

암모니아 액화 시나리오에 따른 그린암모니아 합성 공정의  
경제성 및 환경 영향도 평가

김건영<sup>\*,\*\*</sup> · 송인서<sup>\*,\*\*</sup> · 구보람<sup>\*,†</sup> · 박기호<sup>\*\*,†</sup>

<sup>\*</sup>전남대학교 화학공학부

61186 광주광역시 북구 용봉로 77

<sup>\*\*</sup>한양대학교 화학공학과

04763 서울특별시 성동구 왕십리로 222

(2024년 1월 9일 접수, 2024년 4월 2일 수정본 접수, 2024년 4월 3일 채택)

Techno-economic Analysis and Environmental Impact Assessment of a Green Ammonia  
Synthesis Process Under Various Ammonia Liquefaction Scenarios

Gunyoung Kim<sup>\*,\*\*</sup>, Yinseo Song<sup>\*,\*\*</sup>, Boram Gu<sup>\*,†</sup> and Kiho Park<sup>\*\*,†</sup>

<sup>\*</sup>School of Chemical Engineering, Chonnam National University, 77 Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju 61186, Korea

<sup>\*\*</sup>Department of Chemical Engineering, Hanyang University, 222 Wangsimni-ro, Seongdong-gu, Seoul 04763, Korea

(Received 9 January 2024; Received in revised from 2 April 2024; Accepted 3 April 2024)

요 약

본 연구에서는 이산화탄소를 배출하지 않고 수소를 운반할 수 있는 그린 암모니아 공정의 효율적인 설계를 위해 암모니아 액화 시나리오를 다르게 설계하고 이에 대한 경제성 및 환경 영향도 평가를 수행하였다. 순도 99.9 mol%의 148 kmol/hr 액화 암모니아를 생산물로 얻는 것을 목표로 설정하였고 후처리 단계에서 냉각단계 전 기-액분리를 통해 일정량의 액화 암모니아를 분리하고 고압에서 냉각하는 고압 냉각 공정과 기-액분리 과정 없이 바로 감압 후 냉각하여 기-액분리를 시켜 최종생산물을 얻는 저압 냉각 공정의 두 가지 케이스를 설정했다. 이에 대한 타당성 평가를 위해 Aspen Plus를 활용한 시뮬레이션을 수행하였다. 고압 냉각 공정은 많은 기-액분리 공정과 열교환기를 사용하여 초기 장치 비용이 부담되지만 상대적으로 총 유틸리티 비용이 91.03 \$/hr, duty가 2.81 Gcal/hr 낮아 유지비용이 적게 든다. 저압 냉각 공정은 초기 장치 비용이 낮고 운전이 용이하지만 급격한 압력 강하로 운전이 불안정한 것을 확인 하였다. 환경 영향도 평가 결과 고압 냉각 공정이 저압 냉각 공정보다 전력 사용량을 기준으로 산출한 이산화탄소 환산톤 배출 계수가 0.83 tCO<sub>2</sub>eq 더 낮아 환경친화적임을 확인할 수 있었다. 본 연구 결과를 통해 향후 그린 암모니아 합성 공정에서 여러 상황에 적절한 설계안을 도출할 수 있는 데이터베이스를 확보할 수 있다.

**Abstract** – In this study, two different scenarios for ammonia liquefaction in the green ammonia manufacturing process were proposed, and the economic-feasibility and environmental impact of each scenario were analyzed. The two liquefaction processes involved gas-liquid separation before cooling at high pressure (high pressure cooling process) or after decompression without the gas-liquid separation (low pressure cooling process). The high-pressure cooling process requires higher capital costs due to the required installation of separation units and heat exchangers, but it offers relatively lower total utility costs of 91.03 \$/hr and a reduced duty of 2.81 Gcal/hr. In contrast, although the low-pressure cooling process is simpler and cost-effective, it may encounter operational instability due to rapid pressure drops in the system. Environmental impact assessment revealed that the high-pressure cooling process is more environmentally friendly than the low-pressure cooling process, with an emission factor of 0.83 tCO<sub>2</sub>eq less than the low-pressure cooling process, calculated based on power usage. Consequently, the outcomes of this study provide relevant scenario and a database for green ammonia synthesis process adaptable to various process conditions.

Key words: Simulation, Green ammonia, Liquefaction process, Ammonia synthesis, Ammonia energy carrier

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: boram.gu@jnu.ac.kr, kiho138@hanyang.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

전 세계 에너지 수요와 소비는 인구와 생활수준의 증가로 인해 급증하고 있고 이러한 에너지 수요의 95% 이상을 화석연료로 충당

하고 있다[1]. 이에 따라 전 세계 온실가스 배출량은 역대 가장 높은 수치를 기록하고 있으며 이러한 온실가스 배출량의 증가는 지구 온난화와 환경오염을 가속화 시킨다[2]. 이에 따라, 전 세계 에너지 수요와 소비를 충족하고 지속 가능한 발전을 위해 친환경 대체에너지에 대한 관심이 증가하고, 2015년 파리 협정을 비롯하여 많은 국가들이 지속 가능한 발전과 친환경 대체에너지 정책을 추진하고 있다. 대한민국 또한 지속 가능한 저탄소 녹색 사회를 위해 온실가스 배출량을 2017년 7억 910만톤에서 2030년 까지 5억 3600만톤으로 감축하는 제 2차 기후변화대응 기본계획을 2019년에 발표하였고 2020년에는 탄소의 실질적인 배출량을 '0' 수준으로 낮추자는 2050 탄소중립(Net Zero)를 선포했다[1,3].

이러한 목표를 달성하기 위해 태양열, 수력, 풍력 등의 지속 가능한 신재생 에너지원이 주목받기 시작했다. 많은 신재생 에너지 중 수소는 깨끗하고 안전한 미래에너지 시스템으로 활용될 잠재력이 있다고 평가받고 있다. 또한, 신뢰할 수 있는 에너지 저장 및 운송 수단을 제공함으로써 에너지의 탈탄소화를 도울 수 있다는 장점으로 전세계적으로 수소와 관련된 정책 개발이 증가하며 특히 철강, 화학, 장거리 운송과 같은 산업에서 온실가스 배출 감축과 같은 환경문제를 해결할 수 있다고 평가받고 있다. 대한민국에서도 강조되고 있는 ESG (Environmental, Social and Governance)경영에 부합하며 SDG 7 (Affordable and Clean Energy), SDG 13 (Climate Action), SDG 17 (Partnerships for the Goals)과 같은 UN의 지속가능발전목표(Sustainable Development Goals)를 달성 하는데 도움이 될 것으로 평가받고 있다[3].

하지만 현재 이산화탄소를 배출하지 않고 수소를 생산하는 것은 상당한 비용을 요구한다. 대부분의 수소는 천연가스와 석탄으로 공급되고 있으며, 수소 전환 과정에서 이산화탄소의 배출이 추가로 발생하게 된다. 따라서 완전한 탈탄소 형태로 수소를 생산하기 위해서는 에너지원이나 원료를 바꿔야 한다. 기존 방식과 달리 태양광, 풍력과 같은 재생에너지를 통해 얻은 수소를 그린수소(Green Hydrogen)라고 하며 이는 친환경 기술을 요구하는 현 상황에 해결책으로 떠오르고 있다[3,4]. 그러나 최근 재생에너지의 비용이 하락함에 따라 재생에너지로 수소를 생산하는 것이 더욱 비효율적이라는 예측이 나오고 있다.

