는 1차 개질기로부터의 합성가스를 추가적으로 반응시키고, 잔류 탄소 산화물이 제거된 후 암모니아 제조를 위한 충분한 공기를 공급한다. ASU 해결책은 통상적으로, 공기를 그것의 분자 상태 성분들인 산소 및 질소로 분리하는 대규모 극저온 분리기이다. ASU 작동은 에너지 집약적이며, 그 장비 자체에 상당한 자본 비용이 소요된다.

[0006] 2단계 개질(two-stage reforming)은 암모니아 합성가스 제조의 가장 통상적인 방법이며, 선행 기술에서 잘 알려져 있다. 미국 특허출원 공개 제2019/0023565호에 기술된 것들과 같이, 암모니아 공급원료 제조를 위한 개질 공정 효율을 증가시키기 위해 많은 공정 개선이 이루어졌다. 추가의 선행 기술은, 미국 특허 제4,846,851호 및 미국 특허 제10,464,818호에 기술된 바와 같은, 암모니아 합성을 위한 개선된 방법을 제안하였다. 이러한 각각의 공정 개선들은 전체 공정 효율을 점진적으로(incrementally) 개선할 수 있지만, 이들은 점진적 개선에 머무르고 있으며, 그에 따라, 방출량 감소의 점진적 개선에 머무르고 있다.

[0007] 지속 가능한 수소 제조의 대안적 수단은, 전기분해기를 사용하여 재생가능한 전기로부터 수소를 제조하는 것, 또는 반응열이 재생가능한 전기 공급원에 의해 공급되는 열분해를 사용하여 천연 가스를 순수한 수소 및 격리 가능한 고체 탄소로 분해하는 것을 포함한다. 그러한 시스템들은 수소의 지속 가능한 저탄소 방출원을 발생시킬 수 있지만, 그러한 기술들은 종래의 방법 대비 비용 경쟁력이 없어서, 널리 채택되지 않고 있다.

발명의 내용

[0008] 본 개시의 일 측면에 따라, 하나 이상의 유체 흐름 경로를 통해 연소 챔버에 유체연결된 반응 챔버를 포함하는 공급원료 가스 반응기(feedstock gas reactor)를 사용하는 수소 및 질소의 제조 방법이 제공되며, 상기 제조 방법은: 탄화수소를 포함하는 공급원료 가스를 상기 반응 챔버 내로 도입하는 단계; 가연성 가스 혼합물을 상기 연소 챔버 내로 도입하는 단계로서, 상기 가연성 가스 혼합물은 공기 및 하나 이상의 가연성 가스를 포함하는, 단계; 상기 연소 챔버에서 상기 가연성 가스 혼합물을 연소시켜, 질소를 포함하는 하나 이상의 연소 생성물 가스를 형성하도록 하고, 또한 상기 하나 이상의 연소 생성물 가스의 적어도 일 부분이 상기 하나 이상의 유체 흐름 경로를 통해 상기 반응 챔버 내로 흘러 들어가서 상기 공급원료 가스와 혼합되도록 하는 단계로서, 상기 하나 이상의 연소 생성물 가스의 상기 적어도 일 부분과 상기 공급원료 가스의 혼합의 결과로서, 에너지가 상기 하나 이상의 연소 생성물 가스의 상기 적어도 일 부분으로부터 상기 공급원료 가스로 전달되고, 그에 따라, 상기 에너지는 상기 공급원료 가스를 수소를 포함하는 하나 이상의 반응 생성물 가스로 분해하는 화학 반응을 일으키는, 단계; 상기 공급원료 가스 반응기로부터, 혼합된 생성물 스트림을 추출하는 단계로서, 상기 혼합된 생성물 스트림은 상기 하나 이상의 반응 생성물 가스로부터의 수소, 및 상기 하나 이상의 연소 생성물 가스로부터의 질소를 포함하는, 단계; 상기 혼합된 생성물 스트림으로부터 수소 및 질소를 수집하는 단계; 및 상기 수소 및 상기 질소의 상기 수집이 목적하는 비율에 따라 수행되도록 상기 제조 방법의 하나 이상의 파라미터를 조정하는 단계;를 포함한다.

[0009] 수소 대 질소의 상기 목적하는 비율은 약 1:1 내지 약 5:1일 수 있다.

[0010] 수소 대 질소의 상기 목적하는 비율은 약 3:1일 수 있다.

[0011] 상기 하나 이상의 파라미터는 다음 중 하나 이상을 포함할 수 있다: 상기 반응 챔버의 입구에서의 상기 공급원료 가스의 압력; 상기 반응 챔버의 입구에서의 상기 공급원료 가스의 온도; 상기 연소 챔버의 입구에서의 상기 가연성 가스 혼합물의 압력; 상기 연소 챔버의 입구에서의 상기 가연성 가스 혼합물의 온도; 상기 가연성 가스 혼합물 중의 공기의 화학양론비; 상기 연소 챔버로부터 배출(venting)되는 가스의 양; 및 상기 혼합된 생성물 스트림이 통과하는 수소 분리기의 수소 분리도.

[0012] 상기 혼합된 생성물 스트림을 추출하는 단계는, 상기 하나 이상의 반응 생성물 가스의 적어도 일 부분을 포함하는 반응 생성물 가스 스트림을 상기 반응 챔버로부터 추출하는 단계를 포함할 수 있다.

[0013] 상기 혼합된 생성물 스트림을 추출하는 단계는, 상기 하나 이상의 연소 생성물 가스의 적어도 일 부분을 포함하는 연소 생성물 가스 스트림을 상기 연소 챔버로부터 추출하는 단계를 포함할 수 있다.

[0014] 상기 연소 생성물 가스 스트림의 적어도 일 부분을 배출(venting)하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0015] 상기 하나 이상의 파라미터를 조정하는 단계는, 상기 연소 생성물 가스 스트림의 배출 가스 양(vent gas quantity)을 조정하는 단계를 포함할 수 있고, 여기서, 상기 배출 가스 양은 배출되는 상기 연소 생성물 가스

스트림의 상대적인 양을 나타낸다.

[0016] 상기 배출 가스 양을 조정하는 단계는 다음 중 하나 이상을 조정하는 단계를 포함할 수 있다: 상기 연소 생성물 가스 스트림의 상기 적어도 일부분의 배출의 지속시간; 상기 연소 생성물 가스 스트림의 상기 적어도 일부분의 배출의 빈도; 상기 연소 생성물 가스 스트림의 상기 적어도 일부분의 배출에 사용되는 하나 이상의 배출 오리피스의 크기; 상기 연소 생성물 가스 스트림의 상기 적어도 일부분의 배출에 사용되는 배출구의 개수; 및 상기 연소 생성물 가스 스트림의 상기 적어도 일부분의 배출에 사용되는 배출 흐름 경로에 걸친 압력 강하.

[0017] 상기 배출 가스 양은, 상기 연소 챔버에서 형성된 상기 하나 이상의 연소 생성물 가스의 양의 약 10% 내지 약 100%일 수 있다.

[0018] 상기 배출 가스 양은, 상기 연소 챔버에서 형성된 상기 하나 이상의 연소 생성물 가스의 양의 약 80%일 수 있다.

[0019] 상기 배출 가스 양을 조정하는 단계는, 상기 제조 방법의 측정된 또는 추론된 공정 파라미터에 기초할 수 있다.

[0020] 상기 측정된 또는 추론된 공정 파라미터는 다음 중 하나 이상을 포함할 수 있다: 상기 혼합된 생성물 스트림 중의 H_2의 농도; 상기 공급원료 가스의 유량; 및 상기 혼합된 생성물 스트림 중의 H_2 대 N_2의 비율.

[0021] 상기 공급원료 가스를 도입하는 단계, 상기 가연성 가스 혼합물을 도입하는 단계, 및 상기 가연성 가스 혼합물을 연소시키는 단계는, 복수의 해당 반응 사이클들의 일부로서 복수 회 반복될 수 있고, 상기 연소 생성물 가스 스트림의 상기 적어도 일 부분을 배출하는 단계는, 각각의 반응 사이클 마다, 또는 미리 설정된 회수의 반응 사이클들 간격으로, 수행될 수 있다.

[0022] 상기 제조 방법의 상기 하나 이상의 파라미터를 조정하는 단계는, 상기 가연성 가스 혼합물 중의 상기 공기의 화학양론비를 약 0.6 내지 약 1.4, 또는 약 1.1 내지 약 1.4의 범위 내로 제어하는 단계를 포함할 수 있다.

[0023] 상기 가연성 가스 혼합물 중의 상기 공기의 화학양론비를 제어하는 단계는, 상기 가연성 가스 혼합물 중의 상기 공기의 화학양론비를 약 1.2로 제어하는 단계를 포함할 수 있다.

[0024] 상기 가연성 가스 혼합물 중의 상기 공기의 화학양론비를 제어하는 단계는, 상기 연소 챔버의 제1 입구에서의 상기 하나 이상의 가연성 가스의 압력; 및 상기 연소 챔버의 제2 입구에서의 상기 공기의 압력; 중 하나 이상을 조정하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 제1 입구 및 상기 제2 입구는 동일하거나 상이한 입구일 수 있다.

[0025] 상기 제조 방법의 상기 하나 이상의 파라미터를 조정하는 단계는, 상기 공급원료 가스 반응기로부터 추출된 테일 가스(tail gas)를 재순환시키기 위한 압축기; 및 산화제를 상기 공급원료 가스 반응기로 전달하기 위한 공기 공급 압축기; 중 하나 이상을 제어함으로써, 상기 연소 챔버의 입구에서의 상기 가연성 가스 혼합물의 압력 또는 온도를 제어하는 단계를 포함할 수 있다.

[0026] 상기 제조 방법의 상기 하나 이상의 파라미터를 조정하는 단계는, 상기 공급원료 가스 반응기로부터 추출된 테일 가스를 재순환시키기 위한 압축기; 및 상기 공급원료 가스를 상기 공급원료 가스 반응기로 전달하기 위한 공기 공급 압축기; 중 하나 이상의 출력을 제어함으로써, 상기 반응 챔버의 입구에서의 상기 공급원료 가스의 압력 또는 온도를 제어하는 단계를 포함할 수 있다.

[0027] 상기 혼합된 생성물 스트림으로부터 상기 수소 및 상기 질소를 수집하는 단계는, 상기 혼합된 생성물 스트림으로부터 적어도 일부의 수소를 분리하는 단계를 포함할 수 있다.

[0028] 상기 적어도 일부의 수소를 분리하는 단계는, 막 분리기; 화학적 흡착; 압력 스윙 흡착; 및 온도 스윙 흡착; 중 하나 이상을 사용하는 단계를 포함할 수 있다.

[0029] 상기 막 분리기는 폴리머 막 분리기 또는 팔라듐 막 분리기일 수 있다.

[0030] 상기 제조 방법은 상기 혼합된 생성물 스트림으로부터 분리되지 않은 수소를 상기 공급원료 가스 반응기로 재순환시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0031] 상기 가연성 가스 혼합물은, 상기 공급원료 가스가 상기 반응 챔버 내로 도입되는 압력과 동일한 압력에서, 상기 연소 챔버 내로 도입될 수 있다.

[0032] 상기 가연성 가스 혼합물을 상기 연소 챔버 내로 도입하는 단계는, 상기 가연성 가스 혼합물의 압력 및 온도 중 하나 이상을 제어함으로써, 상기 연소 챔버 내로 도입되는 상기 가연성 가스 혼합물의 양을 제어하는 단계를 포

함할 수 있다.

[0033] 상기 제조 방법은, 상기 가연성 가스 혼합물을 상기 연소 챔버 내로 도입하는 동안, 상기 가연성 가스 혼합물의 온도를 약 300 K 내지 약 600 K로 제어하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0034] 상기 제조 방법은, 상기 공급원료 가스를 상기 반응 챔버로 도입하는 동안, 상기 공급원료 가스의 온도를 약 1,000 K 내지 약 1,300 K로 제어하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0035] 상기 제조 방법은, 상기 가연성 가스 혼합물을 상기 연소 챔버 내로 도입하는 동안, 상기 가연성 가스 혼합물의 압력을 약 1 bar 내지 약 20 bar로 제어하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0036] 상기 가연성 가스 혼합물의 압력을 제어하는 단계는, 상기 가연성 가스 혼합물의 압력을 약 12 bar 내지 약 14 bar로 제어하는 단계를 포함할 수 있다.

