

암모니아工場에서의 메타놀生産

(Nitrogen NO.197 May-June 1992)

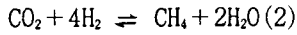
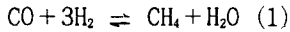
編輯者 註

암모니아工場の 合成가스精製를 위한 새로운 工程이 開發되었다. 이 工程은 몇가지 다른 事例들이 考慮되었는데 특히 바람직한 것은 소량의 메타놀을 副産物로 生産하는 事例이다.

암모니아工場에 있어서 일산화탄소, 이산화탄소, 산소 및 水分과 같이 合成觸媒에 毒이 되는 物質은 암모니아合成가스가 合成루프로 들어가기전에 除去되어야 한다. 전통적인 최종가스의 精製는 니켈觸媒뒤에서 메탄으로 化學轉化를 하거나 적절한 溶媒 시스템에 吸收시키는 방법을 사용하였다.

○ 메탄화

스팀改質工程에 있어서 低溫轉化部門과 이산화탄소除去工程을 거치나온 合成가스에는 0.2~0.3%(容積)의 CO₂가 함유되어 있는데 적용한 스크러빙工程에 따라서는 0.01~0.1%(容積)의 CO₂를 함유하고 있다. 이 不純物들을 除去하고 合成觸媒의 不活性化를 방지하기 위한 가장 간단한 방법은 不純物이 水素와 反應하여 水蒸氣와 메탄을 형성하도록 하는 것이다. 메탄化反應(反應式 1, 2)은 發熱反應이며 통상의 운전온도(250~350 °C)에서 平衡은 오른쪽으로 진행된다.



이 방법을 사용하면 일산화탄소와 이산화탄소의 불순물을 數ppm이하(일반적인 최대 허용치는 10ppm이하)로 줄일 수 있다. 메탄화는 간편하고 費用이 저렴한 것이 長點인데 이것은 水素의 消費量이 增加되고 合成루프로 들어가는 가스중의 不活性가스가 많아지는 短點보다도 더 가치가 있는 것이다.

○ 液體窒素洗滌

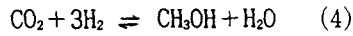
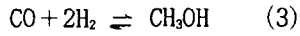
스팀改質工程에 對比하여 部分酸化工程은 통상적으로 高溫轉化部門뒤에 低溫轉化工程이 없다. 그러므로 高溫轉化部門을 거처나온 工程가스중의 일산화탄소함량이 보통 3~5%(용적)로 상당히 높게 된다. 과거의 工場들은 일산화탄소를 除去하는데 카퍼워쉬(Copper Wash)법을 사용하였는데 현재의 工場들은 이 방법을 사용하지 않는다. 이 방법은 高價의 에너지를 다량으로 消費할 뿐만 아니라 輩出物에는 重金屬(Cu)이 含有되어 있기 때문에 環境汚染의 문제가 있는 것이다.

최종가스精製部門으로 사용된 液體窒素洗滌은 이들의 결점을 피할 수 있는 한편 不活性가스를 포함한 모든 不純物이 없는 가스를 合成루프로 供給할 수 있다. 液體窒素洗滌은 合成에 소요되는 窒素를 全體的 또는 部分的으로 追加해주는 수단이 될 수도 있다.

○ 메타놀레이션

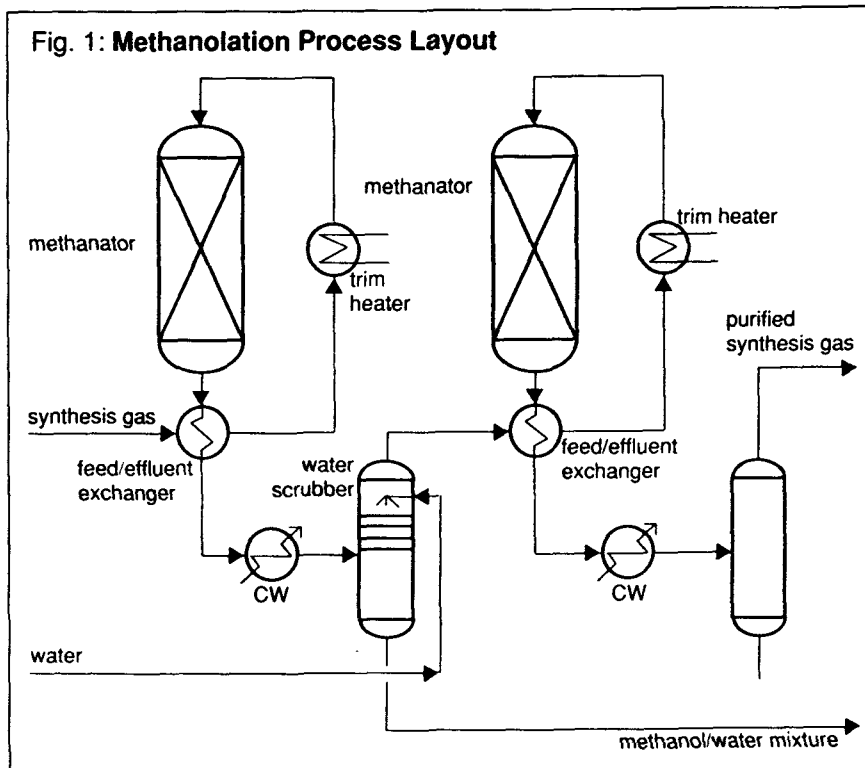
Haldor Topsøe社는 上述한 몇가지 事例의 재래식工程을 代替할 수 있는 새로운 工程을 최근에 開發하였다. 이 工程은 2단계의 部門으로 構成되어 있는데 재래식 메탄화 部門에 이어서 메타놀合成部門을 추가한 것이다.

