

最新 암모니아製造 技術(Ⅲ)

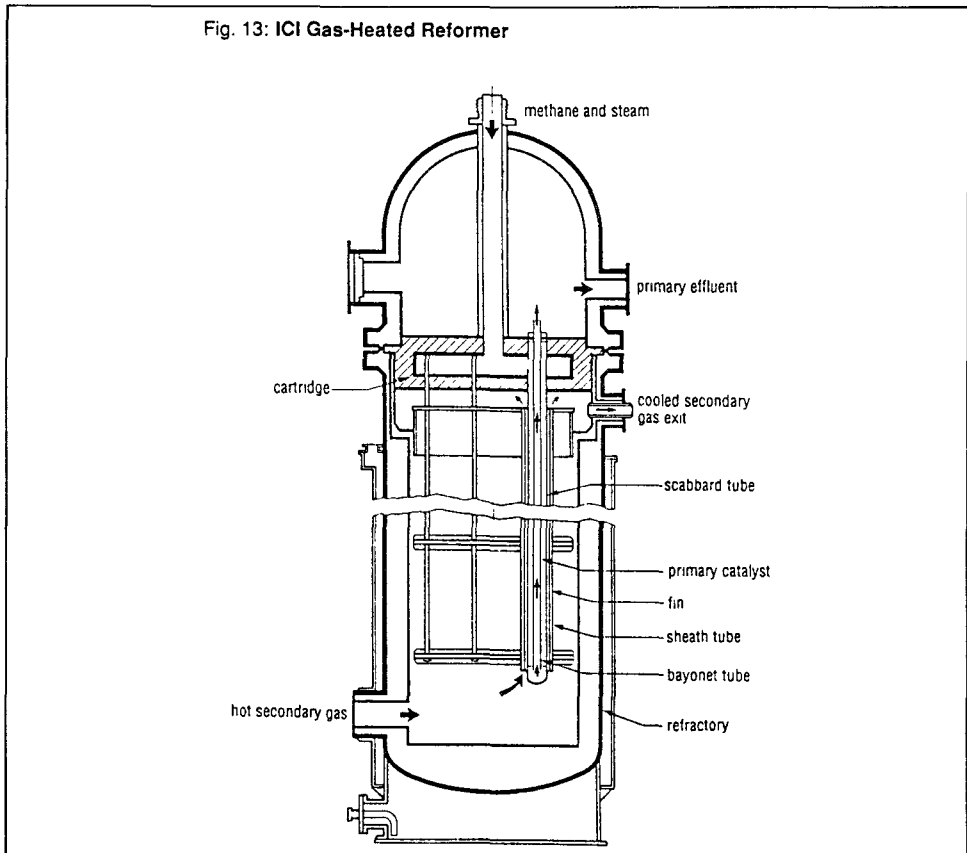
(Nitrogen No.199 September-October 1992)

○ 熱交換과 自體熱에 의한 改質

改質爐에서 나오는 플루가스의 溫度範圍는 1,000°C以上이며 2次改質爐의 出口에서 나오는 工程가스의 溫度도 約 1,000°C이다. 熱力學的 견지에서 보면 이와 같이 높은 熱을 겨우 스팀발생과 2次改質爐에 들어가는 工程用 空氣의 豫熱에 낭비하는 것은 非經濟的인 것이라 할 수 있는데 2次改質爐에 있는 125bar의 主보일러에서 물을 끓이는 溫度는 325°C일 뿐이며 工程用 空氣는 改質爐의 熱回收裝置에서 約 500°C로 豫熱되는데 불과한 것이다. 最新 低에너지工程에서 先導的인 契約者들은 工程用 空氣의 豫熱溫度를 600~700°C로 높일 수 있도록 改善한바 있다.

몇年前 M. W. Kellogg社는 스팀과 原料가스의 混合物이 세갈래의 平行스트림으로 분리되어 들어갈 수 있는 低에너지工程의 變형을 제안하였다. 이 스트림중 47%는 爐의 放射部門에 있는 觸媒튜브에서 在來式 方法으로 改質되고 12%는 環流部門에 위치한 觸媒튜브에서 改質되며 41%는 觸媒튜브가 2次改質爐에서 나오는 뜨거운 工程가스에 의해서 加熱되는 熱交換式 改質爐에서 改質된다. 熱膨脹과 튜브시트의 문제점을 해결하는데 요구되는 정교하고 상세한 機械的 엔지니어링을 무시한다면 이 熱交換式 改質爐는 튜브內側에 있는 觸媒와 함께 熱交換이 되는 것으로 볼 수 있다.

自體熱에 의한 改質工程의 아이디어는 爐를 완전히 使用하지 않고 2次改質爐에서 나오는 뜨거운 工程가스를 단순한 熱源으로 使用함으로써 한단계 더 發展된 것이다. 2次改質爐內의 量論的 所要量을 초과하는 剩餘空氣(約 5%), 또는 富酸素空氣(Oxygen enriched air)는 熱交換 튜브內의 1次改質反應에 所要되는 熱量의 均衡을 맞추는데 필요한 것이다. 이 技術은 지요다社에 의해서 보급되었다. 이러한 研究가 최초로 工業的인 生産工場으로 나오게 된 것은 ICI의 가스加熱式 改質爐(Gas heated reformer)이었다. 여러가지 파일럿工場의 研究와 詳細한 엔지니어링을 한후 ICI는 이 改質爐를 각각 450t/d 용량으로 된 세번사이드에 있는 2基의 LCA암모니아工場에 적용하였다(Fig.13). LCA는 先進암모니아技術(Leading Concept Ammonia)을 뜻하는 것이다.

