



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0047253
 (43) 공개일자 2012년05월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B01D 53/14 (2006.01) B01D 53/48 (2006.01)
 B01D 53/52 (2006.01) B01D 53/78 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-7003276
 (22) 출원일자(국제) 2010년07월01일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2012년02월07일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2010/040713
 (87) 국제공개번호 WO 2011/005638
 국제공개일자 2011년01월13일
 (30) 우선권주장
 61/270,406 2009년07월08일 미국(US)

(71) 출원인
 엑손모빌 리서치 앤드 엔지니어링 컴퍼니
 미국 뉴저지 08801-0900 어넬데일 피.오. 박스
 900 루트 22 이스트 1545
 (72) 발명자
 아이엔거 자간나탄 엔
 미국 버지니아주 20120 센트레빌 코크란 플레이스
 4716
 페리 데이비드
 미국 버지니아주 20151 찬틸리 위트로우 플레이스
 4186
 페디치 로버트 비
 미국 뉴저지주 07853 롱 밸리 드레이크타운 로드
 208
 (74) 대리인
 제일특허법인

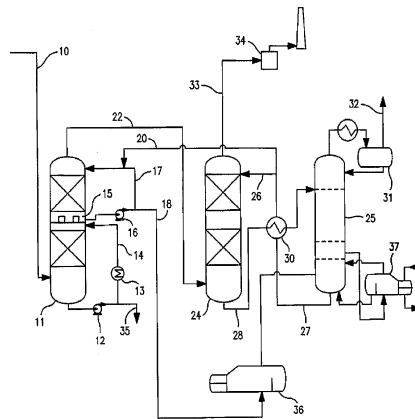
전체 청구항 수 : 총 34 항

(54) 발명의 명칭 **황 회수 플랜트 데일 가스 처리 방법**

(57) 요약

본 발명은 가스 스트림으로부터 황화수소를 제거하는 방법으로서, 이때 상기 가스 스트림은 먼저 2:1(H₂S:SO₂)보다 큰 화학양론 미반(sub-stoichiometric)의 비로 작동하는 클라우스 유닛을 통과하여 2000 vppm 미만의 SO₂를 포함하는 데일 가스 스트림을 생성한다. 그 후 이 데일 가스 스트림은, 먼저 냉각제로서의 물과의 접촉에 의해 상기 데일 가스 스트림을 직접 냉각시킨 후, 상기 가스 스트림을 고도로 입체 장애된 2급 아미노에터 알콜의 묽은 흡수제 용액의 순환 스트림과 접촉시켜, 상기 가스 스트림을 추가로 냉각시키고, 그 후 고도로 입체 장애된 2급 아미노에터 알콜의 보다 진한 흡수제 용액을 사용하여 상기 스트림으로부터 H₂S를 제거함에 의해, 황 회수율이 99.5% 이상으로 증가되도록 처리된다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

H₂S 및 2000 vppm 미만의 SO₂를 포함하는, 클라우스(Claus) 플랜트로부터의 테일 가스 스트림으로부터 황화수소를 제거하는 방법으로서,

(i) 상기 테일 가스 스트림을 고도로 입체 장애된 아미노에터 알콜의 묽은 흡수제 용액의 순환 스트림과 접촉시켜, 상기 가스 스트림을 냉각시키고 상기 가스 스트림으로부터 SO₂를 제거하는 단계; 및

(ii) 상기 단계 (i)의 냉각된 가스 스트림을 고도로 입체 장애된 아미노에터 알콜의 보다 진한 흡수제 용액과 접촉시켜, 상기 가스 스트림으로부터 H₂S를 제거하는 단계

를 포함하는, 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 클라우스 플랜트로부터의 테일 가스 스트림이 1000 vppm 미만의 SO₂를 포함하는, 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 클라우스 플랜트로부터의 테일 가스 스트림이, 상기 흡수제 용액의 순환스트림과 접촉 시에 130 내지 150 °C의 온도에 있는, 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 클라우스 플랜트로부터의 테일 가스 스트림이, 상기 묽은 흡수제 용액의 순환 스트림과 접촉하기 전에 냉각제로서의 물 스트림과의 접촉에 의해 초기에 냉각되는, 방법.

청구항 5

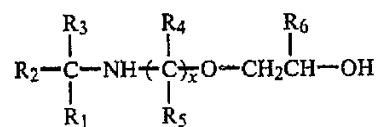
제 3 항에 있어서,

상기 클라우스 플랜트로부터의 테일 가스 스트림이, 단계 (i)로 도입 시에 130 내지 140°C의 온도에 있는, 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 흡수제 용액 중의 고도로 입체 장애된 아미노에터 알콜이 하기 화학식의 2급 아미노에터 알콜인, 방법:



상기 식에서,

R₁ = R₂ = R₃ = CH₃; R₄ = R₅ = R₆ = H;

R₁ = R₂ = R₃ = CH₃; R₄ = H 또는 CH₃; R₅ = R₆ = H;

R₁ = R₂ = R₃ = R₆ = CH₃; R₄ = R₅ = H;

$R_1 = R_2 = R_3 = CH_3CH_2$; $R_4 = R_5 = R_6 = H$; 또는

$R_1 \neq R_2 \neq R_3 = H$, CH_3 또는 CH_3CH_2 ; $R_4 \neq R_5 \neq R_6 = H$ 또는 CH_3 ; 및

$x = 2$ 또는 3 .

청구항 7

제 4 항에 있어서,

상기 흡수제 용액 중의 고도로 입체 장애된 아미노에터 알콜이 3급 부틸아미노-에톡시에탄올, 2-(2-3급 부틸아미노)프로폭시에탄올, 3급 아밀아미노에톡시에탄올, (1-메틸-1-에틸프로필아미노)에톡시에탄올 또는 2-(2-이소프로필아미노) 프로폭시에탄올을 포함하는, 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (i)의 흡수제 용액이 전체 용액 중 약 0.5 중량% 내지 15 중량%의 아미노에터 알콜 농도를 갖는, 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (ii)의 흡수제 용액이 전체 용액 중 약 10 중량% 내지 55 중량%의 아미노에터 알콜 농도를 갖는, 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

단계 (ii)의 흡수 동안 상기 흡수제 용액의 주입구 온도가 40 내지 60℃이고, 단계 (ii)의 흡수 동안 압력이 1.02 내지 3 bara인, 방법.

청구항 11

가스 스트림으로부터 황화수소를 제거하는 방법으로서,

(i) 황화수소-함유 가스를 클라우스 반응으로 처리하여 황화수소를 황으로 전환시키고, H_2S 및 2000 vppm 미만의 SO_2 를 포함하는 테일 가스 스트림을 형성하는 단계,

(ii) 상기 테일 가스 스트림을 냉각제로서의 물 스트림과의 접촉에 의해 냉각시키는 단계,

(iii) 상기 단계 (ii)로부터의 가스 스트림을, 고도로 입체 장애된 아미노에터 알콜의 묽은 흡수제 용액의 순환 스트림과 접촉시켜, 상기 가스 스트림을 추가로 냉각시키고 상기 가스 스트림으로부터 SO_2 를 제거하는 단계, 및

(iv) 상기 단계 (iii)의 냉각된 가스 스트림을 고도로 입체 장애된 아미노에터 알콜의 보다 진한 흡수제 용액과 접촉시켜, 상기 가스 스트림으로부터 H_2S 를 제거하는 단계

를 포함하는, 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 H_2S 와 SO_2 의 반응을 포함하는 클라우스 공정이 2:1($H_2S:SO_2$)보다 높은 비로 실시되어 H_2S 및 2000 vppm 미만의 SO_2 를 포함하는 테일 가스 스트림 및 원소 황을 생성하는, 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 클라우스 플랜트로부터의 테일 가스 스트림이 1000 vppm 미만의 SO₂를 포함하는, 방법.

