

尿素製造工程의 改善

宋 錫 睦

韓國綜合化學株式會社

(접수 1976. 3. 18)

Improvement of Urea Process

Suk Mok Song

Korea General Chemical Corporation

(Received March 18, 1976)

要 約

尿素製造工程에서 原料로 使用되는 炭酸가스에는 微量의 水素가스가 不純物로 含有되어 있어서 腐蝕抑制策으로 別途 注入한 酸素와 함께 爆發성이 강한 水素와 酸素의 混合氣體를 形成하게 된다. 最近에 Stamicarbon 會社에서 보다 効率的인 尿素製造工程을 開發하였으나 上記爆發性 問題點을 訂開하지 못하여 實用化에까지 이르지 못한것을 忠肥技術陣에서 다시 研究한 결과, palladium 觸媒에 의한 水素가스 除去工程을 適用함으로써, 이 點을 解決하였다.

Abstract

In the new Stamicarbon urea process, there exists a danger of possible formation of an explosive mixture of hydrogen and oxygen in the crude carbon dioxide gas. By use of the palladium catalyst, we have been able to eliminate the trace of the hydrogen in the gasstream and thus remove the danger. This results in a safer and more economical process for commercial production of urea.

1. 緒 論

代表的 窒素質肥料로 가장 널리 알려진 尿素는 人口增加와 食糧増産問題로 그 需要와 生産工場의 建設이 急進의으로 增加一路에 있으며 製造工場의 規模도 1960年代에 日産 數百屯 程度이던 것이 現在에는 普通 日産 千屯 以上으로 大單位化하고 있다. 또한 그 製造工程에 있어서도 Stamicarbon, Mitsui-Toatsu, Snamprogetti, Chemico 等 여러 種類가 開發되어 있으며, 이 工程들도 계속 改良되어 가고 있다.

尿素製造는 어느 工程이건 모두 암모니아工場에서 生産되는 液體암모니아와 炭酸가스를 140~230 氣壓 및 180~200°C의 溫度下에서 合成製造하는 共通의인 基本原理를 適用하고 있으나, 未反應物의 分解, 分離回收, 循環方法, 腐蝕抑制方法, 에너지 回收方法, 運轉 및 整備方法 그리고 公害防止 等の 여러가지 側面과 經濟性을 考慮, 實際 設計上의 差異는 多樣하다. 特히 尿素合成 時 未反應物인 Ammonium carbamate와 炭酸가스에 同伴한 不活性가스(窒素, 水素)및 腐蝕抑制策으로 供給한 酸素(普通 空氣를 注入)는 合成塔에서 尿素溶液과 混合되어 排出되므로 이를 어떻게 效率的이며 經濟的인 方法으로 分離回收하여 合成塔으로 循環시키느냐 하는 것이 現在 尿素製造工程의 가장 큰 爭點이다.

Stamicarbon 社에서 開發한 工程은 本來 未反應物인 Ammonium carbamate를 合成塔과 同壓下에서 運轉되는 high pressure stripping 塔에서 암모니아와 炭酸가스로 分解하여 尿素溶液으로부터 分離시킨 다음, Fig. 1에 表示한 바와 같이 高壓洗滌塔 (high pressure scrubber) 및 低壓洗滌塔 (low pressure scrubber)의 二段階를 거쳐 암모니아를 回收, 合成塔으로 循環시키는 工程이다. 最近에 이르러서 Stamicarbon 社는 이 工程을 改良하여 Fig. 2와 같이 低壓洗滌塔을 없애고 高壓洗滌塔만의 一段階 回收工程으로 可能토록하는 極히 經濟的인 工程을 開發하여 pilot plant test를 거쳐, 이를 忠州第六肥 尿素工場 建設에 適用했던 것이다.