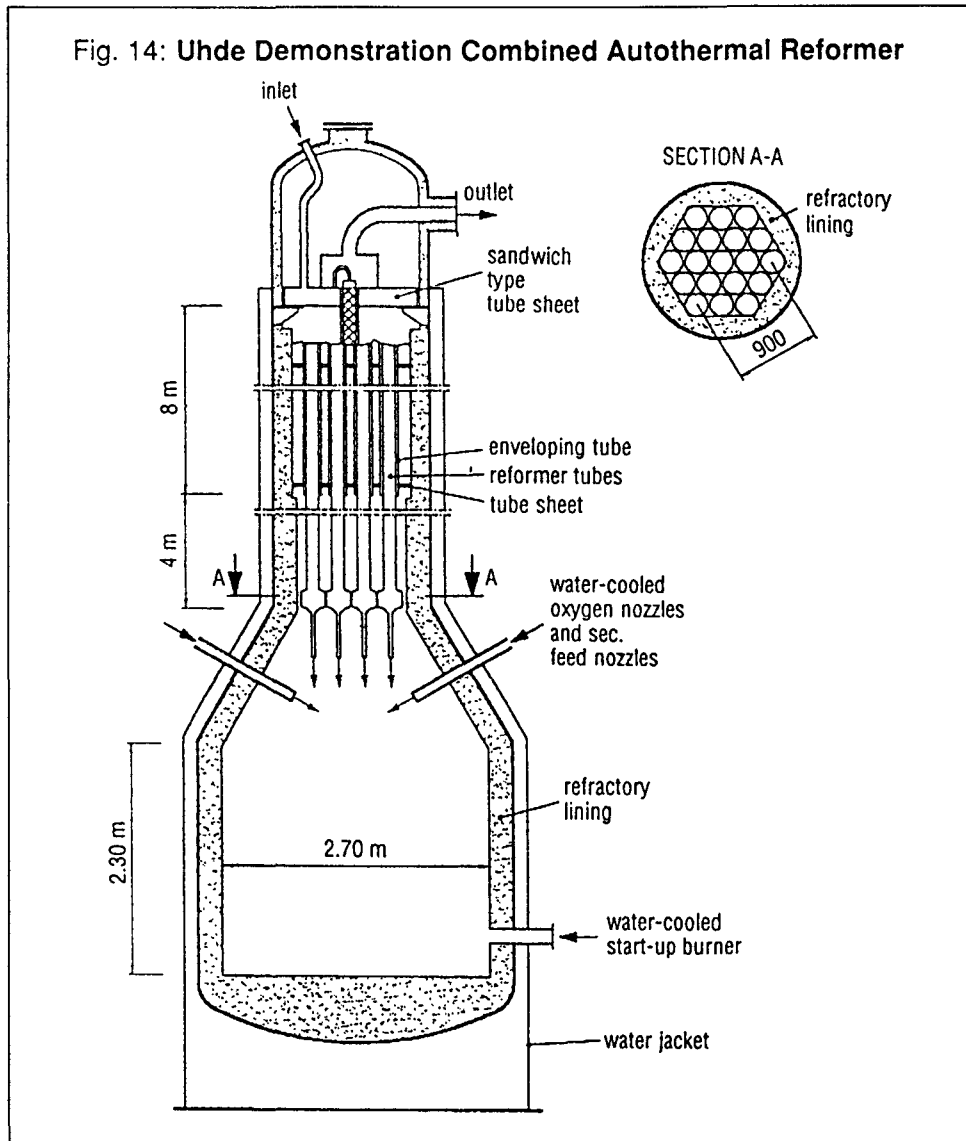


M. W. Kellogg社는 熱交換式 改質爐를 部分的으로 바이패스하여 天然가스의 約 1/3을 2次改質爐에 송입하고 熱收支를 맞추기 위하여 剩餘空氣를 使用하는 유사한 개념의 技術도 提案하였다.

Uhde社는 1982年무렵 複合自體改質爐(CAR)의 開發을 시작하였다. 파일릿트工場의 성공적인 運轉을 끝낸후 1991년부터 13,000m³/h의 工程가스를 17bar의 壓力에서 生産하는 示範工場을 運轉해오고 있다. 이 工程은 실제로 단일 裝置內에서 熱交換式 改質과 部分酸化反應을 組合한 것이다. 스팀/天然가스의 混合物은 Fig.14에 나타낸바와 같이 튜브내의 改質觸媒를 通過한다. 튜브들은 이 튜브밑에 있는 部分酸化部門으로 부터 돌아오는 뜨거운 改質가스에 의해서 아주 높은 溫度로 加熱된다. 部分酸化部門에 대해서 渦輪型的 流型을 만들어 내기 위해서는 特別設計가 必要한데 이것은 酸素나 또는 富酸素空氣와 強力한 混合이 될 수 있도록 보장해 주기 위한 것이다. 部分酸化는 約 1,300°C의 溫度에서 일어난다. 反應가스중의 메탄의 殘留量은 酸化劑의 量에 따라 좌우된다.

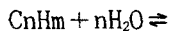
原料의 일부는 部分酸化反應이 일어나는 챔바에 직접 송입될 수 있다. 암모니아 合成가스를 生産할때는 이러한 方法이 불필요하지만 메타놀등을 合成하기 위한 CO含量이 높은 가스를 生産할때에 필요한 것이다. 1次改質聊 : 2次改質爐의 原料 가스送入比와 스팀 : 카본의 比는 CAR工程出口의 CO/CO₂와 H₂/CO의 比를 결정지어 준다.

이 設計는 HYCAR工程으로서 水素를 生産하는 部分酸反應이 없이 熱交換式 改質爐로서도 사용될 수 있다. 이 工程에서 原料가스는 2부분으로 分離되어 1部는 再來式 改質爐를 통과한 다음 CAR工程의 混合챔바로 들어가고 나머지 1部는 CAR工程의 튜브내에서 改質된다. 原料가스의 兩스트림은 混合챔바에서 합쳐진 다음 CAR工程의 뜨거운 觸媒튜브를 통과한다. 이 工程技術은 재래식 水素工場이 自體內에서 사용하고 남은 剩餘에너지의 量을 줄이거나 없게 할 수도 있다.



1次改質爐의 熱容量을 줄이는 手段으로서 近來에 도입된 事前改質工程(Prereforming)은 사실상 구식 가스工程을 새로이 具體化한 것이다. British Gas社의 Lurgi/Bast社가 開發한 이 工程은 본래 나프타를 도시가스로 轉化시키는데 使用되었다. 최근 이 工程은 改質爐에 送込되는 原料중 스팀이 적고 2酸化炭素의 比가 높은 合成가스工場에 적용할 수 있다는 것을 알았다. 이 工程은 天然가스에서

중질 나프타의 범위까지 炭化水素를 改質하는데 적합하다(200°C).



$$\Delta H > 0$$



$$\Delta H_{298}^0 = -206KJ/mole$$



$$\Delta H_{298}^0 = -41KJ/mole$$

天然가스에 對한 全體的인 反應은 吸熱反應이 되지만 나프타와 같은 重質原料는 發熱反應이나 또는 等溫反應을 한다. 運轉溫度가 낮기 때문에(約 500°C) 이 工程의 觸媒는 쉽게 黃成分을 붙잡아 주므로 1次改質爐의 觸媒에 對한 保護物로서 작용한다. 混合原料는 같은 溫度에서 1次改質爐의 튜브로 送入되는 대신 約 500°C의 事前改質工程에 있는 觸媒層으로 들어간다. 전체적으로는 吸熱反應이 되기 때문에 觸媒層에서 約 60~70°C의 溫度降下가 일어난다. 스팀 : 카본比는 天然가스에 對해서 0.3정도이고 나프타에 對해서는 1.5정도이다. 改質爐의 入口溫度를 適當한 溫度로 낮추기 위해서 出口가스를 再加熱해 주는 데는 低級熱이 사용된다. 結果的으로 主爐에서는 똑같은 최종효과를 달성하는데 少量의 高級에너지가 소요된다. 이 改質容量의 減縮은 5~10%의 燃料를 절감하는 것에 상당한 것이다.