청구항 14

제 11 항에 있어서,

상기 클라우스 플랜트로부터의 테일 가스 스트림이 단계 (ii)에 도입 시에 130 내지 150℃의 온도에 있는, 방법.

청구항 15

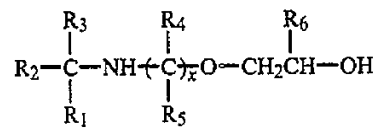
제 13 항에 있어서,

상기 단계 (iii)으로부터의 가스 스트림이 단계 (iv)에 도입 시에 40 내지 60℃의 온도에 있는, 방법.

청구항 16

제 11 항에 있어서,

상기 흡수제 용액 중의 고도로 입체 장애된 2급 아미노에터 알콜이 하기 화학식을 갖는, 방법:



상기 식에서,

R₁ = R₂ = R₃ = CH₃; R₄ = R₅ = R₆ = H;

R₁ = R₂ = R₃ = CH₃; R₄ = H 또는 CH₃; R₅ = R₆ = H;

R₁ = R₂ = R₃ = R₆ = CH₃; R₄ = R₅ = H;

R₁ = R₂ = R₃ = CH₃CH₂; R₄ = R₅ = R₆ = H; 또는

R₁ ≠ R₂ ≠ R₃ = H, CH₃ 또는 CH₃CH₂; R₄ ≠ R₅ ≠ R₆ = H 또는 CH₃; 및

x = 2 또는 3.

청구항 17

제 11 항에 있어서,

상기 흡수제 용액 중의 고도로 입체 장애된 2급 아미노에터 알콜이 3급 부틸아미노-에톡시에탄올, 2-(2-3급 부틸아미노)프로폭시에탄올, 3급 아밀아미노에톡시에탄올, (1-메틸-1-에틸프로필아미노)에톡시에탄올 또는 2-(2-이소프로필아미노) 프로폭시에탄올을 포함하는, 방법.

청구항 18

제 11 항에 있어서,

상기 단계 (iii)의 묽은 흡수제 용액이 전체 용액 중 약 0.5 중량% 내지 15 중량%의 아미노에터 알콜 농도를 갖고,

상기 단계 (iv)의 보다 진한 흡수제 용액이 전체 용액 중 약 10 중량% 내지 55 중량%의 아미노에터 알콜 농도를 갖는, 방법.

청구항 19

제 11 항에 있어서,

단계 (iii)의 흡수 동안 상기 흡수제 용액의 주입구 온도가 40 내지 60℃이고, 단계 (iii)의 흡수 동안 압력이 1.02 내지 3 bara인, 방법.

청구항 20

가스 스트림으로부터 황화수소를 제거하는 방법으로서,

(i) 황화수소-함유 가스를 클라우스 반응으로 처리하여 황화수소를 황으로 전환시키고, H₂S 및 2000 vppm 미만의 SO₂를 포함하는 130 내지 150℃의 테일 가스 스트림을 형성하는 단계,

(ii) 상기 테일 가스 스트림을, 냉각수 순환 루프를 갖는 켈칭 컬럼에서 순환하는 냉각수와의 역류식(countercurrent) 직접 접촉에 의해 40 내지 60℃로 냉각시키는 단계,

(iii) 상기 단계 (ii)로부터의 가스 스트림을, 묽은 흡수제 용액용 순환 루프를 갖는 켈칭 컬럼에서 고도로 입체 장애된 2급 아미노에터 알콜의 묽은 흡수제 용액의 순환 스트림과 역류식으로 접촉시켜, 상기 가스 스트림을 추가로 냉각시키고 상기 가스 스트림으로부터 SO₂를 제거하고, 상기 묽은 흡수제 용액으로부터 상기 추가로 냉각된 가스 스트림을 분리하는 단계,

(iv) 상기 분리된 단계 (iii)의 냉각된 가스 스트림을, 흡수제 용액으로의 흡수에 의해 상기 가스 스트림으로부터 H₂S를 제거하기 위한 순환 흡수제 용액용 순환 루프를 갖는 흡수제 컬럼에서, 고도로 입체 장애된 2급 아미노에터 알콜의 보다 진한 흡수제 용액과 역류식으로 접촉시켜 정제된 가스 스트림을 형성하고, 상기 정제된 가스 스트림을 상기 흡수제 용액으로부터 분리하는 단계, 및

(v) 상기 흡수제 용액을 재생 구역에서 스팀 스트림핑함으로써 흡수제 용액을 재생하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 21

제 20 항에 있어서,

상기 단계 (iv)의 보다 진한 흡수제 용액이 전체 용액 중 10 중량% 내지 55 중량%의 아미노에터 알콜 농도를 갖고,

상기 단계 (iii)의 묽은 흡수제 용액이 전체 용액 중 0.5 중량% 내지 15 중량%의 아미노에터 알콜 농도를 갖는, 방법.

청구항 22

제 20 항에 있어서,

상기 단계 (iii)의 묽은 흡수제 용액이 8 이상의 pH를 갖는, 방법.

청구항 23

제 20 항에 있어서,

상기 단계 (iv)의 흡수제 용액이 0.5 내지 3 bara의 압력에서의 스팀 스트림핑에 의해 단계 (v)에서와 같이 재생되는, 방법.

청구항 24

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (ii)로부터의 고도로 입체 장애된 2급 아미노에터 알콜의 묽은 흡수제 용액의 퍼지 스트림을 가공하여 장애된 아민을 회수하는, 방법.

청구항 25

제 24 항에 있어서,

상기 단계 (ii)로부터의 고도로 입체 장애된 2급 아미노에터 알콜의 묽은 흡수제 용액의 퍼지 스트림을 열적 회

수장치(thermal reclaimer)에서 가공하여 장애된 아민을 회수하는, 방법.

청구항 26

제 11 항에 있어서,

상기 단계 (iii)로부터의 고도로 입체 장애된 2급 아미노에터 알콜의 묽은 흡수제 용액의 퍼지 스트림을 가공하여 장애된 아민을 회수하는, 방법.

청구항 27

제 25 항에 있어서,

상기 단계 (ii)로부터의 고도로 입체 장애된 2급 아미노에터 알콜의 묽은 흡수제 용액의 퍼지 스트림을 열적 회수장치에서 또는 다른 회수 공정으로 가공하여 장애된 아민을 회수하는, 방법.

청구항 28

제 20 항에 있어서,

상기 단계 (iii)로부터의 고도로 입체 장애된 2급 아미노에터 알콜의 묽은 흡수제 용액의 퍼지 스트림을 가공하여 장애된 아민을 회수하는, 방법.

