



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년11월11일
 (11) 등록번호 10-1326343
 (24) 등록일자 2013년10월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C01C 1/04 (2006.01) C07B 63/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2008-0122465
 (22) 출원일자 2008년12월04일
 심사청구일자 2013년04월26일
 (65) 공개번호 10-2009-0060171
 (43) 공개일자 2009년06월11일
 (30) 우선권주장
 11/999,952 2007년12월06일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020020070291 A
 KR1020010005610 A
 US6887449 B2
 US6093380 A

(73) 특허권자
 이씨 앤드 씨 테크놀로지스, 인코포레이티드
 미국 캘리포니아주 91011 라 캐나다- 플린트리지
 세비 체이스 드라이브 4234
 (72) 발명자
 스펜서 3세 허버트 더블유
 미국 캘리포니아주 91355 발렌시아 밀 밸리 로드
 23629
 피터스 에이치 제임스
 미국 펜실베이니아주 18902 도일스타운 존 다이어
 웨이 52
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 제일특허법인, 장성구

전체 청구항 수 : 총 16 항

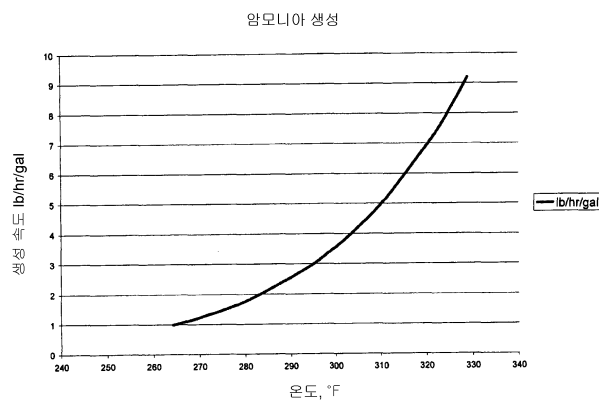
심사관 : 장기완

(54) 발명의 명칭 **요소로부터의 암모니아 제조 방법**

(57) 요약

(a) 가수분해 반응기에서 뷰렛 또는 암모늄 카바메이트를 함유하는 요소(urea)의 수성 용액 또는 요소의 혼합물을 현장에서 가열하여, 본질적으로 요소, 뷰렛 또는 암모늄 카바메이트가 없는 기상 암모니아-함유 생성물을 수득하는 단계로서, 이때 온도 및 압력은 상기 반응기로 유입되는 열에 의해 유지되는 단계; (b) 조작 압력에서 상기 기상 암모니아-함유 생성물을 액상 수성 반응 매질로부터 분리하는 단계; (c) 상기 액상 반응 매질을 기상 암모니아 및 이산화탄소로 추가 전환시키기 위해 반응기 내에 유지시키고/유지시키거나 상기 반응 매질의 적어도 일부를 상기 반응기, 요소 용해기 또는 상기 반응기로의 상기 공급물 용액으로 재순환시켜 추가 전환시키는 단계; 및 (d) 단계 (b)에서 분리된 상기 기상 암모니아 및 이산화탄소-함유 생성물을 요구량 조건을 충족시키는 제어된 속도로 회수하는 단계를 포함하는, 요소로부터의 암모니아 제조 방법으로서, 이때 상기 가수분해 반응기 내 온도는 제어되지 않으나 암모니아에 대한 요구량 조건에 맞추어지도록 변화되며, 상기 압력은 암모니아에 대한 요구량 조건 또는 반응기 조작 온도의 함수로서 변화된다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

한킨스 윌리엄 지

미국 워싱턴주 98075 삼마미쉬 242번가 애비뉴 에
스이 1610

후지타 마도카

미국 캘리포니아주 92604 어빈 체어부르크 애비뉴
15341

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 가수분해 반응기에서 뷰렛(biuret) 또는 암모늄 카바메이트를 함유하는 요소(urea)의 수성 용액 또는 요소의 혼합물을 현장에서(on site) 가열하여, 본질적으로 요소, 뷰렛 또는 암모늄 카바메이트가 없는 기상 암모니아-함유 생성물을 수득하는 단계로서, 이때 온도 및 압력은 상기 반응기로 유입되는 열에 의해 유지되는 단계;

(b) 조작 압력에서 상기 기상 암모니아-함유 생성물을 액상 수성 반응 매질로부터 분리하는 단계;

(c) 상기 반응기로 추가의 수성 용액을 공급하면서 상기 액상 반응 매질을 기상 암모니아 및 이산화탄소로 추가 전환시키기 위해 반응기 내에 유지시키는 단계; 및

(d) 단계 (b)에서 분리된 상기 기상 암모니아-함유 생성물을, 연소 기체 스트림으로부터 NO_x를 제거하는데 필요한 암모니아 요구량 조건을 충족시키는 제어된 속도로 회수하는 단계

를 포함하되, 이때,

상기 가수분해 반응기 내 온도는, 제어되지 않으나 암모니아에 대한 요구량 조건에 맞추어지도록 변화되며,

반응기 조작 압력은, 요소의 가수분해를 위한 가수분해 반응기 내에 적절한 물이 유지되도록 암모니아에 대한 요구량 조건 또는 반응기 조작 온도의 함수로서 변화되고,

평형 용액 농도는, 상기 생성물 기체의 온도가 항상 상기 생성물 기체의 이슬점보다 높게 하는 압력-온도 관계에 의해 유지되는

공정에 의해 요소로부터 암모니아를 생성시킴으로써 기상 암모니아를 사용하여 연소 기체 스트림으로부터 NO_x를 제거하는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 반응기가, 생성물 기체의 흐름을 암모니아 요구량 조건에 맞추어지도록 개방되고 폐쇄되는 제한기 밸브(restrictor valve)가 구비된, 기상 암모니아-함유 생성물 가스에 대한 배출 라인(takeoff line)을 가진 것인, 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

공급물 용액이 20 내지 72%의 요소를 함유하는, 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 용액이, 요소 또는 농축 요소 및 별도의 물 공급원의 공급에 의해 상기 반응기에서 생성되는, 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 반응기로부터 용액을 회수하여, 상기 반응기에 대한 요소 공급물 용액의 제조를 위해 사용하거나 혼합하는, 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 조작 온도가 110℃(230°F) 내지 288℃(550°F) 범위인, 방법

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 요소의 수성 용액 또는 요소의 혼합물이 포름알데하이드 또는 포름알데하이드 화합물들을 갖지 않는, 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 요소의 수성 용액 또는 요소의 혼합물이 포름알데하이드 또는 포름알데하이드 화합물들을 갖는, 방법.

청구항 9

(a) 가수분해 반응기에서 뷰렛 또는 암모늄 카바메이트를 함유하는 요소의 수성 용액 또는 요소의 혼합물을 포함하는 액상 반응 매질을 현장에서 가열하여, 본질적으로 요소, 뷰렛 또는 암모늄 카바메이트가 없는 압축된 기상 암모니아 및 이산화탄소-함유 생성물을 수득하는 단계;

(b) 조작 압력에서 상기 액상 반응 매질로부터 상기 기상 암모니아 및 이산화탄소-함유 생성물을 분리하는 단계;

(c) 상기 반응기로 추가의 수성 용액을 공급하면서 상기 액상 반응 매질을 기상 암모니아 및 이산화탄소로 추가 전환시키기 위해 반응기 내에 유지시키는 단계; 및

(d) 단계 (b)에서 분리된 상기 기상 암모니아 및 이산화탄소-함유 생성물 기체를, 연소 기체 스트림으로부터 NO_x를 제거하는데 필요한 변화되는 암모니아 요구량 조건을 충족시키는 제어된 속도로 회수하는 단계

를 포함하며, 이때,

(i) 상기 반응기 내 압력을 최소값 내지 최대값의 범위로 유지하면서 온도에 대응하여 상기 조작 압력을 상기 범위 내에서 새로운 설정점으로 변화시키고,

(ii) 상기 새로운 압력 설정점을 유지하도록 열 유입을 조정하고,

(iii) 온도를, 암모니아-함유 생성물 기체의 생성 속도를 유지하는데 필요한 온도로 조정하고,

상기 범위 내에서 상기 (i) 내지 (iii)의 과정을 반복함으로써 상기 반응기 내에 필요하거나 사전결정된 양의 물을 유지시키는

공정에 의해 요소로부터 암모니아를 생성시킴으로써 기상 암모니아를 사용하여 연소 기체 스트림으로부터 NO_x를 제거하는 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

공급물 농도와 상기 반응기 내의 목적하는 과잉의 물의 함수로서 압력-온도 관계를 유지하는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

공급물 용액이 20 내지 72%의 요소를 함유하는, 방법.