메타놀레이션공정에 있어서 일산화탄소와 이산화탄소는 다음의 發熱反應에 의하여 메타놀로 合成된다.



여기서 合成된 메타놀은 증류하여 상업용 메타놀로 回收하거나 水素回收을 위하여 改質爐로 재순환할 수 있다. 암모니아工場에서 副産物로 소량 회수되는 메타놀은 별도의 메타놀工場보다 생산비를 훨씬 싸게 生産할 수 있다. 合成된 메타놀을 改質爐로 再循環하여 水素를 回收하는 것은 原料의 消費量을 절감하거나 암모니아生産을 增大하여 주는 것이다.

Fig. 1은 메타놀레이션공정圖를 나타낸 것이다. 合成가스는 메타놀레이터에 들어가기



전에 豫熱되어야 한다. 이 豫熱은 Fig.1에 나타난 바와 같이 통상적으로 送入/流出가스의 熱交換器에서 일어난다. 만일 이 工程가스가 비교적 낮은 壓力(예를 들면 25~30 kg/cm²)의 水溶液을 이산화탄소 除去工程으로 부터 직접 들어온다면 이 가스중에 함유되어 있는 水分이 平衡을 제한하기 때문에 酸化炭素의 轉化가 감소된다. 이 경우에 있어서 가스중의 水分을 凝縮除去하면 酸化炭素의 轉化가 增大될 수 있다.

메타놀合成反應(反應式 3, 4)은 活動성이 높은 銅을 基底로 한 메타놀合成觸媒를 사용하여 실시된다. 암모니아工場의 메타놀레이션 유니트로 들어가는 가스의 壓力과 조성이 결정된 다음 溫度는 工程을 制御하는데 그리고 最適의 轉化를 얻는데 사용된다. 溫度에 영향을 미치는 要因은 運轉壓力, 일산화탄소와 이산화탄소의 濃度 및 가스成分組成의 變動등이다. 이들 要因은 最適條件의 메타놀合成塔을 선정하는데도 세가지로 구분된 반응탑의 타입에 따라 다르다. 反應塔의 선택은 除去되어야 할 酸化炭素의 濃度에 따라 다르다.

斷熱反應塔은 간단하고 性能은 좋은 것으로 입증되었는데 1酸化炭素와 2酸化炭素의 含量이 낮아서 斷熱反應塔의 溫度上昇이 轉化를 크게 제한하지 않는 경우에 적용된다. 이러한 타입의 反應塔은 新 암모니아工場의 低溫轉化部門 및 2酸化炭素의 除去部分을 거처나온 合成가스의 精製에 사용될 수 있다. 合成가스는 反應塔으로 들어가기전에 210~220°C로 예열된다.

斷熱反應塔에 대하여 斷熱溫度上昇이 너무 높은 경우에는 内部熱交換裝置가 되어있는 反應塔이 사용될 수 있다. 流入되는 合成가스는 反應塔에 들어가기전에 100~120°C로 예열된다. 이와 같은 反應塔은 觸媒를 效率的으로 使用할 수 있으며 低溫에서 平衡이 이루어지게 해준다. 이 反應塔의 적용은 低溫轉化部門이 없는 암모니아工場이나 2酸化炭素의 누출량이 비교적 많은 合成가스 등에 적합하다.

2酸化炭素와 1酸化炭素의 含量이 1~2몰%이상인 경우에는 最適轉化率을 달성하기 위

하여 冷却式 反應塔을 사용하는 경우에도 合成가스는 斷熱反應塔을 사용하는 경우와 같은 溫度로 예열된다. 이 反應塔은 觸媒가 들어있고 熱水로 둘러싸여 있는 여러개의 튜브로 구성되어 있다. 이와 같은 타입의 反應塔은 메타놀생성율의 결과에 따라 생기는 合成가스조성의 변동에도 견딜 수 있는 좋은 성능을 가지고 있다. Topsol社의 메타놀合成觸媒 MK-101은 모든 反應塔에 적용할 수 있다.

