

A. C. Axelord and T. E. O'Kare

窒素의 여러 物性과 다른 元素들과의 分離 및 結合에 관한 初期의 試圖들은 多數의 歷史的인 文獻을 通하여 報告되어 왔다. 그중엔 大氣中の 窒素가 還元, 酸化 및 選擇의 反應을 할 수 있다는 것도 發見되었으며, 오늘날 위의 세가지 工程中에서 가장 重要한 것은 水素와 함께 還元하는 것이다. 그러나 이것은 窒素 固定技術의 進步에 起因하는 것이 아니고, 값싼 水素의 製造工程의 出現과 原料物質의 利用에 起因한 것이다. 直接 合成法에서, 窒素는 암모니아製造를 위한 觸媒의 使用에 의하여 水素와 反應하여 아주 쉽게 固定된다.

水素固定(Hydrogen Fixation)의 化學과 熱力學은 오랜 세월동안 잘 研究 整理되어 왔다. 表 5.1에서 알 수 있는 바와 같이 일단 제조된 암모니아는 여러가지 効用成分이 包含되어 있는 肥料과 그 混合物을 製造하기 위하여 磷 및 加里 成分과 여러가지로 結合시켜 利用한다. 이 表에서 나타난 肥料의 量은 암모니아 生産量 약 3,000,000 short tons를 기준으로 잡았으며 이것은 그 해에 美國의 合成生産品의 4분의 3에 該當하였다.

人口增加動態는 종종 肥料需給計劃에 使用되는 수가 흔히 있다. U.N.資料에 의해 作成된 表 5.2는 1953년에서 1959년 사이에 몇몇 國家에 관하여 人口增加와 每人當 窒素質의 消費를 比較한 것이다. 每人當 窒

素質 消費의 年平均이 增加하는 것은 人口增加에 起因하며, 그 消費率이 해마다 增加함을 알 수 있다.

암모니아 第一次 窒素製品

(Ammonia: The Primary Nitrogen Product)

암모니아直接合成法인 Haber 工程의 操業이 商業的으로 成功하기 以前엔 窒素質肥料의 資源으로서 Chile의 硝石鑛 및 石炭乾溜에서 副生하는 硫安 뿐이었다. Nitrogen誌에 記載된 計算値에 依하면 Chile 硝石이 1850년부터 1900년까지 窒素質肥料의 約 70%를 供給하였고 1914년까지는 約 50% 供給하였다고 한다. 反面에 1910년에, 全窒素質肥料의 約 1.4%에 不遇하던 合成窒素質肥料의 生産量이 1914년까지는 約 10%정도로 增加하였고 一次大戰 末期인 1918년에는 Chile 硝石과 合成窒素의 市場 比重은 거의 같았으며, 全世界生産量の 約 33~35%로 推算되었다. 그후로 Chile 硝石의 比重은 점점 減少하여 1958년에서 1959년 사이에는 約 2%의 線으로 줄어들었다. 이동한 合成암모니아의 製造量은 急激히 增加하여 1960년에서 1961년 사이에는 合成암모니아가 全窒素質生産量の 약 93%를 나타내었다. 初期合成암모니아工場이 成功的으로 稼動한 時期인 1921년 이래로 암모니아 生産能力은 急進적으로 자라났다. 1932년까지 美國에는 10個工場만 있었는데 一年總施設容量은 約 316,500 tons였고 1943년에는 17個所, 1962년 1월까지 64個所에서 年産 6,200,000 tons를 生産하였다. 또한 이미 計劃되었거

本稿는 美國 Reinhold Publishing Corporation에서 出版한 "Fertilizer Nitrogen-Its Chemistry and Technology"中 第5章인 Production of Synthetic Ammonia를 번역 發刊한 것이다.

Table 5.1. Ammonia Usage in Major Fertilizer Products

Raw Material	Primary Reactant	Primary Product	Secondary Reactant	Secondary Product	Tertiary Reactant	Tertiary Product	Fertilizer Materials	U.S. Consumption for Year Ended June 1959 (short tons*)
hydro carbons	steam, air	ammonia					As Nitrogen: anhydrous ammonia	681,073
							aqua ammonia	
			water	aqua ammonia			urea solids	482,818
			carbon dioxide	urea			ammonium nitrate and nitrate limestone solids	110,176
			air	nitric acid	ammonia	ammonium nitrate		1,579,148
							ammonium sulfate	549,945
			sulfuric acid	ammonium sulfate			Fertilizing solutions	504,440
							As Phosphorus: ammonium phosphates	182,508
			phosphoric acid	ammonium phosphate			ammonium phosphate sulfate	336,759
			phosphoric acid sulfuric acid	ammonium phosphate sulfate				
			phosphate rock nitric acid	ammonium phosphate nitric			ammonium phosphate nitrate	20,334
							Fertilizer Mixtures: nitrogen-phosphorus-potassium	14,843,274
							nitrogen-phosphorus	418,130
							nitrogen-potassium	279,301

* Figures selected from Scholl, W., et al., "Consumption of Commercial Fertilizers and Primary Plant Nutrients in the U.S.", ARS, Annual Reports, U.S. Department of Agriculture, Fiscal Year 1959.

Table 5.2. Population Increase and Nitrogen Nutrient Consumption for Selected Countries (year 1953 and 1959)

	Population in Millions			Nitrogen Nutrient Consumption (1000 metric tons/million population)		
	1953	1959	Average Yearly Increase(%)	1953	1959	Average Yearly Increase(%)
World	2,436	2,695	1.75	2.15	2.97	6.2
Brazil*	58	64	2.50	0.23	0.68	32.5
Canada	15	17	2.85	2.5	3.6	7.3
France	43	45	0.92	6.3	10.7	16.9
India	373	403	1.20	0.28	0.45	10.1
Japan	87	93	1.10	4.6	7.4	10.1
Mexico	28	33	3.10	0.56	4.2	108.2
United Kingdom	51	52	0.42	4.6	6.6	7.3
United States	160	177	1.50	10.2	13.2	4.9
West Germany	49	35	1.20	8.5	10.9	2.1

* Complete data available from 1955 only

나 建設途上에 있는 11 個所의 새로운 工場들로부터 美國의 아모니아年産能力은 750,000 tons 나 더 增加될 것이다. 이들 工場은 表 5.3 에 表示하였다. 그리고 1960

년에는 全世界合成아모니아生産量 가운데 美國은 35% 以上을 占하고 있는 것이 알려졌다. 工場經濟上의 觀點으로 볼 때 이미 잘 알려져 있는 바와같이 다음과 같은

사실이 있다. 그것은 美國以外의 大部分의 工場들은 더 작은 單位容量을 가지고 있으며 石炭 또는 코-크스를 사용하여 水素를 얻는 곳이 50%以上이나 된다는 점이다. 도리켜보건데 美國에서 合成窒素産業의 엄청난 成長은 第2次大戰 때의 需要와 韓國動亂에 起因하였다. 1950 년도 初期로부터 窒素肥料의 使用法이 出現하여 그 結果 그 産業의 加速의인 成長을 위한 계기가 되었다. 이러한 現狀가운데는 다음과 같은 것을 포함하고 있다. 즉 암모니아의 直接的인 應用方法의 導入, 確安의 直接使用法의 受容, 多成分肥料의 使用法, 成分의 濃縮과 分析에 重點을 두는 것, 肥料의 季節的需給計劃의 開始 및 特殊作物用肥料과 混合肥料의 使用法等이다. 이러한 市場操作(Market Practices)의 一部는 製造技術의 發達을 유발시켰으나 發達의 大部分은 改良된 工程의 結果로 因한 것이었다.

암모니아 工程(Ammonia Process)

암모니아 製造工程技術의 發達을 볼 때 全工程이 3段

階로 構成되어 있다는 概念이 必要하다. 即 合成가스(Synthesis Gas)의 製造工程, 精製工程 그리고 암모니아合成工程이다. 合成가스製造工程은 水素製造와 適合한 窒素의 導入이 包含된다.

그리고 精製工程은 CO_2 와 CO 의 除去, 觸媒毒性的 除去 및 水素와 窒素($3\text{H}_2/1\text{N}_2$)의 理論的比率의 調節을 包含하여, 암모니아合成工程은 높은 溫度와 壓力下에서 窒素의 觸媒에 依한 固定과 암모니아製品의 回收를 包含한다. 이들 段階全體도 많이 變化되고 改良되어 왔지만 가장 特記할 것은 合成가스의 製造에 重點을 두어왔다는 것이다. 이들 發達은 거의 自然가스의 供給과 石油로부터 分離시킨 燃料의 有用性的 劇的上昇에 依하여 達成되었으며 또한 그것은 암모니아合成工程에 對한 水素資源의 增加를 可能케 하였다.

原料物質의 推移(Raw Material Aspects)

第2次大戰 前에는 石炭과 코스크에 依한 方式이 全世界암모니아製造 施設容量의 90%를 해야했으나, 現

Table 5.3. Anhydrous Ammonia Plants, January 1, 1962.

