

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴
C01B 17/04
B01D 53/34

(45) 공고일자 1989년09월30일
(11) 공고번호 89-003672

(21) 출원번호	특 1986-0002060	(65) 공개번호	특 1986-0007012
(22) 출원일자	1986년03월20일	(43) 공개일자	1986년10월06일
(30) 우선권주장	714146 1985년03월20일 미국(US)		
(71) 출원인	에어프로덕츠 앤드 케미칼스 인코오포레이티드 이.유진 인니스 미합중국, 펜실베니아 18087, 트렉슬러타운, 루우트 #222		

(72) 발명자 윌리엄 패트릭 헤가르티
미합중국, 펜실베니아 18104, 알렌타운, 아파트먼트 202, 벤너로우드 316
(74) 대리인 나영환

심사관 : 정훈 (책자공보 제1652호)

(54) 황화수소 함유 개스 스트림으로부터 황을 회수하는 공정

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

황화수소 함유 개스 스트림으로부터 황을 회수하는 공정

[도면의 간단한 설명]

본 도면은 크라우스 공법의 황산 유입과정과 산소농축도를 나타내는 흐름도이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 황화수소를 함유하는 개스 스트림으로부터 황을 회수하는 것에 관한 것이다. 특히 본 발명은 황화수소의 용량을 증가시키기 위해 황산을 크라우스 반응대역으로 유입시킴으로서 산소농축도를 사용하는 클라우스 황 공법으로 온도조절을 하기 위한 개선된 방법에 관한 것이다.

황화수소를 함유하는 개스 스트림으로부터 황을 회수하는 것은 재래기술인 1997년 Gas Conditioning Conference Report에서 출판된 B. Gene Goar의 논문 "Fundamental of Sulfur Recovered by the Claus Process"에 공지되어 있다.

이러한 공법으로 처리한 황화수소의 용량을 증가시키기 위한 크라우스 황 공법의 산소농축도는 1981년 Gas Conditioning Conference Report에서 출판된 M.R. Gray 와 W.Y. Svrcek의 논문 "Oxygen Use in Claus Sulfur Plants"에 서술되어 있다. 또한 촉매에 의해 이산화황이 연소되어 액체 황 생성물로 전환되는 황화수소의 양을 증가시키기 위해서 크라우스 황 공법으로 반응노의 버너에 산소가 공기와 함께 가해진다는 것이 서술되어 있다. 산소농축도로 알수 있는 최대 용량 증가는 공법을 통한 압력강하, 반응기의 공간속도, 다양한 촉매 대역에서의 반응노의 온도, 특히 크라우스 공법의 노에서 사용된 내화성 물질에 의존한다.

"Claus Plant Wxygen Enrichment"라 표제된 Union Carbide의 Linde에 의해 1983년 공고된바에 따르면 산소농축도의 한계는 크라우스 공법의 폐열 보일러 또는 노의 온도한계로 인한 농축황화수소 스트림에 의한 다는 것을 알수 있다. 산소 농축도는 산소가 농축된 산화성개스(공기)에 존재하는 산소의 양을 %로 표시한 것이다. 예를들면, 58몰의 산소가 21몰의 산소를 함유하는 공기와 혼합됐을때 산출된 혼합물은 50%의 산소가 농축된 공기(산화성 개스) 158몰이다. 이러한 산소농축도의 정의는 공기와 농축산소가 사전혼합되지 않고 연소실에서 혼합될때를 기준으로 한 것이다. 산화성 개스란 크라우스 반응노에 공급되는 공기와 산소를 설명 되어진다.

미합중국 특허 제3, 822, 341호는 산소농축도를 사용하는 크라우스 공법에 관한 것이다. 라인(96)의 산소 스트림은 폐열보일러(8)로 진행되는 라인(12)중의 산소에 의해 임의적으로 재순환되기전에 산소원은 용기(92)의 사이드 스트림에서 잔여의 SO₂를 제거하기 위해 사용된다. 이러한 스트림의 산소 성분은 발열반응에서 완전히 소비되어 버리기 때문에, 이 스트림은 반응노의 연소온도를 위한 조절

매체로서 사용될 수 없다. 상기 Goar 논문에서 상술된 것처럼, 크라우스 황 공법은 일반적으로 단일 반응노와 폐열 보일러를 지니고 있다. 산소농축작용에서 과열의 온도문제가 단일반응노에서 일어난다. 미합중국 특허 제3, 822, 341호는 이러한 문제에 관해 아무런 언급도 없으며 해결책을 제시하지도 않았다.

미합중국 특허 제4, 153, 674호는 크라우스 공법 및 찌끼개스 제거 공법에 관한것으로서 라인(20)종의 개스 스트림은 찌끼개스 시스템으로부터 제거되며 크라우스 공법(7)의 정단부로 재순환되거나 또는 되돌아간다. 이 특허는 재순환 스트림에 의한 산소농축도 또는 불꽃온도 조절을 고려하지 않았다. 또한, 찌끼개스는 모든 황을 황화수소로 전환되도록 반응되며 찌끼개스는 흡수, 제거되어 크라우스 공법으로 되돌아 간다.

미합중국 특허 제4, 212, 817호는 반응기의 온도를 조절하기 위해 하기의 가역반응을 통해 탄소 산화물을 메탄화시키는 고도의 발열반응에 액체 희석제(물)를 가할것을 교시하고 있다.



상기 경우에서 반응생성물 첨가제인 물이 바람직한 것은 평형이 왼쪽으로 이동되며 발열 반응과 산출된 열의 방출이 감소되기 때문이라는 것을 상기 특허는 교시하고 있다.

