

## 尿素合成技術의 現況 ( I )

( Source : Nitrogen No. 185. June-July, 1990 )

### 編輯者註

지난 20 여년동안 尿素工程의 技術에 있어서 주로 강조된점은 工程改善에 依하여 生産원가를 減少시키고 環境에 對한 影響을 줄이는 方法을 모색하여 온 것이다. 이들은 탄산가스의 轉換率을 끌어올리고 熱 回收率을 增加시키며 유틸리티의 消費量을 감소시키는 것을 포함하여 工場의 流出物로부터 殘流암모니아와 尿素를 回收하는 것이다. 많은 既存工場들은 이들 改善된 技術의 일부 또는 全體를 包含하여 最新의 技術로 되어있다. 한편 工程管理도 컴퓨터化 함으로서 많은 利益을 가져왔다.

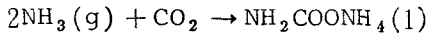
2 部로 되어있는 이 報告書는 주로 商業的으로 使用되고 있는 尿素工程을 檢討하고 追加로 環境汚染 管理對策과 컴퓨터 適用現況에 대하여 考察한 資料임.

尿素는 商業的으로 肥料로서 주로 使用되지만 尿素 - 포름알데하이드 ( 接着劑 ) 와 멜라민樹脂 및 家畜과 其他 反芻動物用 助飼料로서도 生産은 重要하다.

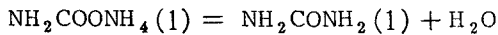
尿素는 암모니아와 탄산가스로 合成되는데 탄산가스는 鑛物原料로 운전하는 암모니아 工場의 副產物로서 얻어지며 그러므로 尿素工場은 반드시 암모니아工場 바로 옆에 位置하게 된다. 암모니아와 탄산가스는 암모늄카바메이트를 形成하기 위하여 高

---

壓下에서 結合되고 그리고 암모늄카바메이트는 한분자의 물을 제거함으로써 尿素로 轉換된다.



$$\Delta H = -100.5\text{KJ/mole}$$



$$\Delta H = +27.6\text{KJ/mole}$$

첫째 反應은 빠른 發熱反應인데 이反應은 産業工程에서 필수적으로 使用하는 溫度와 壓力(代表的으로 160 ~ 210 °C 및 140 ~ 220bar)에서만 이루어진다. 그러나 둘째 反應은 吸熱反應인데 轉換이 完結되기 전에 平衡에 도달된다. 그것은 未轉換된 암모늄카바메이트로부터 尿素產物을 分離하는 것이 필요하다는 것을 의미하는데 그 工程은 매우 복잡하다. 그것은 이 節次를 實施한 方法인데 固有의 技術的 問題는 市場에서 求할수 있는 여러가지 生産工程의 特徵이 基本的으로 區別된다는 것을 말하는 것이다.

#### ○ 生産工程

轉換되지 않은 암모늄카바메이트로부터 尿素產物을 分離하는 가장 간단한 方法은 壓力을 떨어뜨리고 溶液의 溫度를 올려주는 것인데 그렇게 하면 암모늄카바메이트는 불안정하게 되어 기체암모니아와 탄산가스로 다시 분해된다. 初期 一過式(Once through) 尿素工程에서 암모니아와 탄산가스의 低壓混合物은 工程에 채류하지 않았으나 대신에 다른 應用에 使用되었다. 이 解決方法은 복잡한 하드웨어(Hardware)가 요구되지는 않았으나 그것은 낮은 생산성(약 50%) 때문에 매우 非能率的이었다. 그것은 또한 多量の 低壓 암모니아를 다른 使用處가 要求되었는데 그것은 오직 대형 工團이나 農牧地區의 肥料工場에서나 利用될 수 있음직 하였다.

암모니아와 탄산가스를 工程內部로 재순환하는 것은 原資材 活用の 見地에서 分明

---

히 利로운 것이다. 그러나 그것은 가스형의 암모니아와 탄산가스를 합성 壓力으로 再壓縮하는데 要求되는 裝備와 消費되는 에너지의 費用이 매우 많은 것이다. 液體를 펌프로 處理하는 것이 훨씬 經濟적이다. 그러므로 그 문제에 대한 解答은 發生된 암모니아와 탄산가스를 저온에서 다시 암모늄카바메이트로 再結合시키는 것이며 이것을 덤핑하여 合成部門으로 되돌려 보내는 것이다. 그러나 이것이 실제로 實施되기 이전에 몇가지 重大한 技術的인 問題가 解決되어야 한다. 암모늄카바메이트는 鐵鋼에 대해서 特히 高溫에서 부식성이 심하므로 建設이나 工程溶液과 접촉하는 重大한 部門에 대한 工程條件( 예를 들면 合成塔, 熱交換器 및 配管 )의 金屬材料를 確認하고 開發하는데 매우 많은 努力을 하였다. 高壓溶液用 펌프의 信賴性 또한 機構的 設計 變更에 의하여 充分히 改良되어야만 했다.

암모늄카바메이트의 분해에서 發生된 암모니아와 탄산가스가 滯留나 再循環의 가장 기본적인 결과는 그것이 非量論的 條件下에서 合成部門으로 들어가 좋은 產出量(yield)을 가져오는 것이다. 암모니아와 탄산가스의 比率을 2:1로 使用하면 尿素의 產出高는 겨우 50%를 넘는 정도이다. 만일 암모니아와 탄산가스의 比率을 4:1로 올리면 轉換效率(탄산가스에 대하여)은 약 65~70%로 增加된다. 그것은 아직 分解, 재형성 및 재순환되어야 할 암모늄카바메이트가 보다 적다는 것이며 그러므로 그것을 분해하고 재순환하는데 要求되는 熱이 적고 그들을 取扱하는데 必要한 裝置가 더 작다는 것을 의미한다. 여기에는 그밖의 다른 利益도 있다. 과잉 암모니아는 부식율을 최소화 하는데 실제로 값비싼 特殊 高級合金의 필요성이 없게 되었다. 그것은 또한 工場을 세울 때마다 合成루프로부터 溶液을 빼내는 것이 불필요하게 되었으며 그래서 工場을 다시 가동할 때 서비스하기가 더 쉽고 더 빠르게 할 수 있게 되었다.

