

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
C01C 1/08

(11) 공개번호 특2001-0005610
(43) 공개일자 2001년01월 15일

(21) 출원번호	10-1999-7008675	(87) 국제공개번호	WO 1998/42623
(22) 출원일자	1999년09월21일	(87) 국제공개일자	1998년 10월01일
번역문제출일자	1999년09월21일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1998/05708		
(86) 국제출원출원일자	1998년03월20일		
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 핀란드 국내특허 : 오스트리아 오스트레일리아 브라질 캐나다 중국 체코 핀란드 헝가리 일본 대한민국 멕시코 뉴질랜드 터키 미국 러시아		
(30) 우선권주장	8/822,932 1997년03월21일 미국(US)		
(71) 출원인	이씨 앤드 씨 테크놀로지스		
(72) 발명자	미국 캘리포니아주 91011 라 캐나다-플린트리지 세비 체이스 드라이브 4234 쿠퍼할비에이치 미국캘리포니아주91011라-캐나다-플린트리지세비체이스드라이브4234 스펜서허버트더블유3세 미국캘리포니아주92355발렌시아밀밸리로드23629		
(74) 대리인	김창세, 장성구		

심사청구 : 없음

(54) 우레아로부터의 암모니아의 제조 방법 및 그의 용도

요약

본 발명은 우레아로부터 암모니아의 제조방법에 관한 것이다. 상기 방법은 가압하에서 가열시켜 우레아 및/또는 뷰렛의 수용액을 가수분해시켜 암모니아, 이산화탄소 및 물의 혼합물을 형성한다. 생성된 기상 혼합물은 암모니아의 수송 및 저장 위치와 연관된 위험없이 다수의 산업적 용도에 대한 조절된 압력 및 유동속도에서 암모니아를 공급함으로써 본 발명의 산업적 실행에 대해 상당한 안전 잇점을 제공하는데 유용하다.

명세서

기술분야

본 발명은 우레아 및/또는 뷰렛을 함유하는 혼합물로부터의 암모니아의 발생에 관한 것으로, 이때 우레아의 수용액은 반응기에서 가압하에서 가열되어, 이로부터 암모니아, 이산화탄소 및 물의 기상 혼합물이 조절된 압력 및 조절된 유속으로 회수된다.

본 발명은 환경 보호국(the Environmental Protection Agency)에 의해 계약 번호 제 68D50144 호로서 정부 지원으로 수행되었다. 정부도 본 발명에 특정 권리를 갖는다.

배경기술

암모니아는 해로운 생리학적 효과를 갖는 매우 휘발성인 유해한 물질로서, 매우 낮은 농도에서도 견딜 수 없게 되며 실질적으로 환경상 및 작동상 해로움 및 위험이 존재한다. 암모니아는 해로운 물질로서 분류되고 있으며, 이것을 안전하게 이동하고 다루기 위해서는 많은 예방책이 요구된다. 다른 한편으로, 우레아는 안정하고, 비-휘발성이고, 환경적으로 온화한 물질로서, 전술한 바와 같은 위험 없이도 안전하게 운반하고 저장하고 다룰 수 있고, 따라서 안전한 암모니아의 공급원으로서 이용할 수 있다. 본 발명의 방법은 무수 암모니아 및 수성 암모니아의 이동, 저장 및 사용에 관련된 위험 및 해로움을 최소화시킨다.

다수의 산업 공장들은 다량의 암모니아의 공급을 요구하고, 이 암모니아는 종종 공공 장소를 통해서 이동되고 공공 장소에 저장되어야만 한다. 이들 중의 주요 사용자들은 산업상 용광로, 소각로 및 전력 생산 산업이다. 이들은 모두 환경 규제법에서 요구하는 바와 같이, 이들의 가동으로부터 방출되는 연소 기체 중에서 대기중으로 유출되는 질소 옥사이드의 양을 감소시켜야 한다. 또다른 중요한 용도는 소위 말하는 연도 기체의 "조건화"를 위한 것으로, 이로써 미립자 물질(날아다니는 재)의 수집 및 제거를 개선시킬 수 있다.

화석 연료를 연소함으로써 발생하는 질소 옥사이드를 제거하기 위한 중요한 방법 중 하나는, 아민 형태의 환원성 물질과 반응시킴으로써, 선택적 촉매 환원(SCR) 또는 선택적 비촉매 환원(SNCR)과 같은 공정에 의

해서 이들을 불활성 질소로 전환시키는 것이다. 두개의 주요 환원성 물질, 즉 암모니아 및 우레아는 이러한 목적을 위해서 구입되고 있다. 암모니아는 이러한 용도에 있어서 다수의 중요한 양상 때문에 SNCR과 같은 공정에서 우레아 보다 우월하고 SCR 용도에서 요구되지만, 전술한 바와 같이 암모니아는 이들의 고도의 휘발성 및 유해한 특성으로 인하여 실질적으로 환경적 및 작용시 해롭고 위험한 상태로 존재한다. 죽음을 초래하는 다수의 사고는 암모니아를 이동하고 다루는 경우에 발생하였고, 지방 관청은 다수의 지역에서 이들의 용도에 대한 규제를 하고 있다. 다른 한편으로, 우레아는 안전하고, 비휘발성이고, 환경적으로 온화한 물질로서, 상기와 같은 위험 없이 안전하게 이동하고 저장하고 다룰 수 있다.

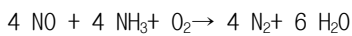
본 발명은 특히 연소 기체로부터 질소 옥사이드를 제거하기 위한 SCR 및 SNCR 공정을 위해, 미립자 물질의 제거를 개선시키기 위한 연도 기체를 조건화하기 위해, 암모니아가 사용되는 그밖의 용도에 있어서, 암모니아 공급을 위해서 특히 유용하고, 이로써 무수 암모니아 및 수성 암모니아의 이동 및 저장의 환경적인 해로움을 제거한 채로 암모니아가 사용된다.

SNCR의 방법에서, 암모니아, 우레아 또는 아민 형태의 물질을, 2000°F 내지 1800°F의 온도에서, 일반적으로 소각로내에서, 고온의 연도 기체 스트림내로 주입시킨다. SCR의 방법에서는, 암모니아가 사용되는 유일한 환원제로서, 반응은 저온, 전형적으로 750°F 내지 600°F에서 수행되고, 특정 온도는 사용되는 촉매 시스템에 따라 조절된다.

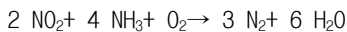
암모니아 및 우레아에 대해 하기 제시하는 바와 같이, NO 및 NO₂를 제거하는 화학 반응이 연도 기체내에서 발생한다.

암모니아

반응식 1

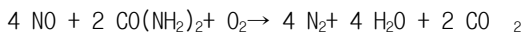


반응식 2

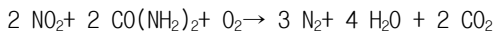


우레아

반응식 3



반응식 4



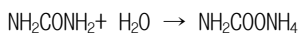
우레아와 비교시, 암모니아는 보다 반응성이고, 연도 기체 스트림내로 보다 쉽게 균일하게 분산되고, 보다 넓은 온도 범위에서 활성이고, 효율면에서도 보다 효과적이다. 이와 같이 우레아는 효율적인 환원제 이기는 하지만, 목적하지 않은 부산물, 예를 들어 일산화 탄소(CO) 및 질소 옥사이드(NO₂)(상기 두 물질은 환경 위원회에 의해 면밀하게 조사되고 있음)를 형성한다.

연도 기체의 "조건화"를 위한 암모니아의 용도에서, 암모니아는 연도 기체내 존재하는 황 옥사이드와 함께 암모늄 비설페이트를 형성한다. 이들은 미세한 입자상에 침적되고 수집되어, 다량의 날아다니는 재 입자의 점착성 응집체를 형성하고, 이것은 정전기적 수집기 및 직물성 필터, 모두에 의해 보다 쉽고 효율적으로 제거될 수 있다.

본 발명에서, 우레아는 연소성 기체가 제조되는 부위에서 암모니아로 전환되며, 무수 암모니아 또는 이들의 수용액을 이동하고 저장할 필요는 없다. 우레아는 선적되고 저장되고 안전하게 다룰 수 있는 물질이다. 본 발명의 개념은 또한 암모니아의 그밖의 다른 상업적인 용도, 예를 들어 pH 조절, 마모성 문제의 최소화, 금속의 열 처리 등에서도 적용가능하다.

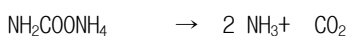
본 발명에서 사용된 기본적인 화학반응은 암모니아 및 이산화탄소로부터 우레아를 상업적으로 제조하는데 사용되는 반응의 역 반응이며, 하기와 같이 두개의 반응 단계를 포함한다:

반응식 5



우레아 물 암모늄 카바메이트

반응식 6

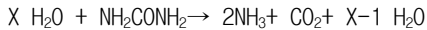


암모늄 카바메이트 암모니아 이산화 탄소

요소가 가수분해하여 암모늄 카바메이트를 형성하는 제 1의 반응은 가볍게 발열성인 반면, 암모니아 및 이산화탄소가 제조되는 제 2의 반응은 강하게 흡열성이어서, 결국 암모니아 및 이산화탄소를 방출하기 위한 반응은 열을 필요로 하고, 열의 공급이 끊기는 경우 빠르게 중단된다. 과량의 물은 가수분해 반응을

증진시키고, 전체적인 반응은 하기의 반응식 7과 같다:

반응식 7



본 발명의 열 가수분해에 있어서, 암모니아의 방출은 약 110°C에서 개시되고 촉매적 보조제를 사용하거나 또는 사용하지 않고, 약 150°C 내지 160°C에서 빨라진다.

