

## 嶺南(3 肥) 및 鎮海(4 肥)

### 肥料 工場의 암모니아 工程

姜 塢\*

#### 序 言

忠州肥料—Swift-Skelly로 構成된 第3 肥料와 忠州肥料—Gulp Oil의 共同投資로 1967 年初에 稼動될 蔚山과 鎮海의 두 複合肥料工場은 同一한 量의 同種肥料(各各 窒素質 72,000 MT/YR., 磷酸質 50,000 MT/YR., 加里質 22,000 MT/YR.)를 年間 264,7000 屯 식을 生産할것인데, 이로써 우리나라의 化學肥料生産의 總 規模는 表 1 과 같이 된다.

表 1: Fertilizer Capacity (MT/YR.)

(現 在)	窒素質(N <sub>2</sub> )	磷酸質(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	加里質(K <sub>2</sub> O)
忠州工場	39,000	—	—
羅州工場	39,000	—	—
計	78,000	—	—
(計 劃)			
蔚山工場	72,000	50,000	22,000
鎮海工場	72,000	50,000	22,000
計	144,000	100,000	44,000
總 計	222,000	100,000	44,000

이 工場은 먼저 窒素質을 爲한 암모니아工場, 尿素工場에 이어 磷酸製造에 必要한 黃酸을 爲한 黃酸工場과 이 黃酸을 섞어 磷鑛石에서부터 磷酸을 얻는 磷酸工場, 이들 各各의 製品을 섞어 最終 成分含量을 맞추는 Granulation 工場으로 構成되는데 表 2 는 이들 工場의 工程과 規模를 나타낸 것이다.

表 2. 3, 4 肥의 設計量

	年間設計容量 (MT/YR.)	運轉日 (SD/YR.)	工程
암모니아工場	95,000	306	I. C. I. Steam-Naphtha Reforming
尿 素 工 場	114,300	306	Toyokoatzu
硫 酸 工 場	140,000	310	Leonard-Monsanto
燒 酸 工 場	51,500	295	Prayon
複合肥料工場	150,500	301	T. V. A Granulation

암모니아工場 建設의 經濟性을 볼 때 生産價格에 直接 影響을 미치는 가장 큰 要素는 原料供給地와 生産

工場과의 位置 또 그 原料의 種類, 이에 따른 새롭게 改良된 工程의 採用에 依한 製造經費에 이어 다음은 生産規模問題가 남게 되는데 이것은 1957 年度까지는 Single Train 으로 最大 300 屯/日 程度이고 150 屯/日 이던 經濟的 規模에 屬할 수 있다고 했으나 不過 數年後인 오늘에는 1,000 屯/日 規模의 單一工場 建設과 稼動이 암모니아 生産價格을 매우 만족시켜주는 規模로 登場하게 된 것이다.

#### 개 스 發 生

암모니아 合成을 爲한 合成개스를 얻는에는 여러가지 方法이 있으나 이들은 各各 그 長短點을 갖고있으므로 工場의 立地와 其他 經濟的인 條件에 따라 選擇이 달라져 다음과 같은 여러 方法이 있다.

Steam Reforming (Gas or Liquid). Partial Oxidation. Electrolysis. Water Gas. Coke Oven. Steam-Iron Ore. Chlorine/caustic Soda plants. Catalytic Reformers. Acetylene Plants. Butadiene Plants. Solid Fuels.

이 中 Partial Oxidation Process (Texaco)는 現在 忠州肥料에서 採擇使用하고 있고 湖肥에서는 無煙炭 개스화 方法으로 이는 Solid Fuel 에 該當하는 것이다. 이어서 장차 建設될 제 3, 4 肥料工場에서는 Steam Reforming Process 를 使用하려고 하는데 이 方法은 一般的으로 Steam-Natural Gas Reforming 을 말하고 또 이 天然개스의 利用을 爲해서 應用되어 왔으나 Liquid Fuel로는 英國의 I. C. I. Steam-Naphtha Reforming Process 가 얼마 되지않는 歷史에도 불구하고 天然개스 發生 以外の 地域에는 斷然 經濟的인 것으로 알려져있다.

이것은 忠州肥料나 湖南肥料工場 建設當時에는 勿論 1962 年度에 調査報告한 Vitro 나 Chiyota 의 Survey Report 에도 論議되지 않았을 程度로 最近에 알려진 工程이지만 實際로는 1957 年 以來 Imperial Chemical Industries 社에서 研究 開發되어 現在는 非天然개스 地域의 大部分은 이 方法을 考慮치 않을 수 없는 것이다.

다알고 있는 바와 같이 우리나라는 天然개스가 전혀

\* 忠州肥料株式會社臨時建設部

生産되지 못하는 地域이므로 이 Naphtha를 使用한 蒸氣改質法의 利用이 不可避한 것이므로 처음부터 이 Steam-Naphtha Reforming Process를 3, 4 肥料工場의 工程에 採擇하는데 異論이 있을수 없는 것이다.

그런데 이 Naphtha의 蒸氣改質法이 天然개스의 蒸氣改質法에 比해 建設費 生産費가 共히 약간 높은 것은 첫째 原料 Naphtha 中の 脫黃裝置가 必要하다는 것과 液體原料로 因한 蒸發裝置와 處理 炭酸개스량이 많아 점에 따라 機器의 規格이 커져야되는 것 등이다.

供給되는 原料인 Naphtha는 여러가지 條件의 制限을 받는데 이것은 原料 Naphtha 속에 있는 少量의 不純物 특히 硫黃 및 黃化物로 因한 觸媒 壽命의 短縮을 막고져 하는데서 充分히 考慮되지 않으면 안된다.