심지어 상기 언급한 재생에너지를 통해 그린수소를 얻어도 실용적인 연료로서 수소를 적용하는데 비용적인 문제가 존재한다. 일반적으로 수소는 무색, 무취이며 가연성 범위가 넓고 큰 부피를 차지하기 때문에 수소를 액화시켜 저장한다. 하지만 수소를 액화시켜 저장하려면 -253 °C의 극저온 또는 상온에서 70 MPa이상의 고압을 필요로 하기 때문에 큰 비용이 발생한다. 이러한 문제의 해결책으로 높은 수소 함량과 상대적으로 높은 온도와 낮은 압력에서 액화가 가능한 암모니아가 여러 국가의 에너지 관련 정책에서 저탄소 연료로 떠오르고 있다[5].

액체 암모니아의 경우 1몰에 1.5몰의 수소가 포함되어 있으며 이러한 높은 수소 밀도가 상온 또는 상압에 가까운 조건에 보관될 수 있다는 장점이 있다. 이는 20 °C에서 액체 암모니아에 포함된 17.8%의 수소에 해당하며 따라서 액체 암모니아를 수소의 운반체로 이용하여 운송하고 수소를 추출하는 것이 수소를 액화시켜 운송시키는 것 보다 더 경제적이라는 평가가 나오고 있다[6,7].

보편적으로 암모니아는 고온 고압에서 수소와 질소의 화학반응을 통해 만들어지는 Haber-Bosch 법을 통해 만들어진다. 하지만 기존

의 Haber-Bosch 법은 메테인을 사용하여 수소를 뽑아내고 200 bar, 600 °C 이상의 조건에서 운영해야 한다[8]. 또한, 이 과정에서 탄소를 포함하고 있는 메테인을 분해하여 수소를 얻어내기 때문에 이산화탄소가 발생하게 된다. 따라서 친환경 에너지원인 그린수소를 운반하면서 동시에 운반체인 암모니아를 합성하는 과정에서도 탄소 배출이 적은 그린 암모니아(Green Ammonia) 생성 공정에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다[9-11]. 하지만 대부분 공정의 압력을 낮추거나 회수율을 높이기 위한 촉매 개발 및 운영 전략에 대한 연구에 초점이 맞추어져 있다[12-15].

그린 암모니아 생산 공정은 친환경 수소인 그린 수소를 사용하고 탄소배출을 지양한다는 공정의 특성상 환경영향도와 큰 연관성이 존재하기 때문에 공정에 대한 환경영향도 분석과 함께 그에 따른 경제성 평가도 함께 이루어져야 한다. 이러한 기초하에 최근 공급되는 수소에 대해 친환경 에너지를 이용한 전기분해 공정을 추가하여 이에 대한 경제성과 환경영향도를 분석하는 연구가 진행되고 있고[16], 암모니아 합성 공정에서 발생하는 GHG (Green House Gas)와 연결하여 간단한 환경 영향도를 제시하는 연구들이 진행되고 있다[17]. 하지만 실질적인 암모니아 운송에 가장 큰 영향을 미치는 암모니아 액화 공정에 관한 환경영향도 평가와 관련 데이터는 없거나 매우 부족한 실정이고 대부분 합성 공정을 변경하거나 합성 공정에 사용되는 에너지 인프라에 대한 영향도 평가를 진행하고 있다.

따라서 본 연구에서는 그린 수소의 운반체로 떠오르고 있는 암모니아 공정에서 이산화탄소를 배출하지 않는 그린(Green) 공정을 설계하고자 한다. 또한 이후의 액화 과정을 고압 냉각 공정과 저압 냉각 공정으로 나누어 경제성 평가 및 비교 분석과 환경 영향도 평가를 진행했다. 이를 통해 고밀도 수소 운반체인 그린 암모니아 생산 공정에서 주어진 조건에 따른 저비용/친환경 운전 방법을 확인할 수 있고 본 결과를 활용하여 추후 그린 암모니아 생산 공정에서 상황에 따른 액화 시나리오에 대한 가이드라인을 제공할 수 있다.

## 2. 연구 방법

Fig. 1에서 확인할 수 있듯 그린 암모니아 생산 공정은 feed에 포함되어 있는 수소가 메테인 과 천연가스에서 추출하는 방법과 다르게 재생에너지를 통해 만들어진 그린수소를 사용하기 때문에 여러 국가에서 제시하고있는 탄소중립 기조에 적합하다. 본 연구에서는 이러한 그린 암모니아 생산 공정과 관련해 기존의 생산된 암모니아를 수소의 운반체로서 합성하고 운송하기 위한 액화 공정의 대해

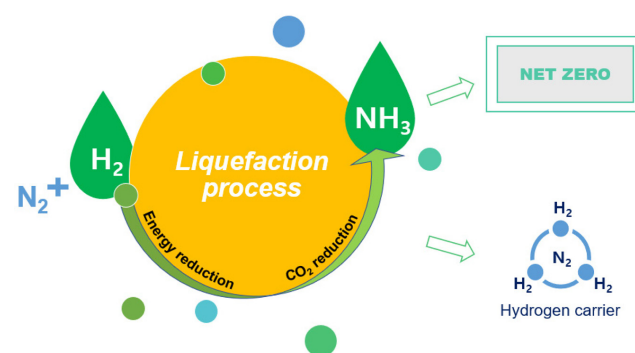


Fig. 1. Pros and applications of green ammonia synthesis process.

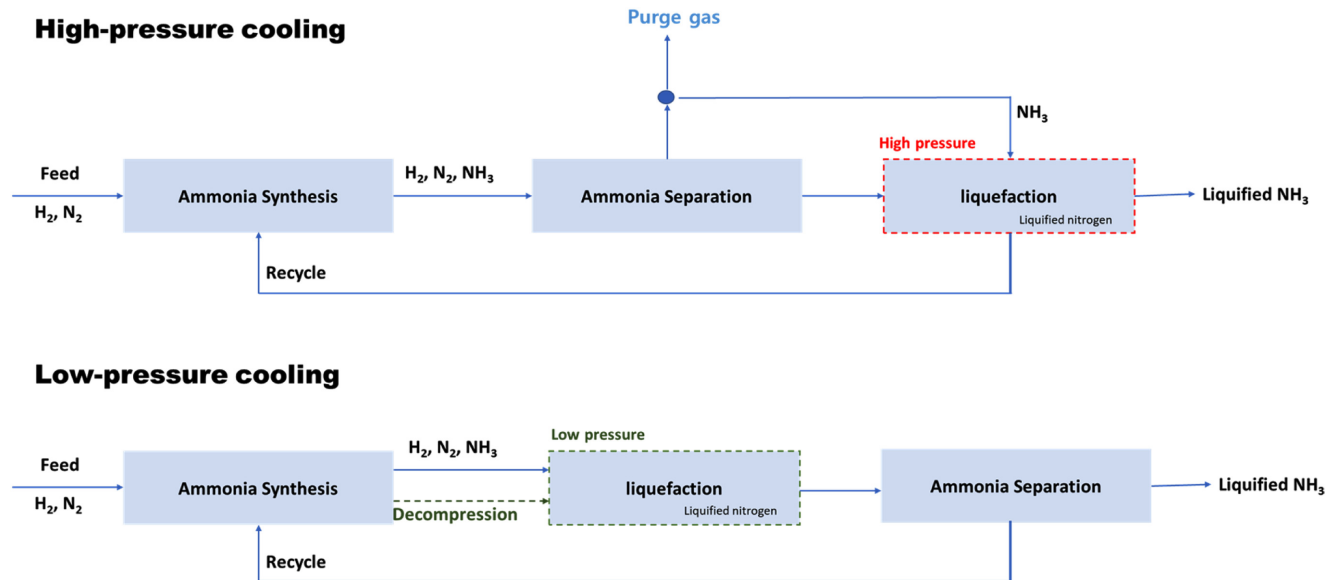


Fig. 2. Unit process flow diagram of high-pressure cooling and low-pressure cooling.