[0037] 상기 제조 방법은, 상기 공급원료 가스를 상기 반응 챔버 내로 도입하기 전에, 상기 공급원료 가스를 예열하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0038] 상기 제조 방법은, 상기 가연성 가스 혼합물을 상기 연소 챔버 내로 도입하기 전에, 상기 가연성 가스 혼합물을 예열하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0039] 상기 반응 챔버의 부피 대 상기 연소 챔버의 부피의 비는 약 10:1 이하일 수 있다.

[0040] 상기 반응 챔버의 부피 대 상기 연소 챔버의 부피의 비는 약 3:1 내지 약 6:1일 수 있다.

[0041] 상기 반응 챔버의 길이 대 상기 반응 챔버의 직경의 비는 약 30:1 이하일 수 있다.

[0042] 상기 반응 챔버의 길이 대 상기 반응 챔버의 직경의 비는 약 8:1 내지 약 12:1일 수 있다.

[0043] 상기 공급원료 가스는, 상기 혼합된 생성물 스트림으로부터 추출된 하나 이상의 가스를 포함하는 재순환 가스와 천연 가스의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0044] 상기 재순환 가스는, 재순환된 미반응 공급원료 가스; 수소; 일산화탄소; 이산화탄소; 및 질소; 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0045] 상기 가연성 가스 혼합물을 상기 연소 챔버 내로 도입하는 단계는, 상기 공급원료 가스를 상기 반응 챔버 내로 도입하는 단계와 동시에 일어날 수 있다.

[0046] 상기 혼합된 생성물 스트림의 추출 동안, 상기 반응 챔버 내의 압력은 상기 반응 챔버의 탄소 오염(carbon fouling)을 억제하도록 충분히 빠르게 감소될 수 있다.

[0047] 상기 반응 챔버 내의 압력은 1초 미만에 걸쳐 적어도 25% 만큼 감소될 수 있다.

[0048] 상기 가연성 가스 혼합물의 연소에 의해 생성되는 압력파(pressure wave)가 상기 반응 챔버의 탄소 오염을 억제할 수 있다.

[0049] 상기 에너지는, 가스 동적 압축 및 혼합을 통해, 상기 하나 이상의 연소 생성물 가스의 상기 적어도 일 부분으로부터, 상기 공급원료 가스로 전달될 수 있다.

[0050] 본 개시의 다른 측면에 따라, 시스템이 제공되고, 상기 시스템은: 반응 챔버, 하나 이상의 유체 흐름 경로를 통해 상기 반응 챔버에 유체연결되는 연소 챔버, 및 점화기;를 포함하는 공급원료 가스 반응기; 상기 공급원료 가스 반응기 안팎으로 가스의 흐름을 제어하기 위한 밸브 장치(valving); 및 방법을 수행하도록 구성된 하나 이상의 제어기;를 포함하고, 상기 방법은: 탄화수소를 포함하는 공급원료 가스를 상기 반응 챔버 내로 도입하도록 상기 밸브 장치를 제어하는 단계; 가연성 가스 혼합물을 상기 연소 챔버 내로 도입하도록 상기 밸브 장치를 제어하는 단계로서, 상기 가연성 가스 혼합물은 공기, 및 하나 이상의 가연성 가스를 포함하는, 단계; 상기 연소 챔버에서 상기 가연성 가스 혼합물을 연소시키도록 하고, 질소를 포함하는 하나 이상의 연소 생성물 가스를 형성하도록 하고, 또한 상기 하나 이상의 연소 생성물 가스의 적어도 일 부분이 상기 하나 이상의 유체 흐름 경로를 통해 상기 반응 챔버 내로 흘러 들어가서 상기 공급원료 가스와 혼합되도록 상기 점화기를 제어하는 단계로서, 상기 하나 이상의 연소 생성물 가스의 상기 적어도 일 부분과 상기 공급원료 가스의 혼합의 결과로서, 에너지가 상기 하나 이상의 연소 생성물 가스의 상기 적어도 일 부분으로부터 상기 공급원료 가스로 전달되고, 그에 따라, 상기 에너지는 상기 공급원료 가스를 수소를 포함하는 하나 이상의 반응 생성물 가스로 분해하는 화학 반응을 일으키는, 단계; 상기 공급원료 가스 반응기로부터, 혼합된 생성물 스트림을 추출하도록 밸브 장치를 제어

하는 단계로서, 상기 혼합된 생성물 스트림은 수소 및 질소를 포함하는, 단계; 상기 혼합된 생성물 스트림으로부터 수소 및 질소를 수집하는 단계; 및 상기 수소 및 상기 질소의 상기 수집이 목적하는 비율에 따라 수행되도록, 상기 방법의 하나 이상의 파라미터를 조정하는 단계;를 포함한다.

[0051] 수소 대 질소의 상기 목적하는 비율은 약 1:1 내지 약 5:1일 수 있다.

[0052] 수소 대 질소의 상기 목적하는 비율은 약 3:1일 수 있다.

[0053] 상기 연소 챔버는 상기 반응 챔버 내에 위치될 수 있다.

[0054] 상기 연소 챔버는 상기 반응 챔버의 종축으로부터 벗어날(offset) 수 있다.

[0055] 상기 연소 챔버는 상기 반응 챔버의 외부에 위치될 수 있다.

[0056] 상기 연소 챔버는 그 내부에 형성된 하나 이상의 개구부를 포함할 수 있다.

[0057] 상기 밸브 장치는 공통 구동 축에 연결된 밸브들을 포함할 수 있다.

[0058] 상기 밸브 장치는 캠 축(cam shaft)에 의해 순차화된(sequenced) 포핏 밸브들(poppet valves)을 포함할 수 있다.

[0059] 상기 시스템은 상기 혼합된 생성물 스트림으로부터 탄소를 분리하기 위한 탄소 분리기를 더 포함할 수 있다.

[0060] 상기 탄소 분리기는 사이클론; 소결된 금속 필터; 및 백 필터(bag filter); 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0061] 상기 시스템은 상기 혼합된 생성물 스트림으로부터 수소를 분리하기 위한 수소 분리기를 더 포함할 수 있다.

[0062] 상기 수소 분리기는 질소가 통과하는 것을 가능하게 하도록 구성될 수 있다.

[0063] 상기 수소 분리기는 막 분리기; 화학적 흡착 장치; 압력 스윙 흡착 장치; 및 온도 스윙 흡착 장치; 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0064] 상기 막 분리기는 폴리머 막 분리기 또는 팔라듐 막 분리기일 수 있다.

[0065] 상기 시스템은, 상기 연소 챔버; 상기 공급원료 가스 반응기의 하류; 탄소 분리기의 하류; 및 상기 혼합된 생성물 스트림으로부터 탄소 및 수소를 분리한 결과로서 형성된 합성가스 스트림을 재순환시키기 위한 재순환 라인; 중 하나 이상에 위치된 하나 이상의 배출구(vents)를 더 포함할 수 있다.

[0066] 상기 하나 이상의 제어기는 다음 중 하나 이상을 조정하도록 추가적으로 구성될 수 있다: 상기 하나 이상의 배출구가 개방되는 지속 시간; 상기 하나 이상의 배출구의 개방의 빈도; 및 상기 하나 이상의 배출구의 하나 이상의 오리피스의 크기.

[0067] 이 요약이 반드시 모든 측면들의 전체 범위를 설명하는 것은 아니다. 다른 측면들, 특징들, 및 이점들은 특정 구현예들에 대한 다음 설명을 검토할 때 당해 기술분야의 통상의 기술자에게 명백해질 것이다.

도면의 간단한 설명

[0068] 첨부 도면은 본 개시의 비제한적인 예시적 구현예들을 예시한다. 첨부 도면은, 오로지 본 개시의 다양한 측면를 명확하게 예시하고자 의도된 도식적인 또는 단순화된 표현이다.

도 1은, 본 개시의 일 구현예에 따른, 암모니아 합성 공급원료를 제조하기 위해 사용되는 펄스형 메탄 열분해 공정(pulsed methane pyrolysis process)의 일반적인 구현예를 보여준다.

도 2는, 본 개시의 일 구현예에 따른, 암모니아 합성을 위한 공정 제어를 갖는 펄스형 메탄 열분해 공정을 보여준다.

도 3은, 본 개시의 일 구현예에 따른, 암모니아 합성 공급원료 합성가스를 생성하기 위한 개별적 펄스형 메탄 열분해 반응기 및 공정 제어 요소들을 보여준다.

도 4의 (A) 및 (B)는, 본 개시의 일 구현예에 따른 혼합 챔버 및 연소 챔버의 다양한 배열을 보여준다.

도 5는 본 개시의 일 구현예에 따른 천연 가스 분해 방법의 개략도이다.

도 6은, 본 개시의 일 구현예에 따른, 탈조 상태(out of phase)로 작동하는 번들형 반응기들(bundled reactors)을 포함하는 시스템의 다양한 구성을 보여준다.

도 7은, 본 개시의 일 구현예에 따른, 정지형 밸브들(stationary valves) 주위에서 회전하는 번들형 반응기들을 보여준다.

도 8은, 본 개시의 일 구현예에 따른 연소 챔버, 혼합 챔버 및 제3 챔버의 도식적인 블록 다이어그램이며, 여기서, 혼합 챔버는 공급원료 가스와 가연성 가스의 혼합을 제공하는 데 사용되고, 제3 챔버에는 가연성 및 공급원료 가스 혼합물이 이송되고, 또한 제3 챔버 안에서는 하나 이상의 생성물이 혼합물로부터 생성된다.

도 9는, 본 개시의 일 구현예에 따른 연소 챔버 및 혼합 챔버의 도식적인 블록 다이어그램이며, 여기서, 혼합 챔버는 공급원료 가스와 가연성 가스의 혼합을 제공하는데 사용되고, 또한 혼합 챔버 안에서는 하나 이상의 생성물이 혼합물로부터 생성된다.

도 10은, 본 개시의 일 구현예에 따른 연소 챔버 및 혼합 챔버의 도식적인 블록 다이어그램이며, 여기서, 혼합 챔버는 공급원료 가스와 가연성 가스의 혼합을 제공하는 데 사용되고, 또한 혼합 챔버 안에서는 하나 이상의 생성물이 혼합물로부터 생성되며, 또한 도 10의 구현예에서는, 재순환된 가스들이 본 공정을 위한 열 에너지를 제공하는 데 사용된다.

도 11은, 본 개시의 일 구현예에 따른, 혼합 챔버 내에 위치된 연소 챔버의 도식적 다이어그램이다.

도 12는, 본 개시의 일 구현예에 따른, 혼합 챔버 외부에 위치된 연소 챔버의 도식적 다어어그램이다.

도 13은, 본 개시의 일 구현예에 따른, 혼합 챔버 내에 배열된 연소 챔버를 보여준다.

도 14는, 본 개시의 일 구현예에 따른, 정지식 반응기(stationary reactors) 및 회전하는 밸브들(rotating valves)을 갖는 다중 반응기 번들(multi-reactor bundle)을 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0069] 본 개시는, 공급원료 가스 반응기를 사용하여 수소 및 질소를 제조하는 방법을 제공하는 것을 추구한다. 본 개시의 다양한 구현예들이 아래에서 설명되지만, 본 개시는 이러한 구현예들로 제한되지 않으며, 이러한 구현예들의 변형은 첨부된 청구범위에 의해서만 한정되는 본 개시의 범위 내에 잘 속할 수 있다.

[0070] 본 개시의 구현예들은, 메탄 열분해 방법을 사용하여, 수소(H_2) 및 질소(N_2)와 같은 공급원료 성분들의 적절한 비율을 갖는 암모니아 합성 공급원료 합성가스의 제조에 관한 것이다. 본 개시의 구현예들은, 수소가 천연 가스 공급원료로부터 유도되는 선행 기술의 암모니아 합성 방법과 비교하여, 온실 가스 방출을 감소시킬 수 있다.