청구항 29

제 27 항에 있어서,

상기 단계 (ii)로부터의 고도로 입체 장애된 2급 아미노에터 알콜의 묽은 흡수제 용액의 퍼지 스트림을 열적 회수장치에서 가공하여 장애된 아민을 회수하는, 방법.

청구항 30

클라우스 플랜트로부터의 테일 가스 스트림으로부터 황화수소를 제거하는 방법으로서,

(i) 상기 클라우스 플랜트로부터의 테일 가스 스트림을, 수소의 첨가 없이 고도로 입체 장애된 아미노에터 알콜의 묽은 흡수제 용액의 순환 스트림과 접촉시켜, 상기 가스 스트림을 냉각시키고 상기 가스 스트림으로부터 SO₂를 제거하는 단계; 및

(ii) 상기 단계 (i)의 냉각된 가스 스트림을 고도로 입체 장애된 아미노에터 알콜의 보다 진한 흡수제 용액과 접촉시켜, 상기 가스 스트림으로부터 H₂S를 제거하는 단계

를 포함하는, 방법.

청구항 31

제 30 항에 있어서,

상기 클라우스 플랜트로부터의 테일 가스 스트림이 1000 vppm 미만의 SO₂를 포함하는, 방법.

청구항 32

제 30 항에 있어서,

상기 클라우스 플랜트로부터의 테일 가스 스트림이, 단계 (i)로 도입 시에 130 내지 150℃의 온도에 있는, 방법.

청구항 33

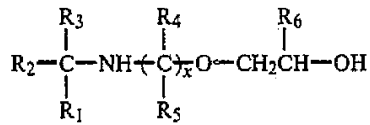
제 30 항에 있어서,

상기 클라우스 플랜트로부터의 테일 가스 스트림이, 상기 흡수제 용액의 순환 스트림과 접촉하기 전에 냉각제로서의 물 스트림과의 접촉에 의해 초기에 냉각되는, 방법.

청구항 34

제 30 항에 있어서,

상기 흡수제 용액 중의 고도로 입체 장애된 아미노에터 알콜이 하기 화학식의 2급 아미노에터 알콜인, 방법:



상기 식에서,

$$\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{CH}_3; \text{R}_4 = \text{R}_5 = \text{R}_6 = \text{H};$$

$$\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{CH}_3; \text{R}_4 = \text{H} \text{ 또는 } \text{CH}_3; \text{R}_5 = \text{R}_6 = \text{H};$$

$$\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{R}_6 = \text{CH}_3; \text{R}_4 = \text{R}_5 = \text{H};$$

$$\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{CH}_3\text{CH}_2; \text{R}_4 = \text{R}_5 = \text{R}_6 = \text{H}; \text{ 또는}$$

$$\text{R}_1 \neq \text{R}_2 \neq \text{R}_3 = \text{H}, \text{CH}_3 \text{ 또는 } \text{CH}_3\text{CH}_2; \text{R}_4 \neq \text{R}_5 \neq \text{R}_6 = \text{H} \text{ 또는 } \text{CH}_3; \text{ 및}$$

$$x = 2 \text{ 또는 } 3.$$

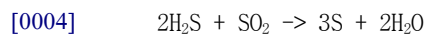
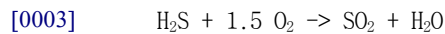
명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 황 화합물을 함유하는 가스 스트림으로부터 황을 추출하는 방법, 보다 구체적으로, 클라우스 유닛으로부터의 테일 가스를 탈황시키는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 석유 정제 및 천연 가스 플랜트에서의 황-함유 가스 스트림은 전형적으로 클라우스 공정에 의해 탈황된다. 상기 클라우스 공정은 2개의 주요 가공 단계로 작동한다. 제 1 단계에서, 황화수소는 상기 가스 스트림 중의 약 1/3의 연소에 의해 약 1000℃의 온도에서 원소 황으로 전환되어 이산화황을 생성한 후, 나머지 H₂S와 반응하여 원소 황을 생성한다. 이 단계에서 형성된 용융 황의 응축 및 제거 후에, 원소 황이 알루미나 촉매 상에서 200 내지 350℃ 사이의 온도에서 생성되는 촉매작용(catalytic) 제 2 단계에서 H₂S와 SO₂간의 반응이 계속된다. 클라우스 반응은 하기의 식들에 의해 표시될 수 있다:



[0005] 제 2 반응이 보다 저온에서 유리한 평형 반응이므로, 이는 각 단(stage) 사이에 용융 원소 황의 응축 및 제거한 후 다음 단계에서의 반응 온도로 가열함에 의해 단에서 수행된다. 전형적으로, 테일 가스 처리 유닛이 사용되는 경우 2개 단이 또한 통상적이지만, 3개의 촉매작용 전환 단이 존재한다. 각 단 사이에 황의 점진적 단별(stagewise) 제거의 경우, 각 단의 온도는 보다 친화적인 열역학적 평형을 수득하기 위해 감소되며, 전형적으로, 제 1 촉매작용 단은 315 내지 330℃에서 작동할 것이고, 제 2 단은 약 240℃에서, 제 3 단(사용되는 경우)은 약 200℃에서 작동할 것이고, 이 때 각 단의 배출구는 황의 이슬점보다 20℃ 이상 높게 유지되어 촉매 베드 내의 액체의 생성을 방지한다. 고온에서 제 1 단을 작동시키는 것은 COS 및 CS₂의 대부분의 가수분해를 보증하고, 황의 이슬점에 근접한 각 베드의 작동은 평형 값에 보다 근접한 전환율을 제공한다.

[0006] 클라우스 공정은 주로 테일 가스 중의 잔류 황 수준을 감소시키도록 의도된 개선에 의해 수년에 걸쳐 개선되어

왔다. 기본 클라우스 공정은 일반적으로 95 내지 97% 황의 전체 회수율을 생성하지만, 이는 주로 환경적 이유로 인해 대부분의 경우에서 충분한 것으로 더 이상 고려되지 않는다. 최종 반응기에서 특수 촉매를 사용하는 제이콥스 콤프리모™ 수퍼클라우스™ 공정은 H₂S를, 반응기로 주입된 공기를 사용하여 선택적으로 황으로 산화시켜 SO₂의 형성을 방지하고, 클라우스 공급물의 조성에 좌우하여 약 99.0%의 황 효율을 갖는다.

[0007] 클라우스 유닛으로부터의 테일 가스는, 원소 황, 이산화황, 황화수소뿐만 아니라 기타 황 함유 화합물, 예컨대 COS 및 CS₂ 형태의 잔류량의 황을 함유하며, 이는 최고 황 회수도가 성취되기 위해서는 제거되어야 하는 것이다. 예컨대 미국에서는, 대형 황 회수 유닛(SRU)의 경우 99.8%의 최소 황 회수 효율이 요구되므로, 테일 가스 처리 유닛이 요구된다.

[0008] 클라우스 공정으로부터의 방출은 (1) 클라우스 반응을 저온 액상으로 연장, (2) 클라우스 배출 스트림에 스크러빙 공정을 부가, 또는 (3) 황화수소를 소각시킴(incinerating)에 의해 감소될 수 있다. 클라우스 반응을 저온 액상으로 연장시키는 현재 이용가능한 공정은 비본(Beavon) 황 회수(BSR), BSR/셀렉토스(Selectox), 설프린(Sulfreen), 냉 베드 흡수, 맥시설프(Maxisulf) 및 IFP-1 공정들을 포함한다. 이들 공정 모두, 전형적 2- 또는 3-단 클라우스 황 회수 유닛의 하류에서 보다 높은 98 내지 99%의 전체 황 회수율을 제공한다.

