最新 암모니아製造 技術(Ⅰ)

(Nitrogen No.199 September-October 1992)

1976年 Nitrogen誌 第100號의 記念特輯에서 Appl博士는 일찌기 오스왈드와 하버의 研究로 부터 오늘에 이르기 까지의 암모니아製造에 관한 技術의 發達史를 追跡調査하고 그 당시의 現況을 재검토한 特別 論說文을 寄稿한바 있다. Appl博士는 BASF社의 암모니아事業擔當理事職으로 부터 退任하는 것을 記念하고 NITROGEN誌 第200號의 발행을 祝賀하기 위하여 그간 16年동안에 向上되었던 技術을 再檢討해 줄 것을 요청받고 그는 쾌히 응락하였다. 그가 提出한 論設文은 Nitrogen誌의 單一/號에 揭載하기에는 너무나 긴 長文이었으며 NITROGEN誌의 이번號는 Appl博士가 1992年度 會議의 議長職을 맡고 있는 Alche암모니아安全會議에 配本되고 있기 때문에 우선 이 論說의 일부를 이번號에 揭載하여 Appl博士에게 祝賀를 드리고 나머지는 Nitrogen誌 第200號에 계속해서 揭載하고자 한다.

1992年은 最初로 工業的인 암모니아工場을 運轉하기 시작한지 79年째가 되는 해이다. 이 79年의 記念은 단순히 이를 祝賀하기 위한 어떤 특별한 이유만이 있는 것은 아니고 이와 함께 感謝하고 慶祝해야 할 또다른 이벤트 즉 Nitrogen誌 第200號의 出刊이 다가오고 있기 때문이다. 이 두가지를 記念하기 위한 事業으로 窒素産業의 가장 中樞的 部分인 最新 암모니아 技術을 확실히 밝혀줄수 있는 論說文을 揭載하는 것은 매우 좋은 일이라 할수 있다.

Nitrogen誌 第100號에 나는 암모니아技術의 開發에 관한 論說文을 記述하였는데 20

세기초이래 그 時代의 開發경향을 考察하고 앞으로 어떻게 될지에 관해서 假說的인 結論을 내린바 있다. 그로 부터 16年이 지난 현재에 이르러 이 技術에 관한 最新의 現況을 새롭게 하고 未來에 대한 推測을 맞추어 보는 것은 매우 時宜適切한 것이라 생각된다.

○ 암모니아의 需要와 生産容量

암모니아는 Table Ⅰ에서 보는 바와 같이 세계에서 두번째로 많은 化學工業製品이다.

Table Ⅰ
World Basic Chemicals Capacity in 1990
(million t/a of product)

Sulphuric acid	233
Ammonia	145
Urea	99
Ethylene	62
Chlorine	42
Soda	35
Methanol	23

世界的으로 窒素需要의 약 87%는 肥料용이기 때문에 암모니아生産의 개발은 世界人口의 增加와 대략 비례할 것으로 예상할 수 있다. Fig. 1에서 지난 10年동안에 世界의 人口와 암모니아 生産量이 급격하게 증가된 상황을 볼수 있는데 현재는 人口增加率보다 암모니아生産量의 增加率이 낮아지는 경향을 나타내고 있다. 그 理由는 주로 第3世界의 經濟와 産業國家의 生態學的인 문제에 관련이 있는 것이다. 近年에 있어서 암모니아의 需要는 生産施設의 容量보다 항상 밑돌았으며 Table Ⅱ에서 보는 바와 같이 적어도 이번 10年동안은 이러한 상태가 지속될 것으로 예상된다.

따라서 우리는 增加되고 있는 世界의 人口에게 食糧을 供給하기 위해서 肥料의 所要量이 增加되고 있음에도 불구하고 새로운 암모니아工場의 建設은 줄어들었을 뿐만 아

Fig. 1: **World Population and Ammonia Production**

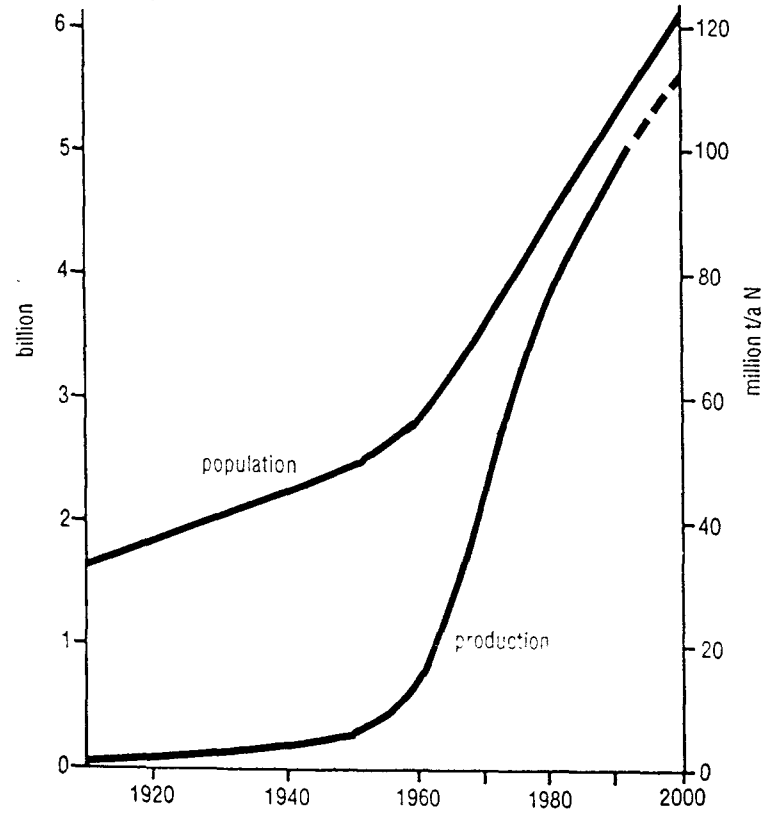


Table II
World Supply/Demand Balance[3]
(million t/a N)

	1987	1990	1991	1992	1993	1994	1995	2000
Capacity	118.4	122.5	122.5	124.5	126.7	130.0	133.3	144
Demand	92.0	96.4	98.2	101.5	104.3	106.7	108.6	118.3
Capacity utilization rate needed to meet demand	78%	78.7%	80.2%	81.5%	82.3%	82.1%	81.5%	82.2%

니라 肥料의 需要도 지속적으로 不充分한 실정이어서 기존 생산시설용량을 완전히 活用할수도 없는 형세에 놓여 있는 것이다. 이것은 肥料市場에 극심한 競爭을 招來하게

되었으며 암모니아값이 크게 떨어지는 結果가 되는 것이다. 그러므로 암모니아生産業體들은 값이 싼 原料를 求하고 工場의 效率을 높이며 기존 工場의 改補修는 물론 요즈음 매우 드문 일이기는 하지만 新工場에 대한 投資費를 낮추는데 많은 노력을 하고 있다. 이 세가지의 改善目標는 아직도 技術開發을 위하여 挑戰해야 할 적절한 對策事項이 되고 있다.

○ 原料의 趨勢

世界的으로 암모니아를 製造하는 原料는 歲月이 지날수록 重質原料의 사용에서 天然가스의 사용이 크게 增加되어 왔다.(Table Ⅲ 참조)

Table III
Feedstocks for Ammonia Production as Percentage of the World Capacity (1990)[3]

Feedstock	
Natural gas	77
Naphtha, LPG, refinery gas	6
Fuel oil / vacuum residue	3
Coke, coal, coke oven gas	13.5
Water electrolysis, by-product hydrogen	0.5

만일 우리가 全世界에서 石炭을 原料로 사용하여 암모니아를 生産하는 工場이 있는 아시아(주로 中國)를 除外한다면, 물론 대다수의 工場은 나프타를 原料로 사용하고 있지만 기존 암모니아生産施設容量의 92.5%이상이 天然가스를 原料로 사용하고 있다.