[0071] 현재의 기술 상태에 기초할 때, 종래의 공정을 사용하는 비교적 낮은 탄소 집약도 암모니아 제조는 통상적으로, 경제적으로 실행가능하지 않다. 따라서, 낮은 탄소 집약도 수소 제조를 위한 대안적 공정이 본 개시에 의해 제안된다. 본 개시의 구현예들에 따르면, 본 명세서에 기술된 방법은 열분해 또는 탄화수소 해리에 필요한 열을 공급하기 위해 펄스형 연소(pulsed combustion)를 사용한다. 이러한 펄스형 메탄 열분해기(pulsed methane pyrolyzer: PMP) 공정은 동시계류 중인 PCT 공보 WO 2020/118417 A1에 설명되어 있으며, 이 문헌은 그 전체가 인용에 의해 본 명세서에 통합된다. PMP 공정은, 대규모 수소 제조를 위한 종래의 SMR 기반 방법에 대한 실행가능한 대안을 대표하며, 더 높은 비용 경쟁력을 가지며, 상대 탄소 배출량을 90% 이상 감소시킬 수 있다.

[0072] 본 개시의 구현예들에 따르면, PMP는 산화제 공급원료로서 공기를 공급받을 수 있고, 이 공정의 하나 이상의 파라미터는, 수소 대 질소의 목적하는 비율을 갖는 혼합된 수소 및 질소 생성물 스트림을 생성하도록 맞춤조정될 수 있다. 예를 들어, 일부 구현예들에 따르면, 수소 및 질소는, 암모니아 합성을 위한 공급원료로서 적합한 약 3:1의 H_2:N_2의 비율로 생성될 수 있다.

[0073] 이하에서는, 도 4 내지 도 14를 참조하여, 본 명세서에 기술된 임의의 방법과 함께 사용될 수 있는 PMP 열분해기(pyrolyzer) 또는 반응기의 구현예들이 설명될 것이다. 열분해기는, 천연 가스 기반 공급원료로부터 수소 및 탄소 생성물을 생성하기 위해, 비정상상태 일정부피 펄스형 반응 공정(unsteady, constant-volume pulsed reaction process)에 따라 작동할 수 있다. 가연성 가스 및 산화제의 별도의 챔버는 반응을 위한 에너지를 제공하고, 직접 접촉을 통한 빠른 혼합 열 에너지 교환(rapid mixing thermal energy exchange) 및 가스-동역학적 압축(gas-dynamic compression)에 의해, 공급원료 혼합 챔버로 직접 전달된다. 아래 논의에서, 공기는 산화제로 사용된다; 그러나, 순수한 산소와 같은 다른 산화제가 본 공정에서 사용될 수 있다. 또한, 공급원료 가스 및 가연성 가스는 동일한 가스 또는 가스 혼합물을 포함할 수 있거나, 또는 상이한 가스들 또는 가스 혼합물들을 포함할 수 있다. 일부 구현예들에서, 가연성 가스는 재순환된 가스 혼합물을 포함할 수 있다.

[0074] 반응기는 혼합 챔버 및 연소 챔버를 포함한다. 이 챔버들은 항상 개방되어 있는 여러 통로들을 통해 연결된다. 일부 구현예들에서, 반응기는, 더 큰 고체 튜브(혼합 챔버) 내에, 천공된 튜브(연소 챔버)를 포함한다(도 4의 (A) 참조). 다른 구현예에서, 연소 챔버는 혼합 챔버의 외부에 있을 수 있다(도 4의 (B)에 도시된 바와 같음). 외부 밸브들은 공급원료, 산화제, 및 가연성 가스(CH_4로서 표시됨)를 제공하고, 뿐만 아니라, 반응 동안 생성되는, 방출(discharged) 수소, 탄소, 및 다른 가스를 제공한다.

[0075] 도 5를 참조하면, 사이클의 개시 시점에서, 혼합 챔버는 이전 반응 사이클의 생성물로 채워진다. 혼합 챔버는, 공급원료 반응의 생성물들과 연소 반응의 생성물들의 일 부분의 혼합물로 채워진다. 연소 챔버는 주로 연소 반응의 생성물들로 채워진다. 500에서, 신선한 공급원료, 및 아마도 일부 재순환된 생성물 가스들이 혼합 챔버 내로 유입되어, 혼합 챔버의 단부로부터 이전 사이클의 생성물들 밀어낸다(displace). 동시에, 가연성 가스/공기 혼합물이 연소 챔버 내로 유입되어, 연소 챔버의 단부로부터 연소 생성물들을 밀어낸다. 502에서, 모든 입구 및 출구 밸브들이 폐쇄되어, 폐쇄된 체적이 형성된다. 504에서, 연소 챔버 내의 가스가 점화되어, 연소 챔버 내의 압력 및 온도의 증가가 발생된다. 506에서, 연소 챔버와 혼합 챔버 사이의 통로들은, 가연성 가스 생성물들이 혼합 챔버로 들어가는 것을 가능하게 하고, 그에 따라, 공급원료 가스들을 압축하고 이들의 압력 및 온도를 증가시킨다. 또한, 고온 연소 챔버 가스 생성물들은 공급원료 가스들과 혼합되며, 그에 따라, 열 에너지를 공급원료 가스들로 전달하여, 이들의 온도를 더욱 증가시킨다. 공급원료 가스들의 결과적인 온도 및 압력으로 인해, 반응이 발생한다. 508에서, 목적하는 반응을 완료하고 목적하는 생성물들을 생성시키기 위해, 일정 시간 동안 반응이 진행되도록 한다. 510에서, 생성물들을 외부 체적(미도시)으로 방출함으로써, 혼합 챔버 내의 압력이 급격히 낮아진다. 연소 챔버에 남아 있는 연소 생성물 가스들은 혼합 챔버 가스들과 함께 배출되거나(vented out), 또는 전용 포트를 통해 별도로 배출될 수 있다. 혼합 챔버의 압력 감소는 온도를 감소시키고, 반응을 중지 또는 퀀칭(quenching)시킨다. 이러한 급속한 감압 및 팽창은 또한, 반응기 벽으로부터 탄소와 같은 고체 반응 생성물들을 제거하는 바람직한 효과를 갖는다. 또한, 연소로부터 생성된 압력파(pressure wave)는 반응기 벽으로부터 탄소 퇴적물을 벗겨낼 수 있다.

[0076] 공급원료 및 가연성 가스들이 미리 혼합되어 있으면, 이 혼합물은 너무 풍부하기 때문에 발화되지 않을 수 있다. 따라서, 혼합 챔버 및 연소 챔버는 점화 전에 구별되고 분리되며, 그에 따라, 공급원료 가스와 가연성 가스 사이에 혼합이, 전혀 또는 바람직하게는 거의, 일어나지 않는다.

[0077] 다수의 반응기 시스템들이 함께 번들화되고(bundled), 서로 탈조된 상태(out of phase)로 작동하여, 반응기 시스템 안팎으로 연속적인 흐름을 생성할 수 있다. 밸브들은, 도 6에 도시된 바와 같이, 정지식(stationary) 또는 회전식일 수 있다. 일부 구현예에서, 반응기들은 회전될 수 있고, 밸브들은 정지 상태로 유지될 수 있다(도 7 참조; 이는 문헌 『*Wave rotor design method with three steps including experimental validation*, Chan Shining et al., Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, December 2017』의 FIG. 2로부터 변형된 것임; 이 문헌은 그 전체가 인용에 의해 본 명세서에 통합됨).

[0078] 반응기가 효과적으로 작동할 수 있도록, 다양한 파라미터들을 조정할 수 있다. 공급원료 가스는, 혼합 챔버 내로 도입되기 전에, 그것이 반응을 시작하게 되는 온도의 바로 아래로 예열될 수 있다. 전형적인 온도는, 공급원료 성분들 및 작동 압력에 따라, 600 K 내지 1,300 K의 범위일 수 있다.

[0079] 또한, 도입되는 가연성 가스/산화제 혼합물은, 연소 챔버에 들어가기 전에, 예열될 수도 있다. 전형적인 온도는 사용되는 가연성 가스들에 따라 400 K 내지 700 K의 범위일 수 있다. 가연성 가스/산화제 혼합물을 예열하면, 연소 생성물을 가열하는 데 사용되는 것보다 더 많은 연소 에너지가 반응물로 전달되도록 함으로써, 공정의 효율성을 향상시킬 수 있다.

[0080] 혼합 챔버와 연소 챔버 사이의 부피 비율은, 연소 챔버 내에 함유된 정확한 양의 에너지가 혼합 챔버에 제공되어 목적하는 생성물들을 생성하도록, 설정되어야 한다. 또한, 효과적인 혼합을 제공하기 위해, 혼합 챔버에 들어가는 충분한 가연성 가스 생성물들이 있어야 한다. 10:1 미만의 부피 비율이 통상적으로 바람직하다. 공기를 산화제로서 사용하는 경우, 더 낮은 부피 비율을 촉진하고 혼합을 증가시키는 비반응성 가스로서, 질소가 유리할 수 있다. 순수한 산소를 산화제로서 사용하는 경우, CO_2와 같은 다른 가스가, 산화제의 경우와 마찬가지로, 공기 중의 질소와 동일한 이점을 제공할 수 있다. 가연성 가스 혼합물에 CO_2를 추가적으로 도입하면, 고체 탄소 생성이 증가할 수 있다.

[0081] 길이 대 직경 비율은 연소 챔버로부터 혼합 챔버로의 효율적인 에너지 전달을 얻기 위해 중요하다. 짧고 직경이 큰 반응기는 혼합이 잘 되지 않는 경향이 있는 반면, 길고 얇은 반응기는 그것의 길이를 따라 반응기 내로 공급

원료 및 가연성 가스들을 도입하는 데 어려움을 발생시킬 것이다. 30:1 미만의 길이-직경 비율이 통상적으로 바람직하다.

[0082] 일부 구현예들에 따르면, 반응기는 공급원료 가스로서 일부 재순환된 생성물 가스들에 더하여 메탄(또는, 천연 가스)을 사용하고, 가연성 가스로서 재순환 가스/산화제 혼합물을 사용한다. 반응기는 반응 생성물 스트림에서 수소 및 고체 탄소의 생성을 최대화하도록 설계되고 작동될 수 있다. 반응기는, 혼합 챔버 내부에, 천공된 튜브인 연소 챔버를 포함할 수 있다. 천공된 연소 챔버는 혼합 챔버의 중심으로부터 벗어날 수 있고, 구조적 완전성 및 지지를 제공하기 위해 혼합 챔버의 벽에 결합될 수 있으며, 이는 도 13에서 볼 수 있다. 혼합 챔버/연소 챔버 부피 비율은 10:1 이하일 수 있고, 길이 대 직경 비율은 10:1일 수 있다. 일부 구현예들에서, 혼합 챔버/연소 챔버 부피 비율은 약 6:1일 수 있고, 일부 구현예들에서, 혼합 챔버/연소 챔버 부피 비율은 약 3.5:1일 수 있다.

[0083] 반응기는, 생성된 수소가 표준적인 압력 스윙 흡수 기술을 사용하여 정제될 수 있도록, 충분히 높은 압력에서 작동될 수 있다. 일부 구현예들에 따르면, 미반응 메탄(CH_4), 일산화탄소(CO) 및 일부 수소와 같은 생성물 가스들은 재순환되어 더 많은 메탄과 혼합됨으로써, 반응기에 대한 공급원료 가스 혼합물을 생성한다. 가연성 가스 혼합물은, CO_2 제거 시스템으로부터 제거된 CO_2에 더하여(공기 취입 반응기의 경우) 재순환된 가스 혼합물을 포함하고, 또한 순수 산소를 포함한다. 일부 구현예들에서, 연소 챔버 및 혼합 챔버 둘 다로 흐르는 재순환된 가스 혼합물은 CH_4, CO 및 H_2에 더하여 CO_2를 함유한다. 공급원료 가스 혼합물 및 가연성 가스 혼합물은, 다중 스트림 열교환기를 통해 반응기 생성물 스트림에서 회수된 열 에너지로부터, 각각 ~900 K 및 ~600 K로 예열된다. 대안적인 구현예에서, 혼합 챔버/연소 챔버 부피 비율은 3.5:1이고, 메탄(또는, 천연 가스)/공기 혼합물이 가연성 가스로서 사용된다.

