



(19) 대한민국특허청(KR)  
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년02월06일  
 (11) 등록번호 10-1703353  
 (24) 등록일자 2017년01월31일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*B01D 53/52* (2006.01) *B01D 53/30* (2006.01)  
*B01D 53/86* (2006.01) *C01B 17/04* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2010-0033853  
 (22) 출원일자 2010년04월13일  
 심사청구일자 2015년03월25일  
 (65) 공개번호 10-2010-0114835  
 (43) 공개일자 2010년10월26일  
 (30) 우선권주장  
 09/01, 863 2009년04월16일 프랑스(FR)  
 (56) 선행기술조사문현  
 JP56044844 A  
 JP61133124 A  
 KR100532642 B1  
 US04100266 A

- (73) 특허권자  
**아이에프피 에너지 누벨르**  
 프랑스 루이-말메종 세데 92852 아브뉴 드 브와  
 빤레오 1 & 4  
 (72) 발명자  
**그랑장 쥘리엥**  
 프랑스 69008 리옹 뿐 자비에 프리바 0004  
**르노도 로랑**  
 프랑스 42520 마끌라 뿐 드 뻘뤼셍 0013  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**김태홍, 김진희**

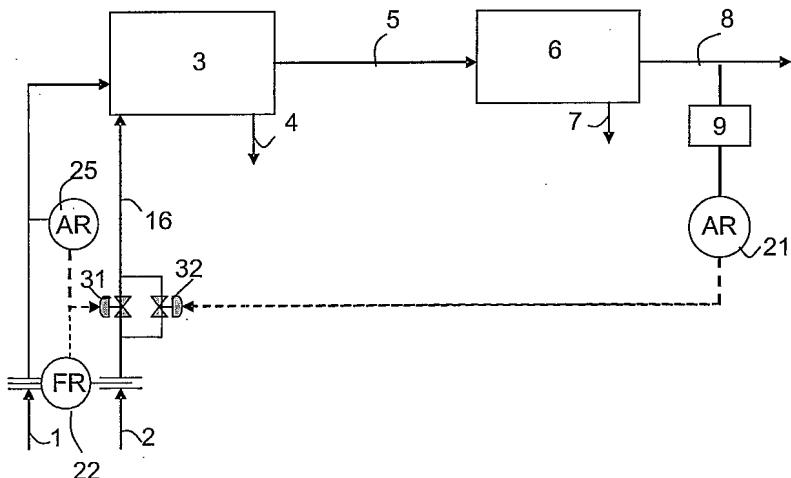
전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 최경연

(54) 발명의 명칭 온라인 분석 및 제어를 위한 장치를 포함하는 기체상 유출물의 탈황 방법

**(57) 요 약**

본 발명은 클라우스 미반응 가스(Claus tail gas) 처리 유닛(TGT)이 후속된 클라우스 처리 유닛을 사용하는 황화수소 함유 기체상 유출물의 탈황 방법에 관한 것으로, 상기 공정은 TGT 유닛의 출구에서  $H_2S/SO_2$  비의 온라인 분석을 위한 장치 및 TGT 유닛의 출구에서  $H_2S/SO_2$  몰비를 2에 근접한 값으로, 일반적으로 1.5~2.5 범위로 유지할 수 있는 피드백 루프를 사용하는 것을 포함한다.

**대 표 도** - 도2

(72) 발명자

**까래뜨 빼-루이**

프랑스 69005 리옹 뤼 데 그랑쥐 0027

드로 소피

프랑스 69003 리옹 뤼 라벨레 0012

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

클라우스 처리 유닛과, 이어서 클라우스 미반응 가스(Claus tail gas) 처리 유닛(TGT)을 사용하는 황화수소 함유 기체상 유출물의 탈황 방법으로서,

상기 TGT 유닛의 출구에서  $H_2S/SO_2$  비의 온라인 분석을 위한 장치 및

상기 TGT 유닛의 출구에서 상기 기체상 유출물의  $H_2S/SO_2$  비를 1.5~2.5 범위의 값으로 유지할 수 있는 피드백 루프를 사용하는 것을 포함하며,

상기 TGT 유닛에서 유래하는 기체상 유출물을 75°C 내지 100°C 범위의 온도에서 유지되는 다공성 고체 상(bed)을 포함한 챔버를 포함하는 황 트랩으로 이송하는 것인 황화수소 함유 기체상 유출물의 탈황 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, TGT 유닛의 출구에서 상기  $H_2S/SO_2$  비를 1.7 내지 2.3 범위의 값으로 유지하는 것인 황화수소 함유 기체상 유출물의 탈황 방법.

#### 청구항 3

삭제

#### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, TGT 유닛 출구에서 기체상 유출물을, 상기 기체상 유출물이 황 트랩의 챔버 내로 도입될 때까지 클라우스 유닛의 반응 구역의 조작 온도로 유지하는 것인 황화수소 함유 기체상 유출물의 탈황 방법.