尿素工程 設計에 있어서 또다른 주요관심은 에너지 經濟이다. 尿素工場에 있어서 주요 에너지集約的 工程操作은 原料의 加壓化, 카바메이트의 분해 및 尿素수용액의

---

最終濃度이다. 投入된 에너지의 약간은 결합되지 않은 암모니아와 탄산가스가 암모늄카바메이트로 재결합할때 되돌려지는데 이것은 溫度가 더 낮은 水準에서이다. 그러므로 尿素工程은 特徵적으로 高壓 또는 中間壓力의 스팀을 소비하고 低壓의 스팀을 내보낸다. 공정배열이나 공정의 각 스테이지를 선정함에 있어서 供給스팀의 요구량을 최소화하는 것은 요소공정 設計者의 가장 重要한 첫번째 任무중의 하나가 되어왔다.

### ○ 工程의 類型

현재 世界的으로 使用되고 있는 요소공정의 基本的인 類型은 세가지가 있다. 재래식 全再循環工程 (Total Recycle Process)에 있어서 合成루프와 카바메이트 分解 / 分離 스테이지는 分離되는데 轉換率을 최대로 높이기 위하여 合成反應塔은 가능한 최대압력 (실제로 약 250bar)에서 운전할 수 있게 하였다. 未反應된 암모니아와 탄산가스는 2 스테이지 또는 3 스테이지로 分離되는데 점차 더 낮은 압력에서 運轉된다. 각 스테이지에서 製品溶液中の 카바메이트는 적당한 溫度水準에서 熱交換器의 스팀에 의하여 分解된다. 그리고 거기서 나온 암모니아와 탄산가스는 冷却되어 아직 濃縮된 카바메이트 용액으로 再吸收되는데 그것은 다음의 스테이지로 부터 소위 카바메이트 응축기로 再循環되어 왔다. 다음에 濃縮카바메이트 용액은 앞의 스테이지로 送入된다. 最終 分解塔 (低壓)에서 나온 증발기체는 放出되기 전에 工程凝縮水로 세척된다. 그리고 產出된 貧溶液 (Lean Solution)은 低壓카바메이트 응축기에서 使用되는 것이다. 最高壓力의 카바메이트 응축기로부터 나온 溶液은 反應物質인 암모니아 및 탄산가스와 함께 合成反應塔으로 送入되는데 그것은 그 溶液의 카바메이트 含量이 운전수준으로 增加하게 된다. 中間압력의 외부로부터 받은 스팀은 카바메이트 分解塔에 熱을 供給하는데 使用된다. 한편 저급스팀 (약 4bar)은 다음의 카바메이트 응축기에서 中立熱로부터 發生된다. 대부분의 이 스팀은 尿素工場內에서 使用될 수 없다.

---

全再循環工程은 效果的이기는 하지만 복잡하며 많은 裝置를 使用한다. 즉 各 스테이지는 카바메이트 分解塔과 分離器, 카바메이트 응축기, 용액펌프 그리고 補助裝置 등을 가지고 있다. 後者는 하나의 工程에 있어서 그 工程溶液이 대부분의 工程을 가열하고 冷却하는 것을 마련해 준다. 할지라도 각종 壓力의 스팀을 取扱하는데 필요한 裝置들이 包含된다. 現在 尿素業界를 支配하는 스트립핑工程 (Stripping Process) 은 간편함과 投資費의 節約뿐만이 아니고 에너지 效率을 염두에 두고 開發되었다. 그들은 카바메이트가 만일 분해 塔내의 分解產物중의 하나 (암모니아 또는 탄산가스) 의 分壓이 減少되면 全壓을 낮추지 않고 다량의 분해를 유도할 수 있게 하는 원리에 기준한 것이다. 가스混合物중의 한 成分의 分압은 그의 濃도에 左右되므로 이것은 카바메이트 분해 塔을 多量の 다른 氣로 밀어내므로서 이루어질 수 있다. 이것은 불활성가스를 使用하는데 그것은 再分解產物의 濃도가 낮아지게 되므로 그후에 그들로부터 불활성가스는 分離되어져야만 한다. 그러나 그들중 한가지 또는 다른것을 사용하므로써 거의 같은 效果를 이룰수 있다. 그것은 尿素合成과 카바이트분해의 別크가 동일한 壓力에서 일어난다는 것을 의미한다. 그리고 카바메이트 分해 塔과 응축기 各의 氣 流量을 수용할만큼 충분히 커야만 함에도 불구하고 카바메이트 응축기 各 合成 塔 全壓에서 運轉되기 때문에 또한 그것은 더 높은 溫度에서 運轉되므로 카바메이트 生成열의 대부분이 全再循環工程에서 보다 더 高級으로 生産되도록 한다. 그러나 스트립핑 效率은 壓力에 의하여 불리하게 영향을 받기 때문에 合成 塔은 全再循環工程에서 보다 어느정도 더 낮은 壓力에서 운전되므로 反應物質이 通過量에 대한 轉換率은 다소 낮다. 상업적 순수 스트립핑공정은 下記하는 바와 같이 2가지가 있는데 그 하나 (Stamicarbon process) 는 스트립핑가스로서 탄산가스를 사용하고 다른하나 (Snamprogetti process) 는 암모니아를 사용한다.