[0084] 이하에서는, 도 8 내지 도 14를 참조하여, 본 개시의 추가 구현예들이 설명될 것이다.

[0085] 도 8을 참조하면, 가연성 가스(10) 및 산화제 가스(20)는 연소 혼합물 상태조절 및 제어 시스템(30)으로 들어가며, 이 시스템(30)은 가연성 가스 혼합물(31)을 챔버(60)에 의해 요구되는 정확한 온도 및 압력으로 상태조절한다. 공급원료 가스(40) 및 재순환 기체 혼합물(91)은, 공급원료 혼합물(51)을 챔버(60)에 의해 요구되는 정확한 온도 및 압력으로 상태조절하는 공급원료 혼합물 상태조절 및 제어 시스템(50)으로 들어간다. 일부 구현예들에서, 재순환 가스 혼합물은 이용가능하지 않고, 공급원료 가스(40) 만이 공급원료 혼합물 상태조절 및 제어 시스템(50)으로 들어간다.

[0086] 챔버(60)는, 상태조절된 가연성 가스 혼합물(31)로부터의 연소 에너지를 사용하여, 상태조절된 공급원료 혼합물(51)의 압력 및 온도를 반응 준비 수준으로 증가시키는 일정 부피 장치(constant volume device)이다. 연소된 상태조절된 가연성 가스 혼합물(31)의 연소 생성물들을 주로 포함하는 연소 생성물 가스 혼합물(67)이 챔버(60)로부터 배출될 수 있다. 반응 준비된 가스 혼합물(61)은 반응기(70)에 들어가며, 그에 따라, 가스 혼합물(61)이, 일정 부피 흡열 반응(constant volume endothermic reaction)에서, 반응된 생성물 혼합물(71)로 전환될 때까지, 가스 혼합물(61)이 유지된다. 일정 부피 반응은, 회분식 모드에서 작동하고 흐름 타이밍의 제어를 요구하는 비정상상태 공정(unsteady process)이다. 이는, 상태조절 시스템들(30, 50) 및 분리 및 제어 시스템(80)에서의 흐름 제어에 의해 달성된다.

[0087] 반응된 생성물 혼합물(71)은 생성물 분리 및 제어 시스템(80)으로 들어가며, 생성물 분리 및 제어 시스템(80)은 목적하는 반응된 생성물 혼합물(71)의 압력 및 온도를 감소시켜 반응기(70)에서의 반응을 정지시키고, 개별 생성물 성분들(81, 82), 원치 않는 생성물들(83), 및 재순환 가스 혼합물(84)을 분리 및/또는 정제한다. 재순환 가스 혼합물(84)은 예비 상태조절 재순환 가스 시스템(90)으로 들어가고, 거기서, 재순환 가스 혼합물(84)은 목적하는 온도 및 압력으로 예비 상태조절되고, 공급원료 혼합물 상태조절 및 제어 시스템(50)으로 흘러간다.

[0088] 일부 구현예들에서, 가연성 가스(10) 및 공급원료 가스(40)는 천연 가스이고, 산화제 가스(20)는 공기이다. 반응기(70)에서의 바람직한 반응은, 통상적으로 다음 반응식으로 주어지는 메탄 열분해이다:

[0089] CH_4 (메탄) + 에너지 → C (탄소) + $2H_2$ (수소)

[0090] 개별 생성물(81)은 수소 가스이고, 개별 생성물(82)은 탄소이고, 원치 않는 생성물들(83)은 주로 이산화탄소, 질소 및 물이다. 재순환 가스 혼합물(84)은 주로 미반응 천연 가스, 수소, 질소 및 일산화탄소를 포함한다.

[0091] 챔버(60) 및 반응기(70)가 결합되어 일정 부피 반응기(62)로 된다는 점을 제외하고는, 도 9의 시스템은 도 8의

시스템과 유사하다.

[0092] 예비 상태조절된 재순환된 가스 상태조절기(90)에서 상태조절된 재순환 혼합물(84)의 일 부분이 가연성 가스 상태조절기 및 제어 시스템(30)으로 보내져서, 요구되는 가연성 가스(10)의 양을 상쇄하는 것을 제외하고는, 도 10은 도 9와 유사하다

[0093] 도 11은 챔버(60) 또는 일정 부피 반응기(62)의 단면도를 나타낸다. 이 설명에서는, 그것은 일정 부피 반응기(62)를 나타낸다.

[0094] 일정 부피 반응기(62)는 연소 챔버(63) 내에 함유된 연소 체적(65)을 포함한다. 연소 챔버(63)는, 반응기 챔버(68) 내에 함유된 반응기 체적(64)에 의해 둘러싸여 있다. 통로(66)는 연소 체적(65)을 반응기 체적(64)에 연결한다. 연소 챔버(63)가 반응기 챔버(68)의 중앙에 도시되어 있지만, 연소 챔버(63)는, 반응기 챔버(68)의 외벽(69)에 기대어지는 것을 포함하여 반응기 챔버(68)의 어느 곳에나 위치될 수 있다.

[0095] 상태조절된 가연성 가스 혼합물(31)은 가연성 가스 혼합물 밸브(32) 및 통로(33)를 통해 연소 챔버(63)로 들어가서, 연소 체적(65) 내에 존재하는 임의의 연소 생성물 가스 혼합물(67)을, 통로(74) 및 연소 생성물 밸브(75)를 통해, 반응기(62) 밖으로 밀어낸다. 상태조절된 공급원료 가스 혼합물(51)은 공급원료 가스 혼합물 밸브(52) 및 통로(53)를 통해 혼합 챔버(68)로 들어가서, 반응기 체적(64)의 목적하는 반응된 생성물 혼합물(71)을, 통로(73) 및 생성물 밸브(72)를 통해, 반응기(62) 밖으로 밀어낸다. 상태조절된 가연성 가스 혼합물(31) 및 상태조절된 공급원료 가스 혼합물(51) 둘 다는, 통로(66)를 통한 혼합이 거의 없도록, 동일한 압력에서 일정 부피 반응기(62)로 동시에 들어갈 수 있다.

[0096] 주로 모든 가연성 가스 혼합물(67) 및 목적하는 생성물 혼합물(71)이 반응기(62)로부터 밀려나온 후에는, 연소 생성물 밸브(75) 및 생성물 밸브(72)는 폐쇄된다. 목적하는 반응기 압력에 도달한 후에, 가연성 가스 혼합물 밸브(32) 및 공급원료 가스 혼합물 밸브(52)가 폐쇄되어, 반응기(62) 내에 폐쇄 체적을 형성한다. 점화기(100)는 점화 에너지(101)를 생성하는데, 점화 에너지(101)는, 연소 챔버(63) 내의 상태조절된 가연성 가스 혼합물(31)이, 상승된 온도 및 압력에서 연소 생성물 가스 혼합물(67)을 생성하는 발열 반응에서 연소되는 것을 가능하게 한다. 연소 챔버(63)와 혼합 챔버(68) 사이의 결과적인 압력 차이로 인해, 가연성 가스 혼합물(67)의 일 부분이 반응기 체적(64)으로 유입되어, 공급원료 가스 혼합물(51)을 더 높은 압력으로 압축한다. 동시에, 뜨거운 가연성 가스 혼합물(67)의 이 부분은, 전도, 대류 및 복사에 의해, 공급원료 가스 혼합물(51)을 혼합하면서 가열한다. 공급원료 가스 혼합물(51)은 이제, 흡열 반응이 일어나기 위한 조건을 생성하는 상승된 온도 및 압력에 있다. 일정 부피 반응기(62)는, 흡열 반응이 목적하는 생성물 혼합물(71)을 생성하기에 충분히 오래 진행될 때까지, 폐쇄된 체적으로서 유지된다. 이 조건에 도달한 후에는, 생성물 밸브(72) 및 연소 생성물 밸브(75)가 개방되어, 압력 및 온도를 저하시켜 흡열 반응을 중지시킨다. 그 다음, 본 공정이 반복된다.

[0097] 도 12는, 혼합 챔버(68) 외부에 연소 챔버(63)가 있는 챔버(60) 또는 일정 부피 반응기(62)의 일 구현예를 보여준다. 연소 체적(65)은 다수의 통로(68)를 통해 반응기 체적(64)에 연결된다. 필요한 경우, 특정 연소 조건을 생성하기 위해, 연소 챔버(63)를 따라 다수의 점화기들이 배치될 수 있다. 연소 챔버(63)가 반응기 챔버 벽(69) 옆에 배치된다면, 다수의 점화기들이 또한, 도 11의 일정 부피 반응기(62)에 배치될 수 있다.

[0098] 도 13은, 반응기 챔버(68)의 반응기 챔버 벽(69)과 직접 결합된 연소 챔버(63)를 갖는 챔버(60) 또는 일정 부피 반응기(62)의 구현예의 등각도(isometric view)를 보여준다. 연소 챔버(63)를 반응기 챔버 벽(69)에 직접 결합하는 것은, 구조적 지지 및 연소 챔버(63)에 대한 정렬을 제공하고, 일체형 챔버(60) 또는 일정 부피 반응기(62)를 본질적으로 형성한다.

[0099] 준연속(quasi-continuous) 또는 반연속(semi-continuous) 흐름 시스템을 형성하기 위해, 다수의 챔버들(60) 또는 일정 부피 반응기들(62)이 함께 배열될 수 있고, 각각의 챔버 또는 반응기가 도 11에 기술된 공정의 다른 부분을 거치도록 탈조 상태에서 작동될 수 있다.

[0100] 도 14는, 원형 패턴으로 배열된 도 14에 도시된 다수의 개별 일정 부피 반응기들(62)을 갖는 다중 튜브 반응기(110)의 일 구현예를 보여준다. 상태조절된 가연성 가스 혼합물(31)은, 플레넘(plenum)(35)으로 들어가는 통로(34)를 통해,다중 튜브 반응기(110)로 들어간다. 상태조절된 공급원료 가스 혼합물(51)은, 플레넘(55)으로 들어가는 통로(54)를 통해, 다중 튜브 반응기(110)로 들어간다. 다중 튜브 반응기(110)로 들어가는 상태 조절된 연소 가스 및 상태 조절된 공급원료 가스 혼합물의 타이밍은, 회전 밸브 조립체(121)의 일부인 입구 회전 밸브(120)에 의해 제어된다. 입구 회전 밸브(120)는, 도 11에서 설명된 가연성 가스 혼합 밸브(32), 통로(33), 공급원료 가스 혼합 밸브(52), 및 통로(53)와 동일한 기능을 수행한다. 연소 생성물 가스 혼합물(67) 및 목적하는

생성물 혼합물(71)이 다중 튜브 반응기(110)를 떠나는 타이밍은, 회전 밸브 조립체(121)의 일부인 출구 회전 밸브(122)에 의해 제어된다. 출구 회전 밸브(122)는, 도 11에서 설명된 연소 생성물 밸브(72), 통로(73), 공급원료 생성물 밸브(75), 및 통로(74)와 동일한 기능을 수행한다.

[0101] 각각의 일정 부피 반응기(62)로부터의 연소 생성물 가스 혼합물(67)은 연소 생성물 플레넘(123)에 수집되고, 통로(125)를 통해 다중 튜브 반응기(110) 외부로 분배된다. 각각의 일정 부피 반응기(62)로부터의 생성물 혼합물(71)은 생성물 플레넘(124)에 수집되고, 통로(126)를 통해 다중 튜브 반응기(110) 외부로 분배된다.

[0102] 이하에서는, 도 4 내지 도 14와 관련하여 앞에서 설명된 공급원료 가스 반응기들 중 임의의 것과 같은 공급원료 가스 반응기가 수소 및 질소를 생성하기 위해 사용될 수 있는 본 개시의 구현예들이 설명될 것이다.