普通 原料 Naphtha 中の 硫黃 含有量은 300~500 ppm 까지가 實用的으로 使用될 수 있고 最高 1,500 ppm 까지의 Naphtha는 脫黃 使用可能한 것이다.

그러므로 이들 黃化物的 除去를 爲하여는 水添脫硫 觸媒(Hydrodesulfurization catalyst)를 利用한 脫黃工程을 設置하나 이것도 보다 많은 含黃 Naphtha 즉 200 ppm 以上の 黃化물을 갖인 原料에 對해서는 觸媒의 消耗가 增加하게 되므로 다시 이 Naphtha를 氣化시키기 前에 液狀에서의 酸洗滌에 依한 脫黃方法인 Howe-Baker의 Sulfining 工程을 設置하게 된다.

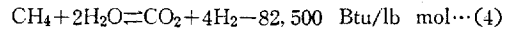
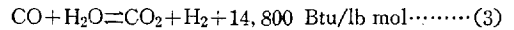
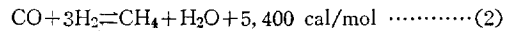
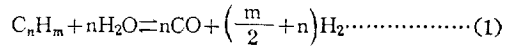
이렇게 處理된 原料는 3 ppm 以下の 黃化物和 1% 以下の Benzene을 除外한 不飽和 化合物의 含量을 維持시켜야 하는 것으로 다음表는 3, 4 肥料工場에 供給될 Naphtha 規格이다.

表 3: Naphtha Composition

Gravity API	59.9
U.O.P. Characterization Factor	12.08
Sulfur max % by wt.	0.12
Mercaptan Sulfur max wt%	0.05
Hydrocarbon type analysis % by Vol	
Paraffins 56.6	Cycloparaffins 30.8
Bicycloparaffins 0.0	Aromatics 12.6
Benzenes 0.6	Toluene 2.2
C <sub>8</sub> Alkylbenzenes 4.2	C <sub>9</sub> Alkylbenzenes 4.1
C <sub>10</sub> " 1.5	
Reid Vapor Pressure lbs.	4.3
Gum. max. mg	3
Distillation:	
Over Point °F 126	End Point °F 364
10 % Condensate at °F 177	20 % Condensate at °F 198
30 % " 221	40 % " 241
50 % " 259	60 % " 276
70 % " 298	80 % " 313
90 % " 336	Recovery, % 97.9
Residue, % 1.0	Loss, % 1.1

## 反 應

Naphtha 改質爐에서의 反應式은 대개 다음과 같다.



이 合成개스를 爲한 Steam-hydrocarbon의 反應은 ① 낮은 壓力, ② 높은 溫度, ③ 높은 Steam/carbon 比率의 條件을 維持하는 것이 要望된다. 그 理由는 反應式에서 보느냐와 같이 複雜한 發熱 및 吸熱反應인데 그중 (1), (4)의 反應을 完全하게 右側으로 進行시키는데는 以上の 條件들이 必要하다는 것을 곧 알 수가 있다. 여기서 Steam/carbon 比라 함은 供給 Steam의 Mole에 對한 Hydrocarbon 中の carbon 原子를 말하는 것이다.

그런데 높은 C/H 比로 供給될 때는 改質爐管 中の 觸媒層에 炭素가 堆積되는데 이때 生成比率는 壓力에 比例하고 steam/carbon 比에 反比例하나 또 너무 높은 Steam/carbon 比는 工程의 熱效率을 貶低시키게 하는 까닭에 10 年間の 研究結果 다음과 같은 反應條件으로 向하게 되었다.

**壓力의 增加** : 1953 年까지는 一般的으로 大氣壓下에서 反應시켰으나 그後 次次 壓力을 높여 지금은 400 psig 나 或은 그 以上の 높은 壓力에서 運轉하는 것이다.

또 불란서의 ONIA-GI에서 開發된 觸媒는 550 psig 以上の 改質壓을 採擇할 수도 있다고 한다.

그런데 이 壓力의 높은 方向이 反應에 必要한 理由는

가. 改質器로부터의 生成개스가 高壓이던 이 개스를 合成壓力까지 올리는에 必要한 壓縮機의 動力消耗가 적어진다는 것 나. 天然개스는 一般的으로 高壓에 有用하여 減壓의 造作없이 直接使用할 수가 있다.

다. Steam-Condensate의 效率 좋은 熱回收가 可能하다.

라. 容量이 작은 pipe와 機器를 使用할 수 있다.

마. CO의 轉化는 高壓에서 더 效率적이다.

바. CO<sub>2</sub> 除去施設이 縮少되고 더 效率적이다.

는 것 등의 利點을 들 수 있다.

**增加된 溫度** : 高壓의 傾向으로 가는 反應에 거슬러 反應式(4)가 左側에서 右側으로 移動하기 爲하여는 反應에 必要한 充分한 熱을 供給하여 高溫으로 유지시켜야 하는 것이다.

現在 使用하고 있는 改質爐의 tube wall 溫度는 1,000 °C 가 된다. 1953 年까지는 낮은 壓力에서 Stainless Steel을 使用하였으나 高溫의 必要에 따라 그後 Incoloy를 使用하므로써 좀 더 높은 反應壓力을 유지할 수가 있게 되었으며 現在는 25-20 Cr-Ni 鋼을 改良한 HK 鋼의 遠心鑄造管을 使用하여 耐用期間 100,000 時間으로 設計

된다.