副産物의 生成은 높은 水素의 分壓, 낮은 2酸化炭素와 메타놀의 分壓 및 낮은 運轉 壓力등이 복합되어 있기때문에 매우 제한적이다. 그러므로 메타놀레이션法은 純度가 매우 높은 메타놀을 생산할 수 있다. 이것은 제품의 品質規格이 매우 엄격한 상업용 메타놀을 생산하는데 매우 중요한 것이다.

○ 메타놀의 分離

먼저 送入/流出 熱交換器로 들어가는 送入가스를 예열해주는 방식의 메타놀反應塔을 거쳐나온 가스는 냉각기에서 冷却된 것을 다시 冷却水로 冷却한다. 메타놀의 농도와 冷却水의 溫度에 의해서 메타놀의 溜分은 濃縮되며 통상의 氣/液 分離法에 의하여 分離될 수 있다. 그러나 合成가스의 精製와 메타놀생산의 목적을 모두 최대로 달성하기 위하여 合成된 메타놀은 완전히 물에 吸收하여 分離하게 한다. 메타놀은 소형 吸收칼럼을 사용하여 分離하는데 물과 가스가 充填床 또는 트레이를 逆流로 흐르면서 접촉하므로서 메타놀이 分離된다.

純粹한 메타놀을 생산하기 위하여 메타놀을 吸收하는데 사용된 물은 뒤에 最少로 줄여야 한다. 이것은 트레이로 된 칼럼을 사용하는 것이 좋은데 充填床의 칼럼을 사용하면 充填床의 직경이 크게 되며 결과적으로 充填物을 충분히 적시게 하는데 더 많은 量의 물이 필요하기 때문이다.

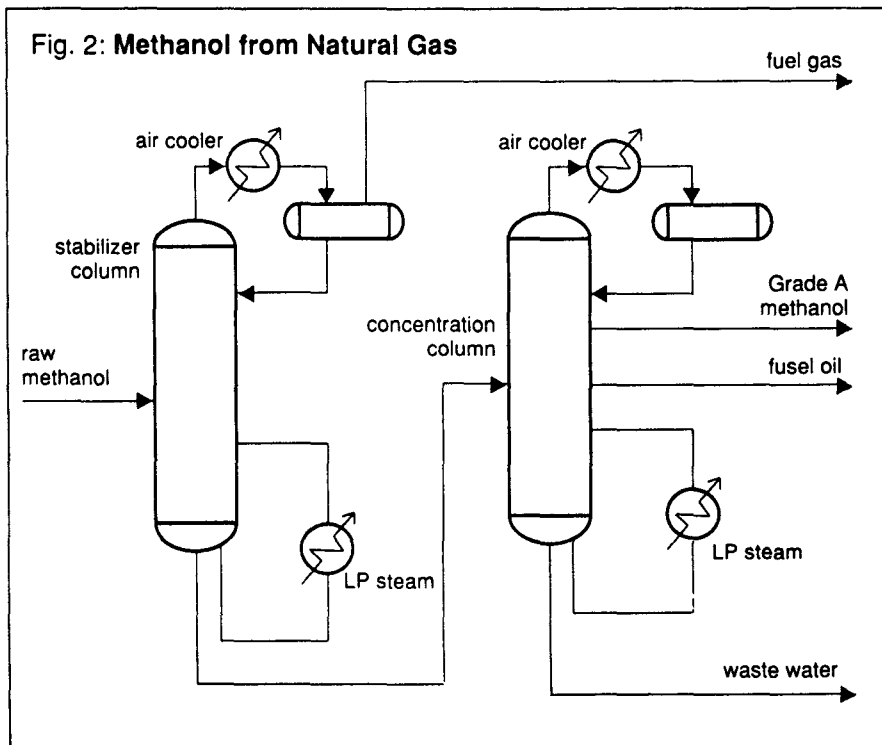
메타놀을 물에 吸收한 후 보통 50~100ppmv정도로 가스중에 남아있는 少量의 메타놀은 후속 메타네이터에서 메탄으로 완전히 轉化된다(反應式 1, 2참조)

메타놀레이션 유닛에 있어서 工場의 메타네이션에 대한 공정의 배치는 재래식 工場에서 사용하는 것과 똑 같은 것이다. 觸媒도 똑 같은 Topsol社의 메타네이션 觸媒 PK-5가 사용된다. 다만 差異點이 있다면 메타네이터로 들어가는 가스중의 1酸化炭素와 2酸化炭素의 濃度가 낮다는 것인데 이것은 메타네이터内部의 溫度上昇을 낮게 하는 결과로 된다. 이것은 트림히터(Trim heater)를 사용하여 전체적인 合成가스 흐름의 溫度를 올려줌으로서 메타네이터의 送入/流出 熱交換器内部와 비슷한 溫度에 부합되도록 조정된다.

메타네이터를 통과해 나온 合成가스는 壓縮器로 보내기전에 冷却하여 工程 凝縮水를 除去한다.