미합중국 특허 제4, 212, 855호는 연소노(2)의 용출액 일부가 물과 직접 접촉되어 냉각되고 냉각된 용출액개스가 온도조절재로서 반응노(2)에 되돌아가는 황산의 제조 공정에 관해 기술하고 있다.

미합중국 특허 제4, 279, 882호는 통상의 크라우스 공법에서 연소반응노 보다는 일련의 촉매적 반응 상만을 사용하는 황화수 공정에 관해 서술하고 있다. 재순환 스트림을 변화시키는 온도는 상술된 특허에서 기술되었는바, 촉매적 반응대역에서 온도를 조절하기 위해 스트림(26)을 원료에 되돌아가게 하는 것이다. 이 공정은 희석된 황화수소 원료개스를 적용시킬 때만 경제적이다. 또한 이것은 고온에서 작동하는 재순환 송풍기를 필요로 한다.

본 발명은 연소온도의 한계로 인한 재래기술의 취약점을 뛰어넘어 산소농축도를 이용하여 크라우스 공법의 생성물을 증가시킴으로서 재래기술의 단점을 극복하였다. 또한, 본 발명은 시시템에서 나오는 불순물의 이동을 감소시킴으로서 크라우스 공법 반응 트레인을 통한 반응 성분의 더 나은 생산을 제공한다. 이것은 크라우스 공법의 반응노속으로 황산을 유입시킴으로서 가능하다. 산소 농축 산화성개스와 황산유입의 조합은 공기만 작동시키는 크라우스 공법에 비해 크라우스 공법의 하부스트림 부위에서의 압력강하를 감소시킨다. 유입된 황산의 고도의 흡열분해는 높은 산소농축도 레벨하에서 반응노의 온도를 조절한다. 또한, 황산분해는 이산화 및 산소를 생성하기 때문에 값이 비싼 산소의 요구가 줄어든다.

본 발명은 황화수소성분을 지닌 원료개스 스트림으로부터 황을 회수하는 공정이다. 즉, 개스 스트림은 부분적으로 크라우스 반응노에서 산소농축 산화개스에 의해 연소되며, 연소 용출액은 일차 응축 내역에서 황의 응축 및 분리에 의해 냉각되고, 남아있는 용출액 스트림은 환촉매적 클라우스 반응대역에서의 재가열, 전환과 부가적 응축대역에서의 황의 분리 및 응축에 의한 냉각중 최소한 한 단계를 통과하는 황 회수 공정에 있어서, 이 공정은 반응노대역의 온도를 조절하고 연소를 위한 산소 소량을 제공하도록 반응노대역속으로 황산을 유입시키는 것을 개선점으로 한다.

일반적으로, 공정은 일차 응축대역에 뒤어 재가열, 전환과 냉각분리등 세단계를 사용한다.

본 공정에는 60 또는 그 이상의 몰%를 갖는 원료개스인 황화성분이 적합하다. 바람직하게는 90 또는 그 이상이 몰%가 농축된 황화수소성분이 적합하다.

반응노에 대한 산화성개스(산소 개스 및 공기)의 산소농축도는 32-100몰%의 범위에 있다. 바람직한 농축도는 40-75몰%이다. 황산유입량은 공기로부터 얻을 수 있는 산소는 제외하고 반응노의 버너에 공급되는 100% 산소 1b당 100% 황산 0.15-2.0 lbs의 범위에 있다. 공기의 산소를 제외했을때 바람직한 황산유입은 100% 산소 1b당 100% H₂SO₄ 1b이다.

바람직한 반응노의 온도는 1148°C-1537°C에서 유지된다.

황산은 최소한 50%의 수용액 농도를 지니며, 임의적으로는 90%의 황산이 사용된다. 대안으로서 100% 황산이 사용될 수 있다.

본 발명은 크라우스 반응에 의해 황화수소성분을 지닌 원료개스 스트림에서 황을 회수하는 장치에 관한것으로서 이것은 다음과 같다 : 산소농축산화성 개스로 원료개스 스트림을 부분적으로 연소시킬 수 있는 반응노 ; 연소용출액으로부터 황을 냉각 응축시키기 위한 일차 응축장치 ; 재보온, 반응, 용출액의 응축에 의한 황의 회수하기 위한 부가적 응축장치와 재가열장치, 촉매적 크라우스 반응기를 포함하는 최소한 하나의 트레인에 있어서, 이것은 반응노의 온도를 감소시키기 위해 크라우스 공법장치의 반응노속으로 황산을 유입시키는 장치를 포함하는 것을 개선점으로 한다.

황산을 반응노속으로 유입시키는 장치는 도관과 오리피스를 포함한다. 이것들은 액체인 황산을 반응노의 버너 또는 불꽃속으로 분산시키기 위한 것이다. 바람직한 황산은 황산 알킬화공정에서 제공되며 이것은 폐기의 알킬화 산을 포함하고 있다.