#### 청구항 5

삭제

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 황화수소를 함유하고 증기, 질소 및  $CO_2$ 를 함유할 수 있는 가스 스트림(1)을 클라우스 유닛(3)의 열처리 단계로 이송하고, 라인(2) 다음에 16)을 통하여 공급되는 공기 스트림을 또한 클라우스 유닛의 열처리 단계로 유입하여, 황화수소의 부분 연소를 실시하여 이산화황을 형성하며,

열처리 단계 이후에는, 클라우스 반응이 지속되고 클라우스 유닛(3)의 일부를 형성하는 2개 또는 3개의 측면 단계가 후속되며, 액체 황은 응축 후 여러 반응기 사이에서 회수되어 라인(4)을 통하여 클라우스 유닛의 출구에서 추출되고, 라인(5)을 통하여 추출된 미반응 가스는 처리 유닛(TGT 유닛)(6)으로 도입되며, 형성된 황은 라인(7)을 통하여 배출되고,

TGT 유닛으로부터의 유출물의 일부(8)는 제거되어 황 트랩(9)으로 이송된 후, 온-라인 분석기(21)로 이송되며, 온-라인 분석기(21)는 벨브(32)를 규제할 수 있고, 라인(8)으로부터 제거된 유출물은 상기 유출물의 일부가 황 트랩의 챔버 내로 도입될 때까지 반응기-접촉기의 조작 온도, 125°C 내지 160°C의 범위로 유지되며, 트랩의 헤드는 125°C 내지 160°C의 범위로 유지되고, 챔버 주위의 재킷에서 열수를 순환시킴으로써 다공성 고체가 75°C 내지 100°C 범위의 온도에서 유지되며,

피드백 루프는 벨브(32)에 의하여 규제되는 2차적인 공기 흐름을 조절함으로써  $H_2S/SO_2$  몰비를 1.5 내지 2.5 범위 값에서 유지할 수 있고, 2차적인 공기 흐름은 벨브(31)에 의하여 규제되는 1차적인 공기 흐름을 보충하며, 상기 벨브(31)은 산 가스 중의  $H_2S$ 의 농도를 위한 온-라인 분석기(25) 및 유량 조절기(22)를 통한 산 가스 및

공기의 유량 측정으로 제어되는 것인 황화수소 함유 기체상 유출물의 탈황 방법.

## 청구항 7

제1항에 있어서, 황화수소를 함유하고 증기, 질소 및  $\text{CO}_2$ 를 함유할 수 있는 가스 스트림(1)을 클라우스 유닛(3)의 열처리 단계로 이송하고, 전체 흐름의 0.5% 내지 2%를 나타내는 기체상 유출물(1)의 일부를 라인(11)을 통하여 노(12)로 이송하여  $\text{H}_2\text{S}$ 를  $\text{SO}_2$ 로 전체 산화시키며, 유량 제어기(23)에 의하여 측정되는 스트림(1)의 전체 유량의 고정 분율을 나타내도록 유출물(11)의 유량을 밸브(36)로 규제하고, 라인(13)을 통하여 노(12)로 유입되는 공기의 유량은  $\text{H}_2\text{S}$ 의 농도를 나타내는 온-라인 분석기(25) 및 유량 조절기(24)에 의해 제어되는 밸브(33)로 규제되며, 노로부터의 유출물의 일부(15)는 밸브(34)를 개방함으로써 클라우스 유닛의 하류로 이송되고, 유출물(14)의 나머지 부분은 스트림(1) 및 공기 스트림(2) 다음에 16과 함께 클라우스 유닛의 열처리 단계로 유입되며, 온-라인 분석기(20)는 클라우스 유닛의 출구에서 유출물(5)의  $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$  비를 측정하고, 피드백 루프는 밸브(32)에 의하여 규제되는 2차적인 공기의 유량을 조절함으로써 이 비를 2에 근접한 값으로 유지할 수 있고, 2차적인 공기의 유량은 밸브(31)에 의하여 규제되는 1차적인 공기 흐름을 보충하며, 상기 밸브(31)는 산 가스 중의  $\text{H}_2\text{S}$ 의 농도를 위한 온-라인 분석기(25) 및 유량 조절기(22)를 통한 산 가스 및 공기의 유량 측정으로 제어되고,

온-라인 분석기(21)는 황 트랩(9) 통과 후 TGT 유닛의 출구에서 유출물(8)의  $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$  비 값을 측정할 수 있으며, 피드백 루프는 클라우스 유닛에서 유래하는 유출물(5)과 혼합되는 유출물(10 및 15)을 조절함으로써 상기  $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$  비를 유지시킬 수 있고, 생성되는 유출물(17)은 TGT 유닛(6)으로 이송되며,

상기 분석기(21)에 의한  $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$  몰비의 측정값이 2를 초과하면 밸브(34)가 개방되고 밸브(35)가 폐쇄되며, 대조적으로, 상기 분석기(21)에 의한  $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$  비의 측정값이 2 미만이면 밸브(35)가 개방되고 밸브(34)가 폐쇄되는 것인 황화수소 함유 기체상 유출물의 탈황 방법.