○ 메타놀의 蒸溜

메타놀은 Fig.2에 나타낸바와 같이 2칼럼시스템에서 精製된다. 精製되지 않은 메타



물水溶液은 중간저장탱크로 보내진 다음 安靜칼럼에서 디메칠에테르와 미량의 경질 부산물과 물에 녹아있는 가스등이 除去된다.

安靜칼럼에서 메타놀의 再보일링은 再보일러에서 나오는 低壓스팀에 의해서 이루어진다. 安靜칼럼上部로 나오는 메타놀蒸氣는 空冷콘덴서에서 凝縮한 다음 安靜칼럼으로 다시 送入된다. 메타놀을 分離한후 발생된 揮發性가스는 大氣로 排出하거나 암모니아 工場의 원료가스로 사용된다.

메타놀水溶液은 安靜칼럼의 底部로부터 濃縮칼럼의 底部에서 分離된다. 分離된 물은 冷却한후 메타놀合成部門의 洗滌水로 재사용된다. 메타놀合成部門에서 生成된 물은 작은 퍼지스트림으로 회수된다.

純水중에 들어있는 많은 알코올불순물은 揮發性이 매우 크다. 이 불순물들은 칼럼底部의 水面윗쪽에 있는 칼럼의 小區間에 축적된 다음 사이드스트림으로 제거된다.

메타놀제품은 칼럼의 위로부터 몇단의 트레이아래쪽에 있는 出口로 나온다음 冷却하여 저장탱크로 보낸다. 濃縮칼럼 上部에서 나온 蒸氣는 空冷에 의하여 凝縮된다.

○ 카파워쉬法の 代替

기존 암모니아工場에 메타놀레이션 유니트를 최초로 설치하게 된 것은 20年이상 運轉을 해온 360t/a 容量의 암모니아工場이다. 低溫轉化部門이 없는 이工場은 1酸化炭素를 제거하기 위한 2列의 카파워쉬(Copper Wash)工程을 사용한다(Fig.3 참조). 2酸化炭素를 除去한후에 소량 남아있는 2酸化炭素는 苛性소다洗滌法으로 제거한다.

카파워쉬법은 에너지消費量이 많으며 工場附近의 江물에 대한 잠재적 汚染源이 된다. 메타놀레이션 유니트를 설치함으로써 江물汚染등의 短點이 제거되는데 이는 카파워쉬 부분과 苛性소다세척부분을 모두 代替하는 것이다(Fig.4 참조). 이 유니트의 容量은 72t/a 規模의 A級 메타놀을 생산할 수 있는데 이 容量은 25~100t/d의 범위에서 생산량을 조절할 수 있는 융통성을 가지고 있다.