청구항 12

제 9 항에 있어서,

상기 용액이, 요소 또는 농축 요소 및 별도의 물 공급원의 공급에 의해 상기 반응기에서 생성되는, 방법.

청구항 13

제 9 항에 있어서,

상기 반응기로부터 용액을 회수하여 상기 반응기에 대한 요소 공급물 용액의 제조를 위해 사용하거나 혼합하는, 방법.

청구항 14

제 9 항에 있어서,

상기 조작 온도가 110℃(230°F) 내지 288℃(550°F) 범위인, 방법

청구항 15

제 9 항에 있어서,

상기 요소의 수성 용액 또는 요소의 혼합물이 포름알데하이드 또는 포름알데하이드 화합물들을 갖지 않는, 방법.

청구항 16

제 9 항에 있어서,

상기 요소의 수성 용액 또는 요소의 혼합물이 포름알데하이드 또는 포름알데하이드 화합물들을 갖는, 방법.

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명의 방법은 압력 하에 가열되어 암모니아, 물 및 이산화탄소의 암모니아 기체 혼합물을 제조하는 가수 분해 장치(반응기)에 요소 수용액을 공급하거나 상기 장치에서 요소 수용액을 생성하는 것을 포함한다. 본 발명에서, 상기 반응기 조작 압력 및 온도는 암모니아 요구량 조건에 맞추어지도록 변할 수 있다. 상기 반응기 압력은 암모니아 요구량 또는 반응기 조작 온도에 따라 변하도록 설정된다. 상기 조작 압력은, 정상 작동 시, 상기 기체들의 농도가 상기 반응기 내 조성물과 평형상태로 유지되고 상기 공급 조성물의 전환 생성물과 같게 유지되도록 변한다. 전형적인 방법에서, 상기 공급물 용액은 물에 대해 요소가 40 내지 50 중량% 범위이다.

배경기술

[0002] 유틸리티 업체 및 A/E 회사들은 요소를 암모니아로 전환시키는 기술에 매우 관심을 보여왔다. 유틸리티 업체들은 SCR 프로젝트용 무수 및 수성 암모니아에 대한 바람직한 대안으로 요소를 점점 선택하고 있고, 몇몇 주요 업체들은 요소를 암모니아 대안으로 수행하고 있으며, 많은 잠재적인 사용자들은 현재 및 장래 프로젝트 시스템을 활발하게 평가하고 있다. 암모니아를 이용한 SO₂ 세정과 같은 다른 방법들은 암모니아에 대한 요소의 사용을 평가하고 있다. 본 발명의 개선점은, 요소로부터 암모니아를 제조하는 데 필요한 열 조건을 상당히 감소시키기 위한 수단을 제공함으로써 이러한 점을 더욱 실현가능케 한다. 다른 적용 또한 암모니아의 현장 저장을 감소시키기 위한 암모니아 제조의 용도를 평가하고 있다.

[0003] 업체들의 NO_x 배출 제어에 대한 더욱 많아진 조건들, 및 환원제로 암모니아를 요구하는 SCR 프로젝트에서의 이들의 시행에 대한 반응으로 요소-암모니아 전환 기술이 개발되고 있다. 무수 암모니아는 유해한 독성 화학물질로 간주되며 EPA 및 OSHA에 의해 엄격한 규정의 적용을 받고 있다. 수성 암모니아는, 덜 농축된 것일지라도, 유사한 위험을 제공하고, 지역 당국에 의해 점점 더 규제되거나 제한받고 있다. 무수물에 대한 대안으로 수성 암모니아를 사용하면, 화학물질 및 에너지에 대한 작동 비용이 크게 증가하고 수송 및 저장 조건이 가혹해진다. 이러한 단점들은 더 묽은 수용액을 고려할 만큼 심각하다.

[0004] 요소-암모니아 전환 및 다른 주문형 요소-암모니아 전환 시스템은 공급원료 화학물질로 요소를 사용함으로써 암모니아의 수송 및 저장과 관련된 위험을 전적으로 회피한다. 상기 방법은 요소 용액을 필요한 암모니아 기체 혼합물로 변환시켜 상기 NO_x 제어 시스템, 및 암모니아를 사용하는 다른 시스템의 동적 조건을 충족시킨다.

[0005] 초기 시스템은 300°F의 조작 온도, 60 내지 80 psig의 조작 압력 및 40%의 요소 공급물 농도로 설계된다. 더 높은 요소 공급물 농도는 상기 공급물 용액 내 물을 증발시키는 데 필요한 에너지를 감소시킴으로써 작동 비용을 절감한다. 시장이 성숙됨에 따라, 더 고온 설계 및 더 높은 50% 요소 공급물 농도는 시스템의 자본 비용뿐 아니라 에너지 소비를 절감할 수 있다.

[0006] 요소의 가수분해 속도는 과잉의 물에 의해 증가되므로, 상기 반응기 액체 내에 적당한 물을 유지하는 것이 상기 방법에 필수적이다. 그러나, 50% 이상의 요소 공급물의 경우, 반응기에서 감소되는 물 때문에 암모니아의 제조 속도가 감소될 가능성을 고려하여야 한다. 스펜서(Spencer) 등의 문헌["Design Concentrations for

Generating Ammonia from Urea for NOx Control with SCRs", AWMA 2007 Conference]에 따르면, 반응기가 일정 압력으로 유지되는 경우 반응에 유용한 물은 온도 증가에 따라 감소됨을 보여준다.

- [0007] 브룩스(Brooks) 등의 미국 특허 제6,761,868호는 온도 및 압력을 모두 제어함으로써 상기 문제점을 다룬 수단을 개시하고 있다. 본 발명에서, 반응기 온도는 제어되지 않고 압력은 암모니아 요구량 조건 또는 온도의 함수로 조정된다. 브룩스 특허는 반응기 내 농도를 공급물 농도로 유지하기 위한 압력 및 온도를 개시하고 있지만, 본원에 나타낸 바와 같이, 반응기 내 농도를 공급물 농도와는 무관하게 필요한 값으로 유지할 수 있는 방법에 대해서는 개시하고 있지 않다.
- [0008] 쿠퍼(Cooper) 등의 미국 특허 제6,077,491호는 온도 및 압력을 열에 의해 유지하여 생성물 기체를 생성하는 방법을 개시하고 있지만, 반응기 내 액체 농도를 거의 상수값으로 유지하는 방법은 개시하지 못하고 있다.
- [0009] 쿠퍼 또는 브룩스 특허 모두 반응기 내 압력을 요구량 조건의 함수 또는 온도의 함수로 변화도록 하는 것에 따른 이점은 개시하지 못하고 있다.
- [0010] 2차적인 쟁점은 용액 내 요소 농도를 더 높은 농도로 유지하는 데 필요한 추가의 열이다. 40% 요소 농도에서, 요소 공급 시스템의 추적 열에 대한 필요조건은 감소되지만, 반응기 에너지 소비는 늘어난다.
- [0011] 본 발명은 반응기 내 물 수지(balance)를 유지하기 위해 설계 시 고려해야 할 사항을 점검한다. 이는 상기 생성물 기체 조성이 기체 생성 속도의 변화 중에 거의 일정하게 유지된다는 이점을 갖는다. 본 발명의 또 다른 이점은, 상기 반응기는, 모든 요구량 조건에서, 상기 생성물 기체 온도가 요소의 암모니아 생성 방법에서 상기 기체 이슬점 계산치를 항상 초과하도록 작동될 수 있다는 점이다. 이러한 결과는 덜 부식성이고 보다 긴 내구력을 갖는 반응기에서 얻어진다.