요소로부터의 암모니아 생성은 유일하게 질소 산화물 방출의 조절 및 연소 기체 스트림의 "조건화"의 조절에 적용될 수 있다. 가수분해의 생성물은 연소 기체중의 것들에 대해 이질적이지 않다. 연소 기체 스트림의 조성물은 전형적으로 7% 내지 13% 범위의 H₂O 농도 및, 20ppm 내지 2000ppm 범위의 NO 농도와 함께 6% 내지 14% 범위의 CO₂ 농도를 갖는다. 30% 요소 용액의 가수분해는 NH₃ 20.5몰%, CO₂ 10.2몰% 및 H₂O 69.3몰%의 조성을 갖는 오프 기체를 제조한다. NO 조절을 위한 SCR 및 SNCR 둘다를 위해 암모니아를 0.5 내지 2.0 범위의 NH₃:NO의 비율에서 주입하였다. 요소 가수분해가 암모니아를 제조하는데 있어서, 동일한 NH₃:NO의 비율이 요구되고, 연도 기체중 NO 농도가 그의 CO₂ 및 H₂O 함량에 비해 100배의 차수만큼 작기 때문에 수반하는 CO₂ 및 H₂O는 연소 기체 스트림에 이미 존재하는 것에 비해 단지 소량의 추가 물질을 부가할 것이다. 요소 가수분해 생성물중에 첨가된 CO₂ 및 H₂O는 연소 방법의 조작에 영향을 미치지 않을 것이다. 또한, NO 시스템에 대한 주요한 영향도 없다. 전형적으로, 질소 산화물을 갖는 반응을 위한 연도 기체에 공급되는 암모니아의 일정한 분포를 제공하기 위해, 암모니아는 공기, 재활용 연도 기체 또는 보다 큰 기체 유동을 보장하는 주입 이전의 스팀에 의해 희석된다. 정확히 화학당량적으로 조화시키고 세밀하게 혼합해야 하고, 도입된 암모니아와 모든 질소 산화물의 분자 접촉은 매우 짧은 시간동안이어야 한다. 그렇지 않으면, 오프 기체중 반응하지 않은 암모니아 및/또는 반응하지 않은 질소 산화물의 배출이 있을 것이다. 스트림의 처리는 전형적으로 전체 교차 단면적 유동을 포괄하는 배분 그리드(grid) 또는 고속의 주입 노즐(nozzle)에 의해서 도입된다.

요소의 가수분해에 관련한 선행 기술은 주로 하기의 두가지 용도에 주로 관심을 두었다: (1) 요소의 암모니아 및 이산화탄소로 저압하에서의 전환에 이어 회수, 탈수 및 요소 합성 단계로의 재활용에 의한, 요소 제조에서 제조되는 저농도의 폐물 스트림중 남아있는 요소 양의 감소, 또는 (2) 형성된 암모니아가 생성될 때 방출되지 않고 요소가 가열되고 부분적으로 반응되는 용액에 유지되는 동안의 요소 용액의 고압하에서의 부분 가수분해에 의해 제조되는, 요소 가수분해의 반응에 의한 연소 기체 스트림으로부터의 질소 산화물의 제거.

요소 제조 설비에 의해 배출되는 희석 폐수 스트림중 요소가 재활용을 위해 암모니아 및 이산화탄소로 전환되는 이러한 제 1의 방법은 마브로빅(Mavrovic)의 미국 특허 제 3,826,815 호, 반 모르셀(Van Moorsee)의 미국 특허 제 3,922,222 호, 및 셸(Schell)의 미국 특허 제 4,087,513 호 및 제 4,168,299 호에 개시되어 있다. 이중 아무것도 요소의 다른 용도를 위한 암모니아의 원료로서 또는 다른 공업 조작에서 암모니아의 선적 및 이용에 관련된 위험한 양상을 피하는 수단으로서의 사용을 개시하지 않는다. 특히, 요소 제조가 아닌 다른 목적을 위해 사용하기 위해 조절된 속도에서 생성되는 암모니아, 이산화탄소 및 물의 기체 스트림을 제조하기 위한 반응기로의 요소 용액의 공급이 가시화되지 않는다. 개개 미립자 수집을 증진시키기 위한 연도 기체의 "조건화"인, 폐물 연소 기체 스트림으로부터의 SNCR(선택적 비촉매 환원) 또는 SCR(선택적 촉매 환원)에 의한 질소 산화물의 제거에 사용하기 위한 암모니아의 제조 및 암모니아가 사용되는 다른 용도를 위해서 요소 가수분해의 도입함을 개시한 것은 없었다. 이러한 발견된 모든 방법은 형성된 암모니아의 제거 및 농축을 위한 스트리핑 및 증류장치를 포함한다.

두번째 그룹에서, 본 하르페(Von Harpe) 등은 미국 특허 제 5,240,688 호에서 반응하지 않은 요소 및 암모늄 카바메이트와 분리된 기체성 암모니아-함유 생성물로서가 아니라, 연소 기체 스트림중 질소 산화물의 환원을 위해 유용한 모두 용액 형태인 암모니아 염 및 반응하지 않은 요소를 제조하기 위한 요소의 부분 가수분해적 분해를 위한 시스템 및 조작 조건을 개시한다.

본 하르페의 특허는 특히 NO_x 조절을 위한 SNCR(선택적 비촉매 환원) 방법의 조건에 관한 것이다. 조작 조건은 평방인치 당 1,200 파운드 보다 큰 압력에서 조작함으로써, 또는 가수분해 생성물을 70°F 미만으로 냉각함으로써 형성된 가수분해 생성물이 암모늄 염으로서 시스템으로부터 방출되도록 선택된다. 암모니아 및 이산화탄소가 기체 형태로 방출되고 또한 SCR(선택적 촉매 환원) 방법 시스템 및 암모니아 기체를 필요로 하는 다른 방법에 의해 사용될 수 있는 본 발명의 보다 낮은 압력 수준으로의 조작에 대한 제한은 없다.

요소의 수용액이 가열된 반응기 및 SCR 및 SNCR 둘다의 질소 산화물 환원 방법에 의한 사용을 위해 또는 암모니아의 다른 용도를 위해 임의의 요소 또는 암모늄 염 없이 제조되고 배출되는 기체 암모니아, 이산화탄소 및 물의 연속 스트림으로 연속적으로 공급되는 본 발명의 방법은 본 하르페에 의해 개시되지 않는다.

리온의 미국 특허 제 3,900,554 호에는 암모니아가 사용되어 소위 말하는 SNCR(선택적 비촉매 환원) 방법과 함께 사용하기 위한 연소 소비 기체 스트림중 질소 산화물 농축물을 환원시키는 방법이 개시되어 있다. 펜스(Pence) 등의 미국 특허 제 4,220,632 호에는 암모니아가 사용되어 SCR(선택적 촉매 환원) 방법에 의한 촉매 존재하의 연소 배출 기체중 질소 산화물을 환원시키는 방법이 개시되어 있다.

존스(Jones) 등의 미국 특허 제 5,281,403 호에는 액체 상의 요소 가수분해 생성물을 전환 촉매의 존재하게 유지시키고 이어서 부분적으로 전환된 요소 용액을 랜스(lance) 시스템에서 연소 기체로 주입하면서, 랜스가 주입되는 질소 산화물을 함유하는 고온 연소 기체 스트림에 의해 직접적으로 가열되는 주입 랜스에서 요소 용액의 통과에 의해 요소 용액이 부분적으로 가수분해되는, 질소 산화물을 연소 기체 스트림으로부터 제거시키기 위한 방법이 기재되어 있다.

존스(Jones)의 특허는 고온(1800 내지 2000°F) SNCR 방법에 관한 것이고, 본 발명에 의한 것과 같이 SNCR

및 저온 SCR 방법에서 모두 사용될 수 있는 반응하지 않은 우레아가 없는 기체 암모니아 함유 생성물 스트림을 생성하지 않는다. 존스는 900 psig 이상의 고압이 가수분해 반응에서 형성되는 암모니아를 용액으로 유지시키는데 요구되고 90 % 이상의 전환율이 얻어질 수 있다고 교시하나, 본 발명은 단지 20 내지 500 psig, 바람직하게는 60 내지 150 psig의 훨씬 더 낮은 압력에서 효과적으로 조작된다. 암모니아 및 이산화 탄소는 우레아 및 뷰렛 전환율이 100 %에 이르면서 이러한 조건하에서 액체 매질로부터 기체 형태로 쉽게 방출된다. 존스의 시스템 및 다른 시스템은 필수적으로 모든 일반 상업 등급의 우레아에 존재하는, 뷰렛의 존재 또는 가수분해를 고려하지 않거나, SCR 방법에 의해 사용될 수 있는 산화 질소 방출부에 공급하기 위하거나 암모니아를 요구하는 다른 산업적 용도를 위해 기체 암모니아 및 이산화 탄소의 조절 가능한 연속 공급을 제공하지 않는다.

존스는 또한 도 4에서 우레아 함유 용액을 고압 조건하에서 가수분해하여 촉매 챔버에서 형성된 암모니아를 용액으로 유지한 후, 이어서 압력을 기체 압력 또는 기체 유동을 조절하지 않으면서 압력 보조 밸브를 통해 낮은 압력으로 플래싱에 의해 방출하는 암모니아 증기 발생을 위한 루프 시스템을 기술한다. 이런 시스템은 NO_x 조절 시스템의 필요한 조절 요구사항을 만족시키기 위해 암모니아 유동을 조절하기 위한 적합한 수단, 및 암모니아의 공급이 NO_x 또는 반응하는 다른 성분의 소비 속도를 필수적으로 맞추는 속도인 것을 요구하는 다른 방법을 제공하지 않거나, 암모니아 및 이산화 탄소 생성물을 NO_x 조절 시스템에 공급하기 위해 가열된 증기 혼합물로 유지할 필요성을 나타내거나 교시하지 않는다. 존스에 의해 기술된 루프 시스템은 둘 모두가 고압하인, 개시 열 교환기 및 다음의 전환 촉매 챔버로 구성된, 가열 및 반응을 위한 2단계 시스템을 사용한다. 이것은 암모니아를 방출하기 위해 흡열 가수분해 반응을 수행하는데 요구되는 상당량의 열이 흡열 반응 열이 가수분해를 진행하는데 필요한 촉매 반응 챔버로 보내지기 전에 감지할 수 있는 열로서 순환하는 액체 스트림에 함유되어야 한다는 것을 의미한다. 따라서, 매우 다량의 액체는 특정된 열은 조작 압력으로 펌핑되어야 하고, 흡열 반응이 일어나는 경우 직접 저온에서 요구되는 열을 공급하는, 본 발명보다 실질적으로 높은 온도로 용액을 가열할 필요성이 생기고, 순환하는 액체를 재압축하기 위한 펌핑 비용을 상승시키지 않아서 이를 위해 수반되는 이러한 문제점 및 고비용을 둘다 피한다.

존스의 방법에 대한 다른 고려사항은 그의 촉매 물질, 그의 수명 및 그의 사용 방법이다. 나타난 모든 촉매 염 또는 산화물은 고온의 암모니아 함유 액체 스트림과의 연속적인 접촉에 의해 분해되거나 용해되는 경향이 있다. 암모니아는 고압 및 그의 임계 온도 주위 또는 그 이상의 온도에서 특히 유용한 용매이다. 사용되는 촉매의 실제 화학적 조성물은 원소명에 의한 것과는 달리 확인되거나 특정되지 않는다. 바나듐, 크롬 및 몰리브덴의 염은 독성이 있는 것으로 분류되고, 유동 기체 스트림으로의 배출은 환경적 관점에서 심하게 제한될 것이다. 그의 금속 형태에서, 이러한 원소는 상당한 촉매 활성을 나타내지 않는다고 밝혀졌다.

