

## 肥料製造에서 觸媒技術의 現況

( Source: Fertilizer Focus, Jan. 1991 )

### 編輯者註 ( Fertilizer )

觸媒는 肥料의 重要한 中間製品인 암모니아와 黃酸을 生産하는데 필수불가결한 존재로서 肥料産業의 核心的인 物質이라 할수 있다. 1980年代에는 많은 資源의 轉用에 따르는 觸媒技術이 觸媒製造業體들의 研究開發業績으로 長足の 進歩를 하게 되었다. 그러나 1990年代의 觸媒技術은 어떻게 될것인가? 한단계 더 進진한 觸媒를 生産하여 工場操業을 最適化하는데 一助하게 될것인가? Focus 紙는 觸媒生産業體를 이끄는 전문가들의 高見을 求한다고 함.

## 1. ICI CATALCO의 技術

### 1-1 암모니아工場用 觸媒技術의 革新

암모니아는 炭化水素原料로부터 여러단계의 觸媒를 사용하는 工程을 통하여 제조된다. 工場은 經濟性的의 이유때문에 天然가스源이 接近한곳에 位置하는 경향이다. 그러나 어떤곳에서는 天然가스가 不足하거나 오프가스(off-gas)로부터 천연가스를 分離하여 사용하는 비용이 너무 비싸기 때문에 좀더 高級탄화수소(重質天然가스, 액

---

화석유가스 및 나프타)를 사용하고 있다. 工程의 段階는 수소화脫黃, 黃化水素除去, 1次 및 2次改質, 高溫 및 低溫轉化, 炭酸가스除去, 메탄화 그리고 암모니아合成 등으로 되어있다.

대부분의 이들 工程段階는 스팀이 존재하는 高溫高壓의 까다로운 條件下에서 운전되어야 하는 不均一한 觸媒를 사용하여야 하는데 여기서 불필요한 側反應이 일어날수도 있다. 工程自體는 本質的으로 에너지轉化的 하나라고 할수 있는데 이 工程의 開發은 原價, 信賴度 및 轉化效率等を 中心으로 하였다.

오늘날 최신 암모니아工場은 전형적으로 理論的 最低値에 接近한 30 - 35GJ/t(GCV)의 에너지消費量과 代表的인 에너지 利用度を 95%이상으로 運轉하고 있다. 이와 같은 業績은 主要 觸媒技術의 開發이 없이는 달성할 수 없었던 것이다. 실로 그들의 研究業績은 觸媒가 좋은 效果를 나타내고 여러해동안의 사용을 예상할 수 있는 것이며 工場의 補修프로그램에 연계하여 확실하게 미리 예상한대로 觸媒를 충전하거나 새것으로 交替하는 作業을 할수 있는 것이라는데 의심의 여지가 없다는 것을 입증하는 것이다.

ICI KATALCO는 암모니아工場에 사용하는 모든 觸媒를 供給하고 있으며 또한 水素工場이나 메타놀工場用 觸媒도 供給하고 있다. ICI는 암모니아生産의 先驅者로서 最新 암모니아工程의 開發이나 그 工程에 사용하는 觸媒에 대하여 重要한 공헌을 계속하고 있다.

## 1-2 精 製

最新 암모니아工程의 성공적인 運轉을 促進시킨 重要한 開發은 黃과 鹽素化合物을 除去하기 위한 精製用 觸媒系統이었다. 原料中에 이들 物質이 들어있는 정도는 가능한 대로 적어야하며 그렇지 않으면 1次改質爐, 低溫轉化塔 및 메타네이터등의 成績이 逆效果를 주게된다. ICI는 原料가스중의 불순물을 코발트나 또는 니켈몰리브덴산鹽의

---

촉매를 사용하여 水素處理하고 이어서 活性알루미나(ICI 촉매 59-3)와 鹽化亞鉛(ICI 촉매 32-4)에 鹽化水素와 黃化水素를 吸收시키므로서 原料가스의 純度を 높게 하였다. 현재 改善된 觸媒系統이 소개된바 있는데 그것은 經濟적으로 낮은 溫度, 비록 大氣溫度에서도 黃성분을 제거할 수 있는 것이다.

### 1-3 改質

1次改質爐는 암모니아工場에서 통상 단일항목으로서는 가장 큰 資本費를 要하는데 이는 工程의 모든 觸媒中 가장 많은 觸媒를 必要로하는 장치이다. 따라서 이 裝置의 運轉은 資本的 投資金額의 가장 큰 잠재적 節減性을 가지고 있는 것이다. ICI는 多年間 改質爐技術의 中心이 되어왔는데 北美地域의 改質爐技術도 사실상 ICI 技術을 기준으로 한 것이다. ICI의 技術은 일찌기 가장 적절한 成績을 달성하기 위하여 改質爐 그 자체의 技術에 부가해서 觸媒技術의 研究에 力點을 두었던것이 지극히 重要한 것이었음이 인정되어 왔다.

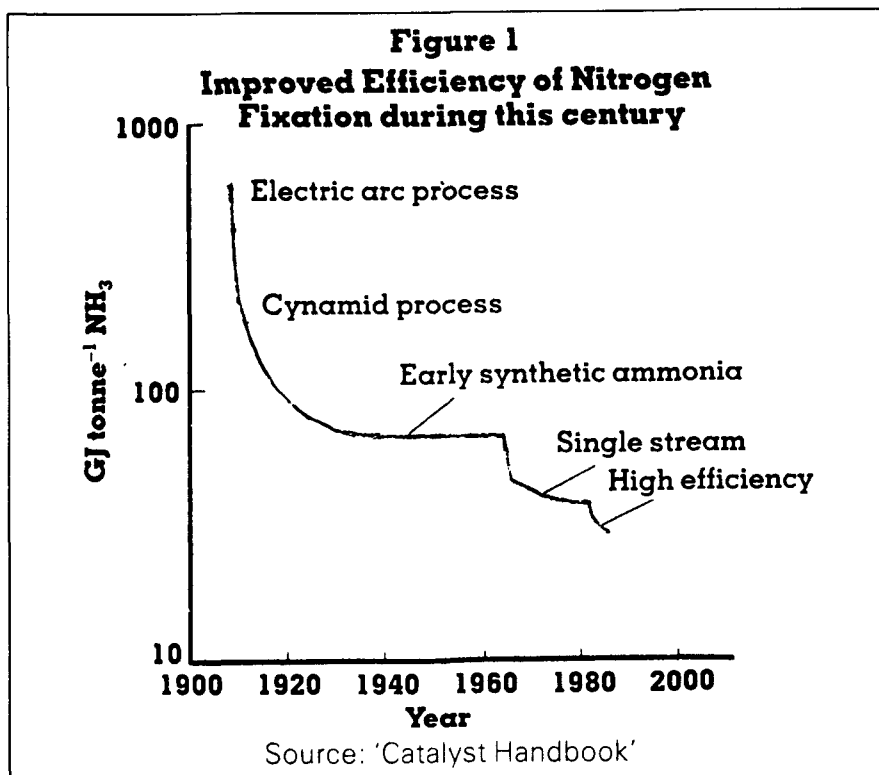
ICI는 라쉬히 링形 觸媒(Raschig ring Catalyst)나 觸媒 46-1/4 에 기준한 스팀/나프타 改質工程의 도입등 여러가지 例外的인 貢獻을 이끄러왔다. 最近에 ICI는 또 4孔形觸媒 즉 天然가스용 觸媒 57-4와 상당량의 고급탄화수소를 함유하고 있는 天然가스용 觸媒 46-8을 開發하였다. 모양을 갖춘 觸媒가 1986년에 소개된 이래 현재 세계적으로 50여工場에 판매되고 있다. 이 觸媒의 開發에 대한 동기는 다음 세가지로 要約된다.