크라우스 황 회수 시스템은 천연개스 정제 및 서유정제물에서 생성된 산 개스 스트림, 주로 아민 스위트닝으로부터 황을 회수하는데 광범위하게 사용된다. 석유정제물에 있어서, 황화수소는 정제하지 않은 순수오일 중에 존재하며 탄화수소 탈황화 유닛 오프개스와 유체화된 촉매적 분해기 유닛 오프개스내에 포함되어 있다. 황화수소는 아민 스위트닝 유닛에 의해 정제물과 천연개스 스트림에서 제거된다. 때로, 아민 유닛에서 생성된 개스 스트림은 황화수소, 주로 석유 정제물속에 상당량이 농축되어 있다. 즉 80-90몰%의 황화수소 또는 그 이상의 범위로 농축되어 있다. 많은 정제물에

있어서, 크라우스 공법 유닛은 중유 가공으로 인해 완전히 부하되거나 또는 부하되어진다.(용량한계). 여기서 중유는 많은양의 황화합물을 내포하고 있다. 정제성 감미 탄화수소와 천연오일의 가치가 하락됨에 따라, 많은 양을 활성분을 지닌 사우어 오일(sour oil)은 가공을 해야되므로 불편이 뒤따른다. 탄화수소원료를 지닌 이러한 높은양의 황을 정제하는 경향은 앞으로 더욱 증가될 것이며 현존하는 크라우스 공법상의 용량 한계를 일으킬 것이다. 그러므로, 크라우스 공법 원료의 온도제한을 유지시키면서 황화수소를 황으로 가공하기 위한 크라우스 공법의 용량을 증가시키는 방법이 필요하다. 크라우스 황 회수 유닛의 공급속도가 상기 용량대로 증가한다면 여러가지 문제가 생기게 된다. 증가된 유속하에서 크라우스 공법을 통한 압력강하, 찌꺼기 제거 유닛의 증가, 배압의 증가는 공급공기를 제공하는 송풍기 및 황화수소원료를 공급하는 장치에서 얻어지는 압력보다 높은 압력하에서 황화수소와 공기공급을 필요로 하게된다. 증가된 유속은 반응노와 촉매적 반응기의 단계에서 공간속도를 증가시킨다.

이러한 공간속도의 증가는 황 전환을 감소시키고 찌꺼기 제거 유닛으로의 방출을 증가시키며 더 나아가서는 환경에 적합치 못한 황 방출시에 산출된 찌꺼기인 황의 회수를 감소시킨다. 크라우스 공법에 있어서 증가된 배압은 해로운 황화수소를 방출시킬 수 있는 액체 황 배수판을 날려보낼 위험을 지니고 있다. 고압의 황 배수판과 증가된 생산장치가 용량 요구 조건과 부합되도록 고압되었더라도 감소된 황 전환과 증가된 황 방출은 크라우스 공법상의 현존하는 문제로 남아있다.

현존하는 크라우스 공법의 용량을 증가시키기 위해 사용될 수 있는 한가지 방법은 크라우스 공법의 반응노에서 공기 스트림(산화성 개스)을 21몰%의 산소(공기성분 중에서)로부터 70-90몰% 또는 그 이상, 예를들면 100몰%의 산소(공기는 크라우스 공법속으로 유입되지 않았다)로 농축시키기 위해 산소를 사용하는 것이다. 공기 스트림에서 산소성분의 증가는 크라우스 공법을 통과하는 개스중 질소함량을 효과적으로 감소시키며 크라우스 공법의 흐름트레인을 통과해야만 하는 질소, 즉 불활성 개스 흐름을 감소시킴으로서 황 제조시에 생성용량을 증가시킨다. 일반적인, 탄화수소의 농도로 80-90몰%의 황화수소스트림의 처리되는 크라우스 공법의 용량은 산소로 공기를 농축시킴으로서 10-15% 증가할 수 있다. 산소의 첨가는 반응노에서의 내화벽돌 및 내화성 물질의 불꽃 온도제한이 초과되도록 한다. 60% H₂S 또는 그 이상의 레벨을 갖는 황화수소 스트림이 가공될 수 있다.

산성개스 스트림이 65℃ 하에 있다면 이것은 90몰%의 황화수소(농축)를 함유하고 있으며, 공기공급

$$\frac{1}{3}$$

은 121℃의 공기공급 송풍기 온도하에서 공급되며, 크라우스 공법은 황화수소량의

$$\frac{1}{3}$$

공기 요구조건() 만을 연소시키며, 이론적 단열 불꽃온도는 1315℃ 여야하며 반응노출구의 온도는 1260℃ 여야한다. Goar의 논문에서 지적한 것처럼 이론적 불꽃온도는 반응노의 출구 온도보다 높다. 왜냐하면 크라우스 흡열반응은 반응노에 진행되며 불꽃 생성물을 냉각시키기 때문이다. 정제시에 산 개스는 일반적으로 암모니아를 함유한다는 것을 알 수 있다. 암모니아 성분은 산 개스가 암모늄 염 형성과 막힘문제를 피하기 위해 주위온도보다 높은 곳에서 유지되어야 한다. 공기 스트림이 산소에 의해 40몰%의 산소로 농축된다면 계산된 이론적인 단열 불꽃온도는 1843℃로 증가되어야 한다. 하지만, 수소와 일산화탄소가 반응노에서 형성되고 냉각시에 재혼합되는 크기는 산소요구조건과 반응노 온도상에 실질적인 영향을 줄 수 있다.

하지만, 크라우스 공법 반응노에 설치된 양질의 내화성 벽돌과 내화성 물질은 85-90중량% 또는 그 이상의 알루미늄 성분을 갖고 있는한 1482℃-1537℃의 최대 연속작동에도 사용된다. 실행상, 내화가 유지되도록 하기 위해서는 극단적 한계이하로 온도를 지속시키는 것이 좋다. 그러므로, 제한된 산소 농축도(첨가된산소)는 공기 스트림의 30-32몰%의 산소성분이 사용되며 1537℃의 최대온도 이하에서 유지된다. 공기 스트림 산소를 21-32몰%의 산소로 증가시켰을때 질소유입량의 소포감소 때문에 크라우스 공법량에서의 적합한 증가는 12-15%로 실현된다.