현재 암모니아 스트립핑과 탄산가스 스트립핑 공정의 원리에 관한 주요특허권은 만료되었고 재래식 全再循環工程은 대부분 폐지된 것을 그들의 特殊權者들은 스트립핑

---

및 全再循環 두 공정의 특징을 현행 공정개요에 混合하였다. 그러므로 다음으로 단  
위공정 보고서에서 스트립핑 공정을 첫째로 기술하였다.

○ 스타미카본 스트립핑工程

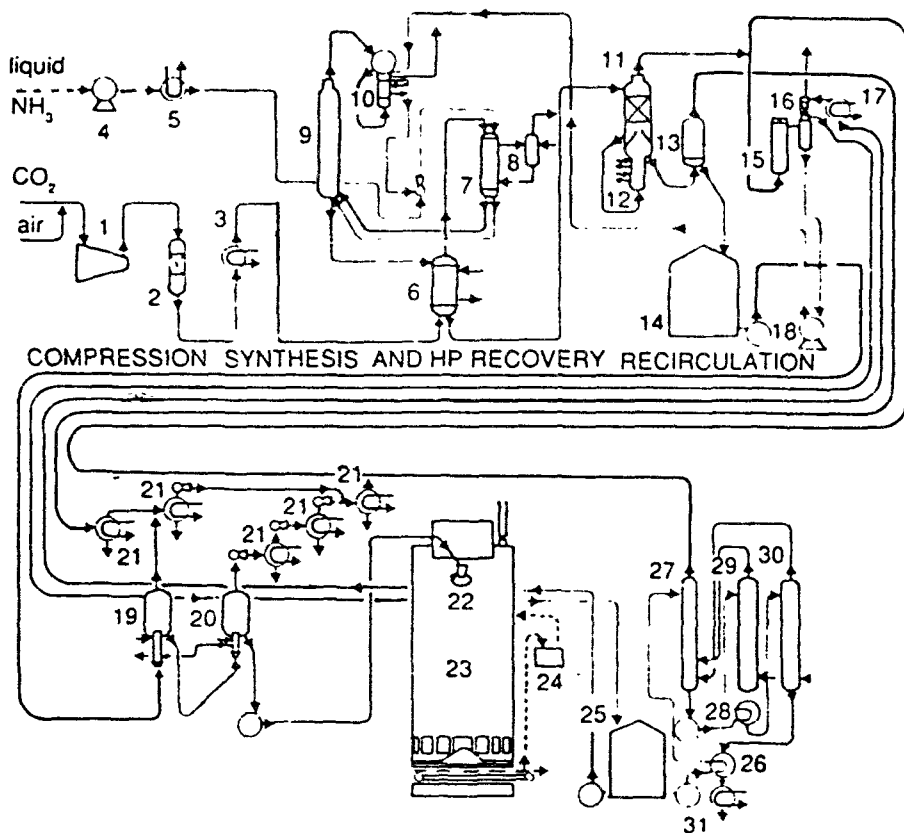
상업적으로 소개되어야할 첫번째 스트립핑 공정 즉 스타미카본의 공정은 가장 성  
공적인 尿素生産工程中的의 하나가 되었다. 다음 Fig.1은 스타미카본의 공정도를 나  
타낸 것이다.

상술한 이유때문에 반응탑과 스트립퍼는 상대적으로 낮은 합성압력 (140bar) 으로  
운전한다. 높이 25 ~ 30m의 대표적인 반응탑은 카본스틸로 제작하고 高品質의 스테  
인레스 스틸로 라이닝된다.  $NH_3 : CO_2$  몰比 (Molar ratio)는 約 2.95인데 탄산  
가스의 전환효율은 대략 60%가 된다.

액체암모니아는 약 150 ~ 160bar로 送入되며 이젝터 (Ejector)를 경유하여 합성  
루프로 보내진다. 生産容量이 800t/d 이상의 공장은 스팀터빈으로 구동하는 원심압  
축기를 사용하고 있다. 암모니아공장에서 나온 탄산가스는 수소, 질소, 메탄 및 알콘  
을 약간 함유하고 있다. 이들중 수소는 처리하기가 마땅치 못한 것이며 其他는 효과  
적인 불활성가스이다. 이것은 소량의 공기와 함께 약 145bar로 압축하여 백금을 함  
유한 알루미늄 촉매가 들어있는 반응기를 통과시켜 수소를 酸化시킨다. 이때 溫度는  
탄산가스중의 수소농도의 비율에 따라 상승 (수소 1%당 45℃) 한다. 만일 탄산가  
스의 온도가 160 ~ 170℃ 이상의 되면 가스는 스트립퍼로 들어가기 전에 冷却하여  
尿素가 加水分解하여 암모니아와 탄산가스로 되거나 分解하여 바이유렛으로 되는 것  
을 방지한다. 탄산가스 압축기에서 주입한 과잉공기중의 유리산소 (free Oxygen)는  
반응탑의 스테인레스 라이닝의 부식방지를 위한 不動態化 (Passivation)하는데 사  
용된다.

카바메이트 응축기에서 나오는 암모늄카바메이트 용액과 증기는 170℃의 반응탑

Fig.1: Stamicarbon CO<sub>2</sub> Stripping Process



EVAPORATION

PRILLING

WASTE WATER TREATMENT

Legend

- gases
- liquids
- urea soln/melt/slurry
- solid urea
- steam/water

- 1 CO<sub>2</sub> compressor
- 2 H<sub>2</sub> removal reactor
- 3 gas cooler
- 4 NH<sub>3</sub> pump
- 5 NH<sub>3</sub> heater

- 6 stripper
- 7 carbamate condenser
- 8 steam drum
- 9 reactor
- 10 scrubber
- 11 rectifier
- 12 heater
- 13 flash vessel
- 14 urea storage tank
- 15 carbamate condenser
- 16 LP scrubber
- 17 cooler
- 18 carbamate pump