天然가스를 原料로 사용하는 것이 더 좋다는 것은 우리가 다음의 세가지 각도에서 考察해 보면 아주 쉽게 이해될 수 있다. 첫째, 天然가스는 암모니아生産용 모든 原料중 실질적으로 水素含量이 가장 많은 것이기 때문에 어떤 다른 原料보다도 合成가스중의 水素를 더 많이 제공해 준다. 둘째, 重質原料를 사용할수록 더 복잡하며 결과적으로 重質原料를 合成가스로 轉化하는데는 더 비싼 工程이 필요하게 된다. 셋째, 天然가

스는 가장 널리 퍼져있는 原料로서 利用이나 輸送하기가 쉬우며 일반적으로로 技術的 處理에 대한 長點과 관련하여 값이 상당히 싼 原料이다.

○ 天然가스의 化學的 長點

암모니아의 工業的 合成에 있어서 선구자의 하나인 칼 보쉬는 純粹한 水素와 窒素로 된 合成가스의 生産費가 암모니아의 總生産原價중 가장 큰 비중을 차지한다는 것을 이미 잘 알고 있었다. 이 世上에서 水素가 가장 풍부하게 들어있는 資源은 물론 물이며 窒素成分이 가장 풍부하게 들어있는 資源은 空氣이다. 두 資源중 물의 경우는 水素와 化學的 결합을 하고 있는 酸素를 除去할 필요가 있으나 空氣의 경우는 酸素와 窒素가 物理的으로 混合되어 있을 뿐이다. 두 資源중의 필요한 成分元素를 分離하는데는 에너지를 필요로 하는데 空氣를 分離하는 原理는 物理的 方法인 超低溫蒸溜에 의해서 分離될수 있으며 물의 경우는 物理化學的 方法인 電解에 의하여 分離될수 있다. 이 方法은 매우 좋은 것으로 보이지만 天然가스를 原料로 사용한 스팀改質法의 最新 암모니아工場에 比하여 약 4倍의 에너지가 소요된다. 그러므로 모든 合成가스工程은 실제적으로 이 元素들의 分離에 영향을 미치는데 必要한 에너지 源으로서 化石原料가 가지고 있는 化學에너지를 사용하고 있다. 이 化石原料중의 炭素成分은 合成가스製造工程중 不必要한 酸素를 炭酸가스로 固定시켜 주는 還元劑의 役割을 한다. Table Ⅳ는 化石原料중의 水素分子 대 炭素의 比가 서로 다른 순서대로 나타낸 것이다.

Table IV
Molecular Hydrogen-to-Carbon Ratio of Feedstocks for Ammonia Production

Coke or coal	0-0.8
Heavy fuel oil/vacuum residue	1.5
Naphtha	2
Methane (natural gas)	4

實驗式 (1)에서 原料自體에 의해 얻어지는 水素의 比率은 原料중의 水素含量에 따라 증가된다. 메탄으로 부터 最大로 얻을 수 있는 理論的인 水素量은 50%에 이른다.

$2H_2O + [C\ H_x] \rightleftharpoons$

$C\ O_2 + 2\ H_2 + x/2\ H_2 \cdots\cdots (1)$

물을 구성하고 있는 水素와 酸素의 給合에너지는 炭化水素를 구성하고 있는 水素와 炭素의 結合에너지보다 더 높다. 그러므로 生成된 水素 1몰당의 標準엔탈피)Positive enthalpy)는 原料自體로 부터 얻어지는 水素의 比率이 증가하는 만큼 減少되어야 한다. 原料로 부터 水素가 많이 나온다고 하더라도 만일 우리가 가스化反應을 2酸化炭素보다도 1酸化炭素만이 生成되도록 고려해 준다면 더 많은 水素를 얻을 수 있도록 영향을 미치게 되는 것이 분명하다. 反應식 (1)과 같은 轉化反應도 고려한다면 그 效果는 부분적이지만 완화된다. 天然가스는 주로 메탄으로 되어 있기 때문에 水素成分이 가장 많아서 암모니아生産에 제일 좋은 原料이다.

反應식 (2)에 나타낸바와 같은 방법으로 空氣중의 酸素를 제거하여 窒素를 생산하는 反應은 發熱反應인데 反應식(1)의 反應은 熱의 供給을 필요로 하는 吸熱反應이다. 물론 反應식 (1)과 (2)는 化石原料의 反應에 대한 理想的인 표현이다. 실제적인 反應은 좀더 복잡한 것이며 여러가지 化學的 平衡關係에 의해서 조절된다. 예를 들면 반응온도가 높기 때문에 1酸化炭素는 많이 生成되고 2酸化炭素는 적게 生成되는데 그 理由는 反應溫度가 높으면 反應식 (3)에 나타낸바와 같은 소위 水性가스의 平衡이나 轉化反應이 왼쪽으로 진행되기 때문이다.

空氣 $+ [C\ H_x] \rightarrow N_2,\ C\ O_2,\ H_2\ O \cdots\cdots (2)$

$\triangle H < 0$

$H_2O + CO \rightleftharpoons C\ O_2 + H_2 \cdots\cdots (3)$

$\triangle H^\circ_{298} = -41\ KJ/mole$

메탄과 스팀간의 反應에 대한 2次平衡은 모든 가스化反應에 관련되는 것인데 反應식

(4)와 같이 표시된다.

$C H_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3 H_2$ ……(4)

$\triangle H^{\circ}_{298} = 206$ KJ/mole

그리고 反應식 (5)에 나타낸 보우도우아드平衡도 고려되어야 한다.

$2 CO \rightleftharpoons C O_2 + C$ ……(5)

$\triangle H^{\circ}_{298} = -41$ KJ/mole

그러므로 모든 合成가스發生工程에서 原料는 高溫(대부분의 경우 700℃이상)에서 1次가스화反應이 일어난후 冷却된 다음 反應식 (3)과 같은 轉化反應이 200-400℃의 온도범위에서 일어난다.

天然가스에 대한 또하나의 化學的 長點은 통상적으로 黃含量이 매우 적어서 힘들여서 前處理를 할 필요가 없는 가장 깨끗한 原料라는 것이다.

○ 技術과 原料

암모니아工程의 第1단계 즉 가스化工程이 어떻게 效果的으로 運轉되느냐 하는 것은 原料에 의해서 지배된다. 輕質炭化水素原料는 天然가스를 비롯하여 나프타가 있는데 통상적인 가스化方法은 스팀과 原料를 닉켈觸媒위에서 反應시키는 것이다. 이것은 스팀改質工程으로서 알려져 있다.

燃料油(重油등)나 眞空蒸溜殘渣油와 같은 重質炭化水素계통의 原料는 改質工程에 의한 가스化技術을 적용할수 없는데 사용하는 觸媒에 敏感한 害毒이 되는 重金屬이나 黃과 같은 不純物이 함유되어 있기 때문이다. 그리고 熱分解反應은 觸媒위에서 가장 잘 일어나는데 觸媒위에 카본이 析出되면 가스의 흐름에 대한 저항이 커지고 觸媒의 活動性도 低下된다. 그러므로 나프타보다 重質의 原料를 가스化할때는 部分酸化法을 사용하는데 이 방법은 炭化水素가 모두 연소하여 2酸化炭素로 되는데 필요한 酸素量보다 적은 量의 酸素와 조심스럽게 反應하도록 하는 것이다.(反應식 6 참조.)

$(H_x + 1/2\ O_2 = CO + x/2/2\ H_2 \cdots\cdots (6)$

$\triangle H < 0$

重質原料를 微分化하는데나 연소반응을 조절하는데는 소량의 스팀만을 사용한다. 여러가지 개념의 部分酸化法이 있는데 石炭을 原料로 하는 工程에도 部分酸化法이 사용된다.