[0009] 또한 황 방출은 플랜트의 테일 말단에서 스크러버를 첨가함에 의해 감소될 수 있으며, 이는 2개의 카테고리 중 하나에 속한다: 산화 테일 가스 스크러버, 예컨대 웰만-로드, 스타우퍼 아쿠아클라우스 및 IFP-2 공정, 및 환원 테일 가스 스크러버. 환원형 스크러빙 공정에서, 테일 가스 중의 황은 촉매작용 환원 단계에서의 수소화에 의해 H₂S로 전환되고, 그 후 냉각된 테일 가스는 H₂S 제거를 위해 스크러버로 이송된다. 이런 유형의 공정은 비본 및 SCOT(Shell Claus Off-gas Treating) 공정을 포함하며, 이때 SCOT 공정은, SCOT 공정의 높은 자본 요건(예컨대 클라우스 플랜트 자체의 비용의 약 30 내지 50%)에도 불구하고 클라우스 테일 가스 처리에서 현재의 마켓 리더이다.

[0010] 본래 미국 특허 제3,752,877호에 기재된 비본 공정(BSR)은, 실질적으로 모든 비-H₂S 황 성분의 H₂S로의 후속 촉매작용 환원을 위한 온라인 환원 가스 생성기(RGG)에서 천연 가스의 연소에 의해 전형적으로 290 내지 340°C로 클라우스 테일 가스를 가열하고, 그 후 이는 아민 스크러빙에 의해 제거된다. SO₂ 및 원소 황의 전환은 수소화에 의하고, CO, COS 및 CS₂는 가수분해된다.

[0011] 다양한 산 가스 스크러빙 공정이 H₂S 제거에 사용가능하다. 이들 공정은 일반적으로 아민 용액을 사용하여 아민과의 반응에 의해 H₂S 및 가능하게는 다른 산 가스 오염물을 제거하고, 그 후 아민을 별도의 컬럼에서 재생시키고, 생성된 H₂S를 클라우스 플랜트 공급물로 되돌린다. 칸솔브(Cansolv) 공정은 유사한 방식으로 이산화황을 제거하고, 재생된 이산화황을 클라우스 플랜트로 재순환시킨다. 아민 스크러빙 공정들 중에서 플렉소브™ 공정이 매우 효과적이며, 이는 현재 규제 요건을 완전히 일치시키는 수준으로 H₂S를 제거하는 독점적인 고도로 입체 장애된 아미노에터 용매를 사용하는 그의 변형 형태인 플렉소브 SE™ 및 플렉소브 SE 플러스™와 함께 본래 엑손 리서치 앤드 엔지니어링에서 개발되었다.

[0012] 요약하면, 따라서, 수퍼클라우스 공정은 99.0 내지 99.2% 회수율의 마켓-선도적 기술이다. 현재 정유사에 대한 유럽 연합 BREF(Best Available Technology Reference) 지침은 99.5% 황 회수율이고, 이런 중간 회수 수준을 위해 러지스 설프린(Lurgi's Sulfreen)™ 기법이 사용되어 왔다. 그러나, 이러한 지침은, 목표 황 회수율 수준으로서 99.5%를 시행하기 위해 다양한 국가에서 현재 및 계류중인 법률의 관점에서 수년 내에 요건으로 업그레이드될 가능성이 매우 크다. 이는 직접 산화 기법의 능력을 초과하며, 99.5% 회수율을 위한 환원-흡수-재순환 유닛, 예컨대 SCOT의 비용은 엄청나게 높다. 장 기간, 환경 법규는 황 회수율 요건을 계속적으로 강화할 것으로 예상된다. 99.94% 회수율에서는, 엑손모빌의 플렉소브™ SE/SE 플러스 기법이 마켓 리더이다. 이러한 예상의 견지에서, 수퍼클라우스 기법과 같은 설프린 공정은 장래의 규제에 요구되는 보다 낮은 황 방출/보다 높은 전체 황 회수율이 시행되는 경우 후회되는 투자가 될 가능성이 있다. 이와 같이 정유사는 "후회되는 투자"의 가능성에 직면하지만, 현재의 요건을 충족시킬 수 있으나, 장래의 명세를 충족시키도록 용이하게 업그레이드될 수 없는 황 플랜트 테일 가스 처리 기법을 선택해야 한다.

[0013] 이제 본 발명자들은 SCOT 및 유사 공정에서 환원 단계를 제거하는 고도로 입체 장애된 아미노에터 흡수제의 특

유의 능력을 이용하는 공정을 고안하였다. 상기 공정은, 스크러빙 공정에서 허용가능하게 낮은 수준으로 아민 소비를 계속 유지하면서, 99.5% 내지 99.8%의 전체 회수율의 중간 목표를 보다 경제적으로 성취할 수 있고, 보다 높은 회수율을 성취하기 위한 후속 업그레이드에 대한 단계적-투자(phased-investment) 전략을 제공할 수 있다.