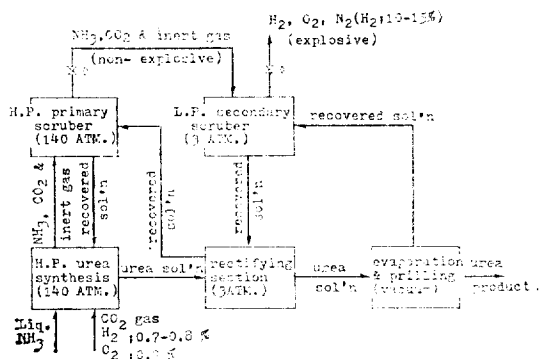


Fig. 1. Conventional urea process of Stamicarbon Co.

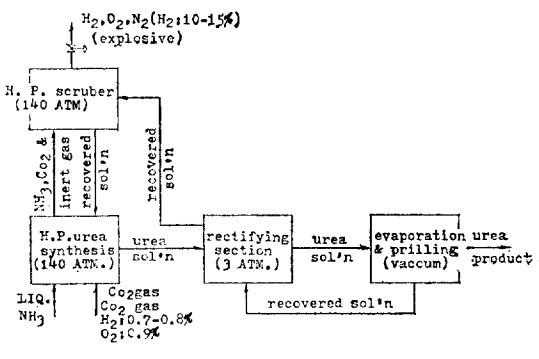


Fig. 2. Improved urea process of Stamicarbon Co.

(Actually cannot be applicable due to explosiveness)

그러나, 不幸하게도 이 改良된 工程은 試運轉 開始 數個月만에 二次에 걸친 内部 爆發事故로 實用化가 挫折되었고 不得已 Fig. 1의 低壓洗滌塔을 追加設置해야 할 立場에 놓이게 되었다. 内部 爆發事故는 高壓洗滌塔內에서 암모니아를 最終吸收하는 過程에서 濃縮된 不活性가스 中の 水素가스와 酸素가스에 依하여 發生하였다. 設計當時에도 이와 같은 爆發可能性을 감안하여 高壓洗滌塔內의 構造를 特殊하게 設計하여 萬一の 境遇 爆發이 일어나더라도 機器의 損傷이 外部까지 미치지 않도록 하였고, 爆發性가스가 存在하더라도 點火의 原因만 없으면 危險을 것으로 判斷하였다. Fig. 1의 低壓洗滌塔의 境遇에도 同一한 論理로 爆發가스가 恒常 形成되고 있으나 低壓이기 때문에 他 不活性가스, 卽, 窒素, 炭酸가스 또는 水蒸氣 等に 依하여 爆發性가스

를 稀釋시켜 爆發限界에서 벗어날 수 있게 하므로 事故의 險危性이 極히 적은 것이다.

二次에 걸친 事故後 忠肥工場은 低壓洗滌塔 設置 時까지 約十個月 間 不得已 相當量의 암모니아가스를 回收하지 않고, 爆發性가스와 함께 大氣에 放出시키는 便法運轉을 함으로써 爆發危險을 免하는 도리 밖에 없었다. 그러나, 암모니아가스를 大氣에 放出한다는 것은 經濟的인 損失은 勿論, 周邊에 公害問題를 惹起시키기 때문에 忠肥로서는 매우 困難한 問題가 되지 않을 수 없었다. 이에 忠肥技術陣에서는 根本的으로 事故의 原因이 되는 水素가스를 炭酸가스로부터 除去하는 方法을 多方面으로 檢討하게 되었으며 드디어 몇 가지 可能한 方法中에서 가장 有望한 方法으로 palladium 觸媒에 의한 水素除去法을 採擇하여, 試驗過程을 거쳐 그 可能性을 確認하고 이에 必要한 施設을 自體 設計製作으로 Fig. 3에 表示한 바와 같이 炭酸가스 壓縮過程 中間段에 追加設置하여 Fig. 2의 改良된 尿素製造工程을 實用化할 수 있도록 하였다.

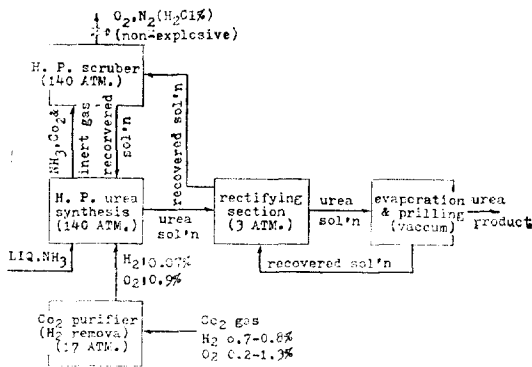


Fig. 3. Improved urea process adopted H_2 removal system by K. G. C. C.