Name of Company	Plant Location	NH ₃ Capacity (thousand tons/year)
1. Allied Chemical Corporation	Hopewell, Virginia	400
2. Allied Chemical Corporation	LaPlatte, Nebraska	76
3. Allied Chemical Corporation	South Point, Ohio	320
4. American Cyanamid company	Fortier, Louisiana	53
5. Apache Powder Company	Benson, Arizona	11
6. Armour Agricultural Chemical Company	Festus, Missouri	86
7. Armour Agricultural Chemical Company	Cherokee, Alabama	126
8. Atlantic Refining Company	Philadelphia, Pennsylvania	60
9. California Ammonia Company	Lathrop, California	45
10. California Chemical Company	Richmond, California	115
11. California Chemical Company	Fort Madison, Iowa	105
12. Calumet Nitrogen products Company	Hammond, Indiana	108
13. Coastal Chemical Corporation	Pascagouala, Mississippi	70
14. Collier Carbon and Chemical Corporation	Brea, California	115
15. Commercial Solvents Corporation	Sterlington, Louisiana	144
16. Consumers Cooperative Association	Hastings, Nebraska	70
17. Cooprative Farm Chemicals Association	Lawrence, Kansas	147
18. John Deere Chemical Company	Paryor, Oklahoma	72
19. Diamond Alkali Company	Deer Park, Texas	40
20. Dow Chemical Company	Freeport, Texas	115
21. Dow Chemical Company	Midland, Michigan	36
22. Dow Chemical Company	Pittsburg, California	11
23. E. I. duPont de Nemours and Company	Belle, West Virginia	250
24. E. I. duPont de Nemours and Company	Gibbstown, New Jersey	75
25. E. I. duPont de Nemours and Company	Niagara Falls, New York	11
26. Escambia Chemical Corporation	Pace, Florida	81
27. FMC Corporation	Charleston, West Virginia	24
28. Grace Chemical Corporation	Memphis, Tennessee	160

合成암모니아 製造

29. Hercules Powder Company	Hercules, California	55
30. Hercules Powder Company	Louisiana, Missouri	43
31. Hooker Electrochemical Corporation	Tacoma, Washington	22
32. Ketona Chemical Corporation	Ketona, Alabama	45
33. Mississippi Chemical Corporation	Yazoo City, Mississippi	117
34. Monsanto Chemical Company	El Dorado, Arkansas	224
35. Monsanto Chemical Company	Luling, Louisiana	184
36. Northern Chemical Industries	Searsport, Maine	45
37. Olin Mathieson Chemical Corporation	Lake Charles, Louisiana	131
38. Olin Mathieson Chemical Corporation	Niagara Falls, New York	6
39. Pennsalt Chemicals Corporation	Portland, Oregon	15
40. Pennsalt Chemicals Corporation	Wyandotte, Michigan	34
41. Petroleum Chemicals, Incorporated	Lake Charles, Louisiana	100
42. Phillips Chemical Company	Etter, Texas	208
43. Phillips Chemical Company	Pasadena, Texas	219
44. Phillips Pacific Chemical Company	Kennewick, Washington	73
45. Pittsburgh Plate Glass Company, Chemical Division	Natrium, West Virginia	27
46. Rohm and Hass Company	Deer Park, Texas	50
47. St. Paul Ammonia Products Company	Pine Bend, Minnesota	110
48. San Jacinto Chemical Division, Smith-Douglass Company	Houston, Texas	40
49. Shell Chemical Corporation	Pittsburg, California	110
50. Shell Chemical Corporation	Ventura, California	73
51. Solar Nitrogen Chemicals, Inc.	Lima, Ohio	133
52. Solar Nitrogen Chemicals, Inc.	Joplin, Missouri	168
53. Southern Nitrogen Company	Savannah, Georgia	150
54. Southwestern Nitrochemical Crop.	Chandler, Arizona	23
55. Spencer Chemical Company	Henderson, Kentucky	76
56. Spencer Chemical Company	Pittsburg, Kansas	134
57. Spencer Chemical Company	Vicksburg, Mississippi	74
58. Sun Oil Company	Marcus Hook, Pennsylvania	108
59. Tennessee Corporation	Tampa, Florida	123
60. Tennessee Valley Authority	Wilson Dam, Alabama	90
61. The Texas Company	Lockport, Illinois	65
62. U.S. Steel Corporation	Geneva, Utah	72
63. U.S. Industrial Chemicals Division, National Distillers Corporation	Tuscola, Illinois	70
64. Valley Nitrogen Producers	Fresno, California	65
Total Capacity		6,203
Anhydrous Ammonia Plants Proposed or Under Construction		
1. Amoco (American Oil Company)	Texas City, Texas	165
2. Central Nitrogen, Inc.	Near Terre Haute, Indiana	115
3. Dow Chemical Company	Plaquemine, Louisiana	50
4. E.I. duPont de Nemours Company	Victoria, Texas	—
5. Farmers Chemical Association	Chattanooga, Tennessee	60
6. Grace Chemical Company	Big Spring, Texas	60
7. Hawkeye Chemical Company	Clinton, Iowa	105
8. Monsanto Chemical Company	Muscataine, Iowa	70
9. Pure Oil Company	Worland, Wyoming	11
10. Shamrock Gas and Oil Company	Dumas, Texas	53
11. Tenneco Chemical Company	Houston, Texas	53
Total known reported capacity of plants proposed and under construction		742

Table 5.4. Trends in World-Feedstock Utilization for Synthetic Ammonia Manufacture

Feedstock	Usage as Per Cent of World Capacity	
	Feb., 1959	Feb., 1962
Natural gas	31	38
Fuel oil	15	13
Refinery gas	9	7
Coal and coke	40	40
Other	5	2
	100	100

Table 5.5. Present Trends in Feedstock Utilization for Synthetic-Ammonia Manufacture in Selected Countries

Feedstock	Usage as Per Cent of Total For:								
	Belgium	France	Italy	Nether-lands	Norway	West Germany	U. S. A.	USSR	Japan
Natural gas	—	30	61	12	—	—	77	29	15
Refinery gas and naphtha	14	12	17	—	—	2	8	—	7
Fuel oil	22	3	2	10	—	11	2	—	10
Coke-oven gas	59	48	15	55	—	46	2	34	32
Water gas	5	6	3	23	—	41	8	24	—
Electrolytic hydrogen	—	1	2	—	100	—	—	—	11
Other	—	—	—	—	—	—	3	13	25*
	100	100	100	100	100	100	100	100	100

* Not included in cited source material but from other references judged to be crude oil.

在는 表 5.4, 5.5에서 알 수 있는 바와 같이 自然가스와 石油燃料가 第一次 供給原料로서 石炭과 코크스를 代身하게 되었다.

合成가스 製造(Synthesis-gas Preparation)

特定된 供給原料 및 適當한 合成가스製造工程은 表 5.6 및 5.7에 表示하였다. 表 5.7의 適用란에서 알 수 있듯이 現在 가장 關心을 가지고 있는 工程은 無接觸部分酸化工程 및 蒸氣炭化水素改質工程이다. 生産의 基本手段으로서의 低溫工程과 1段階水素生産方式으로서의 觸媒部分酸化(Catalytic partial oxidation)工程은 다만 特別한 경우에만 利用된다. 몇가지 例로서는 「高含量水素精製가스와 過剩酸素는 거의 경비가 들지 않는다는 것이다.」

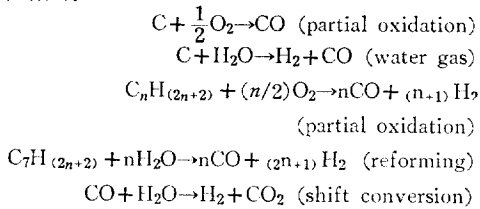
그리고 지난 10餘年前에는 精製工場에서 나오는 水素를 廢棄하였으나 오늘날에는 대부분의 精製工場들은

市場適應性を 增加하기 爲하여 水素製造單位工場을 建設한다는 것은 興味있는 것이다. 이 單位工場들은 同一한 基本工程과 供給原料를 利用한다.

水蒸氣—酸化水素改質工程은 넓은 範圍에 걸친 受容性を 지니고 있다. 最近에는 美國의 合成암모니아중 약 65%가 自然가스의 水蒸氣改質法에 依해 製造된다는 것이 報告되었다. 無觸媒部分酸化工程의 出現으로 因한 이 工程의 成長은 競爭投資에 起因하며 空氣分離工場(Air-Plant) 및 炭素除去問題의 省略에 依한 補助施設의 經費의 減少에도 영향이 있는 것이다. 無觸媒部分酸化工程은 改質할 수 있는 供給原料를 利用할 수 없는 곳, 即 重油나 固體炭素質이 使用될 수 있는 곳, 또는 特殊한 條件이 介在하는 경우 그것이 適當한 經濟性を 부여하는 곳에 主로 採用된다.

一般的으로 分子量的 增加에 따라 여러가지 難點과 工程費用이 增加한다. 거의 例外없이(특히 coke-oven gas), 가장 經濟的인 供給原料는 H_2/C 比가 가장 높은

것이라고 말할 수 있다. 이것은 다음의 反應式에서 說明할 수 있다.



