

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. C01B 17/64 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년05월03일 10-0575352 2006년04월25일
---------------------------------------	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자	10-2003-0040112 2003년06월20일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2003-0097718 2003년12월31일
------------------------	--------------------------------	------------------------	--------------------------------

(30) 우선권주장 PA200200950 2002년06월20일 덴마크(DK)

(73) 특허권자 할도르 토프쉐 에이/에스
덴마크, 디케이-2800 링비, 니펠레브 55

(72) 발명자 쇼우뷔에피터
덴마크디케이-2970베드백래르케벤겟9

크리스텐센커트아게르백
덴마크디케이-3460비어케뢰드노어드방스파르켄4

(74) 대리인 정진상
박종혁

심사관 : 신상훈

(54) 암모늄 티오술페이트의 제조 방법

요약

NH₃, H₂S 및 SO₂로부터 암모늄 티오술페이트, (NH₄)₂S₂O₃ (ATS)의 연속 제조를 위한 방법으로서, 이 방법은

(a) H₂S : NH₃ < 0.4의 몰비로 H₂O, H₂S 및 NH₃를 포함하는 제 1 가스상 또는 부분 액체 공급 스트림을 부분 응축기(4)에서 부분 응축시키는 단계;

(b) 부분 응축기(4)로부터 NH₄HS 및 NH₃를 포함하는 수성 응축물을 반응기(9)로 통과시키는 단계, 여기서 상기 응축물은 H₂S를 포함하는 제 3 공급 가스 스트림(7)과, 수용액 (NH₄)₂S₂O₃의 형성하에서 NH₄HSO₃ 및 (NH₄)₂SO₃를 포함하는 수용액(10)과 접촉한다;

(c) 부분 응축기(4)로부터 NH₃ 및 H₂S를 포함하는 가스 스트림을 혼합 장치(13)로 통과시키는 단계, 여기서 상기 가스 스트림은 에어로졸 필터(25)로부터 배수된 물에 완전히 용해된다;

(d) 제 1 공급 스트림에서 함유된 NH₃의 몰당 대략 2/3몰 SO₂를 포함하는 제 2 공급 가스 스트림을 SO₂ 흡수장치(21)와 에어로졸 필터(25)로 통과시키는 단계;

(e)혼합 장치(13)에서 제조된 수용액을 SO₂ 흡수장치(21)로 통과시키는 단계;

(f)흡수 장치(21)로부터 에어로졸 필터(25)로 폐가스를 통과시키는 단계 및

(g)반응기(9)로부터 빼내는 (NH₄)₂S₂O₃의 수용액에서 대략 40-65wt% (NH₄)₂S₂O₃을 얻기 위해 필요한 밸런스 양의 물을 에어로졸 필터(25)에 첨가하는 단계를 포함한다.

대표도

도 1

색인어

폐가스, 암모늄 티오술포이트, 황화물, ATS, 아황산암모늄

명세서

도면의 간단한 설명

도 1과 도 2는 NH₃, H₂S 및 SO₂로부터 암모늄 티오술포이트, (NH₄)₂S₂O₃ (ATS)의 연속 제조를 위한 공정을 보여준다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 H₂S 및 H₂S 가스 스트림은 물론이고 NH₃을 함유하는 정제소 SWS (Sour Water Stripper)-가스와 같이 H₂S 및 NH₃를 포함하는 폐가스로부터 암모늄 티오술포이트(ATS)의 농축 용액의 연속 제조를 위한 공정에 관한 것이다.

본 발명에 따르는 공정은 고순도 ATS 용액의 제조를 위해 SWS 가스에서 오직 NH₃만을 이용하고, 따라서, 공정에서 처리된 SWS 가스에서 NH₃의 kg 당 7.25 kg 60% ATS 용액을 제조함으로써 구별된다. 더욱이, 본 발명에 따르는 공정에서 공정을 위한 SO₂ 공급원으로서 Claus 플랜트의 유출 가스를 사용할 때, Claus 플랜트에서 오직 86-95% 회수가 필요함과 함께 Claus 플랜트와 ATS 플랜트 모두에서 취합한 전체 황-회수는 99.95% 이상으로 증가된다.

Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th edition, 1997, vol 24의 62페이지와 미국 특허 2,412,607;3,542,724 및 4,478,807에서 기술된 바와 같이, 아황산암모늄의 용액을 액체 형태의 황 또는 수용액인 황화물 또는 다황화물과 반응시킴으로써 ATS의 수용액을 제조하는 것이 공지되어 있다.