2. 炭酸가스 中の 水素除去工程

尿素工場에서 原料로 使用하는 炭酸가스는 암모니아 工場에서 水素와 窒素등을 포함한 混合가스에서 吸收劑溶液에 依하여 分離된 것이기 때

문에 恒常 1~2%의 水素와 窒素 가스를 不純物로 含有하고 있으며, 水素濃度は 約 0.7~0.8%이다. 한편, 尿素合成工程에서 腐蝕抑制策으로 炭酸가스에 注入해주는 空氣는 普通 酸素의 濃도가 0.9%되도록 한다. 이 둘 水素와 酸素는 尿素合成工程의 最終 未反應物 回收段階에서 15倍 程度로 濃縮되어 大氣로 放出되기 때문에 이때 水素와 酸素의 濃度は 10~15%로 되어 完全히 爆發性을 가지는 組成에 이르게 된다. 더우기 高壓下에서는 水素와 酸素의 爆發性 組成範圍가 넓으며, 그 範圍를 벗어나려면 濃도가 1% 以下라야 한다. 따라서, 炭酸가스 內的 水素는 적어도 1%의 1/15인 0.07% 以下까지 減小시키지 않으면 안된다. 卽, 炭酸가스 內的 水素를 90% 以上 除去해야 하며, 이를 爲하여 觸媒에 의한 水素와 酸素의 反應으로 水素를 水蒸氣로 除去하는 方法이 研究된 것이다. 觸媒로서는 白金과 palladium이 잘 알려져 있다. 그러나 白金은 觸媒毒에 對한 抵抗이 강한 反面, 高價이면서 反應溫度가 높아 運轉費가 비싸기 때문에 palladium을 觸媒로 取하였다.

Palladium 觸媒에 의한 水素와 酸素의 反應은 잘 알려져 있으나, 不活性가스 內에 있는 微量의 水素와 酸素의 反應이며, 觸媒의 活性變化가 極히 敏感하고 微量分析 및 其他 測定裝置에서 오는 誤差와 觸媒毒의 影響等 障礙要因이 許多하다. 따라서 專門의인 精密實驗을 거쳐지 않고는 그 反應에 對한 메카니즘과 關聯要因들의 定量的인 關係를 確實히 求하기가 어렵다. 그러나 先 工業化하기 爲한 最小限의 要件인 反應條件(溫度, 壓力, 空間速度)에 따른 反應率, 經濟的인 最適設計條件 및 觸媒毒과 觸媒壽命延長에 對한 對策等을 알기 爲하여 一連의 工業的 實驗을 實施하였다.

3. 實驗結果

(1) 實驗의 具體的인 裝置와 過程의 說明은省略하고, 實驗에서 얻은 데이타를 整理하면 다음 Table 1. 과 같다. 또한 工業化하는 데 必要한 反應條件의 相關關係를 實驗的으로 導出하면 一次

Table 1. Experimental data of H₂ reaction by Pd catalyst.

Press. (kg/cm ² ab)	Inlet Temp. (°C)	Mean bed Temp. (°C)	Composition of feed gas (Vol %)		Conversion rate of H ₂	Space velocity
			H ₂	O ₂		
	110	133	0.82	0.87	0.975	120,000
	110	131	0.74	0.85	0.985	60,000
	90	113	0.81	0.87	0.963	120,000
		106	0.87	0.87	0.988	68,000
	74	96	0.82	0.87	0.938	68,000
	74	96	0.81	0.87	0.955	67,000
	69	91	0.79	0.89	0.96	59,000
	98	120	0.78	1.34	0.974	101,000
	98	117	0.68	1.21	0.928	98,700
	96	118	0.80	1.38	0.95	100,300
	90	110	0.76	1.31	0.885	103,600
	83	100	0.64	1.21	0.891	76,200
	83	101	0.70	1.22	0.886	76,200
	83	101	0.70	1.21	0.886	76,400
	95	113	0.67	1.22	0.925	63,800
	88	106	0.69	1.22	0.899	62,700
	80	97	0.69	1.19	0.855	62,700
	79	96	0.68	1.18	0.868	63,300
	75	93	0.74	1.25	0.824	27,800
	75	93	0.74	1.24	0.811	22,000
	73	90	0.72	1.23	0.806	22,000