발명의 내용

- [0014] 본 발명에 따르면, 주로 H₂S와 매우 미량의 SO₂(2000 vppm)을 포함하는 클라우스 플랜트로부터의 테일 가스 스트림을, 먼저 적합하게는 냉각제로서 물을 사용하여 켈칭 컬럼에서 냉각하고, 그 후 고도로 입체 장애된 아미노에터 알콜의 묽은 흡수제 용액의 순환 스트림에 SO₂를 흡수시키며, 상기 용액으로부터 아민 성분은, 임의의 SO₂ 또는 CO계 열 안정성 염이 전환되는 간단한 열, 이온 교환 또는 다른 회수 공정으로 회수할 수 있다. 켈칭 컬럼으로부터의 가스 스트림은 이후 바람직하게는 고도로 장애된 아미노에톡시에터 용매들 중 하나를 사용하여 통상의 아민 테일 가스 처리 유닛에서 처리될 수 있다. 스크러버의 재생장치로부터의 산 가스는 황 회수를 위한 클라우스 유닛의 전방부로 다시 재순환된다. 상기 공정에서의 전체 황 회수율은 주입구 황의 99.5%보다 클 수 있다.
- [0015] 통상의 BSR 또는 SCOT 테일 가스 유닛과의 비교 시에, 환원 가스 생성기(RGG), 수소화 반응기 및 폐열 보일러가 제거됨으로써 공정 계획의 투자 비용을 감소시키므로, 현존 SRU를 99.9+% 황 회수 효율로 업그레이드하는 것은 "후회" 인자 없는 바른 공정 투자이다. 또한, 하기의 작동 장점들이 성취된다:
- [0016] (i) 장애된 아미노에터 알콜이 용매 회수를 위해 열적 회수장치로 이송되는 순환 세척액으로부터의 퍼지 스트림에 의해 SO₂를 제거할 수 있기 때문에 어떠한 가성 물질도 켈칭 컬럼에서 사용되지 않는다.
- [0017] (ii) 장애된 아미노에터 알콜 용매가 고도로 안정하고, 증기 스트림 중의 임의의 원소 황에 대해 매우 낮은 반응성을 갖는 것으로 보이는 반면, 1급, 2급 및 3급 아민 용매, 예컨대 DIPA(다이-이소프로판올 아민) 또는 MDEA(메틸-다이에탄올아민)는 원소 황과 반응하여 침전되고 처리능을 감소시킬 수 있는 중합체를 제공한다.
- [0018] (iii) 환원 가스 생성기의 부재는 수소를 발생시키는 화석 연료 연소에 대한 필요성을 배제하고, 발열성 수소화 반응기의 부재와 함께 켈칭 컬럼으로의 열 유동을 감소시킨다.
- [0019] (iv) 존재하는 SCOT 또는 BSR 유닛으로부터의 켈칭 컬럼(접촉 응축기)은 신규 유닛에 대한 자본 요건을 최소화 하면서 유지될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 통상의 BSR 또는 SCOT 테일 가스와의 비교 시에, 첨부된 단일 도면은 본 테일 가스 처리 공정에 대한 단순화된 공정 흐름도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 테일 가스 처리 유닛
- [0022] 하기 도면은 본 테일 가스 처리 공정에 대한 예시적 구조를 도시한다. 2- 또는 3-단계 클라우스 플랜트로부터의 테일 가스는 라인(10)을 통해 유닛으로 도입된다. 이 시점에서, 통상의 BSR 또는 SCOT 유닛에서, 테일 가스는 환원 가스 생성기(RGG)로의 경로를 취할 것이며, 여기서 수소는, 후속 수소화 반응기에서 실질적으로 모든 비-H₂S 황 성분들의 촉매작용 환원을 위한 천연 가스의 화학양론 미만적 연소에 의해 생성된다. RGG를 통한 클라우스 테일 가스의 통과는 전형적으로 상기 가스를 290 내지 340℃로 가열한다. 다르게는, 테일 가스 예열기가 테일 가스를 가열하기 위해 사용될 수 있고, H₂ 스트림은 수소화 반응에 첨가될 수 있다. 수소화 반응기에서의 SO₂ 및 원소 황의 전환은 수소화에 의하며, CO, COS 및 CS₂는 CO₂로 가수분해되고, 생성된 임의의 CO는 수성 가스 전환(water gas shift) 반응에 의해 CO₂로 전환될 것이다. 그 후 가열된 가스 혼합물은 통상의 유닛 내에서 폐열 보일러로 통과되고, 여기서 온도는 켈칭 컬럼 또는 접촉 응축기로 도입되기 전에 대략 170 내지 185℃ 범위의 값으로 감소될 것이다.

- [0023] 그러나, 본 발명에서는, 테일 가스 공급물 예열기(또는 통상의 환원 가스 생성기, RGG), 수소화 반응기 및 폐열 보일러(WHB)가 제거된다: 전형적으로 130 내지 150°C, 바람직하게는 130 내지 140°C 온도의 클라우스 유닛으로부터의 테일 가스는 컬럼(11)의 하부(foot)로 직접적으로 통과되고, 여기서 상기 가스는 상기 컬럼의 2개의 단에서 약 40 내지 50°C로 냉각된다. 컬럼(11)의 하부 단(켄칭 컬럼) 내의 냉각 매질은, 클라우스 유닛으로부터 직접 수용된 테일 가스의 상승 스트림에 대해 역류식으로 냉각수를 통과시키는 순환 수 루프에 의해 제공된다. 이 점에서, 평이한 수 냉각 세척액을 사용하는 본 컬럼은 하부에서 가스가 알칼리성 스크러버 용액과 만나기 전에 SO₂를 제거하기 위해 가성 용액이 사용되는 통상의 알칼리성 접촉 응축기와 상이하다. 물의 퍼지 스트림(35)은 순환 루프 내의 순환 펌프(12)의 배출구에서 제거되고, 상기 물에 대한 수-냉각 열 교환기(13)는, 원소황을 비롯한 임의의 미립자를 제거하는 필터/스트레이너(strainer)(도면에 미도시됨)와 함께 요구되는 온도로 물을 냉각시키는 루프의 리턴 레그(14)에 제공된다.
- [0024] 냉각된 가스는 상기 컬럼 내에서 상향으로 침니(chimney) 트레이(15)를 통해 컬럼(11)의 제 2 단(세척 컬럼)으로 통과하며, 여기서 상기 가스는 클라우스 유닛으로부터의 테일 가스 내에 존재하는 임의의 SO₂를 흡수하는 고도로 입체 장애된 아미노에터 알콜의 묽은 순환 흡수제 용액에 역방향으로 통과하여 상기 가스를 추가로 냉각시킨다. 이 용매 용액은 침니 트레이(15)에서 상기 컬럼의 상위 부위의 바닥으로부터 수집되고, 순환 루프(17)의 펌프에 의해 순환된다. 상기 용액의 슬립스트림은 펌프(16)의 배출구에서 라인(18)을 통해 배출되어 연속적으로 아민 용매를 회수하며 임의의 SO₂ 또는 CO계 열 안정성 염을 배제시키는 열적 회수장치(36)로 이송된다. 흡수장치 부위의 재생장치로부터의 린 용액의 슬립 스트림은 라인(20)을 통해 상기 루프로 연속적으로 첨가되어 순환 용액 중의 아미노에터 알콜의 농도를 유지시킨다.
- [0025] 켄칭 컬럼 및 세척 컬럼 내의 접촉 장치는 트레이, 랜덤 패킹, 구조화된 패킹 또는 다른 접촉 장치일 수 있다.
- [0026] 세척 컬럼(11)의 오버헤드로부터의 가스 스트림은 라인(22)을 통해 흡수장치 컬럼(24)으로 통과한다. 라인(22)을 경유하는 가스 스트림은 흡수장치 컬럼(24)의 바닥에서 도입되고, 라인(20)을 경유하여 세척 컬럼(11)의 상부로는 덜 향하는 재생장치(25)로부터의 재생된 용매 용액의 대부분을 갖는 분지 라인(26)을 통해 도입되는 재생장치(25)로부터의 아미노에터 알콜 흡수제 용액의 하강 스트림에 대해 역류식으로 상향으로 통과한다. 이 스트림은 세척 컬럼(11)에서 묽은 스트림보다 높은 아민 농도로 유지된다. 가스 스트림 중의 황화수소는, 컬럼(24)의 바닥으로부터 라인(28)을 경유하고 열 교환기(30)를 거쳐 재생장치(25)로 통과하는 흡수제 용액 중의 아미노에터 알콜에 의해 흡수되고, 열 교환기(30)에서 라인(27)의 재생장치(25)의 하부로부터 용매 용액을 되돌려 보냄에 의해 필요한 재생 온도로 된다. 상기 흡수제 용액 중의 아미노에터 알콜의 재생은 바람직하게는 가열 및 스트립핑, 보다 바람직하게는 스팀에 의한 가열 및 스트립핑에 의해 수행된다. 스팀 열을 갖는 리보일러(37)는 목적하는 잔류 H₂S 담지량으로 용액을 재생하기 위해 제공된다.
- [0027] 상기 재생장치로부터의 산 가스(주로 H₂S)는 오버헤드 수용기(31)로부터 수집되고, 라인(32)을 통해 클라우스 유닛의 전방부로 되돌아 온다. 흡수장치 컬럼(24)의 오버헤드로부터 스크러빙된 가스 스트림은 소각장치(34)로 보내진 후, 스택을 통해 배기된다.
- [0028] 컬럼(11)의 하부의 켄칭 컬럼은 생략될 수 있어서 클라우스 유닛으로부터의 가스가 직접 세척 컬럼으로 통과하고, 여기서 아미노에터 알콜의 묽은 용액은 상기 가스 스트림에 대해 역류식으로 순환되며, 이 경우, 상기 컬럼은 단지 하나의 패킹된 베드를 포함할 수 있으며, 그 위에서 아미노에터 알콜의 묽은 용액의 순환이 일어난다. 아미노에터 알콜의 묽은 재순환 용액은 켄칭 매질로서뿐만 아니라 테일 가스 중의 SO₂에 대한 흡수제로서 작용한다. 묽은 아민 용액의 슬립 스트림은 전술된 바와 같이 순환 루프로부터 회수장치로 퍼지된다.
- [0029] 별도의 켄칭 기능에 의해 또는 이의 부재 하에, 본 발명은, 클라우스 유닛의 말단과 제 1 컬럼(테일 가스 공급물 예열기 또는 RGG, 수소화 반응기 및 폐열 보일러) 사이에 보통 위치된 유닛의 제거에 의해 자본 지출에서만 아니라 이런 유닛에 대한 직접적 작동 비용에서 모두 상당한 절약이 가능해진다. 동시에, 묽은 세척 용액 중의 아민 소비는 클라우스 유출물 중의 비-H₂S 가스의 환원이 없는 경우조차도 낮은 수준으로 유지되며, 상기 컬럼으로 도입되는 가스는 단지 소량의 SO₂만을 함유하고, 여전히 고온이어서 켄칭 및/또는 세척 액체에 용해되는 SO₂의 양을 최소화시키고, 어떤 경우에서라도, 아민과 SO₂의 반응으로부터 생성된 염은 회수장치에서 재생되어 신선한 흡수제를 형성할 수 있다.
- [0030] *클라우스 유닛의 작동*