水素의 大部分은 炭素로부터 제조하기 때문에, 反應 觸媒, 炭酸가스除去를 위하여 그 需要가 增加하며 따라서 投資와 操業費가 보다 높게된다.

表 5.7 에 記載되어 있는 諸工程들은 그림 5.1의 A, B, C 및 D 에 圖式的으로 나타내었다. 그것들은 典型的인 것이며 合成가스製造의 普通方式을 보여준다. 精製 및 熱回收順序는 特殊한 境遇에따라 變할 것이다.

Table 5.6. Feedstocks for Synthesis-Gas Production

Feedstock	Characteristics	Synthesis Gas Preparation Processes*
1. Electrolytic hydrogen	Impurities are trace quantities of oxygen and chlorine.	Purification by absorption and catalytic deoxidation or combustion
2. Hydrogen-rich refinery gas	Contains 80–90% hydrogen plus aliphatic hydrocarbons; generally no heavier than butane.	Low temperature purification or more hydrogen may be produced, if required, by reforming.
3. Coke-oven gas	Wide range of impurities including NO, COS, and heavy hydrocarbons.	Absorption and low temperature purification or catalytic partial oxidation.
4. Natural gas	Easily removed sulfur compounds are usually the only impurities.	Steam reforming or partial oxidation.
5. Petrochemical and cracked refinery gas	Composition variable with time, contains olefines and sulfur; petrochemical gas may contain acetylenes and diolefines.	Steam reforming or partial oxidation.
6. Liquefied petroleum gas	Largely propane and butane, but may contain olefines, COS, and sulfur compounds.	Steam reforming or partial oxidation.
7. Light gasoline fractions	Refractory sulfur requires special treatment for reforming.	Steam reforming or partial oxidation.
8. Crude and residual oils	Ash, metals, and high sulfur.	Partial oxidation.
9. Coal and carbonaceous materials	Ash, metals, high sulfur, tars; solids handling required.	Water-gas reaction and/or partial oxidation.

* Nitrogen is introduced in the air or as a purified gas, depending on the feedstock and method of hydrogen preparation.

Table 5.7. Synthesis-Gas-Preparation Processes

Type Process	Application	Remarks
Low temperature	Hydrocarbon-rich gases. Also used as purification step with other processes.	Commercial operation generally at 200–400 psig. Residual methane level essentially zero.
Noncatalytic partial oxidation	Hydrocarbons containing less than 65% H ₂ +CO, but otherwise full range including crude and residual oils.	Commercial operation at pressures in excess of 500 psig. Treatment required for carbon in the effluent gas.
Catalytic partial oxidation (secondary reforming)	Hydrogen containing hydrocarbon feeds up to and including light gasoline fractions.	Commercial operation at pressures up to 350 psig. Feed must be desulfurized.
Steam-hydrocarbon reforming	Hydrocarbon feeds up to and including light gasoline fractions.	Commercial operation at pressures up to 300 psig. Catalyst sensitive to sulfur compounds and olefines.

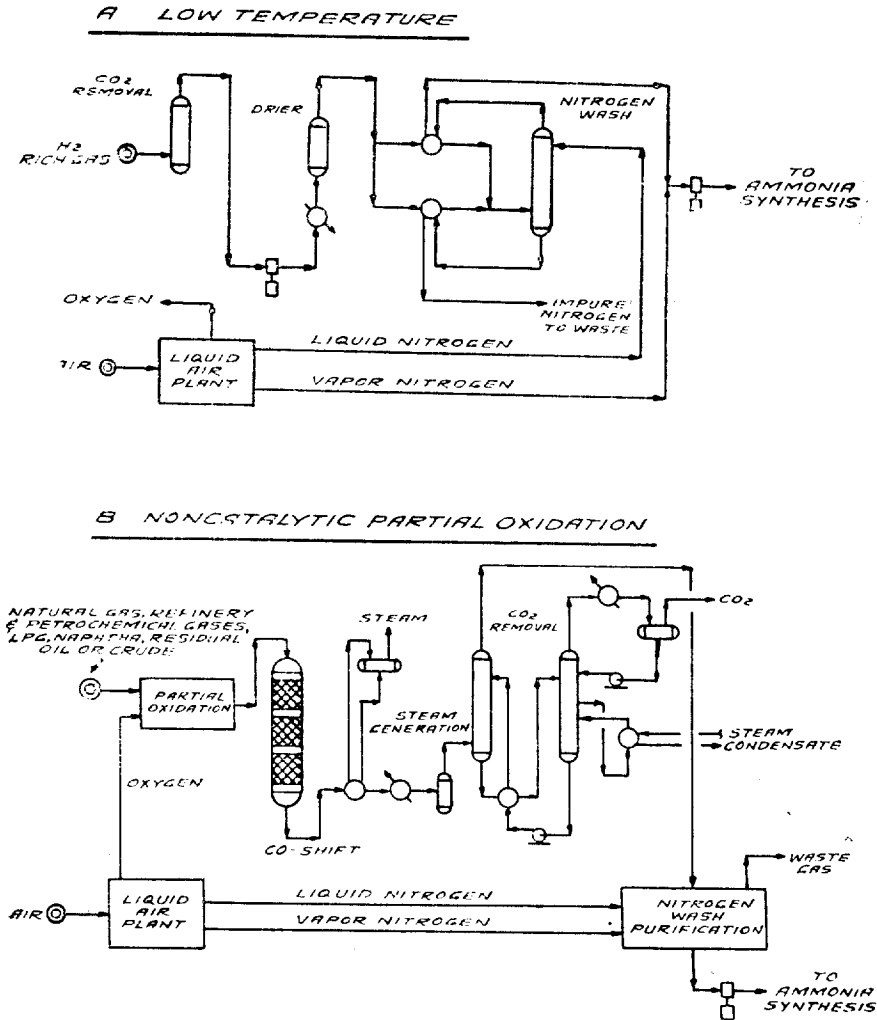


Fig. 5.1. Synthesis Gas Preparation and Purification

無觸媒 部分酸化

(Noncatalytic Partial Oxidation)

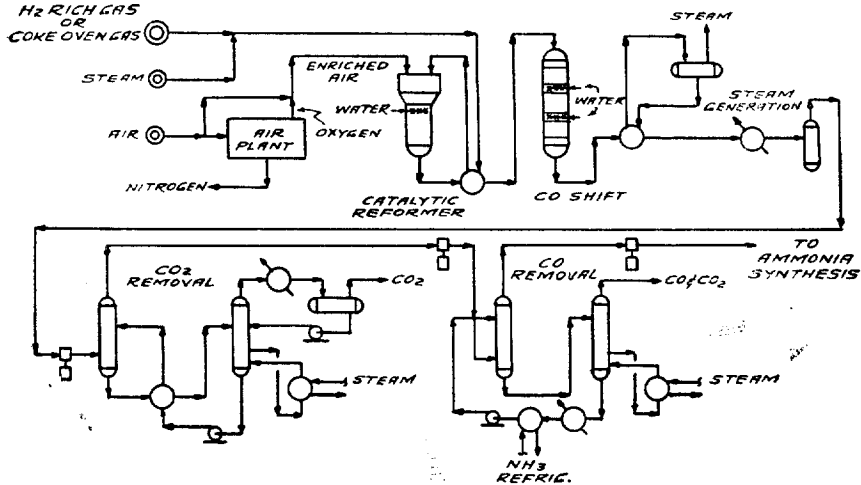
部分酸化에 의한 原料水素의 製造에 관한 典型的인 單位工場에 있어서 炭化水素供給原料 및 酸素 또는 酸素含量이 많은 空氣는 各各 豫熱되어서 溫度가 1082°C에서 1482°C, 壓力은 34 atm에서 反應이 일어나는 耐火物로 內張된 反應室로 送入하여진다. 重炭化水素와 함께 水蒸氣를 첨가시키는데 그것은 流速을 維持하고 豫熱途中의 接觸分解을 抑制하고 炭素生成의 調節 및 이들 燃料의 水素對炭素比가 낮은에서 일어나는 높은 斷熱火염溫度를 低下시키기 위한 것이다.

이 工程에 對한 根底는 酸素와 methane의 發熱反應

이다. 이 反應은 1933년경 nickel 觸媒의 存在下에 大氣壓에서 Padovani에 의하여 研究되었다. 그리고 이 工程은 獨逸 Oppau에서 Schiller等에 의하여 좀 늦게 商業化되었다. Padovani와 마찬가지로 그들도 nickel 觸媒를 使用하여 大氣壓에서 反應을 遂行하였다. 酸素와 메탄은 미리 混合되어 火염의 전파속도보다 큰 速度로 燃燒室의 入口를 通하여 反應器에 供給된다. 그리고 第二次大戰 以後에 Hydro-carbon Research는 이 工程에 對한 壓力變化에 대하여 研究하였으며 또 1940年경에 Texaco는 모든 混合이 反應帶域內에서 行해지는 것을 許容하는 特別히 設計된 燃燒器의 使用을 包含하는 單純화된 裝置를 開發시켰다.