反應에 가장 가까우며 아래와 같은 식으로表示된다.

$$\ln K = -\frac{2,925}{T} + 18.18 \pm 0.4 \quad (1)$$

$$K = \frac{Sv}{\pi^{0.7}} \ln \frac{1}{1-\alpha} \quad (2)$$

但, K : 촉媒反應의 速度定數

T : 反應塔內의 平均溫度 (°K)

Sv : 空間速度 (1/hr)

π : 反應系의 壓力 (kg/cm² · abs)

α : 水素가스의 反應率

(1)식 末尾의 ± 0.4 는 測定值 分布의 範圍이며, 이것으로 인한 實驗式的 反應率의 相對誤差 ($\Delta\alpha/\alpha$)를誘導하여 보면 (3)式과 같다.

$$\frac{\Delta\alpha}{\alpha} = \frac{0.4(1-\alpha)\ln \frac{1}{1-\alpha}}{\alpha} \quad (3)$$

即, 相對誤차는 α 의 函數이나, α 의 適用範圍

인 $\alpha=0.75$ 以上에서는 相對誤차가 6.3% 以下로서 工業으로 實用化하는 데에는 支障이 없다.

上記 式들을 利用하기 便하도록 圖表化하면 Fig. 4 및 Fig. 5와 같이 된다.

한편 熱力學理論에 依據 本反應의 平衡常數 (K)와 炭酸가스內에서 水素가 1% 反應할 때의 溫度上昇值를 平均反應溫度에 對하여 各各 plot 하면 Fig. 6과 같이 된다.

即, 平衡常數는 反應을 거의 完結시킬 수 있는 큰 數值이며, 水素 1% 反應 時 溫度上昇值 圖表에 依하여 水素의 濃度和 反應率을 알면, 反應塔의 入出口 溫度를 計算할 수 있다.

(2) 反應塔 入口 溫度는 水素가 水蒸氣로 全量 轉換했다고 假定할 경우의 供給가스의 露點보다도 最小限 10°C 以上 되도록 維持하는 것이 좋다. 萬一 露點보다 낮을 境遇에는 아무리 反應

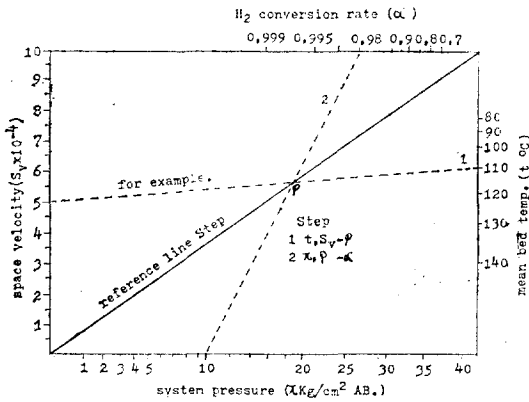


Fig. 4. Reaction performance chart of H₂.

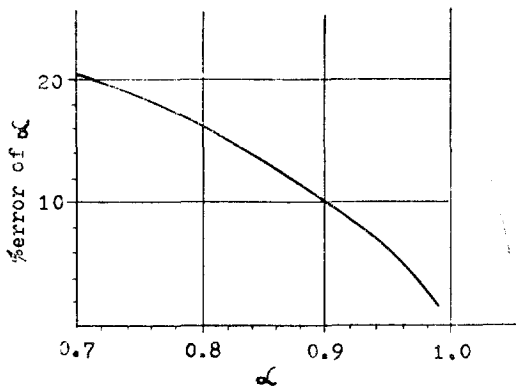


Fig. 5. % Error of α .