Table 1. Feed composition of green ammonia synthesis process

Component	Mole flow rate (kmol/hr)	Mole fraction (-)
NH <sub>3</sub>	11.4277	0.04
H <sub>2</sub>	205.699	0.72
N <sub>2</sub>	68.5663	0.24

분석하고자 한다. 본 연구에서는 암모니아의 액화 방법에 따른 공정 모사 연구, 경제성 및 환경 영향도 평가를 진행하기 위해 Fig. 2와 같이 고압 냉각 공정과 저압 냉각 공정의 두 가지 시나리오를 설계하였다. 두 경우 모두 공정 모사 프로그램인 Aspen Plus를 사용하였으며 계산에 필요한 물성은 프로그램에 내장된 데이터를 사용하였다. 각 공정은 Table 1과 동일한 feed 조성으로 진행 되었으며 조성은 암모니아와 그린수소의 몰 비 1:3을 유지한다[8].

## 2-1. 단위공정 설계

생산된 암모니아를 액화시키는 방법은 크게 두가지로 하나는 냉매를 사용한 냉각 단계에 들어가기 전에 기-액분리를 통해 일정량의 액화 암모니아를 분리하고 고압에서 냉매로 냉각 후 기-액 분리 공정을 거치는 방법(고압 냉각 공정)과 기-액 분리를 통한 생성물 분리 없이 감압 후 냉매를 통해 냉각하여 기-액 분리 과정을 거쳐 최종생성물을 얻는 방법이다(저압 냉각 공정)[18].

### 2-1-1. 고압 냉각 공정

고압 냉각 공정은 Fig. 2와 같이 그린수소와 대기중에서 포집한 질소를 합성하는 암모니아 합성, 합성된 암모니아와 미반응물을 분리하는 분리공정, 그리고 분리된 암모니아를 액화시키는 액화공정 순으로 진행된다. 각 공정의 주요 장치로 암모니아 합성공정에는 우스타이트(wustite) 촉매가 채워진 PFR (Plug Flow Reactor), 암모니아 분리공정에는 기-액 분리를 위한 flash drum이 사용되며 이때 분리된 기체상태의 혼합물은 합성공정으로 재순환 한다. 마지막으로 암모니아 액화공정에는 냉매를 이용한 냉각기와 열 에너지 회수 및 효율성 향상을 위한 heat exchanger가 사용되었다. 각 주요

Table 2. Design parameters of major units in high pressure cooling process

Equipment	Parameters	Ref.
PFR (R-PLUG)	Plug flow reactor with catalyst Catalyst: Wustite based catalyst Density and porosity: 3250 kg/m <sup>3</sup> , 0.5 Kinetics: LHHW (Table 4) Reactor condition: 450 °C 150 bar	[8,18]
HX1 (heat exchanger)	Outlet temperature: 21.7 °C Minimum temperature approach: 1 °C Log mean temperature difference: 13.2 °C	[19,20]
HX2 (heat exchanger)	Outlet temperature: -35 °C Minimum temperature approach: 4 °C LMTD: 16.4 °C	[19,20]
F1~F4 (flash drum)	F1 condition: 30 °C 150 bar F2 condition: -2.7 °C 150 bar F3 condition: 16 °C 30 bar F4 condition: 16.3 °C 20 bar	[20]
RC1 (cooler)	Cooler condition: -40 °C 150 bar Refrigerants: Liquid nitrogen	[18,20]

장치들의 프로그램 내부 설계 조건은 위의 Table 2에서 확인할 수 있다.

### 2-1-2. 저압 냉각 공정

저압 냉각 공정은 Fig. 2의 고압 냉각 공정과 동일한 합성공정, 생산된 암모니아와 미반응물을 감압 시키고 액화시키는 액화 공정, 그리고 암모니아와 미반응물을 분리하는 분리공정 순으로 진행된다. 각 공정의 주요 장치로 암모니아 합성공정은 고압 냉각 공정과 동일하고 암모니아 액화 공정에는 감압을 위한 감압 밸브와 냉매를 이용한 냉각기, 그리고 암모니아 분리공정에는 기-액 분리를 위한 flash drum이 사용되며 이때 분리된 기체상태의 혼합물은 합성공정으로 재순환 한다. 각 주요 장치들의 프로그램 내부 설계 조건은 아래 Table 3에서 확인할 수 있다.

**Table 3. Design parameters of major units in low pressure cooling process**

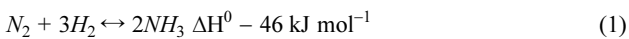
Equipment	Parameters	Ref.
V1~V2 (Valve)	V1 outlet pressure: 50 bar V2 outlet pressure: 10 bar	[8,18]
RC1 (cooler)	Cooler condition: -35 °C 10 bar Refrigerants: Liquid nitrogen	[8,18]
F1	F1 condition: -35 °C 10 bar	[8,18]

## 2-2. 촉매

기존 산화 촉진제인 마그네타이트(magnetite) 대신 우스타이트를 전구체로 사용하는 새로운 고활성 암모니아 합성 촉매를 이용했다. 온도가 낮아질수록 반응 속도가 기존 촉매보다 30~90%까지 높아지며, 저압 합성에 매우 적합하다. 또한 우스타이트는 마그네타이트보다 Fe로 더 쉽게 환원될 수 있어 공장 가동 시간을 단축할 수 있는 장점이 있다.

## 2-3. 반응 kinetics

관형 촉매반응기 내에서 일어나는 화학반응을 묘사하기 위해 식 (1)과 같은 화학 반응식을 사용했다.



본 연구에서 우스타이트 기반 촉매를 사용한 공정을 묘사하기 위해 식 (2)와 같이 LHHW (Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson) 방식을 사용했다. LHHW는 표면 확산, 흡착, 입자 크기 분포 등 다양한 요인을 고려할 수 있어 공정 엔지니어링 및 촉매 연구 등에 적합한 방식이다.

$$\frac{d\eta}{d\tau} = k \left[ (K_a)^2 a_{N_2} \left( \frac{a_{H_2}^{2.25}}{a_{NH_3}^{1.5}} \right) - \left( \frac{a_{NH_3}^{0.5}}{a_{H_2}^{0.75}} \right) \right] \quad (2)$$

$K_a$ 는 평형상수,  $d\eta/d\tau$ 는 결합이 있는 반응물의 소모 속도로 단위는  $\text{mol h}^{-1} \text{dm}^{-3} \text{cat}$ 이며,  $k$ 는 정반응의 속도상수이다. 위 합성반응은 가역반응임으로 아래 Table 4와 같이 플가시터 기반의 Forward term과 Reverse term을 이용하였다.