최초엔 供給原料로서 自然가스를 使用하였으나 후에

C CATALYTIC PARTIAL OXIDATION (SECONDARY REFORMING)



D STEAM HYDROCARBON REFORMING

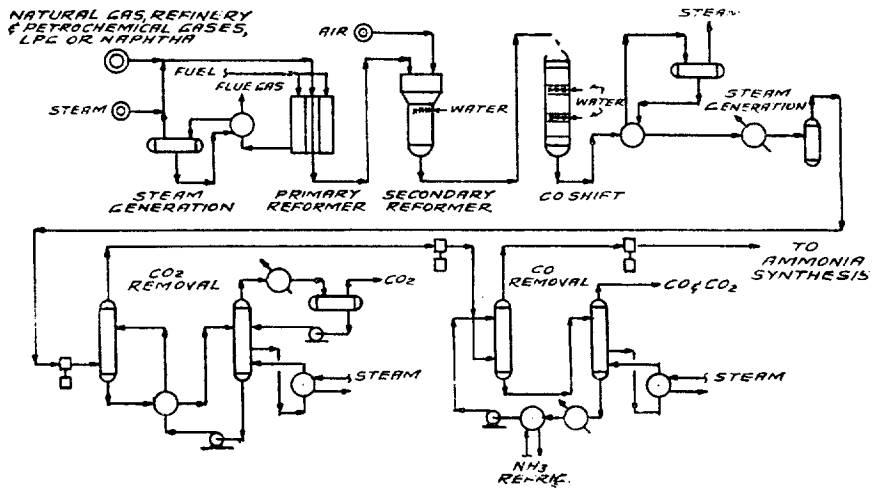


Fig. 5.1. Continued.

는 輕油나 重油도 利用하게 되었으며 이 Texaco 工程을 맨처음 적용한 것은 1946 년에서 1954 년까지 Fischer-Tropsch 工程의 pilot-plant 에 쓰일 合成가스를 生産하기 위하여 California 의 Montebello 에 있는 Texaco Laboratory 에서 運轉되었다. 그후에 이 工程은 全世界를 通하여 大部分의 암모니아 및 수소공장에서

合成가스를 製造하기 爲해 건설되었다. 이와 비슷한 工程들이 Shell, Koppens-Tozek, Fauser-Montecatini, Oesterreichische Stickstoff Werke A.G. 등에 依해서 開發되어왔다. 이들의 開發과 並行해서 部分酸化에 依한 石炭의 가스화도 研究되었으며 이것은 石油缺乏資源地域에서 Fischer-Tropsch 에 依한 重炭化水素製造에

對한 展望이 이를 자극한 것이다. 그러나 이것은 壓力이 作用하는 氣化器內部로 固體를 送入하는것, 灰分및 殘滓의 除去, 灰分含量, 組成 및 石炭의 高溫特性에 對한 轉化의 經濟的인 達成에 對한 問題點으로 因한 障室을 받게 되었으나 이러한 難關에도 불구하고 泥炭, 褐炭에서부터 無煙炭에 이르기까지 成功的으로 石炭의 氣化가 이루어졌다. 그리고 400 psig 정도의 高壓에서 의 操業도 成就되었다. 이 工程은 Winkler, Lurgi, De Mag, Koppers, Texaco, the U.S. Bureau of Mines, the American Gas Association, the Institute of Gas Technology, the British Coal Utilization Research Association 등은 팔목할만한 貢獻을 하였다.

舊式操業의 部分酸化工場에서 만들어진 氣는 CO/CO₂比가 높으며 自然氣는 그 比가 18 정도이고 燃料

油는 9 정도이다. 炭素生成量은 供給原料의 종류에 따라 變하며 燃料油를 사용할 때는 그 供給量의 2~4%정도 밖에 炭素가 生成되지 않으므로 自然氣에서는 그 生成量을 거의 無視할 수 있다. 流出가스(effluent gas) 내의 未轉化炭素粒子들은 처음에는 문제가 되었으나 設計上의 改量으로 이제는 問題點이 解決되었다. Texaco 工程의 資料를 表 5.8에 表示한다.

水蒸氣-炭化水素 改質

(Steam-Hydrocarbon Reforming)

水蒸氣-炭化水素改質工程은 熔解하기 어려운 Nickel 촉매에 의한 水蒸氣-炭化水素의 吸熱反應으로 操作된다. 反應熱의 供給은 反應物質의 顯熱에 의하여 다시 말하면 觸媒充填反應室의 外部燃焼, 空氣 또는 酸素含

Table 5.8. * Typical Performance Data for the Texaco Partial Oxidation System

	Natural Gas	64° api Naphtha	9.7° api Fuel Oil
<i>Feed composition (wt, %)</i>			
Carbon	73.40	83.8	87.2
Hydrogen	22.76	16.2	9.9
Oxygen	0.76	—	0.8
Nitrogen	3.08	—	0.7
Sulfur	—	—	1.4
	100.00	100.0	100.0
Gross heating value (btu/lb)	22,630	20,300	18,200
<i>Product gas composition (mole, %)</i>			
H ₂	61.1	51.2	45.8
CO	35.0	45.3	47.5
CO ₂	2.6	2.7	5.7
N ₂	1.0	0.1	0.2
C ₁	0.3	0.7	0.5
H ₂ S	—	—	0.3
COS	—	—	0.0
	100.0	100.0	100.0
<i>Operating conditions</i>			
Pressure (psig)	340	350	350
Fuel and steam preheat (°F)	900	665	630
Oxygen feed temperature (°F)	260	105	72
<i>Flow rates, per mmcf of dry-product gas</i>			
Fuel(lb)	16,354	18,524	19,486
Steam (lb)	none	4,625	11,043
Oxygen (mcf)	248	239	240
Net carbon produced (lb)	none	112	none-1034 lb recycled
<i>Performance Data</i>			
Oxygen consumed, ft ³ /mcf of H ₂ +CO	225	248	258
Cold gas efficiency expressed as: (Higher heating value of H ₂ +CO as % of fuel used)	83.8	82.7	84.7

* Presented with premission of Texaco, Inc.

량을 많게한 空氣 및 高純度酸素를 사용한 가스 일부의 内部燃焼 또는 이러한 여러方法을 適當히 組合한 것들이다. 流出가스의 組成은 反應物質의 比와 壓力, 溫度 및 촉매 접촉시간의 函數이다.

1953年以前 即 Kellogg 會社가 California 洲의 Uentura에서 Shell 會社를 爲해 최초의 加壓改質工程을 企劃建設하기 以前의 일반공장에서의 操業은 약 0.7~1.3atm의 압력下에서 行하였으며 이것은 거의 常壓에 가깝다.

그러나 Shell 工場은 4 atm에서 正常操業을 하겠음 設計되었으며 最高 6 atm에서도 改質作業을 하였다. 이 工場의 成功이 있은후에 一連의 合成가스, 還元가스 및 水素工場들이 壓力을 10 atm까지 올려서 Kellogg, Chemico, Girdler 및 其他會社에서 設計하였다. 높은 壓力에서 行하는 操業의 特性은 反應方程式과 그反應에서의 乾燥氣體體積의 理論의인 팽창이 $(2n+1)$ 배라는 것을 알므로 말미암아 잘 理解될 수 있다. 가스가 根本의으로 보다 높은 壓力을 要求하기 때문에 大部分의 壓縮過程은 가스의 體積을 보다적게 한 상태에서 操業할 수 있으며 나아가서는 資本의 投資額과 操業費를 節約하게 된다. 이러한 利點때문에 壓力을 上昇시키는 경향은 점점 增加하며 壓力도 또한 上昇시키고 있다. 現在實施하고 있는 一次改質裝置의 出口壓力은 대개 20 atm이다. 이것은 현재기술로는 最適狀態이며 空氣의 壓縮率이 增加함에 反해서 合成가스의 壓縮率이 減少하며 이것은 合成가스 製造부분의 裝置費를 均衡化 시켜서 目的을 達成한다.

水蒸氣-炭化水素改質工場에서 使用되는 供給物質은 使用되는 觸媒가 硫黃에 敏感하여 炭素生成을 하며 어떤 條件下에서는 olefine을 分解할지도 모르므로 가압前處理를 要한다. 硫化炭化水素는 酸化鐵과 反應시켜 除去하며 mercaptan은 活性炭에 吸收시켜서 除去한다.

Hydrodesulfurization은 不溶性硫黃化合物의 含有를 要求한다. 이렇게 脫硫된 gas는 水蒸氣와 合流되어 改質爐의 對流部分에서 豫熱되며 이것은 다시 爐의 輻射部分인 管속으로 들어가서 反應이 일어나는 觸媒위를 通過한다. 一次改質爐를 나온 뜨거운 가스는 直接 觸媒層위로 空氣와 合流되는 二次改質爐로 送어진다. 使用空氣량은 精製된 合成가스內의 N_2/H_2 比를 3:1로 하는 것이 要求되며 가스의 一部分이 空氣中の 酸素와 燃焼하여 反應熱을 供給하며 溫度를 올려서 流出가스中的 메탄含量을 대단히 낮추게 된다.