- (1) 觸媒의 活動性 높이기 위하여 :
- (2) 熱傳達特性을 改善하기 위하여 :
- (3) 觸媒로 인한 壓力降下를 줄이기 위하여

이들의 특징은 튜브벽의 最高溫度에서 주로 還元과 關聯된 利得을 중요한 사용처에 유도해 주었다. 튜브의 溫度는 운전자가 더 낮게 조절할 수 있어서 튜브의 수명을 늘

리거나 또는 튜브의 溫度上昇이 없이도 원료가스의 처리량을 늘릴수 있는 것이다.

ICI는 그의 47 시리어스인 2重原料가스 改質觸媒를 1990 年에 開發하여 市場에 내놓았다. 이들 촉매들은 輕費나프타와 정유공장의 오프가스중 어느것이나 대등하게 높은 活動性을 가지고 改質할 수 있도록 造製된 것이다. 이것은 혼합원료나 변동성原料를 점차 사용하고 있는 精油工場의 改質爐가 요구하는 조건에 적합한 것이다.



#### 1-4 CO轉化反應

轉化反應에 사용되는 觸媒들은 암모니아工程에 있어서 중요한 역할을 하는 구식촉매나 신식촉매 양쪽 모두를 의미하는 것이다. 高溫轉化反應에 사용하는 觸媒의 일반적인 조성은 이 觸媒가 옛날에 소개된 이래 크게 변화된것이 없다. 그러나 그 형식은 最新 工場들의 매우 까다로운 조건에 맞게 변화되었다.

---

ICI가 最近에 開發한것은 黃含量이 매우 낮은 것으로서 觸媒 71-1과 71-2로 나타내는 高溫轉化用觸媒가 소개된바 있다. 이들 觸媒를 사용하면 始運轉節次는 재래식 觸媒를 사용하는 것보다 상당히 간소화된다. 암모니아工場에 있어서 에너지效率의 改善은 더 낮은 스팀/카본比로 운전하므로써 달성할 수 있다. 그러나 이것은 재래식 高溫轉化反應用觸媒위에서 副産物을 생성하는 문제점이 제기된다. 이것을 극복하기 위하여 觸媒 71-1과 71-2로 부터 觸媒 71-3과 71-4가 開發되었는데 이들 觸媒도 低스팀比로 運轉할 수 있음은 물론 轉化反應에 對하여 더 높은 활동성의 추가적인 利點이 있다. 이들의 利點은 觸媒의 형식에 銅成分을 포함시키므로써 達成할 수 있다.

低溫轉化反應은 암모니아工場의 經濟性에 對하여 매우 예민한데 生産規模가 1,000 t/d인 암모니아工場의 경우 메라네이터를 통과하는 가스중의 1酸化炭素(CO)를 0.1% 減少시키면 11.6톤의 암모니아를 더 生産할 수 있게 된다. ICI는 25여년동안 低溫轉化觸媒를 製造하고 使用하여 왔다. 低溫轉化用觸媒 52-1은 가장 성공적인 것으로서 인정되어 世界的으로 널리 使用되어 왔는데 이것은 형식 52-8로 改善되었으며 다음에 1985년에는 형식 53-1로 다시 改善되었다. 以前의것 보다 強度가 좀더 강한 觸媒 53-1은 還元이 더 쉽게되며 좀더 오래 사용할 수 있다. 이 新觸媒는 120회以上の 충전을 해온 經驗을 통하여 광범위한 조건에 걸쳐서 改善된 서비스를 할수 있게 되었다. 새로운 觸媒로 바꾸는 研究가 빠르게 進行되어 왔는데 ICI는 成績이나 수명을 더 좋게 改善한 觸媒를 이미 開發하였다.

### 1-5 암모니아合成

高溫轉化用觸媒와 더불어 암모니아合成觸媒는 암모니아工場의 가장 오래된 觸媒인데 사실에 있어서 칼시움과 알루미늄酸化物을 함유한 마그네타이트(磁鐵)를 촉진시켜 만든 알카리형식의 最新觸媒는 옛날 개척자들이 開發한것과 매우 근접하게 일치하고 있다. 25년동안의 암모니아技術에 있어서 最初의 主要技術的發見인 ICI의 LCA(Le-

---

ading Concept Ammonia) 工程은 低壓루프를 사용하고있다. 이 技術의 중요한 부분은 ICI의 獨特한 암모니아合成用 觸媒 74-1인데 이것은 전형적으로 80-100bar 범위의 壓力으로 運轉된다. ICI의 에너지節約形 AMV 암모니아工程은 또한 觸媒 74-1을 사용한 低壓合成루프로 구성되어있다. 캐나다의 GIL에 있는 이 工程은 5年동안 매우 성공적으로 運轉되고 있으며 이때의 루프壓力은 60bar 정도로 낮게 운전되었다. 中國 河北省 푸양에 建設된 두번째의 AMV 암모니아工程은 1990年에 시운전하여 현재 정상적으로稼動되고있다. ICI의 觸媒 74-1은 여러해동안의 試驗研究결과로 얻어진 것이며 低壓에서 完全生産操業을 보장할 수 있는 유일한 觸媒이다.

요컨대 ICI는 암모니아工場에서 사용하는 觸媒의 主要供給者이며 사용자인 동시에 성공적인 工程의 라이선서로서 役割은 하고 있는것이다. ICI는 이 사업의 경쟁성증대를 인식하고 장래에 대비하여 더 새롭고 品格이 우수한 工程 및 觸媒에 대한 研究의 도전에 對應하고있다. 上述한 모든것에 대하여 ICI Katalco는 고객이 원하는 우수한 제품을 供給하기로 결심하였다. 이 事業의 수행은 國際品質標準 ISO-9002에 觸媒事業登錄을 함으로서 土臺를 확고히 하였다. ICI Katalco는 이와같은 방법으로 유일하게 觸媒事業을 하고 있는 독특한 會社이다.