## 청구항 8

제1항, 제2항, 제6항 및 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기  $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$  비의 온-라인 분석 장치는 가스 크로마토그래프인 것인 황화수소 함유 기체상 유출물의 탈황 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 황-함유 가스의 처리 분야, 더 정확하게는 클라우스 반응(Claus reaction)을 이용한 가스 처리 분야에 관한 것이다. 더 구체적으로는, 클라우스 라인의 황 수율을 최대화할 수 있고, 그 결과, 일반적으로 1 부피% 미만의 황 원소 또는 심지어 0.5 부피% 미만 또는 0.1 부피% 미만의 황 원소를 함유하는 정제된 가스를 생성할 수 있는, 황화수소 함유 기체상 유출물의 처리를 위한 개선된 방법에 관한 것이다.

[0002] 본 발명은 수소화탈황, 접촉 분해 또는 천연 가스 정제 유닛에서 유래하는 가스를 처리하는 데 유리하게 사용될 수 있다.

[0003] 본 발명은 클라우스 미반응 가스(Claus tail gas) 처리 유닛(TGT)이 후속된 클라우스 처리 유닛을 이용하는 황화수소 함유 기체상 유출물의 개선된 탈황 방법에 관한 것으로, 상기 방법은 TGT 유닛의 출구에서  $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$  몰비(기체 상(phase)에서 이들 화합물의 부피%의 비율과 동일)의 온라인 분석을 위한 장치 및 TGT 유닛의 출구에서 상기  $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$  몰비를 2에 근접한 값으로, 일반적으로 1.5~2.5 범위로 유지할 수 있는 피드백 루프를 사용하는 것을 포함한다.

## 배경 기술

[0004] 처리할 가스로부터 황화수소를 제거하기 위하여 다양한 방법이 이용될 수 있다. 이들 방법은 예컨대 특허 출원 FR-A-2 411 802호 및 FR-A-2 336 163호에 개시된다.

[0005] 황화수소( $\text{H}_2\text{S}$ )를 함유하는 기체상 공급물로부터 황 원소를 회수하기 위하여 클라우스 방법이 널리 이용된다. 그

러나, 클라우스형 유닛을 구비한 설비가 방출하는 연기는 심지어 몇몇 촉매 단계 후에도 무시할 수 없는 양의 산 가스를 포함한다. 따라서, 오염 방지 규제에 부응하기 위하여 클라우스 유닛으로부터의 유출물 또는 미반응 가스를 처리하여 대부분의 독성 화합물을 제거할 필요가 있다. 이러한 규제는 점점 더 엄격해지고 있으므로 항상 기존의 기술을 개선할 필요가 있다.

[0006] 예컨대 클라우스 유닛으로부터 처리할 가스 중에 존재하는 황 원소의 약 95 중량%를 회수하는 것이 공지되어 있다. 클라우스 유닛(예컨대 Clauspol® 유닛)에서 유래하는 유출물의 후속 처리는 예컨대 99.8 중량%의 황이 회수될 수 있음을 의미한다. 이하의 반응에 따라 클라우스 유닛에서 황화수소( $H_2S$ )를 이산화황( $SO_2$ )과 반응시키는 클라우스 반응은 널리 공지이다:



[0008] 황 제거 효율을 최적화하고 부반응을 제한하기 위하여,  $H_2S/SO_2$  몰비를 클라우스 반응의 화학양론에 따라 가능한 2에 근접하게 유지하는 것이 바람직하다.

[0009] Clauspol® 반응의 경우, 이 반응은 유기 용매 및 유기산의 알칼리염 또는 알칼리 토류염을 포함하는 촉매로 구성된 반응 매질에서 실시된다. 이 반응은 일반적으로 반응기-접촉기에서 향류 방식으로 실시되며, 그 온도는 고체 황의 형성을 회피하면서 황으로의 전환을 촉진하기 위하여 반응기의 하단으로부터 배출되어 순환 펌프를 통하여 열교환기로 도입되는 용매의 통과에 의하여 제어된다. 따라서, 황은 액체 형태로 회수된다. 이 방법은 양호하게 실시되지만 다음과 같은 다양한 제약에 의하여 제한된다:

[0010] · 반응이 불완전하게 반응의 열역학적 평형이 이루어진다. 황화수소 및 이산화황은 형성되는 물 및 황과 평형 상태로 유지된다. 일반적으로, 반응하지 않고 미반응 가스 처리에서 유래하는 반응 유출물에서 발견되는  $H_2S$  및  $SO_2$ 로서 존재하는 황의 양은 클라우스 유닛의 공급물의 전체 황의 약 0.2 중량% 내지 0.5 중량%에 상응한다. 더 낮은 조작 온도에서 더 양호한 전환을 고려할 수 있으나, 이 온도는 황의 어는점(대략 120°C)보다 높게 유지되어야 하는데, 그렇지 않으면 반응기가 고체 황으로 막히게 된다;

[0011] · 반응기-접촉기 중의 미분리 액체 황의 존재는 용매 중에 동반되며 순환하는 촉매는 반응기-접촉기로 재순환된다. 액체 황의 액적 전부가 용매로부터 분리되는 것은 아니며 액체 황의 존재는 황의 증기압으로 인하여 치명적으로 유출물 중의 기체상 황의 존재를 수반한다. 예컨대, 그 증기압의 결과일 수 있는 미회수 황의 양은 처음 공급물 중의 황의 약 0.1 중량%이다.