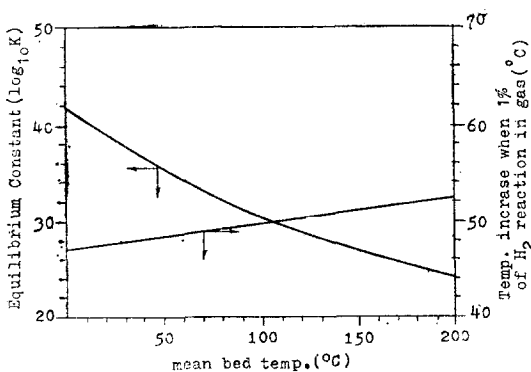


Fig. 6. Equilibrium constant and temperature increase in reaction bed.

熱에 依해서 氣斯의 溫度가 上昇하여도 傳熱速度보다 反應速度가 빨라 觸媒 表面이 水分으로 젖어 觸媒의 活性이 急激히 低下되기 때문이다.

(3) Palladium에 觸媒毒을 주는 것은 할로겐化合物, 硫黃化合物, 酸, 알칼리, 油分, 水分 등이 있으나 암모니아 工場에서 製造된 炭酸가스에는 水分 以外의 上記 모든 觸媒毒物質은 이미 除去되어 있다. 그러나, 尿素工場의 炭酸가스 壓縮過程에서 注入한 潤滑油가 觸媒毒을 주는 物質로서 이의 徹底的한 除去가 重要하다. 이 油分의 大部分은 物理的인 方法으로 除去가 可能하며, 나머지 微量은 吸着劑(活性알루미늄, 活性炭 등)로 除去하고 있으나, 完全 除去는 至難하다. 忠肥의 運轉經驗에 依하면 觸媒의 壽命이 半年以上 持續하기가 困難하였다. 이에 對한 解決策으로, 油分으로 活性이 低下된 觸媒의 再生方法이 後에 別途로 開發되었고, 年 2~3回의 再生으로 그 壽命을 2~3年 間 維持할 수 있게 되었다.

(4) 本 水素가스 除去工程 施設 一切의 初期 投資費와 運轉費를 檢討하여 보면, 가장 經濟的인 最適設計 條件은 系의 壓力이 10~30 氣壓일 때이다.

(5) 以上の 實驗結果를 基礎로 實際 工業化를 Fig. 7에 表示한 工程圖와 같이 施行하였다. 反應系의 壓力은 壓縮機 中間段인 17kg/cm²·abs를 取하였으며, 反應溫度는 露點(約 60°C)보다 10°C 높은 最小 70°C以上을 維持할 수 있게 하였고 空間速度는 安全度를 考慮, 30,000 1/hr로하여 反應率이 96% 以上되게 하였다. 이것은 反應塔 出口에서 水素 濃도가 0.02% 以下에 該當하며 不活性가스 濃縮過程에서는 0.3% 以下에 該當한다. 油分 吸着劑로는 活性알루미늄을 使用하였고, 最高 油分吸着可能量은 約20wt% 程度로서, 年2~3回 新品으로 交替해준다.

이와 같이 하여 實用化한 後의 實際 運轉實績을 보면 初期 1~2個月 間은 濃縮된 不活性가스內에서의 水素檢出이 0.1% 以下이며, 約5~6個月 後가 되면 0.3~0.4%까지 上昇한다. 따라서 年 2~3回 觸媒의 再生을 豫定하고 있으며, 再生된 觸媒의 性能은 活性面에서 新品과 거의 비슷하다.