암모니아合成反應의 量論에 의해 지시된 최종적인 水素대 窒素의 몰比가 3 : 1인 純粹한 암모니아合成가스중에 불순물로 들어 있는 1酸化炭素를 分離하기가 훨씬 쉬운 2酸化炭素로 轉化하고 黃이나 固形物과 같은 不純物이 존재할 경우 이것을 제거한 다음 필요한 量의 窒素를 공급하기 위한 處理工程이 필요하다. 轉化反應(反應式 3 참조)은 1酸化炭素를 2酸化炭素로 轉化시켜줄뿐만 아니라 추가적인 水素도 발생시켜 주므로 아주 적절한 結果를 얻을 수 있는 것이다.

스팀改質工程은 통상적으로 加壓된 天然가스를 原料로 받는다. 天然가스에 함유되어 있을수도 있는 黃化合物은 코발트-몰리브데늄觸媒위에서 水素와 反應시켜 黃化水素(반응식 7)로 바꾼 다음 이 黃化水素는 300-400℃의 溫度에서 酸化亞鉛펠렛트層에 吸收된다(반응식 8)

$RSH + 1/2\ H_2 \rightleftharpoons H_2 + RH \cdots\cdots (7)$

$H_2S + Z_nO \rightleftharpoons Z_nS + H_2O \cdots\cdots (8)$

스팀개질부문에 관련된 기본적인 反應은 앞에서 설명한 反應식(3) 및 (4)와 같다. 요구되는 水素와 窒素의 量論的 比는 改質部門에 도입되는 空氣의 量을 가장 정밀한 방법으로 조절하므로서 얻어질수 있다. 量論的 空氣量의 도입은 改質部門을 2部門으로 分離하여 이루어진다. 1次改質爐의 反應은 (4) 닉켈觸媒가 充塡된 爐의 튜브內에서 일어난다. 吸熱反應에 필요한 强力한 熱은 爐의 放射狀 BOX內에 있는 天然가스버너에 의해서 供給된다. 이 反應은 약 750-800℃의 溫度에서 部分轉化反應(Ca, 65%)만을 하여 流出가스중의 메탄함량이 약 14%가 남아 있도록(건조기준) 조절된다. 여기서 流出된

가스는 耐火벽돌로 라이닝을 하여 설치한 닉켈觸媒가 들어있는 2次改質爐로 들어가서 버너를 통하여 들어온 일정비율의 空氣와 混合된다. 여기서 가스의 溫度는 잔류메탄의 改質을 斷熱的으로(외부로 부터 더 加熱하지 않음)완료하는데 충분하도록 上昇된다(가능한대로 平衡系에서) 그리고 암모니아合成가스의 水素대 窒素에 대한 정확한 量論的 比를 최후로 맞추어주기 위하여 적정한 量의 大氣窒素의 供給量은 1次改質후 남아있는 메탄의 量에 따라 지배되는 것이다. 도입된 空氣중의 酸素는 가스중의 未反應化水素와 反應하여 1酸化炭素와 2酸化炭素로 된다.

2次改質은 잔류메탄의 部分酸化反應이라고 생각할 수 있다. 그러나 反應식(9)에 나타낸 전체적인 反應은 실제 일어난 반응의 줄거리가 되는 것은 아니다.

$$2CH_4 + O_2(+4N_2) \rightleftharpoons 2CO + 4\ H_2(+4\ N_2) \cdots\cdots (9)$$

$$\triangle H^{\circ}_{298} = -35.7 KJ/mole$$

950~1000℃의 2次改質爐에서 나오는 가스는 工程에 따라서 보통 0.3-1.5%(Vol)의 메탄을 함유하고 있는데 이 가스는 350~400℃로 冷却되며 이 때 나오는 폐열은 스팀의 溫度를 올리거나 또는 경우에 따라서는 過熱高壓스팀을 生産하는데 사용된다. 이 가스중에 함유된 1酸化炭素는 鐵-크롬觸媒를 사용한 轉化反應(반응식 3)에 의하여 약 3%로 감소된다. 冷却과 廢熱回收를 좀더 한후 이 가스는 200℃의 銅一亞鉛觸媒위에서 또 한단계의 轉化反應을 해야 하는데 이 단계에서 가스중의 1酸化炭素含量은 0.2-0.3%로 떨어진다.

그 다음 가스중의 2酸化炭素는 效率이 매우 좋은 溶媒로 洗滌하여 제거되는데 이 溶媒는 再生하여 다시 사용된다. 그러나 이 工程은 암모니아 合成觸媒의 損傷을 피하기 위하여 꼭 필요한 기준치까지 1酸化炭素와 2酸化炭素를 제거할수가 없으므로 남아있는 1酸化炭素와 2酸化炭素는 닉켈觸媒위에서 反應식(10) 즉 反應식(4)의 逆反應식과 反應식(11)로 표시되는 反應에 의하여 10ppm이하로 줄여준다.

$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$ ……(10)

$\triangle H^\circ_{298} = -206KJ/mole$

$CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O$ ……(11)

$\triangle H^\circ_{298} = -165KJ/mole$

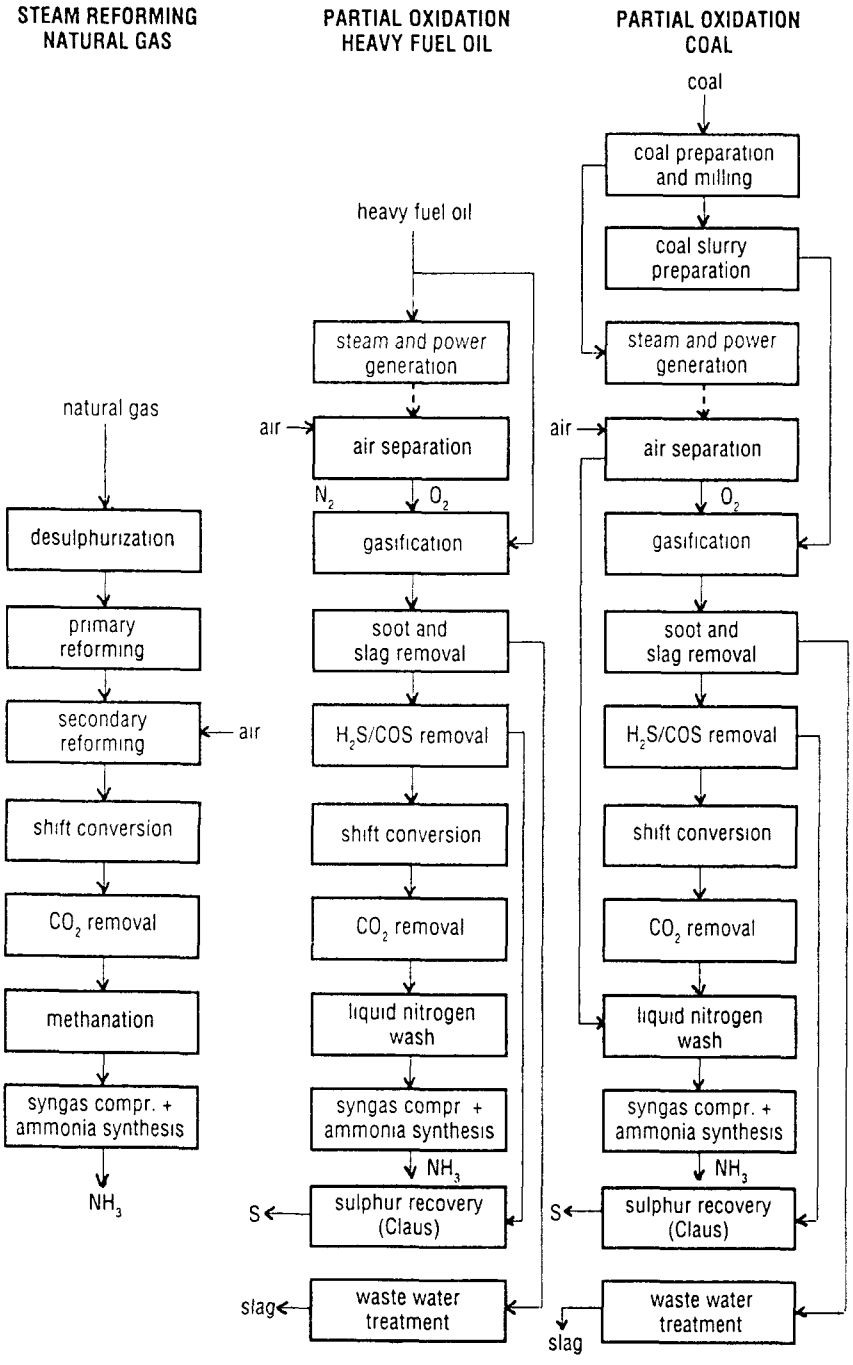
이 合成가스는 최종적으로 압축되어 대부분 150-300bar에서 운전된는 合成루프로 도입된다.