미국 특허 제 5,252,308 호에서 영(Young)은 H₃PO₄와 같은 폴리트로픽(polytropic) 산을 사용하는 우레아를 전환시켜 암모니아를 제조하는 2단계 산성 화학적 방법을 기술하고 있다. 현장에서 암모니아 생성의 안정성 잇점이 지적되고 있으며, 이 방법에 의해 생성된 암모니아는 연소 기체로부터 산화 질소의 제거를 위해 사용될 수 있다. 그러나, 그의 2단계 산 방법은 그의 장치 요구사항 및 조작 방법이 실질적으로 보다 복잡하고, 요구되는 암모니아 생성 임계 속도를 만족시키도록 쉽게 조정되지 않는다. 암모니아는 반응 온도에서 반응 속도에만 일치하는 압력 및 속도에서 연소 기체와 접촉한다. 암모니아를 방출하는 동안의 압력은 임의의 고정된 상승된 수준에서 조절되거나 유지되지 않는다. 이 방법의 SCR형 방법에 의한 산화 질소의 제거로의 적용 또는 미립자 물질의 제거를 개선시키기 위한 유동 기체의 "조건화"는 개시되지 않는다.

미국 특허 제 5,034,030 호에서 밀러(Miller) 및 라우달(Laudal)은 암모니아 기체 및 삼산화 황이 직물 필터의 개선된 성능을 위해 주입된 직물 여과에 적용되는 유동 기체 조건화를 위한 방법을 기술한다. 암모니아 기체 및 삼산화 황은 또한 알트만(Altman) 등의 미국 특허 제 4,533,364 호에서 논의된 바와 같은 정전기 침전제의 조건화 위해 사용될 수 있다. 디스무크스(Dismukes) 등은 또한 암모니아를 이용한 날아다니는 재의 조건화를 기술한다. 미국 특허 제 5,567,226 호에서 루크만(Lookman) 등은 미립자 조절 장치의 성능을 개선시키기 위해 암모니아의 조절된 주입을 논의한다.

발명의 요약

SNCR(선택적 비촉매 환원) 및 SCR(선택적 촉매 환원)에 의해 연소 기체 스트림으로부터 산화 질소를 제거하는 방법에서, 개선점은 현장에서 우레아의 수용액, 또는 뷰렛 함유 우레아의 혼합물, 또는 암모늄 카바메이트를 가열하여 조절된 압력 및 유동 속도하에서 필수적으로 우레아, 뷰렛 또는 암모늄 카바메이트가 없는 기체 암모니아 함유 생성물을 생성하는 것, 및 상기 암모니아 함유 생성물을 연소 기체 스트림에서 산화 질소와 접촉시키는 것을 포함한다.

본 발명의 바람직한 방법은 우레아, 또는 뷰렛 함유 우레아 혼합물, 또는 암모늄 카바메이트로부터 우레아, 뷰렛 또는 암모늄 카바메이트가 없는 기체 암모니아 함유 생성물을 생성하는 것을 포함하고, 본 방법은 다음의 단계를 포함한다:

- 약 1 % 내지 약 76 %의 고체의 농도에서 우레아의 수용액 및/또는 뷰렛 함유 혼합물을 반응기에 공급하고, 이 반응기에서 이것을 약 110°C 이상 약 200°C 미만의 온도로 가열하고 약 20 psig 이상 약 500 psig 미만의 압력에서 조작하고, 우레아 및 뷰렛을 가수분해하여 암모니아, 이산화 탄소 및 물의 기체 생성물 스트림을 생성하는 단계;
- 작업 압력에서 액체 수성 반응 매질로부터 형성된 암모니아 기체 및 이산화탄소 기체를 분리하는 단계;
- 미반응 우레아, 뷰렛 및 중간체 암모늄 카바메이트의 암모니아 기체 및 이산화탄소 기체로의 추가의 전환을 위해 반응기에서 액체상 반응 매질을 보유하고/하거나, 추가의 전환을 위해 일부의 반응 매질을 반응기로 들어가는 반응기 용액 또는 공급 용액으로 다시 재순환시키는 단계; 및

d) 단계 b)에서 분리된 암모니아 기체-함유 및 이산화탄소 기체-함유 스트림을 외부 용도를 위해 제어된 압력 및 제어된 유속에서 회수하는 단계.

또다른 양태에서, 본 발명은 연소 기체 스트림으로부터 날아가는 재를 제거하는데 적용된다. 이 양태는 백하우스(baghouse) 또는 정전기적 침전기에 의한 미세한 미립자의 더 나은 제거를 위해 황 산화물 및 암모니아를 연소 기체 스트림에 첨가하는 방법을 포함하고, 바람직하게는 제어된 압력 및 유속하에서 우레아, 뷰렛 또는 암모늄 카바메이트, 및 이들의 혼합물로부터 암모니아를 암모니아 기체 및 이산화탄소 기체의 혼합물로서 생산하고, 이 암모니아를 연소 기체 스트림에 포함된 황 산화물 및 미립자와 접촉시킨다.

본 발명은 우레아 및/또는 뷰렛을 함유하는 혼합물로부터 암모니아 기체를 생성하는 것에 관한 것이다. 본 발명의 방법은 반응기에서 우레아-함유 수용액을 압력하에 가열하여 가수분해시켜 암모니아, 이산화탄소 및 물의 기체 생성물 혼합물을 회수하는 것을 포함한다. 이 방법은 사용하는 곳에서 무수 암모니아 또는 암모니아 수용액이 우레아로부터 생산되므로, 수송, 저장 및 공급하는데 관련된 돌발사태 및 위험을 최소화한다.

본 발명의 방법은, 그의 바람직한 양태에서, 약 10 중량% 내지 약 50 중량% 우레아 농도를 갖는 우레아 수용액을 가수분해 반응기로 주입하는 것이다. 가수분해 반응기는 암모니아, 이산화탄소 및 수증기를 함유하는, 약 60°C보다 높은 온도로 유지되는 기체가 아닌 생성물을 제어된 압력 및 제어된 유속하에서 기체로 회수하도록 액체 체류 시간 동안 전형적으로 약 125 내지 약 180°C의 온도 및 약 20 내지 약 200psig의 기체 압력에서 작동한다. 개략적으로, 약 1 내지 약 77% 우레아 농도의 공급물이 약 110 내지 약 300°C의 온도 및 약 30 내지 약 500psig의 작업 압력에서 사용될 수 있다. 온도 및 기체 압력은 반응기로 열을 공급하여 제어된다.

전형적인 시스템에서 열 공급은 반응기에서 일정한 압력을 유지하기 위해 제어되고 온도가 종속 변수이다. 기체를 회수할 때, 압력을 일정한 수준으로 유지하기 위해 필요한 속도로 열을 첨가하지 않으면 압력은 떨어질 것이다.

일반적으로, 생산될 암모니아의 제어된 유속은 일반적으로 일정한 암모니아 생산 속도 또는 정상 상태의 암모니아 생산 속도를 지칭한다. 본원에 사용된 바와 같이, 이것은 또한 연소 기체 스트림의 요구사항에 거의 일치하거나 균형을 이루도록, 즉 생산된 암모니아가 기체 스트림에서 제거되거나 반응할 성분(들)과 반응하기에 충분히 존재하도록, NO_x, 황 산화물 또는 날아가는 재를 함유하는 연소 기체 스트림을 접촉시키는 것을 지칭한다.

우레아 가수분해 생성물을 사용하는데 지켜져야 하는 주의 사항은 낮은 온도에서 탄산암모늄 및 중탄산암모늄과 같은 고체 암모늄 염의 침착을 피하기 위해 생성 기체 스트림이 약 60°C보다 높은 온도로 유지되어야 한다는 것이다. 이러한 침착물은 분배 시스템을 약 60°C보다 높은 온도로 가열함에 의해 쉽게 분해되고 재-증기화된다.

압력은 반응기의 액체 측면 또는 기체상 측면에서 측정된다. 기체상 측면에서 측정할 때, 압력 게이지는 게이지내 고체의 침착을 막기 위해 약 60°C보다 높게 가열된다. 액체 측면에서, 압력 게이지는 주위 온도 또는 용액 온도 이하의 온도에서 작동할 수 있다. 긴급 압력 완화 장치는 반응기의 기체 측면 또는 액체 측면상에 있을 수 있다. 이 두 경우에, 배기구에는 암모니아 기체를 포집하고 암모니아 기체의 대기로의 방출을 막기 위해 물-함유 덤프 탱크에 연결될 수 있다. 고온 반응기 용액을 반응기내 용액과 동일하거나 보다 많은 양의 물(40°C 미만의 온도)로 내보내는 것은 가수분해 공정을 중지시키고 추가의 암모니아의 생성을 방지한다. 기체상 측면상의 압력 배기 밸브는 고체가 밸브내에 쌓이지 않도록 확실하게 하기 위해 약 60°C보다 높게 가열된다.

가수분해 반응 속도는 특정 물질을 수성 반응 매질에 첨가하여 물을 단독으로 사용할 때의 속도보다 항상 시킬 수 있다. 이러한 물질은 (1) 원소 주기율표의 III-B, IV, V 및 VI-A족의 산화물, 암모늄염 및 알칼리 금속 염, 예를 들어 산화바나듐, 암모늄 바나데이트, 산화몰리브덴, 암모늄 몰리브데이트, 산화크롬, 암모늄 크롬에이트, 붕산암모늄 및 그밖의 원소; (2) I족의 수산화물, 탄산염 및 중탄산염, 예를 들어 KOH 및 NaOH; 및 (3) 활성탄, 실리카 또는 알루미늄을 비롯한 특정한 활성 표면 고체, 및 산성 또는 염기성 형태의 이온-교환 수지를 포함한다. 본 발명에서, 증가제(enhancer) 물질은 반응 매질에 남아있고 배출되지 않는다. 그러나, 이러한 더 높은 속도는 또한 물만을 단독으로 사용하여 온도를 알맞게 증가시켜 수득될 수도 있다.