H₂S, NH₃ 및 SO₂를 포함하는 가스상 공급 스트림으로부터 연속 공정으로 ATS를 제조하는 것은 미국 특허 3,431,070 으로부터 더욱 공지되어 있다. 이 발명의 공정에 의해, 3개의 흡수 단계에서, H₂S 와 NH₃를 포함하는 제 1 공급 가스 스트림 및 SO₂를 포함하는 제 2 공급 가스 스트림으로부터 ATS와 황이 제조된다. 제 1 흡수장치에서, H₂S 폐-가스 스트림 및 ATS의 NH₃-풍부 용액에서 NH₃ 및 H₂S 가 분리된다. 용액의 주요 부분은 제 2 흡수장치로 통과하고, 여기서 그것은 배출되는 폐가스의 형성하에서, SO₂ 풍부 공급 가스 스트림과 ATS과 아황산암모늄이 풍부한 용액과 접촉하고, 이것은 제 3 흡수장치에서 제 1 흡수장치로부터의 H₂S-가스, 임의로, 추가의 H₂S 와 접촉한다. 제 3 흡수장치에서 형성된 황을 제거한 후에, 마이너 부분이 ATS의 생성물 용액을 형성하는 제 1 흡수장치에서 형성된 ATS의 NH₃-풍부 용액의 일부분과 혼합되는 동안, 제 3 흡수장치에서 형성된 ATS 용액의 주요 부분은 제 1 흡수장치로 재순환된다.

이 과정의 3가지 주요한 단점들이 있다: 제 3 흡수장치에서 황 원소가 형성되고 이것은 용액으로부터 분리되어야 하고, 제 3 흡수 장치로부터 배출된 폐가스는 고농도의 H₂S 를 가지며, 공정은 3가지 통합된 흡수 단계들과 얽힌다.

또한 NH₃, H₂S 및 가능하게는 SO₂ 를 포함하는 가스 공급 스트림으로부터 ATS의 수용액을 제조하는 것이 EP 0 928 774 A1으로부터 공지된다. 이 특허의 공정에 의해, 아황산수소암모늄(AHS)의 농축 용액은 연속으로 하나 또는 두개의 흡수장치를 포함하는 제 1 흡수 단계에서 NH₃와 SO₂ 로부터 제조된다. 상기 용액은 제 2 흡수 단계에서 H₂S 와 NH₃ 의 가스상 혼합물과 접촉하여 ATS의 생성물 용액을 형성한다. 이 공정의 주된 단점은 공정을 위해 NH₃ 의 유입을 필요로 한다는 것이다.

더욱이, 공정은 덴마크 특허 No. 174407로부터 공지되며, 여기서, ATS는 ATS 제조를 위한 NH₃ 공급원으로서 오직 SWS 가스 스트림에 함유된 NH₃을 사용함으로써 제조된다.

상기 공정에서 제 1 공급 스트림, 전형적으로 NH₃ 의 몰당 0.33 몰 이상의 H₂S를 포함하는 SWS-가스는 ATS의 형성을 위한 반응기(A1)에서 상기 특허 출원에서 도 1과 도 2의 배선(18)에서 아황산염 용액의 스트림과 접촉한다. 그러나, 실험은 반응기에서 아황산염으로부터 ATS의 형성을 위한 과잉 H₂S의 존재는 생성물 용액에서 자유 황화물의 존재(배선(12))를 초래할 것이고, 그것의 일부는 SO₂ 흡수장치(A2)로 재순환되고(배선(17)), 거기서 황화물은 분해되어 흡수장치 유출 가스(배선(19))에 H₂S를 가져올 것이다. 더욱이, 용액(배선(13))의 SO₂ 흡수장치로 및 반응기(배선(17-18))로의 되돌아가는 큰 재순환은 또한 이 공정의 단점이다.