[0103] 암모니아 제조를 위한 PMP 공정은 PMP 반응기의 공기 취입 구성(air-blown configuration)을 기반으로 할 수 있다. 공기 취입 구성(공기가 연소를 위한 산화제 공급원료로서 반응기에 공급됨)에서, 공기 중의 산소는 연소 반응을 일으키는 데 사용되고, 잔류 질소(공기의 ~78 vol%, 공기의 ~75 wt%)는 불활성 가스로서 시스템을 통과한다. H_2 분리 단계(예를 들어, 압력 스윙 흡착(pressure-swing-adsorption: PSA)을 사용)는, N_2가 H_2 분리기를 통과하는 것을 선택적으로(selectively) 허용하여, H_2 및 N_2로 구성된 합성가스를 생성한다. 더욱이, 분리기의 재료들 중 하나 이상은 수소에 대한 분리기의 선택도를 조절하도록 맞추어질(tailored) 수 있다. 이는, 재순환 가스 스트림으로 더 많거나 더 적은 수소가 배제되도록(rejected) 선택적으로(selectively) 허용함으로써, 분리기를 나오는 생성물 스트림 중의 결과적 H_2:N_2 비율을 추가적으로 제어하는 것을 가능하게 한다. 또한, H_2 대 N_2의 비율은, PMP의 하나 이상의 작동 파라미터를 변경함으로써, 추가적으로 조정될 수 있다. H_2 대 N_2의 바람직한 비율은, 일부 구현예들에 따라, 하기와 같은 암모니아 합성 반응에 대한 공급을 위해, 명목상 3:1일 수 있다:

[0104] $3H_2 + N_2 \rightarrow 2NH_3$ (암모니아) (1)

[0105] 도 1을 참조하면, 본 개시의 구현예에 따른 암모니아 합성(219)을 위한 전체 PMP 공정이 나타나 있다. 앞에서 설명된 바와 같이, PMP 반응기(201)는 내부 연소 및 반응 서브-챔버들을 포함한다. 반응 챔버는 수소 생성을 위한 공급원료로서 천연 가스(211)를 수용하고, 연소 챔버는 펄스형 연소 반응을 위한 산화제로서 공기(210)를 수용한다. 연소 반응은 초기에, 연료로서 천연 가스 공급원료(211)로 시작된다. PMP 반응이 일어나면, 반응기(201)로부터 추출된 혼합된 생성물 스트림(228)은, 탄소 분리기(205)에서, 탄소(215)의 제거를 거친다. 그 다음, 생성된 가스 스트림은, 연소 반응(미도시)에서 생성된 생성수(product water)의 건조를 거치고, PSA 수소 분리기(206)로 전달된다. 수소 분리기(206)의 산출물은, 암모니아 합성을 위한 바람직한 비율(명목상 3:1의 H_2:N_2)의 수소 및 질소의 혼합된 합성가스 스트림(213)이다. 이 혼합된 합성가스 스트림(213)은, 혼합된 합성가스 스트림(213)이 촉매 상에서 고압 및 고온에서 반응하여 암모니아를 형성하는 하버 보쉬(Haber Bosch) 공정(239)의 반응기로 보내진다.

[0106] 시스템이 작동할 때, 수소 분리기(206)로부터 추출된 재순환된 테일 가스(214)는 연료로 사용되고, 열분해 반응기(201)로 재순환된다. 잔류 테일 가스(214)는 미반응 탄화수소, 미분리 수소, 일산화탄소 및 이산화탄소의 혼합물을 함유한다.

[0107] 반응기(201) 내부에서, 연소 공정은, 반응 챔버에서 공급원료 가스(211)와 동적으로 혼합되는 고온 및 고압 연소 생성물을 생성한다. 생성된 고온 공급원료 가스(211)는 하기 반응에 따라 해리된다:

[0108] $CH_4 \rightarrow 2H_2 + C_{(s)}$ (2)

[0109] 화학양론적 양의 산화제(공기로부터의 산소)를 연소 챔버로 도입하면, 탄소 및 수소 함유 합성가스의 혼합된 2상 생성물 스트림이 산출될 수 있으며, 이때, 이 스트림의 H_2:N_2 비율은 목표 비율인 3:1보다 작다(예를 들어, ~1.6:1). 이 비율을 높여서 합성가스가 암모니아 합성에 적합한 약 3:1의 H_2:N_2 비율을 갖도록 하기 위해, 산화제(210) 및 공급원료 가스(211)의 투입 온도 및 압력, 뿐만 아니라 반응기(201)의 연소 챔버 내의 산화제 화학양론비와 같은, 몇 가지 작동 조건을 조정할 수 있다. 또한, 반응 생성물의 일부는 반응기(201)로부터 주기적으로 배출될 수 있고(212), 이에 의해 합성가스에 축적되는 불활성 가스의 양을 낮출 수 있다. 이러한 요인들의 조합을 조정하면, PMP 공정이, 암모니아 합성에 적합한 H_2 대 N_2 비율의 생성물 스트림을 산출하는 것을 가능하게 할 수 있다.

[0110] 도 2 및 도 3을 참조하면, 생성물 합성가스 조성을 목적하는 H_2 대 N_2 비율로 조정하기 위한 공정이 추가적으로

예시된다. 도 2에 도시된 시스템의 구조는 도 1에 도시된 것과 유사하고, 따라서, 동일한 구성요소는 동일한 지시 번호를 사용하여 표시된다. 도 2에서, 산화제(공기)(310)는, 산업 표준 압력 스윙 흡착(PSA) 유닛일 수 있는 수소 분리기(306)로부터 추출된 테일 가스(314)와 조합된다. 테일 가스(314)는 미분리 수소, 및 미반응 메탄 공급원료(천연 가스)를 함유하며, 뿐만 아니라, 일산화탄소(CO) 및 이산화탄소(CO_2)와 같은, 연소의 중질(heavy) 탄소 산화물 생성물을 함유한다. 수소 분리기(306)는 질소와 같은 작은 분자를 여과하지 않기 때문에, 질소의 많은 분획이, 여과된 수소와 함께, 수소 분리기(306)를 통과하고, 분리되지 않은 분획은 분리기 테일 가스(314)와 함께 반응기(311)로 재순환된다. 테일 가스(314)는 재순환 압축기(308)에 의해 재가압되고, 유입되는 반응물 스트림(310, 311)과 혼합되어, PMP 반응 사이클을 반복한다.

[0111] 신선한 유입 산화제(공기)(310)가 테일 가스(314)와 혼합되어, 반응기(301)의 연소 챔버에 투입되는 가연성 가스 혼합물을 형성하면, 가연성 가스 혼합물은, PMP 반응의 결과로 형성된 반응 생성물로부터의 폐열을 사용하여 열교환기(309)에 의해 예열된다. 반응기(301)(및 내부 연소 및 반응 챔버)는 고정된 체적을 포함하기 때문에, 예열의 정도는, 반응기(301)의 각 입구에서 가연성 가스 혼합물 및 공급원료 가스 혼합물의 밀도를 (설정된 입구 압력에서) 고정시키고, 또한, 그에 따라, 가연성 가스 혼합물에 함유된 질소의 총량을 고정시킨다. 따라서, 가연성 가스 혼합물의 온도와 압력은, 천연가스 공급원료(311)의 열분해에 필요한 에너지를 제공하기 위한 반응기(301)에서 발생되는 연소열의 양, 뿐만 아니라 반응기(301)를 통해 이동하고 생성물 스트림(328)에 존재하게 될 비반응성 질소의 양, 둘 다를 결정한다.

[0112] 열분해 반응이 반응기(301)에서 일어나면, 연소 생성물의 일부는 반응 챔버의 생성물과 혼합되는 반면, 연소 생성물의 나머지는 연소 챔버에 잔류한다. 잔류 연소 생성물은 물, CO_2, CO 및 질소로 구성된다. 반응 챔버 및 연소 챔버의 모든 생성물이 반응기(301)의 출구에서 조합되기 전에, 배출 밸브(316)가 작동되어, 질소 함유 연소 생성물 가스(312)의 일부를 배출할 수 있다. 배출 가스의 양은, 질소를 포함하는 시스템에서 순환하는 불활성 가스의 양을 조정하도록, 또한 그에 따라, 분리 후 생성물 합성가스(313)에 존재하는 질소의 양이 맞춤조정되도록, 조정될 수 있다.

[0113] PMP 반응이 일어나면, 반응기(301)로부터 추출된 혼합된 생성물 스트림(328)은 탄소 분리기(305)에서 탄소(315)의 제거를 거친다. 그 다음, 생성된 가스 스트림은, 연소 반응(미도시)에서 생성된 생성수의 건조를 거치고, PSA 수소 분리기(306)로 전달된다. 수소 분리기(306)의 산출물은, 암모니아 합성을 위한 바람직한 비율(명목상 3:1의 H_2:N_2)의 수소 및 질소의 혼합된 합성가스 스트림(313)이다. 이 혼합된 합성가스 스트림(313)은, 혼합된 합성가스 스트림(313)이 촉매 상에서 고압 및 고온에서 반응하여 암모니아를 형성하는 하버 보쉬 공정(339)의 반응기로 보내진다.

[0114] 이하에서는, 암모니아 합성에 적합한 합성가스 생성물을 달성하기 위해 제어될 수 있는 몇 가지 조정 파라미터들을 요약한 도 3을 참조하여, 공정 제어에 대한 더욱 상세한 설명이 이루어진다. 도 3에 도시된 시스템의 구조는 도 1 및 2에 도시된 것과 유사하고, 따라서, 동일한 구성요소는 동일한 지시 번호를 사용하여 표시된다.

[0115] 전체 PMP 반응기(401)는 일정 부피 연소 챔버(402) 및 일정 부피 열분해 반응 챔버(403)로 구성된다. 2개의 챔버는 그들 사이에 위치된 일련의 제트 오리피스들(jet orifices)(425)를 통해 연통된다. 연소 가스와 반응 가스가 동일한 압력에서 챔버(402, 403) 내로 적재될 때, 어떤 가스도 한 챔버에서 다른 챔버로 전달되지 않는다. 연소 챔버(402) 내의 가연성 가스가 점화 수단(424)에 의해 점화될 때, 가연성 가스는 급속하게 산화되고, 연소 챔버(402) 내의 온도 및 압력은 급격하게 상승한다. 예를 들어, 반응물 공급 압력이 13.5 bar이고, 연소 및 공급원료 가스 입구 온도가 각각 600 K 및 1000 K인 경우, 연소 후, 연소 챔버(402)는 3,300 K 및 75 bar의 온도 및 압력을 달성할 수 있다. 이 지점에서, 두 챔버(402, 403) 사이의 압력은, 뜨거운 연소 생성물 가스가 오리피스(425)를 통해 팽창함에 따라, 챔버들(402, 403)이 압력 평형에 도달할 때까지 균등화된다. 가스들의 이러한 전달 및 혼합의 결과로서, 공급원료 가스는 20 bar 초과 및 적어도 1,350 K로 가열 및 가압되며, 이 시점에서, 공급원료 가스는 열분해에 의해 빠르게 분해되기 시작한다. 이 시점에서, 반응 챔버(403)는 잔류 연소 생성물, 질소와 같은 불활성 가스, 및 미반응 공급원료 뿐만 아니라 수소 및 고체 탄소를 포함하는 분해된 천연 가스 생성물을 함유한다. 연소 챔버(402)는 연소 생성물 가스 및 미반응 가스만을 함유한다.