평형 상수는 Gillespie와 beattie에 따라 식 (3)과 같이 계산되었다[21].

$$\log_{10} K_{eq} = \frac{59.9024}{R} + \frac{37656}{RT} - 2.691122$$

$$* \log_{10} T - 5.519265 * 10^{-5} T + 1.848863 * 10^{-7} T^2 \quad (3)$$

**Table 4. Fugacity-based LHHW reaction kinetics using Wustite catalyst [19]**

Stoichiometry	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	
	-0.5	-1.5	1	
Kinetic constant	E <sub>a</sub> (kcal/mol)	k <sub>0</sub> (kmol/sec/kg <sub>cat</sub> )		
	45	7.47E+08		
Exponents	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	
Forward term	1	2.25	-1.5	
Reverse term	0	-0.75	-0.5	
Coefficients	A	B	C	D
Term 1	-7.8	9218	-5.42	7.80E-04
Term 2	2.88	0	0	0

## 2-4. 열역학 모델

그린 암모니아 합성 공정 결과를 얻기 위해 시뮬레이션 프로그램인 Aspen Plus를 활용했다. 해석에 사용한 열역학 모델은 Peng-Robinson 상태방정식으로 선정했으며, 이는 oil&gas, 석유화학, 암모니아 공정 등에 일반적으로 사용되며 적용 가능한 온도, 압력 범위가 넓고, 압력 체적 간 상관관계를 고려하며 예측해 정확도가 높다. 또한, Aspen Plus 내에 많은 BIP (Binary interaction parameter) 데이터베이스를 가지고 있으며, 증기압을 정확하게 특정할 수 있는 장점이 있다. 이로 인해 실제 기-액 평형에서 증기압의 묘사를 실제 거동과 비슷하게 묘사할 수 있다. 이와 같이 정확한 증기압 데이터를 계산하기 위한 방정식으로 SRK (soave-redlich-kwong) 상태방정식이 있지만 Olds에 의해 수행된 실험결과 Peng-Robinson이 실험치와 근접하며, 암모니아 합성공정의 주요 물질의 고온-고압 조건에서 거동을 설명하기에 더 적합한 것을 볼 수 있다[22].

## 2-5. 환경영향도 평가 모델

기후 변화에 대한 우려가 커지면서 환경적 관점에서 다양한 발전 시스템의 온실가스 배출 특성에 대한 적절한 이해가 요구되고 있다 [23]. 그린 암모니아 생산공정이 환경에 미치는 영향을 분석하기 위해 온실가스 배출량을 계산했다. 온실가스 배출량에는 흔히 직접배출, 간접배출로 나뉘는데 본 연구는 공정에 사용한 전력 사용량을 바탕으로 배출량을 산출하므로 간접 배출량을 기준으로 아래 식 (4)를 이용해 온실가스 배출량을 산출했다[24].

$$\text{GHG\_Emissions} = \Sigma (\text{EC} * \text{EF}) \quad (4)$$

온실가스 배출량(GHG Emissions): GHG\_Emissions (tCO<sub>2</sub>eq)

전력 사용량(Electricity Consumption): EC (MWh)

이산화탄소 환산톤 배출계수(CO<sub>2</sub> Emission Factor):

EF (tCO<sub>2</sub> eq/MWh)

여기서 이산화탄소 환산톤 배출계수는 3개 온실가스(CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O)를 지구온난화지수(GWP)를 적용하여 합산한 계수이며 본 연구에서는 2021년 국가 온실가스 배출 흡수계수에 의거하여 0.4781을 사용하였다[25]. 전력사용량은 Aspen Plus 프로그램의 utility를 통해 공정의 총 전력사용량을 얻었다.

## 2-6. 경제성 평가 모델

초기 장치 비용은 Aspen Plus에 내장된 경제성 분석 프로그램을 통해 계산했다. 총 자본비용(Total capital investment, TCI)은 경제성 평가 방식인 6/10 인자법칙(six-tenth factor rule)을 이용해 Table 5와 같이 얻었다[26]. 이를 운영기간 10년동안의 연간 등가액으로 환산하기 위해 자본회수계수(capital recovery factor)  $a$ 를 아래의 식 (5)와 같이 계산하였다. 이때 공정의 운영기간  $n$ 과 이자율  $i$ 는 각각 프로그램의 기본값인 10년과 5%를 사용하였다.

$$a = \frac{i(i+1)^n}{(i+1)^n - 1} \quad (5)$$

$$\text{TACI} = a \times \text{TCI} \quad (6)$$

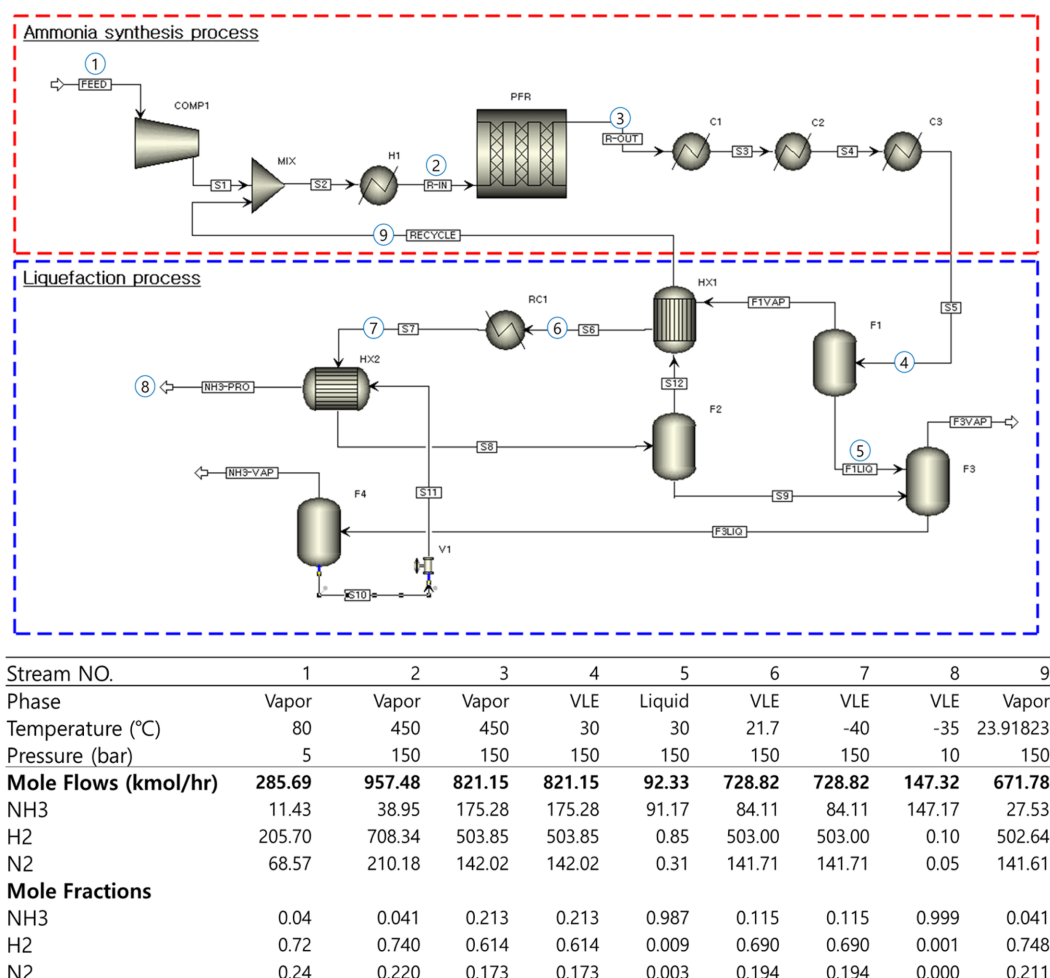
$$\text{TAI} = \text{TACI} + \text{OC}_{elec} + \text{OC}_{refri} + \text{OC}_{cw} \quad (7)$$