발명의 상세한 설명

도 1은 우레아가 없는 암모니아 기체 스트림을 고체 우레아로부터 생산하는 가수분해 방법의 한 형태 및 그의 구성요소의 배열을 도시한 것이다. 이 형태에서, 형성된 기체 암모니아-함유 생성물은 가수분해 반응기내 보유된, 주로 미반응 우레아, 암모늄 카바메이트, 물 및 소량의 뷰렛으로 구성된 액체상 수성 반응 매질로부터 분리된다. 도시된 바와 같이, 우레아 공급물(라인 3)은 무수 고체로서 통(1)으로부터 공급된다. 이로부터 우레아는 용해기(2)로 공급되고, 여기에 우레아를 가용시키는 양으로 제조수(makeup water)가 라인 4로부터 공급된다. 형성된 우레아 용액은 가수분해 반응기에 공급되기 위해 라인 5로부터 도입되는 추가의 물을 첨가하여 원하는 농도로 추가로 조정된다. 그다음 이 용액은 펌프(6)에 의해 압력을 받아 라인 7로 주입되어 가수분해 반응기(10)로 공급되고, 여기서 우레아는 압력하에 가열되어 암모늄 카바메이트, 암모니아 및 이산화탄소로 전환된다. 가열은 가열기(14)로 도시된 바와 같이, 내부 또는 외부 열 교환기에 의한 방법과 같은 당해 분야의 숙련가에 공지된 다양한 방법으로 제공될 수 있다. 특히 유용한 방법은 스팀 또는 고온의 열 전달 유체를 사용하는 내부 파이프 코일을 사용하는 것이다. 열 주입은 원하는 작업 온도를 유지하기 위해서 제어되고 압력은 원하는 속도로 암모니아를 제공하기 위해서 제어된다.

액체로부터 분리되는 기체상 암모니아와 이산화탄소 생성물에 대한 수성 액체 반응 매질위의 공간을 유지하고 우레아 공급 펌프를 조절하는 액체 레벨 조절기에 의해 내용물을 일정 부피로 유지한다. 가수분해

반응기(10)의 확장 구역(11)은 액체 용액으로부터 생성물 기체의 분리 및 비말동반 및/또는 발포에 의한 미반응된 우레아의 나머지 운반의 방지를 돕는데 사용될 수 있다. 미반응된 우레아 및/또는 뷰렛(biuret) 및 중간 암모늄 카바메이트는 최후 전환을 위한 액체 반응 매질중에 반응기에 잔류한다. 역압 밸브(12)는 반응기내의 압력을 유지하고, 기체 생성물의 유동이 제거되는 것을 조절하도록 사용된다. 기체 암모니아 및 이산화탄소는 질소 산화물 제거, 연도 기체 "조건화" 또는 기타 용도의 필요에 맞추어 조절된 속도로 배출된다. 암모니아-이산화탄소 스트림은 도관(20)에서 유동하는 연도 기체로 배출되기 전에 압축된 기체, 스트림, 연도 기체 또는 이들의 혼합물과 같은 운반체 기체와 통상적으로 희석되어서, 질소 산화물과의 반응 등을 위해 연도 기체 스트림으로 암모니아가 보다 잘 분포되게 돕는다. 암모늄 카보네이트/바이카보네이트 형성으로부터 고체 침적을 방지하기 위하여 또는 이러한 일이 발생하지 않도록 충분히 희석될 때까지 기체-레벨링 반응기는 60°C 미만으로 냉각되지 않아야 한다.

도 2는 반응 매질의 일정한 수준을 유지하도록 유출 분지 라인(overflow takeoff line)을 사용하여 가수분해 반응기내의 액체 반응 매질로부터 형성된 기체 암모니아 및 이산화탄소 가수분해 생성물이 잘 분리되는 것을 방지하도록 고안된 공정 장비 설비의 또 다른 변형을 예시하며, 이 때 상기 설비를 통해 액체 반응 매질의 일부가 제거되고 라인(16)을 거쳐 우레아 공급 용해기(2)로 또는 라인(16-B)을 거쳐 펌프(6)로의 공급물로 재순환된다. 조절 밸브(15)는 액체 재순환 라인을 통해 생성물 기체의 배출을 방지하고 라인(16)을 통해 유동 속도를 조절한다. 상기 공정은 도 1에 도시된 바와 유사한 방식으로 작동된다. 라인(16)을 거쳐 빠져나가는 재순환된 반응 매질은 미반응된 우레아, 암모늄 카바메이트, 용해된 암모니아 및 물로 주로 이루어진다.

도 3은 생성물 기체 스트림에서 손실되는 물의 양을 감소시키는 장비 설비를 나타낸다. 이 설비에서, 가수분해 반응기(10)를 빠져나가는 라인(21)내의 생성물 기체 암모니아 및 이산화탄소 스트림과 함께 운반되는 대부분의 물을 축합하고 제거하는 축합기(17)는 가수분해 반응기(10)를 빠져나가는 증기 라인에 위치한다. 축합된 물은 분리되어 라인(16)에서 제거된다. 이는 기체 암모니아 및 이산화탄소 생성물 스트림으로부터 물의 대부분을 제거할 뿐만 아니라 시스템의 물 필요치를 감소시킨다. 라인(16)내의 축합물은 다양한 임의의 지점에서 시스템에 복귀할 수 있다. 이는 라인(16-A)을 거쳐 가수분해 반응기(10)의 하부로 재순환되거나, 라인(16-B)에서 라인(5)을 거쳐 일반적으로 도입된 희석수를 대체시키거나, 또는 라인(4)내에 일반적으로 도입된 용액수의 일부를 대체시킬 수 있다. 조절 밸브(15)는 기체의 배출을 방지하고 단지 액체만이 통과하도록 한다. 축합기(17), 조절 밸브(12) 및 오프(off)-기체 생성물 라인(21)은 암모늄 카보네이트 고체의 침적을 방지하기 위하여 60°C 미만으로 냉각되지 않아야 한다. 가수분해 반응 시스템에 대한 열 필요치는 또한 펌프(6)로부터 우레아 공급 스트림을 축합기(17)에 대한 냉각제로서 이용함으로써 감소될 수 있으며, 이후 우레아 공급 스트림은 반응기(10)로 유입되고, 그 다음에 라인(7)내의 가열된 공급 스트림은 반응기(10)로 운반된다.

도 4는 가수분해된 반응 생성물이 가열된 반응기(30)로부터 혼합된 액체-기체 스트림으로서 배출되고 반응기 몸통내에서 기체 반응 생성물이 분리되지 않는 또 다른 설비 및 작동 방법을 나타낸다. 액체 반응 매질 및 기체 생성물 스트림은 반응기(30)로부터 통과하여 가압하에 분리기(31)로 배출된다. 기체 생성물 스트림은 라인(33)내의 조절 밸브(32)를 통해 조절된 속도로 제거되며, 분리된 액상 반응 매질은 라인(34)을 거쳐 재순환된다. 조절 밸브(35)는 단지 액상만이 통과되도록 한다. 배출된 액체 매질은 충격에 의해 라인(34-A)을 거쳐 임의의 반응기(30)로 다시 재순환되거나 또는 라인(34-B)을 거쳐 반응기 공급 펌프(6)의 흡입 면으로 공급될 수 있다. 또 다른 선택에서, 라인(35)내의 액체 매질은 라인(34)을 통해 우레아 용해기(2)로 다시 재순환할 수 있다.

기체 암모니아, 이산화탄소 및 수증기는 라인(33)을 거쳐 빠져나가며, 도관(20)에서 공정 기체 스트림 기체로 조절 밸브(32)를 통해 조절된 속도로 공급된다. 조절 밸브 및 오프-기체 파이프는 60°C 이상의 온도까지 가열된다.

도 5는 SCR 및 SNCR 방법에 의한 질소 산화물의 제거, 또는 증가된 미립자를 제거하는 연도 기체의 "조건화"에 특히 유용한, 생성물 암모니아와 이산화탄소 스트림을 희석시키는 장비 설비를 나타낸다. 여기에서, 밸브(12 또는 32)에 의해 조절되는 가수분해 반응기로부터의 생성물 기체 스트림은, 압축된 공기, 스트림, 연소 기체 또는 이들의 혼합물의 스트림이 동시에 도입되는 혼합기(22)내로 배출된다. 증가된 기체 부피 및 묽은 암모니아 취급 기체의 보다 낮은 농도는 암모니아의 보다 뛰어난 분포 및 혼합을 가능하게 하고 또한 질소 산화물 분자 전부 또는 연소 기체 스트림내의 미세 미립자와의 접촉 및 반응에 필요한 긴밀한 혼합 및 접촉을 가능하게 한다. 전형적으로, 암모니아 기체 공급 스트림은 도관의 교차 유동 부분에 걸쳐 연장된 여러 공급 지점을 갖는 주입 그리드에 의해 또는 고압 주입 노즐에 의해 연소 기체 스트림내로 분포된다. 이 설비에서, 묽은 기체는 라인(23)을 통해 유입되고 압축기(24)에 의해 압축되어서 고온의 기체 도관(20)에 위치한 열 교환기(25)에서 가열된 후 접촉기(22)로 도입되는 공기이다.

도 6은 고온의 연소 기체 스트림이 흡열 가수분해 반응의 열 필요치를 공급하는데 이용될 수 있고, 이에 의해 스트림 또는 고온 오일과 같은 외부 또는 별도의 열 공급원에 대한 필요성을 없앤 설비를 나타낸다. 도관(20)에서의 고온 연도 기체의 부스트림(sidestream)은 라인(40)을 거쳐 송풍기(41)로 운반되고, 이로부터 열 교환기(42; 여기에서 순환하는 열 전달 유체를 가열한다)를 지나쳐서 라인(43)내의 연도 기체 스트림으로 다시 방출된다. 가열된 열 전달 유체는 라인(44)을 거쳐 빠져나가서 라인(48)내의 교환기(42)로 재유입된다. 라인(44)에 있는 고온의 열 전달 유체는 완충 탱크(46)를 거쳐 펌프(45)에 의해 순환되고, 상기 탱크(46)로부터 일부는 반응기(10)에서 발생하는 가수분해 반응에 필요한 속도로 조절 밸브(49)를 거쳐 반응기(10)로 운반되고, 이 때 열은 내부 열 전달 코일(50)을 통해 우레아 가수분해 반응 매질로 전달된다. 냉각된 열 전달 유체는 라인(51)을 거쳐 반응기에 있는 열 전달 코일(50)을 빠져나간다. 냉각된 유체는 이어서 압력 조절 밸브(47)를 거쳐 배출되는 서지 탱크(46)로부터의 유출물과 합쳐져서 재가열을 위해 열 교환기(42)로 복귀한다.

반응기(10)의 가열은 또한 가수분해 반응기의 외부에 위치한 교환기에 의해 제공될 수 있다. 이러한 수단은 도 1, 2, 3 및 4의 시스템에 도시된 가수분해 반응기 및/또는 도 5와 6의 희석 기체를 가열시키는데 사용될 수 있다. 다양한 각각의 장비의 특징, 형태 및 상기에 기재된 작동 모드가 다른 설비에서 이용될 수 있다.

하기 실시에는 예시를 목적으로 한 것이다.

실시에

실시에 1

우레아를 암모니아로 전환시키기 위한 열 가수분해 방법에 있어서, 가수분해 반응속도대 온도를 결정하기 위한 시험 반응기를 도 1에 나타난 것과 유사한 팽창된 상부 섹션의 12 인치 긴 파이프에 의해 3/4-인치 직경으로 구성하였다. 낮은 섹션을 외부 가열하고 압력 게이지는 팽창된 상부 해리 섹션의 상부에 위치한다.