[0116] 열분해 반응은, 반응기 출구 밸브(426)가 개방되고 반응 챔버(403)가 감압될 때 퀀칭(quenching)된다. 동시에, 연소 챔버 출구 밸브(427)를 개방함으로써, 연소 챔버(402)을 감압할 수 있다. 연소 생성물 가스가 감압됨에 따라, 배기 밸브(416)가 작동되어, 연소 생성물(412)의 일 분획을 연소 생성물 스트림으로부터 우회시켜서, 그 분획을 시스템(429) 밖으로 배출시킬 수 있다. 배출(venting)의 정도는, 배출 밸브(416)의 작동 빈도 및/또는 지

속시간을 제어하고 전체 배출 흐름 스트림에 걸쳐 적합한 압력 강하를 선택함으로써, 조정될 수 있다. 일부 구현예들에 따르면, 배출 밸브(416)의 하나 이상의 오리피스의 크기는 배출을 제어하도록 조정될 수 있다. 배출의 제어는, 연소 챔버에서 전체 잔류 연소 가스의 일 분획으로서 배출되는 잔류 연소 생성물 가스의 양을 변화시킬 수 있다(0% 내지 100%). 이러한 배출 메커니즘은, 생성물 합성가스의 중의 수소 대 질소의 최종 비율을 조정하는 것을 가능하게 한다. 3:1의 H_2:N_2의 이상적인 비율은, 질소 수준을 줄이기 위한 빈번하고도 상당한 배출을 통해 달성될 수 있다. 예를 들어, 배출 밸브(416)는, 잔류 연소 생성물 가스의 최대 80%를 배출하도록, 반응 사이클마다 개방될 수 있다.

[0117] 그 다음, 퀀칭된 열분해 반응 및 미배출 연소 생성물이 조합되어, 혼합된 생성물 스트림(428)을 형성한다. 생성물 수소 및 질소의 대부분을 제외하고는 모든 것들이 궁극적으로 반응기(401)로 재순환되며, 그에 따라, 시스템으로부터의 유일한 순 방출량(net emissions)은 배출 가스(vent gas)로부터 발생된다. 매 반응 사이클 마다 80%의 연소 챔버 가스가 배출되는 예에서, 이러한 배출 방출량(vent emission)은 대략 0.27 $kgCO_2/kgH_2$에 해당하며, 이는, 심지어 가장 낮은 선행 기술 온실 가스 방출 천연 가스 개질 시스템(the lowest prior art greenhouse gas emitting natural gas reforming systems)으로부터의 수소 제조와 비교할 때, 온실 가스 방출량이 95% 초과 만큼 감소한다는 것을 나타낸다.

[0118] **목적하는** 온도 및 동일한 압력에서 반응물을 반응기(401)로 전달하기 위해, 공급원료(천연 가스) 및 산화제(공기)는 각각 공급원료 및 산화제 압축기들(418 및 420)로 가압되며, 이때, 이 압축기들(418 및 420)은 재순환된 테일 가스(414)에 목적하는 비율의 반응물들을 도입하도록 제어되며, 재순환된 테일 가스(414) 자체는 재순환 압축기(408)에 의해 재가압된다. 재순환 압축기(408), 공급원료 압축기(418), 및 산화제 압축기(420)의 각각을 조정함으로써, 공급원료 및 가연성 가스 둘 다 동일한 압력에서 반응기(401)에 들어가는 것을 보장할 수 있고, 또한, 목적하는 연소 반응 온도를 달성하기 위해, 그리고 시스템에서 질소 가스의 양을 추가적으로 제어하기 위해, 산화제 대 연료(테일 가스(414)에 포함됨)의 목적하는 화학양론적 비율로 가연성 가스가 혼합되는 것을 보장할 수 있다. 그 다음, 각각의 스트림은 예열 열교환기(421)를 통과하여, 각각의 유입 스트림의 온도를 설정한다. 가연성 가스 혼합물의 최종 온도 및 압력은, 일정 부피 반응기(401)에 들어갈 질소의 총량을 설정한다.

[0119] 공급원료 및 산화제 가스들이 테일 가스(414)와 혼합되고, 가압되고, 예열되면, 이것들은, 공급원료 입구 밸브(422) 및 가연성 가스 입구 밸브(423)에 의해, 반응기(401) 내로 도입된다. 반응기(401)를 적재시키고, 반응시키고, 퀀칭시키는 타이밍은, 입구 및 출구 밸브들의 순서에 의해 제어된다. 일부 구현예들에 따르면, 입구 밸브(422, 423), 출구 밸브(426, 427), 및 배출 밸브(416)는, 캠 축에 의해 순차적으로 배열된 공통 구동 축 또는 포핏 밸브들에 연결된 회전 밸브들과 같은 고정된 연결부에 의해, 통합조정된다(coordinated).

[0120] 일부 구현예들에 따르면, 전체 공정 제어 기능(417)은, 산화제 화학양론비, 반응물의 전달 온도 및 압력, 및 배출 제어가 각각 조정되어(adjusted), 암모니아 합성에 적합한 생성물 합성가스를 발생시키는 것을 보장한다. 제어 메커니즘은, 특정 구성요소 성능 사양을 기반으로 하는 동적 제어 및 수동 제어의 조합일 수 있다.

[0121] 청구항 및/또는 명세서에서 "포함하는(comprising)" 또는 "포함하는(including)"이라는 용어와 함께 사용되는 경우 단수 용어는 "하나"를 의미할 수 있으나, 또한, 그 내용이 달리 명시하지 않는 한, "하나 이상", "적어도 하나" 및 "하나 또는 그 보다 많은"의 의미와도 부합된다. 유사하게, "또 다른(another)"이라는 단어는, 그 내용이 달리 명시하지 않는 한, 적어도 제2의 대상물 또는 더 많은 대상물을 의미할 수 있다.

[0122] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "결합된(coupled)", "결합하는(coupling)" 또는 "연결된(connected)"이라는 용어는, 이러한 용어가 사용되는 문맥에 따라, 여러 가지 다양한 의미를 가질 수 있다. 예를 들어, 결합된, 결합하는, 또는 연결된이라는 용어는 기계적 또는 전기적 의미를 가질 수 있다. 예를 들어, 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 결합된, 결합하는, 또는 연결된이라는 용어는, 특정 문맥에 따라, 두 개의 요소 또는 장치가 서로 직접 연결되는 것을 나타낼 수 있거나, 또는 전기 요소, 전기 신호, 또는 기계적 요소를 통한 하나 이상의 중간 요소 또는 장치를 통해 서로 연결되는 것을 나타낼 수도 있다. 항목들의 목록과 관련하여 사용될 때 용어 "및/또는"은 그 목록을 구성하는 항목들 중 임의의 하나 이상을 의미한다.

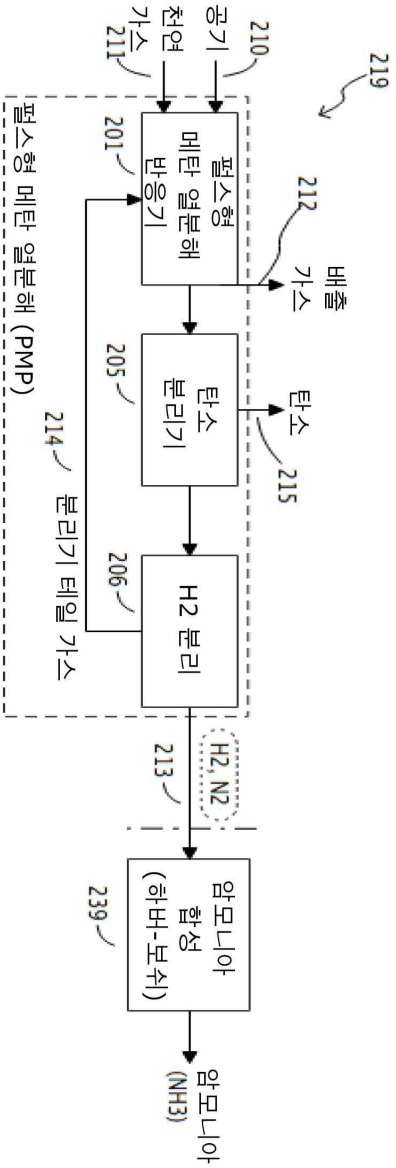
[0123] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 어느 숫자 앞에서의 "약" 또는 "대략"에 대한 언급, 또는 어느 숫자와 "실질적으로" 같다는 언급은, 그 숫자의 +/-10% 이내임을 의미한다.

[0124] 본 개시가 특정 구현예들과 관련하여 설명되었지만, 이해되어야 하는 바와 같이, 본 개시는 이들 구현예에 제한되지 않으며, 이들 구현예의 변경, 수정 및 변형이, 본 개시의 범위를 벗어나지 않은 채, 통상의 기술자에 의해 수행될 수 있다. 또한, 본 명세서에서 논의된 임의의 측면 또는 구현예의 임의의 부분이, 이 명세서에서 논의된

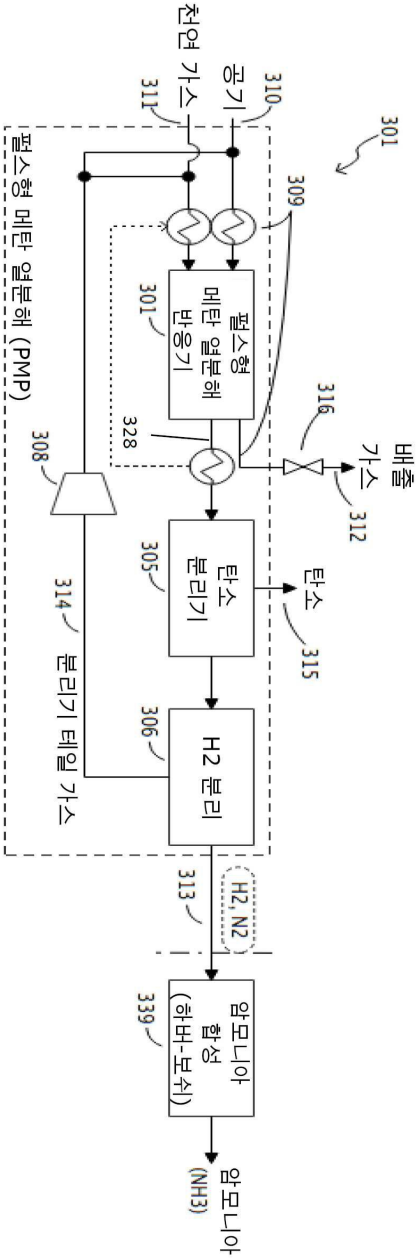
임의의 다른 측면 또는 구현예의 임의의 부분과 조합되거나 구현될 수 있음이 고려된다.

도면

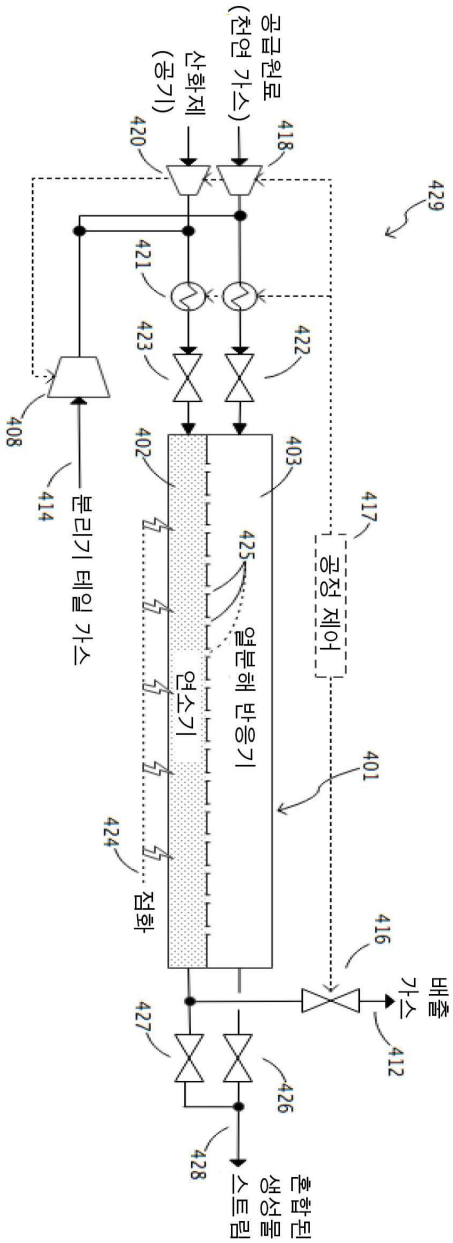
도면1



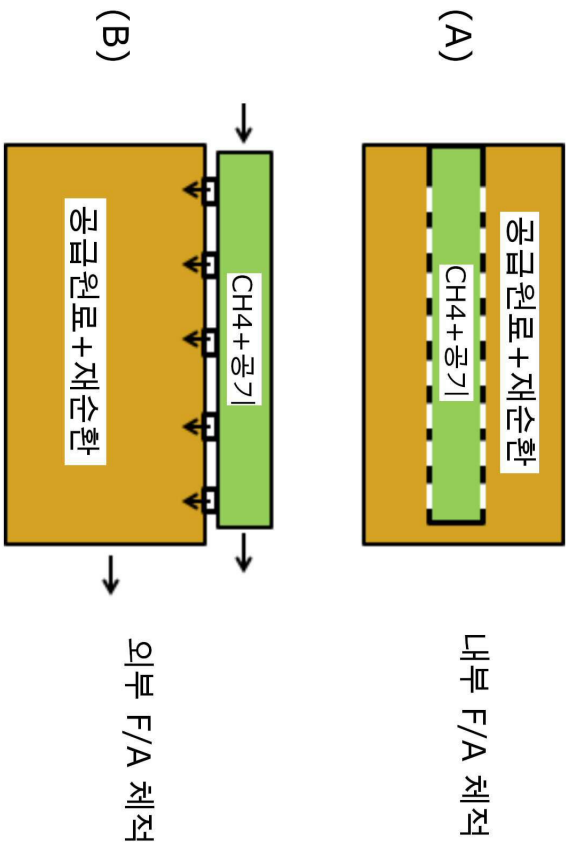
도면2


천연 가스
311
공기
310
301
309
펄스형 메탄 열분해 (PMP)
펄스형 메탄 열분해 반응기
301
328
316
배출 가스
312
308
탄소 분리기
305
탄소
315
314
분리기 테일 가스
H2 분리
306
313
H2, N2
암모니아 합성 (하버-보쉬)
339
암모니아 (NH3)