계산된 자본회수계수와 총 자본비용을 이용하여 식 (6)과 같이 총 연간 자본비용(Total annual capital investment, TACI)을 계산하였다. 식 (6)의 총 연간 자본비용과 공정에 사용된 유틸리티별 연간

**Table 5. Total capital investment estimation**

Item	Ratio factor	High pressure cooling (M\$)	Low pressure cooling (M\$)
Total equipment cost (Aspen Plus)		4.3049	3.855
1. Direct cost			
1.1 Purchased equipment (delivered)	1.00	4.735	4.241
1.2 Purchased equipment installation	0.47	2.226	1.993
1.3 Instrumentation & Controls	0.36	1.705	1.527
1.4 Piping	0.68	3.220	2.884
1.5 Electrical Systems	0.11	0.521	0.466
1.6 Buildings (including services)	0.18	0.852	0.763
1.7 Yard improvements	0.10	0.474	0.424
1.8 Service facilities	0.70	3.315	2.968
Total direct costs		17.047	15.266
2. Indirect cost			
2.1 Engineering and supervision	0.33	1.563	1.399
2.2 Construction expenses	0.41	1.942	1.739
2.3 Legal expenses	0.04	0.189	0.170
2.4 Contractor's fee	0.22	1.042	0.933
2.5 Contingency	0.44	2.084	1.866
Total indirect costs		6.819	6.106
3. Working capital (WC) (16% of TCI)		4.546	4.071
Fixed capital investment (FCI)		23.866	21.372
Total capital investment (TCI)		28.412	25.443

Note : the equipment delivery cost was estimated to be 10% of the total equipment cost



**Fig. 3. Green ammonia synthesis process flowchart and main flows using green hydrogen (high pressure cooling process).**





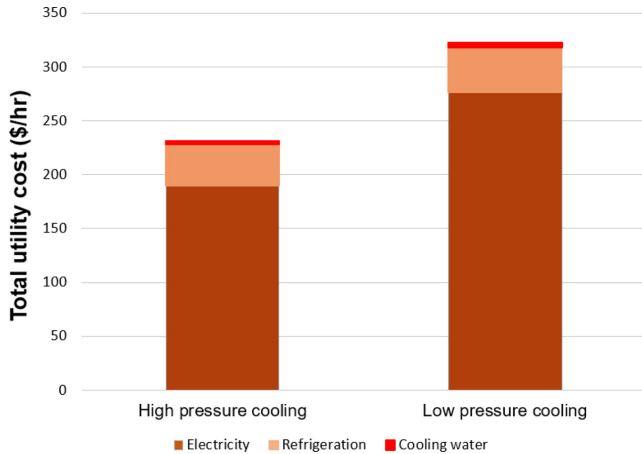


Fig. 5. Total utility costs for each process.

한국산업안전공단에서 제시한 기술 지침에 의거한 것이다. 이후 RC1에서 냉매(액체질소)를 통해 -35 °C까지 냉각되어 stream 6을 통해 F1으로 이동한다. F1에서 기-액분리를 통해 최종 생산물인 stream 7을 분리하고 기체상태의 stream 8은 재순환하게 된다. Fig. 2 공정의 최종생산물은 순도 99.9 mol%의 액화 암모니아 148.58 kmol/hr가 생산된다.

### 3-2. 암모니아 액화공정에 따른 비교

#### 3-2-1. 경제성 평가 및 분석

Fig. 5은 Aspen Plus 프로그램을 사용하여 경제성 분석을 진행한 데이터로 고압 냉각 공정이 저압 냉각 공정에 비해 더 많은 유틸리티 비용을 요구하는 것을 확인할 수 있다. 각 공정의 총 유틸리티 비용은 각각 231.22, 322.25 \$/hr이다. 이때 공정 모사에 사용한 냉매는 액체질소이고 R728(액체질소)는 미국 Rutherford&Titan 기준 약 0.13 \$/L이다[30]. 이중 가장 크게 차이가 나는 것은 전기 비용으로 이는 반응기에 들어가기 전 H1에서 가열할 때 사용하는 전기 소모량에서 큰 차이를 보이기 때문이다. 이러한 차이는 공정의 재순환 과정으로 발생한다. 두 공정 모두 유틸리티 비용을 요구하는 장치(히터, 쿨러, 냉각기)가 재순환 흐름 전, 후에 위치해 있다. Fig. 3의 stream 9 물 유량과 Fig. 4의 stream 8 물 유량을 비교해보면 각각 671.78 kmol/hr, 999.43 kmol/hr로 저압 냉각 공정이 가열해야 하는 유량이 상대적으로 많아 더 높은 유틸리티 비용이 발생하게 된다.

Fig. 6과 Fig. 5를 비교하면, 냉매와 전기 비용의 경우 사용량에 따라 큰 변화폭을 가진 반면에 냉각수의 경우 큰 사용량 폭 차이에도 불구하고 비용에서 큰 변화를 가지지 않는다. 이는 공정을 운영할 때에 비용적인 측면에서 먼저 고려해 할 것은 전기와 냉매의 사용량이고 이러한 사용량의 차이는 Table 6에서 확인할 수 있다. 이 두가지 유틸리티는 앞서 언급했듯이 액화-분리공정의 차이에서 따라 같은 양의 암모니아를 생산하더라도 재순환 흐름의 유량측면에서 큰 차이를 보인다는 것을 알 수 있다.