部分酸化工程에 있어서 重質炭化水素는 反應식(6)에 따라 酸素와 反應한다. 이 反應은 非觸媒反應이며 알루미나 耐火벽돌로 라이닝한 장치내에서 진행된다. 反應物質(오일과 酸素)은 소량의 스팀과 함께 部分酸化장치인 제네레이터의 上部에 있는 노즐을 통하여 도입된다. 이 노즐은 反應物質이 별도로 送入될수 있도록 同心의 파이프로 구성되어 있으며 反應物質은 버너의 팁이나 공간의 바로 밑에서 混合된 직후 反應이 일어난다. 제네레이터의 測定溫度는 1,200-1,400℃이다. 炭化水素의 量에 比하여 酸素의 量이 不充分하게 混合되기 때문에 送入되는 전체炭素量의 약 2%는 검댕(Soot)으로 변하게 되는데 이 검댕은 물로 洗滌하여 가스로 부터 제거된다. 石炭을 原料로 하는 암모니아工場도 가스化후 남아 있는 灰分이나 슬래그의 취급에 편리하도록 特別히 설계하여 만든 浮游運搬시스템이나 또는 流動床시스템과 같이 여러가지 형태로 實際化한 部分酸化技法을 사용한다. 슬래그의 제거나 취급은 石炭을 原料로 사용하는 工場系統의 매우 중요한 기술적 문제가 되고 있다.

다른 原料를 사용하는 工程들이 어떻게 다른지를 비교해 볼 수 있는 도표를 Fig. 2에 나타냈다.

매우 간단한 이 도표에서 보면 가장 간단하고 정교한 工程은 7단계의 기본 스텝으로 구성되어 있고 天然가스를 原料로 사용하는 스팀改質法임이 분명하다. 이 도표는 간편하게 하기 위해서 全體的인 合成部門과 壓縮 및 冷凍部門을 합쳐서 1개의 스텝으로 보

Fig. 2: **Ammonia Technology for Various Feedstocks**



았으며 轉化部門은 적어도 두 종류의 觸媒床과 中間冷却시스템등 모두 3工程으로 사용되어야 함에도 불구하고 1개의 스텝으로 나타냈다. 脫黃部門을 포함해서 스팀改質工程은 모두 8가지로 다른 觸媒를 사용한다. 重油를 原料로 시요하는 部分酸化工程은 11個部分의 기본 스텝으로 되어 있지만 觸媒는 4-5種類만을 사용하고 있다. 石炭을 原料로 사용하는 암모니아工場에 대하여 Fig. 2에서 선택한 것은 쉘이나 또는 텍사코가스化工程이었다. 4-5種類의 觸媒와 13개의 기본 스텝이 필요하다. 여기에 나타내지는 않았지만 루르키 工程도 최소한 복잡하기는 마찬가지인데 왜냐하면 原料의 流動床技術에 있어서 酸素를 적게 쓰고 스팀을 많이 쓰는 低溫가스化工程이므로 꽤 많은 量의 메탄과 상당량의 타르나 페놀 및 기타의 有機副産物이 생산되며 이것을 처리하기 위한 추가시설이 필요하기 때문이다. Koppers-Totzek工程은 정상적인 壓力이나 또는 약간 높은 壓力으로 운전되는 工程인데 이 工程을 사용하는 工場도 다소 있다. 또다른 技術에 대하여 매우 많은 파일럿트 工程이나 示範工場에서 試驗이 실시된바 있다.

原料의 物理的 狀態나 함유되어 있는 不純物 그리고 水素를 發生할수 있는잠재력이

Table V
Relative Investment Cost and Total Energy Demand for Ammonia Production from Various Feedstocks

Feedstock	Process	Total energy GJ/t NH_3 (LHV)	Relative investment cost
Natural gas	Steam reforming	28	1
Vacuum residue	Partial oxidation	38	1.5
Coal	Partial oxidation	48	2.0- 3.0

(Basis: Steam converted by its calorific value, power rated at 0.01 GJ/kWh, energy export or import included)

낮으므로 처리하기가 어려운 原料를 사용할수록 더욱 복잡하기 때문에 이러한 原料를 사용하는데는 부득이 좀더 비싼 技術이 필요하게 된다. 동시에 사용되는 原料를 天然가스에서 石炭쪽으로 갈수록 암모니아 1t당의 總에너지 消費量이 증가하게 된다. Table

V는 각종 原料에 대한 投資費用과 에너지 消費量을 天然가스에 대한 것과 對比한 것이다.

○ 암모니아生産費에 대한 영향

Table Ⅵ에서 世界의 化石原料資源과 현재의 需要에 따른 消耗率을 보면 天然가스는 적어도 中長期間의 좋은 原料로서 계속 사용되리라는 것이 분명하다. 3가지의 原料에 대하여 오늘날 유럽에서 가장 좋은 각각의 표준기술을 사용하여 生産한 암모니아生産原價의 比較를 Table Ⅶ에 나타냈다. 이 比較를 보면 다음 20年동안 天然가스는 암모니아生産용 原料로서 지배적인 위치를 점하게 될것이 명백하다.

Table VI
World Resources of Fossil Raw Materials 1990[27]

	Coal	Mineral oil	Natural gas
Reserves	$1{,}079.10^9$ t	137.10^9 t	119.10^{12} Nm^3
Annual production	$4{,}338.10^6$ t	$3{,}148.10^6$ t	$2{,}059.10^9$ Nm^3
Expected life time (years)	238	44	58

長期적인 면에서는 石炭의 世界的인 부존량이나 소비량으로 볼때 이것을 原料로 사용할 전망이 매우 큰 것이다. 비록 投資費와 消費量은 重油를 原料로 사용하도록 設計된 部分酸化法의 工場보다도 낮지만 石炭을 原料로 사용하는 量이 늘어나게 될지는 확실치가 않다. 精油工場들은 치워야 할 重質殘渣油를 갖게 되는데 지금까지는 여러가지 코크스化工程으로 그것을 처리하여 왔다. 그러나 石油코크중에는 黃成分이 들어있기 때문에 폐기방법에 따라 장래에 環境的인 어떤 문제점이 야기될수 있다는 것이 염려되었다. 部分酸化法에 의한 合成가스製造를 촉진할 수 있었던 것은 原料중에 함유되어 있는 黃成分을 黃化水素로 轉化하여 렉티솔 洗滌工程으로 제거한 다음 黃化水素를 클라우스工程을 사용하여 元素狀態의 黃으로 轉化하게 된 이후 부터 이었다.