“補償熱”(Compensation heat)은 2次改質爐를 거치나온 플루가스나 工程가스 및 가스터빈의 排氣가스 등을 포함한 여러가지 熱源으로 부터 얻어질 수 있는 것이다. 만일 이 補償熱을 1次改質爐의 플루가스로 부터 얻는다면 그것은 燃燒空氣를 豫熱해 주는 데 使用되는 熱이라 할 수 있는 것이다. 이 경우 1,350t/d 용량의 암모니아工場에 對한 最近의 研究에서 밝혀진 바와 같이 암모니아工場에 對한 전체

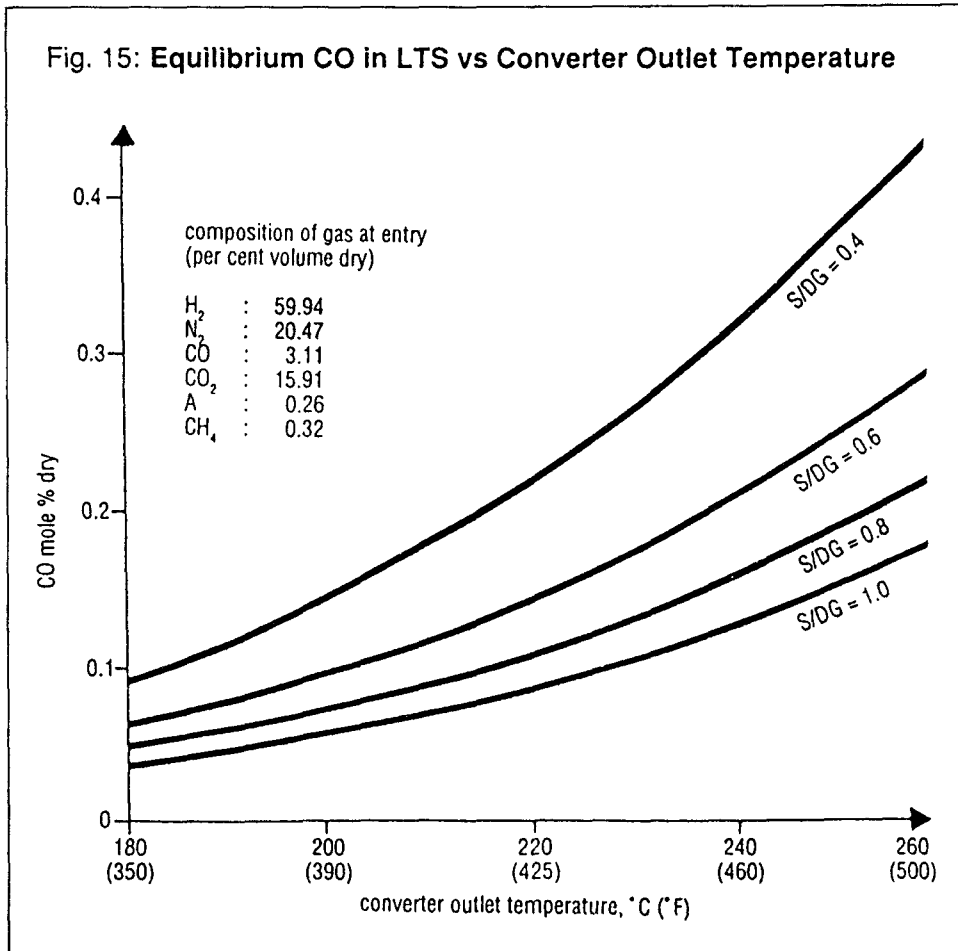
적인 에너지消費량의 적절한 改善이 되지는 못하는 것이다. 그러나 熱容量이 250 ~ 200GJ/h로 낮아진 튜브형 改質爐의 경우는 資本費나 整備費(燃燒空氣用 送風機나 버너로 보내는 정교한 에어덕트시설이 없으며 튜브數등이 적음)에서 상당한 절감을 할 수 있게 되므로 이것은 事前改質爐施設의 比較的 적은 費用에 比하면 그다지 중요하지 않은 것이다.

○ 高溫 및 低溫轉化反應

轉化反應에 의하여 1酸化炭素와 스팀을 2酸化炭素와 水素로 轉化하는 것은 암모니아를 生産하는 전후관련工程중 매우 중요한 단계이다. 이 단계에서 轉化率이 높으면 1酸化炭素의 殘留量이 낮아진다는 것을 의미한다. 그것은 工程의 效率은 높이는데 중요할뿐만 아니라 殘留 1酸化炭素가 암모니아合成觸媒를 損傷시키는 것을 防止하기 위하여 다시 메탄으로 轉化시켜야만 하기 때문이며 그것은 少量의 水素를 消費하게 되는데 合成루프에 1酸化炭素(不活性가스 등)가 縮積되는 것을 방지하기 위하여 필요한 퍼지가스에서도 間接的인 水素의 損失이 생기게 된다.

轉化反應은 최종적인 體積變化를 일으키지 않으므로 運轉壓力에 미치는 影響은 매우 적다. 그러나 이것은 發熱反應이며 1酸化炭素의 含量을 가장 낮게 하려는 熱力學的인 이유가 있기 때문에 이 反應은 실제로 일어나는 反應率에서 가장 낮은 溫度로 進行되는 것이 필요하다. 이와 같은 여러가지 均衡과 함께 觸媒도 溫度를 낮추어서 使用한다. 活動성이 가장 높은 轉化觸媒도 過熱이나 害毒을 받는데 매우 예민하므로 轉化反應은 2段階로 하게 되는데 大部分의 反應은 反應熱에 잘 견딜 수 있고 工程가스중의 黃化物이나 鹽化物的 害毒에 강한 粗惡한 酸化鐵 基底의 觸媒가 들어 있는 約 350°C의 첫째 스테이지(HT)에서 일어난 다음 이 가스는 200~220°C로 冷却되어 銅-亞鉛觸媒을 使用하는 둘째 스테이지(LT)로 들어간다.

剩餘스팀의 使用은 反應의 平衡點을 원하는 方向으로 조종하는데 도움이 되지
 만 工程의 效率을 위해서는 溫度를 낮게 維持해야 하기 때문에 LT工程後의 凝縮
 水중 凝縮에너지는 좀더 낮은 水準의 溫度로 회수된다. 活動性이 매우 좋은 LTS
 觸媒를 사용하면 Fig.15에서 아주 낮은 스팀 : 카본의 比로부터 적절한 1酸化炭素
 의 平衡濃度가 얻어질 수 있다는 것을 알 수 있다. 우리가 이미 잘 알고 있는바
 와 같이 1次改質爐는 LTS工程의 이와 같은 낮은 스팀 : 가스比로 될 수 있는 스팀 :
 카본比에서 매우 안전하게 운전될 수 있다. 그러나 불행히도 HTS工程은 충분한
 餘裕가 없다.