- 19 first stage evaporator
- 20 second stage evaporator
- 21 vacuum condenser
- 22 prill bucket
- 23 prill tower
- 24 seeding system
- 25 process condensate tank
- 26 heat exchanger
- 27 first desorber
- 28 heat exchanger
- 29 hydrolyser
- 30 second desorber
- 31 cooler

---

底部로 들어간다. 尿素로의 轉換은 반응탑의 底部에서 시작하여 용액이 상부로 올라가면서 진전된다. 반응탑은 逆流를 피하고 액체에 가스의 吸收를 증진시키기 위하여 구멍뚫린 트레이에 의해서 몇개의 區間으로 나누어진다. 탄산가스와 암모니아가 반응하여 암모늄카바메이트를 형성할때 발생하는 反應熱은 암모늄카바메이트를 脫水하여 尿素를 만들때 필요한 熱(吸熱反應)을 供給해 주는데 사용된다. 합성탑의 상부의 溫度는 180 ~ 185 °C인데 이 溫度에서 脫水反應의 平衡이 이루어진다. 尿素, 암모늄 카바메이트, 약간의 과잉암모니아와 탄산가스 및 물을 함유하는 용액은 공정에서 에너지를 주로 많이 사용하는 스트립퍼로 通過시키는데 그것은 기본적으로 20bar의 스팀(탄산가스압축기를 돌린 40bar의 스팀터빈으로부터 배출되는 스팀)으로 가열되는 폴링필름에 바포레이터이며 암모니아의 分壓을 억제하고 카바메이트의 분해를 촉진하기 위하여 들어오는 탄산가스 스트립으로 씻어준다. 수증기의 약간도 제거된다. 다음에 증기는 고압 카바메이트 응축기로 통과하는데 여기서 합성루프에 암모니아가 송입되고 탄산가스와 반응하여 암모늄카바메이트를 형성하는데 그것은 아직 반응되지 않은 가스와 함께 요소반응탑으로 재순환된다. 반응열은 4.5bar의 스팀으로 회수되며 그 일부는 다음의 공정에 熱을 供給하는데 사용되고 나머지는 탄산가스 압축기에서 부족분을 보충하기 위하여 응축저압터빈에 사용된다.

암모니아와 탄산가스는 반응탑으로부터 나오는 증기에서 다음 스테이지로부터 재순환되는 묽은 카바메이트 용액과 함께 110 ~ 120 °C의 溫度와 합성부문의 壓力에서 스크러빙에 의하여 회수되는데 그것은 不活性氣體(메탄, 알콘 및 질소) 8%가 함유되어 있다. 濃縮된 카바메이트 용액은 암모니아의 압력을 利用한 이젝터에 의해서 카바메이트 응축기로 압송하기 때문에 결과적으로 요소반응탑으로 들어가게 된다. 高壓스크러버로부터 나오는 오프가스(off-gas)는 約 4bar로 운전되는 추가 吸收塔으로 배출하기 전에 濃縮된다.

스트립퍼 底部의 尿素溶液은 아직도 140bar의 압력과 170 °C의 온도를 유지하고



---

있으며 대략 尿素 58% (중량), 암모니아 7.5~8% (중량)와 탄산가스 9~10% (중량)를 함유하고 있다. 그것은 3.5~4bar로 감압되어 精溜塔 上部로 들어가 단열상태하에서 암모니아, 탄산가스 및 약간의 수증기를 씻어낸후 溶液은 約 110℃로 冷却된다. 다음에 이 액체는 정류탑의 充填部門을 통하여 落下하는데 정류탑의 저부에서 液體를 135℃로 再加熱함으로써 수증기와 함께 나오는 암모니아와 탄산가스를 除去한다. 이 장치의 배열은 증기가 통과하는 저압 카바메이트 응축기에서 발생하는 용액이 과도하게 회석되는 것을 피하기 위하여 정류탑의 상부에서 나오는 증기 중의 수분함량을 제한한다.

카바메이트 응축기에서 나오는 용액은 합성루프의 압력으로 加壓하여 洗滌液으로서 高壓스크러버로 보낸다.

尿素溶液은 135℃의 精溜塔 밑에 있는 加熱器에서 나오는데 이때의 요소용액은 매우 소량의 탄산가스와 암모니아를 함유하고 있다. 이 요소용액은 大氣壓의 플래쉬 용기에 방출되며 여기서 自然的으로 온도가 떨어져 約 110℃로 된다. 주로 수증기로 되어있는 증기는 미량의 암모니아와 탄산가스를 제거하는 直列로된 진공응축기를 통하여 나온다.

마지막으로 요소용액은 진공증발에 의하여 濃縮된다. 그레놀레이시온을 위하여 (스타미카본은 Hydro Agri 流動床工程을 提示함). 130℃, 0.3bar로 운전되는 단일 증발스테이지에서 96%까지 농축하여 요소용액의 요구되는 농도에 도달할 수 있게 한다. Prilling을 위해서는 요소용액의 농도를 최소한 99.7~99.8%로 해야 하는데 이것은 온도 138~140℃와 0.03bar의 진공하에서 운전되는 2차 증발스테이지가 요구된다. 약간의 증기 재압축(0.3bar로 재압축)은 증기가 또다른 증발스테이지에서 나오는 것과 합류하여 저압카바메이트 응축기로 들어가기 전에 수분이 재응축되도록 하기 위하여 필요하다.