## 2. HALDOR TOPSOE의 技術

觸媒는 肥料의 세가지 中間物質인 암모니아, 窒酸 및 黃酸의 제조에 사용되는것이다. Haldor Topsoe社는 40여년동안 암모니아와 황산제조용 觸媒의 開發과 生産에 종사하여왔다.

### 2-1 암모니아생산용 觸媒

---

Haldor Topsoe는 암모니아生産라인全體 즉 水添脫黃, 黃化水素吸収, 1次改質爐, 2次改質爐, 高溫轉化, 메탄化 및 암모니아合成에 사용하는 觸媒를 생산하고 있다.

오늘날 모든 암모니아生産은 실제로 天然가스를 原料로 하고 있는데 이 天然가스는 1990年代에도 계속해서 首任의 原料가 될것이다. 그 결과 새로 建設하게 되는 新工程들은 스팀改質과 轉化部門으로 구성되는 前工程에 기준하게 될것이다.

1980年代는 에너지節約의 경향이였기 때문에 1960年代와 1970年代에 建設한 다수의 工場들을 改補修하여왔다. 合成部門의 改補修는 放財流型合成塔의 설치와 크기가 작고 高度로 活性化된 촉매의 사용으로 이루어졌다. 앞 工程部門의 改補修는 工場을 좀 더 낮은 스팀 / 카본比로 運轉하도록 하였는데 그것은 특히 改質部門과 轉化部門에 대하여 改善된 觸媒를 설치하여 사용하는것이 좋았다.

## 2 - 2 改質觸媒

改質爐部門에서 스팀 / 카본比를 낮게하면 핫밴드 (Hot band) 형성의 위험이 증가된다. 따라서 Topsoe는 아래와 같은 要求條件에 맞게 觸媒를 改善하였다 :

- (1) 팩킹性, 낮은 壓力降下 및 더 높은 활동성등에 관계되는 모든것을 最適化한 7孔型 觸媒를 좀더 最適化하고 ;
- (2) 固有의 活動性を 좀더 개선하며 ;
- (3) 1次改質爐上部에 설치하면 카본新出의 경향을 억제하여 튜브의 수명을 훨씬더 길게 해 주는 RK-69-7H라는 低알카리基底 觸媒를 市場에 供給한다.

新觸媒를 훌륭하게 설치하여 사용한 경험을 보면은 壓力降下를 낮게하여주고 튜브벽의 溫度를 더 낮게 해주었으며 핫밴드의 형성을 방지하여 주었다.

Topsoe는 1990年代에도 合成가스제조에 닉켈형 觸媒를 스팀改質爐에 사용하게 될 것으로 믿고 있는데 그렇다고 하더라도 新改良觸媒제품은 암모니아제조 업체들이 바라는

---

低스팀 / 카본比로 運轉하기에 알맞게 開發될 것이다.

여러 기존 工場主들은 그들의 스팀 / 카본比를 보통 3.5-3.0 또는 가능하면 그 이하까지 줄이고 동시에 生産量을 높이기를 원한다. 이와같은 條件下의 觸媒規格과 運轉능력에 대한 광범위한 조건에 맞는 매우 흥미있고 效果的인 방법의 하나는 튜브형 개질로의 업스트림에 단열 프리리포머 (Pre-reformer)를 설치하는 것이다. 이와같은 격조높은 개념은 1次改質爐의 運轉上의 어려움을 제거해 줌으로서 改質爐튜브와 1次改質爐의 壽命을 연장해주게된다. 이 개념은 이미 한 大型工場에 선택된바 있는데 이 工場에서 Tops-oe의 활성이 높은 프리리포머용 특수觸媒 RKNGR를 1991年初에 시운전하게 되어있다.

### 2 - 3 高温轉化觸媒

일산화탄소轉化部門에 있어서 低스팀 / 카본比와 관련한 최근의 에너지節約경향은 新觸媒 特히 이 用途로 사용한 '鐵-크롬觸媒는 스팀 / 카본比가 3.0 정도로 낮아지면 Fischer-Tropsch觸媒로서 作用하기 때문에 高温轉化部門用 新觸媒의 開發을 必要로 하였다. 실제로 스팀 / 카본比가 낮으면 高温轉化部門에 의해서 炭化水素類, 알코올類, 酸素化合物등이 더 많이 生産된다.

Haldor Topsoe는 이들 問題點들을 해결하기 위하여 最近 數年동안에 銅으로 促進시켜 만든 SK-201이라는 新觸媒 즉 高温轉化用 觸媒를 소개하였는데 이 觸媒는 매우 높은 활동성을 가지고 있으며 스팀 / 카본比가 3.0 이하로 약간 낮아지더라도 炭化水素 형성을 거의 없게 해주는 능력을 가지고있다. 지난 12개월동안 이 형태의 觸媒를 몇基의 대형암모니아工場에 설치한바 있는데 아래와 같은 좋은 效果를 얻고있다 :

- (1) 低溫에서 轉化率이 높고 ;
- (2) 炭化水素의 형성이 없으며 ;



---

### (3) 壓力降下가 안정하다

Haldor Topsoe는 또한 低스팀 / 카본比에서 사용될수있는 鐵分이 完全히 없는 觸媒를 開發하였다.

新工場의 最近 스팀 / 카본比는 기타의 要因中 原料의 價格에 좌우된다. 原料의 價格이 싼때는 觸媒 SK-201 을 스팀 / 카본比 2.8-3.0 에서 사용토록 권장된다. 原料의 價格이 비싸면 스팀 / 카본比를 좀더 줄여서 얻어진 에너지 消費量의 改善이 經濟的으로 관심을 끌게된다. 이러한 경우에 Topsoe는 스팀 / 카본比 約 2.5의 全轉化工程에 非鐵系統의 觸媒의 사용을 추천하고 있다.