合成가스精製(Synthesis Gas Purification)

無觸媒部分酸化나 水蒸氣-炭化水素改質工程에 依한 合成가스의 製造후에는 同一目的을 達成하는 精製工程의 여러가지를 組合시켜 使用한다. 이것은 炭酸가스의 觸媒反應, 수소제조用 물, 水性가스 Shift反應, 炭酸가스와 硫黃化合物의 除去및 殘餘炭酸가스의 除去部分으로 構成되어 있다.

암모니아合成가스는 오직 水素와 窒素가 3:1로 混合되어 있어야 함으로 經濟的인 比例로 除去되거나 減少되어야만 하는 不純物은 다음과 같다.

(1) 固體 혹은 固體塊, 汚染溶液 및 觸媒를 汚染시키는 物質. 이것들은 炭素, 기름증기(oil vapors), 不飽和 炭化水素, 水蒸氣(water vapors), 灰分 및 金屬酸化物等이다.

(2) 裝置를 腐蝕시키고, 觸媒에 毒性을 미치는 가스. 이것들은 硫黃化合物, 酸素, 水蒸氣 및 炭素化合物等이다.

(3) 水素나 암모니아合成 再循環系에서 不活性으로서 作用하는 窒素以外的 모든 가스. 合成再循環系는 메탄, 알곤, 헬륨을 包含하는 이들 물질들의 存在에 比例하여 淨化하여야 한다. 炭酸가스와 아주 微量의 H_2S 는 여러가지 捕集方法에 依하여 除去할 수 있으며 그 方法은 再生成 mono-ethanolamine, 水洗, 熱炭酸加里 및 Giammarco-Vetrocoke 溶液을 循環시키는 것이다. 殘餘炭酸가스는 捕集段階에서 再生할 수 있는 銅錯酸 암모늄, 銅포름암모늄 또는 두가지를 組合하여 사용하며 壓力은 107~313atm의 範圍에서 遂行된다. 그리고 微量의 炭酸가스를 除去하기 爲하여는 caustic washing을 하여야 한다.

一酸化炭素 除去는 촉매를 사용하여 메탄화(methanation)하는 方法과 液體窒素捕集方法이 있다. Methanation은 一酸化炭素, 炭酸가스 및 酸素를 高溫에서 水素와 反應시켜 메탄과 물이 생기게 하는 것이다. 생성된 물은 合成가스가 암모니아轉化系로 送어되기 前에 凝縮된다. 液體窒素捕集方式은 空氣分離工場에서 有利한 方法이다. 이 機構는 一酸化炭素를 除去할 뿐 아니라 不活性氣體의 量도 減少시킨다. 비록 不活性氣體가 암모니아 合成觸媒를 不活性化하지는 않지만 合成機構에서 이들의 存在는 水素와 窒素의 反應에서 分壓을 低下시키고 合成反應速度를 減少시킨다. 液體窒素捕集方式에서는 알곤을 약 250ppm으로 조절하고 있으며 또 다른 방법은 알곤을 조절하지 않고 단 不活性氣體와 함께 合成가스로 부터 淨化시킨다.

Table 5.9. *Typical Operating Data for Steam-Hydrocarbon Reforming Processes

	Natural Gas Feed		
	Low Pressure (Low Nitrogen)	Intermediate Pressure(High Nitrogen)	Intermediate Pressure (Low Nitrogen)
Ammonia capacity (ton/day)	300	300	300
Feed (mph)			
CO ₂	4.1	23	1.30
N ₂	2.3	127.91	16.87
C ₁	642.0	564.83	645.23
C ₂	28.7	49.79	49.74
C ₃	5.4	27.23	6.49
C ₄	1.4	7.78	.07
C ₅	0.3	.08	.58
C ₆	0.6	.08	.43
C ₇	0.5	.08	.22
H ₂ O	1605.5	3114.29	2714.23
Total	2290.8	3892.39	3435.15
Primary effluent (mph)			
H ₂	1647.9	2122.88	1988.40
CO	322.4	319.27	304.26
N ₂	2.3	127.91	16.87
CO ₂	187.0	323.67	287.38
C ₁	224.5	135.92	181.81
H ₂ O	917.3	2148.15	1837.81
Total	3301.4	5177.72	4615.84
Primary outlet pressure (psig)	125	220	220
Primary outlet temperature (F)	1470	1491	1481
Air to secondary reformer (mph)	1003.9	884.30	1010.99
Secondary effluent (mph)			
H ₂	1890.9	2143.01	2096.96
CO	530.6	441.36	466.07
N ₂	785.3	811.53	804.43
A	10.1	15.38	11.12
CO ₂	197.0	330.01	299.32
C ₁	6.3	7.50	7.37
H ₂ O	1110.7	2384.79	2076.74
Total	4530.9	6133.18	5762.01
Secondary outlet temperature (°F)	1760	1729	1754

* Presented with permission of the M. W. Kellogg Company.

암모니아 합성(Ammonia Synthesis)

암모니아합성은 높은 平衡轉化를 爲하여 壓力을 높이고, 높은 反應速度를 爲하여 溫度를 높여서 反應시키며 反應을 活發하게하고 平衡到達을 改善하기 爲하여 觸媒上에서 反應시킨다.

이미 言及한바와 같이 이 反應은 최초로 약 50여년 前 獨逸에서 Haber-Bosch 에 依하여 商業化되었다. 軸매로서는 鐵을 썼으며 轉化器의 壓力은 한때 약 272

atm, 538°C 에서 運轉하였으며 流出가스속에 5%~10% 程度 包含되어 있는 암모니아는 water scrubbing 에 依하여 回收했다. 그후에 그 工場은 未反應가스의 再循環을 包含하것금 改良되었으며 그 根本的인 工程概念은 아직까지 現代工場設計에도 採用되고 있다. 操業條件의 選擇, 轉化器內部的 設計, 암모니아製品의 回收를 爲한 方法, 再循環機構의 型式및 合成觸媒의 選擇은 많이 改良되어 왔다.

Haber 法보다 낮은 壓力下에서의 操業方式이 増加한

에 따라서 液狀製品의 回收을 改善하고 流出가스中의 암모니아含量을 增加시켰다. 높은 壓力은 熱力學的 效率을 低下시키며 合成가스壓縮機의 馬力數를 上昇시킨다. 또 操業溫度가 增加함에 따라 反應速度와 熱力學的 效率을 改善하였지만 암모니아의 分解를 惹起시키며 또한 觸媒의 壽命을 減少시키어 高合金熱交換裝置의 費用을 增加시킨다. 現在의 設計에는 촉매의 役割을 最大로하는 溫度의 範圍는 482°C에서 566°C 사이이다. 最適操業壓力은 使用하는 機構에 따라 다르지만 100~1000atm의 範圍이며 中壓工程은 246~354atm인데 美國과 유럽의 모든 이런 시설중 50%가 中壓法이다.

轉化器(Convertors)

現在의 암모니아 轉化器는 觸媒部分 或은 觸媒타구니로된 觸媒筒(Cartridge)과 外部熱交換器 或은 內部熱交換器로 이루어져 있는데, 그것은 送入되는 合成가스를 初期反應溫度까지 豫熱하여주는 役割을 한다. 轉化器의 設計는 두가지로 나눌 수 있다. 즉 反應熱을 調節하기 爲하여 傳熱表面이나 冷却管을 가지고 있거나 없는 單一連續觸媒層을 使用하는 것과 觸媒層사이에서 反應熱을 除去하거나 調節하기 爲하여 몇개의 觸媒層을 가지고 있는 것이다.

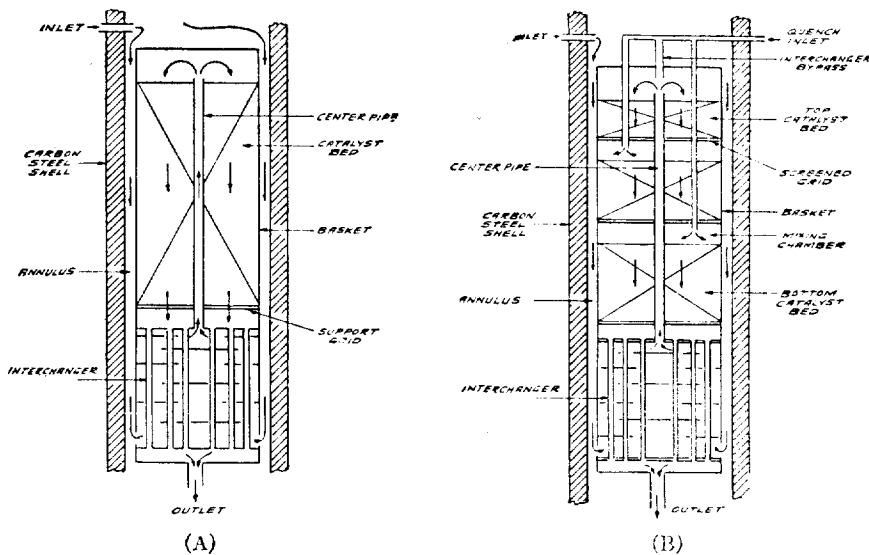


Fig. 5.2. Synthesis Converter Design

轉化器의 가장 簡單한 型式을 그림 5.2.A에서 說明되어진다. 차거운 送入가스가 轉化器外殼과 촉매바구니사이로 들어가서 出口노즐(outlet nozzle)을 通하여 나간다. 이 轉化器는 反應溫度를 調節하기 爲한 어떠한 手段도 가지고있지 않다.