최종생산물의 물성에서도 각 공정의 냉매 비용의 차이를 설명할 수 있는데, 고압 냉각공정의 경우 150 bar의 유체를 냉각시키기 위해 냉매를 사용하는 반면 저압 냉각 공정의 경우 10 bar의 유체가 냉매로 냉각이 된다. 이때, 동일한 양의 냉매를 사용할 경우 고압조

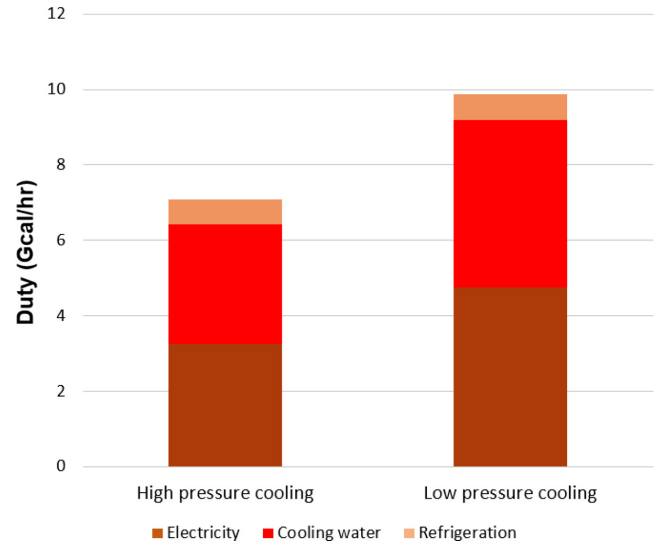


Fig. 6. Energy duty for each process.

Table 6. Utility unit costs and usage for each process.

High pressure cooling			Unit
Cooling water	Duty	3.167	Gcal/hr
	Usage	635196.671	kg/hr
	Cost	2.811	\$/hr
Refrigeration	Duty	0.645	Gcal/hr
	Usage	8970.434	kg/hr
	Cost	38.629	\$/hr
Electricity	Duty	3.264	Gcal/hr
	Usage	3795.598	kW
	Cost	189.780	\$/hr
Low pressure cooling			Unit
Cooling water	Duty	4.428	Gcal/hr
	Usage	888056.398	kg/hr
	Cost	3.930	\$/hr
Refrigeration	Duty	0.698	Gcal/hr
	Usage	9703.642	kg/hr
	Cost	41.786	\$/hr
Electricity	Duty	4.756	Gcal/hr
	Usage	5530.707	kW
	Cost	276.535	\$/hr

건에서 쉽게 액화되는 반면 상대적으로 낮은 압력에서는 고압의 경우보다 stream의 액상비율이 낮다. 이는 압력이 올라감에 따라 암모니아의 끓는점이 올라가게 되고 이는 저압의 끓는점보다 더 높은 온도에서도 액화가 가능함을 의미한다[31,32]. 따라서 두 그린 암모니아 생산 공정은 액화-분리 공정의 차이로 인해 공정 내부를 순환하는 유량과, 냉매를 사용한 냉각 과정에 영향을 미쳐 유틸리티 비용에 차이가 발생함을 알 수 있다.

Fig. 7은 Aspen Plus 내부 데이터 값과 Table 5의 결과를 정리한 결과로 고압 냉각 공정과 저압 냉각 공정은 각각 28.412 M\$, 25.443 M\$이며 고압 냉각 공정의 직, 간접적 자본 비용이 더 많이 요구되는 것을 확인할 수 있다. 고압 냉각 공정과 저압 냉각 공정은 동일한 feed 조건을 사용하였기에 원재료 비용은 비교에 포함하지 않았다. 이러한 자본 비용의 차이는 저압 냉각 액화 공정은 장치가 비교적

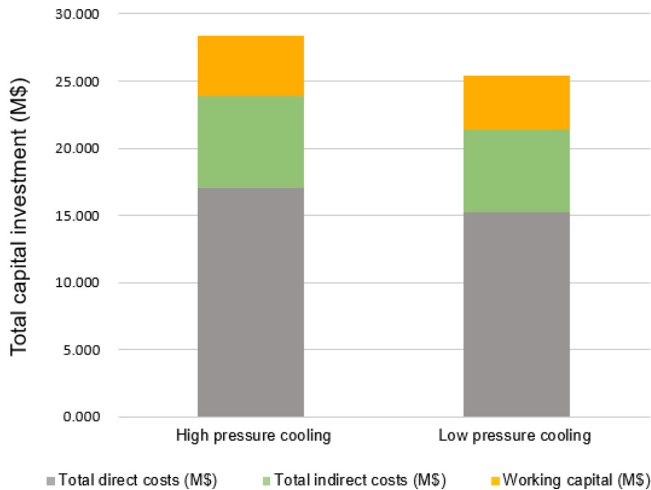


Fig. 7. Total capital investment of each process.

Table 7. Total annual investment and total annual investment of each process

	High pressure cooling	Low pressure cooling
Total annual capital investment (M\$/yr)	3.679	3.295
Utility cost (M\$/yr)	2.025	2.823
Total annual investment (M\$/yr)	5.705	6.118

덜 복잡하여 장치 비용을 절감할 수 있고 고압 냉각 액화 공정의 경우 상대적으로 많은 기-액 분리 공정과 열교환기를 사용하여 장치 비용이 많이 요구되기 때문에 발생한다.

산출된 총 자본비용과 식 (5)~(7)을 이용하여 총 연간 자본비용과 총 연간비용을 하였고 이를 Table 7에 정리했다.

총 연간 자본비용은 고압 냉각 공정이 3.679 M\$/yr, 저압 냉각 공정이 3.295 M\$/yr로 고압 냉각 공정이 약 0.384 M\$/yr로 높지만 유틸리티 코스트에서 각각 2.025 M\$/yr, 2.823 M\$/yr로 약 0.798 M\$/yr만큼 고압 냉각 공정이 저렴하기 때문에 총 연간비용은 고압 냉각 공정이 저압 냉각 공정보다 낮다.

Fig. 8은 Table 7의 값을 바탕으로 생산되는 암모니아 1톤당 요구되는 비용을 나타낸 것으로 고압 냉각 공정이 259.65 \$/ton NH<sub>3</sub>, 저압 냉각 공정이 275.87 \$/ton NH<sub>3</sub>로 고압 냉각 공정이 같은 양의 그린 암모니아를 생산할 때 비용이 16.22 \$/ton NH<sub>3</sub>낮다는 것을 확인할 수 있다.

### 3-2-2. 환경 영향도 평가 및 분석

암모니아를 액화시키기 위해서는 온도를 끓는점 아래로 유지해야 하고 대부분의 경우 냉매를 사용하여 액화공정을 수행한다. 하지만 이러한 냉매의 경우 환경에 미치는 주요 영향 중 하나로 평가받고 있다. 냉매를 사용하면서 발생하는 이산화탄소와 아산화질소는 모두 온실가스로 작용한다고 알려져 있으며 이로 인한 환경 영향을 고려해야 한다[33].

본 연구에서 암모니아를 액화시키기 위해서는 냉매의 투입 온도가 -40 °C 이하여야 하고 이러한 특성을 지닌 보편적인 냉매를 Table 8에 정리하였다. 지구 온난화 지수 (GWP)는 이산화탄소를 기준으로 지

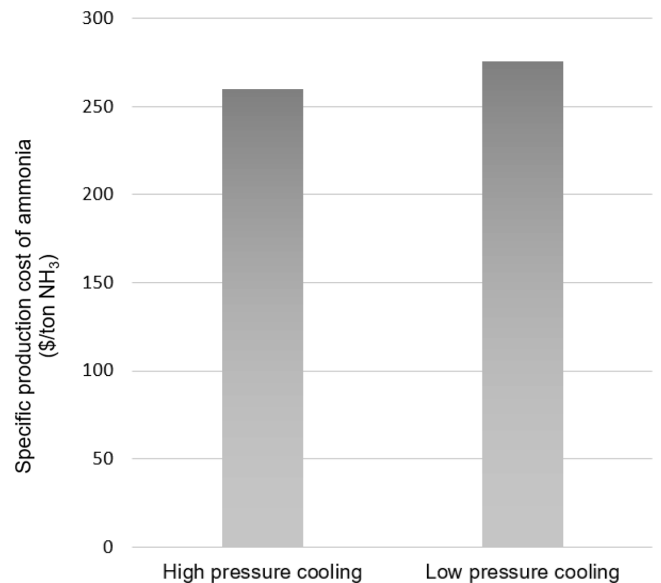


Fig. 8. Specific production cost of ammonia of each process.