## 2 - 4 低溫轉化觸媒

2 - 3年前 Topsoe는 低溫轉化 觸媒分野에서 대단히 성공을 하였으며 현재 세계에서 가장 큰 低溫轉化觸媒의 供給者로서 성공을 하게 되었다. 이 進展은 Topsoe의 LK 계열의 새 활동성이 높은 銅觸媒의 導入으로 이어졌으며 이 觸媒는 活動성이 높고 경쟁제품보다도 壽命이 상당히 더 길다는것이 입증되었다. 活動성이 높은 촉매로서 長期間 사용으로 招來되는 黃이나 鹽素에 의한 害毒에 아주 잘 견디며 좀더 낮은 溫度에서도 運轉이 가능하므로써 지금까지의 어느 결과보다도 轉化率을 더 높일수있고 또한 형성된 副産物의 量도 줄일수있다. 어떤 工場에서는 메타놀이나 特히 아민類의 형성이 문제가 된바 있다. 실제로 Topsoe의 觸媒는 좀더 溫度水準에서 運轉할때 아민類의 형성문제는 제거되었으며 한편 메타놀형성도 줄일수 있었다.

Topsoe는 1990年代에 副産物형성을 最小化하고 低溫에서도 觸媒의 活動性을 높게 해주면서도 낮은 스팀分壓의 結果로 인하여 채택된 低스팀 / 카본比가 허용되는 低溫轉化用 銅觸媒의 조성이 좀더 품위있는 제품이 될것으로 믿고있다.

---

## 2 - 5 암모니아合成觸媒

肥料産系에 있어서 Haldor Topsoe는 특히 그의 암모니아合成觸媒와 技術로 잘 알려져있다. 모든 암모니아生産의 約 60%는 미리 還元한 형태(KMR)나 또는 還元하지 않는 형태(KM)로 된 Topsoe의 암모니아觸媒로 合成된다. 이 觸媒의 조성은 실로 約 40年동안 변하지 않았다. 그러나 계속적인 품질개선을 하여온 결과 현재 觸媒의 活動性이 몇년전의것보다 더 높은 제품을 얻게된 것이다.

壽命이 10年以上이고 活動성이 높은 암모니아合成用 觸媒를 사용하면 촉매의 높은 活動성이 암모니아제조原價를 낮추어줄수 있기때문에 매우 중요하다. 암모니아의 제조原價를 낮추는 또다른 방법은 Topsoe가 처음으로 소개한 效財狀流의 原理는 크기가 작은 觸媒를 사용할수있게 하며 그것은 다시 反應塔의 크기를 줄일수있게 되는것이다.

Topsoe에 따르면 1990年代의 암모니아合成은 오직 鐵觸媒에만 기준하게 될것으로 보인다. 新貴金屬觸媒는 현재 구상단계에 있는것이지 기존工場에 맞는것은 아니며 新工場에 對해서도 그들은 아마 1990年代에는 사용할수가 없을것이다.

## 2 - 6 黃酸觸媒

암모니아産業과 마찬가지로 1990年代의 黃酸産業의 尤의점은 에너지절약에 초점이 모아졌다. 이것은 工場의 計劃에서 부터 여러가지 개선을 하게 되었으며 黃을 原料로 사용하여 黃酸工場의 原料가스중  $SO_2$  濃度를 높이려는것이 일반적인 傾向이었다.

原料가스중의  $SO_2$  濃度가 더 높은것을 바라는것은 觸媒제조업자들이 대한 하나의 요구이었다. Topsoe는 1980年代後半에 바나듐함량이 많은 VK-48이라는 新觸媒를 소개하므로써 이 要求를 달성하였는데 이것은 특히 吸叔塔의 낮은층(Lower Passes)용으로서 長點이 있으며 그리고 세시움으로 促進시킨 低溫用觸媒 VK-58도 소개하였다. 이

---

들 촉媒들은 産業에서 이미 널리 인정을 받았으며 사용결과는 매우 훌륭하였다. 특히 주목되는것은 VK-58을 사용하면 吸叔塔의 1단 入口의 溫度가 380℃정도로 낮은 溫度에서도 매우 높은 轉化率을 얻을수 있다는 것이다. 活動性이 높은 촉媒는 SO<sub>2</sub> 濃도가 높은 原料가스의 操作을 가능케하는 점에서 産業의 要求에 적합할뿐 아니라 大氣로 放出되는 SO<sub>2</sub> 含量을 제한하기 위하여 轉化率을 더 높여야하는 當局者의 요구에도 합당하게 기여할수 있다.

여러가지 다른 촉媒들을 사용할때와 마찬가지로 黃酸用촉媒의 경우에도 촉媒層의 壓力降下를 제한하므로서 에너지消費量을 감소시키는데 매우 중요한 촉媒의 모양을 계속적으로 최적화하여오고 있다.

Topsoe는 1990年代의 黃酸生産用 촉媒로서 바나듐촉媒를 계속 사용하게 될것으로 확신하고 있는데 이 촉媒는 견고성 및 강도 그리고 모양이나 活動性에 관한것들이 좀더 最適化하게 될것이다. Topsoe는 촉媒의 活動性에 관한한 單一吸收工場의 오너들이 約 380℃정도의 낮은 溫度에서도 높은 活動性을 나타내는 촉媒를 요구할 것으로 믿고 있는데 그것은 현재의 상황으로 보아서 Topsoe가 실제로 최소한 생각하고 있는 것이다. 이를테면 온도를 20℃ 더 내리면 이에 상당한 SO<sub>2</sub> 排出量을 줄일수 있다는것을 의미하는 것이다.

### 3. Sud-Chemie 그룹의 技術

독일 뮌히에 있는 Sud-Chemie社는 CCI(C) 촉媒와 Girdler(G) 촉媒工場의 持株會社이다. G系列촉媒는 독일의 Sud-Chemie社, 미국의 UCI社 및 日本의 Nissan Girdler社가 生産하고 판매한다. C系列촉媒는 벨지움의 Catalysts and Chemicals Europe社, 日本의 CCIFE社, 美國의 UCI社 및 인도의 UCIL社가 生産하여 판매된다.

### 3 - 1 일산화탄소 轉化觸媒

수성가스의 轉化反應은 수성가스가 觸媒위에서 수증기와 反應하여 일산화탄소가 이산화탄소와 水素로 轉化하는 것이다. 이것은 보통 2 段階工程으로 되어 있는데 첫째는 酸化鐵 / 酸化크롬觸媒 ( 高溫轉化 ) 를 사용하는 것이고 다음에는 低溫에서 銅基底觸媒 ( 低溫轉化 ) 를 사용하는 것이다.

### 3 - 2 高溫轉化

암모니아生産에서 低스팀 / 카본比로 1次改質爐를 運轉하여 에너지節約을 하려는 경향은 재래식 酸化鐵 / 酸化크롬의 高溫轉化觸媒와 다음 工程인 低溫轉化塔의 運轉에서 문제점이 야기되었다.

스팀 / 카본比가 3.0 - 3.2 以下에서 분명하게 될수 있는 이 문제점은 Boudouard 카본析出과 Fischer Tropsch反應을 促進하는 炭化鐵 ( $Fe_5C_2$ ) 의 형성과 관련이 있는 것이다.