산소농축도는 적합한 조절제나 또는 희석제에 의해 증가되지만 크라우스 공법을 산소농축공정으로 바꿀때 산소원가는 상당한 비용이 들게 한다. 고온에서 크라우스 반응 공정을 나타내는 하기 방정식에 의해 황산이 분해된다.



그러므로, 황산 유입은 공정에 부가적인 산소를 제공하므로 산소농축도에 요구된 외부첨가산소의 양을 감소시킨다. 왜냐하면 이것은 요구된 이산화황과 산소를 제공하기 때문이다. 황산 알킬화 공법의 폐기산에서 황산을 사용할때 부산물인 산소 분해 물질은 첨가된 산소의 원가를 줄여 총공정이 경제적으로 되도록 값이 싼 산소 보충물로 상요된다.

하지만, 본 발명은 산소농축 불꽃온도를 조절하기 위해 황산을 반응노에 유입시킴으로서 새로운 황 회수 유닛 또는 현존하는 크라우스 황 회수 유닛의 용량이 증가되도록 산소농축도를 32몰% 이상으로 향상시킨다. 실행상, 황산의 유입속도는 반응노의 온도를 1148-1537℃의 범위로 조절하기 위해 용해냉각을 제공하도록 고정된다. 바람직하게 황산은 반응노의 버너속으로 제각기 가해진다. 황화수소원료 및 황 회수용량은 90몰%의 황화수소 산성개스원료로 처리했을때 산화성 개스에서 공기 스트림을 70몰%의 산소농도를 지니도록 농축시킴으로서 100%까지 증가할 수 있다. 원자화된 또는 분산된 조건하에서 황산 스트림을 유입시킴으로서 불꽃 온도는 매우 높은 산소-농축도를 지니게 된다. 생산 증가에 필요한 이러한 높은 산소 농축도와 관련된 불꽃온도는 비교적 냉각 주입된 황산과 상술된 흡열분해반응(1)에 의해 조절된다. 황산유입은 조절효과를 나타내는데 왜냐하면 분해는 흡열반응이며 산은 산의 감지성 열에 의해 열 감소를 제공하기 때문이다. 부가적으로 이것은 이산화황과 산소를 생성하며 외부적으로는 가해진 산소요구조건과 발열반응을 감소시킴에 따라 발열이 조절되도록 감소

시킨다. 이러한 점에서 산소농축도는 공기 및 가해진 산소로부터의 총산소를 의미한다. 가해진 산소량 황산에서 분해된 산소를 제외한 것으로서 외부적으로 공급된 정제산소개스를 의미한다. 산화성 가스란 산화제가 아니라는 사실에도 불구하고 질소를 포함하는 산소와 공기를 의미한다.

황산 알칼화 공법의 황산이 정제와 관계가 있고 크라우스 공법이 반응노에 대한 가장 바람직한 조절원이 된다 하더라도, 황산의 기타 형태와 기타원은 비슷한 방식으로 작동되거나 또는 이용될 수 있다. 대안으로서, 황산은 연관된 정제 공정 외부로부터 유입되어 반응노에 공급된 뒤 조절제 또는 희석제로 사용된다. 황산첨가가 버너나 또는 버너의 오리피스스를 통한 버너꽃속으로 가해진 다 하더라도, 반응노의 버너에 유입되기전에 황산은 산성개스원료 스트림에 가해질 수 있다. 버너속으로 유입된 산화제개스 스트림, 즉 공기, 산소 또는 산소농축 산화성개스 스트림에 황산이 가해질 수 있지만 산출된 가연성 혼합물의 조기점화는 탈화수소가 오염된 폐기 알칼화반응산 또는 찌끼산이 사용될 때 행해질 수 있는 것으로 간주되고 있다.

산소농축도와 황산유입의 조화는 크라우스 공법의 생산물 또는 용량의 놀라운 잠재적 농축도를 제공한다. 특히, 황산은 산소농축도 모드의 반응노에 가해진 기타 희석제 성분으로 제공된다. 왜냐하면 크라우스 반응을 완결짓기 위해 황산은 분해되어 SO₂ 반응물을 제공하며 크라우스 연소를 위해 O₂를 제공한다. 하지만, 산화농축도와 산소개스에 있어서 공기와 가해진 산소개스가 고려된다. 예를들어, 크라우스 SRU 반응노의 온도, 즉 1093-1537°C의 온도에서 H₂SO₄는 흡열반응을 통해 분해된다.



26°C에서 액체 H₂SO₄ 유입과 1426°C에서 분해때문에 흡열은 H₂SO₄ 1b 몰당 180, 000 Btu이다. 강한 흡열 반응은 공기가 O₂로 대체됨에 따라 N₂ 원료의 감소를 수반하는 N2열용량의 손실을 상쇄하기 위해 냉각된다. 여기에는 부가적 효과가 필요하다. Goar에 의해 지적된 것처럼, 크라우스 반응노의 반응은 다음과 같다.



첫번째 반응은 매우 발열적이며 O₂가 완전히 소비됨에 따라 반응이 완결된다. H₂SO₄ 분해가 SO₂를 생성하면 반응(II)의 요구조건과 발열이 조절되도록 감소된다. 분해는 O₂를 생성하며 값이 비싼 O₂의 요구를 감소시킨다는 것을 주목할 수 있다. 산소농축도로 혼합된 황산유입 장치의 사용은 현존하는 크라우스 공법시스템의 제한된용량을 극복될 수 있거나 또는 산소 농축도와 황산주입에 의해 제공된 증가된 용량을 고려해볼때 조그만 크기의 장치를 제공할 수 있다.