Fig. 3: Flow Diagram of Existing Ammonia Plant

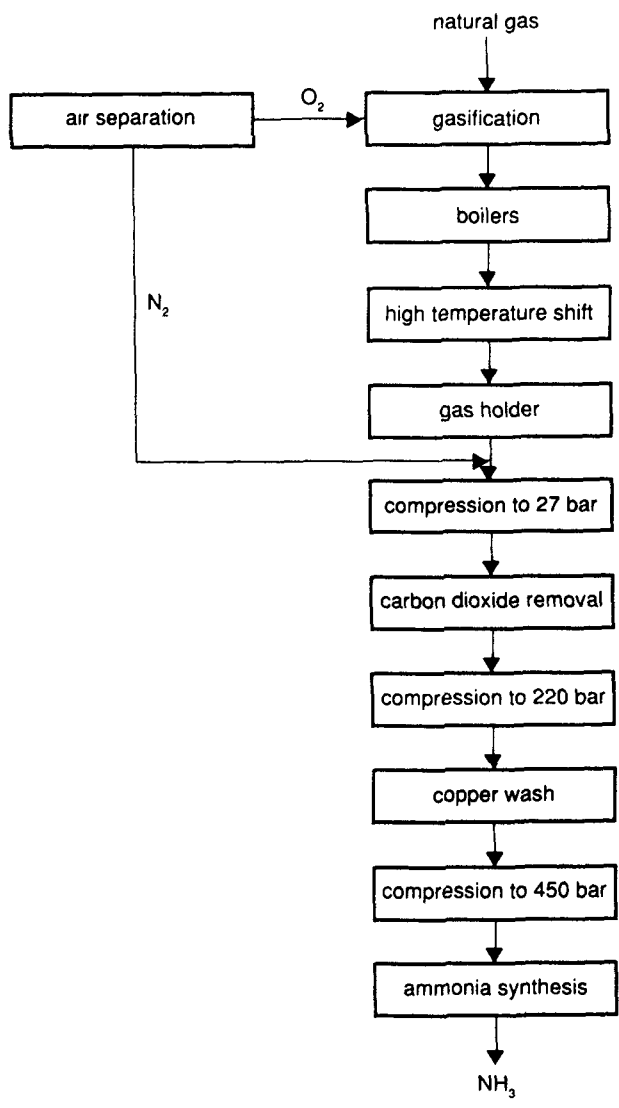
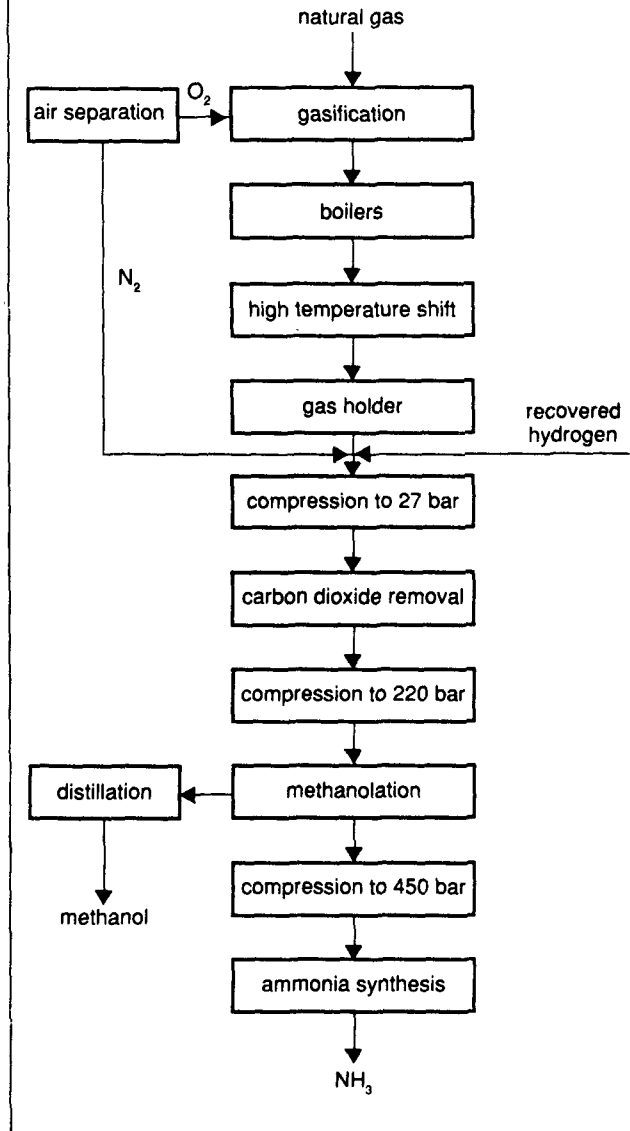


Fig. 4: Flow Diagram of Modified Ammonia Plant



에너지소비량을 줄이고 환경오염을 방지하는 것 외에도 腐蝕問題와 복잡한 회전펌프를 없애므로 유지보수비가 節減된다. 그리고 보편적인 工場보다 낮은 費用으로 有益한 製品을 生産할 수 있으므로 經費的 利點도 큰 것이다.

Table I는 메타놀레이션 유니트에 대한 몇가지 주요 數値를 나타낸 것이다. 예상할 수 있는 바와 같이 메타놀 1톤을 생산하면 대략 1톤의 암모니아 生産量이 감소된다.

	Methanolation	Methanolation plus purge gas recovery
Production of ammonia (t/d)	286	368
Production of methanol (t/d)	72	72
Consumption (Gcal/tonne methanol)	6.21	6.29
Reactor:		
CO inlet (mol-%)	4.79	3.87
CO ₂ inlet (mol-%)	0.52	0.42
CO outlet (mol-%)	0.05	0.03
CO ₂ outlet (mol-%)	0.02	0.01

이러한 特別事例에 있어서 生産量의 減少문제는 퍼지가스回收裝置를 이용함으로써 補償이 된다. 이 퍼지가스回收裝置는 360t/a容량의 암모니아工場은 물론 같은 현장에 있는 1,200t/a容량의 新 암모니아工場에도 설치된다. 回收한 모든 水素는 舊工場으로 送入하여 368t/d의 암모니아와 함께 72t/d의 메타놀을 생산할 수 있도록 하였다.