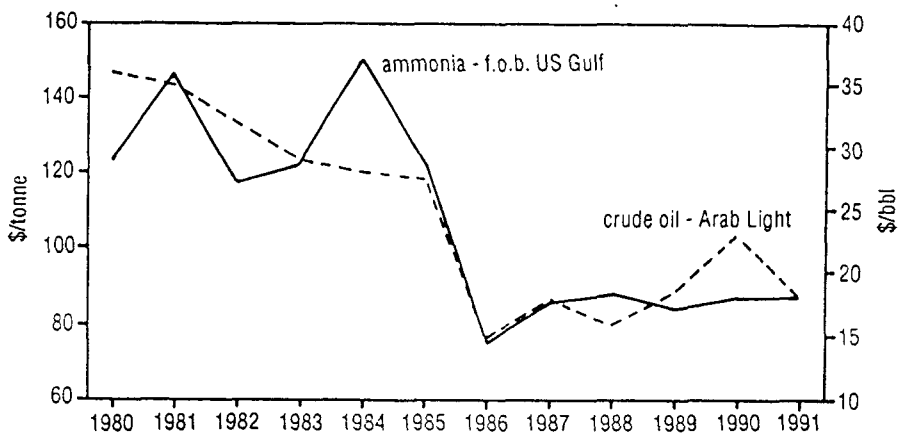
현재 運轉하고 있는 스팀改質法에 의한 암모니아工場의 平均 에너지消費量은 최근 사용되고 있는 低에너지 工程에서 보다 Table Ⅶ에서 보는바와 같이 현저하게 낮다는 것은 주목할만한 것이다.

Table VII
Ammonia Production Cost from Various Feedstocks in 1991 in North-west Europe
(1,800 t/d, new plant)

Feedstock		Natural gas	Vacuum residue	Coal
Process		St. ref.	P. ox.	P. ox.
Feedstock price	$/million Btu	3 .1	2. 3	2.1
Total energy consumption	million Btu/t	27	36	45.5
Feedstock & energy costs	$/t NH_3	83.7	82.8	95.5
Other cash costs	$/t NH_3	30	40	60
Total cash costs	$/t NH_3	113.7	122.8	155.5
Depreciation 6 %	$/t NH_3	21.2	30.2	50.4
Finance charges 8% on 60 % of investment	$/t NH_3	17.2	24.2	40.3
ROI 16 % on equity (40 % of investment)	$/t NH_3	22.6	32.3	53.8
Total cost	$/t NH_3	174.7	209.5	300.0
Investment	$ million	210	300	500

天然가스를 사용하는 스팀改質工場의 原料와 에너지의 總費用은 全體的인 生產原價를 결정해 주는 主要部分이 된다. 가장 最新의 工程을 사용한다 할지라도 가스값은 現金原價(Cash Costs)의 83%를 나타내며 總原價(Total Costs)의 55%이상을 차지한다. 西歐의 平均的인 암모니아工場의 에너지消費量은 암모니아 1t당 35MMBtu로서 많은 편이며 역사적으로 投資費는 낮은데 平均的인 比率은 높은 편이다. 가스의 價格과 암모니아價格은 原油價의 騰落에 따라 오르내림이 같았는데 이것은 지난 10年間의 原油와 암모니아價格을 나타낸 Fig. 3의 도표에 의해서 잘 설명되어 있다.

Fig. 3: **World Ammonia and Energy Costs 1980-1991**



암모니아價格도 장래의 油價上昇에 따라 이러한 경향을 따를것으로 추정된다. 고려되어야 할 가스와 油價間의 엄격한 聯動은 "燃料間의 關係"(Interfuel relationship)라 할 수 있다. 環境的 側面에서 公衆意識이 커짐에 따라 깨끗하고 汚染이 적은 燃料의 需要가 증가되므로서 燃料市場의 구조가 왜곡될수도 있다. 이러한 점에서 天然가스는 다른 化石燃料보다도 有利하므로 앞으로 需要가 크게 늘어날수 있을 것이다.

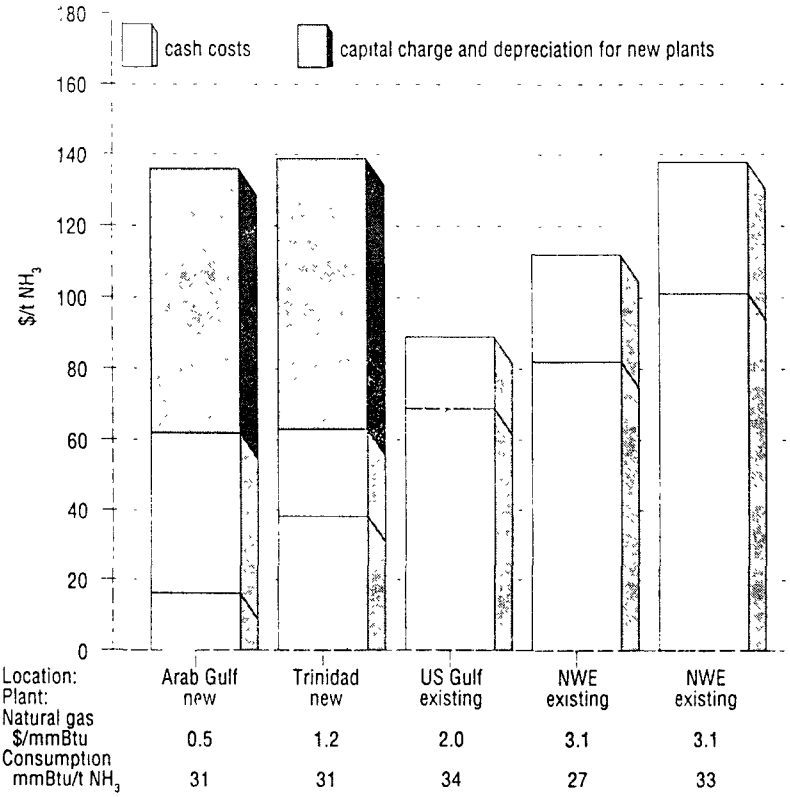
일반적인 見解는 가스의 供給은 증가될수 있지만 價格의 上昇壓力이 필연적으로 일어나게 될것이라는 것이다. 가스의 경쟁적인 사용자가 많은 西歐와 美國에서 生産原價가 높아질것으로 예측되고 있다. 아랍걸프나 泰國 및 인도네시아와 같은 가스價格이 낮은 地域에 있어서 가스의 경쟁적 사용은 그다지 커지지 않을 것으로 예상되며 이러한 地域에서의 암모니아生産用 原料價格은 적절한 上昇에 그칠것으로 예상 된다.

Table Ⅷ은 天然가스의 地域別 확정부존량을 나타낸 것이다. 前蘇聯에는 中東에 이어서 巨大한 天然가스의 賦存量을 가지고 있다. 이 地域의 가스는 主要 암모니아輸出國의 하나인 러시아에서 내부적으로 어떻게 開發할지 현재로서는 분명치가 않기 때문에 각 地域別 암모니아生産原價를 比較한 Fig. 4에는 포함시키지 않았다.

Table VIII
Geographic Distribution of Known Natural Gas Reserves in 1990
(119 x 10^{12} Nm^3 by end of 1990)

Russia	38 %
Arab Gulf	31.5%
North America	6.3%
Caribbean and Central America	4.5%
Algeria	2.7%
Indonesia	2.2%
Nigeria	2.1%
North Sea	2.0%
Netherlands	1.4%
Malaysia	1.4%

Fig. 4: **Ammonia Costs at Various Locations**



간단한 이 論文에서 보면 天然가스는 가장 經濟的인 암모니아를 경쟁적으로 生産할 수 있는 방법을 제공해 주고 있지만 특히 天然가스의 값이 매우 비싼 고도의 産業化地域에서는 機械的 設計의 最適化(投資費의 減縮)와 信賴度의 改善(稼動率을 높여 固定費의 節減)을 활발히 하고 있음이 분명하다.

○ 技術 및 運轉方法의 改善

암모니아生産用 原料로서 選擇된 天然가스의 지속적인 우월성의 견지에서 그리고 지난 15年이상 계속적으로 開發해온 암모니아技術의 再檢討에서 主要 强調點은 合成가스發生用 天然가스의 스팀改質에 관한 것이었다.