크라우스 공법에서 반응노에 황산을 첨가하는 것은 용량한계를 더욱 악화시킨다 하더라도 반응노에 공기 일부 또는 공기 전부를 제거함으로써 희석제로 질소를 사용하지 않는것은 반응노와 하부 스트림의 촉매적 전환기에서의 용량의 한계를 극복할 수 있다.

불활성화 질소가 감소되므로 촉매 조건하의 전환은 크라우스 공법에 의한것보다 훨씬 높다. 이것은 또한 그 촉매적 전환기의 작동온도에서, 생성된 황이 중합되고 반응에서 기체의 몰이 크게 감소되기 때문이기도 하다. Le Chatelier의 원리에 의하여, 감소된 부피반응에 대한 평형상태 전환은 반응압력에 따라서 감소되어야만 한다. 일정한 총 압력에서 효과적인 반응 압력은 공기 조작 또는 물 주입에 비해서 불활성화 물질의 부분 압력의 감소때문에 감소된다. 그러므로, 총체적인 전환은 약간만이 감소되는 것으로 알려졌고 온도는 경감되며 용량 한계가 완화된다. 또한, 감소된 질소유출은 급격하게 감소된 찌끼개스 유출을 결과하는데, 이것은 찌끼개스 제거 유니트에서의 회수를 증가시키는 결과가 된다.

하기 <표 1> 은 92% 황화수소가 농축된 스트림을 반응노에 통과시키는 크라우스 공법의 몇가지 상이한 양상들을 비교 검토한다. 모든 경우는 동일한 크라우스 공법과 동일한 산 가스 공급원 조성물을 하에 실시되었고 그 비율을 하기 표 2에 기재한다. 용출개스에 대한 열동력학적 평형상태를 모든 경우에서 가정하는데, 실제적인 공법 실시에서는 이에 거의 근사하다.

모든 경우는 반응노의 촉매적 전환단계 하부에서 황으로의 최대전환을 달성하기 위해, 용출개스 H₂S/SO₂의 몰 비율로 2로 하도록 조절된 산소 공급원에 의한다. 평형 상태의 형성이 노온도와 산소요건상에서 상당한 효과를 가지므로, 이산화탄소와 황화수소의 분해로부터 일산화탄소와 수소의 평형상태의 양을 주시한다. 나타난 경우들은 공기 베이스, 경우 1과 온도 경감 없이 100% 산소를 사용한 경우 2와 산소, 황산 요건과 온도와의 상호 작용을 보이기 위해, 온도 경감이 용납될 수 있는 범위를 산출하도록 여러가지 온도로 변화되며 황산이 주입되고 100% 산소를 사용하는 경우 3a, 3b와 3c를 포함한다.

일정한 황화수소 공급 비율에서 압력 강하에 산소 첨가의 효과를 입증하기 위해서, 상대적 압력 강하를 <표 1> 에 기재한다. 일차 근사치에 대해서, 크라우스 공법의 반응노와 하부 부분을 통한 압력 강하는 Vp^2 에 비례하는데 이때 V는 반응로의 부피 유출률이며 p는 개스밀도이다. 또한 얼마나 많은 유출이 산소 첨가의 경우에서 증가될 수 있으며, 그로써 원래의 공기 베이스 작동 압력 강하 한계에 이르기까지 그 용량이 증가 될 수 있는지를 측정하기 위해 일정한 압력 강하에서 그 상대적 용량을 기재한다.

그 경우들의 조사에 의해, 100% 산소가 온도 경감없이 사용된 경우 2에서, 그 감소된 유출이 공기 베이스 경우 1의 29% 까지 압력 강하를 감소시킨다는 것이 나타난다. 이것은 그 한계 압력 강하가 재확립되기전에 증가된 유출과 용량이 86%가 될 수 있게 하였다. 유감스럽게도, 그 온도는 1572°C로 용납될 수 없을만큼 높다. 그러나 경우 3은 H₂S/SO₂=2 용출을 유지하도록 산소가 동시에 조절되고, 용납될 수 있는 1467°C로 온도를 감소시키는 황산 주입에 있어서 단지 0.083몰의 황산/산소가 필요

하며 산소요건은 경우 2에 비할때 4% 감소되는 것으로 나타낸다. 압력 강하 감소와 잠재용량 증가는 경우 2에서와 같다. 경우 3b와 3c는 부가적 황산 유입이 온도와 산소의 요건을 경우 2에 비해 각각 13%와 16%로 더욱 감소시키며, 상대적 압력 강하와 잠재용량의 증가가 변화되지 않음을 나타낸다. 표시된 경우들이 단지 공지와 100% 산소만을 고려하였으나, 예시된 효과와 본 발명은 상기 21(공기)내지 100%(산소포화)의 산소 함유의 모든 수준에 적용될 수 있다는것이 또한 숙지되어야 한다. 반응노 폐기물 가열 보일러 배치와 주재 시간에 따라서, 수소 함량을 감소시키며 황화수소를 증가시키며 H₂S/SO₂ 비율을 증가시키는 냉각시에 일부 반응과 재평형이 있을수도 있음을 또한 주시한다. 이것이 일어나는 정도는 크라우스 공법의 전문가들 사이에서 숙고된다. 이것이 일어날때, 산소요건과 부수의 반응으로 온도가 증가할 것이다. 이것은 목적 온도를 유지하기 위해 필요한 황산의 주입을 증가시킬 것이다.