암모니아工場의 全體的인 生産에 미치는 이들 側反應의 부정적인 영향은 다음과 같다 :

- (1) HTS를 통한 부산물의 형성 (포화 및 분포화탄화수소) ;
- (2) 카본析出로 인한 HTS觸媒에서 增大되는 壓力降下와 이 結果로 일어나는 觸媒의 弱화 ;
- (3) 不包和炭化水素의 存在로 인한 下流部分인 LTS觸媒의 活動性減少 ;
- (4) 食用品用 炭酸가스製品的 炭化水素에 의한 汚染 ;
- (5) 工程效率의 全體的인 減少.

이들 모든 부정적인 영향을 극복하기 위하여 Sud-Chemie그룹은 低스팀 / 가스比와 높은  $CO/CO_2$  比에서 HTS觸媒를 통한 炭化水素형성을 억제해주는 C12-4 /

---

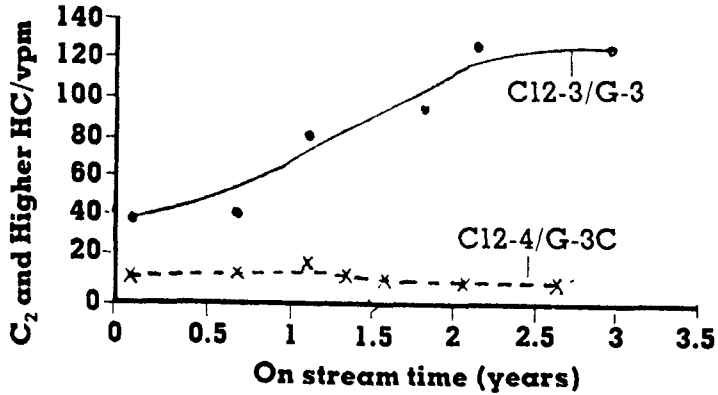
G3C 촉매를 성공적으로 開發하였다.

高溫轉化用 촉매 C12-4/G-3C는 C12-3/G-3 촉매를 銅으로 促進하여 變換시킨 것인데 이 촉매의 長點은 다음과 같다 :

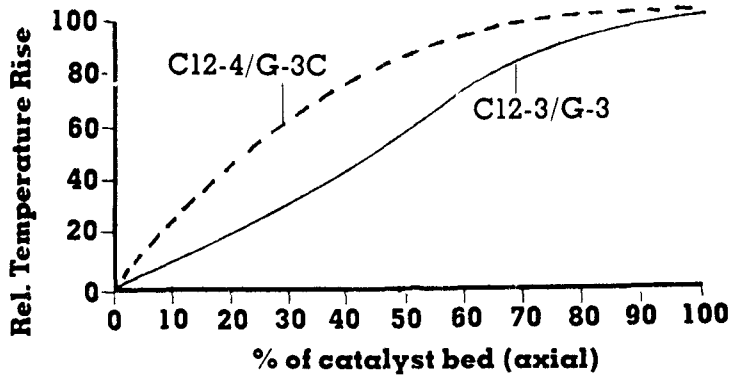
- (1) 0.4-0.45 범위의  $H_2O$ /가스比와 約 2의  $CO/CO_2$ 比에서도 Fischer Tropesch 反應을 完全히 억제할 수 있다. 그러므로 卡본의 형성이나 메탄의 增加가 없고 高급탄화수소 (포화탄화수소나 올레핀 系炭化水素는 않임)의 발생이 없다.
- (2) 市場에서 求할 수 있는 다른 HTS용 촉매 또는 표준촉매 C12-3/G-3에 比하여 예외적으로 높은 活動性을 가지고 있다. 이것은 C12-4/G-3C가 수성가스의 轉化平衡을 改善하고 그 결과로서 CO의 누설이 낮아지게 하는 좀더 낮은 HTS 入口의 溫度에서 運轉될 수 있다는 것을 보장하는 것이다.
- (3) 壽命이 더 길다. HTS용 鐵-크롬촉매의 不活性化는 主로 溫度의 作用으로 생기는 鐵結晶子의 成長때문이다. 낮은 溫度에서 運轉을 하면은 鐵結晶子의 成長은 느려지게 된다. 다시 말하면 촉매의 不活性化로 더 낮은 溫度에서 시작하면 온도를 올려야 할 여지가 더 증가하게 되는 것이다.
- (4) 에너지效率이 더 改善된다. 많은 工場들은 HTS의 업스트림에 페열보일러가 설치되어 있다. 工場의 設計에 의하면 HTS入口의 溫度는 10-20 °C 낮아지고 상당량 의 스팀生産이 增加될 수 있다.
- (5) 기계적강도가 증가된다. Sud-Chemie 그룹의 C12-4/G-3C촉매 (HTS 용)는 均一하게 酸化되어 있으며 분쇄강도는 15-12 kg으로 감소되었는데 이들은 市場에서 구할수 있는 어떤 HTS용 촉매들 보다도 훨씬 높은 것이다. 이와 같은 현저한 기계적 강도는 그 촉매가 溫度의 變動, 運轉壓力의 급속한변화 및 液體(물)의 케리오버로 야기되는 응력에 잘 견디기 때문이다. C12-4/

**Figure 1**

**Comparison of C12-3/G-3 and C12-4/G-3C**  
**(a) High Temperature CO — Conversion**  
**Formation of Higher HC (Fischer Tropsch)**



**(b) High Temperature CO — Conversion**  
**Relative Temperature Profile**



(H<sub>2</sub>O/C Inlet Reformer = 2.8; P = 30 bar)

G-3C 촉매를 최초로 설치한 1987년 7월 이래 공장의稼動期間中 비록 여유가 없는條件에서 運轉을 할지라도 壓力降下가 增加되었다고 보고한 고객은 없었다.

(6) 脫黃時間이 대체로 짧다. C12-4/G-3C 촉매를 사용한 脫黃時間은 4시간에서 최대 8시간정도이다. 黃舍量이 100ppm以下인 경우 촉매를 還元하는 期間이나 運轉限界를 조정하는 期間에 脫黃이 完了된다.

C12-4/G-3C 촉매는 현재 37個工場에서 다음과 같은 評價를 하고 있다.

C.F. Braun 공장 : 4 개소 (평가)

H<sub>2</sub>O/C 2.8-2.9

CO/CO<sub>2</sub> 1.2

입구온도 (°C) 320

압력 (bar) 32

Kellogg 공장 : 15 개소 (평가)

H<sub>2</sub>O/C 3.0-3.3

CO/CO<sub>2</sub> 1.65-2.13

입구온도 (°C) 320-330

압력 (bar) 32-33

### 3-3 低溫轉化

Sub-Chemie 그룹 C18-HC/G-66A 촉매를 생산하고 있다. 이들 촉매는 42%의 酸化銅을 含有하는 酸化銅/酸化亞鉛/酸化알루미늄으로 된 高密度촉매이다.