본 발명의 목적은 공급 스트림에서 모든 황과 모든 NH₃의 99.9% 이상이 상기 언급한 단점없이 ATS로서 회수되는 개선된 공정을 확립하는 것이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

발명의 개요

본 발명은 하기 단계를 포함하는 NH₃, H₂S 및 SO₂로부터 암모늄 티오술페이트, (NH₄)₂S₂O₃ (ATS)의 연속 제조를 위한 공정에 관한 것이다:

- (a) 부분 응축기(4)에서 H₂S : NH₃ < 0.4의 몰비, 바람직하게는 0.1-0.25의 범위로 H₂O, H₂S 및 NH₃를 포함하는 제 1 가스상 또는 부분 액체 공급 스트림을 부분 응축시키는 단계;
- (b) 부분 응축기(4)로부터 배선(5)를 통해 NH₄HS 및 NH₃를 포함하는 수성 응축물을 반응기(9)로 통과시키는 단계, 여기서 상기 응축물은 배선(7)을 통해 공급된 H₂S를 포함하는 제 3 공급 가스 스트림과, 배선(12)를 통해 반응기로부터 제거되는 ATS의 수용액의 형성하에서 배선(10)을 통해 공급된 NH₄HSO₃(AHS) 및 (NH₄)₂SO₃(DAS)를 포함하는 수용액과 접촉한다.
- (c) 부분 응축기(4)로부터 NH₃ 및 H₂S를 포함하는 가스 스트림을 배선(6)을 통해 혼합 장치(13)로 통과시키는 단계, 여기서 상기 가스 스트림은 에어로졸 필터(25)로부터 배수되고 배선(26)을 통해 (13)으로 통과되는 물에 완전히 용해된다.
- (d) 배선(20)에서 제 1 공급 스트림에 포함된 NH₃의 몰당 대체로 2/3 몰 SO₂를 포함하는 제 2 공급 가스 스트림을 SO₂ 흡수장치(21)와 에어로졸 필터(25)로 통과시키는 단계;
- (e) 배선(14)를 통해 혼합 장치(13)에서 제조된 수용액을 SO₂ 흡수장치(21)로 통과시키는 단계;

(f)배선(23, 24)를 통해 흡수 장치(21)로부터 폐가스를 에어로졸 필터(25)로 통과시키고, 여기에 배선(30)을 통해, 배선(12)에서 반응기(9)로부터 제거된 수용액에서 약 60wt% (40-65wt%) ATS을 얻는데 필요한 밸런스 양의 물을 첨가시키는 단계.

단계 (e)는 상기 수용액을 SO₂-흡수장치의 액체 재순환 루프(27)에 첨가함으로써 바람직하게 수행될 수 있다.

발명의 구성 및 작용

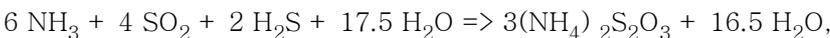
본 발명의 바람직한 구체예의 상세한 설명

도 1을 참고하면, 예를 들어, 1.1 kmole/h H₂S 및 2 kmole/h H₂O와 연합하여 6 kmole/h NH₃을 포함하는 배선(1)에서의 분별증류된 SWS-가스의 제 1 공급 스트림은 배선(20)에서 수증기 및 N₂, CO₂, 및 O₂와 같은 불활성 성분과 연합하여 SO₂을 포함하는 제 2 공급 가스 스트림 및 배선(7)에서 H₂S를 포함하는 제 3 공급 가스 스트림으로 처리한다. 공정에 필요한 공급수는 배선(30)에서 에어로졸 필터(25)로 공급된다. 일부 공급수는 또한 배선(2)에서 제 1 공급 가스 스트림에 첨가될 수 있다. 공급 스트림에서 99.95% 이상의 양의 NH₃ 및 SO₂가 배선(36)에서 공정을 빠져나가는 생성물 ATS 스트림에서 회수된다. 따라서, 배선(29)에서 공정으로부터의 폐가스는 하찮은 양의 SO₂을 함유하고 본질적으로 NH₃ 및 H₂S를 함유하지 않는다.

정제소에서 이용가능한 본래 SWS-가스는 일반적으로 약 1:1의 H₂S :NH₃ 몰비를 가지며, 이는 공정에 대해 직접적으로 허용가능한 것보다 더 높다. 따라서, 본래 SWS-가스는 도면에는 도시하지 않은 컬럼에서 공지된 방법들에 의해 먼저 분별증류되어, 배선(1)에서 공급 가스중에 NH₃의 몰당 약 0.35 mole 미만의 H₂S, 바람직하게는 0.1-0.25의 범위의 H₂S:NH₃ 몰비를 갖는 공급 가스 스트림을 만들어야 한다. 상기 분별증류로부터 2개의 다른 오프 스트림(도 1에 도시하지 않음)은 스트림(7)의 보충으로 사용될 수 있는 H₂S와 실제적으로 순수한 물이다. 이 공정으로의 실험은 스트림(1)에서 약 H₂S:NH₃>0.35을 가지고는, 배선(36)에서 ATS 생성물 스트림에서 유리 황화물의 존재 및/또는 배선(29)에서 공정 배출 가스에서 H₂S의 존재를 피하는 것이 매우 어렵거나 불가능할 것이라는 것을 보여주었다. 공급 스트림(1)에서 약 1.1:6=0.18의 H₂S:NH₃ 비는 본 발명에 따라 공정을 수행하는데 매우 적합할 것으로 보인다.