발명의 내용

과제 해결수단

- [0012] 본 발명은 요소로부터 암모니아를 제조하는 방법을 포함하며, 이 방법은 하기 단계를 포함한다:
- [0013] (a) 가수분해 반응기에서 뷰렛(biuret) 또는 암모늄 카바메이트를 함유하는 요소의 수성 용액 또는 요소의 혼합물을 현장에서(on site) 가열하여, 본질적으로 요소, 뷰렛 또는 암모늄 카바메이트가 없는 기상 암모니아-함유 생성물을 수득하는 단계로서, 이때 온도 및 압력은 상기 반응기로 유입되는 열에 의해 유지되는 단계;
- [0014] (b) 조작 압력에서 상기 기상 암모니아-함유 생성물을 액상 수성 반응 매질로부터 분리하는 단계;
- [0015] (c) 상기 액상 반응 매질을 기상 암모니아 및 이산화탄소로 추가 전환시키기 위해 상기 반응기에 유지시키고/유기시키거나 상기 반응 매질의 적어도 일부를 상기 반응기, 요소 용해기 또는 상기 반응기로의 상기 공급물 용액으로 재순환시켜 추가 전환시키는 단계; 및
- [0016] (d) 단계 (b)에서 분리된 상기 기상 암모니아 및 이산화탄소-함유 생성물을 요구량 조건을 충족시키는 제어된 속도로 회수하는 단계;
- [0017] 이때 상기 가수분해 반응기 내 온도는 제어되지 않으나 암모니아에 대한 요구량 조건에 맞추어지도록 변화되며, 압력은 암모니아에 대한 요구량 조건 또는 반응기 조작 온도의 함수로 변화된다.
- [0018] 본 발명은 또한 연소 기체 스트림으로부터 질소 산화물을 제거하는 방법을 포함하며, 이 방법은 하기 단계를 포함한다:
- [0019] (a) 가수분해 반응기에서 뷰렛 또는 암모늄 카바메이트를 함유하는 요소의 수성 용액 또는 요소의 혼합물을 현장에서 가열하여, 본질적으로 요소, 뷰렛 또는 암모늄 카바메이트가 없는 기상 암모니아-함유 생성물을 수득하는 단계로서, 이때 온도 및 압력은 상기 반응기로 유입되는 열에 의해 유지되는 단계;
- [0020] (b) 조작 압력에서 상기 기상 암모니아-함유 생성물을 액상 수성 반응 매질로부터 분리하는 단계;
- [0021] (c) 상기 액상 반응 매질을 기상 암모니아 및 이산화탄소로 추가 전환시키기 위해 상기 반응기에 유지시키는 단계, 및/또는 상기 반응 매질의 적어도 일부를 상기 반응기, 요소 용해기 또는 상기 반응기로의 상기 공급물 용액으로 재순환시켜 추가 전환시키는 단계;

- [0022] (d) 단계 (b)에서 분리된 상기 기상 암모니아 및 이산화탄소-함유 생성물을 제어된 속도로 회수하는 단계; 및
- [0023] (e) 상기 기상 암모니아-함유 생성물을 상기 연소 기체 스트림과, 본질적으로 상기 연소 기체 스트림 내 질소 산화물 제거의 요구량 조건에 적합한 속도로 접촉시키는 단계;
- [0024] 이때 상기 가수분해 반응기 내 온도는 제어되지 않으나 암모니아에 대한 요구량 조건에 맞추어지도록 변화되며, 압력은 암모니아에 대한 요구량 조건 또는 반응기 조작 온도의 함수로 변화된다.
- [0025] 상기 온도는 상기 가수분해 반응기로 첨가되는 열을 조절함으로써 암모니아에 대한 요구량 조건에 맞추어진다. 암모니아 요구량 공급원으로부터의 요구 신호, 예를 들어 암모니아를 소비하는 화학 반응, 예컨대 NOx를 함유하는 연소 기체 스트림을 이용하여 상기 반응기로부터의 배출에 대한 제한을 개폐함으로써 상기 생성물 기체의 흐름이 상기 암모니아 요구량 조건에 충족되도록 한다.
- [0026] 암모니아에 대한 요구량 조건이 증가하는 경우, 예를 들면 연소 기체 스트림에 의해 제공되는 NOx 양이 증가하는 경우, 전형적으로는 상기 가수분해 반응기로부터의 암모니아 기체 배출 라인(takeoff line) 내 밸브를 개방하여 기체의 흐름을 증가시킨다. 마찬가지로, 요구량 조건의 감소가 있는 경우 밸브를 폐쇄한다. 주어진 조작 온도에 대한 요구량 조건이 증가하면, 상기 반응기 내 압력은 감소할 것이고, 요구량 조건이 감소하면, 압력은 증가할 것이다.
- [0027] 이때, 상기 반응기 내로 유입되는 열은 상기 압력이 감소하는 경우 증가하고, 상기 압력이 증가하는 경우 감소한다. 반응 공정 및 수분 증발열의 흡열 성질 때문에, 유입 열의 증가는 반응기 온도를 감소시킬 것이고, 유입 열의 감소는 반응기 온도를 증가시킬 것이다. 본 발명 이전에는, 상기 압력은 상기 반응기로의 유입 열을 제어함으로써 조작 온도 또는 요구량 조건의 변화에 따라 일정한 값으로 유지되었다. 본 발명의 개선된 방법에서, 상기 압력은 일정하게 유지되지 않고, 상기 암모니아 요구량 조건 또는 반응기 온도에 따라 조정된다. 실제로, 이는 압력 설정 점을 수립함으로써 행해질 수 있다. 종래 기술에서, 상기 압력은 일정하게 유지되었다. 그러나, 본 발명의 개선된 방법에서, 압력 설정 점은 상기 가수분해 반응기 내 물의 바람직하거나 기설정된 양을 유지하도록 온도 또는 암모니아 요구량 조건과 관련하여 변화된다. 상기 유입 열은 상기 반응기 압력이 새로운 설정 점에 적합하도록 조정되며, 이어서 온도를 변화시킨다. 실제로, 반복적인 과정이 수행되어 상기 반응기 내 물 수지는 거의 일정하게 된다.
- [0028] 이하의 상세한 설명은 본 발명에 의해 제공되는 발명의 의미를 더욱 잘 예시하기 위해 제공된다.
- [0029]

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0030] **물 수지(water balance)**
- [0031] 250 내지 400°F의 조작 온도 및 30 내지 180 psig의 조작 압력에서, 반응기 액체 용액에 수용된 암모니아 및 이산화탄소의 농도는 비교적 낮다. 이상(ideal) 기체 거동을 가정한다면, 상기 용액의 평형을 이해하는 데는 라울(Raoult)의 법칙 및 돌턴(Dalton)의 법칙이 이용될 수 있다.
- [0032] 라울의 법칙에 의하면, 이상 용액 내 각 성분의 증기 압력은 개개 성분의 증기 압력 및 상기 용액에 존재하는 성분의 몰 분율에 관계된다고 한다. 상기 용액이 화학적 평형에 있는 경우, 상기 용액의 전체 증기 압력은:
- [0033]
$$P_{solution} = (P_1)_{pure} X_1 + (P_2)_{pure} X_2 \dots\dots$$
- [0034] 여기서, $(P_i)_{pure}$ 는 순수한 성분의 증기 압력이고, X_i 는 상기 성분의 용액 중의 몰 분율이다($i=1,2,3, \dots$).
- [0035] 암모니아 생성 공정의 물 수지를 계산하기 위해, 반응기 용액에 용해되는 요소 및 암모니아 카바메이트는 제로(0)의 증기 압력을 갖는 것으로 처리된다.
- [0036] 돌턴의 법칙에 의하면, 기체 혼합물의 전체 압력은 상기 혼합물 내 각 기체의 부분 압력의 합이라고 한다. 돌턴의 법칙은 $P = P_A + P_B + \dots$ 로 나타낼 수 있으며, 여기서 P_j 는 기체 J의 부분 압력이고, P는 혼합물의 전체 압력이다.