[0012] 1960년대 이래로 고체 촉매 상에서 저온(125~160°C)에서의 클라우스 반응의 지속을 기초로 하는 미반응 가스 처리 또는 TGT를 위한 여러 가지 방법이 개발되었다. 예로는 액체 상에서 실시되는 Sulfreen®, CBA® 또는 MCRC® 방법 또는 Clauspol® 방법이 있다.

[0013] TGT 유닛으로부터의 유출물은 잔류  $H_2S$  및  $SO_2$  그리고 반응기 온도에서의 증기압에 상응하는 부분압으로 황 증기를 함유한다. 클라우스 반응의 최종 단계에서 형성된 다른 황-함유 화학종 및 특히  $COS$  및  $CS_2$ 도 또한 TGT 유닛에서  $H_2S$ 로 가수분해된 후 TGT 유닛으로부터의 유출물 중에 잔류량으로 존재한다. 모든 잔존 황은 이어서 소각로에서  $SO_2$ 로 전환된 다음 대기 중으로 방출된다. 따라서, 최적화된 조작은 TGT 유닛의 하류에 위치된 소각로로 이송되는 황-함유 화학종을 감소하는 것을 목적으로 한다.

[0014] 특히 JP 56044844호는 유닛의 조작은  $H_2S/SO_2$  비를 결정함으로써 최적화된 클라우스 반응을 이용하는 가스 처리 방법을 개시하며, 이것은 클라우스형 유닛의 출구에서 실시된다. 상기 결정은 한편으로는 가스의  $SO_2$  함량을 측정함으로써 다른 한편으로는  $H_2S$ 의 산화에 의하여  $H_2S$  및  $SO_2$ 의 총량을 측정함으로써 온-라인 분석에 의하여 실시된다. 제어 맬브는 반응기-접촉기 출구에서  $H_2S/SO_2$  비를 2의 값으로 유지하기 위하여 클라우스 반응기-접촉기 입구에서 가스의 유량을 조절할 수 있다. 따라서, 클라우스 반응은 반응기-접촉기가 화학양론적 조건 하에 작동 하므로 양호한 조건 하에서 실시될 수 있다. JP 56044844호에 개시된 방법에 따르면, 미반응 가스의 황 함량은 여전히 몇 퍼센트 존재한다. 상기 특허는 본 발명 방법으로 얻어지는 수율을 얻을 수 있는 미반응 가스 처리를 사용하는 것을 고려하지 않는다.

[0015] 특히 US-4 836 999호는 클라우스형 처리 및 미반응 가스 처리를 통합하며, 여기서는  $H_2S/SO_2$  비가 TGT 유닛 입구 (또는 클라우스 유닛 출구)에서 측정되는데, 이것은 클라우스 유닛의 열처리 단계로 유입되는 공기의 양이

가능한 2에 근접한 비를 유지하도록 조절될 수 있음을 의미한다. 특히 US-4 405 593호에서, 클라우스 유닛의 출구에서  $H_2S/SO_2$  몰비의 결정은 클라우스 유닛의 최종 촉매 단계 전에 또는 미반응 가스에  $H_2S$  또는  $SO_2$ 를 첨가함으로써 이 비가 TGT 유닛의 입구에서 가능한 2에 근접하게 유지될 수 있음을 의미한다.

[0016] 전술한 경우 둘다에서, 상기 비는 TGT 유닛의 상류에서 제어된다. 존재하는  $H_2S$  및  $SO_2$  화학종 외에, 클라우스 유닛에서 형성되는  $COS$  및  $CS_2$ 와 같은 다른 황-함유 화학종이 일시적으로 TGT 유닛의 입구에서 유의적인 양으로 발견될 수 있다. 이어서 TGT 유닛에서 이러한 화학종의 가수분해는 부차적인  $H_2S$ 를 방출하여, 최적화된 화학양론  $H_2S/SO_2 = 2$ 에서 과량의  $H_2S$ 를 생성한다.

[0017] 본 발명 방법을 실시함으로써, 99.5%의 황 또는 심지어 99.8 중량%의 황이 얻어질 수 있으므로, TGT 유닛의 효율, 그 결과, 황 회수 라인의 전체 효율이 개선될 수 있으므로 실질적으로 가스의 순도가 개선될 수 있다. 황 제거 성능은  $H_2S/SO_2$  몰비가 가능한 2에 근접하게 유지되므로  $COS$  및  $CS_2$ 의 양과 무관하게 최적화되며, 이것은 클라우스 반응이 클라우스 유닛 및 TGT 유닛을 포함하는 라인 전체에 걸쳐 최적화된 조건 하에서 실시될 수 있음을 의미한다.