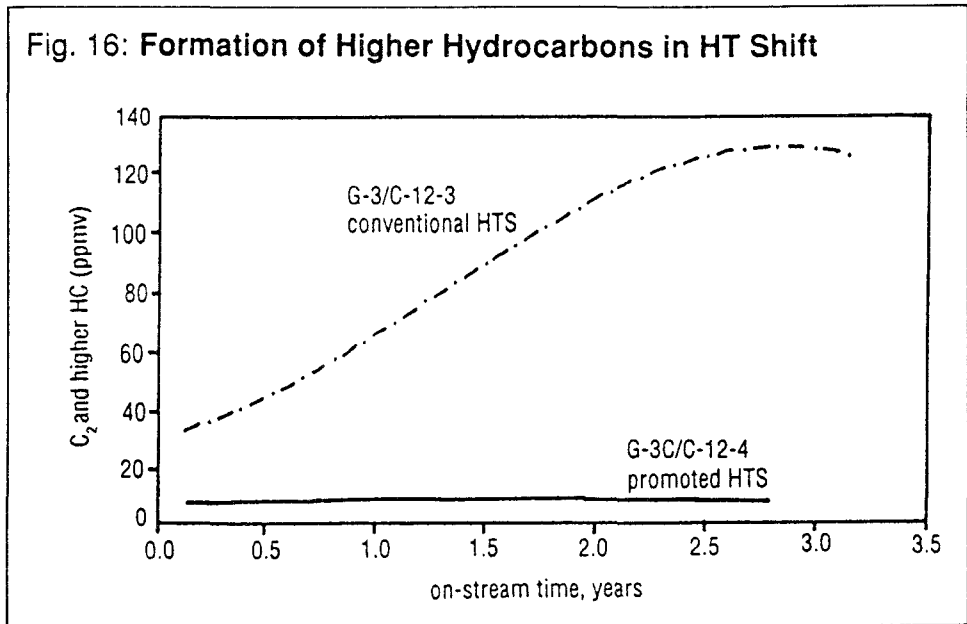
HTS工程에서는 불필요한 副反應이 일어나는 것을 억제하기 위하여 剩餘스팀의 使用이 필요하다. 재래식 HTS觸媒중의 磁鐵成分(Fe_3O_4)이 단순히 FeO 로 還元되는 점만이 아니라 부분적으로는 최소한의 金屬鐵로 還元되는 점까지 大氣量을 충분히 낮추면 HTS工程의 酸素 : 카본比는 낮아진다. 다시 말하면 Boudouard反應(反應式 5)은 이 條件下에서 意味가 있게 된다. 카본은 觸媒粒子에 縮積되어 이것이 깨지기 시작할 때까지 壓力差가 增加하게 된다. 적당한 量의 스팀이 없으면 1酸化炭素는 觸媒중의 磁鐵成分과 反應하여 炭化鐵(반응식 16)을 형성하게 되는데 이 자체는 메탄이나 高級炭化水素를 형성(反應式 17)하는 Fischer-Tropsch反應에 매우 效果的인 觸媒가 된다.



과도한 還元이나 形成된 炭化合物은 觸媒層에 蓄積되는 것이 分明하므로 高級炭化水素의 形成은 時間이 갈수록 나빠지게 되는 것이다.

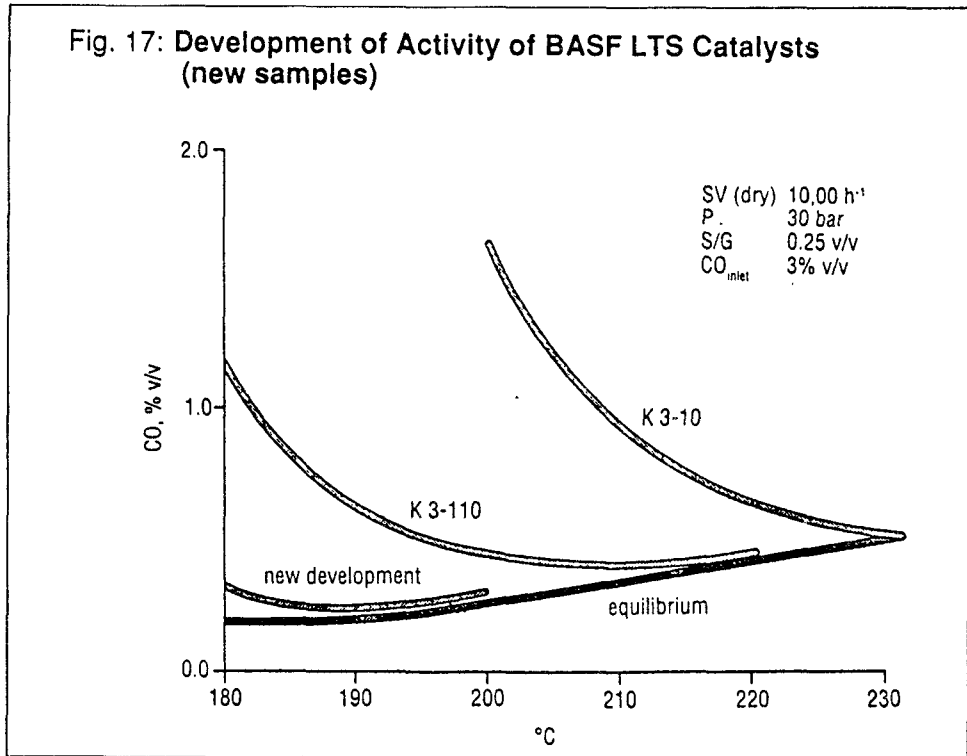
Súduchemie/UCI그룹은 0.4~0.5로 낮춘 스팀 : 가스比와 $CO : CO_2$ 比가 約 2인 점 에서(Fig.16) 上述한 反應이 거의 完全하게 抑制될 수 있는 在來式 HTS觸媒의 銅 促進變形을 소개하였다. 對比하기 위하여 32~33bar의 壓力과 1.65~2.13의 $CO : CO_2$ 比로 運轉되는 전통적인 암모니아工場에 在來式 觸媒를 使用해본 결과 信賴性 이 있는 運轉에 필요한 스팀 : 카본比는 3.0~3.3이었다. 2次改質爐에 剩餘空氣를 導入하기 때문에 $CO : CO_2$ 比가 約 1.2로 낮아진 Braun工程에 있어서 스팀 : 카본比 를 2.8~2.9정도로 약간 낮게 하면 工場을 運轉하는데 문제점이 일어나지 않도록 할 수 있다.