[0037] 부분 압력은 하기와 같이 정의된다:

$$P_J = y_J P$$

[0038]

[0039] 여기서, y_J 는 기체 J의 몰 분율로서, 혼합물에 존재하는 기체 분자들의 전체 몰수에 대한 기체 J의 몰수의 비이다. 이러한 정의에 의하면, 어떤 기체들의 혼합물의 전체 압력은 그들 부분 압력의 합이다.

[0040]

$$P_{total} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots = y_1 P_{total} + y_2 P_{total} + y_3 P_{total} + \dots$$

[0041]

위 내용에 기초하여, 반응기 용액 내 요소-카바메이트의 평형 농도를 온도 범위에 걸쳐 측정할 수 있다. 도 2 및 도 3은, 요소-암모니아 전환 반응기의 경우, 전형적인 조작 압력 및 온도에서 40% 및 50% 요소 공급물 용액에 대해 측정된 요소-카바메이트 평형 농도를 나타낸다.

[0042]

이들 도면에 의하면, 반응기의 조작 온도가 증가됨에 따라, 공칭 조작 압력을 증가시켜, 과잉의 물을 반응기에 유지시킴으로써 가수분해 반응이 계속 촉진되도록 해야 한다.

[0043]

40% 요소 공급물 농도에 의한 315°F의 최대 온도 및 60 psig의 조작 압력에서 작동하도록 설계된 요소-암모니아 전환 반응기의 경우, 도 2에 의하면, 요소-카바메이트 농도는 상기 반응기에서 상기 용액의 약 50%이다. 최소 함량(10%) 및 보다 낮은 반응기 온도에서, 요소-카바메이트 농도는 60 psig의 조작 압력에 대해 약 20%로 감소한다.

[0044]

대부분의 순환형 유틸리티 용도에서, 전형적인 제어 범위는 약 33% 내지 100% 함량이며, 이때 반응기 액체 요소-카바메이트 농도는 38% 내지 50%이고, 과잉의 물(62% 내지 50%)이 유지된다. 80 psig의 정압 설정점, 36% 요소 공급물 및 295°F의 전형적인 최대 조작 온도에서 작동되는 알레기니 에너지(Allegheny Energy)의 상용 실증 유닛의 경우, 상기 요소-카바메이트 농도 범위는 15 내지 25%이다. 305°F 이하의 온도, 40% 공급물 용액 및 60 psi의 정압 설정점에서 작동되는 또 다른 상용 플랜트에서의 1차년 작동 중, 요소, 카바메이트 및 요소-포름알데하이드 화합물의 측정된 농도 범위는 44% 내지 57%였다. 이들 유닛 모두는 전형적인 일주성(daily cycling) 보일러였고, 현장 계측치는 예측된 물 수지와 잘 일치하였다.

[0045]

감소된 조작 압력에서는, 요소-카바메이트 농도가 증가할 것이지만, 물은 물 부족 한계점으로 감소할 것이다. 이 경우, 가수 분해 반응의 속도도 또한 감소할 것이며, 암모니아 생성 속도를 유지하기 위해서는 더 높은 조작 온도가 필요할 것이다. 이 경우, 반응기 조작 압력은, 다음 섹션에서 논의되는 바와 같이, 생성 기체 이슬점 온도에 미치는 압력 효과를 또한 고려하면서, 증가될 필요가 있다.

[0046]

요소-암모니아 전환 반응기: 이슬점

[0047]

이슬점 고찰

[0048]

요소-암모니아 전환 반응기는 이슬점이 정상 최소 조작 온도 미만이 되는 압력하에서 작동되도록 설정하여 시스템에서 일반적인 부식 속도를 증가시키는 응축 생성물의 형성을 방지해야 한다. 정상적인 디자인에 포함되는 부식 허용치는 이슬점 미만에서의 확장된 작동을 허용하지만, 작동을 상기 이슬점 초과로 유지할 것이 권고된다. 본 발명의 작동 과정은 이전에 수득될 수 있었던 것보다 더 넓은 작동 범위에 대해 행해질 수 있다. NH₃-CO₂-H₂O 기체 시스템에 대한 상평형 고찰에 의해, 이슬점 온도는, 하기에 설명되는 바와 같이, 압력 및 농도의 함수로 결정될 수 있다.

[0049]

기상 혼합물의 이슬점 측정

[0050]

하기에 제시된 알고리즘은 NH₃-CO₂-H₂O 기체 혼합물로부터의 응축에 대한 이슬점 온도를 계산하는 데 적용될 수 있는 절차를 제공한다.

[0051]

물성치 추정 방정식은 NH₃-CO₂-H₂O에 대한 기술 문헌 및 요소 생성을 다룬 논문에서 찾을 수 있으며, 요소-암모니아 전환 시스템에서 경험하는 것들을 비롯한 폭넓은 온도 및 압력 범위에서 유효하다.

[0052]

생성 기체와 반응기 액체가 평형인 경우, 액상 농도의 결정은 액체 내 요소, 카바메이트 및 요소 포름알데하이드

드 종(species)의 존재가 추가의 비-이상성을 포함하지 않는, 즉 액체에 물만 존재하는 것과 같은 방식으로 물 내 요소 용액이 암모니아와 상호작용하는 것으로 가정한다. 이 계산을 더욱 정확히 하기 위해서는, 액체 내 요소 및 다른 이온성 종에 대한 활성 계수가 포함되어야 할 것이다.

[0053] 제시되는 알고리즘은 다음과 같다.

[0054] 주어진 T 및 y를 가지고, P 및 x에 대해 풀어야 한다. 하기 방정식으로 시작한다:

$$x_i y_i P_i^{sat} = y_i \Phi_i P$$

[0055]

여기서,

[0057] y_i 는 기상에서 성분 i의 농도이다.

[0058] Φ_i 는 기상에서 성분 i의 플러그시티(fugacity) 계수(y, P 및 T의 함수)이다.

[0059] P는 전체 압력이다.

[0060] x_i 는 액상에서 성분 i의 농도이다.

[0061] y_i 는 액상에서 성분 i의 활성 계수(x 및 T의 함수)이다.

[0062] P_i^{sat} 는 온도 T에서 성분 i의 포화 증기 압력이다.

[0063] P^{sat} 는 성분들이 그들의 임계 상태 미만으로 존재하는 경우에만 유효하다. 암모니아는 임계 온도 및 압력보다 위에 있으므로, Φ_i 를 포함하는 플러그시티 방정식을 사용하여야 한다. 매트랩(MATLAB) 6.5를 이용한 반복계산법에 의해 플러그시티 유무에 따른 이슬점 곡선을 포함하는 도 4의 데이터를 얻었다(매트랩 6.5는 플러그시티에 근거하였다).

[0064] **플러그시티 없는 이슬점**

[0065] 이슬점은 또한 플러그시티 고찰 없이 라울의 법칙을 이용하여 더 간단하게 측정되었다. 둘 모두의 결과를 도 4에서의 물 이슬점과 비교하였다. 예상했던 바와 같이, 요소-암모니아 전환 생성 기체의 이슬점들은 순수한 물보다 낮다. 물, 암모니아 및 이산화탄소 간의 상호작용에 적합한 플러그시티를 고려한 경우, 약간 더 높은 이슬점들이 측정되었다.

[0066] **요소-암모니아 전환 반응기 작동 환경**

[0067] 대부분의 요소-암모니아 전환 반응기들은 액위(liquid level)를 일정하게 제어하면서 작동되어, 도 6에 나타낸 바와 같은 고정된 액체 공간 및 증기 공간을 생성한다. 반응기 압력은 공칭 40 내지 120 psig로 제어되는 반면, 온도는 생성 속도에 따라 250 내지 315°F로 변한다.