시험은 가수분해 반응 속도에 대한 우레아 농도의 영향을 결정하기 위해 물속의 수많은 우레아의 상이한 농도에서 수행되었다. 용액을 가수분해 반응기의 낮은 섹션 안으로 도입하고 회분식 모드의 조작으로 높은 온도까지 점진적으로 가열하였다. 발생한 암모니아 및 이산화탄소는 온도가 125°C 이상으로 증가함에 따라 기체압력을 증가시켰다. 125°C 미만에서, 반응속도는 매우 낮다. 표 1은 몇몇 우레아 농도(암모니아 발생됨에 따라)에 대해 가수분해 반응이 진행되는 속도에 대한 온도의 영향 및 회분식 모드로 작동될 때, 반응 속도에 미치는 부가 반응 속도 증가 물질-오산화바나듐(V_2O_5)-의 영향을 나타낸다.

[표 1]

온도-우레아 농도-암모니아 발생			
용액	온도 (°C)	반응속도-(g/분, 암모니아)	
		개질제 없음	1.6 g V_2O_5 첨가함
우레아 10 g/H ₂ O 100 g	125135145155	0.0140.0270.0510.094	0.0170.0350.0670.124
우레아 20 g/H ₂ O 100 g	125135145155	0.0160.0320.0610.113	0.0210.0420.0810.149
우레아 40 g/H ₂ O 100 g	125135145155	0.0220.0430.0890.150	0.0280.0560.1070.198

실시에 2

실시에 1에 나타난 데이터를 도식적으로 비교해 볼 때, 물만을 사용하여, 산화바나듐(V_2O_5) 및 산화몰리브덴(MoO_3)을 사용하여 우레아를 가수분해하는 속도가 도 7에 설명되어 있다. 반응 매질에 대한 산화바나듐의 첨가는 실시예 1의 데이터에 나타난 바와 같이, 가수분해반응 속도를 증가시킨다. 오산화바나듐, 또는 그의 염은 반응의 발화온도에 대해 및 전체 온도 범위에 걸쳐 모두, 반응 속도를 증가시키는데 가장 큰 효과를 나타낸다. 그러나, 증가율은 물 시스템 단독에 대해 온도의 최적 증가율에 의해 동일해질 수 있다.

우레아 가수분해 반응 속도는 또한 원소 주기율표의 III-B, IV, V 및 VI-A측으로부터 반응 매질까지 선택된 그 밖의 원소의 첨가에 의해 다양한 정도까지 증가된다. 원소성 금속 형태로, 물 단독의 증가 이상의 어떠한 상당한 증가도 없다. 증가 활성을 나타내는 물질은 산화물 및 암모늄 및 몰리브덴, 크롬, 주석, 비스무스, 붕소, 및 특정 활성 표면 고체 물질(예: 활성탄, 활성 실리카 및 활성화 알루미늄, 및 산성 및 염기성 형태의 이온-교환 수지)의 알칼리 금속 염을 포함한다. 이들중 용해하지 않은 고체는 매달린 위치 또는 고정된 위치 어디에도 사용될 수 있다.

반응 속도는 모두 수계 반응 시스템 단독을 가지고 있는 반응 매질에 알칼리 금속 수산화물, 탄산염, 또는 중탄산염을 첨가함으로써 수득될 때, 또는 개질제-함유 시스템에 첨가될 때, 증가된 pH 수준(pH는 10 이상)에서 조작에 의해 추가로 증가한다. 40% 우레아 용액중 0.5K₂CO₃:1.0 우레아의 비율로, 산화바나듐과 유사하게 수득된다.

실시에 3

가수분해 반응을 연속 모드로 작동하였고, 이때 물속의 40% 우레아의 용액을 실시예 1에 설명된 가수분해 반응기안으로 제어된 속도로 펌핑하였고, 이때 75 psi의 압력을 유지하기 위해 제어된 열 "입력"으로 155°C까지 가열하였다. 형성된 암모니아-함유 생성물 기체 스트림은 0.2 g/분의 제어된 유속으로 니들 밸브를 통해 배출하였다. 발생한 암모니아-함유 생성물 기체가 측정된 물의 양으로 흡수되고 암모니아의 보강을 위한 규칙적인 간격으로 분석되었다. 우레아 용액의 일정한 양을 반응기 안에 우레아 공급 용액을 가수분해 반응기 바닥으로 주입함으로써 0.9 mL/분의 속도로 유지하였고, 이는 본질적으로 0.2 g/분의 암모니아 발생 속도에 필적하고, 소정량의 우레아가 주입된다.

실시에 4

우레아 가수분해 반응기 및 실시예 3에 기술된 시스템을 소규모 플랜트 연속 기체 발생기와 연결된 연속적인 방식으로 작동하여 규칙적인 시판중인 SCR 촉매를 사용할 때 일반적인 연소 기체 스트림으로부터 질소 산화물을 실제로 제거하기 위한 우레아의 가수분해로부터 유도된 암모니아의 효율을 입증하였다. 연속 기체를 함유하는 질소 산화물의 온도를 촉매 유입구에서 약 750°F로 조절하였다. 촉매 섹션까지 유입구 공급 기체중 200 ppm NOx의 농도로, 남아 있는 연속 기체중 질소 산화물의 농도는 18 ppm 수준까지 감소하여 90% 이상의 제거 효율을 제공하였다. 우레아 가수분해 섹션은 암모니아를 연장된 작동기간에 걸쳐 질소 산화물 농도의 항상성에 의해 증명된 바와 같이 일정한 속도로 서서히 암모니아를 방출하였다. 시스템이 암모니아 및 동일한 송관 기체 스트림 및 촉매의 공급원으로서 수성 암모니아 용액으로 작동할 때, 질소 산화물의 제거는 동일하였다.

실시에 4

우레아 가수분해 반응기 및 실시예 3에 기술된 시스템을 소규모 플랜트 연속 기체 발생기와 연결된 연속적인 방식으로 작동하여 규칙적인 시판중인 SCR 촉매를 사용할 때 일반적인 연소 기체 스트림으로부터 질소 산화물을 실제로 제거하기 위한 우레아의 가수분해로부터 유도된 암모니아의 효율을 입증하였다. 연속 기체를 함유하는 질소 산화물의 온도를 촉매 유입구에서 약 750°F로 조절하였다. 촉매 섹션까지 유입구 공급 기체중 200 ppm NOx의 농도로, 남아 있는 연속 기체중 질소 산화물의 농도는 18 ppm 수준까지 감소하여 90% 이상의 제거 효율을 제공하였다. 우레아 가수분해 섹션은 암모니아를 연장된 작동기간에 걸쳐 질소 산화물 농도의 항상성에 의해 증명된 바와 같이 일정한 속도로 서서히 암모니아를 방출하였다. 시스템이 암모니아 및 동일한 송관 기체 스트림 및 촉매의 공급원으로서 수성 암모니아 용액으로 작동할 때, 질소 산화물의 제거는 동일하였다.

실시예 5

산업적 규모 110 MW 기체 발화된 터빈 결합된 사이클 전력 플랜트를 위해 개발된 플랜트 작동 데이터를 하기 표 2에 나타낸다. 플랜트는 현재 25톤 저장 용기 안에 저장된 위험한 무수 암모니아를 사용하고 있고, 이는 30일 공급물을 제공한다. 본 발명을 사용하면 무수 암모니아를 저장할 필요가 없다.

우레아는 고체 형태로 시판중이거나 50% 용액으로 시판중이고, 이는 탱크 카 또는 트럭에 의해 플랜트 사이트로 전달될 수 있다. 50% 우레아 용액에 있어서, 11,000 갤런 저장 탱크는 30일 수용능을 제공한다. 저장 탱크로부터 50% 우레아 용액을 이어서 우레아가 가수분해 반응기에 도입되는 대응 속도로 탈이온수 중 공급하여 40%까지 희석한다.

가수분해 반응기를 스팀(200 psig)으로 가열하여 대략 150°C의 온도 및 75 psig의 작동 온도에서 작동시킨다. 반응기 압력은 반응기로의 열 투입량에 의해 제어되고 가스 방출량은 조절가능한 제어 밸브에 의해 제어되는데, 이 제어 밸브는 연소 가스 스트림 중의 질소 산화물의 제어에 요구되는 양과 조화되도록 조절된다. 제어 밸브 및 배출 파이프는 80°C 이상으로 가열된다. 생성물 가스 스트림은 가스 덕트 중의 분배 그리드로 도입되기 이전에 고온 압축 공기에 의해 희석된다.

상기 설명으로부터 여러 가지 변형이 가능하지만, 이러한 명백한 개량 및 변형예들은 다음의 특허청구범위에 의해 정의되는 본 발명의 범위에 속하는 것으로 해석된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

SNCR(선택적 비점촉 환원) 및 SCR(선택적 점촉 환원) 공정에 의해 연소 기체 스트림으로부터 산화질소를 제거하는 방법으로서, 제어된 압력 및 유속하에 우레아 수용액, 우레아 혼합물 함유 뷰렛 또는 암모늄 카바메이트를 그 위치에서 가열하여 상기 우레아, 뷰렛 또는 암모늄 카바메이트가 본질적으로 없는 기상 암모니아 함유 생성물을 제조하는 단계 및 상기 기상 암모니아 함유 생성물을 상기 연소 기체 스트림중 산화질소와 접촉시키는 단계를 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

암모니아 함유 생성물이 연소 기체 스트림중 산화질소를 제거하는데 본질적으로 요구되는 속도로 제조되어 연소 기체 스트림과 접촉되는 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

a) 우레아 수용액 및/또는 혼합물 함유 뷰렛을 고형분 약 1 내지 약 76 %의 농도로 반응기에 공급하여 약 110 내지 약 200 °C의 온도로 가열하고 약 20 내지 약 500 PSIG의 압력하에 조작하고, 우레아 및 뷰렛을 가수분해하여 암모니아, 이산화탄소 및 물의 기상 생성물 스트림을 제조하는 단계; b) 조작 압력하에 액체 수성 반응 매질로부터 형성된 이산화탄소 및 기상 암모니아를 분리하는 단계; c) 미반응된 우레아, 뷰렛 및 중간 암모늄 카바메이트를 기상 암모니아 및 이산화탄소로 추가로 전환시키기 위해 액체 상 반응 매질을 반응기중에 유지하고/유지하거나 추가로 전환시키기 위해 반응 매질의 일부 또는 공급 용액을 반응기로 재순환시키는 단계; d) 제어된 속도하에 단계 b)에서 분리된 기상 암모니아 및 이산화탄소 함유 생성물 스트림을 회수하는 단계; 및 e) 상기 생성물 스트림을 연소 기체 스트림중 산화질소와 접촉시키는 단계를 추가로 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

기상 암모니아 함유 생성물을 형성하기 위한 반응 속도가 우레아 및 뷰렛의 가수분해 속도를 증가시키고 a) 원소주기율표 III-B, IV, V 및 VI-A족 원소의 산화물 및 암모늄 및 알칼리 금속 염 및 수산화물 및 I 족 원소의 수산화물, 탄산염 및 중탄산염, b) 산성 또는 염기성 이온 교환 수지 및 c) 활성 탄소, 실리카 및 알루미늄으로부터 선택되는 조성물의 반응 매질내에 봉입됨으로써 향상되는 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

수용액의 농도가 고형분 약 10 내지 76 %인 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

바람직한 조작 조건이 약 130 내지 약 170 °C의 온도 및 약 20 내지 약 120 PSIG의 압력하에 수행되는 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

분리되는 기상 암모니아 및 이산화탄소 생성물이 60 °C 이상의 온도에서 유지되는 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

반응기로 운반되는 수성 공급 용액이 고흡 우레아 및/또는 우레아 함유 뷰렛을 용해용기중 정제수에 용해 시킴으로써 제조되는 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

가수분해 반응기내의 액체 반응 매질의 일부가 회수되어 용해용기로 재순환되어 재포화 및 재활용되는 방법.