[표 1]

	1	2	3a	3b	3c
	공기	경우 온도 경감하지않음 (100%O ₂)	H ₂ SO ₄ 주입 (100%O ₂)	H ₂ SO ₄ 주입 (100%O ₂)	H ₂ SO ₄ 주입 (100%O ₂)
경우	(공기)	(100%O ₂)	(100%O ₂)	(100%O ₂)	(100%O ₂)
노 온도, °F	2186	2891	2700	2300	2186
선환된 황의중앙, %	71.3	77.5	75.5	71.1	69.7
전환된 황의중앙, #/hr	8469	9400	9431	9390	9339
S _{in} mole/hr	263.8	292.8	291.2	292.5	290.0
생산된 H ₂ , #mole/hr	39.4	97.5	76.5	40.5	31.9
생성된 CO, #mole/hr	4.15	11.0	9.0	4.6	3.5
필요한 산소 #mole/hr	172.7	140.6	135.1	121.9	117.5
필요한 H ₂ SO ₄ , #mole/hr	-	-	11.16	33.63	39.51
희석/O ₂ (mole 비율)	3.76	0.0	0.083	0.28	0.33
(lb. 비율)	3.41	-	0.253	0.845	1.028
O ₂ /H ₂ S(mole 비율)	0.457	0.372	0.357	0.322	0.311
총용출 #mole/hr	1264	1236	556	565	567
용출계수, ACFM LB/MIN	24,401	14,360	13,903	12,739	12,357
	628	306	321	351	358
상대압력강하	1.0	0.29	0.29	0.29	0.29
일정압력강하에서 상대적 용량	1.0	1.86	1.86	1.86	1.86

주 :

- 1) 노 출구 상태에 의해 지적된 평형상태로의 수소생성
- 2) 원료의 예비가열 없음. 37.4°C, 25.7 psia에서 공급
- 3) 크라우스로 압력 24.6 psia
- 4) 92% H₂S 공급 : 378.4 mole/hr H₂S

이제, 본 발명은 도면에 제시된 바람직한 예에 대하여 상세히 설명하고자 한다.

하기표 2의 조성물을 갖는 산 개체 공급 스트림을 라인(10)을 통해 크라우스 시스템내로 유입시킨다.

[표 2]

압력, psia	25.7
압력, psia	25.7
온도, °C	37.4
유출속도, #mol/hr	409.5
조성물, %	
H ₂ O	3.25
N ₂	0.40
CO ₂	3.60
H ₂ S	92.40
CH ₄	0.10
C ₂ H ₆	0.16
C ₃ H ₈	0.15
공기조성물, %	
O ₂	21
N ₂	79

스트림을 37.4°C 온도와 25psia 압력에서 공급한다. 산 기체 스트림을 반응 노(22)의 버너(20)으로 유입시켜 컴프레서(16)으로부터 공급된 라인(14)의 공기와 하부 연소 반응에 대한 버너로 또한 유입된 라인(12)의 산소(산화성 개스로 칭함)와 함께 연소시킨다. 산소는 공기와 함께 혼합되거나 또는 연소 지역내로 유입될 수 있다. 바람직하게 순수한 산소가 그 시스템으로 유입된다 할지라도 산소는 어떠한 소정 목적의 순도를 가질 수 있다. 필요한 총 산소 함량에 따라서, 버너(20)으로 유입된 일부의 또는 전체의 공기는 조절될 것이다. 그렇지 않다면, 산소는 버너노즐(20) 또는 라인(13)의 노(22)로 유입될 수 있다. 산 가스 공급의 산소-농축 연소의 온도를 경감시키기 위해, 황산을 라인(18)을 거쳐 직접 버너(20)으로 유입시킨다. 그러나, 산 가스 공급 스트림에 황산이 부가될 수 있거나 또는 함유된 탄화수소로부터 온도와 연화성이 적절히 조절될 수 있다면 공기 및 또는 산소의 산화 가스 스트림에 황산이 부가될 수 있다는 것이 예측된다.

부가되는 황산의 양은 그 시스템에 대해 공급된 100% 부가 산소(공기로부터의 산소 제외)의 1lb당 0.15내지 2.0 lb의 범위이다. 바람직하게, 황산은 부가된 100% 산소(공기로부터의 산소 제외)의 1 lb당 약 1.0 lb의 황산으로 가해진다.

황산은 일반적으로 최소 50중량%, 바람직하게는 90중량%, 그리고 최적으로는 100중량%의 수용액의 농도를 가진다. 황산 알킬화로부터의 산 슬러리를 사용할때, 그 산은 일반적으로 6중량%의 물과 4중량%의 탄화수소와 더불어 90중량%의 농도를 갖는다. 황산 조절제의 탄화수소 오염은 가능한 한 낮게 유지되어야 하는데, 그 까닭은 이것의 연소가 발열 결과를 유도하며, 산소를 소비하며, 순수한 흡열 온도 완화를 감소시키며 코크 생성이 일어날 수도 있기 때문이다. 8중량%까지는 탄화수소오염이 허용될 수 있으나, 4중량% 이하가 바람직하다.