이러한 設計型式에서는 發熱反應의 熱에 依하여 溫度上昇을 조절할 수 없으므로 轉化器는 낮은 總括轉化 效率로 操作되어야 하며 따라서 流出가스內의 암모니아濃度를 制限하게 된다. 그럼에도 불구하고 그 溫度勾配는 아주 크게될 것이며 또 그것은 觸媒濃度와 入口 암모니아濃度와의 函數關係를 갖게될 것이다. TVA, Chemico, 및 Claude의 轉化器設計는 이 問題를 解決하기 爲해 觸媒層內에 冷却管을 使用한다.

TVA와 Chemico는 둘다 冷却管을 파묻은 單一觸

媒層을 지닌 轉化器를 採用하고 있다. TVA型設計에서는 觸媒層속의 冷却管을 逆流方式에 依하여 觸媒溫度를 調節하지만 反面에 Chemico型設計에서는 觸媒塊속의 冷却管을 並流方式에 依하여 觸媒溫度를 調節한다. 即 이들 두개의 轉化器設計 사이에 基本差異點은 flow pattern이다. 그들은 모두 入口가스의 豫熱을 爲하여 內部熱交換器를 使用하며 차거운 送入가스를 이 內部熱交換器를 通過시키는 方法을 使用하고 있다.

Claude轉化器設計는 內部熱交換器를 使用하지 않는 點이 위의 두 型式과 相異한 點이다. 觸媒에 到着하기 前에 觸媒冷却管을 나온 가스는 溫度가 너무 낮으면 電氣加熱器를 通過하며, 만일 溫度가 너무 높으면 차거운 가스를 供給해 준다. 이것 이외의 다른 設計들은 즉 Mont Cenis, Lummus, 및 Cassale 등은 傳熱表面을

가진 單一觸媒層을 使用한다.

Kellogg 와 Fauser-Montecatini 轉化器들은 格子사이에서 溫度調節을 하는 몇개의 觸媒格子를 사용하는 典型的인 것들이다. Kellogg 設計의 詳細는 그림 5.2.B 에서 볼수 있다. Kellogg 轉化器에서는 觸媒部分이 몇개의 觸媒格子를 가지고 있으며 格子사이에서 觸媒全體가 最適溫度를 維持하도록 冷却시키기 爲하여 차가운 가스를 끌어들이겠끔 設備되어 있다. 內部熱交換器

副管은 豫熱되지 않은 가스를 끌어들이므로써 觸媒層上部의 溫度를 調節하겠끔 마련된 것이다. 이 設計의 原理는 入口와 出口, 나아가서는 轉化器全體의 보다 精密한 溫度調節을 하겠끔 한 것이다.

Fauser-Montecatini 轉化器는 觸媒의 溫度가 觸媒格子사이에서 高壓水蒸氣를 發生시킴으로써 反應熱을 除去하게되며 이로서 溫度가 調節된다. 閉回路冷却系는 薄壁冷却管을 使用하여 冷却物質과 合成가스 사이의

Table 5.10. Comparison of Some Ammonia-Synthesis Processes

System	Pressure Category	Basic Converter Features	Approximate Catalyst Conditions		Approximate Hydrogen Conversion* (mole, %)	Approximate Converter Ammonia Concentrations*		Method of recovering product	Method of recycling
			Press (atm)	Peak Temp Range (°C)		mole, % (in)	mole, % (out)		
Haber-Bosch (original)	low	Single catalyst charge with feed preheat.	200	499	9-18	nil	5-10	Water scrubbing	compressor
Claude (original)	high	Single catalyst charge with preheat of feed in converter annulus. Series-parallel operated converters.	1,000	499-1149	80(overall)	—	25	Water cooling and single stage condensation followed by water scrubbing	none
Claudet (presen) Grande Paroisse	high	Single catalyst charge with heat exchange in catalyst bed.	333-631	538-599	30-34	3-4.5	20	Water colling and single stage condensation. Also water cooling and refrigeration for two stage condensation.	compressor
Casale	high	Single catalyst charge with preheat via internal heat exchange. Use of special catalyst.	600	454-538	30	3-5	23	Water cooling and single stage condensation.	ejector
Mont Cenis	low	Internal heat exchange in catalyst bed. Use of high activity low temperature catalyst.	100-160	399-427	9-20	—	5-12	Water scrubbing and slso low temperature refrigeration.	compressor
TVA	low	Single catalyst charge with counter-current cooling tubes. Interchanger to preheat feed.	246-346	482-538	25	5	17.5	Water cooling and refrigeration. Two stage condensation.	compressor
Chemico	low	Single catalyst charge with concurrent cooling tubes, Interchanger to preheat feed.	246-346	482-510	25	3	17	Water cooling and refrigeration. Two single stage condensation.	compressor
Fauser-Montecatini	low	Interchanger to preheat feed. Catalyst temperatures controlled by steam generation between catalyst beds.	306-333	510	30	1.5	20	Water cooling and refrigeration. Two single stage condensation.	injector
Kellogg	low	Interchanger to preheat feed. Catalyst temperatures controlled by introduction of cold feed between catalyst beds.	234-314	482-510	25	3	17	Water cooling and refrigeration. Single and two stage condensation.	compressor
UHDE	low & high	Interchanger to preheat feed. Catalyst temperatures controlled by introduction of cold feed between catalyst beds.	306-426	510	25-30	3	17-20	Water cooling at high Pressure. Water cooling and refrigeration at low pressure.	compressor
Lummus	low	Intrchanger to preheat feed. Single catalyst charge with countercurrent cooling tubes.	266-333	499-510	25	3	14-18	Water cooling and refrigeration. Two stage condensation.	compressor

* Conversions estimated from trade information.

最少壓力差下에서 操作하는데 基礎를 둔다. 이러한 特徵이 없으면 이런 冷却系의 費用은 非經濟的이다.

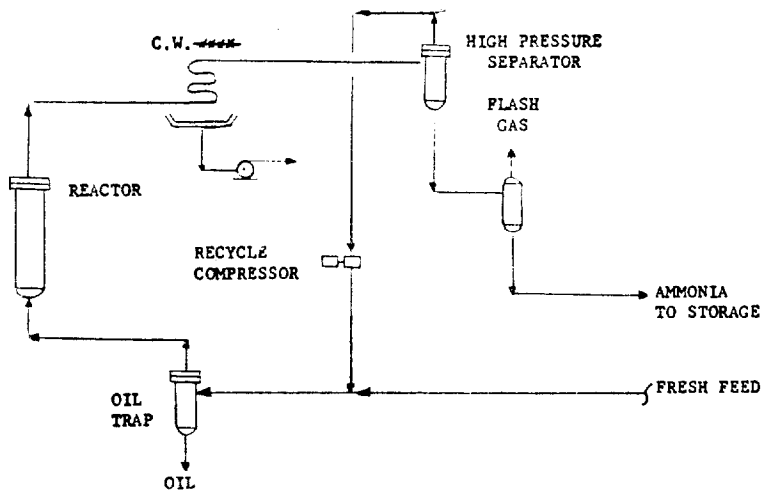
Oesterreichische Stickstoff Werke A.G.에 依한 最近의 發達된 型式은 觸媒入口의 차거운 供給가스의 注入을 포함한 觸媒層사이에서 間接熱交換에 의하여 轉化가스를 部分的으로 冷却시키는 것이다.

그러나 이 轉化器에 對한 適合한 操作特色은 아직 없다. 그러나 各觸媒帶域의 出口와 入口에서의 가스溫度는 높은 總括轉化水準을 維持하여 全熱交換表面은 작다고 일컬어 진다.

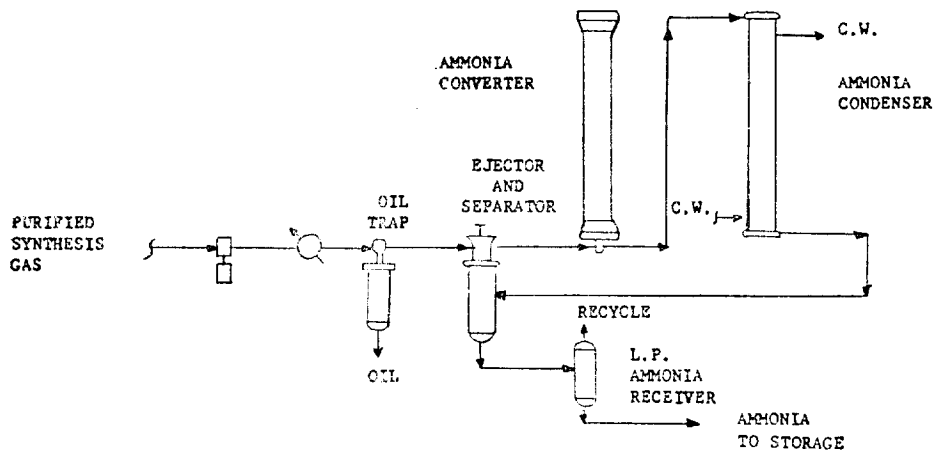
암모니아 合成 機構

(Ammonia-Synthesis Systems)

最近의 有力한 암모니아合成機構의 몇가지에 對한 比較를 表 5.10에 나타내었다. 이 表는 各各의 近似的인 操作條件, 製品回收方法 및 各工程에 對한 再循環裝置의 型式을 보여준다. 그러므로 이表에 있는 資料들은 여러가지의 암모니아合成法에 對한 一般的인 運轉과 背景을 說明하는데 詳細한 特別設計境遇에는 適用하지 못한다.