Sud-Chemie 그룹의 低溫轉化用촉매 C18-HC/G-66A는 다음과 같은 중요한 특징을 가지고 있다 :

---

(1) 最初の活動性이 매우 높다 :

(2) 稼働時間의 경과나 黄 또는 鹽化物(일반적으로 1次轉化觸媒의 害毒이 되는 것으로 인정됨)의 存在時에도 매우 높은 活動性을 유지한다 ;

(3) 害毒을 제거 또는 차단하는 능력으로 觸媒의 活動性을 보호한다.

密度가 높고 銅含量을 맞게 만든 이 觸媒는 단위 체적당의 銅含量이 매우 높은 결과 되었다. C18-HC/G-66 A觸媒는 稼働時間의 경과에 따라 銅結晶子의 增大를 最少化하는 Triprecipitation 技術에 의해 제조된다. 그러므로 이 觸媒는 높은 活動性은 물론 熱的安定性 및 活動性이 지속되기 때문에 觸媒를 長期間 사용하는 동안에는 CO의 누설을 줄여주는 것이다.

C18-HC/G-66 A觸媒는 미리 환원한 그리고 안정화한 형태로 供給될 수 있는데 그것은 균일하게 조정된 乾式還元의 利點이 있다. 反應塔에 RS형 觸媒를 바로 충전하여 工場의 정지시간을 最少化하므로 生産損失을 충분히 줄일수 있다. 그것은 또한 保護層觸媒의 交替뿐아니라 多量의 主觸媒를 完全하게 충전하는데에도 성공적으로 사용되어온 매우 중요한 방법이다. 標準타블렛(Tablet)의 크기는  $6 \times 3 \text{ mm}$ 이지만 활동성이 더 큰 觸媒가 요구되거나 충전공간이 제한된 곳에는 크기가 좀더 작은것도 供給할 수 있다.

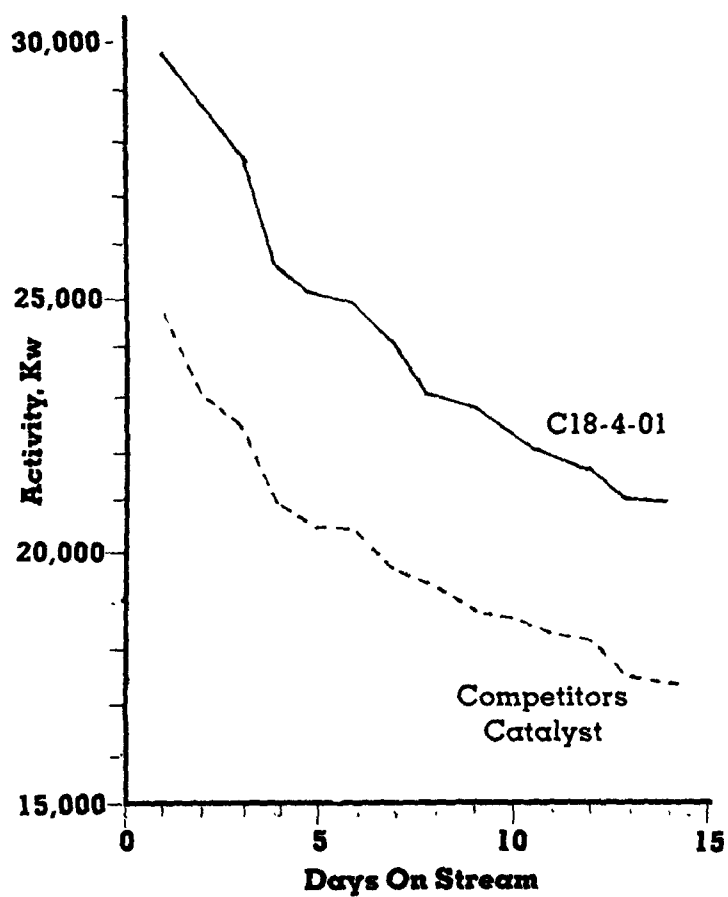
鹽化物이 問題點으로 인식되고 있는 工場에 對해서 Sud-Chemie그룹은 새로운 鹽化物차단촉매인 C18-G/G-66 G를 개발하였다. 이 觸媒는 LTS반응탑 上部 또는 예비전화반응탑에서 保護層으로서 사용되고 있다. 全體적으로 가장 좋은 成績을 얻기 위해서는 재래식 LTS觸媒層上部에 필요한 觸媒 C18-G/G-66G의 體積을 最適化해야 한다.

最近 Sud-Chemie 그룹은 아래와 같이 규정한 觸媒C18-4를 소개하였다 :

(1) 고도의 활동성 ;



**Figure 2**  
**Low Temperature Swift Catalyst**  
**Laboratory Activities**



- 
- (2) 더 좋은 안정성 ;
  - (3) 더 높은 耐害毒性 ;
  - (4) 壽命이 더 길다 ;
  - (5) CO 누설이 적다.

Sub-Chemie 그룹의 C18-4 촉媒의 우수성은 경쟁업체가 生産한 가장 좋은 LTS 촉媒와 比較하는 實驗室試驗을 시범실시한바 있다. 그리고 이 촉媒를 4 個所에 충전하여 현재 運轉中에 있는데 CO의 누설(保護觸媒層)이나 촉媒의 壽命(主觸媒層)으로 보아서 크게 改善된 것으로 나타났다.

## 4. BASF 社의 技術

BASF 社는 75 年以上 암모니아生産用觸媒의 開發 및 生産活動을 하여 왔으며 현재 여러가지 형태의 各 工程用觸媒 즉 가스정제, 스팀改質, CO轉化, 메탄化 및 암모니아合成用 觸媒를 生産하고 있다. BASF 社는 또한 黃産生産用 觸媒도 生産하고 있다.

### 4-1 암모니아工場用 觸媒

BASF 社는 主要 암모니아生産 業體로서 매력적인 특징을 가진 品質좋은 觸媒를 生産하는데 깊은 關心을 가지고 있다. BASF 社는 새로 開發한 觸媒를 고객에게 提供하기 전에 自社所有의 工場에서 시험사용을 통하여 상업적수준의 觸媒에 대한 信賴性을 보증하므로써 新製品에 대한 고객의 신용을 받고 있다.