PROCESS TECHNOLOGY

PROCESS TECHNOLOGY

Fig. 2: The Snamprogetti Ammonia-Stripping Urea Process

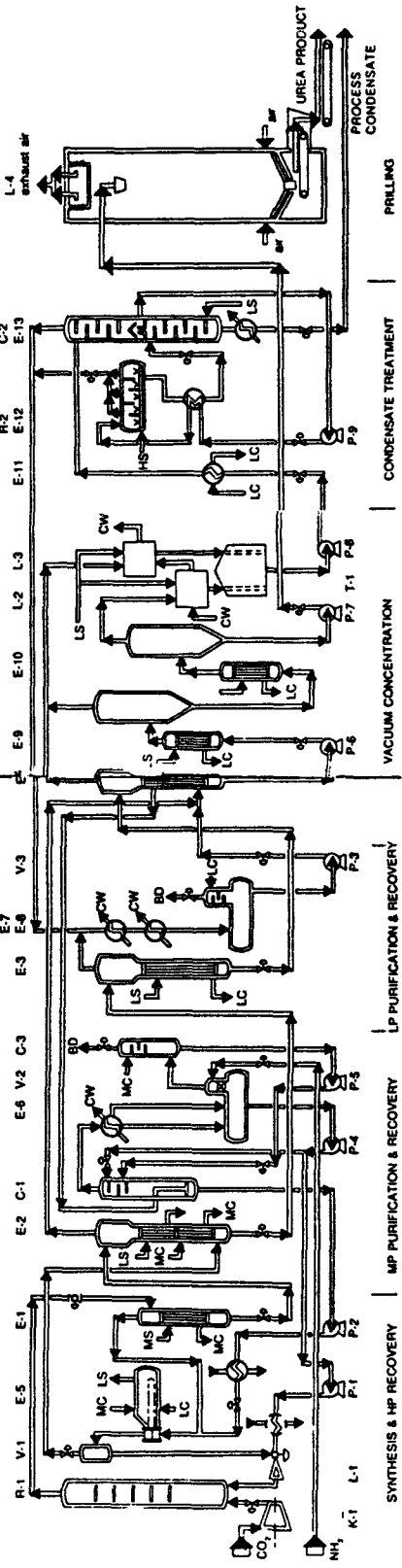
- Legend**  
 HS = high pressure steam  
 MS = medium pressure steam  
 LS = low pressure steam  
 MC = medium pressure condensate  
 LC = low pressure condensate  
 CW = cooling water  
 BD = blow down

- P-9 hydrolyzer feed pump  
 R-1 urea reactor  
 R-2 hydrolyzer  
 T-1 process condensate tank  
 V-1 carbamate separator  
 V-2 ammonia receiver  
 V-3 carbonate accumulator

- L-3 2<sup>nd</sup> vacuum system  
 L-4 prilling tower  
 P-1 HP ammonia pump  
 P-2 HP carbonate pump  
 P-3 HP ammonia booster pump  
 P-4 ammonia solution pump  
 P-5 urea solution pump  
 P-6 urea melt pump  
 P-7 waste water pump  
 P-8 waste water pump

- E-8 LP condenser  
 E-9 1<sup>st</sup> concentrator  
 E-10 2<sup>nd</sup> concentrator  
 E-11 HP preheater  
 E-12 hydrolyzer preheater  
 E-13 HP carbonate preheater  
 K-1 CO<sub>2</sub> compressor  
 L-1 carbamate ejector  
 L-2 1<sup>st</sup> vacuum system

- C-1 MP absorber  
 C-2 dilution tower  
 C-3 HP ammonia scrubber  
 E-1 HP stripper  
 E-2 MP decomposer  
 E-3 LP decomposer  
 E-4 vacuum pre-concentrator  
 E-5 carbamate condenser  
 E-6 ammonia preheater  
 E-7



SYNTHESIS & HP RECOVERY | MP PURIFICATION & RECOVERY | LP PURIFICATION & RECOVERY | VACUUM CONCENTRATION | CONDENSATE TREATMENT | PRILLING

---

### ○ 스남프로게티 工程

스남프로게티 (Snamprogetti)는 1960년대 후반에 그의 암모니아 스트립핑 요소 공정을 시작하였다. 그후 이 공정은 세계에서 가장 큰 단일 요소공장 (2,250t/d 이상의 용량)을 포함한 50여개의 요소공장을 建設하는데 사용되었다.

Fig.2는 이 工場의 공정도를 나타낸 것이다. 이 工程의 原理는 탄산가스가 尿素 反應塔으로 직접 들어가고 암모니아를 스트립핑가스로 사용하는 기본적 특징을 갖인 스타미카본의 공정과 다소 유사하다. 스남프로게티 공정은 또한 스타미카본 공정이 합성부문의 壓力으로부터 저압까지의 한 스텝으로 운전되는데 반하여 중간압력 (17 bar) 및 저압 (3.5bar)으로 운전하는 2 단계의 카바메이트 분해공정을 가지고 있다.