[0068] 반응기 액체는 전형적으로 15 내지 50% 요소, 0 내지 18% 고급(higher) 요소 유도체들 및 3 내지 6% 암모니아를 함유한다. 250°F 초과 온도에서, 형성된 액체 내 임의의 암모늄 카바메이트는 암모니아 및 이산화탄소로 바로 분해되므로, 반응기 액체에는 암모늄 카바메이트가 매우 적은 농도(1 내지 2%)로 존재할 것이다. 나머지 양은 물이다.

[0069] 도 2의 그래프로부터, 생성 기체가 80 psig(40% 요소 용액 공급물)로 존재하는 경우, 기체는 온도가 296°F를 초과하는 동안은 응축하지 않을 것이다. 한편, 50% 요소 용액 공급물의 경우, 기체 조성은 상이하고, 이 생성물(80 psig에서)은 온도가 275°F를 초과하는 동안은 응축이 개시되지 않을 것이다.

[0070] 낮은 함량에서, 반응기 내 생성 기체 온도(250 내지 275°F)는 80 psig의 조작 압력에서 기체 혼합물 이슬점들 미만에서 작동할 수 있다. 이러한 작동 범위에서, 물 내 암모니아-함유 묽은 용액은 더 차가운 표면과 접촉할 때마다 기체 스트림에서 응축한다. 반응기 내부를 검사한 결과, 상기 액체 응축이 기체-측 반응기 표면을 오염시키는 것으로 나타났다. 차가운 표면에서 응축하는 증기는 또한 기체 측 표면에서의 부식 속도를 약간 더 높

이는 데 기여하므로, 조작 압력을 조정함으로써 가능한 한 최소화되어야 한다. 본 발명의 절차를 이용하여 응축을 피해야 한다.

[0071] 요소-암모니아 전환 반응기가 이슬점을 피하는 기체 측 조건 및 400°F 미만의 온도에서 작동하도록 설계함으로써, 열 소멸(heat sink) 고려로 인해 반응기 용기 및 파이프용 316L SS 재료들, 및 몇몇 장비 및 밸브용의 더욱 특수한 재료들의 경우에 3 밀(mi1)/년 미만의 만족스런 부식 속도가 수득되었다. 본 발명에 의하면, 부식을 방지하는 작동 범위가 커진다.

[0072] 열을 반응 공정에 제공하여, 온도 또는 암모니아 요구량의 함수로 설정되는 압력을 유지한다. 반응기 온도가 암모니아 요구량의 함수로 되는 관계식(즉, 온도 T가 하기의 관계식을 따름)을 이용함으로써 요구 신호에 의해 압력을 또한 설정할 수 있다:

$$T = b/k(\ln(G/A))$$

[0073] 여기서, G는 생성 속도(단위 시간당 양)이고, B, k 및 A는 상수이다.

[0075] 압력 설정점은 관계식 P=f(T)에 따라 조정되며, 여기서 상기 함수는 반응기 내 용존 고체가 비교적 일정한 농도를 유지하도록 선택된다. 일정한 용액 농도를 유지하기 위한 압력과 온도의 이론적인 관계는 도 7 및 도 8에 도시되어 있다. 함수 f(T)는 상기 도면의 곡선이나 측정 농도로부터 온도 및 압력의 함수로 전개될 수 있다. 파일럿 테스트 데이터에 의하면, 더 높은 용액 농도 근방에서의 작동은 주어진 반응기 액체 부피가 물이 부족하게 되는 반응 지점까지 더 많이 생성됨을 나타낸다. 78% 초과액의 임의의 용액은 가수분해를 완결하기 위한 물이 부족할 것이다.

[0076] 발명의 상세한 설명

[0077] 요소 용액은 가수분해 반응기로 공급되거나 가수분해 반응기에서 생성되고, 상기 요소는 정량적으로 암모니아 및 이산화탄소로 전환되며, 이는 상기 전환된 공급물 용액과 화학양론적 당량의 암모니아, 이산화탄소 및 수증기 생성 기체를 생성한다. 반응기의 온도 및 압력을 유지하기 위해 열이 제공된다. 본 발명에서의 개선점은 반응기의 압력을 생성 속도 또는 반응기 온도의 함수로 조절하는 데 있다. 상기 압력은, 반응기 내 파이프의 물이, 암모니아 요구량에 맞게 조절되는 온도 및 암모니아 생성 속도 변화에 따라 비교적 일정한 값으로 유지되도록 하는 방식으로, 조절된다.

[0078] 하기의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐이다.

실시예

[0079] 실시예 1

[0080] 실시예 1에서, 요소, 농축 요소 및 물 또는 스팀의 각 스트림을 공급함으로써 40% 공급물 용액이 반응기에 공급되거나 반응기에서 생성된다. (건조한 요소는 통상적으로 프릴되고(prilled) 포름알데하이드 코팅된다.) 반응기 내 상기 용액을 가열하기 위해 열이 제공된다. 열 유입을 조절하여 반응기 내 압력을 설정 압력으로 유지한다. 압력은 초기에 30 psia 초과액의 개시 값으로 설정된다. 일단 반응기가 가열되어 30 psia에서 기체를 생성하게 되면, 압력 설정 점은 도 7에 도시된 데이터에 따른 반응기 온도와 상응하는 압력으로 설정된다. 이는 여러 가지 수단, 예를 들어 표 검색(table look up) 또는 도 7의 데이터에 적합한 식으로부터 계산하는 수단에 의해 행해질 수 있다. 바람직한 용존 함량은 초기에 상기 공정을 위해 예를 들어 30%로 선택된다. 이는 매우 과잉의 물을 요소에 제공할 것이고, 반응기 내 용액에 낮은 염 석출 온도를 제공할 것이다. 반응기 배출 밸브는 바람직한 암모니아 생성 속도에 맞추어 개폐된다. 반응기로의 열 유입은 상기 반응기를 압력 설정 점으로 유지하는 데 필요한 만큼 증감된다. 더 높은 함량의 기체를 생성하기 위해서는 보다 고온의 온도가 필요하기 때문에, 요구량이 높아질수록 보다 많은 열이 유입될 필요가 있고, 반응기의 온도는 압력을 압력 설정 점으로 유지하기 위해 자동적으로 조절될 것이다. 반응기로부터의 기체 회수 속도가 변함에 따라, 상기 압력 설정 점은 상기 요구량 속도에 따르거나 반응기 온도의 함수에 의해 새로운 값으로 조절된다. 온도가 증가함에 따라 압력 설정 점은 증가되고, 이는 더 많은 열이 반응기에 유입되도록 할 것이며, 이 또한 반응기가 새로운 더 높은 생성 속도에 빨리 도달하도록 촉진할 것이다. 요구량이 감소하는 경우, 압력은 증가하기 시작할 것이고, 이는 열

유입의 감소를 유발할 것이다. 상기 공정에 열이 사용되는데, 이는 상기 공정 반응이 흡열적이고 물이 증발하기 때문이다. 열이 사용됨에 따라, 반응기 온도는 감소한다. 이는 이제 압력 설정 점을 낮출 것이다. 상기 압력 설정 점이 낮아지므로, 열 유입을 제어하면 반응기로의 열 유입은 더 감소될 것이고, 이는 온도가 새로운 요구량 조건에 맞추어지도록 기체 생성을 감소시킬 것이다.

[0081] 본 실시예에서는, 일정한 공급물 농도가 반응기에 공급되거나 반응기에서 생성되고, 반응기의 조작 온도는 압모니아 요구량 조건을 충족하도록 변할 수 있다.