이것은 BASF 社가 低스팀/카본용으로 개발한 新 HTS 觸媒 K6-11 이 소개된 이래 매우 성공적으로 입증된 이유중의 하나이다. 우수한 기계적 強度를 가진 이 觸媒는 活動性이 매우 높고 Fischer Tropsch 반응에 의한 炭化水素形成率이 매우 낮다.

**Table 1**  
**BASF Catalysts for the Production of Ammonia**

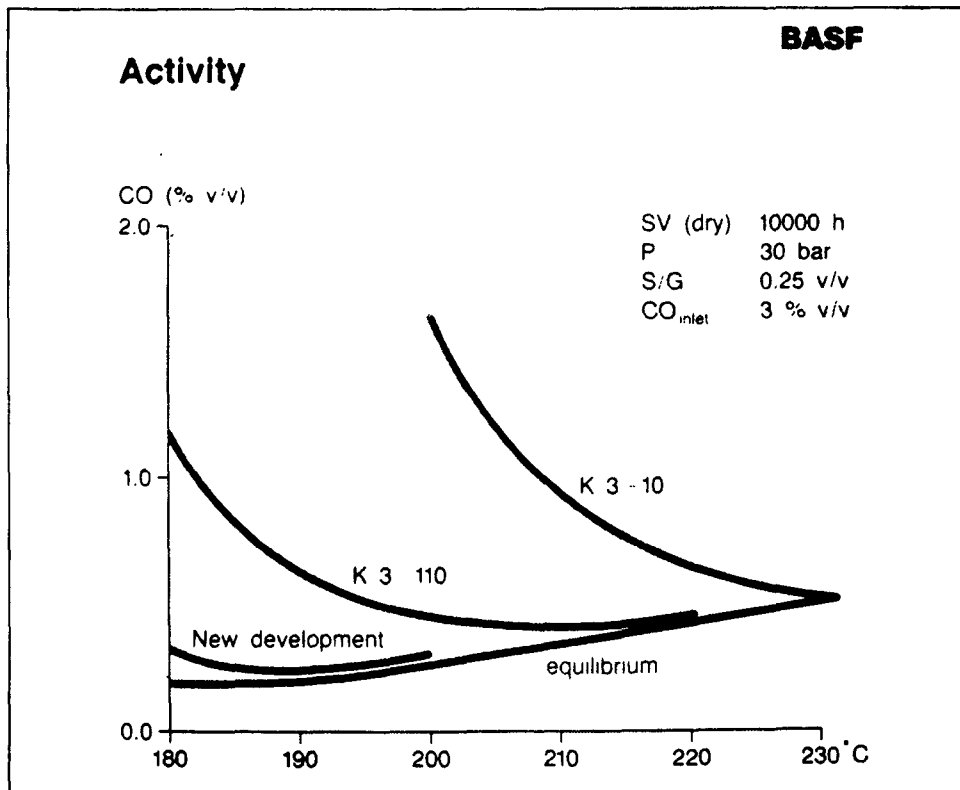
<b>Application</b>	<b>BASF-Catalyst Type</b>	<b>Form</b>
Purification	M 8-12, M 8-14 (CoMo) M 8-21, M 8-24 (NiMo) R 5-10	3 mm extrudates 4 mm extrudates
Steam Reforming	G 1-25/1, G 1-25 G 1-25 S G 1-12/1 and G 1-26	Rings 16x16x8 mm or other dimensions Rings 22x22x12 mm and 16x16x8 mm
Shift Conversion	K 6-10, K 6-11 (promoted) K 3-110	Tablets 6x6 mm and 9x5 mm Tablets 5x5 mm 5x3 mm and 3x3mm
Purification	R 1-10	Tablets 5x5 mm
Synthesis	S 6-10 red* S 6-10	Irregular grains Standard 6-10 mm and 1.5-3 mm

\* prereduced and stabilized

**Table 2**

**Operating Conditions for "Dirty Shift"  
Conversion Catalyst K 6-11**

Typical Operation Conditions	
Stream/Gas Ratio, v/v	1.2-1.6
Analyses of dry feed gas, Vol %	
CO	45-46
CO <sub>2</sub>	5-6
H <sub>2</sub>	Balance
CH <sub>4</sub> , Ar, N <sub>2</sub>	1.5
H <sub>2</sub> S, COS	0.2-0.5
Pressure, bar	
Total	35-85
Steam Partial	up to 45
Dew Point, °C	up to 250



---

황성분을 함유하고 있는 가스처리를 위한 특수 캐리어로서 이 회사의 “더티 시프트” (Dirty Shift) 촉매인 C<sub>0</sub>M<sub>0</sub> 촉매가 이分野의 높은 시장占有를 가능케하는 탁월한 결과를 달성하였다. 이 촉매는 成績이 우수하고 또한 상업적으로 50 bar (約 700 psia)까지 보장되고 있는 극히 여유가 없는 條件 (특히 높은 스팀分壓에 대해서) 하에서도 탁월한 기계적 안정성을 가지고 있다.

BASF社의 低溫轉化用 촉매에 대하여 언급해보면 美國의 基礎試驗센터인 Bob Habermehl研究所가 BASF社의 製品을 2個의 경쟁사의 촉매와 比較試驗한 결과 BASF社의 LTS 촉매는 全試驗期間을 통해서 가장 높은 活動性을 나타냈으며 이 結果는 Habermehl研究所가 美國顧客의 요청으로 실시한 또다른 시험에서도 確認되었다.