**堆積炭素의 防止 :** 이 炭素의 堆積을 防止하기 爲하여는 steam/carbon ratio를 높일 것 (約 8:1)과 交替運轉으로 堆積炭素를 燃焼시키든가 또는 部分酸化法을 擇해야하나, I. C. I. 에서의 觸媒 研究開發로 낮은 Steam/carbon 比로도 炭素의 堆積은 일어나지 않으며 이러한 理由는 多量의 蒸氣 使用으로 炭素이 堆積을 防止한다고 해도 工程의 熱效率이 낮아지기 때문에 實質적으로 炭素堆積이 일어나지 않는 最下의 蒸氣를 供給하는 것이다.

## 工 程

먼저 嶺南化學은 蔚山 精油工場에서 부터 直接送油管을 통해 原料 Naphtha를 받아 Storage tank에 貯藏하고 鎮海化學은 蔚山에서 Tanker를 利用한 海上輸送에 依해 받은 原料油를 貯藏한다. 이 貯藏槽는 各各 1個의 50,000 BBL 容量의 Floating Roof Type이다.

이 貯藏槽를 나온 原料 Naphtha에 包含된 硫黃分을 除去하기 爲하여 Sulfining Process의 첫 段階인 靜電氣를 利用한 黃酸 攪拌器에서 黃酸과 反應하여 反應物과 未反應 黃酸은 槽下部로 나가고 工程流는 다시 少量의 NaOH와 接觸하기 爲하여 苛性소다 中和槽에서 中和된 後 다시 水洗滌을 하고 Sweet Naphtha Storage tank에 貯藏하는데 이때 處理된 Naphtha는 20 ppm 前後의 硫黃을 含有하게 된다.

다시 Sweet Naphtha Storage Tank에서 나온 Naphtha는 Naphtha 蒸發器에서 氣化되여진 後 다시 나머지 硫黃分을 除去하기 爲하여 Zinc-Oxide와 Cobalt Molybdate를 主成分으로 하는 I. C. I. 觸媒 32를 充塡한 水添脫黃器의 上部로 부터 流入되어 CS<sub>2</sub>나 COS와 같은 硫化物을 除去하는데 反應溫度는 350~450°C의 範圍에서 硫黃含量 3~5 ppm 以下의 Naphtha 蒸氣를 流出시키는 것이다. 3, 4 肥料에서 이 工程의 供給條件은 다음과 같다.

Feed	Naphtha & Recycle Gas
Naphtha Feed Rate, lbs./hr.	15,187
Recycle Gas Rate, lbs./hr.	404
Naphtha mol wt.	110.05
Recycle Gas mol wt.	8.67
Temperature of Naphtha °F	20
Temperature of Recycle Gas °F	110
Feed Rate and Composition, mols./hr.	
H <sub>2</sub>	34.52
N <sub>2</sub>	11.47
CH <sub>4</sub>	0.32
A	0.11
Water	0.19
Recycle Gas	46.61
Naphtha	138.00
Total	184.6

## 一次 改質器 :

I. C. I. Reforming Furnace는 그림과 같아서 右側은 Reformer Tube의 길이에 對한 溫度勾配를 表示한 것으로 從으로 30 ft. 口徑 4 inch가 되는 觸媒가 充塡된 管이 爐속에 들어있는데 이 管 한 個 속에는 61.5kg의 I. C. I. 22-5 觸媒가 充塡돼 있으며 50~60 liter/hr.의 氣量을 通過 改質하는 것이 一般의 이다.

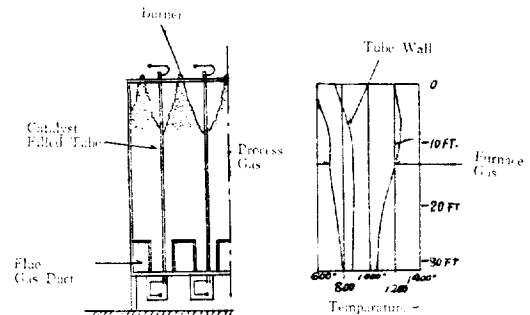


Fig. 1. Diagram Showing Layout of and Temperatures in Typical Reformer Furnace

또 150~200 Nm<sup>3</sup>/hr.의 水素에 該當하는 量의 水素와 一酸化炭素의 混合 氣를 生成하고 있는데, 이것은 다시 말해서 日間 1.5~1.9 ton의 암모니아를 生産하는 것과 같은 것이다.

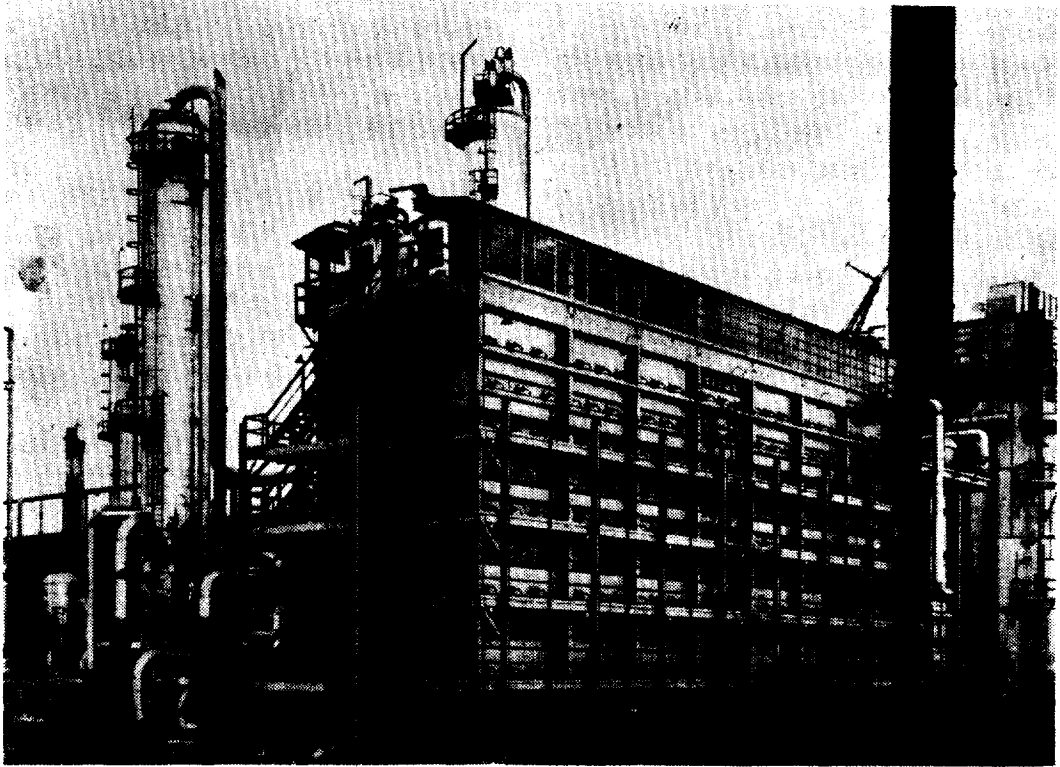
I. C. I.의 Top Fied Furnace Burner의 불꽃은 下向하여 平行으로 서 있는 Naphtha 蒸氣와 改質觸媒가 들어 있는 管을 加熱後 나머지 熱量은 廢熱回收 Boiler에 傳한 後 大氣中으로 放出된다.