[0082] 본 실시예에 제시된 모드에 의한 작동에는 몇 가지 이점이 있다. 하나는 배출 기체 조성이 암모니아 요구량의 증감에도 거의 일정하게 유지될 수 있다는 점이다. 반응기가 일정한 압력 및 일정한 공급물 농도로 작동되는 경우, 전형적으로 함량 증가 중에는 기체 생성물 내에 과잉의 물이 존재할 것이고, 함량 감소 중에는 반응기에 새로운 물 수지가 수득될 때까지 생성 기체 내에는 물이 부족할 것이다. 단지 점증적으로 느린 변화로, 물은 고정된 압력 설정 점과 균형을 이룬다. 압력을 조작 온도에 적합하게 조절함으로써, 반응기에서 유출되는 기체 조성물은 반응기에 공급되거나 반응기에서 생성되는 공급물 농도에 대한 평형 값의 조성물로 유지될 수 있다. 이 접근법에 의하면, 더 일정한 물 수지가 반응기에서 유지됨으로써, 브룩스 등의 문헌에 개시된 것과 같은 공급물 농도의 변화가 없는 더욱 일정한 배출 기체 조성물을 유발한다. 상기 공급물 농도를 조건에 적합하게 변화시키는 것은 요소를 물과 혼합하고 용해시키기 위한 시간과 열 조건만으로도 어려운 일이다.

[0083] 또 다른 이점은 보다 주어진 배출 밸브(offtake valve)에 대해 넓은 동적 제어 범위가 수득된다는 점이다. 기

본적인 밸브 흐름 방정식은 $Q = K\sqrt{\Delta P}$ 이며, 여기서 Q는 유속이고 ΔP는 밸브를 가로지르는 압력 강하이 며, K는 밸브 계수 Cr과 관계된 상수로서 밸브 개방의 함수가 된다. 예를 들어, K가 10배수로 변할 수 있는 배 출 제어 밸브의 경우, 유속은 10배수의 범위에서만 정확히 제어될 수 있다. 예를 들어, 100% 흐름은 이용가능 한 반응기 크기에 적합한 암모니아를 생성하도록 311°F의 온도를 필요로 함으로써 30% 물 수지를 유지하고, 80 psig의 압력이 도 7에 따라 요구된다. 이제 요구량 조건이 15.7배수로 감소한다고 하자. 그러면, 흐름은 밸브 의 제어 범위 미만으로 존재한다. 새로운 유속에서, 압력은 30 psig로, 온도는 270°F로 감소할 것이다. 100% 흐름에서, 필요한 K 값은 80 psig에서 11.2이다. 감소된 흐름에서, 압력이 80 psig로 유지되는 경우, 0.71의 K 값이 필요하고, 다른 밸브가 요구될 것이다. 압력을 본 실시예에서 기술된 작동 모드에서와 같은 30 psig로 감 소시킴으로써, 1.2의 K 값이 필요하며, 이는 본 실시예에서의 밸브의 동적 범위의 10배수 내에 여전히 존재할 것이다. 본 실시예에서, 밸브는 대기압으로 배출되고 온도 효과는 무시되는 것으로 가정하였다.

[0084] 요구 신호가 휴대폰의 경우에서와 같은 공급물 순방향 신호인 경우, 반응기 내 압력을 측정할 수 있고 필요한 밸브 개방을 바람직한 흐름으로 계산할 수 있다.

[0085] 본 방법의 또 다른 이점은 생성물 기체 온도를 항상 상기 기체 이슬점보다 높게 가질 수 있는 능력이다. 예를 들어, 상기 생성물 기체의 이슬점은 40% 공급물 용액의 경우 80 psig에서 296°F이다. 요구가 강하됨에 따라, 기체 온도는 본 실시예에서는 이슬점 미만인 270°F로 강하할 것이다. 이는 반응기의 기체 측 상에 부식을 유발 할 수 있다. 그러나, 압력이 요구량 조건 또는 반응기 온도에 따라 본 실시예에서와 같이 30 psig로 감소되는 경우, 현재 270°F의 온도인 생성물 기체는 이슬점을 초과하여 유지되는데, 이는 감압에 따른 상기 생성물 기체 의 이슬점이 이제 256°F이기 때문이다.

[0086]

[0087] 실시예 2

[0088] 실시예 2는, 압력 암모니아 요구량 함량 곡선이 도 1의 온도 요구 관계로부터 전개되고, 반응기 내 일정한 물 수지에 대한 온도 압력 관계가 도 7 및 8에 도시된 바와 같다는 점을 제외하고는 실시예 1과 유사하다. 본원에 개시된 절차를 이용하여 유사한 곡선 및 관계가 다른 공급물 농도의 경우 또는 온도의 함수로서의 압력 설정 점 을 세팅하는 관계에 전개될 수 있거나, 암모니아 생성 속도는, 고정된 공급물 농도로 작동하는 여러 가지 압력 및 온도에 대한 반응기 용액 농도의 측정값으로부터 당업자가 결정할 수 있음을 주목하여야 한다. 실제로, 조 작 압력 설정 점은 여러 가지 고정된 함량 및 측정된 반응기 용액 농도에 대해 수동적으로 조절될 수 있다. 밀 도 측정치는 상기 용액 농도의 측정치를 얻는 데 사용될 수 있다. 본 실시예에서, 압력 설정 점은 반응기 온도 대신에 요구 신호에 의해 설정된다. 이는 반응기의 질량으로 주어지는 온도에 대해 이점을 가지며, 반응기 내 액체는 요구 변화보다 뒤떨어질 수 있다. 반응 공정은 요소의 가수분해 및 물의 증발에서 열을 사용하기 때문 에, 반응기 온도는 요구량 조건을 매우 밀접하게 따름을 주목하여야 한다.

[0089] 실시예 3

[0090] 현행 기술의 다수의 사용자들은 요소 제조에 있어서 프릴링(prilling) 또는 과립화(granulation) 이전에 수득되는 공칭 70% 요소 용액을 사용한다. 전형적으로, 70%는 40% 내지 50% 공급물 농도로 희석된다. 본 실시예 3에서, 70% 공급물을 반응기에 공급한다. 반응기는 초기에 물로 충전됨으로써 용액 70% 초기 충전은 반응기의 초기 용액, 즉 40% 요소를 유발할 것이다. 생성물 배출 기체는 70% 공급물과 같은 조성일 것이다. 반응기 압력은, 반응기의 물 수지가 공급물 농도보다 더 낮은 40% 농도로 유지되도록 본 실시예에서 조절된다. 이러한 접근법의 이점은 물 증발열이 상당히 감소된다는 점이다. 이 경우, 열 소비는 4526 Btu/lb의 생성된 암모니아로부터 2193 Btu/lb 암모니아로 감소된다. 단점은 70% 공급물 용액의 염 석출 온도는 40% 공급물 용액의 경우 30.5°F에 비해 133°F이다. 공급물 용액이 고온, 예를 들어 133°F로 유지되는 경우, 요소 중의 일부는 뷰렛으로 전환될 것이다. 반응기 공급물 내 뷰렛은 암모니아 생산에 필요한 반응기의 조작 온도를 증가시킬 것이다. 도 7 및 도 8에 도시된 관계에 의하면, 물 수지를 유지하기 위해서는 더 높은 조작 압력이 필요함을 나타낸다. 실시예에 따른 작동에 의해, 보다 고함량의 뷰렛을 취급하기 위한 조작 압력을 자동으로 수정할 수 있다.

[0091] 실시예 4

[0092] 본 실시예 4에서는, 간단한 작동 라인을 도 9에 도시하였다. 본 실시예의 경우, 선형 라인으로 나타났다. 맥 함수를 사용할 수도 있다. 4개의 설정 점은 저압(p1), 저온(t1), 고압(p2) 및 고온(t2)로 수립되었고, (t1) 미만에서 압력은 (p1)으로 유지되었고, (t2) 초과에서 압력은 (p2)로 유지되었다. 이들 간에, 설정 압력은 저점과 고점 간에서 계산된 변수이다. $P_{set} = p1 + (p2 - p1) * (t - t1) / (t2 - t1)$. 열을 공정에 적용하여 반응기를 압력 설정 점으로 유지하였다. 본 실시예에서의 작동 라인은 라울의 법칙에 의해 전개된 압력-온도 관계를 밀접하게 따르도록 선택되어 반응기 내 20% 용액을 유지하였다. 실제로, 작동 데이터는 반응 속도를 증가시키기 위해 유지되어야 하는 고농도를 나타낸다. 이론적으로, 용액 농도는, 반응기 내에서 요소의 가수분해를 완결하기 위한 물을 충분히 갖도록 76.9% 미만으로 유지되어야 한다. 실제로, 저농도를 유지해야 한다. 최적의 작동 데이터 범위는 어느 정도 요소 순도에 따라 30 내지 50%이다. 본원에 개시된 작동 절차는 작동장치가 반응기 내 용액 농도를 최대화하며, 바람직한 암모니아 생성 범위에 거쳐 거의 일정한 농도를 유지하도록 한다. 이는 종래 수득되었던 것보다 유체 평형 및 물 수지를 더 우수하게 제어할 수 있도록 한다.