청구항 10

제 3 항에 있어서,

반응기를 이탈하는 암모니아 및 이산화탄소 생성물 스트림의 수증기의 일부가 60 °C 이상의 온도에서 가압하에 상기 생성물 기체 스트림을 냉각시킴으로써 제거되는 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

기상 암모니아 및 이산화탄소 생성물 스트림으로부터 제거된 물이 회수되어 가수분해 반응기로 재순환되거나 우레아 공급 용액의 제조에 사용되는 물 대신 사용되는 방법.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

우레아 공급 용액이 응축기에 냉각제로 사용되고, 이어서 가열된 용액이 가수분해 반응기로 운반되는 방법.

청구항 13

제 3 항에 있어서,

반응기내의 압력이 반응기로 들어가는 열의 조절에 의해 제어되고 유지되는 방법.

청구항 14

제 3 항에 있어서,

반응기내의 액체 매질 함량이 반응기로의 공급 속도를 제어하는데 사용되는 방법.

청구항 15

제 3 항에 있어서,

반응기내의 압력이 기체 상 압력에 의해 감시(monitoring) 및 제어되며, 기체 상 압력 측정기, 제어 밸브 및 연결 라인이 60 °C 이상으로 가열되는 방법.

청구항 16

제 3 항에 있어서,

반응기내의 압력이 액체 상 압력에 의해 감시 및 제어되며, 액체 상 압력 측정기 및 연결 라인이 주변온도 내지 반응기 용액의 온도로 유지되는 방법.

청구항 17

제 3 항에 있어서,

비상 압력 경감 밸브가 물 함유 덤프 탱크에 연결되고, 이 탱크는 반응기 용액을 냉각시키기에 충분한 냉각수를 함유하여 가수분해 공정을 중단시키는 방법.

청구항 18

제 1 항에 있어서,

반응기 분리 제어 밸브가 조절되어 연소 기체 스트림중 산화질소 또는 기타 공정에 사용되는 암모니아의

양에 부합하는 기상 암모니아 및 이산화탄소 생성물 스트림의 유속을 제어하는 방법.

청구항 19

제 1 항에 있어서,

암모니아 생성물이 암모니아원으로부터 멀리 떨어져 있는 위치에서 제조 및 접촉되며 그 위치로 우레아가 건조 벌크 형태로 수송되는 방법.

청구항 20

제 1 항에 있어서,

암모니아 생성물이 암모니아원으로부터 멀리 떨어져 있는 위치에서 제조 및 접촉되며 그 위치에서 우레아가 농축된 우레아 수용액 형태로 수송되는 방법.

청구항 21

제 1 항에 있어서,

암모니아 생성물이 약 60 °C 이상의 고온에서 유지되며 연소 기체 스트림중 산화질소와의 접촉지점까지 고온으로 유지되는 방법.

청구항 22

a) 약 1 내지 약 76% 고형물의 농도 범위의, 우레아 및/또는 뷰렛을 함유하는 혼합물의 수성 용액을 약 110 내지 약 200°C의 온도로 가열되고 약 20psig 내지 약 500psig의 압력에서 조작되는 반응기에 공급하고, 이 내부에서 우레아 및 뷰렛을 가수분해하여 암모니아, 이산화탄소 및 물의 기체 생성물 스트림을 생성시키는 단계;

b) 조작 압력에서 액체 수성 반응 매질로부터 형성된 기체 암모니아와 이산화탄소를 분리시키는 단계;

c) 비반응된 우레아, 뷰렛 및 중간체 암모늄 카바메이트를 기체 암모니아 및 이산화탄소로 추가로 전환시키기 위해 반응기의 액상 반응 매질을 보류시키고/시키거나 추가 전환을 위해 반응기 매질의 일부를 반응기 또는 반응기로의 공급 용액으로 재순환시키는 단계; 및

d) 외부 사용을 위해 제어된 압력 및 제어된 유속에서 단계 b)에서 분리된 기체 암모니아 및 이산화탄소 함유 생성물 스트림을 철회시키는 단계를 포함하는, 우레아, 또는 뷰렛 또는 암모늄 카바메이트를 함유하는 우레아의 혼합물로부터 우레아, 뷰렛 또는 암모늄 카바메이트가 본질적으로 없는 기체 암모니아-함유 생성물을 생성하는 방법.

청구항 23

제 22 항에 있어서,

가수분해 반응의 기체 생성물 및 액체 반응 매질을 혼합된 기체 및 액체 스트림으로서 반응기로부터 철회시키는 단계 a) 후에,

a) 분리 장치에서의 조작 압력하에서 형성된 기체 암모니아 및 이산화탄소 생성물을 액체 반응 매질로부터 분리시키는 단계;

b) 비반응된 우레아, 뷰렛 및 중간체 암모늄 카바메이트를 추가로 전환시키기 위해 분리기로부터의 액상 반응 매질을 반응 매질 또는 우레아 공급 용액으로 재순환시키는 단계; 및

c) 외부 사용을 위해 단계 a)에서 형성된 기체 암모니아 및 이산화탄소를 조절된 압력 및 조절된 유속에서 철회시키는 단계가 있는 방법.

청구항 24

제 22 항에 있어서,

기체 암모니아-함유 생성물을 형성하기 위한 반응 속도를, a) 산화물, 암모늄 및 주기율표 III-B족, IV족, V족 및 VI-A족의 원소의 알칼리 금속 염 및 수산화물, 및 I족의 수산화물, 탄산염 및 중탄산염, b) 산성 또는 염기성 유형의 이온 교환 수지, 및 c) 활성화된 탄소, 실리카 및 알루미늄으로 구성된 군에서 선택되는 우레아 및 뷰렛의 가수분해 속도를 증가시키는 조성물의 반응 매질을 포함함으로써 개선시키는 방법.

청구항 25

제 22 항에 있어서,

농도 범위가 약 10 내지 76% 고형물인 방법.

청구항 26

제 22 항에 있어서,

조작의 바람직한 조건이 130 내지 160°C의 범위의 온도 및 약 20 내지 약 120psig의 범위의 압력인 방법.

청구항 27

제 22 항에 있어서,

배출되는 기체 암모니아 및 이산화탄소 생성물을 60°C 이상의 온도로 유지시키는 방법.

청구항 28

제 22 항에 있어서,

생성된 생성물 암모니아 및 이산화탄소중의 암모니아의 외부 용도가 SNCR(선택적인 비촉매 환원) 및 SCR(선택적 촉매 환원) 방법에 의해 연소 기체 스트림으로부터 산화질소를 제거하기위해 사용되는 것임을 포함하는 방법.

청구항 29

제 22 항에 있어서,

생성된 생성물 암모니아 및 이산화탄소중의 암모니아의 외부 용도가 정전기적 침전기 및 패브릭 필터에 의한 개선된 제거를 위해 미립자 물질을 조절함으로써 연소 기체 스트림으로부터 미립자 물질을 제거하기 위해 사용되는 것임을 포함하는 방법.

청구항 30

제 22 항에 있어서,

반응기로 운반되는 수성 공급물 용액을 용해기 용기중의 정제된 물에 고휘 우레아 및/또는 뷰렛 함유 우레아를 용해시킴으로써 제조하는 방법.

청구항 31

제 30 항에 있어서,

가수분해 반응기중의 액체 반응 매질의 일부를 철회하여 재포화 및 재사용을 위해 용해기로 재순환시키는 방법.

청구항 32

제 22 항에 있어서,

반응기를 떠나는 암모니아 및 이산화탄소 생성물 스트림의 수증기의 일부를 압력하에서 60℃이상의 온도로 생성물 기체 스트림을 냉각시킴으로써 제거하는 방법.

청구항 33

제 32 항에 있어서,

기체 암모니아 및 이산화탄소 기체 생성물로부터 제거된 물을 회수하여 가수분해 반응기로 재순환시키거나 또는 우레아 공급 용액의 제조에 사용되는 물과 치환시키기위해 사용하는 방법.

청구항 34

제 32 항에 있어서,

우레아 공급 용액을 응축기의 냉매로서 사용한 후, 가열된 용액을 가수분해 반응기로 이동시키는 방법.

청구항 35

제 22 항에 있어서,

반응기내의 압력을 반응기로의 열 주입의 조절에 의해 제어 및 유지시키는 방법.

청구항 36

제 22 항에 있어서,

반응기내의 액체 매질 내용물을 반응기로의 공급 속도를 조절하기위해 사용하는 방법.

청구항 37

제 36 항에 있어서,

반응기내의 압력을 기상 압력에 의해 모니터링 및 제어하고, 기상 압력 게이지, 제어 밸브 및 연결선을 60℃이상으로 가열시키는 방법.

청구항 38

제 35 항에 있어서,

반응기내의 압력을 액상 압력에 의해 모니터링 및 제어하고, 압력 게이지 및 연결선이 주위 온도 내지 반응기 용액의 온도인 방법.

청구항 39

제 22 항에 있어서,

비상 압력 해제 밸브가 물을 함유하는 덤프 탱크에 연결되고, 상기 탱크가 가수분해 공정이 중단되도록 반응기 용액을 냉각시키기에 충분한 냉수를 함유하는 방법.