### 발명의 내용

[0018] 본 발명은 클라우스 미반응 가스 처리 유닛(TGT)이 후속된 클라우스 처리 유닛을 사용하는 황화수소 함유 기체 상 유출물의 틸황 방법에 관한 것이며, 상기 방법은 TGT 유닛의 출구에서  $H_2S/SO_2$  비의 온라인 분석을 위한 장치 및 TGT 유닛의 출구에서 상기  $H_2S/SO_2$  비를 1.5~2.5 범위의 값으로 유지할 수 있는 피드백 루프를 사용하는 것을 포함한다. "2에 근접한"이라는 표현은  $H_2S/SO_2$  몰비가 대략 2의 값으로, 일반적으로는 1.5~2.5 범위로, 바람직하게는 1.7~2.3의 범위로, 더 바람직하게는 1.75~2.25의 범위로, 또는 심지어 1.8~2.2의 범위로 조절됨을 의미한다.

[0019] 이하 본 명세서에서는, 달리 언급하지 않는 한, 퍼센트는 부피(부피% 또는 vol%)로 표시되며 ppm(백만부당 부)도 부피(ppm 또는 ppm vol)로 표시된다. 클라우스 유닛에서, 황화수소는 이산화황과 반응한다. 클라우스 유닛은 일반적으로 3 단계를 포함하며, 이산화황은 일반적으로 1000°C 내지 2000°C 범위, 바람직하게는 약 1400°C의 고온에서 조작되는 열처리 단계에서 황화수소의 산화에 의하여 생성되고, 클라우스 반응은 온도가 일반적으로 150°C 내지 300°C 범위, 바람직하게는 200°C 내지 250°C 범위인 두 촉매 단계에서 실시된다.

[0020] 클라우스 유닛의 출구에서 수집되는 가스는 대기로 방출하기에는 여전히 많은 양으로 황화수소 및 이산화황을 여전히 함유한다. 따라서, 미반응 가스 처리 유닛(TGT 유닛)에서 클라우스 유닛으로부터의 유출물(미반응 가스)을 처리할 필요가 있다. TGT 유닛, 예컨대 바람직하게는 상표명 Clauspol®의 시판 유닛의 출구에서, 정제된 가스는 회수되어 소각로로 이송된 다음 대기로 방출된다.

[0021] 이제 본 발명 방법은 도 2 및 3을 참조로 개시되며 도 1은 종래 기술에 해당한다.

[0022] 도 1(종래 기술)에 따르면, 주로 황화수소를 함유하고 증기, 질소 및  $CO_2$ 와 암모니아 및/또는 탄화수소와 같은 기타 불순물을 함유할 수 있는 가스 스트림(1)은 클라우스 유닛(3)의 열처리 단계로 이송된다. 또한, 라인(2)을 통하여 공급되는 공기 스트림도 클라우스 유닛의 열처리 단계로 유입되어 황화수소를 부분적으로 연소시켜 이산화황을 형성한다. 상기 열처리 단계 뒤에는 일반적으로 2개 또는 3개의 촉매 단계가 후속되며, 이들 단계에서는 클라우스 반응이 계속되므로 이들 단계는 클라우스 유닛(3)의 일부를 형성한다. 액체 황이 다양한 반응기 사이에서 응축 후 회수되고 라인(4)을 통하여 추출된다. 클라우스 유닛(3)의 출구에서 회수되는 분율은 일반적으로 황화수소의 형태로 처리될 공급물(1) 중에 존재하는 황의 90% 내지 97%이다.

[0023] 클라우스 유닛의 출구에서, 라인(5)을 통하여 추출되는 미반응 가스는 처리 유닛(TGT 유닛)(6)으로 도입된다. 라인(5)으로부터의 가스는 일반적으로 1 부피% 내지 2 부피%의  $H_2S$  및  $SO_2$ 를 함유하며 일반적으로 추가로 300 내지 1000 부피 ppm의 황 증기를 함유한다. 라인(5) 중의 황의 양은  $H_2S$  및  $SO_2$ 의 양으로 분석된다. 따라서, 온라인 분석기(20)는  $H_2S/SO_2$  몰비를 모니터링 할 수 있다. 피드백 루프는 밸브(32)에 의하여 규제되는 2차적인 공기 흐름을 조절함으로써 이러한 비를 2에 근접한 값으로, 1.5 내지 2.5 범위로 유지할 수 있다. 2차적인 공기 흐름은 밸브(31)에 의하여 규제되는 1차적인 공기 흐름을 보충하며, 상기 밸브 자체는 산 가스 중의  $H_2S$  농도를 위한 온라인 분석기(25) 및 유량 조절기(22)에 의한 산 가스 및 공기의 유량 측정으로부터 제어된다. TGT 유닛

(6)의 출구에서, 정제된 기체상 유출물은 라인(8)을 통하여 추출되며 형성된 황은 라인(7)을 통하여 배출된다.

[0024] 도 2는 본 발명의 제1 실시양태를 나타낸다. 이것은 도 1의 요소, 특히 요소 1 내지 8, 16, 22, 25, 31 및 32를 사용한다.