[0093] 이상의 상세한 설명은 이해의 명확화만을 위한 것이고, 제한하기 위한 것으로 이해되어서는 안되며, 본 발명의 영역 내에서의 변경은 당업자에게는 자명할 것이다.

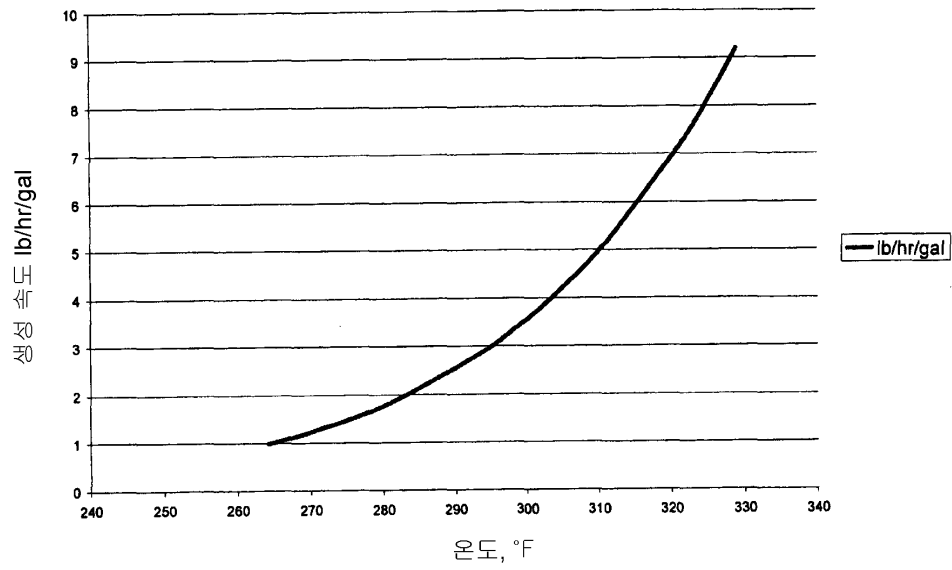
도면의 간단한 설명

- [0094] 도 1은 암모니아 생성 속도의 지수적 증가를 온도의 함수로 나타낸다.
- [0095] 도 2 및 도 3은 40% 및 50% 요소 공급물 용액에 대한 요소-카바메이트 평형 농도를 나타낸다.
- [0096] 도 4는 퓨가시티(fugacity) 유무에 따른 40% 및 50% 공급물 용액에 대한 이슬점을 나타낸다. 수분 이슬점 선이 참조로 제시된다.
- [0097] 도 5는 전형적인 반응기의 단면을 나타낸다.
- [0098] 도 6은 본 발명을 실시하기 위한 공정 제어 구성을 나타낸다.
- [0099] 도 7 및 도 8은 반응기 내 일정한 20%, 30%, 40% 및 50% 농도를 유지하는 데 필요한 압력을 40% 및 50% 공급물 용액에 대한 온도의 함수로 나타낸다.
- [0100] 도 9는 압력 설정점에 대한 작동 라인의 예를 나타낸다.

도면

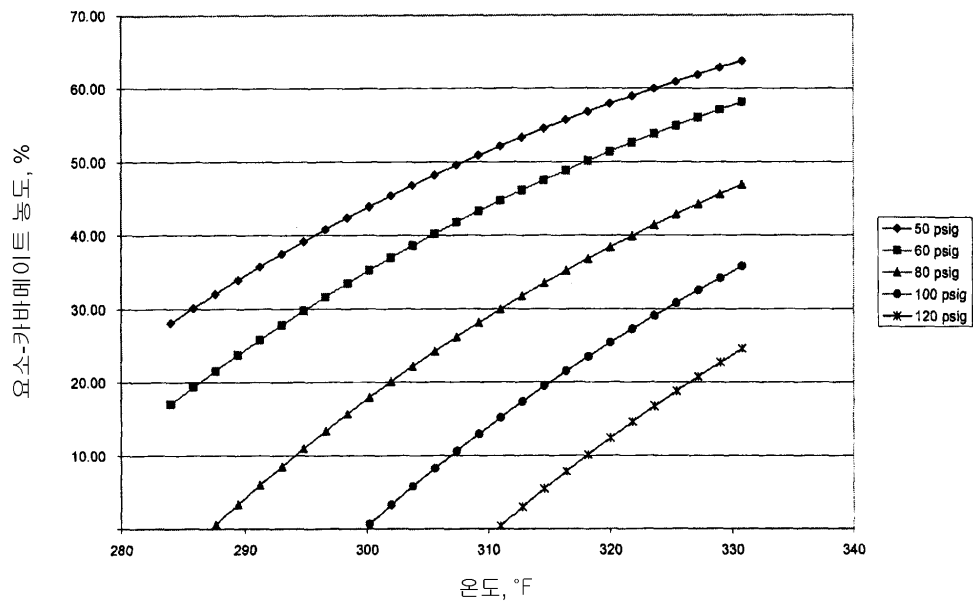
도면1

암모니아 생성



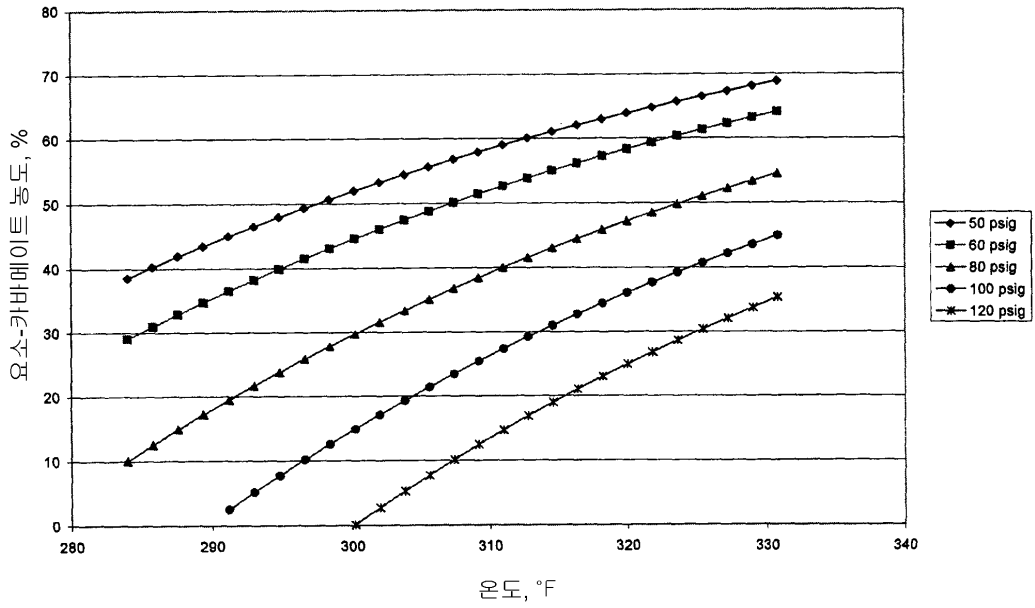
도면2

요소-카바메이트 농도 평형 40% 공급물(라울의 법칙에 의함)