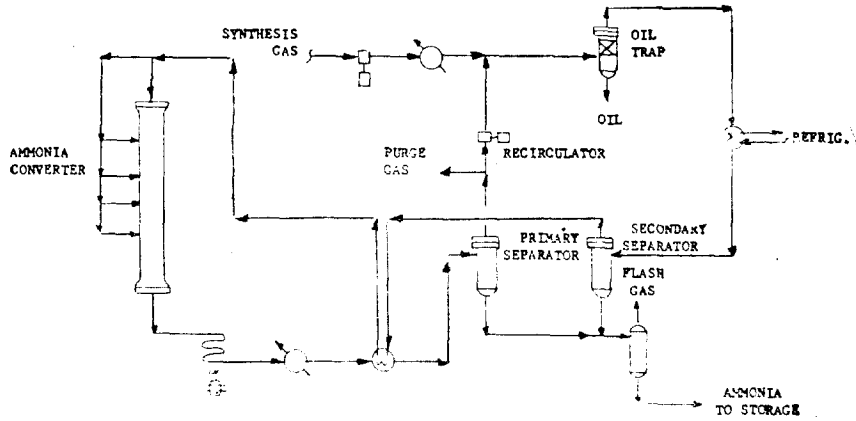


A. The Claude process.

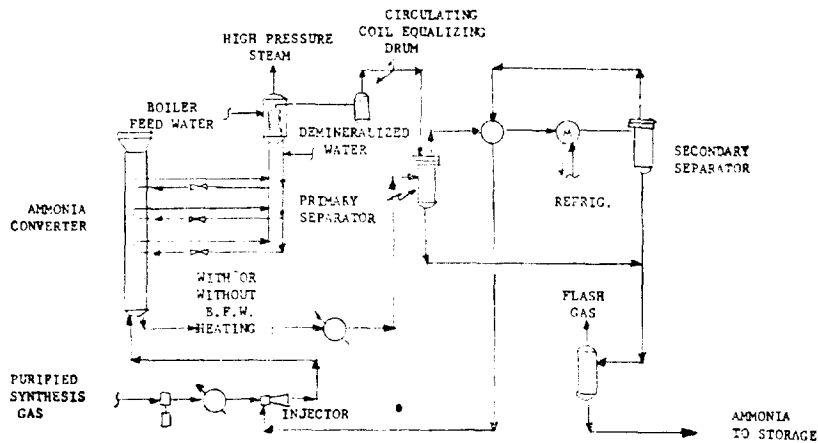


B. The Foster Wheeler-Casale process.

Fig. 5.3 Ammonia Synthesis Process



C. The M. W. Kellogg process.



D. The Fauser-Montecatini process.

Fig. 5.3. Continued

Mont Ceniz 工程을 살펴보면 암모니아合成機構가 元來의 Haber 工程보다 더 높은 壓力에서 操作함을 表에서 나타낸다. Claude 工程은 最初의 高壓機構의 하나이며 Haber 의 設計와는 근본적으로 다르다.

이것을 과거에는 거의 1000atm 에서 操作했으며, 合成가스再循環壓縮機構의 利點이 없이 直並列로 連結된 複合轉化器를 使用했으나 現在에는 再循環壓縮機構의 利點을 살려 334~600atm 에서 操作하는 單一轉化器를 使用한다. 初期에는 轉化器의 入口壓力이 334atm 이지 만 나중에는 觸媒의 活性減退를 防止하기 위하여 600 atm 까지 壓力을 점점 올린다. 높은 암모니아의 分壓은 물로서 冷却시키는 凝縮器에서 簡單한 凝縮을 許容

한다. 最近에 建設된 工場에 있어서 反應熱은 수증기 의 發生으로서 除去되는데 그 速度는 암모니아 1lb 당 26.6 atm 수증기 1lb 가 생기는 꼴이다.

Claude 合成機構는 그림 5.3. A 에 나타내었다. 高壓 轉化機構의 또다른 例는 Cassale 工程이다. 現在의 Cassale 機構에서는 流出物中の 암모니아는 물에 依한 冷却 만으로 凝縮되어진다. 454~538°C 의 反應溫度는 内部 熱交換器를 써서 反應熱의 平均에 依해 維持된다. Cassale 工程의 主特徵의 하나는 암모니아轉化器와 製品凝縮器가 未轉化再循環가스 가운데의 一定의 암모니아量을 維持하도록 設計되었다는 것이다.

이러한 特色은 反應速度를 調節하기 위해서 또 觸媒

의 溫度上昇을 制限하기 爲하여 使用된다. Cassale 設計는 未反應合成가스를 轉化器로 다시 돌려 보내기 위하여 注入器機構에서 使用한다. 典型的인 Cassale 合成機構는 그림 5.3 B 에 表示한다.

不活性氣體와 飽和水を 包含한 신선한 供給合成가스를 爲한 Kellogg 合成機構는 그림 5.3. C 에 表示한다. 이러한 不純物이 없는 境遇에는 工程圖는 보다 簡單하게 될 것이었으며 꼭같은 轉化를 爲한 轉化器보다 낮은 壓力에서 操作하게 될 것이다. 飽和水的 凝縮과 그것이 觸媒에 닿지 않게 하기 爲해 中壓範圍에서는 二段암모니아 凝縮機構가 必要하다. 만일 經濟的條件이 만족할만 하면 그 機構에 連結하여 水蒸氣를 發生시킬 수도 있다.

TVA, Chemico 및 UHDE 合成機構는 壓力, 溫度, 水素轉化 및 암모니아濃度面에서 Kellogg 法과 比較된다. 그것들은 裝置의 配置面에서는 비슷하나 轉化器의 詳細한 設計面에서 주로 다르다. 一般的인 TVA 型인

Lummus 轉化機構도 비슷하나, 再循環을 爲하여 壓縮機代身에 注入器를 使用하는 Fauser-Montecatini 機構는 그림 5.3. D 에 表示한다. 이 機構에 있어서는 암모니아 1 lb 當 수증기가 0.8 lb 의 속도로 發生한다고 報告되었다.

以上으로 여러가지의 암모니아合成工程을 記述하였으나 여기에서는 어떤 壓力이 가장 最適한 것인가는 指適할 수 없다. 各工程의 利點이 있고 그리고 轉化器의 型式이 壓力基準의 選擇에 영향하듯이 工場規模의 諸因數, 冷却水의 溫度, 合成原料가스의 組成, 氣體 및 液體製品의 要求點등이 壓力基準의 選擇에 影響을 미친다.

設計상의 諸問題 (Design Consideration)

壓力과 溫度

암모니아工場設計의 基準作業은 다음과 같다. 즉 工場規模, 供給原料의 性狀 및 費用, 補助物의 物性, 効用

Table 5.11. Effect of Temperature and Pressure on Performance

Process Section	Chemical Reactions	Increasing Temperature	Increasing Pressure
1. <i>Synthesis-gas-Preparation</i>			
A. Steam-hydro-carbon reforming	$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$ $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ $CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2$ $CH_4 + 2H_2O = CO_2 + 4H_2$ $CH_4 = C + 2H_2$ $2CO = C + CO_2$ $C + H_2O = CO + H_2$	(a) Results low residual CH_4 and more complete reforming. (b) Reduces reformer tube life. (c) Increases tube metal thickness (d) Increases fuel consumption. (e) Increases CO content of effluent gas. (f) Tends to eliminate variation of CH_4 in effluent with minor changes in feed rate and composition. (g) Requires more oxygen if oxygen-enriched air used in secondary reforming step.	(a) For given residual CH_4 raises operating temperature. (b) For given residual CH_4 requires increases in reformer steam flow. (c) Increases chances for carbon deposition; must add steam to suppress carbon formation. (d) Reduces synthesis-gas-compressor horse-power. (e) Increases air-compression horse power. (f) Increases feed-gas-compressor horsepower. (g) Raises residual CH_4 for given steam and fuel rate.
or			
Noncatalytic partial oxidation	$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 = CO + 2H_2$ $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$ $CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2$ $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$ $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ $CH_4 = C + 2H_2$ $2CO = C + CO_2$ $C + H_2O = CO + H_2$	Where applicable essentially the same as above.	
B. Co-shift conversion	$CO + H_2O = CO_2 + H_2$ $COS + H_2O = CO_2 + H_2S$	(a) Favors reaction rate (higher activity). (b) Increases CO leakage due to unfavorable equilibrium. (c) For given CO leakage requires more steam.	(a) Increases conversion efficiency or catalyst activity. (b) Increases allowable space velocity permitting a reduction in catalyst volume.