Fig. 16: Formation of Higher Hydrocarbons in HT Shift



다른 촉매業者가 供給하는 유사한 成績의 HTS促進촉매도 사용할 수 있으며 Tops ϕ e社는 鐵成分을 함유하지 않은 銅基底 HTS촉매를 追加로 開發하였는데 현재 長期間의 工業的 運轉經驗을 쌓고 있다.

LTS촉매는 酸化銅, 酸化亞鉛 및 알루미늄의 混合物로 構成된 펠렛트형으로 供給되고 있다. 酸化銅은 촉매의 活動성이 좌우되는 미세한 金屬銅의 結晶子を 형성하기 위하여 水素와 캐리어가스(통상적으로 窒素를 使用)를 使用하여 現場에서 還元되어야 한다. 이 촉매의 성질은 사실상 化學的 成分보다 형식이나 製造節次에 따라 훨씬 더 影響을 받는다. 成分造成이 단순한 酸化物로서 物理的으로 混合된 것인가 또는 共沈方法으로 製造된 것인가에 따라 크게 다르다. 後者의 節次는 좀더 微細한 粒子의 分布를 保障해 주며 約 10^6cm 의 銅結晶이 얻어질 수 있는 方法인데 이것은 酸化亞鉛이나 粒子가 작은 알루미늄 結晶까지도 잘 分離되는 方法이다. 이것은 銅結晶의 燒結을 防止해 주며 結果적으로 정상적인 溫度範圍에서 촉매의 活動性低下를 막아 준다.

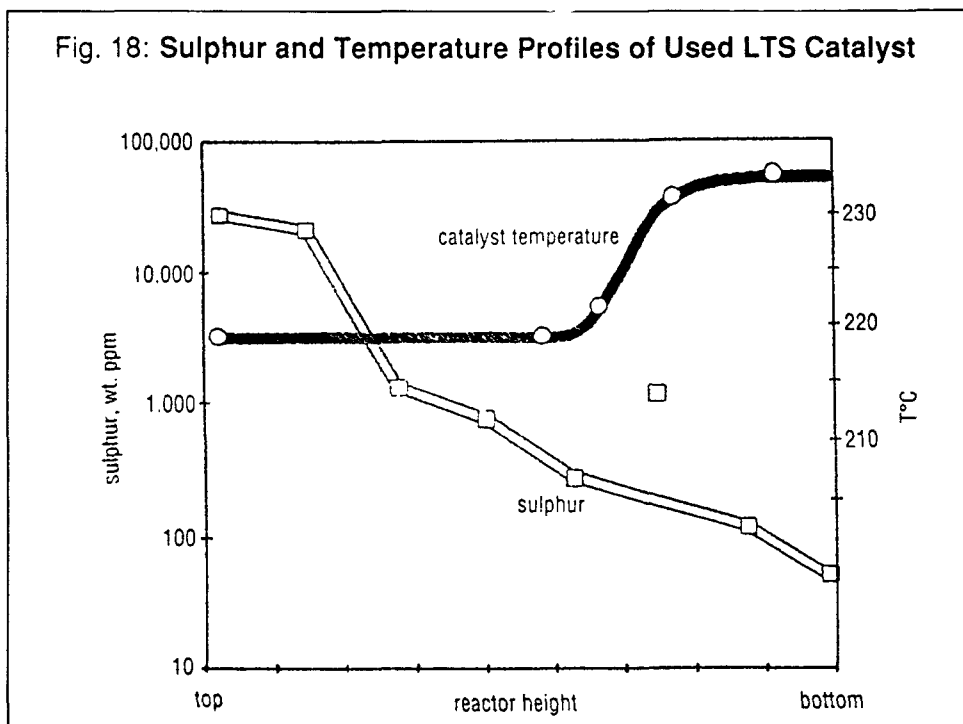


이分野의 集中的인 研究開發은 活動性이 改善되고 害毒에 대한 높은 저항과 낮은 副産物의 형성 및 壽命이 길고 더 좋은 LTS觸媒를 生産하게 하였다. Fig.17은 活動性과 比較하는데 중요한 것이었으나 毒性物質이 存在할때 강력한 影響을 받게되는 長期的인 觸媒의 有效性에 관한 정보는 얻어내지 못하였다.

主要 毒性物質은 黃과 鹽素의 化合物이다. 黃化水素型의 黃은 통상적으로 天然 가스에서 그리고 때로는 충분히 脫黃되지 않은 HTS用 새 觸媒에서 들어오는 것이며 한편 鹽素는 海邊에 위치한 工場이나 鹽素를 함유하는 化學製品을 生産하는 工場 근처의 工程用 空氣로 부터 들어올 수 있다.

黃化水素는 다소 낮은 分壓에서도 잘 吸着된다. 그것은 熱力學的으로 銅보다 亞鉛과의 반응이 잘 되기 때문에 吸着된 黃은 酸化亞鉛과 쉽게 反應하여 黃化亞鉛으로 轉化되는 것이다. 이것은 銅表面의 燒結을 신속하게 방지해 주므로 利用

할 수 있는 餘分の 黃化亞鉛을 가지고 있는 것은 중요한 것이다. 철저한 研究를 해본 결과 이 메카니즘은 명확하게 밝혀졌다. 酸化亞鉛의 黃成分에 대한 包着能 이 消滅되면 銅結晶子가 燒結하게 되므로 活動性을 잃게 된다. 工程은 좀더 예민한 狀況으로 들어가게 되는데 이것은 運轉중 溫度프로필의 관찰이나 觸媒層의 길이 에 따라 變化되는 黃含量의 分析值에 의하여 추적될 수 있다(Fig.18). 活動性의 減退는 앞에서 잘 설명한 바와 같이 觸媒集團全體에 영향을 미치는 대신 마치 觸媒層의 工程에 확산되는 것 처럼 진행되기 때문에 벌크觸媒層의 앞에 保護層을 使用하면 活動性의 減退를 방지할 수 있다. 전에는 이 保護層에 酸化亞鉛을 充填하여 使用하였으나 現在는 LTS觸媒를 犧牲的으로 使用하기도 한다. 이 保護層의 觸媒를 자주 바꾸어 주면 主觸媒의 壽命을 상당히 延長할 수 있다.



鹽化物에 의한 害毒은 熔融點이 낮아지고 亞鉛과 銅의 鹽化物이 물에 대한 溶

解도가 높아지기 때문에 문제점이 더 많다. 따라서 이 鹽化物들은 쉽게 擴散되므로 觸媒集團을 통해서 재분배된다. 黃과 같이 鹽素는 銅粒子的 燒結을 加速化하여 주므로써 LTS觸媒를 不活性化한다.