[0025] TGT 유닛(6)의 출구에서 유출물(8)은  $H_2S$ ,  $SO_2$  및 황 증기를 또한 함유하고 잔여량으로  $COS$  및  $CS_2$ 를 함유한다. 이러한 유출물의 일부는 분리되어 황 트랩(9)으로 이송된 다음 온-라인 분석기(21)로 이송된다. 황 트랩(9)의 출구에 배치된 온-라인 분석기(21)는 벨브(32)를 규제할 수 있다. 황 트랩(9)은 분석할 유출물 중에 함유된 물의 응축을 방지하면서 대부분의 황 증기를 응축시킬 수 있는 다공성 고체의 상을 함유하는 챔버를 포함한다. 라인(8)으로부터 제거되는 유출물은 이 부분이 황 트랩 챔버에 도입될 때까지 반응기-접촉기의 조작 온도, 일반적으로 125°C 내지 160°C 범위에서 유지된다. 임의의 고체 황이 트랩 입구에 침착되어 이것을 차단시키는 것을 방지하기 위하여 트랩의 헤드는 또한 일반적으로 125°C 내지 160°C 범위의 온도에서 유지된다. 다공성 고체를 포함하는 고체 상 자체는 예컨대 챔버 주위의 재킷에 열수를 순환시킴으로써 75°C 내지 100°C 범위의 온도에서 유지된다.

[0026] 챔버에서 사용되는 다공성 고체의 상은, 예컨대, 큰 교환 표면을 제공하는 세라믹 또는 알루미나로 형성된 비드 또는 Rashig 링으로 구성된다. 황 증기가 제거된 분석할 가스는 다공성 고체 상을 통과한 다음 챔버 기저의 다운파이프를 통하여 챔버로부터 추출된다.

[0027] 본 발명에 따르면, 분석할 가스는 약 15 부피 ppm의 황 증기를 함유한다. 분석은 UV 분광광도법으로 실시된다.  $H_2S$  및  $SO_2$ 는 각각 228 및 280 nm에서 흡수된다. 황 증기는 주로 이들 두 과장에서 개입한다. TGT 유닛 출구에서의 일반적인 가스 조성에 대하여, 즉 400 부피 ppm의  $H_2S$ , 200 부피 ppm의  $SO_2$ , 15 부피 ppm의 황 증기의 잔여량은  $H_2S$  및  $SO_2$ 의 두 특징적인 과장에서 황 함유 화학종의 전체 흡수의 약 10%를 기여한다. 이러한 수준의 간섭은 미반응 가스의 분석에서 통상적으로 관찰되는 것에 필적하며,  $H_2S$  및  $SO_2$ 의 양은 1 부피%에 더 가깝고 황 증기는 부피로 250 ppm 근처이다.

[0028] 따라서, 도 2의 실시양태의 황 트랩(9)은 온-라인 분석을 이용하여 TGT 유닛의 출구에서  $H_2S/SO_2$  몰비를 측정하고 상기 비의 측정으로부터 부차적인 공기를 조절할 수 있게 한다. 이러한 황 트랩은 종래 기술에 비하여 실질적인 개선을 제공한다.

[0029] 공업적 온-라인 황 분석기에서, 통합된 황 트랩은 약 115°C에서 황을 액체 상태로 응축시킴으로써 황 증기의 일부를 제거할 수 있다. 이어서, 액체 황이 중력 하에 연속적으로 제거되며 가열된 샘플 채취 루프의 출구에서 가스 스트립에 의하여 비말동반되어 제거점으로 회송된다. 이러한 유형의 응축기는 상기 개시한 황 트랩을 사용하는 경우 불필요해진다. 이러한 트랩은 종래 기술에 비하여 두가지 주요한 이점을 가진다:

[0030] 첫번째로, 125°C에서 75°C로 냉각점의 감소는 황의 증기압이 250 부피 ppm에서 15 부피 ppm으로 감소될 수 있음을 의미하며, 이것은 TGT 유닛 출구에서 황 증기로 인한 주요 간섭 없이  $H_2S$  및  $SO_2$ 가 분석될 수 있음을 의미한다. 실제로, 250 부피 ppm에서, 황 증기는  $H_2S$  및  $SO_2$ 의 측정을 위해 사용되는 과장에서 황 함유 화학종의 전체 흡수의 약 70%를 나타내며, 이러한 기여는 황 증기의 농도를 15 부피 ppm으로 감소시킴으로써 전체 흡수의 10%로 감소된다.

[0031] 두번째로, 포획된 황은 고체 형태로 트랩 내에 축적된다. 이러한 트랩의 형상은 배출점까지 샘플 채취 라인으로 액체 황이 역류되는 것과 관련된 막힘의 위험성을 제한한다.

[0032] 도 3은 본 발명의 바람직한 실시양태를 개시한다. 이 실시양태에 따르면,  $H_2S/SO_2$  비는 클라우스 유닛(3)의 출구 및 TGT 유닛(6)의 출구 모두에서 측정된다. 이러한 방식에서,  $H_2S/SO_2$  화학양론을 모니터링하여 황 라인을 통하여 이 몰비를 가능한 한 2에 근접한 값으로 유지함으로써, 최적화된 황 제거 효율 조건을 확보한다. 도 3은 도 2의 요소, 특히 요소 1 내지 9, 16, 21, 22, 25, 31 및 32를 반복한다. 도 3은 또한 도 1의 분석기(20)도 구비한다.