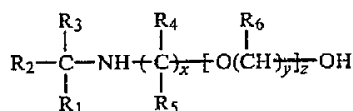
[0031] 클라우스 유닛은, 최소 함량 이하, 약 2000 vppm 미만, 바람직하게는 1000 vppm 미만의 SO₂를 함유하는 테일 가스를 생성하도록 작동된다. 상기 유닛으로부터의 테일 가스 스트림의 다른 황 성분들은 COS, CS₂ 및 최종 응축기로부터의 황 증기와 함께 주로 H₂S를 포함할 것이다. 테일 가스 스트림 중의 목적하는 최소 SO₂ 함량을 유지하기 위해, 클라우스 유닛은 "오프-비(off-ratio)", 즉 보통 2:1보다 높은 H₂S:SO₂의 비로 작동되어 클라우스 반응에서 가능한 오래 SO₂가 소비되도록 한다. 이 결과는 초기 열 단(thermal stage)의 버너로 향하는 연소 공기를 감소시키거나 주 버너 주변으로 클라우스 공급물 가스의 일부를 통과시킴에 의해 성취될 수 있다. 테일 가스 중의 잔류 H₂S는 아미노에터 용매에 의해 제거되며, 이런 이유로, 경제적 고려(H₂S 제거에서의 용매의 사용)에 의하면 조심스런 클라우스 유닛의 제거는 유익할 것임을 가리킬 것이지만, 약간 과량의 이러한 가스는 문제가 되는 것으로 검증되지 않을 것이다. 그러나, 목적은 테일 가스로부터 SO₂의 제거 또는 거의 완전한 제거를 보증하는 것이다. 흡수장치 컬럼으로 통과하는 산 가스 혼합물은 H₂S를 포함하고, 임의적으로 다른 가스, 예컨대 CO₂, N₂, 아르곤, CH₄, H₂, CO, COS를 포함할 수 있다.

[0032] 에탄올아민 용매

[0033] 상기 유닛은 고도로 입체 장애된 아미노에터 알콜을 황화수소에 대한 용매로서 함유하는 흡수제 용액을 사용하여 작동된다. 본원에 사용된 용어 "흡수제 용액"은, 아미노 화합물이 물, 물리적 흡수제, 또는 물과 물리적 흡수제의 혼합물로부터 선택된 용매 중에 용해되어 있는 용액을 포함하지만 이로 한정되지는 않는다. 용어 "고도로 입체 장애된"은 아미노 잔기의 질소 원자가 하나 이상의 벌크한 탄소기에 부착되어 있는 것을 의미하기 위해 사용된다. 전형적으로, 고도로 입체 장애된 아미노에터 알콜은, 누적 -E_s 값(태프츠 입체 장애 상수)이 이런 값에 대해 참고로 인용되는 문헌[D. F. DeTar, Journal of Organic Chemistry, 45, 5174 (1980)]에서의 표 V에서 1급 아민에 대해 주어진 값으로부터 계산 시 약 1.75 초과하도록 하는 입체 장애 정도를 갖는다. 또한, 문헌[Tar et al, JACS 1976, 98 (15), 4567-4571]을 참조한다. 이들 알콜은 아미노에터 알콜의 질소 원자(들)에 부착된 비환형 또는 환형 잔기를 가질 수 있다.

[0034] 2급 아미노 화합물이 "고도로 입체 장애"되었는가를 결정하는 다른 방식은 그의 15N 핵자기 공명(NMR) 화학 전이도를 측정함에 의한다. 이런 측정에 의해 "보통 입체 장애된" 2급 아미노 화합물은, 35°C의 10 중량% D₂O 중 90 중량% 아민 용액이 0(zero) 기준값으로서 25°C의 액체 (순수) 암모니아를 사용하여 스펙트로미터로 측정 시 약 δ+40 ppm 초과 15N NMR 화학 전이 값을 가짐이 확인되었다. 예컨대, 2-(2-3급 부틸아미노) 프로폭시에탄올, 3-(3급 부틸아미노)-1-프로판올, 2-(2-이소프로필아미노)-프로폭시에탄올 및 3급 부틸아미노에톡시에탄올은 각각 δ+74.3, δ+65.9, δ+65.7 및 δ+60.5 ppm의 15N NMR 화학 전이 측정값을 갖는 반면, 보통 입체 장애된 아민인 2급 부틸아미노에톡시에탄올 및 비-입체 장애된 아민인 n-부틸아미노에톡시에탄올은 각각 δ+48.9 및 δ+35.8 ppm의 15N NMR 화학 전이 측정값을 가졌다. 이들 아민의 누적 E_s 값(태프츠 입체 장애 상수)를 전술된 아미노 화합물의 15N NMR 화학 전이 값에 대해 플로팅하는 경우, 직선이 관찰된다. 전술된 시험 조건 하에서 δ+50 ppm 초과 15N NMR 화학 전이 값을 갖는 것으로 분석된 아미노 화합물은 δ+50 ppm 미만의 15N NMR 화학 전이 값을 갖는 아미노 화합물보다 높은 H₂S 선택도를 가졌다. 비교를 위해 사용된 3급 아미노 화합물인 메틸다이에탄올아민(MDEA)은 δ+27.4 ppm의 15N NMR 화학 전이 측정값을 가졌다.