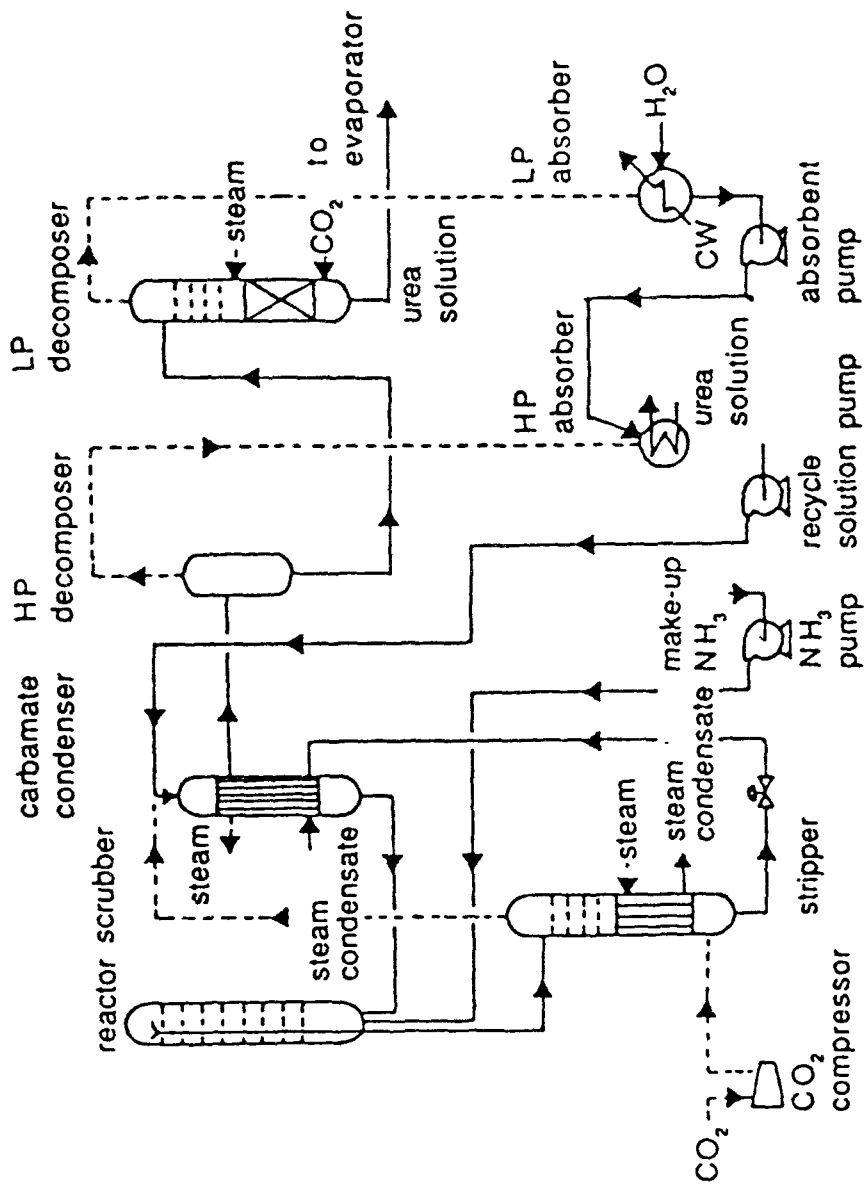
스트립핑 암모니아는 사실상 가스로서 스트립퍼에 들어가지 않고 카바메이트 용액에 용해되어 들어가는데 그것이 스트립퍼내에서 가열되면 카바메이트 용액으로부터 암모니아 가스가 방출된다. 反應塔內的 條件은 스타미카본의 工程보다 더 엄격한데 壓力이 190bar이고 溫度가 160℃이며  $NH_3 : CO_2$ 의 몰比는 35:1로서 좀 높으며 탄산가스의 通過量에 대한 轉換率은 約 66%를 나타낸다.

高壓스트립퍼 上部에서 나오는 gas와 중간압력의 吸收塔으로부터 나오는 溶液은 高壓카바메이트 응축기로 흐르는데 여기서 全體混合物 (약간의 불활성 gas는 별문제로 하고)은 送入 암모니아로 作動되는 이젝터에 의하여 카바메이트 분리기를 경유 反應塔으로 再循環할 수 있도록 凝縮된다. 소량의 암모니아와 탄산가스를 함유하는 不活性gas는 카바메이트 분리기의 上部로부터 중간압력의 分解塔 底部로 보내진다 高壓루프에서의 全體炭酸gas의 轉換率은 85~90%이다.

### ○ TEC-MIC ACES 工程

도요엔지니어링社 (TEC)가 제시한 原價와 에너지절약을 위한 진보적공정 (Advanced Process for Cost and Everygy Saving)은 재래식 全再循環工程과 스트립

Fig.3: ACES Flow Sheet



---

핑工程的 兩特徵을 混合한 새로운 工程이다. 이 工程度는 Fig.3에 나타냈다. 合成 루프는 反應塔, 자체에서 開發한 獨占의 스트립퍼 및 카바메이트 凝縮器로 構成되어 있다. 液體암모니아와 카바메이트 凝縮器로부터 나오는 배출물은 反應塔으로 進入되는데 190 °C, 175bar의 反應塔에서 요소의 合成이 일어난다.  $NH_3 : CO_2$ 의 높은 몰比에서 炭酸가스의 通過量當의 轉換率은 68%이다. 다시 말하면 反應塔은 배플 플레이트(Baffle plate)를 가지고 있는데 그것은 合成溶液의 逆混合을 防止하므로서 反應塔에서의 必要한 滯溜時間을 減少시켜 주는 것이다. 2타이어 스트립퍼(Two-tier Stripper)는 合成부분의 壓力으로 送入되는 炭酸가스로 세척된다. 上層部分 트레이 컬럼으로 되어 있는데 下層部門으로부터 발생하는 증기가 들어오는 요소와 카바메이트 용액으로부터 나오는 약간의 과잉암모니아를 제거해 주므로서  $NH_3 : CO_2$ 의 比를 約 3:1로 減少시켜 준다. 下層部門은 폴링필름형 열교환기인데 거기서 카메이트가 熱分解하고 殘留 遊離암모니아는 逆流炭酸가스 스트립에 吸收된다.