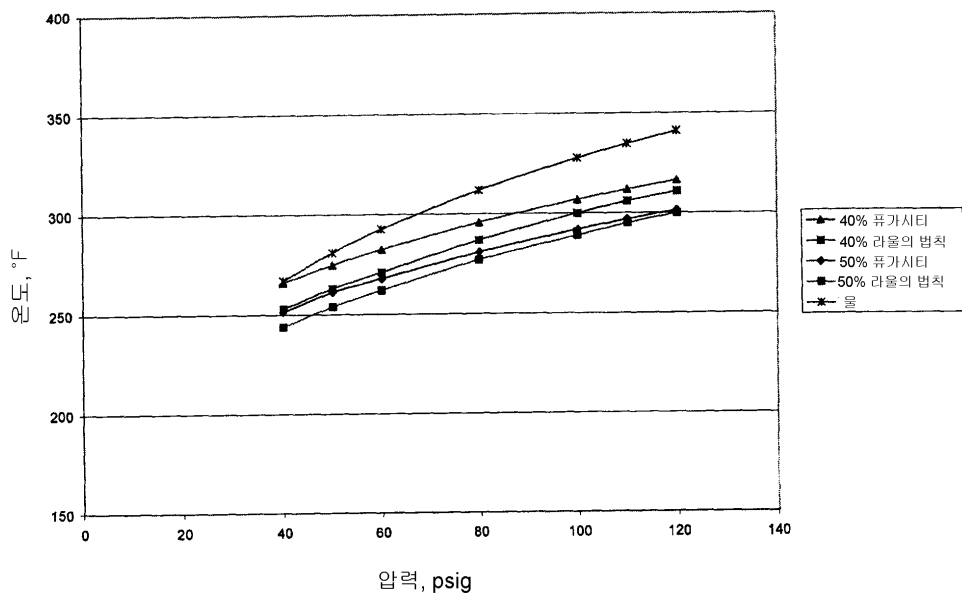
도면3

50% 공급물에 대한 요소-카바메이트 농도(라울의 법칙에 의한)

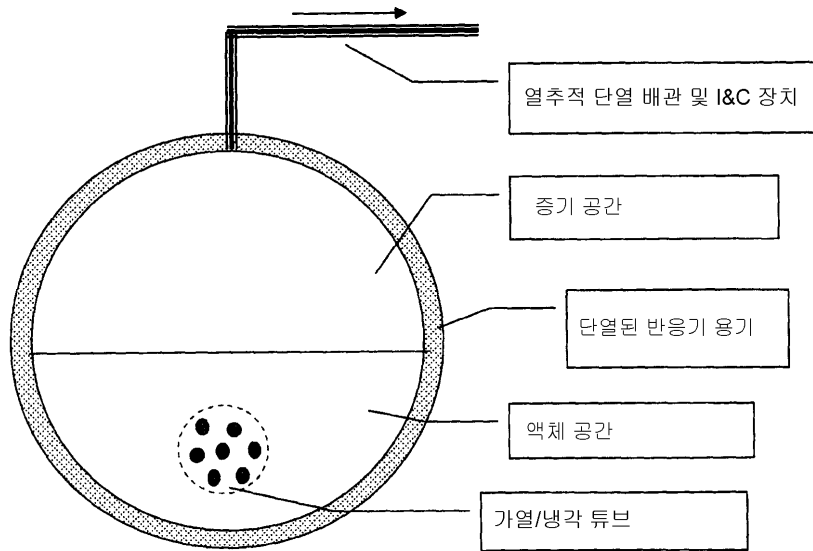


도면4

이슬점 40 & 50% 공급물 농도

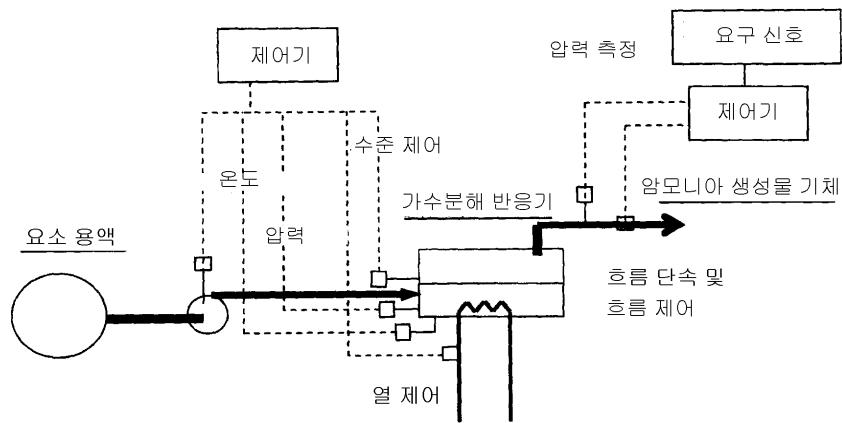


도면5

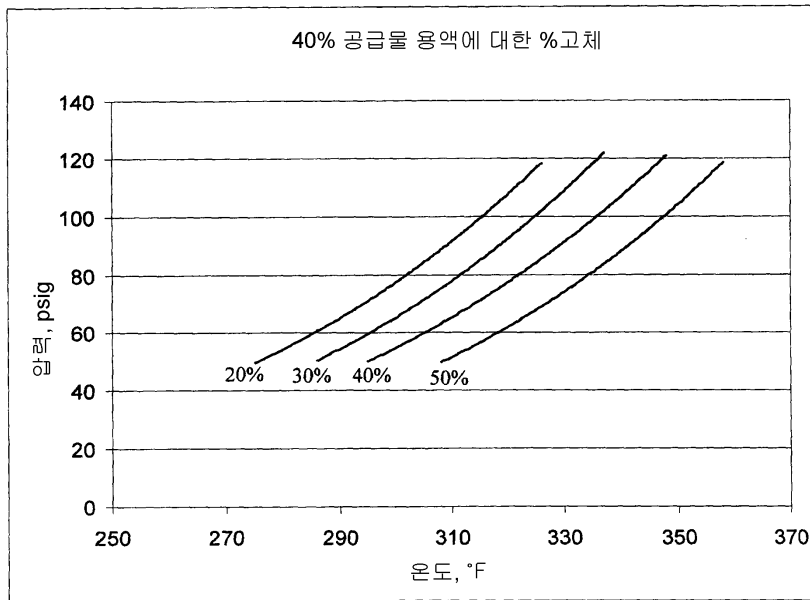


도면6

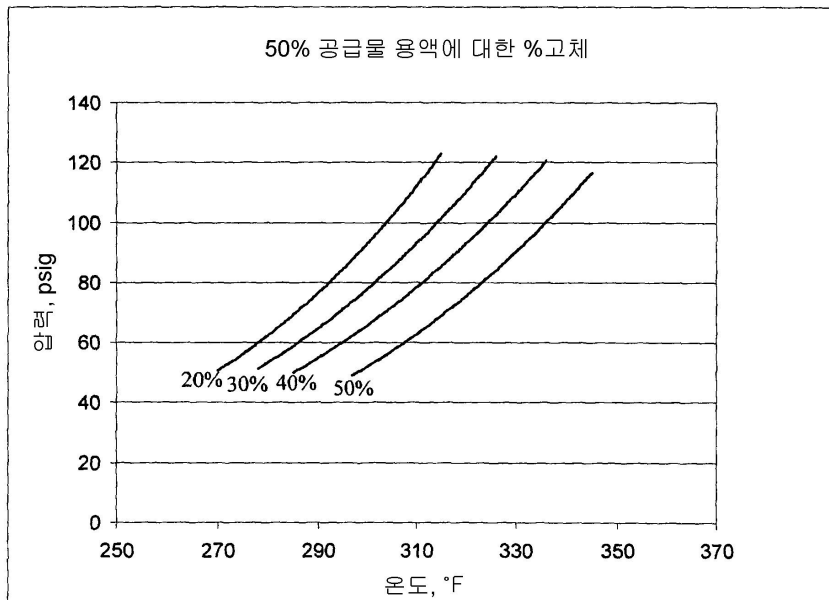
공정 제어



도면7



도면8



도면9