반응제들은 버너 20에서 연소되며 반응노(22)로 투입되어 크라우스 공법의 흡열 반응이 일어나고 열역학적 평형상태는 일반적으로 0.3내지 2초간의 주재시간에 거의 가깝게 일어난다. 특히, 버너연소에서, 황화수소와 산소는 결합되어 이산화황과 물이 생성되고 황산은 흡열적으로 스트림, 이산화황과 산소로 분해된다. 주입된 산소와 황산 분해로부터 생성된 산소는 빠른 비가 역반응에서 완전 연소되어 산소가 반응, 고갈된후 황화수소와 이산화황은 하기식에 따라 적합한 비율을 이룬다 :



일부 수소가 또한 하기와 같이 황화수소 분해에 의해 생성된다 :

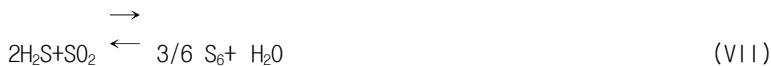


그 반응노 용출은 우회 열 교환지역을 거쳐 또는 연소 용출물이 라인(26)의 보일러 공급 수에 대해 냉각되는 폐기물 열 보일러(24)를 거쳐서 라인(28)의 스트림으로 배출된다. 폐기물 열 보일러(24)에서, 그 반응 유출물은 한가지 형태의 황종류에서 S₃ 내지 S₈의 다른 형태로 전환된다. 주요한 황 종류는 하기식에 따라 생성된다 :



냉각된 용출물을 여전히 높은 온도하에 그리고 버너로 공급된 원료의 압력보다 약간 낮은 압력하에 라인(30)에서 폐기물 가열 보일러로 부터 제거한다. 그 용출물을 일차 콘덴서(32)로 유입, 그 용출 물을 다시 라인(34)로부터의 보일러 공급수에 대하여 냉각시켜 라인(36)으로의 스트림을 생산한다. 액체 황을 응축시키고, 분리시킨 뒤 라인(38)을 통해 배수시키며 그 가스 연소 용출 스트림을 라인(42)에서 제거한다. 라인(38)에서 액체 황은 일반적으로 많은 응축단위로부터 황을 집적시키는 중앙 황 피트로 운반된다. 용출 스트림을 하부의 크라우스 공정 트레인에서 처리하는데, 라인(42)의 스트림을 고정 스템에 대하여 리히터 열교환기(48)에서 재가열한다.

라인(50)에서 재가열된 스트림은 그에 포함된 황화수소와 이산화황과의 반응을 위해 충분한 온도로 재가열되는데, 그 온도는 약 219°C이다. 이 스트림은 황화수소와 이산화황의 추가 정량들이 하기식 과 같이 반응되어 황(주로 S₆와 S₈)과 물을 생성시키는 촉매적 전환제 반응조(52)로 유입된다.



라인(54)에서 반응된 스트림은 라인(58)에서 보일러 공급수에 대하여 그 용출 스트림을 다시 냉각시키는 이차 콘덴서(56)으로 유입되어 라인(60)에서 부가적인 스트림이 생성된다. 부가적인 원소 황이 그 촉매적 반응에서 생산된 황 종류가 고분자 중량의 황 종류로 전환되고 원소 황 액체로 전환되는 라인(62)에서 액체 상태로 회수된다. 라인(64)에서 스트림은 약 168°C의 감소된 온도를 가지며, 이것은 부가적 촉매 반응에 대한 목적 온도 보다 낮은것이다. 그러므로, 그 스트림은 리히터 열 교환기(66)으로 유입되고 공정 스템에 대해서 가열되어 라인(68)에서 약 213°C의 촉매적 크라우스 반응에 대해 충분한 온도에서 공급 스트림을 생산한다. 이 스트림이 이차 촉매 전환기(70)으로 유입되며 황화수소와 이산화황 사이에서 유사한 촉매반응이 일어나며 라인(72)로 그 촉매적 유출물이 또다른 콘덴서(74)로 보내어져서 보일러 공급수(76)으로 냉각되어 라인(78)의 스트림을 생산한다.

라인(82)에서 유출 스트림을 리히터 열 교환기(84)에서 공정스템에 대해 202°C의 온도로 다시 재가 열하여 촉매적 크라우스 반응을 위해 충분한 고온하에 라인(86)으로 스트림을 생산한다. 이 스트림 을 삼차 및 최종 촉매적 반응조(88)로 유입시켜 잔류의 황화수소와 이산화 황을 반응시켜 라인(90)에서 제거되는 황 종류를 생산한다. 그 스트림을 콘덴서(92)로 유입, 라인(49)에서 보일러 공급수로 냉각시켜 라인(96)에서 스트림을 생산한다. 액체 형태의 다른 황 원소를 라인(98)에서 제거하고 주 로 수증기, 질소, 이산화탄소, 수소와 잔류성 황화수소와 황 화합물을 포함하는 최종 유출물을 라인(100)에서 회수한다.

라인(100)에서 스트림은 단지 1.52몰%의 황을 함유하며 찌끼개스 수집소(102)로 유입되어져 부가적 황 연무가 라인(104)에서 회수된다. 그 공정이 <표 1>의 경우 3C의 조건과 <표 2>의 공급원을 사 용하여 가동될때, 스트림(106)에서 총 황화수소, 이산화황과 황화 카르보닐 방사는 6.88 lb.mole/hr 이다. 이것은 경우 3C의 황산 주입에서 부가적 황의 주입과 39.5 lb.mole/hr의 회수에도 불구하고 경우 1의 공기 배이스 경우에 대한 5.62 lb.mole/hr의 방사보다 약간 높은것이다. 반응물에서 보다 높은 온도와 전환과 촉매적 전환기로의 감소된 황 함유 유출의 경우 3a 또는 3b에 있어서는, 공기베 이스 경우 1에서보다 방사가 적어야할 것이다. 라인(106)에서 잔류성 스트림은 라인(107)을 통해 찌 끼개스 정화 단위(109)에 보내어지거나 또는 발브(113)을 개열하여 직접 소각로(114)로 보내질 수 있다. 라인(106)의 스트림이 직접 찌끼개스 정화 단위(109)로 보내질때, 이것은 또한 황의 회수를 위해 또다른 공정을 거칠 수 있으며 그 결과의 라인(111)의 용출물이 그 시스템에 라인(10)의 개스 공급으로 재순환될 수 있다. 정화 불활성기체 스트림은 라인(115)를 거쳐 소각노로 보내어져서 대기 로 배기된다. 소각노(114)는 공기(108)과 천연개스와 같은 연료가 라인(110)을 통해 공급되는 버너(112)로써 가동되어 찌끼개스 단위 또는 수집소(102)로부터의 잔류성 황을 연소시킨다.