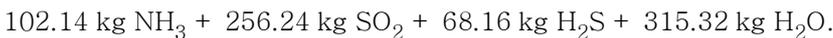
제 1 공급 스트림에서 6 kmole NH₃로부터 60% ATS 용액의 제조를 위한 공급 스트림에 포함된 H₂S, SO₂ 및 H₂O의 양은 전체적인 공정의 질량 밸런스로부터 계산되며:

식 (1):



kg의 하기 양에 대응하고:

식 (1a):

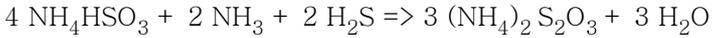


741.86 kg 60% ATS 용액을 가져온다.

배선(1)에서 6 kmole NH₃, 1.1 mole H₂S 및 2 kmole H₂O을 포함하는 제 1 공급 스트림은 냉각기(3)에서 20℃ 내지 60℃ 사이의 온도로, 또는 분리기(4)의 상류의 노점 아래로 냉각된다. 분리기(4)에서 제 1 공급 스트림은 공급 스트림(1)에서 실질적으로 모든 물에 용해된 NH₄HS 및 일부 NH₃를 포함하는 배선(5)에서 빠져나가는 수용액과, 대부분의 NH₃ (대략 4.6 kmole NH₃) 및 소량의 H₂S (대략 0.1 kmole H₂S)를 포함하는 배선(6)에서 배출되는 가스 상으로 분리된다. 물은 (4)의 상류 배선(2)에서 첨가할 수 있지만, 실시예에서 이때 공정에 첨가하는 물의 양은 0으로 선택된다. 실시예에서 1.0

kmole NH_4HS , 0.4 kmole NH_3 및 2 kmole H_2O 를 포함하는 액체 스트림(5)는 반응기(9)로 가고 거기서 그것은 $(0.9 + x)$ kmole H_2S , 제 3 공급스트림과 반응하고 하기에 정의된 바와 같이, 배선(7)로 도입되고 0.15 kmole ATS, 3.3 kmole AHS (NH_4HSO_3), 0.5 kmole DAS ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$) 및 11.65 kmole H_2O 를 포함하는 액체 아황산염 스트림(10)과 반응한다. 반응기(9)에서 ATS는 배선(12)를 통해 반응기를 떠나는 741.8 kg의 60% ATS 용액의 형성을 초래하는 주요 반응에 의해 형성될 것이다:

식 (2):



식 (3):



반응 (2)와 (3)의 속도를 증가시키기 위해 과도한 양의 x kmole H_2S 을 배선(7)에서, 제 3 공급 가스 스트림을 구성하는 0.9 kmole H_2S 의 공급 스트림에 첨가할 수 있다. 공정에 필요한 0-10%의 증가량의 H_2S 를 구성하는 x kmole H_2S 은 배출 배선(11)을 통해 반응기로부터 배출된다.

스트림(12)에서 가능한 미량의 황화물 또는 H_2S 가 ATS로의 변환을 완성하고/또는 0-2% DAS를 배선(36)에서 공정을 빠져나가는 생성물 ATS 용액에 첨가하기 위해, 추가의 아황산염 용액을 배선(35)를 통해 예를 들어, 60% ATS의 조성(3 kmol ATS 및 16.5 kmol 물)을 갖는 ATS 생성물 용액에 첨가할 수 있다. 평이함을 위해, 본 실시예에서 배선(35)를 통해 어떤 아황산염도 첨가하지 않는다. 배선(12)와 반응기(9)에서 용액의 pH는 전형적으로 7.6-8.6의 범위가 될 것이다.