[0035] 용매로서 사용될 수 있는 고도로 입체 장애된 아미노에터 알콜에 대한 화학식은 하기와 같다:



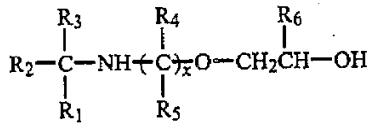
[0036]

[0037] 상기 식에서,

[0038] R₁ 및 R₂는 독립적으로 탄소수 1 내지 4의 알킬 및 하이드록시알킬 기로부터 선택되고,

[0039] R₃, R₄, R₅ 및 R₆은 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 4의 알킬 및 하이드록시알킬 기로부터 선택되며, 단, R₃이 수소인 경우, 질소 원자에 직접 결합된 탄소 원자에 결합된 R₄ 또는 R₅ 중 하나 이상은 독립적으로 탄소수 1 내지 4의 알킬 및 하이드록시알킬 기이고,

- [0040] x 및 y는 각각 2 내지 4의 양의 정수이고,
- [0041] z는 1 내지 4의 양의 정수이다.
- [0042] 바람직한 고도로 입체 장애된 아미노에터 알콜은 하기의 화학식을 가진다:



- [0043] 상기 식에서,
- [0044] R₁ = R₂ = R₃ = CH₃; R₄ = R₅ = R₆ = H;
- [0045] R₁ = R₂ = R₃ = CH₃; R₄ = H 또는 CH₃; R₅ = R₆ = H;
- [0046] R₁ = R₂ = R₃ = R₆ = CH₃; R₄ = R₅ = H;
- [0047] R₁ = R₂ = R₃ = CH₃CH₂; R₄ = R₅ = R₆ = H; 또는
- [0048] R₁ ≠ R₂ ≠ R₃ = H, CH₃ 또는 CH₃CH₂; R₄ ≠ R₅ ≠ R₆ = H 또는 CH₃; 및
- [0049] x = 2 또는 3.
- [0050] 상기 아미노에터 알콜 화합물은 바람직하게는 하기 화합물들 중 하나 이상이다:
- [0051] 3급 부틸아미노에톡시에탄올(TBEE),
- [0052] 2-(2-3급 부틸아미노)프로폭시에탄올,
- [0053] 3급 아밀아미노에톡시에탄올,
- [0054] (1-메틸-1-에틸프로필아미노)에톡시에탄올, 및
- [0055] 2-(2-이소프로필아미노) 프로폭시에탄올.
- [0056] 이들 화합물 및 황화수소에 대한 화학 용매로서 유용한 다른 고도로 입체 장애된 아미노에터 알콜은 이들의 제조 방법 및 가스 스트림으로부터 황화수소의 제거에서의 용도와 함께 이들에 대한 기재에 대해 본원에 참고로 인용된 미국 특허 제4,487,967호, 제4,471,138호, 제4,894,178호, 제4,405,585호 및 제4,665,234호에 보다 자세히 기재되어 있다. 상기 고도로 입체 장애된 아미노에터 알콜은 이들 용매를 사용하는 방법의 기재에 대해서 참고로 인용된 미국 특허 제4,508,692호, 제4,618,481호, 제4,895,670호, 제4,961,873호, 제4,112,052호, 제4,405,581호, 제4,405,585호, 제4,618,481호, 제4,961,873호, 제4,892,674호, 제4,417,075호, 제4,417,075호, 및 제4,405,578호에 기재된 다른 물질, 예컨대 다른 아민, 바람직하게는 메틸다이에탄올아민, 아미노산, 염, 금속 수산화물; 아미노알칸, 물리적 흡수제, 예컨대 설펜, 예를 들면 흡수제 용액에서의 개선된 용매 특성을 위한 설펜과 조합하여 사용될 수 있다.
- [0057] 아미노에터 알콜은 선택적 H₂S 제거 조건에서 낮은 휘발성 및 높은 용해도의 특징을 갖고, 이들 화합물의 대부분은 또한 일반적으로 물을 포함할 수도 안할 수도 있는 극성 유기 용매계 중에서 용해가능하다.
- [0058] 보통 흡수장치 부위(23)에서 사용되는 흡수제 용액은 주로 사용된 특정 아미노에터 알콜 및 사용된 용매계에 좌우되어 총 용액의 약 10 중량% 내지 55 중량%, 바람직하게는 10 중량% 내지 45 중량%의 아미노에터 화합물의 농도를 갖는다. 용매계가 물 및 물리적 흡수제의 혼합물인 경우, 사용되는 물리적 흡수제의 전형적 효과량은 주로 사용된 아미노 화합물의 유형에 좌우되어 총 용액의 10 중량% 내지 50 중량%에서 변할 수 있다. 사용되는 특정 화합물에 대한 아미노에터 알콜 농도의 의존성은 상당한데, 이는 아미노에터 화합물의 농도를 증가시키는 것은 흡수제 용액의 염기도를 감소시킬 수 있어서, 특히 선택된 아미노 알콜이 전술된 범위 내의 최대 농도 수준을 결정하게 되는 특정 수성 용해도 한계를 갖는 경우, H₂S 제거에 대한 선택도에 악영향을 미친다. 그러므로, 만족스런 결과를 위해 각 특정 아미노에터 알콜에 대해 적절한 적합한 농도 수준이 유지되는 것이 중요하다. 세척 컬럼 중의 용액은 보다 묽으며, 전형적으로 사용된 특정 아미노에터 알콜에 주로 좌우되어 총 용액의 약 0.5 중량% 내지 15 중량%, 바람직하게는 1 중량% 내지 10 중량%이다. 필수 희석액은 퍼지 스트림에서

의 물 손실을 대체하기 위해 펌프(16)의 상류의 루프(17)에 물을 첨가함에 의해 유지된다.

[0060] 켈칭 컬럼의 상부 단에서의 냉각제 용액에서 순환하는 아미노에터 알콜의 농도는 흡수장치 컬럼에서와 같이 크지 않는데, 이는 본 발명의 주 목적이 상기 가스 스트림을 냉각시키는 것이기 때문이다. 아미노에톡시 화합물의 농도는, 상기 컬럼 중의 용액을 약간 알칼리성 조건(8 이상의 pH)으로 유지시키도록 선택되어 클라우스 유닛으로부터의 임의의 SO₂ 슬립물(slippage)을 중화시킨다. 테일 가스 중의 SO₂ 농도가 추천된 1,000 ppm 최대값의 장기간 평균 수준으로 유지되는 경우, 순환 냉각제 세척액 중의 약 0.5 중량% 내지 7 중량%, 바람직하게는 1 중량% 내지 4 중량%의 농도는 미량의 SO₂를 제거하기에 충분할 것이다. 농도의 제어는 라인(20)을 통해 도입되는 재생된 용매의 구성 속도(make-up rate)의 조정에 의해 수행된다.