○ 天然가스의 스팀改質

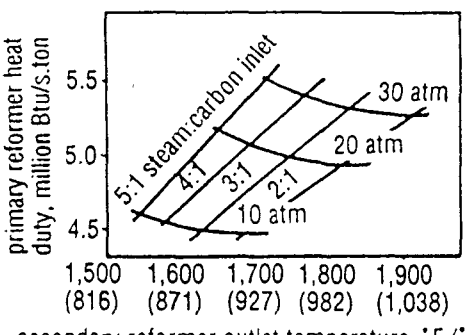
BASF社가 最初로 開發한 炭化水素의 觸媒에 의한 스팀改質工程으로 메탄과 輕質炭化水素가 많이 들어 있는 精油工場의 오프가스를 原料로 사용하여 건설한 工場이 뉴저지州의 베이워터에서 稼動하게 된지 이제 60年이 되었다. 美國에서는 供給量일 풍부한 天然가스의 價格이 지극히 싸기 때문에 ICI가 크게 改善하고 더욱 開發한 이 技術이 제일 먼저 보급되었다. 다른 나라에서는 그 당시 工業的으로 사용할만한 量의 天然가스가 없었기 때문에 ICI는 觸媒를 개발하고 天然가스의 스팀改質能力을 高級炭化水素(나프타정도의 炭化水素까지)도 改質할수 있는 能力의 技術로 크게 發展시켰다. 이것은 사실상 世界 어느 곳에서나 새 암모니아工場에 이 工程을 적용할 수 있게 하였던 것이다. 네델란드, 프랑스 및 北海등에서 巨大한 가스田이 發見되어 1960年代에 이를 開發한 다음 부터 유럽의 암모니아工業은 石炭을 原料로 사용하던 구식공정이 天然가스를 原料로 사용하는 工場으로 바뀌게 되었다. 해마다 계속해서 石油資源을 集中的으로 探査하고 開發한 결과 世界의 여러 곳에서 막대한 量의 油田에서 나오는 가스나 순수한 天然가스를 얻을 수 있게 되었다.

天然가스는 통상적으로 이미 높은 壓力을 가지고 있으며 改質反應은 總가스體積의 增加를 수반하기 때문에 高壓工程 사용한다 하더라도 1960年代 中半 M.W. Kellogg社가 개척한 1,000st/d규모의 單一암모니아工程이 出現될 당시 약 30bar의 壓力으로 運轉되는 스팀改質爐는 이미 보편화 된 技術이었으나 아직도 改善되어야 할 潛在性이 있었다.

壓縮에너지의 節約외에도 改質壓力을 더욱 올려주는 또다른 長點이 있다. 壓力이 높을수록 溫度가 높아지므로 轉化工程뒤에 남아있는 凝縮熱을 剩餘스팀으로 回收한다.

그러나 改質壓力을 높이면 심각한 短點이 생기게 된다. 즉 改質反應이 진행되면 가스의 體積增加가 일어나기 때문에 平衡(反應식 4)에 不利한 質量作用의 效果(Mass-action effect)를 미치게 된다. 熱容量(Heating duty)이 증가되면 이를 補正해줄 필요가 있다. 이것은 스팀 : 가스의 比를 낮추어 加熱되어야 할 總가스量을 감소시켜 주무로서 부분적으로 상쇄될수 있다. 한편 스팀 : 카본의 比가 높으면 改質反應의 平衡에 有利한 영향을 미치게 되며 높은 시스템壓力의 逆效果를 어느 정도 완화시켜 준다. 그리고 스팀 : 카본의 比를 높게 유지하는 이유는 3가지가 더 있다. 그것은 觸媒위에 카본의 析出을 방지해 주므로서 가스흐름의 저항이 증가되지 않을 뿐만 아니라 觸媒의 活動性을 沮害하지도 않으며 吸熱反應의 强度를 낮추어 주므로서 局部的인 過熱(熱帶)로 생길수 있는 튜브벽의 早期破損을 防止해 준다. 그리고 1酸化炭素 轉化反應에 필요한 餘分의 스팀을 마련해 준다. 한편 튜브재질에 대한 炭化損傷의 위험도 줄여 준다. Fig.5는 1次改質爐의 熱容量과 壓力 그리고 스팀 : 카본比間의 관계를 나타낸 것이다.

Fig. 5: **Primary Reformer Parameters for 0.3% CH_4 Exit Secondary**



구식 設計에서는 스팀 : 카본의 比를 3.5-4.0으로 하였다. 잉여스팀은 裝置의 剩餘容

積을 필요로 하는 것이기 때문에 觸媒를 통과하는 가스의 壓力差를 증가시켜 주게 되며 이것은 결국 스팀 : 카본의 比를 낮추어야 하는 또다른 이유가 되는 것이다. 全體的으로 剩餘스팀의 量을 줄이는 것은 상당한 에너지節約의 結果가 되어야 한다. 理論的으로 튜브의 균열(Cracking)을 피하는데 요구되는 최소의 스팀 : 카본比는 1.0을 약간만 넘으면 되는 것이다. 轉化工程에 量論的으로 충분한 스팀을 供給하기 위해서는 스팀 : 카본의 比가 2.0이 되어야 한다. 그러나 觸媒전문가들은 스팀 : 카본의 比를 2.2정도로 할때 심각한 카본沈着의 위험이 있는 것으로 생각하고 잇다. 그러므로 最新 低에너지工場에 있어서 실제로 運轉되는 스팀 : 카본의 比를 低能力(Low-duty)改質爐에 대해서는 약 2.7로 하고 高能力(High-duty)改質爐에 대해서는 약 3.0으로 해야 된다.(아래의 설명 참조).튜브형 爐와 관련된 "還流部門"(플루가스중의 熱回收裝置)은 암모니아工場의 單一裝置중 가장 크고 비싼 것이기 때문에 最新 試作工場은 1차改質爐의 能力을 2次開質爐정도로 변경하여 改質部門의 크기를 줄였다. 이것은 원하는 바의 "低能力" 스팀改質爐를 의미한 것이며 2次改質爐에 量論的으로 필요한 $H_2 : N_2$의 比인 3 : 1을 초과하는 量의 空氣를 도입하므로서 달성된다. 改質反應에 所要되는 熱量의 대부분은 自體的으로 發生되는 熱을 사용하게 되므로 燃料를 사요해야 할것은 1次改質爐에서 소량 필요하다. 이 硏究의 例로서는 Braun 퓨리파이어工程이 있는데 이 工程은 過剩窒素를 메타네이터의 다운스트림에 있는 소위 "Purifier"라고 하는 極低溫凝縮시스템에서 메탄이나 알곤과 함께 제거한다. 같은 原理를 사용한 ICI의 AMV工程에서는 非量論的인 合成가스($H_2 : N_2 = 2.5 : 1$)가 合成루프에 통과된다. 剩餘窒素는 정상적인 體積보다 많은 퍼지가스로 부터 水素를 回收할때 제거된다. 改質部門의 縮小는 Table Ⅸ에서 볼수 있는 바와 같이 고려될 수 있다. 스팀改質部門에는 과거에 2가지 즉 觸媒와 改質爐의 튜브에 중요한 문제점이 惹起되었다. 영향을 받은 觸媒나 튜브의 각 成績은 또다른 것에 영향을 미쳤다. 觸媒製造業者는 너무 높은 熱流量(Heat fluxes)을 사용하기 때문에 燒結(Sintering)과 化學變化에 의해서 觸媒가 劣化되었다고 契約者측을 나무랬다. 한편

Table IX
Comparison of Reforming Conditions in Modern Low-Energy Ammonia Plants with High- and Low-Duty Primary Reformers

	High duty	Low duty
Primary reformer		
Steam:carbon ratio	3.0	2.7
Exit temperature, °C	814	693
Outlet pressure, bar g	39.5	30.1
Exit CH_4, mole % (dry basis)	13.2	29.4
Reforming heat duty, GJ/t NH_3	4.41	2.13
Relative catalyst volume	1.0	0.8
Secondary reformer		
Process air inlet temperature, °C	600	500
Exit temperature, °C	1000	870
Exit CH_4 slip, mole % (dry basis)	0.60	1.65
Ammonia plant		
Total energy consumption, GJ/t NH_3	28.0	28.0

契約者와 튜브제작가는 觸媒의 熱에 대한 安定性이 不充分하기 때문이라고 비난했다. 물론 실제적인 문제는 더 복잡하였으며 觸媒와 튜브의 문제점이 되는 原因은 여러가지가 있었다. 지난 15年이상 觸媒와 튜브의 材質 및 製造技術의 改善에 고려된것은 運轉上의 의문점과 運轉員의 錯誤에 더욱 主力하기로 하였다.