이 改質爐의 規模는 管의 數에 따라 융통성있게 變하게되는데 代表的 改質爐는 改質管 25個씩 불인 Row 네 個로 되어 100個의 改質管으로 構成되고 이 Row의 數를 增加시키므로써 그 容量도 따라서 增加되는 것이다.

이밖에도 또 美國의 Sels社에 依해 알려진 Sels爐가 有名한데 이 爐의 構造는 Ethylene 製造時에 쓰는 것과 같아서 이것은 斜置 2列로 管을 놓고 Radiant Cup Burner를 水平으로 爐의 兩側에 配列해서 改質管을 加熱한다.

各列의 Burner로 드러가는 燃料氣의 壓力을 調節하여 反應에 必要한 熱量을 供給하는 것이다.

底部에서 올라오는 高溫域의 熱束들은 反應氣가 比較的 차거운 윗部分의 半以上에 닿으므로 管壁의 溫度를 頂部에서부터 底部까지 거의 一定하게 調節할 수 있는 것 이다.



Selas Corporation of  
America, 1963



Four ICI Steam-Naphtha  
Reforming Units at  
Billingham

寫眞에서 보는바와 같이 Burner Tip 가 많아서 보기에는 供給 燃料의 調節이 困難할 것 같으나 實際로는 그렇지 않다. Burner 는 一列 同時에 點火해서 個個의 Burner 는 全開後 爐가 運轉條件까지 加熱되던 Air Shutter 를 適當히 固定하고 同時에 燃料 Head Valve 를 適當한 量으로 調整한 後 한 個의 Valve 로 水平一列의 全 Burner 를 調節하는 것이다.

正常稼動時에는 爐에 供給하는 燃料의 全量을 調節하는 것만으로 足하며 이것은 通常, 流量, 出口溫度 또는 殘餘 Methane 含量을 근거로 計器의 自動 調節이 可能한 것이다.

最近에는 이 Selas 爐가 I. C. I. 改質內보다 더 效果的이라는 傾向이나 아직도 유럽에서는 I. C. I. 爐가 쓰이고 있다.

改質爐의 設計에 있어서 金屬 材質 選擇 問題로 크게 制約을 받는데 이는 改質工程의 運轉壓力과 溫度에 對한 複雜한 關係에 依한 것이다.

그림 2에서 알 수 있듯이 普通 Town Gas 를 얻는 溫度 範圍는 650°C 부근이고 암모니아 合成가스를 爲해서는 1,000°C 보다 넘는 範圍를 擇려야 되는데 管壁의 溫度와 管内를 通過하는 改質가스 사이에는 약 100°C 程度의 溫度差가 있는 것으로 이런 高溫에서 管金屬은 應力에 依하여 Creep 現象을 일으키게 되는 것이다.

이러한 現象으로 應力과 溫度가 改質管의 耐用期間에 미치는 影響을 보여주는 것이 그림 3으로서 여기서 理論的인 壽命을 알 수가 있다. 이 그림은 25-20 Cr-Ni

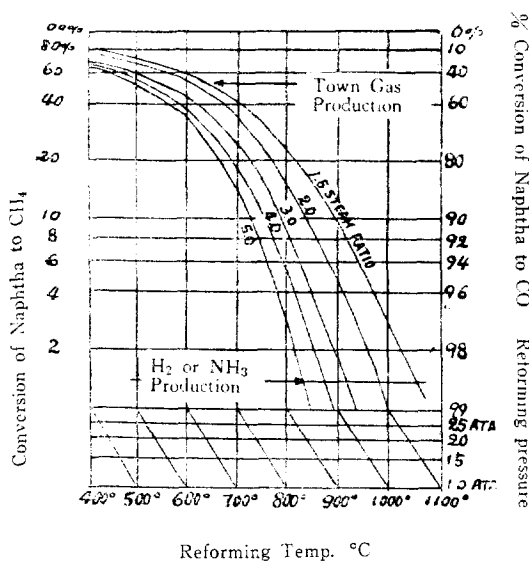


Fig. 2. Diagram showing variation of equilibrium

銅에 壓着 試驗을 加하여 얻은 試驗値로서 이러한 運轉溫도와 壓力이 管의 壽命에 미치는 作用과 管壁의 두께 그리고 材質 等的 要素로 이루어지는 問題는 改質器의 設計者와 工程의 運轉者에게 注意를 要하게 하는 것이다.