분리된 가스(Stripped gas)는 카바메이트 응축기를 거쳐서 高壓吸收塔으로 들어간다. 二相(웨이이트-오스트나이트) 스테인레스 스틸은 스트립퍼와 카바메이트 응축기를 제작하는데 사용된다. 그의 우수성은 실제 사용에서 인정된바 있으며 오스트나이트계 스테인레스 스틸을 부동태화(부식방지)하기 위하여 소량의 空氣를 사용한다. 카바메이트 응축기에서 암모늄카바메이트의 형성과 암모니아 응축에 의하여 發生된 열은 일부분은 5bar의 스팀을 發生하는데 活用되고 일부는 스트립퍼에서 나오는 요소용액을 가열하는데 活用된다. 카바메이트 凝縮器에서 나오는 溶液은 그래비티 플로우로 反應塔에 再循環된다. 合成部門의 不活性가스는 암모니아와 炭酸가스를 回收하기 위하여 反應塔 上部로부터 스크러버로 보낸다. 分解塔으로 送入되는 不活性 가스중에는 分解塔을 부동태화하기 위한 충분한 量의 酸素를 함유하고 있다. 스트립퍼의 下部에서 나오는 尿素溶液(約 12%의 암모니아를 함유함)은 20bar와 3bar의 壓力으로 각각 運轉되는 후속 分解塔에서 處理된다. 分解塔에서 나오는 가스는 凝

---

축되고 그리고 각각의 吸收塔에서 吸收된다. 高壓分解塔으로부터 나온 정제된 尿素溶液은 저압분해탑을 경유 증발탑이나 또는 크리스탈라이저로 보내지고 다음에 프릴이나 그레놀을 만들기 위하여 프릴탑이나 그레놀레이터로 보낸다.

○ 몬테디손의 IDR 尿素工程

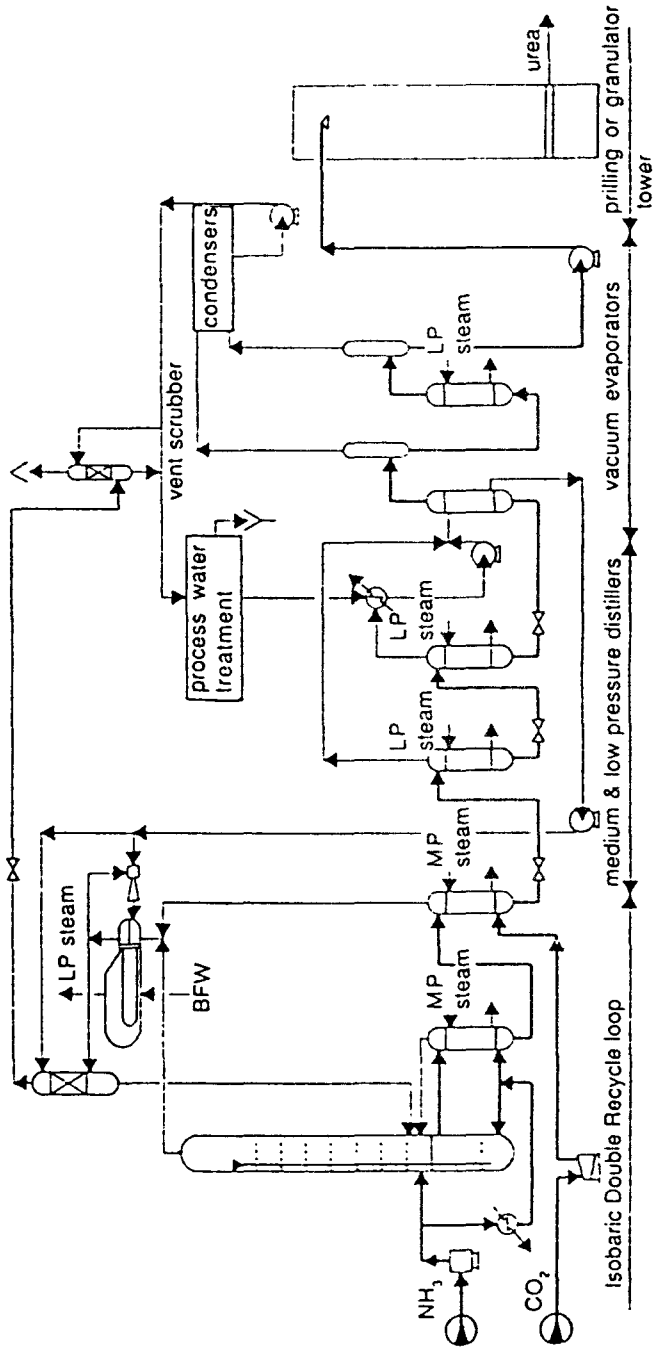
等壓 二重再循環工程은 再設計한 合成反應塔의 使用 및 2개의 스트립퍼 ( 하나는 암모니아를, 다른 하나는 炭酸가스를 스트립가스로 사용 )를 가지고 있는 것이 몬테리손의 재래식 全再循環工程과 다르다.(Fig. 4 參照)

$NH_3 : CO_2$ 의 比는 4에 가까우며 炭酸가스의 通過量當 轉換率은 約 70%를 나타낸다. 合成은 다운커머 (Downcomer)로 연결되어 2개부분으로 나누어진 反應塔에서 185 ~ 190 °C의 溫度와 180 ~ 200 bar의 壓力하에서 일어난다.

反應塔으로부터 오는 尿素溶液中 大部分의 未反應物質은 25bar의 스팀으로 가열되고 合成部門의 壓力으로 運轉되는 2개의 直列스트립퍼에서는 카바메이트가 分解되며 증기 특히 炭酸가스는 암모니아가스에 吸收된다. 殘留암모니아는 두번째 스트립퍼에서 炭酸가스에 의하여 除去된다. 스트립퍼에서 나오는 產物의 두 스트립은 等壓 二重再循環系統 그 自體內에서 생기는 力學的힘 ( 그러므로 壓力을 올리는 裝置가 必要치 않음 )에 의하여 反應塔으로 再循環된다. 200 °C의 첫번째 스트립퍼에서 나오는 암모니아가 많이 들어있는 증기는 反應塔 上層部의 밑에 있는 入口로 직접 들어가며 한편 두번째 스트립퍼에서 나오는 炭酸가스가 많이 들어있는 증기는 공장의 저압부분으로부터 再循環되는 카바메이트 溶液이 들어있는 카바메이트 凝縮器를 通過한다. 凝縮熱은 7bar의 스팀으로서 回收되는데 그것은 工程의 다운스트림에 사용된다.