基本的인 化學造成과 형식에 있어서 LTS觸媒는 메타놀觸媒와 매우 비슷한 것으로서 少量의 메타놀을 형성하는 처리하기 어려운 문제점을 일으킨다. 일반적으로 LTS觸媒의 轉化活動性이 높을수록 메타놀도 더 잘 形成된다고 생각할 수 있으나 상대적인 選擇性은 活動性이 더 높은 觸媒가 좋다. 예를 들면 일련의 시험을 實施하였는데 轉化活動性이 90%까지 상승될때 메타놀형성쪽의 活動性은 겨우 40%밖에 증가되지 않았다는 것을 나타냈다. 活動性이 높은 LTS觸媒는 10~15°C의 낮은 溫度에서 運轉될 수 있기 때문에 전에 使用한 低活動性 觸媒에 比하여 더 이상의 메타놀형성은 되지 않는다. 병행하여 일어나는 反應으로써는 아민類(주로 메칠아민)가 메타놀과 함께 2次改質爐 및 HTS부문에서 發生된 微量의 암모니아로부터 형성된다. 메타놀과 아민은 모두 새 觸媒를 使用할때 形成率이 높으며 運轉하기 始作한지 첫 100중에 강하게 低下되는 데 그후의 低下率은 낮아져서 轉化活動性的 減退率과 같아지게 된다.

數年前 Engelhard社는 Selectoxo工程을 開發하였는데 이 工程은 LTS部門後의 1酸化炭素를 팔라디움을 基底로한 觸媒위에서 量論的인 空氣中の 酸素를 使用하여 選擇的 酸化를 함으로써 좀더 줄일 수 있는 것이다(반응식 18). 이 工程은 또한 1酸化炭素를 메탄화하는데 필요한 水素도 節約할 수 있다. Engel hard社는 LTS觸媒工程에서 어느 정도까지 節約할 수 있는 潛在力을 縮小시킨 後續改善이지만 동시에 0.28GJ/t NH₃의 에너지절약이 될 수 있다고 주장하였다. 反應塔은 繼續되는 CO₂제거시스템의 必要條件에 따라 40~135°C의 溫度에서 運轉된다.



CO₂제거시스템과 메타네이션工程的 사이에 設置될 수 있는 殘留CO와 CO₂를 제거하기 위한 또 하나의 工程은 Topsøe社가 提案한 메타놀레이션工程이다. 불순물인 CO와 CO₂는 觸媒에 의해 메타놀로 轉化되는데 이 메타놀은 물로 씻어낸 다음 蒸溜하여 回收된다.

○ CO₂ 除去

CO₂제거시스템은 최근 많은 工程改善이 되어 왔다. 第1世代의 단일 암모니아工場은 約 5.8GJ/t NH₃의 再生에너지나 또는 그 당시 全體에너지의 消費量인 約 41.5GJ/t NH₃의 14%가 소비되는 모노에타놀아민(MEA)의 水溶液을 CO₂洗滌用으로 使用하였다. 그런데 CO₂를 吸收한 MEA水溶液은 매우 腐蝕性이 있으므로 CO₂吸收가 制限的이었다. 이것을 고려하여 특수한 腐蝕抑制劑(유니온 카바이드社 : 現 UOP社의 아민가드 I-IV)가 소개되었는데 MEA水溶液에 이것을 添加하면 CO₂를 더 많이 吸收할 수 있으며 再生에 要求되는 에너지를 88GJ/K mole CO₂ 또는 2.5GJ/t NH₃로 낮출 수 있었다.

MEA工程은 化學的 吸收工程의 代表的인 例로서 酸性2酸化炭素가 알칼리성 溶液과 反應하여 化合物을 形成하는데 이 化合物은 약간의 에너지使用에 의해서 可逆的으로 分解되어 CO₂를 回收하고 溶媒를 본래의 상태로 再生할 수 있는 것이다. MEA는 2酸化炭素와 좀더 安定한 鹽을 형성하므로 이것을 分解하는 스트립퍼에 상당량의 에너지가 소요된다. 化學溶媒를 使用하는 最新 에너지절약형 2酸化炭素除去工程은 BASF의 活動性 MDEA工程(AMDEA), UOP의 Benfield工程, Eickmeyer & Associates의 Catacarb工程 및 Giammarco-Vetrocoke工程 등이 있다.

한편 物理的 吸收方法은 2酸化炭素가 정상적인 상식의 化學結合이 없이 壓力下에서 溶解되는 것이다. 이 方法은 단지 플래형에 의해 2酸化炭素가 回收되는 것이므로 熱에너지의 消費量도 없다. UOP의 Selexol工程은 이 方法의 1例이다.

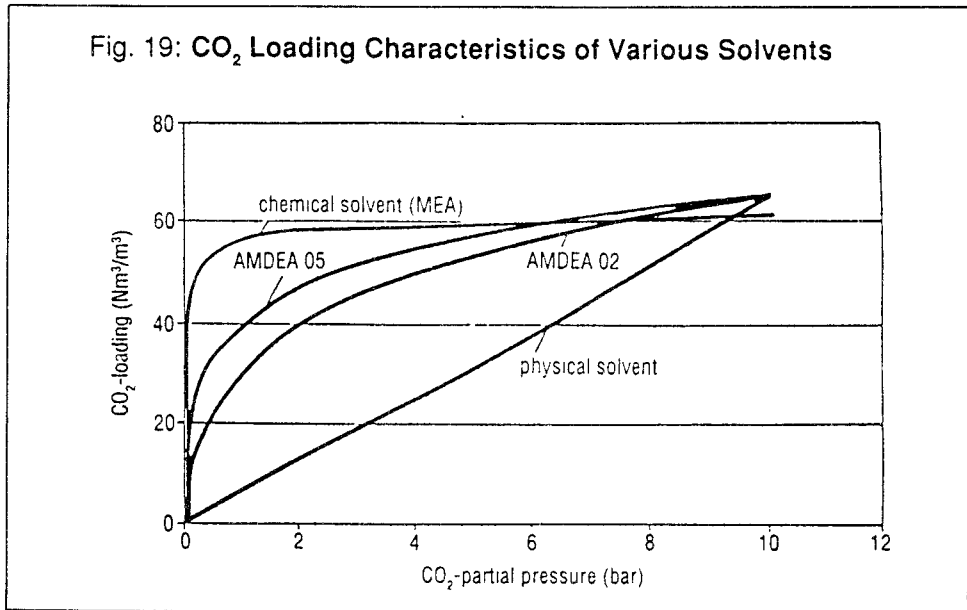
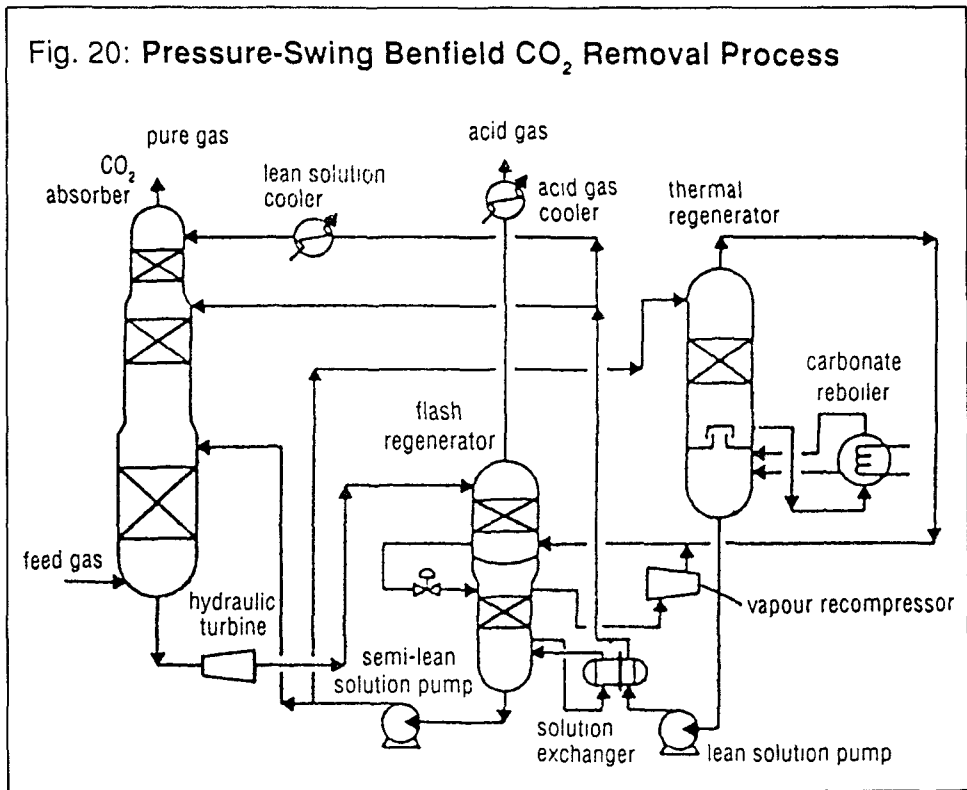