(4)로부터의 폐가스(4.6 kmol NH_3 및 0.1 kmol H_2S)는 혼합 장치(13)로 통과하고 여기서 그것은 에어로졸 필터(25)로부터 수성 스트림(26)에 완전히 용해된다. 스트림(26)은 보통 적어도 0.1 kmole AHS를 포함할 것이고 이것은 예를 들어 식 (2)에 따라 ATS의 형성하에서 스트림(6)에서 H_2S 와 NH_3 와 반응한다. SO_2 -흡수를 빠져나가는 아황산염 용액의 마이너 부분을 SO_2 흡수 루프(27)에 첨가하기 전에, 수성 스트림(14)에 있는 모든 H_2S 또는 황화물을 완전하게 제거하기 위해서, 그것을 배선(28)을 통해 스트림(26)에 첨가한다. (28)을 통한 과잉 아황산암모늄의 첨가는 또한 스트림(14)의 pH를 약 9.2 아래로 유지할 것이다. 만일 스트림(14)에서 pH가 9.2보다 높으면(상기 스트림에서 고농도의 NH_3 때문에), 황화물로부터 ATS의 형성이 억제되어 SO_2 -흡수장치(21)에서 H_2S 의 유리 및 흡수장치 폐가스에서 H_2S 의 존재를 초래할 수 있다.

공정에 필요한 SO_2 의 흐름(제 2 공급 가스 스트림)은 SO_2 -흡수장치(21)로 공급되는 배선(20)에 있고 여기서 SO_2 는 공급 스트림(1)의 (4)에서 부분 응축으로부터 배선(6)에서 주로 NH_3 풍부 폐가스에 포함된 NH_3 에 의해 흡수된다. 식 (1)에서 주어진 본 실시예의 전체적인 질량 밸런스에 따라, 4.0 kmole SO_2 가 공정에 필요하다. SO_2 공급 스트림은 H_2S 또는 다른 황 성분들의 상류 연소에 의해 생성되므로, 배선(20)에서의 SO_2 는 N_2 , CO_2 및 O_2 를 포함하는 불활성 가스 및 수증기로 회석될 것이다. 도 1에서, 4 kmole SO_2 가 대략 100 kmole 불활성 가스 및 35-36°C의 H_2O 노점에 해당하는 6 kmole H_2O 로 회석되는 것으로 생각된다.

SO_2 흡수장치(21)는 전형적으로 고정된 베드 흡수장치이고 여기서 흡수 액체가 순환 펌프 및 흡수의 온도를 바람직하게는 35-40°C에서 유지하는 냉각기를 포함하는 루프(27)에서 재순환되고, 그로써, 흡수장치 및 뒤이은 에어로졸 필터(25)에서 H_2O 의 어떠한 순 응축 또는 순 증발도 일어나지 않는다.

도 1의 실시예에서, 예를 들어 필터 캔들위에 물을 분무함으로써 15.5 kmole/h 물을 에어로졸 필터(25)에 공급한다. 실질적으로 배선(29)에서 공정 폐가스에 어떠한 NH_3 , SO_2 또는 에어로졸도 없을 것이기 때문에, 배선(10)에서 흡수장치를 빠져나가는 수용액(배선(28)에서 빠져나가는 부분을 뺀 후에)은 질량 밸런스로부터 0.15 kmole/h ATS, 3.3 kmole/h AHS, 0.5 kmole/h DAS 및 11.65 kmole/h H_2O 을 포함하는 617.2 kg/h 용액으로 계산될 수 있다. 40°C에서 이 용액의 NH_3 의 평형 부분 압력은 SO_2 의 그것보다 더 높은 대략 10^{-3} 바아로 나타났다.

이 NH₃를 회수하기 위해, SO₂ 흡수 장치 주변의 배선(20)에서의 약 0.1/4 = 2.5%의 가스 흐름을 배선(22)에서 바이패스시키고, 배선(23)의 흡수 장치 유출 가스에 상기 바이패스 스트림을 첨가함으로써, 0.1 kmole/h SO₂를 SO₂ 흡수 장치 유출 가스에 첨가한다. NH₃와 SO₂는 가스 상에서 반응하여 AHS의 에어로졸을 형성하고, 이것은 필터(25)에서 제거된다. SO₂-흡수장치를 떠나는 가스에 존재하는 모든 에어로졸은 또한 제거되고 필터로 공급되는 물에 용해될 것이다. 배선(29)에서 필터 폐가스는 전형적으로 약 40 ppm SO₂, 2 ppm 미만 NH₃을 함유하고 본질적으로 H₂S는 없다.

가스상 NH₃-풍부 스트림(6)과 액체 스트림(5)에서 분별증류된 SWS-공급 가스의 부분 응축기(4)에서의 분리는 매우 이점이 있지만 공정에 엄격하게 필요한 것은 아니다.