다음 그림 4는 管의 耐用期間을 10 年으로 잡고(斜線部分) 運轉可能한 溫도와 壓力의 限界를 보여 주는 그림으로 實際로 一次 改質爐의 管壁 溫度는 700~830°C 壓力은 20~27 atm. 程度로 運轉하게 되는데 그 理由는 그림에서 쉽게 알 수 있다. 이렇게 해서 나온 一次改質器의 流出 氣는 다음과 같다.

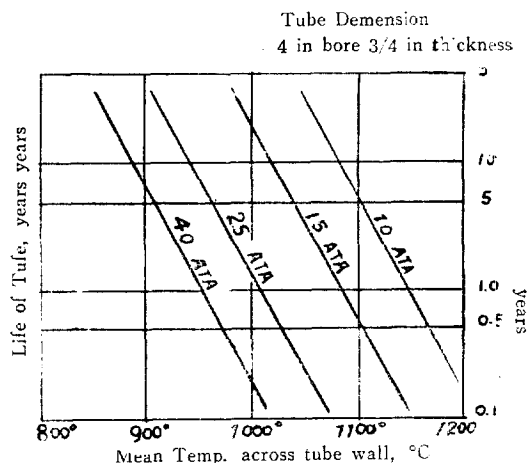


Fig. 3. Diagram showing influence of internal pressure & wall temperature on tube life for typical naphtha reformer tube made of cast 25-20 Cr-Ni alloy

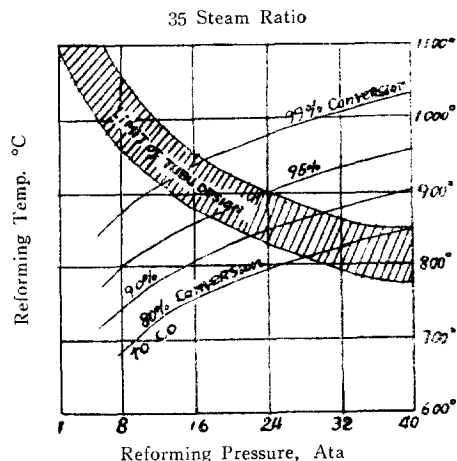


Fig. 4. Diagram showing metallurgical limitations to the operation of reforming furnaces

Composition	lb Mols/Hr.
CH <sub>4</sub>	279.1
CO	360.8
CO <sub>2</sub>	442.2
A	0.1
Hydrogen	1810.2
Nitrogen	11.5
H <sub>2</sub> O	2001.0
Total	4904.9
Inlet Pressure;	300 psig
Inlet Temperature	1405°F
Sulfur in Inlet Gas	1 ppm Max.

## 二次 改質器;

이 2次 改質器는 熱을 必要로하는 1次 改質器와 달라서 發熱 反應이므로 内部에 管筧이 1酸化炭素 轉化器와 같이 塔内部에 改質觸媒를 充填 하므로서 供給되는 空氣와 末改質개스와의 反應을 촉진 시키는 것이다. 이것은 發熱 反應이므로 外部에서의 加熱없이 出口 溫度는 1次改質器 出口 溫度 보다 約 200°C 높은 1,000°C 부근이다.

또한 1次 改質 개스와 空氣가 同時에 混合 되면서 觸媒層을 通過 하므로서 Methane 含量이 0.2% 以下인 改質개스가 生成된다.

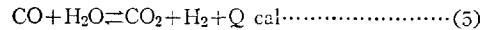
이때 供給되는 空氣의 조성과 狀態 그리고 2次 改質器 流出개스의 조성은 다음과 같다.

Secondary Reforming Air Composition	lb Mols/Hr.
O <sub>2</sub>	238.6
N <sub>2</sub>	887.2
A	11.1
Total Dry Air	1136.9
H <sub>2</sub> O Sat'd @ 131 psig and 105°F	
Inlet Temp 1,000°F	
Air Feed Rate lbs/Hr (Dry Basis);	32,934
Air Inlet Temperature °F	250
Inlet Pressure psig	315
Outlet Pressure psig	305
Design Press. psig	375
Effluent Composition	lb Mols/Hr.
CH <sub>4</sub>	10.3
CO	639.9
CO <sub>2</sub>	431.7
A	11.2
Hydrogen	2128.8
Nitrogen	898.7
H <sub>2</sub> O	2220.0
Total	6340.6
Catalyst Sizes 3/4"×3/4" 或은 5/8"×5/8"	

이 2次 改質器에서 나오는 뜨거운 工程개스는 암모니아工場에 쓰일 大部分의 加熱 蒸氣를 얻는 熱回收 Boiler에 熱을 빼앗긴 後 約 320°C로 되어 다음의 1酸化炭素 轉化 過程으로 넘어간다.

## CO 轉化

이 CO 轉化過程은 암모니아工程 中에서 數年來 가장 크게 改良된 部分의 하나로서 그 反應은



$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} \dots \dots \dots (6)$$

K<sub>p</sub>: 平衡恒數

이 K<sub>p</sub>를 높이기 爲하여 여러가지型的 觸媒와 反應條件을 오랜 세월을 두고 研究하여 온 結果 最近에는 滿足할만한 低溫 改良型 觸媒로 Catalysts and Chemicals Inc.,의 C-18 이나 Girdler Catalysts (Chemetron Corp.)의 G-66, G-66B. 등이 나타나 實用的으로 암모니아의 製造費나 工場 建設費를 나추어 준 것이다.