[0033] 총 흐름의 약 0.5% 내지 2%를 나타내는 가스 스트립(1)의 일부를 라인(11)을 통해 노(12)로 이송하여  $H_2S$ 를  $SO_2$ 로 전체 산화시킨다. 흐름 제어기(23)로 측정되는 스트립(1)의 총 흐름의 고정 분율을 나타내기 위하여 유출물(11)의 유량을 벨브(36)로 규제한다. 라인(13)을 통하여 노(12)로 유입되는 공기의 유량은  $H_2S$ 의 농도를 나타내

는 온-라인 분석기(25) 및 흐름 제어기(24)로 제어되는 밸브(33)로 규제된다. 노(15)에서 유래하는 유출물 부분은 밸브(34)를 개방함으로써 클라우스 유닛의 하류로 이송시킬 수 있고 유출물의 나머지 부분(14)은 스트립(1) 및 공기 스트립(2)과 함께 클라우스 유닛의 열처리 단계에 유입된다. 온-라인 분석기(20)는 클라우스 유닛의 출구에서 유출물(5)의  $H_2S/SO_2$  비를 측정한다. 피드백 루프는 밸브(32)에 의하여 규제되는 2차 공기 흐름을 조절함으로써 이 비를 2에 근접한 값으로 유지할 수 있다. 2차 공기 흐름의 유량은 밸브(31)에 의하여 규제되는 1차 공기 흐름을 보충하며, 이 밸브 자체는 산 가스 중의  $H_2S$ 의 농도를 위한 온-라인 분석기(25) 및 유량 제어기(22)를 통하여 산 가스 및 공기의 유량을 측정함으로써 제어된다.

[0034] 온-라인 분석기(21)는 황 트랩(9) 통과 후 TGT 유닛 출구에서의 유출물(8)의  $H_2S/SO_2$  비 값을 결정할 수 있다. 피드백 루프는 클라우스 유닛(5)으로부터의 유출물과 혼합하는 유출물(10) 및 (15)를 조절함으로써 이러한  $H_2S/SO_2$  비를 유지할 수 있고, 생성되는 유출물(17)은 TGT 유닛(6)으로 이송된다. 분석기(21)에 의한  $H_2S/SO_2$  몰비의 측정이 2를 초과하면 밸브(34)가 개방되고 밸브(35)가 완전히 폐쇄된다. 따라서, 과량의  $SO_2$ 를 TGT 유닛의 입구에 첨가하여 TGT 유닛의 출구에서 상기 비를 2에 근접한 값, 일반적으로 1.5 내지 2.5 범위로 재설정할 수 있다. 대조적으로, 분석기(21)에 의한  $H_2S/SO_2$  비의 측정이 2 미만이면 밸브(35)가 개방되고 밸브(34)가 완전히 폐쇄된다. 따라서, 과량의  $H_2S$ 를 TGT 유닛의 입구에 첨가하여 상기 비를 TGT 유닛의 출구에서 2에 근접한 값으로 재설정한다.

[0035] 도 2의 구성에 비하여 도 3의 구성의 추가의 이점은 클라우스 출구에서 및 TGT 유닛의 출구에서  $H_2S/SO_2$  몰비를 독립적으로 제어함으로써 라인을 통하여 최적화된 수율을 유지하는 것이다. 따라서, TGT 유닛의 출구에서  $H_2S/SO_2$  몰비를 2 ± 0.5로 유지하여 전체 라인에 대한 최적의 수율을 보장할 수 있다. 또한, 클라우스 출구에서 상기 비를 1.5 내지 2.5 범위, 바람직하게는 1.8 내지 2.2 범위 또는 심지어 1.9 내지 2.1 범위의 값으로 유지할 수도 있으므로 클라우스 유닛을 최적 조작 조건 하에서 유지할 수 있다.

[0036] 요약하면:

[0037] 본 발명은 클라우스 미반응 가스 처리 유닛(TGT)이 후속된 클라우스 처리 유닛을 사용하는 황화수소 함유 기체상 유출물의 탈황 공정에 관한 것으로, 상기 공정은 TGT 유닛의 출구에서  $H_2S/SO_2$  비의 온라인 분석을 위한 장치 및 TGT 유닛의 출구에서 상기 기체상 유출물의  $H_2S/SO_2$  몰비를 1.5~2.5 범위의 값으로 유지할 수 있는 피드백 루프를 사용하는 것을 포함한다.

[0038] 바람직하게는, TGT 유닛의 출구에서 상기  $H_2S/SO_2$  비는 1.7 내지 2.3 범위의 값으로 유지된다.

[0039] 바람직하게는, TGT 유닛으로부터의 기체상 유출물은 황 트랩으로 이송된다.