원칙적으로 분리하는 스트림(1)을, 도 1에서 보는 바와같이 스트림(7)과 함께 (9)로 지나가는 스트림(5)와 대체로 (13)에 혼합된 스트림(6)으로 분리시키는 것으로서 대신할 수 있다.

SO₂-흡수는 또한 연속으로 연결된 2개의 SO₂-흡수 장치로 수행될 수 있고, 또는 SO₂-흡수장치(21)는 배선(20)에서의 공급 가스가 도 1에서 나타낸 바와 같이 루프(27)에서 외부 순환이 있거나 없이 흡수하는 용액을 통해 버블링되는 버블링 SO₂-흡수장치가 될 수 있다.

제 2 공급 가스 스트림의 일부분은 흡수장치(21)를 바이패스하고 에어로졸 필터(25)의 상류의 흡수장치(21)로부터의 유출 가스와 혼합될 수 있다. 일부분은 SO₂-흡수장치(21)로부터 폐가스에 함유된 NH₃의 몰당 0.7-1.3 몰의 SO₂를 함유할 수 있다.

본질적으로 공정에서 황화물의 (NH₄)₂S₂O₃으로의 완전한 변환 및 생성물 출구 스트림(36)에서의 0-2wt%의 과잉(NH₄)₂SO₃ 및 NH₄HSO₃의 바람직한 농축은 배선(7)에서 H₂S의 공급 속도를 조절하여 ATS의 제조를 위해 H₂S의 등가량의 0-10% 범위로 과잉 H₂S의 배선(11)에서 작은 스트림을 제공하고, 스트림(10)의 마이너 부분을 배선(35)를 통해 스트림(12)으로 바이패스함으로써 달성된다. 다시 말하면, 제 3 공급스트림(7)에서 H₂S의 공급 속도를 조절하여 (NH₄)₂S₂O₃의 제조를 위해 반응기(9)로부터 H₂S의 등가량의 0-10%의 과잉 유출 H₂S 스트림을 제공하고 SO₂-흡수장치(21)에서 제조된 용액의 일부분(10)은 반응기(9)로부터 빼낸 (NH₄)₂S₂O₃ 용액으로 바이패스된다.

발명의 효과

본 발명의 ATS 공정의 사용은 Claus 플랜트로부터 폐가스가 공정에 필요한 SO₂에 대한 공급원으로 사용될 때, 특히 이점이 있다. 이것은 다양한 수소화 및 탄화수소의 크래킹 처리로부터 H₂S 및 SWS 가스를 제조하는 정제소에서 본 ATS 공정과 연합된 간단한 Claus 공정으로 황을 회수하는 도 2의 개요에 나타낸다. ATS 공정을 사용하지 않으면 모든 H₂S와 SWS 가스는 Claus 플랜트에서 처리되어야 하고 상당한 비용으로 암모니아를 분해해야 한다. 95-97% 미만의 황 회수는 간단한 2 또는 3-베드 Claus 플랜트에서 달성될 수 있다. 더욱 고도의 황 회수는 테일 가스 처리를 위한 고가의 공정을 필요로 한다. 공지된 방법에 의해 황 회수를 99% 이상으로 높이는 것은 작동 비용 및 에너지 소비의 관점에서는 물론이고 매우 고가의 투자 방식이다. 그러나, 도 2의 개요도에서 나타낸 바와 같이, ATS 제조를 위해 SWS 가스를 이용하는 본 ATS 공정을 위해, SO₂ 공급원으로서 간단한 2-베드 Claus 플랜트로부터 폐가스를 이용함으로써 작동 비용과 에너지 소비를 증가시키지 않고 99.95% 이상 전체 황 회수를 자동적으로 달성한다.

도 2를 참고하면, 배선(1)에서 예를 들어, 1 kmol 암모니아와 1 kmol 황화수소를 함유하는 SWS 가스를 분별증류 유닛(2)으로 보내고, 여기서 그것을 예를 들어 2/3 kmol 황화수소를 갖는 H₂S-풍부 스트림(3), 및 모든 NH₃와 NH₃ 몰당 대략 0.33몰 H₂S를 함유하는 NH₃-풍부 스트림(4)으로 나눈다. H₂S-풍부 스트림(3)은 배선(5)에서 예를 들어 9 kmol 황화수소를 갖는 H₂S 가스와 혼합되고 Claus 플랜트(6)으로 보내지고, 여기서 대부분의 H₂S는 배선(7)에서 황으로서 회수된다. 또한 공기가 Claus 플랜트(6)에서 필요하고 스트림이 생성된다. 황 회수는 예를 들어 93.1% 이상이 될 수 있다. Claus 플랜트(6)로부터의 폐가스는 테일 가스 소각로(8)로 보내지고, 여기서 H₂S는 과잉의 공기와 함께 SO₂로 연소된다. 증기가 생성된다. Claus 공급 가스의 일부분은 배선(9)에서 Claus 플랜트 주변에서 테일 가스 소각로로 바이패스(황화수소 바이