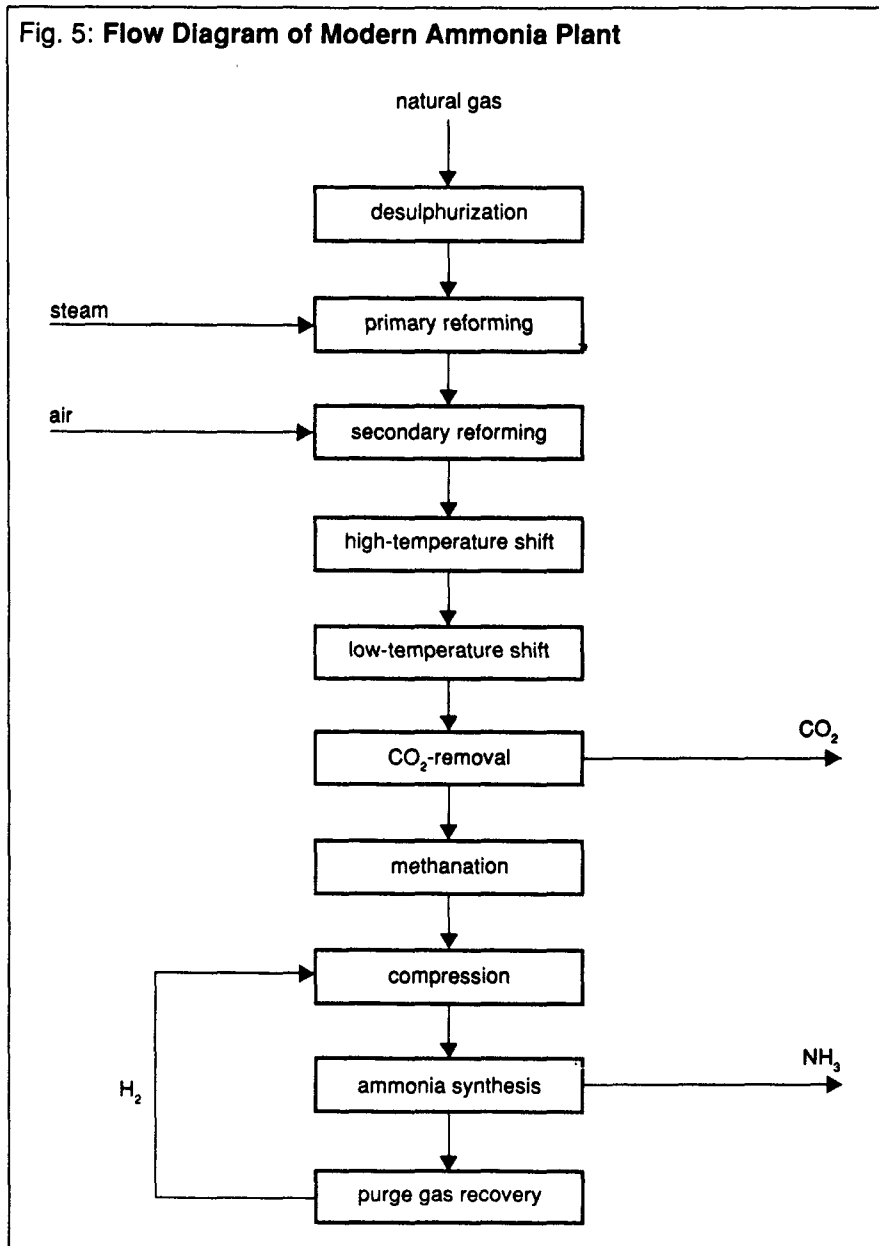
1酸化炭素와 2酸化炭素의 入口濃度가 4~5%정도일때는 熱湯反應塔(Boilding Water reactor)을 선택하였다. 이 경우 出口의 濃度を 보면 대략 99%의 轉化가 이루어졌다는 것을 나타낸다.

메타놀레이션 유니트는 操業중인 암모니아工場의 카와워쉬부문에 인접한 작은 구간에 설치된다. 이 장치는 2개의 構造物로 되는데 하나는 合成部門(9m×9m)이고 다른 하나는 蒸溜部門(9m×12m)이다.

이 工場은 1993년에 運轉하게 될 것으로 예상된다. 엔지니어링과 裝置는 Haldor Topsøe社가 供給하고 있으며 設置工事は Haldor Tospøe社의 감독하에 오너側이 시행한다.

○ 事例研究

메타놀레이션의 적용은 아직 설계단계에 있는 최신 암모니아工場에 대하여 合成가스의 精製와 메타놀生産 복합수단으로서 연구하였다. 이 工程의 배치는 가능한 메타놀레이션 유니트에 대하여 考慮를 하지않고 선정된 것이다(Fig.5 참조).



암모니아工場에 메타놀레이션 유닛을 연관시키고자하는 아이디어는 암모니아工場의 最終製品이 尿素를 生産하는데 있으며 尿素의 그레놀레이션工程은 메타놀을 原料로 한 포름알데하이드 또는 尿素-포름알데하이드를 필요로 하는데서 떠오른 것이다. 여기서 요구되는 메타놀의 量은 벤필드 CO₂ 제거部門을 거쳐나온 全體合成가스가 메탄네이션部門으로 들어가기전에 메타놀레이션 유닛을 통과하면서 생산된 메타놀의 量과 비슷하다. 메타놀의 생산량은 메타놀레이션 유닛을 통과하는 合成가스의 일부를 바이패스하면 줄일 수 있고 合成가스중의 이산화탄소의 濃度를 높이면, 예를 들어 벤필드유닛을 거쳐나오는 合成가스중의 CO₂잔류량을 증대시키면 메타놀생산량은 많아질 수 있다.