Fig.19는 강력한 化學的 溶媒(MEA)와 순수한 物理的 溶媒(Selexol)에 의한 2酸化炭素의 吸收等溫線간의 차이점을 분명하게 나타낸 것이다. 전형적으로 강력한 化學的 溶媒에 대한 2酸化炭素의 吸收는 일정한도로 飽和值에 到達할때까지 2酸化炭素의 分壓에 依存하게 되는 반면 物理的 溶媒에 대한 2酸化炭素의 吸收는 헨리의 法則에 따라 2酸化炭素의 分壓에 대략 比例하게 된다.

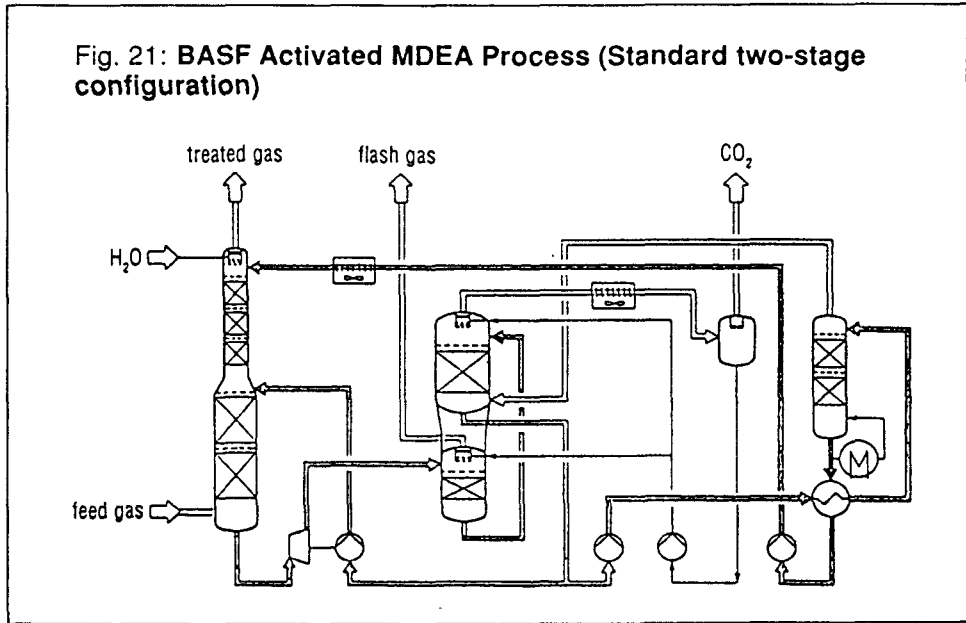
Benfield工程이나 Catacarb 및 Giammarco-Vetrocoke工程은 모두 숯포타쉬水溶液을 活性劑와 함께 使用하는 工程인데 Benfield工程의 경우 통상적으로 디에타놀아민을 活性劑로 使用한다. 이 溶液은 腐蝕性이 상당히 있기 때문에 腐蝕抑制劑(Benfield工程의 경우 바나듐을 基底로한 抑制劑를 使用)를 使用해야 하며 濃度도 적당하게 調節되어야 한다.

경쟁이 증가되고 있는 狀況에서 UOP社는 여러가지로 構成된 Benfield工程을 開發하였다. 많은 設備중 2酸化炭素除去工程은 1스테이지의 吸收/再生시스템에 2스트림으로 분리된 工程가스를 통과시키게 되는데 吸收塔出口의 工程가스중 殘留2

酸化炭素의 함량은 0.1%로 減少될 수 있다. 2스테이지의 再生塔을 추가하면 殘留2酸化炭素의 含量은 0.05%로 떨어진다. “HiPure”개념(기본적으로 2例의 吸收/再生回路로 구성됨)의 工程을 使用하면 殘留 2酸化炭素의 含量을 50ppm以下로 낮출 수 있다. 熱效率을 改善하기 위하여 플레쉬스팀을 인젝터나 機械的 壓縮機로 再壓縮하는 “LoHeat”變型이 開發되었다. BSP(Benfield Pressure Swing)라고 하는 最新개념의 工程은 BASF社의 標準 AMDEA工程과 비슷한 점이 있는 3스테이지의 吸收塔과 2스테이지의 再生塔(Fig.20)을 가지고 있다. 이러한 工程의 구성은 에너지 消費量을 36,000~41,000GJ/Kmole CO₂정도로 낮출 수 있다고 한다.