패스)되고 SO₂로 연소된다. 배선(9)에서 바이패스 흐름을 조절하여 배선(1)에서의 SWS 가스에 함유된 NH₃ 1몰당 배선(10)에서 소각로로부터 폐가스의 대략 2/3몰 SO₂를 가져온다. 농축된 ATS 용액을 제조하기 위해, 소각로로부터의 폐가스에 함유된 물의 일부분을 응축 단계(11)에서 제거시킨다. 대략 2/3몰 SO₂를 함유하는 응축 단계로부터의 폐가스를 분발명에 따라 ATS 공정(12)으로 보내고, 여기서 분별증류 유닛(2)으로부터 NH₃-풍부 스트림(4)과의 반응에 의해 SO₂를 제거한다. 정제된 가스 스트림(13)을 배기관을 통해 배출시키고 생성물 ATS 용액(예를 들어, 0.5 kmol ATS를 갖는 60% 용액)을 배선(14)에서 회수한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

NH₃, H₂S 및 SO₂로부터 암모늄 티오술페이트, (NH₄)₂S₂O₃ (ATS)의 연속 제조를 위한 방법으로서,

- (a) H₂S : NH₃ < 0.4의 몰비로 H₂O, H₂S 및 NH₃를 포함하는 제 1 가스상 또는 부분 액체 공급 스트림을 부분 응축기(4)에서 부분 응축시키는 단계;
- (b) 부분 응축기(4)로부터 NH₄HS 및 NH₃를 포함하는 수성 응축물을 반응기(9)로 통과시키는 단계, 여기서 상기 응축물은 H₂S를 포함하는 제 3 공급 가스 스트림(7)과, 수용액 (NH₄)₂S₂O₃의 형성하에서 NH₄HSO₃ 및 (NH₄)₂SO₃를 포함하는 수용액(10)과 접촉한다;
- (c) 부분 응축기(4)로부터 NH₃ 및 H₂S를 포함하는 가스 스트림을 혼합 장치(13)로 통과시키는 단계, 여기서 상기 가스 스트림은 에어로졸 필터(25)로부터 배수된 물에 완전히 용해된다;
- (d) 제 1 공급 스트림에 함유된 NH₃의 몰당 대략 2/3몰 SO₂를 포함하는 제 2 공급 가스 스트림을 SO₂ 흡수장치(21)와 에어로졸 필터(25)로 통과시키는 단계;
- (e) 혼합 장치(13)에서 제조된 수용액을 SO₂ 흡수장치(21)로 통과시키는 단계;
- (f) 흡수 장치(21)로부터 에어로졸 필터(25)로 폐가스를 통과시키는 단계 및
- (g) 반응기(9)로부터 빼내는 (NH₄)₂S₂O₃의 수용액에서 약 40-65wt% (NH₄)₂S₂O₃을 얻기 위해 필요한 밸런스 양의 물에 에어로졸 필터(25)에 첨가하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 단계 (a)의 제 1 공급 스트림이 혼합 장치(13)로 통과하는 서브스트림(6)과 더 나아가 반응기(9)에서 H₂S를 포함하는 제 3 공급 스트림(7) 및 (NH₄)₂S₂O₃의 수용액의 형성하에서 NH₄HSO₃ 및 (NH₄)₂SO₃를 포함하는 수용액(10)과 접촉되는 서브스트림(5)으로 나뉘어지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3.

제 1항에 있어서, 제 2 공급 가스 스트림(20)의 일부분이 흡수장치(21)를 바이패스하고 에어로졸 필터(25)의 상류의 흡수장치(21)로부터의 유출 gas와 혼합되고, 상기 일부분은 SO₂-흡수장치(21)로부터 폐가스에 함유된 NH₃의 몰당 0.7-1.3 몰의 SO₂를 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4.

제 1항에 있어서, SO₂ 흡수장치(21)가 충전 컬럼인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5.

제 1항에 있어서, SO₂ 흡수장치가 외부 액체 회수가 있거나 없는 버블링 탱크 반응기인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6.