청구항 40

제 27 항에 있어서,

반응기 배출 제어 밸브를 조절하여 연소 기체 스트림중의 산화질소의 양 또는 암모니아를 사용하는 다른 공정과 일치하는 기체 암모니아 및 이산화탄소 생성물 스트림의 제어된 유속을 제공하는 방법.

청구항 41

제 29 항에 있어서,

반응기 배출 제어 밸브를 조절하여 연소 기체 스트림중의 미립자 물질의 개선된 수집 또는 다른 공정을 제공하기위한 연도 기체를 조절하기위한 기체 암모니아 및 이산화탄소 생성물 스트림의 제어된 유속을 제공하는 방법.

청구항 42

제 38 항에 있어서,

생성물 암모니아 및 이산화탄소 기체 스트림을 연도 기체 스트림으로 공급하기 전에 희석 기체와 혼합하고, 상기 희석 기체가 공기, 증기 또는 연도 기체, 또는 이의 혼합물을 포함하는 방법.

청구항 43

제 22 항에 있어서,

가수분해 반응에 요구되는 열을 고온 연소 가스 스트림으로부터 유도하는 방법.

청구항 44

제 40 항에 있어서,

희석에 요구되는 열을 고온 연소 가스 스트림으로부터 유도하는 방법.

청구항 45

산화황 및 암모니아를 연소 가스 스트림에 가하여 백하우스(baghouse) 또는 정전 침전기에 의한 미세 입자 물질의 제거를 더욱 양호하게 하는 방법에 있어서, 제어된 압력 및 유량하에 요소, 뷰렛 또는 암모늄 카르바메이트 및 이들의 혼합물로부터 암모니아 및 이산화탄소의 가스상 혼합물로서 암모니아를 생성하는 단계, 및 이 암모니아를 상기 연소 가스 스트림에서 산화황 및 입자 물질과 접촉시키는 단계를 포함하는 개선된 방법.

청구항 46

제 45 항에 있어서,

암모니아를 생성시키고 연소 가스 스트림에서 산화황 및 입자 물질의 제거 요구와 필수적으로 조화되는 속도로 연소 가스 스트림과 접촉시키는 방법.

청구항 47

제 45 항에 있어서,

암모니아를 요소, 뷰렛 또는 암모늄 카르바메이트의 수용액으로부터 생성시키는 방법.

청구항 48

제 47 항에 있어서,

상기 수용액의 농도 범위가 약 10% 내지 76% 고형물인 방법.

청구항 49

제 46 항에 있어서,

바람직한 작동 조건이 약 130°C 내지 약 170°C의 온도 범위 및 약 20 psig 내지 약 120 psig의 압력 범위에서 수행되는 방법.

청구항 50

제 47 항에 있어서,

배출되는 가스상 암모니아 및 이산화탄소 생성물을 60°C 이상의 온도로 유지하는 방법.

청구항 51

제 47 항에 있어서,

반응기를 떠나는 암모니아 및 이산화탄소 생성물 스트림중의 수증기의 일부가 가압하에 생성물 가스 스트림을 60°C 이하가 아닌 온도로 냉각시킴으로써 제거되는 방법.

청구항 52

제 51 항에 있어서,

가스상 암모니아 및 이산화탄소 생성물 스트림으로부터 제거되는 물을 회수하여 가수분해 반응기로 재순환하거나 또는 요소 공급 용액의 제조에 사용되는 물을 대체하는데 사용하는 방법.

청구항 53

제 51 항에 있어서,

요소 공급 용액을 응축기의 냉각제로서 사용한 다음, 가열된 용액을 가수분해 반응기로 공급하는 방법.

청구항 54

제 47 항에 있어서,

반응기내의 압력을 반응기로의 열 투입량의 조절에 의해 제어하고 유지하는 방법.

청구항 55

제 47 항에 있어서,

반응기내의 액체 매체 내용물이 반응기로의 공급량을 제어하는데 사용되는 방법.

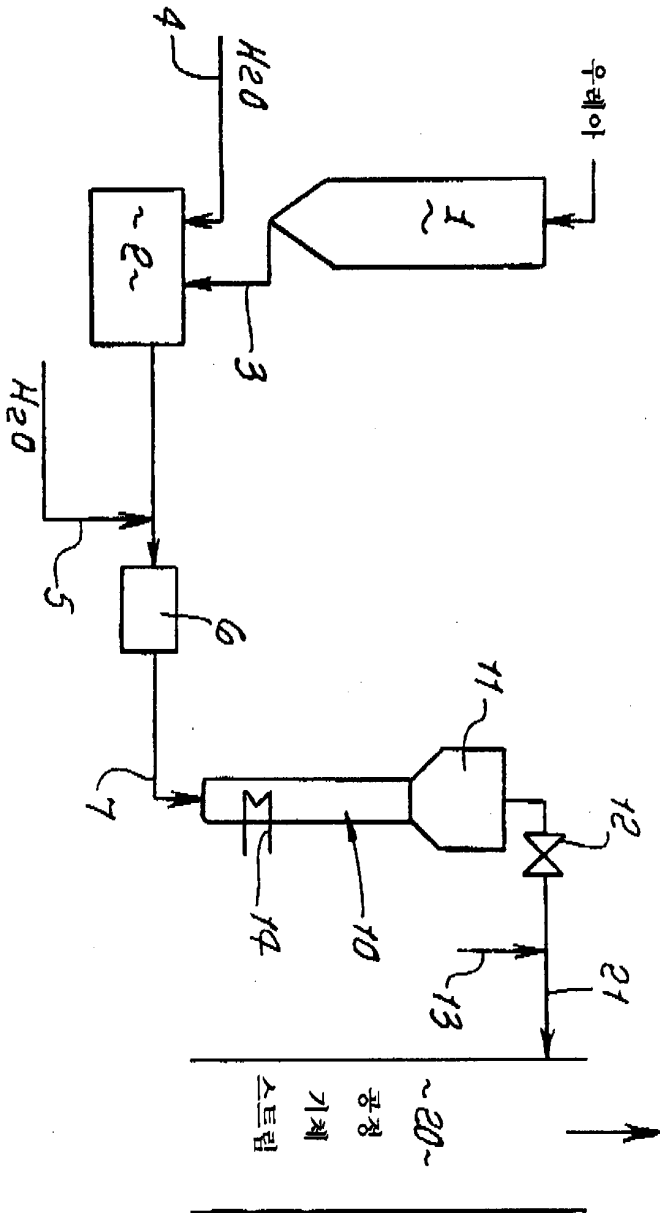
청구항 56

제 47 항에 있어서,

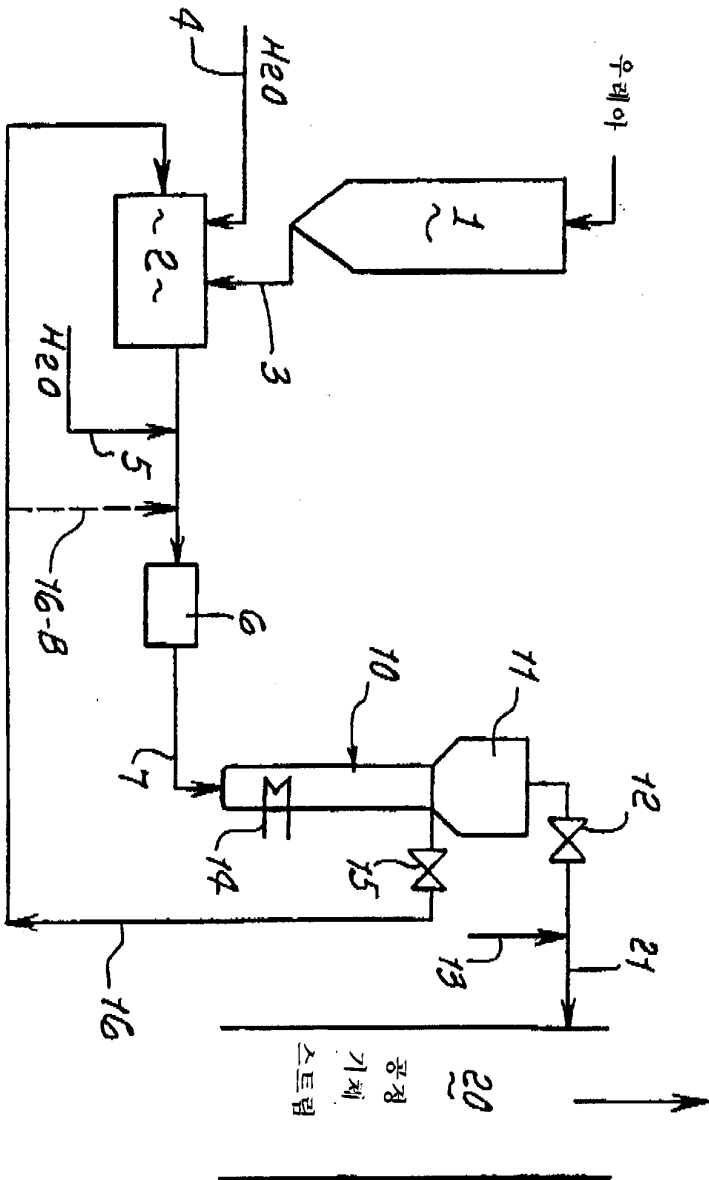
반응기내의 압력을 가스상 압력, 가스상 압력 게이지, 제어 밸브 및 60℃ 이상으로 가열되는 연결 라인에 의해 모니터하고 제어하는 방법.