○ 改質觸媒

성능이 좋은 1次改質觸媒의 기준은 다음과 같다 :

(1) 가급적 튜브벽의 낮은 溫度에서 炭化水素原料가 원하는 대로 轉化反應을 하고 카본생성으로 인한 壓力差가 적어야 한다 :

(2) 적당한 壽命을 가지고 不活性化되지 않아야 한다(수명은 최소한 交替間隔과 같아야 한다) :

(3) 運轉을 始作할때나 정지할때와 같이 非正常的인 조건에 견딜수 있어야 한다:

(4) 가능하다면 事故에 의한 害毒이나 카본析出의 영향을 회복하기 위한 原位置再生節次에 견딜만한 安定性을 있어야 한다.

현재 이 기준은 모든 주요 觸媒製造業體들에 의해서 충분히 실현될수 있다.

觸媒의 活動性에 영향을 미치는 2가지의 要因이 있는데 즉 그것은 化學的 造成과 表面績이다. 觸媒의 成績에 대단히 중요한 것은 傳熱特性인데 이것은 粒子의 크기와 모양에 의해 지배된다.

1次改質爐用 觸媒에 活動性을 주는 성분은 金屬닉켈인데 이것은 酸化닉켈의 환원에 의해서 생성된 結晶子로서 觸媒의 支持材위에 微細하게 분산되어 있다. 현대 사용되고 있는 支持材는 α-알루미나, 알루민酸칼슘 및 마그네시아-알루미나尖晶石등이다. 통상적으로 사용되고 있는 支持材의 製造方法은 두가지가 있다. 구식방법에서는 통상적으로 적당한 分散劑의 存在하에 닉켈이 먼저 水酸化物로 沈澱된 다음 洗滌, 乾燥 및 灰化하여 酸化物로 만든후 水硬시멘트와 混合된 이 粉末은 粒子로 형성되어 있으며 시멘트의 완전한 水硬結合을 위해 적당한 처리를 하게 된다. 따라서 酸化닉켈은 시멘트支持材의 格子構造내에 균일하게 分散된다. 還元工程은 오래걸리는데 미리 제조된 支持材를 기준으로 한 최신형 觸媒에 比하여 收縮度가 크다. 이 방법으로 만든 支持材의 펠렛트에는 닉켈鹽溶液을 浸透시켜 乾燥한후 닉켈鹽이 酸化物로 변형되도록 灰化한다. 이러한 방법으로 製造된 觸媒의 表面積은 支持材의 加熱정도에 따라 크게 좌우된다. 溫度를 올리면 表面積은 감소되지만 機械的 安定度는 커지게 된다. 따라서 觸媒의 活動性과 强度사이에는 相關的인 條件에 있는 것이다.

α-알루미나는 현재 北美地域에서 뛰어난 支持材로 인정되고 있으며 世界의 다른 地域에서도 α-알루미나의 사용이 증가되고 있다. 알루민酸칼슘도 카본析出을 억제하는데 도움이 되는 알칼리성 때문에 世界各處에서 널리 사용되고 있다. 따라서 이것은 나프타의 스팀改質觸媒용으로 選好되고 있다. 重質炭化水素(나프타)를 處理하는 觸媒는

ICI가 처음으로 開發한 것으로서 加里로 알칼리化한 것을 사용한다. 그것은 反應식(12)에 나타낸바와 같이 熱分解가 되기 때문에 酸性反應이 促進된다.

$$Cx\ Hy \rightarrow xC + y/2\ H_2 \cdots\cdots (12)$$

알칼리化는 觸媒의 表面에 酸性斑點(Acidic Spots)이 생기는 것을 억제해 주는데 觸媒의 表面에 이미 析出한 炭素를 反應식(13)과 (14)에 의해 제거해 주는 反應을 促進해 주기도 한다:

$$C + C\ O_2 \rightleftharpoons 2\ CO \cdots\cdots (13)$$

$$C + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2 \cdots\cdots (14)$$

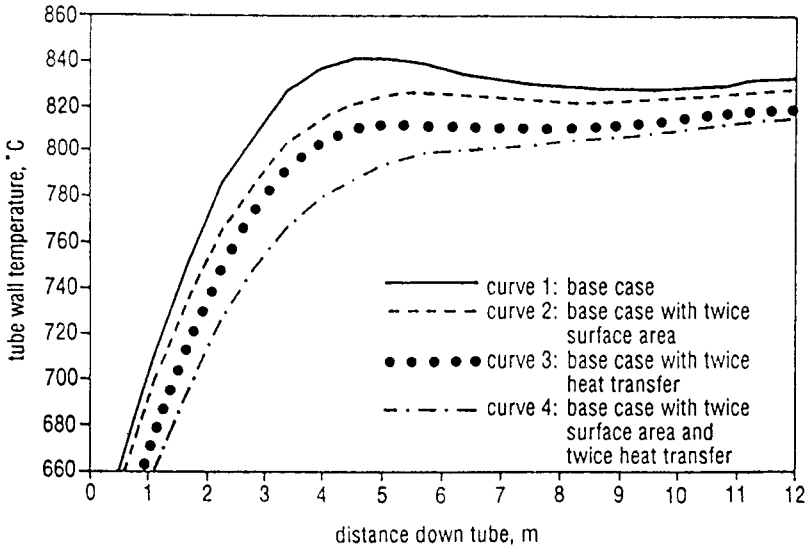
그러므로 이것은 실제로 약간의 C_4+를 함유하고 있는 天然가스를 處理하는데도 가장 높은 熱流가 發生되는 튜브의 1/3까지 알칼리化한 改質觸媒를 充塡하여 사용하는 것이 좋다. 重質炭化水素(부탄등)가 함유되어 있어 어느정도 젖어있는 天然가스를 處理할때 카본이 析出하는 것을 방지하기 위한 가장 좋은 대책은 重質炭化水素를 제거하기 위하여 脫黃塔앞에 있는 活性炭이 들어 있는 裝置에 原料를 연속적으로나 간헐적으로 통과시키는 것이다. 吸收劑인 活性炭은 예열된 原料가스를 주기적으로 통과시켜 再生할수 있으며 活性炭을 再生하고 나온 原料가스는 改質爐의 버너로 들어가는 燃料가스와 混合된다. 이 技術은 약간의 암모니아工場에서 사용되고 있는데 觸媒의 수명을 크게 연장시켜 준다.

알루민酸마그네슘은 한 製造業體가 選好하고 있는 支持材인데 表面積比가 매우 크다. 그러나 이 材料는 300℃이하의 溫度에서 水和物이나 水酸化物로 될수 있는 遊離酸化마그네슘이 함유되지 않도록 하기 위해서 支持材의 粒子를 제조할때 더 높은 溫度로 灰化되어야 한다. 이 化學的 變化는 體積이 증가되는 결과가 되는데 이것은 構造를 파괴시키고 觸媒의 機械的 安定性이 감소하게 된다.