4. 經濟性 및 效果

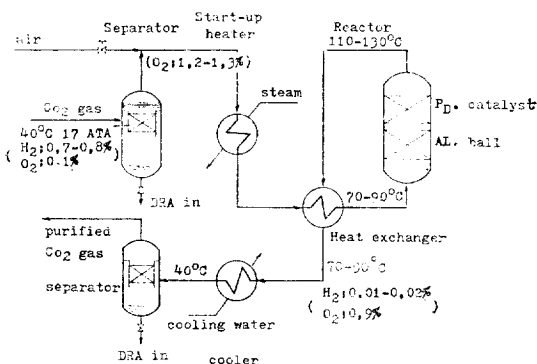
尿素製造工程의 效率向上과 原價節減을 爲하여 開發된 Fig. 2의 工程은 爆發性 때문에 挫折되고, 炭酸가스 精製工程인 Fig. 7을 Fig. 2에 追加로 設置하여 Fig. 3과 같이 實用化가 다시 可能하여 것은 이미 前述한 바와 같다. 따라서, 實際 尿素製造工程으로 實用可能한 工程은 Fig. 1과 Fig. 3의 方法이며, 이 兩者를 Fig. 2의 工程을 基準으로 日產 尿素 700屯 生産工場에 對하여 그 經濟性과 效果를 比較하여 보면 Table 2.와 같다. 卽, Fig. 3의 工程이 Fig. 1의 工程에 比하여 建設費面에서는 비슷하나 運轉費面에서는 年間 約30萬弗을 節減할 수 있다. 이보다 더욱 重要한 效果는 安全操業의 絶對的 阻害要因인 爆發性을 根本的으로 除去함으로써 爆發에 依한 機器施設의 損傷과 生産中斷에서 오는 莫大한 損失을 防止할 수 있다는데 보다 큰 意義가 있다. 또한 運轉과 整備의 容易性도 長點의 하나이다.

Table 2. Economical comparison.

	High pressure scrubbing process with H ₂ removal systems Fig. 3	Low pressure scrubbing process Fig. 1
Capital cost (U.S. \$)	Equipment cost28,000 Piping and Installation...11,000 Catalyst and Al Ball10,000 Total.....49,000	Equipment cost19,000 Instrument cost10,000 Piping and Installation...27,000 Total.....54,000
Operating cost (U.S. \$ /year)	Utility cost7,000 {Cooling water (36Mt/HR) ...3,600 Elect. power (10kw).....3,400 Maintenance cost600 Catalyst cost ...6,400 {Cat. replacing (once/2yr)...5,000 regeneration.....400 (twice/yr) Al Ball replacing ...1,000 Total 14,000	Utility cost ...319,000 {steam(5.03Mt/hr) ...316,000 cooling water (29Mt/hr) 3,000 Maintenance cost1,500 Total.....320,500
Unit cost applied on above	Steam (350psi) \$ 8/Mt Elect power ¢ 4/KWH Cooling water ¢ 1.3/MT Pd catalyst \$ 10,000/400liter Activated Al Ball \$ 500/200liter Cat. Regeneration \$ 200/once	

5. 結 論

Palladium 觸媒에 依한 水素除去法이 比較的 簡單한 工程이며 當時 忠肥가 다급한 立場에 있었기는 하나 이번 境遇처럼 白紙狀態에서 出發하여 實驗設計製作 및 設置의 過程을 거쳐 定常稼動에 이르기까지 不過 3個月間이라는 짧은 期間內에 이를 完成, 經濟的인 面과 安全操業面에 至大한 效果를 發揮하도록 한 것은 매우 큰 成果라 하겠다. 尿素製造工程의 特許所有會社인 Stamicarbon 社에서도 이미 過去에 palladium 觸媒를 利用한 水素除去 方法을 試圖한 바가 있으나 失敗했음을 自認하고 있다. 그 理由는 油分에 依한 觸媒毒 問題를 解決하지 못하고 最適設

Fig. 7. Process flow diagram of H₂ removal system.

計條件을 찾지 못하였기 때문이다.

最近 忠肥는 本 palladium 觸媒에 依한 炭酸 가스 精製工程으로 이미 國內特許를 獲得하였으며, 이를 國際的으로도 實用化할 것을 Stamicarbon社와 具體的으로 協議中에 있음을 添言한다.

參 考 文 獻

(1) O. A. Hougen and K. M. Watson, *Chemical*

Process Principles, 712 (part 2), 834 (part 3), 1959.

(2) Stamicarbon N. N. : Urea Plant Technical Bulletin, 225, 1972.

(3) 國內特許公告番號, 제276號 75—350, 1975년 10月 24日 發明者 宋錫睦, 安炳徹 余均浩.