모든 炭酸가스가 둘째 스트립퍼를 통하여 工場으로 送入되는데 반하여 암모니아는 40%만 첫번째 스트립퍼로 送入된다. 나머지는 2개의 스트립퍼로 反應塔에 직접 들어가는데 하나는 상층부분으로 들어가고 다른 하나는 下層部門으로 들어간다.

Fig. 4: The Isobaric Double Recycle Process



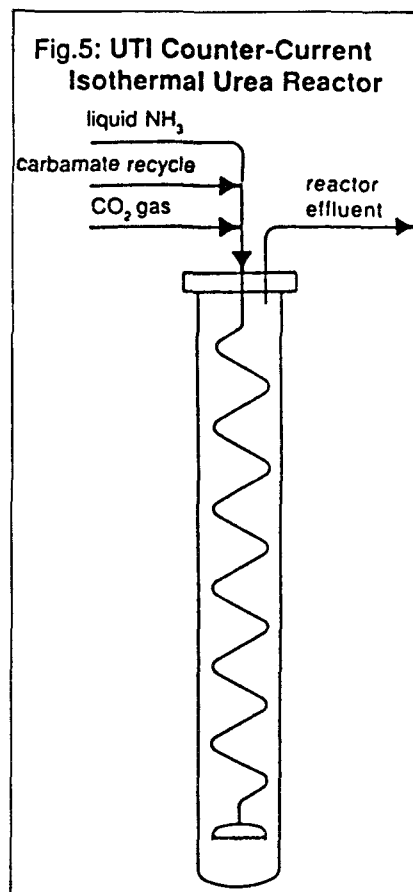
160 ~ 190 °C의 等壓 二重再循環 루프에서 나오는 요소용액은 12 ~ 15 % (중량)의 무반응 암모니아와 10 ~ 13 %의 미반응탄산가스를 함유하고 있다. 이들의 殘留量은 저압회수시스템으로 가열되는 2개의 연속증류장치에서 분해 및 증발된 다음에 응축되어 합성루프로 再循環된다.

2개의 眞空 에바포레이터중 첫번째는 尿素溶液을 증류부문으로부터 나오는 공정증기 (Process Vapours)로 가열하여 프릴이나 그레놀을 만들기 위한 熔融物로 만드는 데 사용되며 두번째 眞空 에바포레이터는 저압 회수시스템을 活用한다.

高壓 스크러버에서 나오는 不活性 가스는 大氣로 排出하기 전에 眞空部門에서 나오는 凝縮水로 세척되며 여기서 얻어지는 溶液은 소량의 反應物質을 回收하기 위하여 증류되며 이것은 카바메이트 溶液으로서 合成루프로 再循環된다.

#### ○ UTI의 熱再循環 尿素工程

尿素技術社 (Urea Technologies Inc.)의 熱再循環工程에 있어서 그의 명칭이 제시하는 바와같이 工程의 熱을 스팀發生에 使用하는 것보다는 그것을 직접 再使用하는데 注目되어 왔다. 여기서 考察한 모든 尿素工程中에서 熱再循環 尿素工程은 탄산가스의 通過量當 轉換率이 가장 높은 76%이다. 이와같은 높은 轉換率은 反應塔 코일의 끝이 열려있는 것 (Fig.5)을 포함하는 特殊反應塔의 設計와 특히  $NH_3:CO_2$ 의 比가 4.2:1로 높기 때문이다. 不動態化用 空氣를 포함하는 암모니아, 재순환 카바메이트 및 送入탄산가스의 약 60%는 壓力 207bar와 온도 195 °C 이하의 反應塔內의 코일에서 反應하여





反應塔의 배출스트림으로 逆流한다. 암모늄카바메이트는 코일內部에서 形成되고 코일 下部로 나와서 코일外側 위로 흐르며 코일內部에서의 카바메이트 생성열은 코일내부에서 카바메이트가 吸熱反應으로 脫水되어 尿素로 되는데 필요한 熱을 供給해 준다. 재래식 底部送來 反應塔과 달리 UTI의 反應塔은 사실상 反應塔의 全體 높이를 통하여 等溫으로 運轉된다. 反應塔排出物은 蒸餾, 冷却되며 그리고 氣는 溶液이 첫번째 分解塔의 分離기에서 나오는 氣는 送來탄산氣의 나머지 40%와 混合되어 熱回收部門에서 部分的으로 凝縮된다. 2개의 混合氣 스트림은 凝縮카바메이트로 되어 再循環된다. 86~88%의 尿素溶液은 그레놀이나 프릴로 造粒하기 전에 蒸發부분으로 보내진다. 合成部門으로부터 나오는 86~88% (중량) 尿素溶液中의 바이유렛함량은 100% 尿素, 乾燥基準에 대하여 0.34% (중량) 정도로 매우 낮다.

工程의 分解 및 分離部門은 壓力 21bar와 1.5bar 2개의 主要 壓力水準으로 運轉된다. 壓力 21bar의 첫번째 分解塔에서 나오는 오프가스(off-gas)는 冷却水 대신에 相對적으로 더 찬 內部工程스트림으로 間接열교환에 의하여 凝縮된다. 그러므로 凝縮熱의 約 80%는 回收되어 工程에 活用하게 된다. 熱은 合成과 分解部門 (Fig. 6 參照)의 다섯개의 주요 열교환기에서 이와같은 方法으로 回收된다. 이들 熱交換器는 在來式 셸 - 튜부식 (Shell-and-tube)으로 設計되고 스테인레스 스틸 316으로 만들어졌다. 全體工場은 스테인레스 스틸 316L이 요구되는 反應塔內部的 라이너를 제외하고 316, 304 L 및 304 스테인레스 스틸과 같은 값이 低廉한 알로이 스틸로 만들어진다.

저속속에 꿈이있고 통장속에 희망있다

Fig.6: Heat Recycle Urea Process