도면

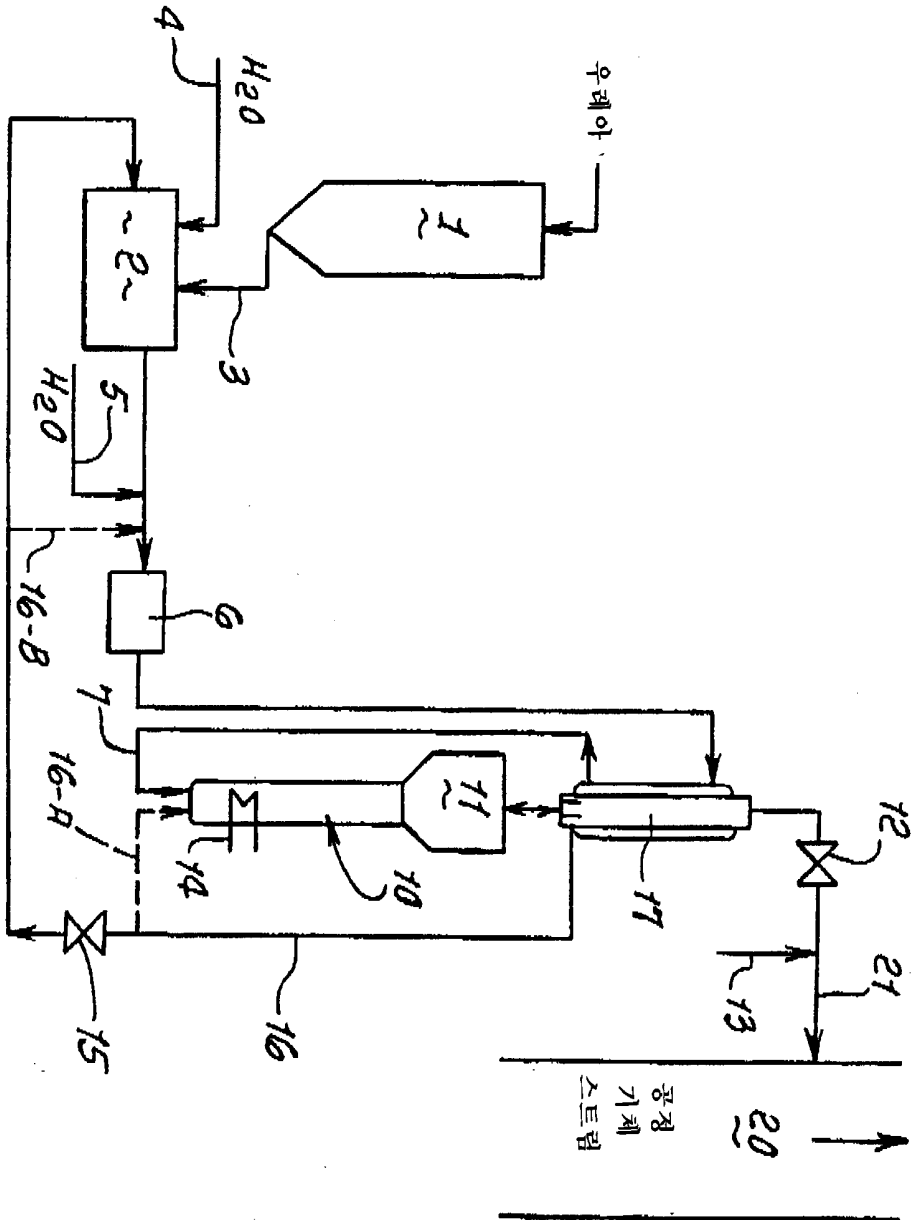
도면1



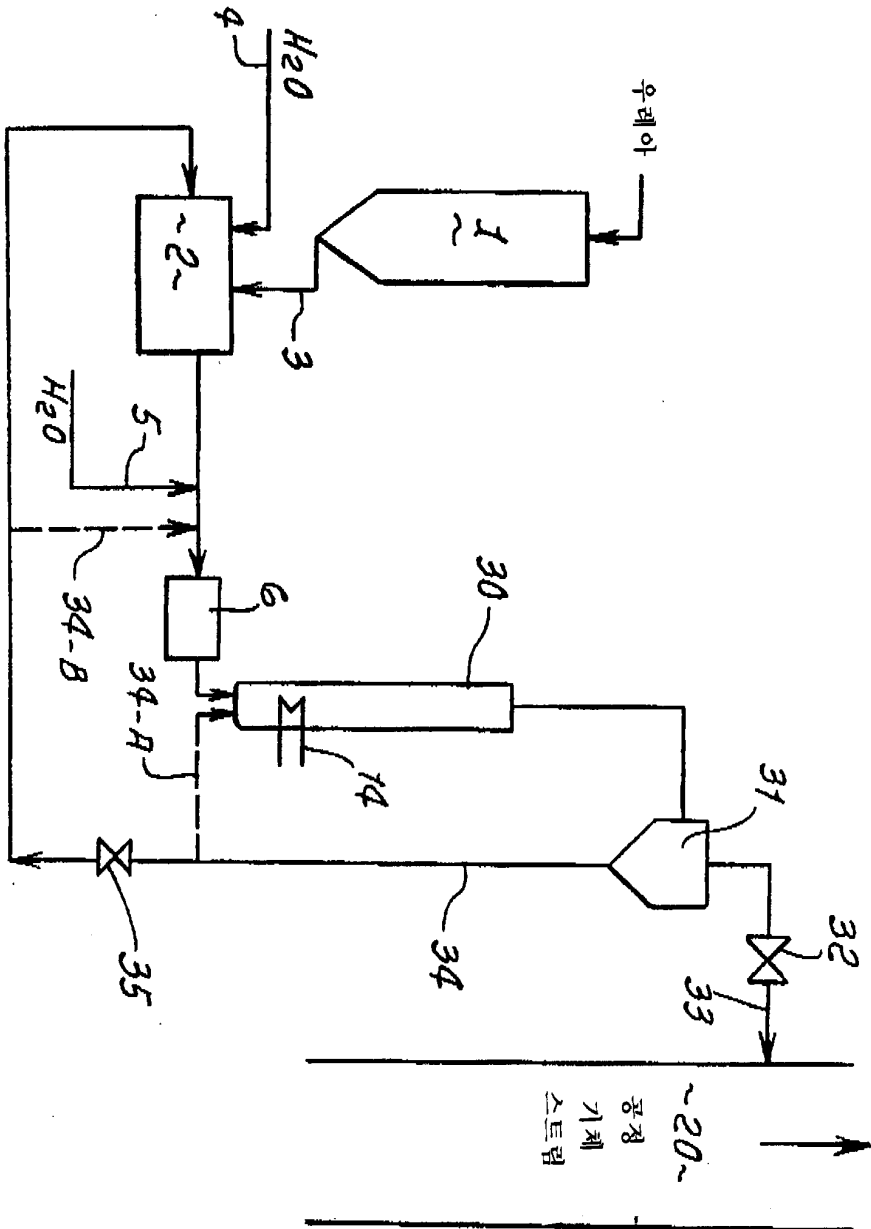
도면2



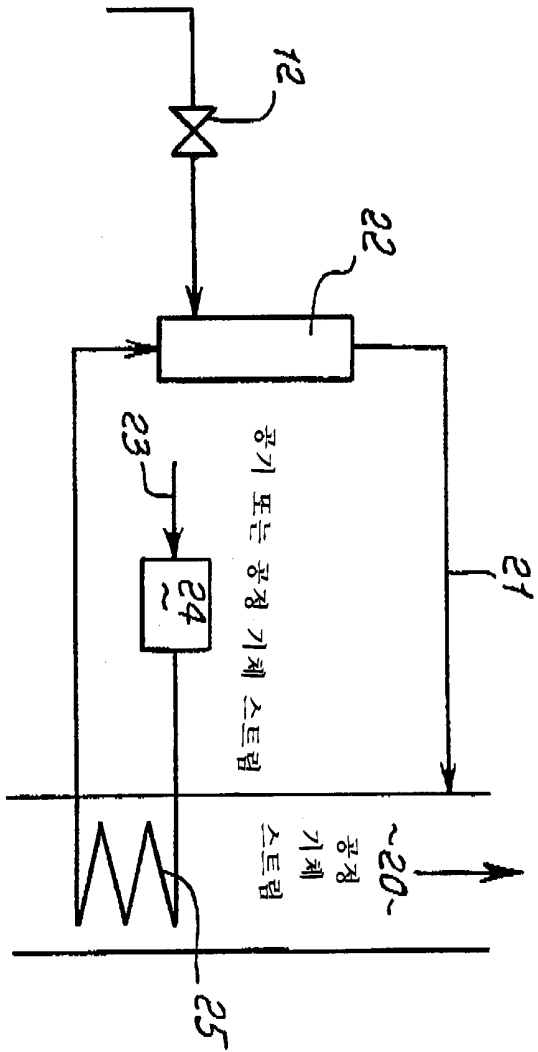
도면3



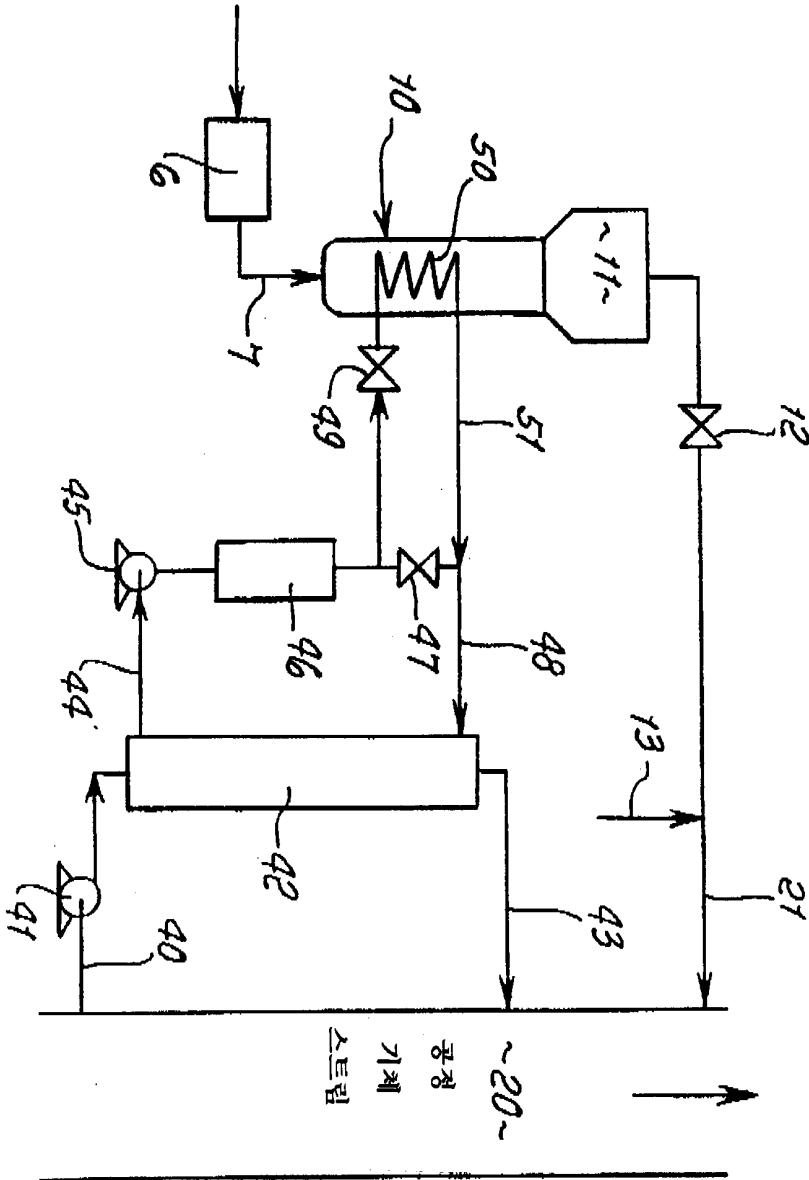
도면4



도면5



도면6



도면7