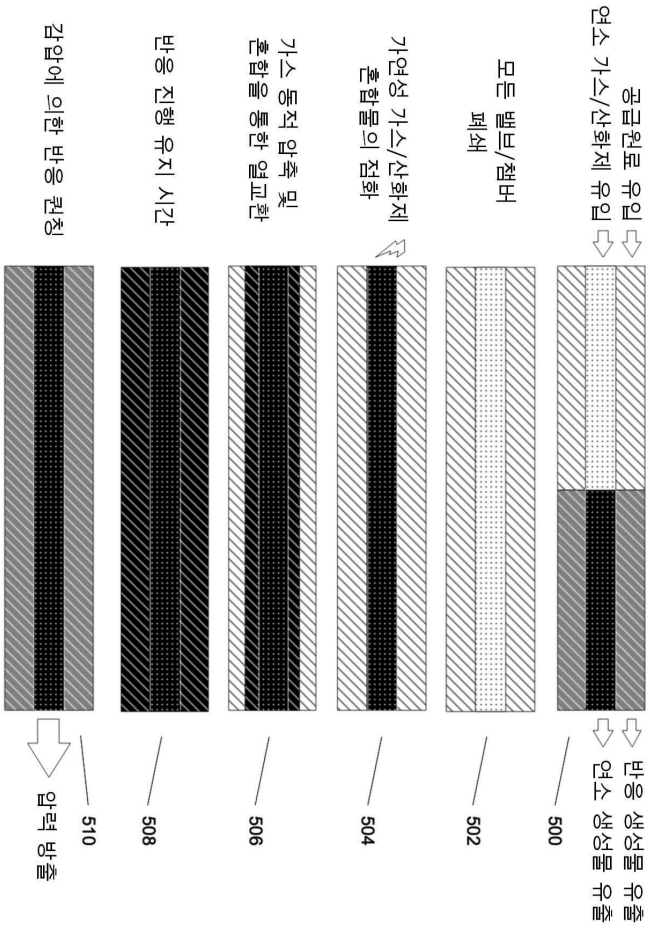
도면3


공급원료
(천연 가스)
산화제
(공기)
420
418
429
421
423
422
408
402
403
414
분리기 테일 가스
417
공정 제어
425
열분해 반응기
연소기
401
424
접화
416
배출
가스
412
427
426
428
혼합된
생성물
스트림

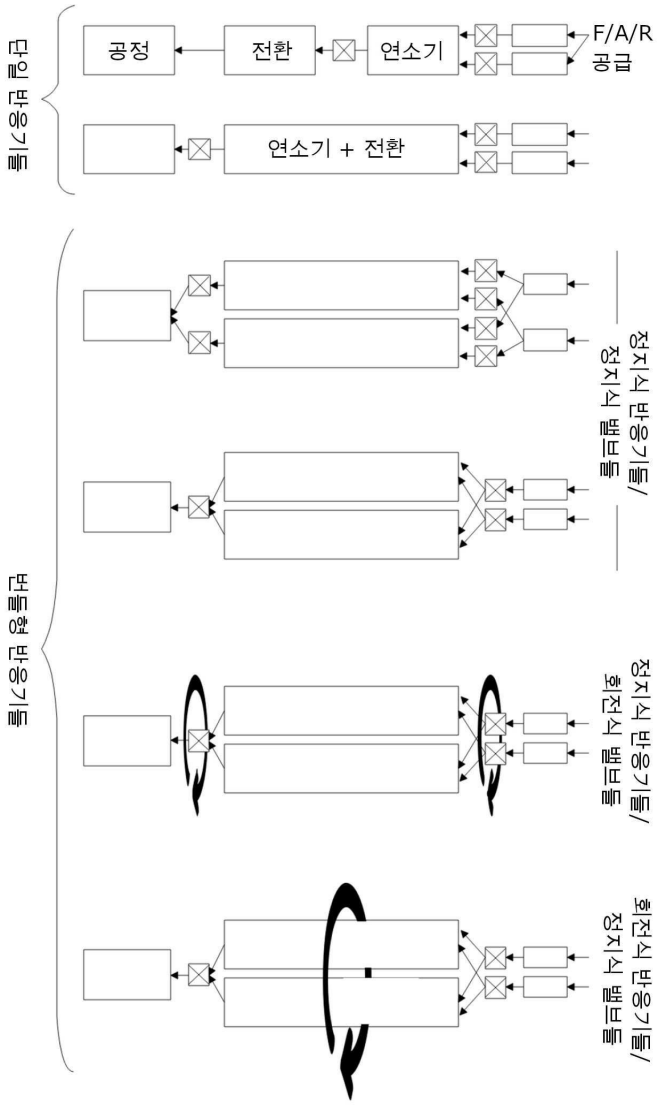
도면4



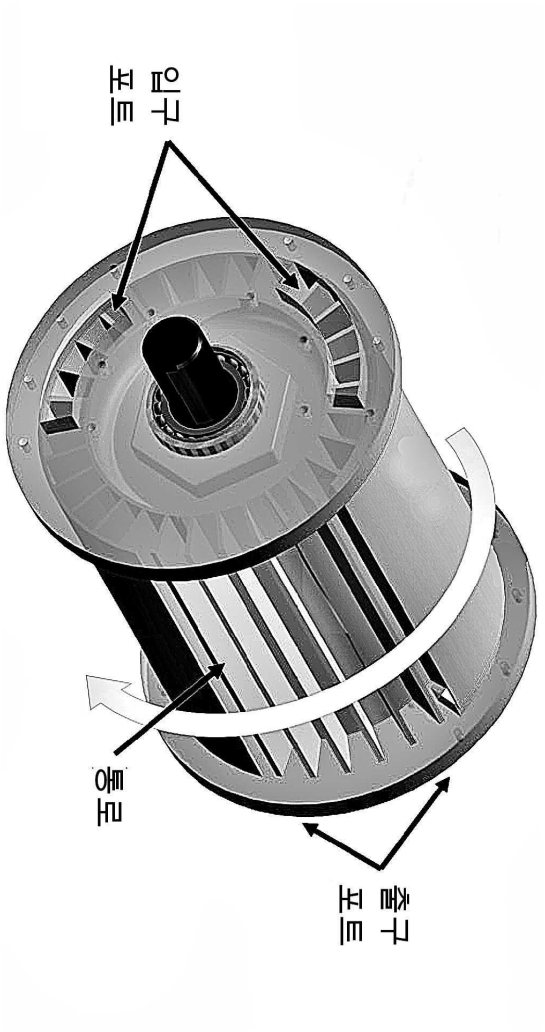
도면5


공급원료 유입
연소 가스/산화제 유입
모든 밸브/챔버 폐쇄
가연성 가스/산화제 혼합물의 점화
가스 동적 압축 및 혼합을 통한 열교환
반응 진행 유지 시간
감압에 의한 반응 퀀칭
반응 생성물 유출
연소 생성물 유출
500
502
504
506
508
510
압력 방출

도면6

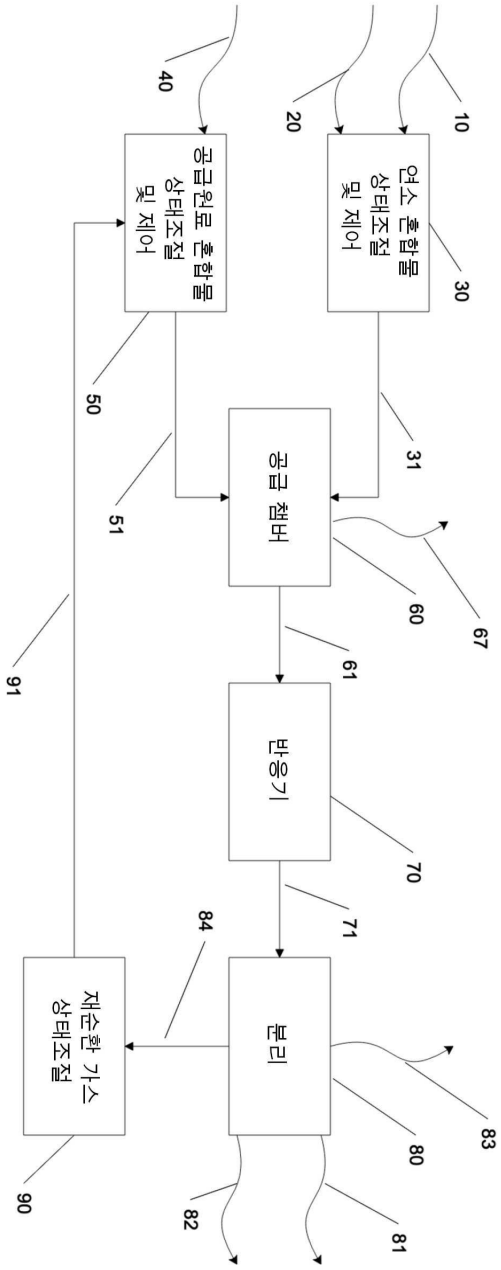

단일 반응기들
공정
전환
연소기
F/A/R
연소기 + 전환
버블형 반응기들
정지식 반응기들/
정지식 밸브들
정지식 반응기들/
회전식 밸브들
회전식 반응기들/
정지식 밸브들