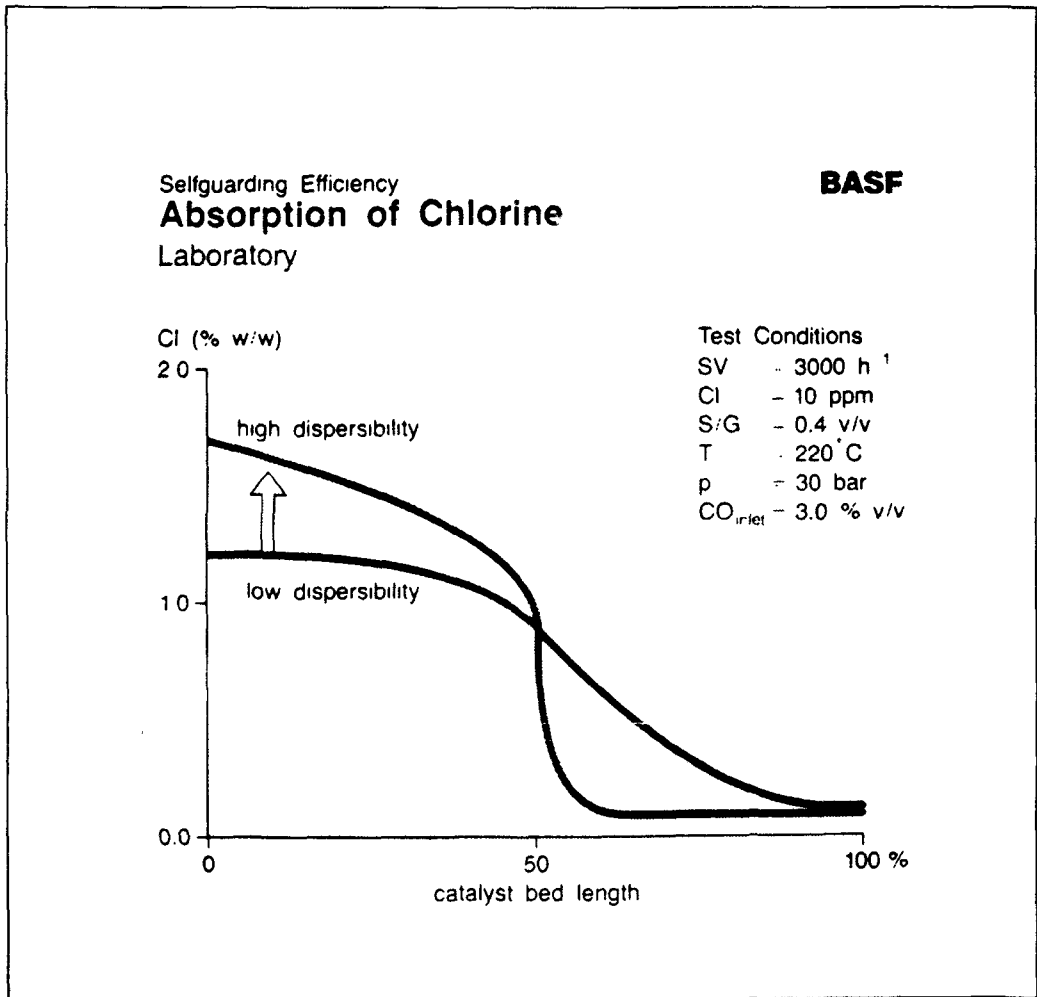
기계적 강도가 우수한 BASF社의 酸化銅/酸化亞鉛/알루미나촉매는 또한 分散性을 最適化하므로서 自體保護能力을 높였기 때문에 長期間의 높은 活動性을 가지고 있다. 한편 鹽素나 黃에 對한 害毒을 방지하는 分散性은 分散性이 낮은 촉매와 比較하여 鹽素나 黃의 吸收性을 改善하게 되었다.

LTS轉化촉매에 關하여 이 會社가 最近에 開發한 촉매의 活動性은 以前에 입증된 K3-110의 활동성보다도 더 높은 수준이었다. 最近에 이 會社의 제3암모니아工場의 反應塔에서 종합적인 수명시험을 실시하였으며 현재 新촉매에 대한 상업규모의 시험을 실시하고 있다.

BASF社와 같이 대형 암모니아제조업체에서 K3-110 촉매를 理想的으로 사용하면 副産物형성은 매우 낮으며 生産量이 늘고 환경문제가 줄어든다. BASF社는 최근 K3-110 촉매나 또는 以前의 촉매 K3-10보다도 이들 촉매의 要求條件에 더 잘맞는것을 개발하였다.

현재도 암모니아合成촉매 自體에 대해서 많은 관심이 집중되고 있다. 放射狀流의 原

理를 適用한 新反應塔의 設計는 에너지效率이 더 좋은 신개념으로 하기 위해서 粒  
 子の 크기가 작고 活動性이 높은 觸媒를 必要로 한다. 이 觸媒를 사용할때 높은 活  
 動性을 보유하는 것은 매우 중요한 것이다. BASF社는 서로 다른 放射狀 反應塔으  
 로 設計한 世界的規模의 工場 10여基에 암모니아合成觸媒 S6-10을 供給하였는데  
 이 촉매는 世界最大의 단일工場이며 今年後半에 試運轉하게 될 Antwerp에 있는  
 BASF社의 1,800 t/d容량의 工場에서도 사용될 것이다.



#### 4-2 黃酸製造用 觸媒

BASF社는 현재 黃酸生産用 觸媒로 2가지 다른 형태의 標準觸媒를 생산하고 있는데 04-110형 ( $V_2O_5$ , 約 7%)일 보통 點化온도가 낮고 620℃까지 견디는 것으로서 첫번째 콘버터層에 사용되고 있으며 04-111형 ( $V_2O_5$ , 約 8%)은 두번째 콘버터層用으로 추천되고 있다. 이 두가지 觸媒는 모두 우수한 活動性, 열에 대한 安定性 및 높은 기계적안정성을 가지고 있는 특징이 있다. 04-111형 觸媒는 콘버터入口의 溫度가 좀더 낮을 때라도 높은 活動性을 가지고 있어서 상당히 좋은 轉化率을 가지고 있다.

< Table 3 >

Pressure Drop cross Ring and Star-Ring Catalyst as a Percentage of Pressure Drop across Extrudate.

Extrudate	10/5 Ring	10/4 Star Ring
8 mm	50	40
6 mm	42	34
4 mm	21	17

最近 BASF社는 새로운 觸媒 04-115를 開發하였는데 이 觸媒는 特히 재래식 觸媒보다 溫度가 낮은 約 30℃의 溫度로 運轉하는데 適合한 것이다. 예를 들면 이 觸媒는 콘버터의 맨 마지막層에 사용하는 것으로서 入口溫度가 낮기 때문에 높은 轉化率에 상응하여  $SO_2$  排出量을 지극히 낮게해 주는 것이다.

黃酸製造用 觸媒의 모양은 실제 요구조건에 따라 直徑 約 6 mm 또는 8 mm의 射出型 (Extrudates)이나 5-10 mm의 環型 또는 星環型 (star rings)으로 供給되

---

는 이들의 모양은 재래식에 比하여 壓力降下를 상당히 낮게 해준다.

콘버터의 壓力降下가 낮을 때의 長點은 여러가지 방법으로 활용될 수 있는데 이를테면 生産容量을 올려주는 工程가스의 體積을 늘릴수 있으며 그 대신 工程가스의 體積을 늘리지 않고 가스처리량을 불변으로 한다면 낮아진 壓力降下는 바로 블로워 (Blower) 運轉에 필요한 動力의 減少가 되며 이에 따른 에너지費의 節約으로 설명된다. 이 에너지節約金額은 觸媒製造業體나 設計會社가 모두 쉽게 計算할 수 있는 것이다.

가정에는 소비절약 기업에는 원가절감