在來式 酸化鐵-酸化크롬系 觸媒의 反應平衡恒數 K<sub>p</sub>는 350°C에서 22인데 對해서 이들 低溫 觸媒 G-66, C-18은 200°C에서 207이나 되고 같은 溫度에서 G-66B는 420을 넘는다고하니 이 低溫 觸媒의 使用에 있어서 上記反應式 (5)가 右側으로 얼마나 完全하게 移動 할 수가 있는지 알 수 있다.

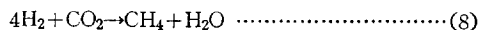
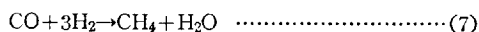
그러나 이 低溫觸媒는 좀 높은 溫度와 不燃物에 依해서 不安定하며 그 活性을 잃게됨으로 이點을 考慮하여 CO 轉化器를 2個를 設置하여 高溫에서 轉化後 다시 熱回收를 하고 低溫에서 完全한 CO 轉化反應을 하게 되는 것이 最近 合理的인 것으로 알려져 있다. 앞으로 建設될 3, 4 肥料工場에서도 이런 方法을 澤해 1次的으로 不純物과 高溫에 安定한 在來式 高溫 轉化觸媒인 G-3A型 觸媒로 290 psi와 465°C에서 反應하여 CO 濃度 20~50%로 들어온 개스를 2~4%의 CO 含量으로 하여 다시 低溫 觸媒에 依한 完全한 反應 移動을 爲하여 G-66 觸媒를 充填한 2次 轉化器에서 228 psi의 壓力과 245°C의 溫度에서 反應을 하는데 이때 入出개스 組成은 다음과 같다.

Shift Converter High Temp Bed.	
Inlet Composition	lb Mols/Hr.
CH <sub>4</sub>	10.3
CO	639.9
CO <sub>2</sub>	431.7
A	11.2
H <sub>2</sub>	2128.8
N <sub>2</sub>	898.7
H <sub>2</sub> O	3708.6
Total	7829.2
Inlet Pressure	290 psig
Inlet Temperature	750 °F
Outlet Composition	lb Mols/Hr.
CH <sub>4</sub>	10.3
CO	144.9
CO <sub>2</sub>	226.8
A	11.2
H <sub>2</sub>	2623.8
N <sub>2</sub>	898.7
H <sub>2</sub> O	3213.5
Total	7829.2
Outlet Pressure	288 psig
Shift Converter Low Temp Bed	
Inlet Composition	lb Mols/Hr.
CH <sub>4</sub>	10.3

CO	144.9
CO <sub>2</sub>	226.8
A	11.2
H <sub>2</sub>	2623.8
N <sub>2</sub>	898.7
H <sub>2</sub> O	3213.5
Total	7829.2
Inlet Pressure	282 psig
Inlet Temperature	440 °F
Outlet Composition	lb Mols/Hr.
CH <sub>4</sub>	10.3
CO	14.5
CO <sub>2</sub>	1057.2
A	11.2
H <sub>2</sub>	2754.2
N <sub>2</sub>	898.7
H <sub>2</sub> O	3083.1
Total	7829.2
Outlet pressure	280 psig

이들 低溫 觸媒 使用의 實際 利點으로는; 첫째 水素 生成量의 增加로 一般的으로 在來式 觸媒에 依한 암모니아 工程에서는 이 轉化器 出口 CO 濃도는 2~4%는 가 普通으로 되어있으나 이 低溫轉化 觸媒에서는 殘溜 CO 가 0.1~0.5%까지 減少 되므로 다시 말해서 90~95%의 轉化率로 부터 99.5%의 轉化率로 向上된 것이다.

이 結果 水素의 製造量은 數 % 增加하게 되었으며 또한 未反應의 CO 를 다른 處理 過程(Copper Liquor Process 나 Liquid Nitrogen Wash 등) 없이 Methanator 에서 直接 除去하는 매우 有利한 것이다. 또한 Methanation 反應 (7)에서



未反應 CO 1 mol 에 對해서 H<sub>2</sub> 가 3 mole 이나 消費되고 또 CO<sub>2</sub> 에 對해서는 4 mole 이 消費되므로 이 反應에서 CO의 含量이 적다는 것은 回收率을 CO 量의 4 배나 增加시키는 結果가 되는 것이다.

다음 둘째로는 工場 建設費의 節減으로 現在 大部分의 암모니아 工場에서 암모니아 合成用 水素 製造에서 微量 CO 除去를 爲한 精製方式은 主로 Copper Liquor 에 依한 洗滌과 忠州肥料工場과 같은 Liquid Nitrogen Wash Process 등이 利用되고 있으나, CO 轉化 低溫觸媒의 採用으로 CO 濃度を 낮게 할 수가 있으므로 建設費와 運轉 經費가 必要한 이들 Copper Solution 에 依한 洗滌의 過程이 不必要하며 methanator 만으로도 CO + CO<sub>2</sub> 量을 10 ppm 以下까지 낮출 수가 있는 것으로 암모니아 工場建設費가 10~25%나 減少되는 것이다. 이 以外에도 在來의 過量의 工場 蒸氣 消耗量을 이 低溫 觸媒 使用에 依해서 그 使用量이 減少되어 졌다는 것 등의 長點을 지니고 있다.

## CO<sub>2</sub> 除去

이 CO<sub>2</sub> 除去過程으로 現 忠州肥料工場에서는 Monoethanolamine 을 利用한 Amine Process 를 採擇하고 있고 羅州肥料工場에서는 加熱된 炭酸加里 溶液을 使用하는 熱加里 工程에 依存하고 있는데 이들 工程들은 各 各 長短點을 가지고 있고 이 以外에도 有名한 Giammarco-Vetrocoke Process, Fluor Solvent Process, Sulfinol Process 와 第 3, 4 肥料工場에 設置된 Catacarb Process 등이 있다. 그런데 이 CO<sub>2</sub> 除去 工程의 理想的인 吸收劑로는 다음과 같은 條件에 얼마나 가까우냐에 따라서 決定된다.