도면7

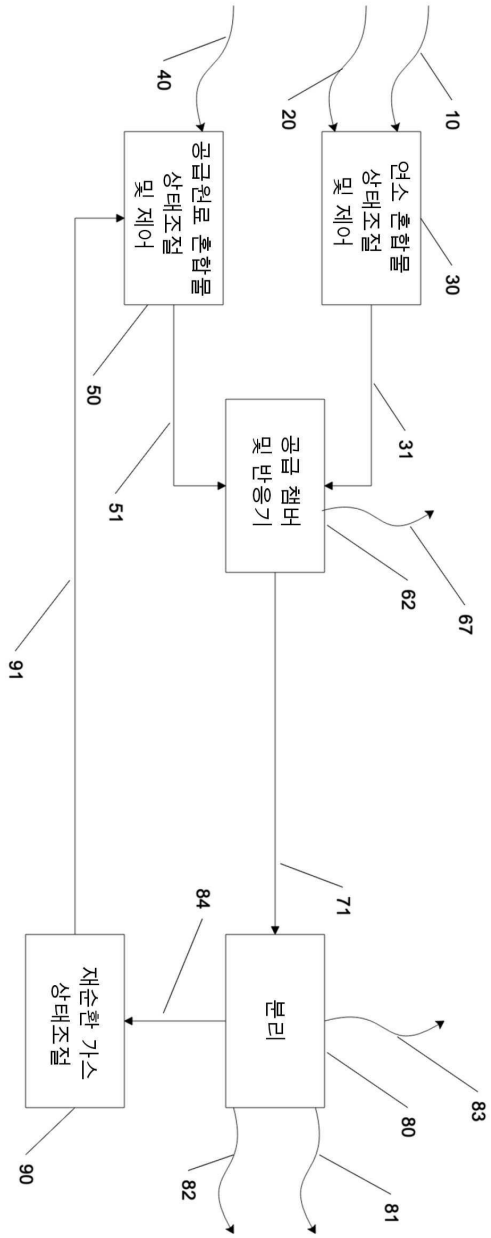


입구/출구 포트를 갖는 회전식 반응기

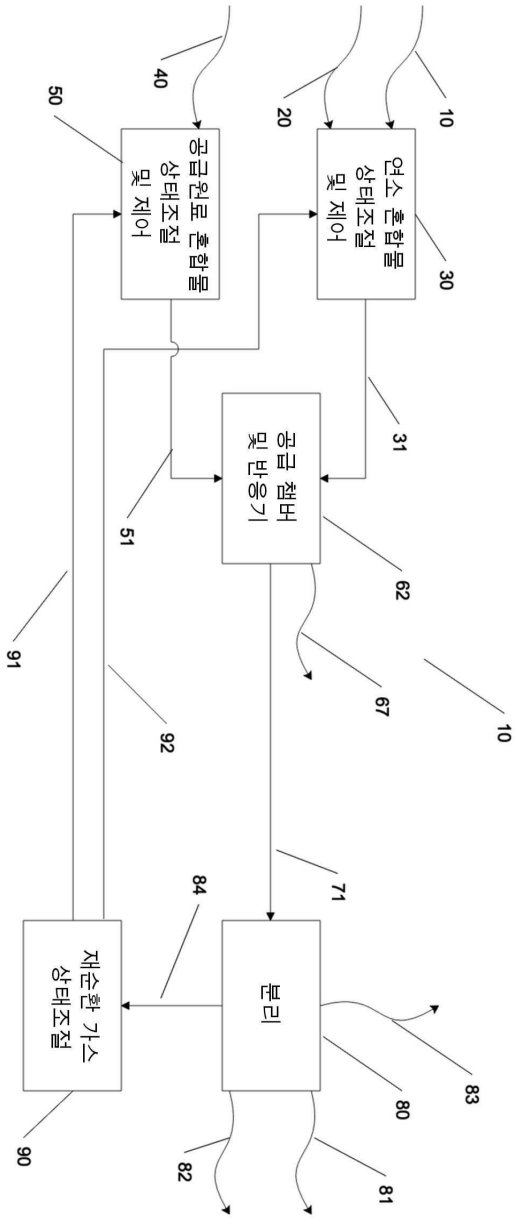
도면8


40
20
10
공급원료 혼합물 상태조절 및 제어
연소 혼합물 상태조절 및 제어
50
30
31
51
공급 챔버
60
67
91
61
반응기
70
71
84
재순환 가스 상태조절
분리
83
80
90
82
81

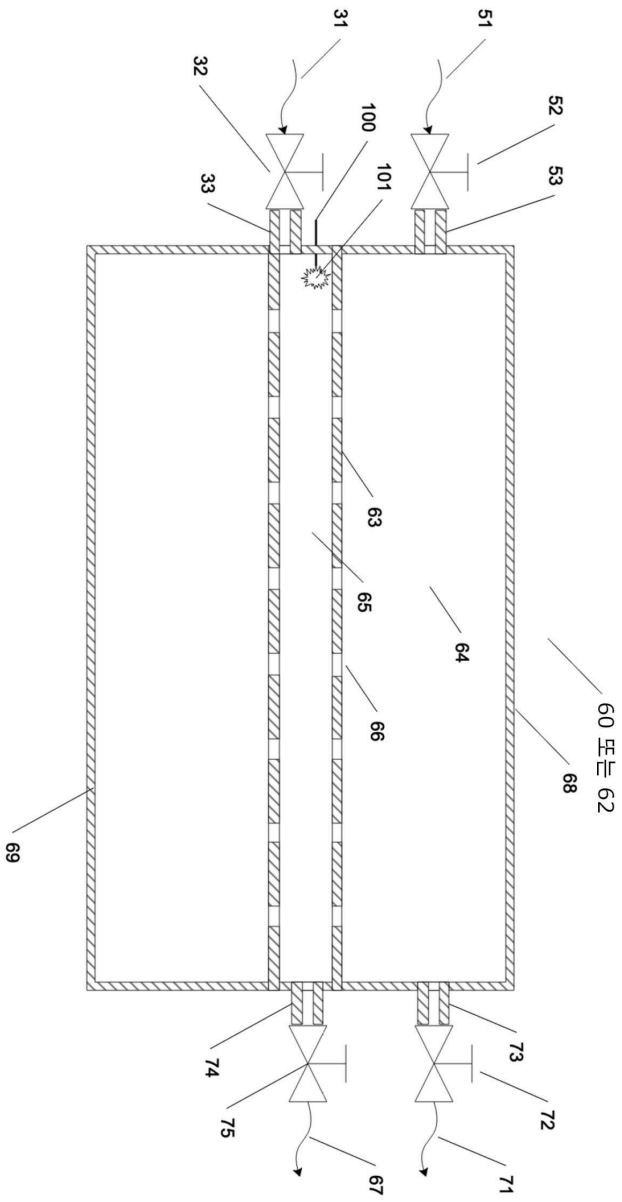
도면9


40
20
10
공급원료 혼합물 상태조절 및 제어
연소 혼합물 상태조절 및 제어
30
50
31
51
공급 챔버 및 반응기
62
67
91
71
84
재순환 가스 상태조절
분리
83
80
90
82
81

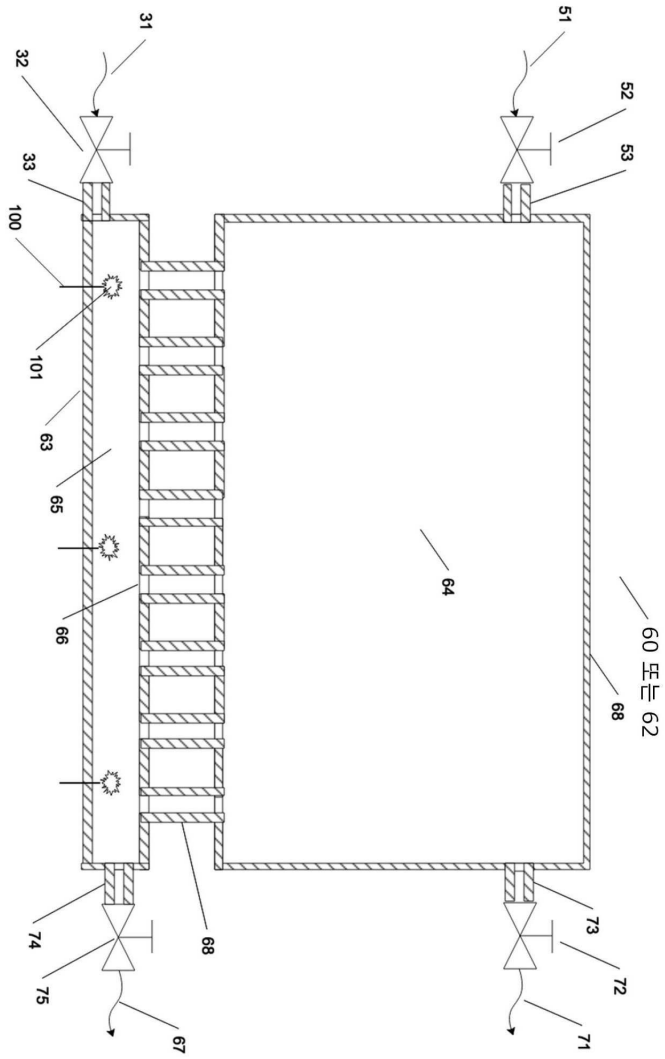
도면10


40
50
20
10
공급원료 혼합물 상태조절 및 제어
연소 혼합물 상태조절 및 제어
30
31
공급 챔버 및 반응기
51
62
91
67
10
92
71
84
재순환 가스 상태조절
분리
83
80
82
81
90

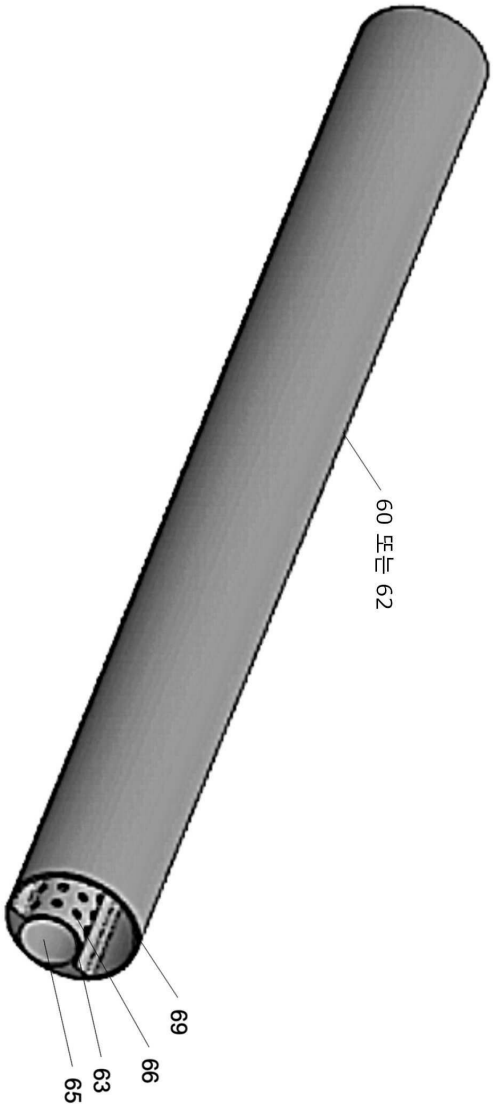
도면11



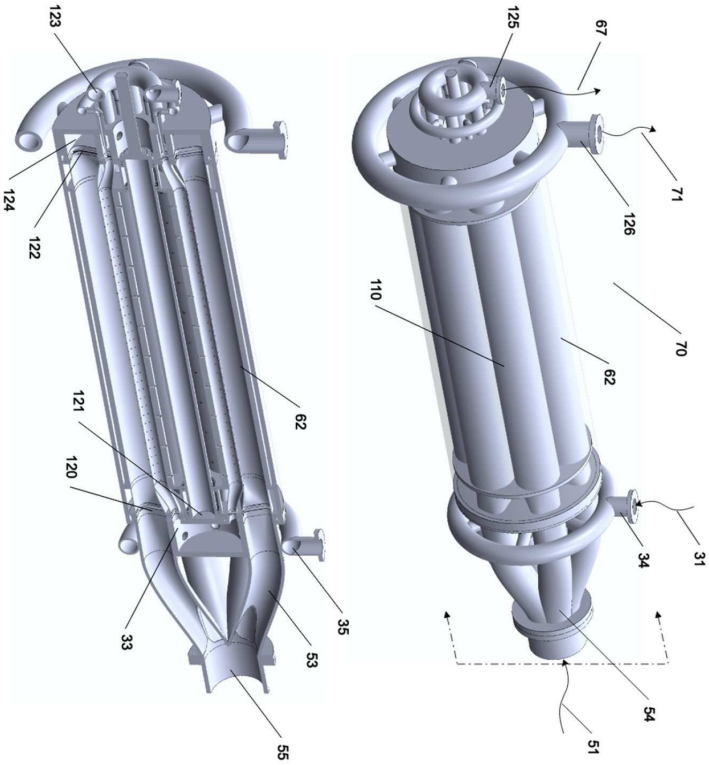
도면12



도면13



도면14


123
124
122
121
120
62
33
35
53
55
125
67
71
126
110
70
62
34
31
54
51