[0061] 흡수제 용액은 선택적 가스 제거 공정에 전형적으로 사용되는 다양한 첨가제, 예컨대 소포제, 항산화제, 부식 방지제 등을 포함할 수 있다. 전형적으로 이들 첨가제의 양은 사용되는 시스템에서 유효한 범위 내에 있을 것이다.

[0062] 본 방법에 사용되는 아미노에터 화합물은 20°C에서 8.6 초과, 바람직하게는 약 9.5 초과의 pKa 값을 갖고, 보다 바람직하게는 상기 아미노 화합물의 pKa 값은 약 9.5 내지 약 10.6 범위에 있을 것이다. pKa가 8.6 미만인 경우, H₂S와의 반응은 저하되는 반면, 상기 아미노 화합물의 pKa가 약 10.6 보다 훨씬 큰 경우, 과량의 스팀이 상기 용액을 재생하기 위해 필요하다. 상기 아미노 화합물의 최소 손실을 갖는 작동 효율을 보증하기 위해, 상기 아미노 화합물은 비교적 낮은 휘발성을 가져야 하고, 일반적으로 알콕실화된 아미노 알콜은 그의 비점은 180°C (760 mm Hg)보다 높고, 일반적으로 200°C보다 높게, 보다 바람직하게는 225°C보다 높게 하는 휘발성을 갖도록 선택된다.

[0063] 유닛 작동

[0064] 전형적 작동 모드에서, 흡수 단계는, 신선한 흡수제 용액을 흡수 컬럼의 상부 영역으로 공급하면서, 기체 스트림을 켈칭 컬럼으로부터 흡수 컬럼의 하부로 공급함에 의해 수행된다. H₂S이 상당히 희박한 보통의 가스 혼합물은 상기 컬럼의 상부로부터 나와 그의 바닥 부근 또는 바닥에서 컬럼에서 방출된다. 흡수 단계 동안의 흡수제 용액의 주입구 온도는 바람직하게는 약 20°C 내지 약 100°C, 보다 바람직하게는 약 35°C 내지 약 60°C 범위에 있다. 흡수장치 내의 압력은 널리 변할 수 있고, 허용가능한 압력은, 1.02 내지 3 bara의 상당히 낮은 압력에서 작동함에 의해 양호한 결과가 성취될 수도 있지만, 1 내지 80 bara, 바람직하게는 1 내지 20 bara이다. 소정의 H₂S 제거 정도를 수득하도록 순환되는 데에 필요한 흡수제 용액 및 농도는 아미노 화합물의 화학 구조와 염기도 및 공급물 가스의 H₂S 분압에 좌우될 것이다. 낮은 분압을 갖는 가스 혼합물은 보다 높은 분압을 갖는 가스보다 동일한 흡수 조건 하에 보다 많은 액체를 요구할 것이다.

[0065] H₂S 제거 상에 대한 전형적 절차는 가스 스트림을 저온, 예컨대 45°C 미만 및 약 10 cm/초("활성" 또는 통기 트레이 표면 기준) 이상의 가스 속도에서 많은 트레이를 함유하는 컬럼에서 수성 흡수제 용액과 접촉시킨다. 가스의 작업 압력에 따라, 트레이 컬럼은 전형적으로 24 미만의 접촉 트레이, 예컨대 4 내지 16개의 트레이(전형적으로 사용됨)를 가질 것이다. 질량 이동 평형 부피의 랜덤 패키징, 구조화 패키징 또는 다른 접촉 장치가 동일한 H₂S 흡수도를 성취하기 위해 사용될 수 있다.

[0066] 가스 혼합물을 접촉한 후에, 흡수제 용액은 H₂S로 포화 또는 부분 포화되고, 적어도 부분적으로 재생되어 흡수장치로 다시 재순환될 수 있다. 흡수됨에 따라, 재생은 단일 액상에서 일어날 수 있다. 흡수제 용액으로부터의 산 가스의 재생 또는 탈착(desorption)은 통상의 수법, 예컨대 상기 용액의 감압 또는 흡수된 H₂S가 플래쉬 오프(flash off)되는 지점으로 온도를 증가시킴에 의해, 또는 용기의 상부에서 흡수 단계에서 사용했던 것과 유사한 구조의 용기로 상기 용액을 통과시키고, 불활성 가스, 예컨대 공기 또는 질소, 보다 바람직하게는 스팀을 용기를 통해 상향으로 통과시킴에 의해 성취될 수 있다. 재생 단계 동안 용액의 온도는 약 50°C 내지 170°C, 바람직하게는 약 100°C 내지 130°C 범위에 있어야 하고, 재생성 동안의 용액의 압력은 약 1.05 내지 3.1 bar abs., 바람직하게는 약 2 내지 2.75 bar abs. 범위이어야 한다. H₂S 가스의 적어도 일부의 세정 후에 흡수제 용액은 이후, 켈칭 컬럼의 상부 단으로 가는 소량의 스팀과 함께 흡수 용기로 다시 재순환되어 상기 공정의 그 단에서의 손실을 보충한다. 구성 흡수제가 필요한 경우 첨가될 수도 있다.

[0067] 바람직한 재생 기술에서, H₂S-풍부 용액은 재생장치로 이송되고, 여기서 흡수된 성분들이, 용액을 재-가열함에

의해 생성된 스팀에 의해 스트립핑된다. 스트립퍼 내의 압력은 보통 1.05 내지 3.1 bar abs., 바람직하게는 2 내지 2.75 bar abs.이고, 온도는 전형적으로 약 50 내지 170℃, 바람직하게는 약 100 내지 130℃ 범위에 있다. 물론, 스트립퍼 및 플래시 온도는 스트립퍼 압력에 의존할 것이며, 따라서, 탈착 동안 약 100 내지 120℃일 것이다. 재생되는 용액의 가열은 저압 스팀에 의한 간접 가열에 의해 적합하게 수행될 수 있다. 그러나, 또한 직접 주입 스팀을 사용하는 것도 가능하다.

[0068] 켈칭 컬럼의 상부 단의 순환 루프로부터 제거된 묽은 냉각제 용액의 퍼지 스트림은 SO₂와 반응 후에 단순한 대기 압 열 회수 공정으로 회수될 수 있는 반면, 다른 아민, 예컨대 MDEA은 SO₂ 및 CO₂와의 반응에 의해 형성된 열 안정성 염을 제거하기 위해 더 비싼 유닛에서의 강한 진공 처리를 필요로 한다. 열적 회수장치에서의 조건은 90 내지 170℃, 바람직하게는 130 내지 150℃이다. 이 온도는 중간 압력 스팀으로 가열함에 의해 성취된다. 측정된 부피의 가성 물질을 첨가하여 열 안정성 염으로부터 아민을 방출시킨다. 그 후 이와 같이 생성된 나트륨 염은 주기적으로 상기 회수장치로부터 퍼지된다. 켈칭 컬럼의 상부 단에서의 조합 냉각제/용매에 대한 별도의 순환 루프의 사용은 소량의 SO₂가 흡수장치 컬럼에서 보다 많은 양의 H₂S로부터 별도로 제거될 수 있게 하고, 재생 단계에서 제거되지 않은 흡수장치 회로 내의 열 안정성 염의 축적을 방지한다. 다르게는, 다른 회수 기법, 예컨대 이온 교환 또는 투석이 또한 이용될 수 있다.

도면

도면1