제 1항에 있어서, SO₂-흡수장치(21)에서 제조된 NH₄HSO₃ 및 (NH₄)₂SO₃를 포함하는 용액(10)의 일부분(28)이 혼합 장치(13)로 통과되고, 용액의 상기 일부분은 에어로졸 필터(25)로부터 오프 스트림에서의 아황산염과 함께, 2:1 이상의 몰비에 의해 응축기(4)로부터의 스트림에서 황화물(H₂S + NH₃HS)의 흐름에 관련되는 아황산염(NH₄HSO₃ 및 (NH₄)₂SO₃)의 흐름을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7.

제 1항에 있어서, 제 2 공급 가스 스트림은 소각된 Claus 플랜트로부터의 유출 가스스트림이고, 그것의 H₂O-함량은 본 방법의 상류의 H₂O의 함유물의 냉각 및 부분 응축에 의해 3-10 부피% H₂O로 감소되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8.

제 1항에 있어서, 제 1 공급 스트림(1)은 분별증류되고 H₂S : NH₃ < 0.4의 몰비로 H₂S와 NH₃를 함유하도록 조절된 SWS (Sour Water Stripper) 가스인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9.

제 1항에 있어서, 흡수 장치(21)에서 SO₂의 흡수를 위해 사용된 NH₄HSO₃ 및 (NH₄)₂SO₃ 을 포함하는 수용액의 pH 값을 대략 5 내지 대략 7.5 사이로 조절하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10.

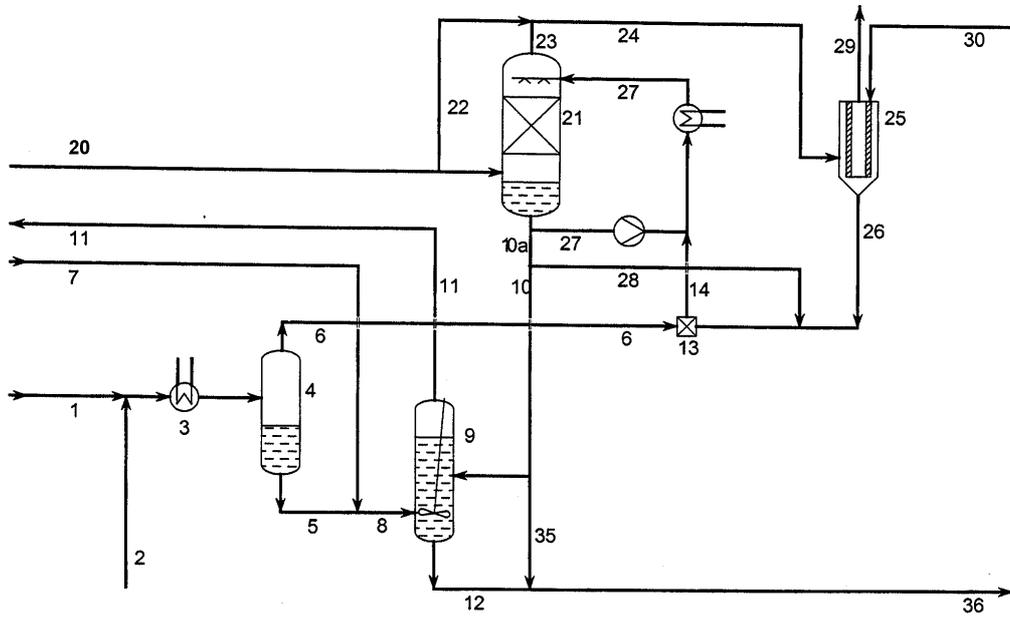
제 1항에 있어서, 제 3 공급스트림(7)에서 H₂S의 공급 속도를 조절하여 반응기(9)로부터 (NH₄)₂S₂O₃의 제조를 위해 H₂S의 등가량의 0-10%의 과잉의 유출 H₂S 스트림을 제공하고 SO₂ 흡수 장치(21)에서 제조된 용액의 일부분 (10)및(35)은 반응기(9)로부터 빼낸 (NH₄)₂S₂O₃ 용액(12)으로 바이패스시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11.

제 1항에 있어서, 제 2 공급 가스 스트림은 소각된 Claus 플랜트로부터의 유출 가스스트림이고, 그것의 H₂O-함량은 본 방법의 상류의 H₂O의 함유물의 냉각 및 부분 응축에 의해 6 부피% H₂O로 감소되는 것을 특징으로 하는 방법.

도면

도면1



도면2