<p>C. Waste heat recovery</p> <p>II. Synthesis-gas purification</p> <p>CO₂ removal</p>			
<p>A. Amine system</p>	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3 + \text{HCO}_3^-$	<p>(a) Increasing temperature increases heat recovery.</p> <p>(a) Reduces solubility of CO₂.</p> <p>(b) Raises pressure in solvent-regeneration system making stripped CO₂ product available at higher pressure.</p> <p>(c) Aids regeneration of solvent.</p> <p>(d) Increases chances of regenerator corrosion.</p>	<p>(a) Increasing pressure increases thermal efficiency because of greater recovery of unreacted of steam as latent heat.</p> <p>(a) Increases CO₂ driving force and reduces number of vapor-liquid contacts in CO₂ absorber.</p> <p>(b) Reduces solvent circulation.</p> <p>(c) Increases temperature of CO₂ regeneration system and reduces recovery of available heat in CO shift conversion effluent system (if direct exchange is used).</p> <p>(d) Reduces residual CO₂ in purified synthesis gas.</p> <p>Same as amine system</p>
<p>B. Carbonate Systems</p>	$\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{KHCO}_3$	<p>(a) Increases absorption coefficient (kg_a) but also increases equilibrium CO₂ pressure above solution.</p> <p>(b) Increasing stripping coefficient.</p> <p>(c) Increases equilibrium CO₂ pressure in regeneration system giving greater mean driving force for CO₂ stripping.</p> <p>(d) Raises pressure in solvent regeneration system and reduces recovery of available heat in CO shift conversion effluent system.</p>	
<p>CO removal</p>			
<p>A. Catalytic Methanation</p>	$\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ <p>with residual CO₂</p> $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	<p>(a) Above normal temperature range of 500—750 F, the water gases shift reaction takes place to a small extent and results in production of carbon oxides; must operate in required temperature range for practically complete conversion of carbon oxides.</p>	<p>(a) Increases allowable space velocity permitting reduction in catalyst volume.</p> <p>(b) For given catalyst volume improves methane conversion.</p>
<p>B. Copper liquor scrubbing (acetate system)</p>	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Ac} + \text{CO} = \text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Ac}$	<p>(a) Decreases pick-up of CO (and residual CO₂).</p>	<p>(a) Increases CO and (CO₂) partial pressure improving pick-up in absorber.</p>
	$\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3 + \text{CO} = \text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3\text{COCO}$	<p>(b) Increases NH₃ losses in absorber and stripper.</p>	<p>(b) Increases high pressure pump costs.</p>
	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{OH}$	<p>(c) Improves release of CO in regeneration system.</p>	<p>(c) Increases heat requirements for expelling CO₂ in regeneration system.</p>
	$2\text{NH}_4\text{OH} + \text{CO}_2 = (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	<p>(d) Increases chemical consumption.</p>	<p>(d) Promotes the reduction of Cu⁺⁺ to Cu⁺ (the active copper ion) since it allows CO to be retained in the solution long enough to effect the reduction of Cu⁺⁺ to Cu.</p>
	$2\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{Ac})_2 + \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Ac} + 2(\text{NH}_4)_2\text{Ac} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	<p>(e) Increases lean solution cooling requirements.</p> <p>(f) Decreases CO₂ content of regenerated solution.</p>	
<p>III. Ammonia synthesis</p>	$3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$	<p>(a) Favors reaction rate.</p>	<p>(a) Favors the equilibrium ammonia concentration.</p>
		<p>(b) Decreases the equilibrium ammonia concentration.</p>	<p>(b) Permits operating at high space velocity with reduction in catalyst volume.</p>
		<p>(c) Decreases catalyst life.</p>	<p>(c) Requires higher synthesis gas-compressor horsepower.</p>
		<p>(d) Promotes hydrogen and nitrogen attack of internals.</p>	<p>(d) Facilitates condensation of product ammonia in converter effluent circuit due to increased hydrogen conversion efficiency and reaction rate; if pressure is high enough, condensation of product accomplished with water cooling only.</p>
		<p>(e) Increases cooling (or refrigeration) required for product condensation.</p>	
		<p>(f) Requires increase in gas circulation.</p>	

性, 價格構造, 製品明細書, 他製造工場들과의 結合程度 등이다. 주어진 環境에서 가장 經濟的인 工程은 그 環境 내에서 操作變數들을 適用시킬 때 最大의 利益을 주는 것이 될 것이다.

가장 經濟的인 工程의 決定에 있어서 壓力과 溫度가 가장 重要한 因子이다. 이것은 各各 工場의 投資額과 製造費를 定하는데 重要한 役割을 하여 조심성있는 研究를 하지 않으면 안된다. 定性的인 面에서 아모니아 工場의 設置에 關한 壓力과 溫度의 效果는 表 5.11에 表示하였다. 이 속에는 合成가스製造, 精製 및 아모니아 合成을 包含하고 있다.

經濟性(Economics)

動的인 市場에 있어서 아모니아 製品의 經濟性은 製造技術과 마찬가지로 製造費를 超過하는 價格으로서 아모니아製品이 商品化하는데 많이 依存한다는 것은 明白한 것같이 보이지만 아직까지 적어줄 價値가 있는 것이다. 여기에서 言及하는 理由는 Trade-pape의 頻度와 “아모니아의 심한 超過容량의 問題”라고 되어 있는 雜誌의 레뷰때문이다. 需要가 必要와 有用性에 依해서 자극되었거나 그렇지 않으면 人爲的인 手段에 依하여 자극되었거나 간에 全世界의 아모니아工場의 容량은 빠른 速度로 成長하고 있다는 것도 의심할 여지가 없는 것이다.

아모니아工場은 製品市場에 가까이나 그럴줄이면 原料供給地에 가까이 位置할 수 있다. 그 經濟性은 各各의 다른 位置에 따라서 計算되어질 수 있다. 數年동안 이나 市場가까운 工場이 보통 選定되었으나 最近에는 낮은 製造原價에 關한 重點이 증가함과 아울러 보다 적은 賃金으로 아모니아를 船積하기 爲한 裝備의 發達로서 몇몇의 큰 工場은 낮은 費用의 原料地畵에 位置하는것을 提案하여 왔다. 또한 다른 成分을 섞어서 窒素의 보다큰 結合을 하기위한 경향을 볼수 있으며 位置

計劃이 중요하다는 것을 알수 있다.

工場經濟性面에 있어서 全世界 아모니아 製造에 있어서 原料費, 燃料費및 補助物費는 總製造原價의 20% 부터 70%까지 變動할 수 있다. 原料와 工場規模가 諸因子를 決定하는 關鍵이다. 20% 범주에 드는 工場에 對해서는 投資는 대단히 높으며 비슷하게는 그 逆도 사실이다. 實際的 數字로 表示하면 300 ton/day의 完全한 工場에 對한 投資費는 적어도 年 ton當 80 弗以上이고 當아야 220 弗以下이다.

또한 製造費는 ton當 30 弗에서 85 弗정도이다. 높은 投資費는 보통 供給原料로서 石炭을 使用하는 조그만한 工場이며 反面에 적은 投資費는 正常的으로 自然가스供給改質工場인 큰 工場이다.

現在의 製造技術과 經濟性을 말할 것같으면, 自然가스는 다른 燃料에 對한 價格面에서 有用한 것은 아모니아製品의 原料物質로서 適當하다는 것이다. 原油와 殘餘燃料油는 많은 裝置에서 部分酸化에 依해 使用한다. 最近 몇년동안, 加壓輕質 naphtha의 改質 工程이 開發되었다. 이 工程은 naphtha와 重油의 相對的인 費用과 効用性에 依存하는 훌륭한 經濟的인 展望을 가지고 있다. 아모니아 製造에 있어서 傳統的인 原料物質인 石炭은 지금은 대개 特別한 경우에만 使用된다.

美國內에서는 最少의 經濟的工場規模는 100tons/day이다. 最大工場規模는 技術에 依한것 보다 製品의 市場化에 있어서 重要한 部分인 經濟的인 考察에 依하여 定해진다. 많은 機關들은 1日에 1000 ton인 工場은 裝備의 單純한 訓練으로서 設計될 수 있다고 生覺하고 있다. 最大의 商業的規模의 아모니아工場이 過去 數年 동안 增加하여 왔음에도 불구하고 이들 工場에 對한 經濟的 周圍環境은 아직 具體的으로 表示되지 않고 있다. 10年前에는 300 tons/day 工場이 最大라고 생각되었으나 오늘날에는 몇개의 600 ton/day 工場이 建設中에 있다. 1000 tons/day 工場이 다음 10年內에는 建設될 것이라는 것은 아주 可能性이 있는 것이다.

(翻譯 編輯部)