1. CO<sub>2</sub>의 溶解度가 높은 것
2. 運轉되고 있는 溫度에서는 蒸氣壓이 매우 낮은 것
3. 工程流의 主成分(H<sub>2</sub>)은 非溶性일 것
4. 粘度가 매우 낮은 것
5. 非 吸濕性일 것
6. 運轉條件下에서는 完全히 安定性일 것
7. 工程·개스中の 어떤 成分과도 非反應性일 것
8. 通常의 金屬 材質에 對해서 非 腐蝕性일 것
9. 비싸지 않은 適當한 價格으로 쉽게 求得 可能할 것

그런데 Amine 工程의 短點은 이 溶液이 高價이며 蒸氣所要量이 많고 溶液의 變質 및 揮發性이므로 溶液의 消耗가 많고 또 Mercaptan 除去가 不可能하며 腐蝕性이 強하다는 것 등이고, 이러한 短點을 補充한 熱加里 工程은 蒸氣 및 冷却水 所要가 적고 揮發性이 없고 熱로 因한 變質이 적으며 Amine 보다 價格이 低廉한 長點들을 갖고 있으나 短點으로는 大型의 塔과 複雜한 工程 Cycle 또는 高壓下에 動作하는 第 2 吸收塔을 使用하지 않으면 處理된 개스 中の 殘溜酸개스 濃度を 充分히 低下시킬 수 없다는 것 등이 있는데 이러한 短點을 補充하기 爲해서 Catacarb 工程에서는 CO<sub>2</sub>의 吸收를 爲한 加里溶液을 더욱 活性化시키는 無毒性(Giammarco-Vetrocoke 方式에서는 有毒性인 亞砒酸을 添加함) 添加劑를 使用하도록 한 것이다.

이 工程이 熱加里 工程보다 다른 點은 이 特殊한 有機質 觸媒의 添加에 있는 것으로 이것으로 因한 溶液間 活性의 差는 같은 規模의 熱加里 工程의 塔에서 보다 約 30%의 CO<sub>2</sub>를 더 吸收除去할 수가 있는 것이므로 다시 말해서 이 溶液의 吸收 能力의 增加로 吸收塔의 規模를 줄일 수가 있다는 것이다.

이 以外에도 catacarb 溶液에 添加된 特殊한 防蝕劑의 作用으로 機器에 對한 腐蝕性이 매우 減少되었다는 利點으로 塔을 炭素鋼으로 製作할 수 있으며 또한 Naphtha 改質에 따른 處理 CO<sub>2</sub> 量이 적으므로 機器容量의 少型





壓縮機에 따른 動力 消耗과 合成 效率等 複雜한 要素들에 依한 經濟的 추세이다.

壓縮經費는 암모니아 合成工程에 크게 作用하므로 이의 選擇은 工程의 壽命, 規模와 動力消耗을 考慮하는 것인데 壓縮機는 一般的으로 600 MT/SD 規模 보다 작은 工場에서는 往復壓縮機를 使用하게 된다.

合成工程은 水素와 窒素를 加熱하고 加壓된 條件에서 암모니아로 轉換시키는 것으로 그 方法은 여러가지가 알려져 있고 表 4와 같이 各各 壓力의 差가 있다.

表 4 암모니아 合成工程

	壓力 : 氣壓	溫度 : °C
Mont Ceniz	120	400
Haber Bosch	200	550
Stamicarbon	310	500
OSW	315	525
Topsøe	340	400—500
Fausser-Montecatini	220—300	500
Chemico-NEC	300—350	500
Kellogg	300—350	500
S. B. A.	300—325	525
Uhde	325	—
Uhde	450	—
Casale	500—700	500
Claude	400—1,000	500—650
Modified Claude	400—610	—
du Pont	1,000	500

合成 溫度의 上昇에 따라 反應이 增加되어 몇가지 工程은 550°C 以上에서 操作하나 平衡濃度는 溫度에 反比例하여 높아진다. 그러나 大部分의 암모니아 工程은 450~500°C에서 操作하며 一般的으로 觸媒는 낮은 溫度에서 그 活性이 높아지는 것이다. 또한 合成塔內 觸媒層의 溫度分布는 매우 重要하여 상당한 注意가 必要하다.

理論的으로는 約 67,000 scf의 水素와 22,300 scf의 窒素로 된 89,300 scf의 混合가스 로서 1 ton의 암모니아가 合成되겠으나 實際的으로 最大의 轉換條件은 水素/窒素의 體積比가 2.5:1.0으로 되게 하고 空間 速度를 맞추는 것이다. 이것은 다음 그림 6과 그림 7에서 알 수 있다. 空間速度는 大部分의 암모니아 工場에서 20,000~50,000 scf/hr./ft<sup>3</sup> of Catalyst로 하는데 事實 空間速度增加로 單位 觸媒量當 암모니아 轉換量은 많아지나 一定溫度下에서 암모니아 轉換量의 %는 空間速度에 反比例한다. 이것은 그림 8에서 알 수 있다.

第 3. 4 肥料工場 合成塔의 流入 流出가스 組成은 :

Composition	(unit; lb Mols/Hr.)	
	Converter Inlet	outlet
NH <sub>3</sub>	442.26	2140.20
H <sub>2</sub>	8329.95	6283.03
N <sub>2</sub>	2943.32	2094.34
A	583.56	583.56
CH <sub>4</sub>	1128.61	1128.60
Total	13927.70	12229.73
Temperature	Inlet	750 °F
	Max.	940 °F
	Outlet	870 °F

Pressure Inlet 4850 psi  
Outlet 4750 psi  
Maximum Conversion of 1698 mols/hr NH<sub>3</sub>.