Table II는 메타놀레이션 유닛이 있는 경우와 없는 경우에 대한 주요 파라미터를 비교한 것이다. Table II중의 事例 3은 尿素-포름알데하이드와 소량의 메타놀을 판매할 것을 고려하여 벤필드 CO₂제거부분을 부분적으로 바이패스하여 메타놀의 생산량을 增大시킨데 대한 數值를 나타낸 것이다. 事例 3의 메타놀生産에서 단위 에너지소비량이 높은 것은 不活性价스가 많아지므로 인하여 암모니아生産에 대한 단위 에너지消費량이 다소 증가되기 때문이다.

Table II
Case studies with and without methanolation

Case	1	2	3
Methanolation	No	Yes	Yes
Production of methanol ¹⁾ (t/d)	—	17.0	27.8
Production of ammonia ²⁾ (t/d)	1,500	1,506	1,472
Consumption (Gcal/tonne methanol)	—	6.35	7.72
Performance figures:			
Synthesis gas compressor (kW)	base	+479	+325
Total compression ³⁾ (kW)	base	+474	+166
Fuel natural gas (Nm ³ /h)	base	+460	+66
HP steam production (t/h)	base	-0.7	-1.1

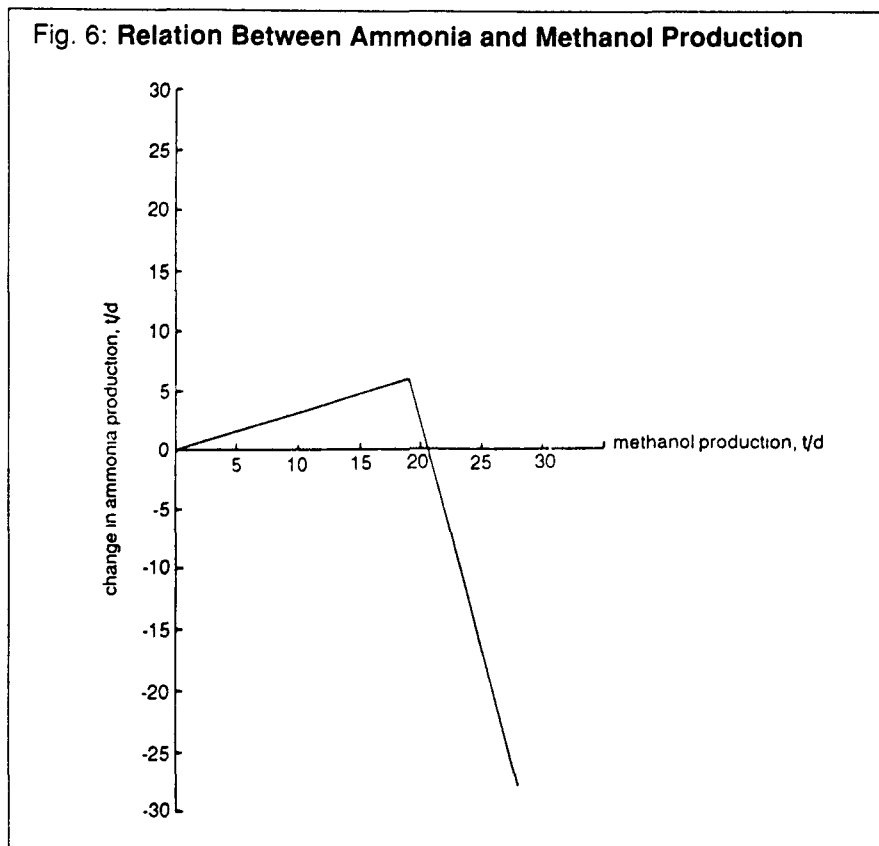
¹⁾ The figures refer to purified product methanol.

²⁾ On the basis of a constant natural gas process feed flow.

³⁾ Includes natural gas, process air, synthesis gas make-up and recirculation and refrigeration.

酸化炭素를 메타놀로 轉化하는 것은 메탄으로 轉化하는 것 보다 水素消費量이 적으며 암모니아合成가스중의 메탄함량을 줄여준다. 따라서 암모니아生産이 增加되는 결과가 된다. 그러나 메타놀生産을 늘린다면 Fig.6에 나타낸바와 같이 水素消費量이 增加되기 때문에 암모니아生産은 減少하게 된다.