Table 8. List of commonly used sub -40 °C refrigerants [34].

Refrigerants	Global warming potential (GWP)	State of refrigerants
R728(N <sub>2</sub> )	0	10 bar -172 °C
R14(CF <sub>4</sub> )	7390	37.5 bar -128 °C
R23(CHF <sub>3</sub> )	14760	48.3 bar -82 °C
R41(CH <sub>3</sub> F)	92	59 bar -78.3 °C
R170(CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> )	20	48.7 bar -127.5 °C

구 온난화에 얼마나 영향을 끼치는지 나타내는 지표로서 숫자가 높을수록 영향을 크게 미친다고 볼 수 있다. Table 8에서도 확인할 수 있듯이 각 공정에서 냉매로 사용한 액체 질소는 GWP 값이 0이기 때문에 위에서 언급한 냉매를 사용할 때 환경에 미치는 영향은 거의 없다. 따라서 해당 냉매를 사용한 각각의 공정은 그린 암모니아 공정이라고 할 수 있다.

냉매 이외에도 공정에서 환경에 영향을 주는 요인으로서는 직접적인 탄소배출이 있다. 하지만 위에서 언급했듯 두 공정은 직접적인 탄소배출이 없는 그린 암모니아 공정이기 때문에 에너지소비량을 통한 환경 영향도 분석을 진행했다. 에너지 소비량을 통한 환경 영향도 분석은 간접배출량으로 수행할 수 있으며 식 (4)를 통하여 산출할 수 있다.

Fig. 9는 식 (4)를 사용하여 각 공정의 tCO<sub>2</sub>eq 값을 산출한 결과로 각각 1.81, 2.64 tCO<sub>2</sub>eq이고 고압 냉각 공정이 저압 냉각 공정보다 약 0.83 tCO<sub>2</sub>eq 더 낮기 때문에 환경에 대한 영향이 비교적 낮다. 이러한 차이는 tCO<sub>2</sub>eq를 산출하는 식과 각 공정의 흐름 특성에 의해 발생한다. 식 (4)는 간접배출량을 산출하기 위해 사용한 전기에너지를 주요 변수로 산정하여 계산하게 되는데 섹션 3.2.1에서도 언급했듯 액화공정의 흐름특성으로 인하여 반응기 전에 유체를



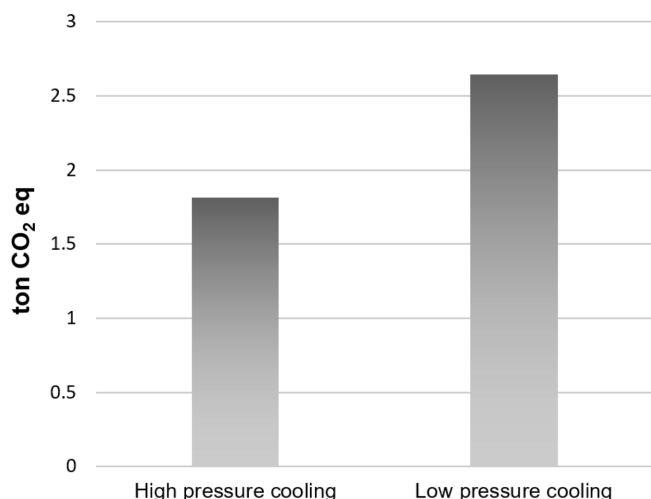


Fig. 9. Ton of CO<sub>2</sub>eq of each process.

가열하는 전기 히터에 저압 냉각 공정이 고압 냉각 공정 보다 더 많은 재순환 흐름이 흘러 상대적으로 많은 전기에너지를 요구하게 된다. 따라서 고압 냉각 공정이 저압 냉각 공정 보다 환경 영향도 수치가 상대적으로 적다.

#### 4. 결 론

본 연구는 이산화탄소를 배출하지 않고 수소를 운반할 수 있는 그린 암모니아 공정을 설계했다. Aspen Plus 프로그램에 내장된 데이터를 이용해 순도 99.9 mol% 액화 암모니아 148 kmol/hr의 최종 생산물을 얻는 설계를 진행했다. 공정 운영전략 수립 및 차후 연구 데이터로 사용하기 위해 두가지 액화공정을 설계했으며(고압 냉각 공정, 저압 냉각 공정) 경제성 평가 및 비교 분석을 진행했다. 분석 결과 고압 냉각 공정은 저압 냉각 공정에 비해 많은 기-액분리 공정과 열교환기를 사용하여 초기 장치 비용이 부담되지만 상대적으로 총 유틸리티 비용이 91.03 \$/hr 더 낮으며 duty가 2.81 Gcal/hr 더 낮아 유지비용이 적게 든다. 비교적 공정이 단순한 저압 냉각 공정은 초기 장치 비용이 낮고 운전이 용이하지만 급격한 압력강하로 운전이 불안정하다는 단점이 있다. 경제성 평가 결과 암모니아 1톤당 생산 비용이 고압 냉각 공정이 저압 냉각 공정보다 16.22 \$/ton NH<sub>3</sub> 적게 든다. 또한 환경 영향도 평가를 위해 공정의 전력사용량을 바탕으로 온실가스 배출량을 산출한 결과 고압 냉각 공정과 저압 냉각 공정 각각 1.81, 2.64 tCO<sub>2</sub>eq로 고압 냉각 공정이 0.83 tCO<sub>2</sub>eq 더 낮아 환경에 미치는 영향이 비교적 낮다.

이를 통해 그린공정을 달성하기 위한 환경 영향도 평가에 대한 방향을 제시했다. 또한 고밀도 수소 운반체인 그린 암모니아 생산 공정에서 액화 시나리오에 따른 암모니아의 생산 비용과 운영 비용을 확인할 수 있고 이 결과를 바탕으로 추후 그린 암모니아 생산 공정에서 요구되는 운전 상황에 따른 액화 시나리오에 대한 가이드라인을 제공할 수 있다.

#### 감 사

본 연구는 전남대학교 화학물질 안전관리 특성화대학원(♂)한국 화학물질관리협회) 연구비 지원으로 수행되었으며, 지원에 감사를

드립니다.