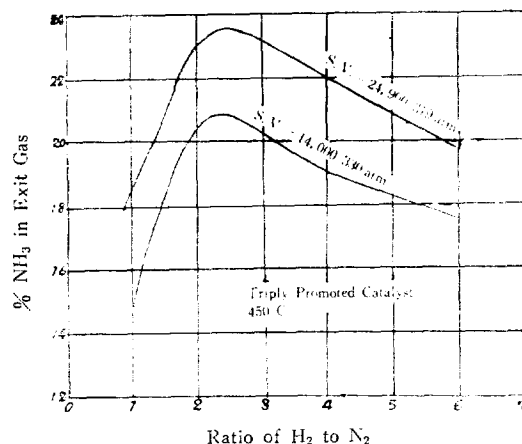
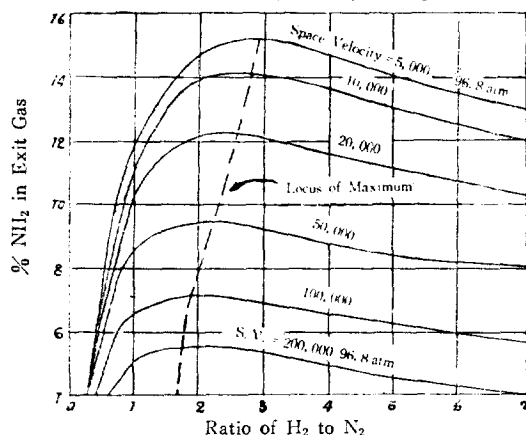


Fig. 6, 7. Effect of Gas Composition on Ammonia

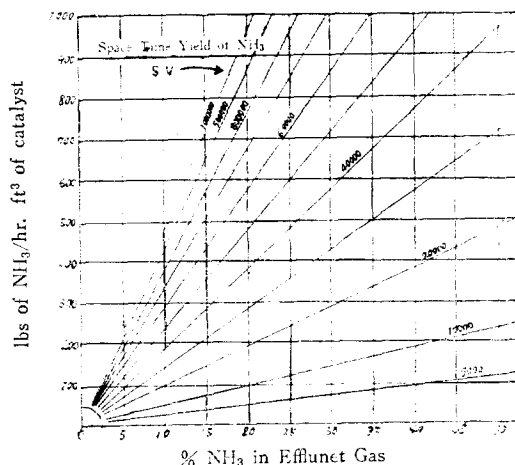


Fig. 8. Space-Time-Yield Diagram

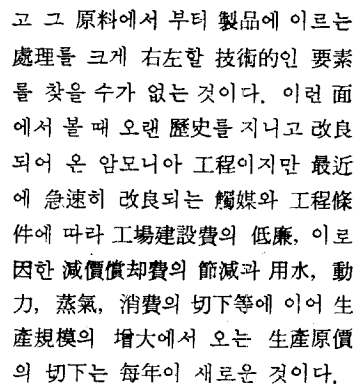


그림 10은 英國에서의 例이나 이  
것은 개스 工程의 改良만으로도 忠  
州工場과 같은 重油 部分酸化法에  
比해 Naphtha 改質法을 利用한 암  
모니아 工程은 約 22%나 生産價格

이 낮아졌다는 것을 알 수 있다. 실제로 3, 4 肥料工場의 암모니아 生産原價는 忠州肥料에 비해 10~15%는 낮아질 것이다.

### 參 考 文 獻

1. S. P. S. Andrew; "Naphtha reforming for Synthesis gas", Report for Society of Chemical Industry July 1964.
2. K. S. Donaldson (Chief Engr of Humphrey Grasgow Ltd.); "Ammonia Synthesis Gas by I.C.I. Steam Naphtha Reforming Process" May, 1963
3. D. J. Borgars (I.C.I. Ltd Billingham Div.); "Pressure Steam Reforming of Naphtha". The Industrial chemist April 1963.
4. Kitzen, H. R. and Tielrooy, J.; "Petroleum Refining, 40, No. 4, April, 1961.
5. J. Voogd and Jack Tielrooy.; "Petroleum Refiner, 42, No. 3, March, 1963.
5. Catalogue of Agricultural Division", I. C. I. Ltd
6. Catalogue of Selsa Corporation of America
7. M. E. Clark.; "Chemical Engineering, June. 1963
8. Dampf-Naphtha-Reforming verfahren der ICI by Friedrich Uhde GmbH Dortmund.
9. Technical Service Report ONIA-GI. June. 1965
10. Technical Service Report; Humphreys Glasgow Ltd.
11. Chemical Engineering News, Dec. 30. 1963
12. G. Lee, J. Leslie, H. Rodekohr; *HP/PR* Sept. 1963 Vol. 42, No. 9.
13. J. Fox, J. Yarze; *Industrial Chemist*, Feb. 1964
14. Nitrogen, May. 1962
15. A. Eickmeyer; *Chemical Engineering Progress*, 1962.
16. A. G. Eickmeyer; *Chemical Week*, Jan. 1961
17. M. Brown, A. Green; *IEC* 53 Aug. 1961
18. H. H. Hinrichs; *Industrial Chemist* Oct. 1963
19. Ammonia and Synthesis Gas 1964 by Noyes Development Corporation, Jun. 1964
20. Katell, Sidney and John H. Faber; *HP/PR* 39. No. 3, March, 1960.
21. Process Specification for Yong Nam Chemical Co. Ltd. by Fluor Corporation Apr. 1965
22. 南秀吉; 忠肥誌 10 號 1965 年 4 月