결과적 라인(116)의 스트림은 환경적으로 용납될 수 있어야하며 대기로 배기될 수 있다. 산소농축과 황산주입을 병합한 본 발명은 하기의 (1)-(8)을 제공한다 ; (1) 산소 농축도에 있어서 증가된 자유도, (2) 클라우스 공정에 있어서의 증가된 생산고, (3) 황산 주입이전과 같은 용적을 사용하였을때 크라우스 공법 전반에 걸친 압력 강하의 감소, (4) 찌끼개스 공정단위로의 용출물 유출의 감소, (5) 공급개스 스트림으로부터 등가의 또는 거의 등가퍼센트의 황 회수, (6) H₂SO₄로부터, 그로 에서 분해 되는 SO₂가 생산되는 반응(11)에 의한, 반응물에서의 H₂S 산화의 바람직한 억제, (7) 주입된 조절체 H₂SO₄의 분해로부터 유래된 H₂S 연소에 대한 부가적 산소의 바람직한 소오스, (8) 흡열반응(111)의 바람직한 증진.

본 발명은 하나의 바람직한 예에 대하여 설명된 것이며 당분야의 전문가들은 본 발명의 범주내에 속 하는 다른 변형들을 생각할 수 있을 것이며, 본 발명의 범위는 하기의 청구범위에 의해 확실히 규정 된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

그 개스 스트림을 크라우스(claus) 반응노대역에서 산소-농축 산화 개스와 함께 부분적으로 연소시키고, 연소 용출물을 응축과 분리가 수반된 황과 함께 응축지역에서 냉각시키며, 남아있는 용출 스트림을 처리하는데 있어서, 산소 농축 반응노대역의 온도를 경감시키기 위해 반응노대역내로 황산의 온도경감 스트림을 유입시키는 것을 특징으로 하는 황화수소 함유의 공급 개스로부터 황을 회수하는 공정

청구항 2

그 개스 스트림을 크라우스 반응노지역에서 산소농축 산화 개스와 함께 부분적으로 연소시키고, 연소용출물을 일차 응축지역에서 응축과 분리가 수반된 황과 함께 냉각되며, 남아있는 용출 스트림은 재가열, 촉매적 크라우스 반응지역에서의 전환과 수반된 응축물과의 냉각과 부가적 응축 지역에서의 황의 분리중의 적어도 한 단계를 거치며, 그 반응로 지역의 온도를 경감시키기 위해 반응노대역내로 황산의 온도경감 스트림을 유입시키는 것을 특징으로 하는 황화수소 함유의 공급 개스로부터 황을 회수하는 공정

청구항 3

제1항에 있어서, 산소농축 산화 개스가 총 32내지 100몰%의 산소 함량을 지니는 것을 특징으로하는 공정.

청구항 4

제1항에 있어서, 그 주입된 황산이 부가된 100% 산소의 1 lb당 약 1.0 lb의 산으로 이루어지는 것을 특징으로하는 공정.

청구항 5

제1항에 있어서, 그 주입된 황산이 부가된 100% 산소의 1 lb당 약 0.15내지 2.0 lb의 산의 범위로 존재하는 것을 특징으로하는 공정.

청구항 6

제1항에 있어서, 반응노대역의 온도가 1137-1522℃인 것을 특징으로하는 공정.

청구항 7

제1항에 있어서, 그 공급 개스가 최소 60몰%의 황화수소 함량을 갖는 것을 특징으로하는 공정.

청구항 8

제1항에 있어서, 그 공급 개스가 최소 90몰%의 황화수소 함량을 갖는 것을 특징으로하는 공정.

청구항 9

제1항에 있어서, 산소농축 산화 개스가 총 40내지 75몰% 산소의 함량을 갖는 것을 특징으로하는 공정.

청구항 10

제1항에 있어서, 그 황산이 황산알킬화 공정으로부터의 소모된 산 슬러리인 것을 특징으로하는 공정.

청구항 11

제1항에 있어서, 황산이 최소 50중량%의 수용액의 농도를 갖는 것을 특징으로 하는 공정.

청구항 12

제11항에 있어서, 황산이 최소 90중량%의 수용액 농도인 것을 특징으로 하는 공정.

청구항 13

제1항에 있어서, 황산이 100중량%의 농도인 것을 특징으로 하는 공정.

청구항 14

공급 개스 스트림을 산소농축 산화 개스와 함께 부분적으로 연소시키기 위한 반응노와, 그 연소 용출로 부터 황을 냉각, 응축시키기 위한 일차 응축기와, 리히터 기기, 촉매적 크라우스 반응조와 부가적 응축기기중 적어도 하나의 트레인을 함유하는 것으로 그 트레인은 재가온되고 더욱 반응되어 상기 용출물로부터 황을 회수하게 되며, 반응노의 온도를 경감시키기 위해 반응노내로 황산의 스트림을 유입시키기 위한 기기를 포함하는 것을 특징으로 하는, 크라우스 반응에 공급되는 황화수소를 함유하는 공급 개스 스트림으로부터 황을 회수하기 위한 장치.

도면