觸媒의 크기와 모양이 傳熱에 미치는 영향과 이로 인한 성능은 上述한바와 같다. 대체적으로 斷熱條件에서 진행되는 대부분의 觸媒工程과는 달리 스팀改質의 吸熱反應은

觸媒에 가스를 통과하면서 계속적으로 熱을 供給해야 되기 때문에 爐가 필요하게 된 것이다. 反應率은 觸媒의 表面溫度에 크게 의존되기 때문에 觸媒의 全體的인 橫斷面에 效率的인 傳熱의 필요가 强調되는 것은 분명한 것이다. 그러나 이 觸媒의 材質自體는 매우 不良한 傳導體이며 어느정도의 有效範圍까지 熱傳導를 하지 않는다. 그러므로 튜브의 내부벽으로 부터 가스로 熱을 傳達시켜주는 주요 메카니즘은 環流이며 그의 效率은 가스의 흐름이 觸媒床에 얼마만큼 잘 分配되느냐에 따라 다르다. 따라서 이것은 觸媒粒子의 外面的인 형태가 중요하다는 증거가 되는 것이다. 이용할수 있는 높은 活動性을 완전히 사용하도록 하기 위하여 觸媒의 內部面積도 증가시켜서 傳熱特性(모양)을 改善해야 된다. 분명히 이 두가지의 熱은 强力한 相關관계가 있는 것이다. 만일 傳熱特性을 改善하여 活動性이 높은 觸媒를 주어진 改質爐에 설치하고 加熱條件을 이전과 같이 유지한다면 觸媒를 통과한 가스의 溫度가 높아질수 있다. Fig. 6은 觸媒의 表面積과 傳熱特性의 각 效果를 도표로 나타낸 것이다.

Fig. 6: **Effect of Catalyst Design Variables on Tube Wall Temperature Profile for a Top-Fired Reforming Furnace**



따라서 여러가지 모양의 觸媒가 각 觸媒製造業體에 의해서 開發되었으며 特히 높은 熱流가 발생되는 區域인 上部의 셋째 튜브에 사용되는 타블렛트형의 觸媒를 없애고 진취적인 라쉬히링모양의 觸媒로 對替하였다.(튜브의 下端部에서는 이 觸媒의 사용이 在來식의 크기와 모양으로 된 觸媒보다 유리한 점이 나타나지 않았는데 이것은 壓力差가 별로 증가되지 않기 때문이다.) 새로운 모양의 觸媒에 대한 充塡特性도 물론 중요한 것이다. 브릿지형성을 피하는 것은 매우 중요한 것인데 그것은 運轉중 熱斑點(Hot Spots)이나 심한 경우에은 熱帶(Hot bands)의 형성을 유도하는 空隙을 만들기 때문이다.

2次改質用 觸媒는 전통적으로 벌크상태의 라쉬히링 모양의 觸媒를 사용하고 있으며 上層部에는 속이 비지 않은 타블렛트형의 觸媒가 사용된다. 1次改質觸媒와 비교하면 닉켈함량이 낮다(15-25에 대하여 5-10%임). 高溫으로 부터 초래된 높은 燒結率과 함께 活動性이 낮아지기 때문에 1次改質觸媒가 함유하고 있는 量의 5-10%만 함유하고 있는 것이다. 斷熱形改質觸媒의 幻想的인 모양은 長點을 별로 없으며 工程用 空氣를 供給하기 시작할때와 정지할때의 機械的 및 熱的 충격에 견딜만한 安定性도 그다지 충분치 못할것이다. 契約者나 觸媒供給중에는 알루미나볼이나 또는 타겟트브릭(Target bricks)으로 된 덮게를 사용하는 수도 있지만 다른 업자들은 그렇지가 않다. 觸媒의 壽命은 일반적으로 6年 이상이다.

○ 改質爐의 튜브

지난 10年동안 획기적으로 成功한 주요 內容은 改善된 高溫用 合金의 開發이었다. A 698 HK40合金은 Pompey社(現 Lemanoir)가 Manaurite 36X合金을 提案했을때 일반화되어 改質爐用으로 널리 사용되었다. 이 合金은 HK40보다 닉켈含量이 훨씬 많고 크롬含量도 어느정도 많으며 니오비움(Nb)으로 安定化한 것이다. 이 合金의 크리프破製性(Creep rupture behaviour)은 실제로 널리 인정받지 못한 HK40뿐만 아니라 A297보다도 뛰어난 것이다.

Manaurite 36X와 比較할만한 合金도 또다른 業者가 提示했는데 예를 들면 Schmidt and Glemens社가 開發한 G4852合金이다. 크리프抵抗이 높은 Manaurite 36X合金은 크로미움-니오비움의 複合炭化物로서 熱安定性이 있기 때문인 것으로 생각된다. 일반적으로 이 高溫合金의 强度는 高닉켈擔體중 炭素의 溶解度가 낮기 때문인 것으로 나타났다. 이것은 결국 合金結晶의 粒界에 炭化物의 結晶이 析出하는 原因이 된다. 이 炭化物은 현미경으로 관측된 粒子內轉位 즉 현미경용어로 잘 알려진 크리프현상을 妨害할 수도 있는 것으로 여겨진다.

Table X은 論議된 튜브材料의 化學組成을 나타낸 것이다.

Table X
Chemical Composition of Reformer Tube Alloys

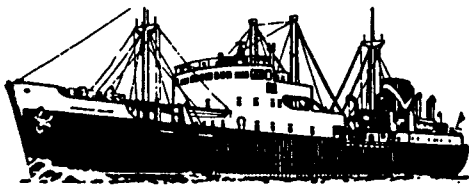
Grade		Ni	Cr	Mn	Si	Nb	Mo	C	P	S
A 698 HK 40	(min)	19	23		0.5	-		0.35		
				1.5			0.5		0.04	0.04
	(max)	22	27		2.0			0.45		
A 297 HP	(min)	33	24			-		0.35		
				2.0	2.5		0.5		0.04	0.04
	(max)	37	28					0.75		
Manaurite 36X	(min)	32	23					0.35		
				1.5	1.5	1.5			0.03	0.03
	(max)	35	27					0.45		

좀더 좋은 材料도 開發중에 있는데 예를 들면 Lemanoir社는 XM合金의 等級을 증진시키고 있으며 이것은 XM合金에 티타늄과 란타늄成分을 추가하여 만든 것이다. 이 材料를 제조한 업체는 安定度가 30%정도 더 높다고 주장하고 있다. 그러나 지금가지 運轉중인 工場에서 이 材料를 광범하게 사용해본 經驗은 없다. 이 高級材料의 製造는 品質保障의 견지로 볼때 훨씬 더 品位가 있는 것으로 생각된다. 이 材料의 값도 상당히 더 비쌀것이 필연적이다. Maurite 36X의 경우도 유사한 等級으로서 HK40보다 값이 더 비

던 것이다. 그리고 이 材料는 實用化되어야 할 또하나의 중요한 문제가 남아 있다.

出口의 壓力을 43bar정도로 높게 설계한 改質爐에 Manaurite 36X나 다른 供給業者가 提供하는 類似한 合金을 사용하고자 할때는 高溫에 대한 强度나 安定性일 뛰어난 이 材料의 사용이 가능하다. 前述한바와 같이 改質爐의 吸熱反應(反應식 4)은 가스의 體積增加를 수반하게 되며 르샤틀리에의 原理에 의해 壓力이 높아지게 되면 反應의 平衡이 메탄쪽으로 轉換하게 된다. 이 영향을 補償하고 殘留메탄의 함량을 같게 하기 위해서는 溫度를 올릴 필요가 있다.

이 品質이 높은 材料는 舊式工場을 改補修하는데도 똑같이 有用한 것이다. 이 材料는 본질적으로 强度가 높기 때문에 改質爐의 뉴브를 엷게 만들어 사용할수도 있다. 따라서 튜브의 外經을 변경하지 않고도 內經이 커지기 때문에 튜브의 容量이 增大될수 있다. 그것은 더 많은 觸媒를 충전할 수 있으며 만일 성능이 매우 좋은 觸媒를 사용하고 充塡方法이나 傳熱性을 改善한다면 엷은튜브로 바꾸기전보다 壓力差는 낮아지고 가스의 處理能力은 增大될수 있다.

더욱이 주어진 熱流量(Heat flux)에서 튜브의 벽이 엷을수록 튜브벽내의 放射熱은 더 낮아져서 크리프疲勞(Creep fatigue)의 原因이 되는 熱應力은 적어지게 된다.

(계속)