#### References

- Kumar, S. S. and Lim, H., "An Overview of Water Electrolysis Technologies for Green Hydrogen Production," *Energy reports* **8**, 13793-13813(2022).
- Sazali, N., "Emerging Technologies by Hydrogen: A Review," *Int J Hydrogen Energ* **45**, 18753-18771(2020).
- Zainal, B. S. *et al.* "Recent Advancement and Assessment of Green Hydrogen Production Technologies," *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **189**, 113941 (2024).
- Glenk, G. and Reichelstein, S., "Economics of Converting Renewable Power to Hydrogen," *Nature Energy* **4**, 216-222(2019).
- Wan, Z., Tao, Y., Shao, J., Zhang, Y. and You, H., "Ammonia as an Effective Hydrogen Carrier and a Clean Fuel for Solid Oxide Fuel Cells," *Energy Conversion and Management* **228**, 113729 (2021).
- Makepeace, J. W. *et al.* "Reversible Ammonia-based and Liquid Organic Hydrogen Carriers for High-density Hydrogen Storage: Recent Progress," *Int J Hydrogen Energ* **44**, 7746-7767(2019).
- Wang, W., Herreros, J. M., Tsolakis, A. and York, A. P., "Ammonia as Hydrogen Carrier for Transportation; Investigation of the Ammonia Exhaust Gas Fuel Reforming," *Int J Hydrogen Energ* **38**, 9907-9917(2013).
- Aika, K.-I. *et al.* *Ammonia: Catalysis and Manufacture*. (Springer Science & Business Media, 2012).
- Smith, C., Hill, A. K. and Torrente-Murciano, L., "Current and Future Role of Haber-Bosch Ammonia in a Carbon-free Energy Landscape," *Energy & Environmental Science* **13**, 331-344(2020).
- Sun, Z. *et al.* Modeling and Simulation of Dynamic Characteristics of a Green Ammonia Synthesis System," *Energy Conversion and Management* **300**, 117893(2024).
- Zheng, J., Jiang, L., Lyu, Y., Jiang, S. P. and Wang, S. Green Synthesis of Nitrogen-to-ammonia Fixation: Past, Present, and Future," *Energy & Environmental Materials* **5**, 452-457(2022).
- Li, C., Wang, T. and Gong, J., "Alternative Strategies Toward Sustainable Ammonia Synthesis," *Transactions of Tianjin University* **26**, 67-91(2020).
- Santhosh, C. and Sankannavar, R., "A Comprehensive Review on Electrochemical Green Ammonia Synthesis: From Conventional to Distinctive Strategies for Efficient Nitrogen Fixation," *Applied Energy* **352**, 121960(2023).
- Rouwenhorst, K. H. *et al.* "Plasma-driven Catalysis: Green Ammonia Synthesis with Intermittent Electricity," *Green chemistry* **22**, 6258-6287(2020).
- Humphreys, J., Lan, R. and Tao, S., "Development and Recent Progress on Ammonia Synthesis Catalysts for Haber-Bosch Process," *Advanced Energy and Sustainability Research* **2**, 2000043 (2021).
- Lee, B. *et al.* Pathways to a Green Ammonia Future," *ACS Energy Letters* **7**, 3032-3038(2022).
- Chehade, G. and Dincer, I. Progress in Green Ammonia Production as Potential Carbon-free Fuel," *Fuel* **299**, 120845(2021).
- Verleysen, K., Parente, A. and Contino, F., How Sensitive is a Dynamic Ammonia Synthesis Process? Global Sensitivity Analysis of a Dynamic Haber-Bosch Process (for flexible seasonal energy storage)," *Energy* **232**, 121016(2021).

19. Tripodi, A., Compagnoni, M., Bahadori, E. and Rossetti, I., "Process Simulation of Ammonia Synthesis Over Optimized Ru/C Catalyst and Multibed Fe Plus Ru Configurations," *J. Ind. Eng. Chem.* **66**, 176-186(2018).
20. Yoshida, M., Ogawa, T., Imamura, Y. and Ishihara, K. N., "Economies of Scale in Ammonia Synthesis Loops Embedded with iron- and Ruthenium-based Catalysts," *Int J Hydrogen Energ* **46**, 28840-28854(2021).
21. Gillespie, L. J. and Beattie, J. A., "The Thermodynamic Treatment of Chemical Equilibria in Systems Composed of Real Gases. I. An Approximate Equation for the Mass Action Function Applied to the Existing Data on the Haber Equilibrium," *Physical Review* **36**, 743(1930).
22. Peng, D.-Y. and Robinson, D. B., "A New Two-constant Equation of State," *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* **15**, 59-64(1976).
23. Hondo, H., "Life Cycle GHG Emission Analysis of Power Generation Systems: Japanese Case," *Energy* **30**, 2042-2056(2005).
24. Ministry of Environment, Guidance on Public Sector GHG Target Management Operations (2022) (Written in Korean).
25. Greenhouse Gas Inventory and Research Center, Ministry of Environment. Approved National GHG Emissions. Absorption Factor for 2021 (2021) (Written in Korean).
26. Peters, M. S., Timmerhaus, K. D. and West, R. E., *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*. Vol. 4 (McGraw-Hill New York, 2003).
27. Park, K., Jang, Y. H., Kim, M.-G., Yang, D. R. and Hong, S., "Comprehensive Analysis of a Hybrid FO/crystallization/RO Process for Improving its Economic Feasibility to Seawater Desalination," *Water Research* **171**, 115426(2020).
28. Nicol, W., Hildebrandt, D. and Glasser, D., "Crossing Reaction Equilibrium in an Adiabatic Reactor System," *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing* **6**, 41-54(1998).
29. Korea Occupational Safety and Health Agency, D-34-201 Technical Guidance on the Storage of Anhydrous Ammonia (2013) (Written in Korean).
30. <https://www.rutherfordtitan.com/liquid-nitrogen-generators/liquid-nitrogen-price-usa/?v=7516fd43adaa>. (Access date : 2024/01/04).
31. Jaeschke, M., Hinze, H. M., Achtermann, H. J. and Magnus, G., "PVT Data from Burnett and Refractive Index Measurements for the Nitrogen—hydrogen System from 270 to 353 K and Pressures to 30 MPa," *Fluid Phase Equilibria* **62**, 115-139(1991).
32. Zander, M. and Thomas, W., "Some Thermodynamic Properties of Liquid Ammonia: PVT Data, Vapor Pressure, and Critical Temperature," *Journal of Chemical and Engineering Data* **24**, 1-2(1979).
33. Calm, J. M., "Emissions and Environmental Impacts from Air-conditioning and Refrigeration Systems," *International Journal of Refrigeration* **25**, 293-305(2002).
34. Calm, J. M. and Hourahan, G., "Refrigerant Data Update," *Hpac Engineering* **79**, 50-64(2007).

#### Authors

**Gunyoung Kim:** Master Course, Department of Chemical Engineering, Hanyang University, 222 Wangsimni-ro, Seongdong-gu, Seoul 04763, Republic of Korea; rjsdud2178@hanyang.ac.kr

**Yinseo Song:** Master Course, Department of Chemical Engineering, Hanyang University, 222 Wangsimni-ro, Seongdong-gu, Seoul 04763, Republic of Korea; dlstj54@hanyang.ac.kr

**Boram Gu:** Assistant Professor, School of Chemical Engineering, Chonnam National University, 77 Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju, 61186, Korea; boram.gu@jnu.ac.kr

**Kiho Park:** Associate Professor, Department of Chemical Engineering, Hanyang University, 222 Wangsimni-ro, Seongdong-gu, Seoul 04763, Republic of Korea; kiho138@hanyang.ac.kr