Fig.6에서 커브의 왼쪽부분은 메타놀合成塔으로 통과한 합성가스에 대한 增加比率의 상태를 나타낸 것이다. 윗부분은 주어진 合成가스와 反應塔의 조건에서 충분한 合成가스의 流量을 주었을때 메타놀의 生産量이 最大로 된다는 것을 나타낸다. 커브의 오른쪽부분은 메타놀反應塔으로 들어가는 2酸化炭素의 增加로 인한 영향을 나타낸다. 암모니아生産은 메타놀生成으로 인한 平衡의 압박때문에 급속히 減少된다. 추가된 2酸化炭素의 약 50%는 메타네이션부분으로 들어간다. 2酸化炭素의 含量이 증가되면 메타놀의



轉化는 斷熱溫度의 상승에 의해서 제한을 받게 된다. 이것은 2酸化炭素의 濃度가 높은 경우에 다른 타입의 反應塔을 사용하는 것이 유리하다는 것을 분명하게 보여주는 것이다.

다시 말하면 水素의 消費量에 대하여 여러가지 다른 要因들이 고려되어야 한다. 合成가스압축기로 들어가는 가스의 壓力은 추가압력강하때문에 약 $1\text{kg}/\text{cm}^2$ 까지 減少된다. 動力消費量이 높은 것은 많은 스팀을 사용하기 위하여 스팀터빈을 驅動하는데 소요되기 때문이다. 약 50%의 酸化炭素가 메타놀로 轉化되며 메타네이터内部의 溫度上昇은 이에 상응하여 낮아진다. 이것은 기존공장에서 트림히터의 容量을 크게 해야 하는 것이며 추가 트림히터나 가스/가스 熱交換器를 필요로 할 수가 있다.

○ 新工場의 메타놀레이션

新 암모니아工場에 메타놀레이션 유니트를 연관시키는데는 몇가지 옵션을 사용할 수가 있다. 첫째 옵션은 메타놀로의 轉化를 改善하기 위하여 메타놀레이션 유니트의 運轉壓力을 높이는 것이다. 이것은 合成가스가 암모니아合成루프로 들어가기전 최종압축단계의 업스트림에 메타놀레이션 유니트를 설치함으로써 달성될 수 있다(이 유니트를 최종 압축단계의 뒤에 설치하면 合成가스 압축기의 내부에서 가스의 누출을 통하여 酸化炭素가 들어가게 될 수 있다). 메타네이션 유니트는 메타놀레이션 유니트의 다운스트림에 설치되어야 하며 따라서 壓力도 높게 된다. 이 工程의 배치에 대한 주요 數値는 Table III에 나타냈다.

둘째 옵션은 吸收塔에서 2酸化炭素의 누설이 많은 경우에 대한 設計인데 메타놀레이션 유니트가 메타네이션 유니트로 들어가는 合成가스중의 CO_2 濃度를 적당한 水準으로 줄일 수 있게 하는 것이다. 만일 메타놀 生産量을 높은 암모니아—메타놀 유니트를 원한다면 設計가 다른 工程을 사용하여야 하며 메타놀反應塔으로 들어가는 合成가스중의 2酸化炭素濃度를 높여야 한다. 이것은 低溫轉化塔을 없애거나 또는 2酸化炭素除去 유

Table III

Case	1	2
Methanolation	No	Yes
Production of methanol (t/d)	-	24.7
Production of ammonia (t/d)	1,500	1,500
Natural gas consumption for ammonia production (Gcal/tonne ammonia)	7.31	7.28 ¹⁾
Performance figures:		
Synthesis gas compressor (kW)	19,197	19,006
Total compression ²⁾ (kW)	41,333	40,658
HP steam production (t/h)	243.0	241.2

¹⁾ The value has been adjusted for the methanol production by reducing the natural gas fuel consumption equivalent to the lower heating value of the product methanol.

²⁾ Includes natural gas, process air, synthesis gas make-up, and recirculation and refrigeration.

니트로 부터 2酸化炭素의 누설량을 적당히 증가시킴으로서 실시할 수 있다.

轉化塔에서의 과도한 水素의 消費나 암모니아合成가스중에 메탄가스의 濃度가 너무 많아지는 것을 피하기 위하여 높은 酸化炭素의 轉化는 필수적인 것이다. 그러므로 메타놀합성탑과 轉化塔은 補充가스壓縮器의 마지막段階뒤에 設置되어야 한다. 酸化炭素의 濃度가 높을때는 冷却反應塔을 사용하기 때문이다. 암모니아合成루프로 酸化炭素가 들어가는 것을 합성가스압축기와 별도의 재순환기를 사용함으로써 피할 수 있다.

1,500t/d의 암모니아와 250t/d의 메타놀을 함께 생산하기 위한 事例가 研究되었다. 이 研究는 암모니아와 메타놀 1톤당의 단위 에너지消費量이 같은 基準으로 設計된 1,500 t/d의 低에너지암모니아工場의 단위 에너지消費量(예 : 6.80Gcal/t)과 같다는 것을 알았다. 메타놀레이션에 요구되는 추가 投資金額은 같은 生産容量으로 建設한 單獨메타놀工場의 投資金額에 비하여 매우 낮은 것이다.

가정에는 소비절약 기업에는 원가절감