BASF社의 AMDEA工程은 아민活性劑와 함께 메칠디에타놀아민의 水溶液을 使用한 다. 腐蝕抑制劑가 不必要하며 MEA工程과는 달리 溶媒의 退化가 되지 않으므로 回



收施設이 불필요하다. MDEA와 活性劑의 蒸氣壓이 낮기 때문에 정상적인 運轉時에는 사실상 溶媒의 損失이 없다. 2酸化炭素는 MEA에 比해서 MDEA와는 化學的으로 強力한 結合력이 적으며 이 溶媒의 性質은 強力한 化學物質과 단순한 物理的 溶媒로 된 混合物의 性質이 비슷한 것이다. 이러한 理由때문에 Fig.19에서 볼 수 있는 바와 같이 CO₂를 吸收한 溶液중 CO₂함량이 많은 부분은 壓力을 낮추는 方法 (플래싱)으로 回收될 수 있으며 다만 적은 부분만이 스팀스트리핑方法으로 回收되는 것이다. 이 工程은 1基의 吸收칼럼에 린溶液과 세미린溶液을 사용하는 2스 테이지의 표준구성으로 부터 스트리핑만을 하는 1스 테이지에 이르기까지 여러가 지 구성으로 되어 있다. 통상적으로 最新 低에너지 암모니아工場에서 使用되고 있는 標準構成은 Fig.21에 나타낸 바와 같다.

活性劑의 濃도가 높아지면 溶媒의 性質은 거꾸로 化學的 性質쪽으로 더 바뀌게 될 수도 있다(Fig.19). 이것은 工程을 매우 변하기 쉽게 하여 改補修하게 되는 경 우와 같이 주어진 條件에 맞추어져야 되는 것이다. Table XI은 活性劑의 濃도가

Table XI
Examples of AMDEA Process Options in a Modern Steam
Reforming Ammonia Plant
(35 bar in the CO₂ removal section)

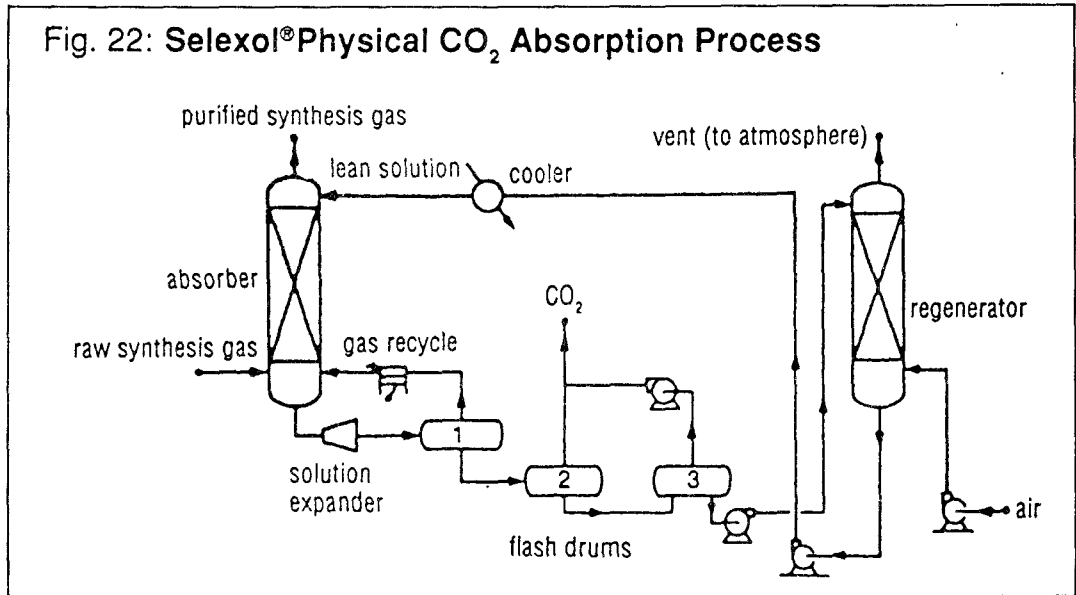
	AMDEA 02 two-stage	AMDEA 03 two-stage	AMDEA 03 one-stage
Feed gas	100	100	100
CO ₂ in feed, vol-%	18	18	18
CO ₂ in lean gas, vol-%	0.1	0.1	0.1
Solvent circulation (lean/semi-lean)	102 (12/88)	100 (12/88)	43
Packing height (lean/semi-lean)	180 (47/53)	100 (52/48)	52
Reboiler duty	98	100	250
Specific energy, MJ/kmole CO ₂	28.5	29	73

암모니아공장의 工程設計에 얼마나 다른 影響을 미치는가를 나타낸 것이다.

AMDEA工程은 단순한 溶媒의 交換으로 구식 MEA유니트를 改補修하는데도 잘 맞는 것이기 때문에 기존 工場의 構成이 그대로 維持될 수 있는 것이다. 이것은 活性劑의 적당한 濃度를 選擇하므로써 가능하게 되었다. 이와 같은 成功的인 改補修는 최근 美國에 있는 2基의 工場에서 실시되었다.

본래 Allied Chemical社가 開發하고 현재 UOP社가 소유하고 있는 Selexol工程은 글리콜과 디메틸에테르의 混合物을 使用하고 있다. Fluor Solvent工程과 BASF社의 Sepsolv MPEI工程에서도 유사한 溶媒가 使用되고 있다. 이 溶媒들은 腐蝕性이 없고 安定하며 害毒性이나 揮發性도 없다. CO₂는 단순한 플래쉬방법으로 回收되기 때문에 실제 熱에너지는 필요하지 않지만 溶媒를 循環시키는데 所要되는 機械的 에너지는 다른 工程과의 公平한 比較가 되어야 한다. 溶媒가 1스테이지의 吸收칼럼으로 循環되기전에 이 吸收칼럼은 微量의 CO₂나 空氣(溶媒를 씻어내기 위하여 사용됨)를 없애기 위하여 眞空으로 되어야 한다. Fig.22는 AMEA工程의 基本

Fig. 22: Selexol® Physical CO₂ Absorption Process



工程圖를 나타낸 것이다.

HTS에서 너무 많은 炭化水素가 형성되면 문제점이 생기게 되는데 그것은 炭化水素가 2酸化炭素처럼 溶媒에 녹아서 2酸化炭素製品을 汚染시킬 수 있기 때문이다.

壓力變動에 의한 吸着方法(PSA)도 소형공장의 2酸化炭素를 제거하는데 사용되었다. KTI社는 그리스의 工場에 있는 PARC工程에 대하여 合成루프용 窒素量을 조절하기 위하여 特殊한 窒素洗滌法의 응용으로 UCC社가 設計한 PSA(Pressure Swing Adsorption)유니트를 사용하였다. ICI는 세번사이드에 設置된 2次改質爐에 剩餘空氣를 가지고 運轉하는 그의 LCA工程에 PSA유니트를 사용하였다. 만일 CO₂製品을 販賣하거나 다운스트림에 사용(예를 들면 尿素製造)할 필요가 있을 경우 CO₂製品은 PSA유니트에서 나오는 低壓의 오프가스를 洗滌하여 回收된 CO₂를 사용해야 한다. 일반적으로 PSA유니트는 크기나 竝設되는 施設의 經濟性이 맞지 않기 때문에 世界的인 規模의 工場에는 사용되지 않고 있다. (끝)