[0040] 더 바람직하게는, TGT 유닛 출구에서의 기체상 유출물은 이것이 황 트랩의 챔버로 도입될 때까지 클라우스 유닛의 반응 구역의 조작 온도에서 유지되며, 더 바람직하게는 상기 황 트랩은 75°C 내지 100°C 범위의 온도에서 유지되는 다공성 고체 상을 포함한다.

[0041] 본 발명 방법의 바람직한 실시양태에 따르면, 주로 황화수소를 함유하고 증기, 질소 및  $CO_2$ 를 함유할 수 있는 가스 스트립(1)을 클라우스 유닛(3)의 열처리 단계로 이송하고, 라인(2) 다음에 16)을 통하여 공급되는 공기 스트립도 또한 클라우스 유닛의 열처리 단계로 유입하여, 황화수소의 부분 연소를 실시하여 이산화황을 형성하며; 열처리 단계 이후에는, 클라우스 반응이 지속되어 클라우스 유닛(3)의 일부를 형성하는 2 또는 3의 촉매 단계가 후속되며; 액체 황은 응축 후 여러 반응기 사이에서 회수되어 라인(4)을 통하여 클라우스 유닛의 출구에서 추출되고, 라인(5)을 통하여 추출된 미반응 가스는 처리 유닛(TGT 유닛)(6)으로 도입되며, 형성된 황은 라인(7)을 통하여 배출되고, TGT 유닛(8)으로부터의 유출물 부분은 제거되어 황 트랩(9)으로 이송된 후, 온-라인 분석기(21)로 이송되며; 온-라인 분석기(21)는 밸브(32)를 규제할 수 있고; 라인(8)으로부터 제거된 유출물은 상기 유출물 부분이 황 트랩의 챔버 내로 도입될 때까지 반응기-접촉기의 조작 온도, 125°C 내지 160°C의 범위로 유지되며; 트랩의 헤드는 125°C 내지 160°C의 범위로 유지되고; 다공성 고체는 챔버 주위의 재킷에서 열수를 순환시킴으로써 75°C 내지 100°C 범위의 온도에서 유지되며; 피드백 루프는 밸브(32)에 의하여 규제되는 2차적인 공기 흐름을 조절함으로써  $H_2S/SO_2$  몰비를 1.5 내지 2.5 범위 값에서 유지할 수 있고, 2차적인 공기 흐름은 밸브(31)에 의하여 규제되는 1차적인 공기 흐름을 보충하며 상기 밸브 자체는 산 가스 중의  $H_2S$ 의 농도를 위한 온-라인

분석기(25) 및 유량 조절기(22)를 통한 산 가스 및 공기의 유량 측정으로 제어된다.

[0042] 본 발명 방법의 더 바람직한 실시양태에 따르면, 주로 황화수소를 함유하고 증기, 질소 및 CO<sub>2</sub>를 함유할 수 있는 가스 스트림(1)을 클라우스 유닛(3)의 열처리 단계로 이송되고, 전체 흐름의 약 0.5% 내지 2%를 나타내는 기체상 유출물(1)의 일부를 라인(11)을 통하여 노(12)로 이송하여 H<sub>2</sub>S를 SO<sub>2</sub>로 전체 산화시키며; 유량 제어기(23)에 의하여 측정되는 스트림(1)의 전체 유량의 고정 분율을 나타내도록 유출물(11)의 유량을 밸브(36)로 규제하고, 라인(13)을 통하여 노(12)로 유입되는 공기의 유량은 H<sub>2</sub>S의 농도를 나타내는 온-라인 분석기(25) 및 유량 조절기(24)로 제어되는 밸브(33)로 규제되며; 노(15)로부터의 유출물 부분은 밸브(34)를 개방함으로써 클라우스 유닛의 하류로 이송되고; 유출물(14)의 나머지 부분은 스트림(1) 및 공기 스트림(2) 다음에 16)과 함께 클라우스 유닛의 열처리 단계로 유입되며, 온-라인 분석기(20)는 클라우스 유닛의 출구에서 유출물(5)의 H<sub>2</sub>S/SO<sub>2</sub> 비를 측정하고, 피드백 루프는 밸브(32)에 의하여 규제되는 2차적인 공기의 흐름을 조절함으로써 이 비를 2에 근접한 값으로 유지할 수 있고, 2차적인 공기의 흐름은 밸브(31)에 의하여 규제되는 1차적인 공기 흐름을 보충하며, 이 밸브 자체는 산 가스 중의 H<sub>2</sub>S의 농도를 위한 온-라인 분석기(25) 및 유량 조절기(22)를 통한 산 가스 및 공기의 유량 측정으로 제어되고, 온-라인 분석기(21)는 황 트랩(9) 통과 후 TGT 유닛의 출구에서 유출물(8)의 H<sub>2</sub>S/SO<sub>2</sub> 비 값을 측정할 수 있으며; 피드백 루프는 클라우스 유닛(5)에서 유래하는 유출물과 혼합되는 유출물(10 및 15)을 조절함으로써 상기 H<sub>2</sub>S/SO<sub>2</sub> 비를 유지시킬 수 있고; 생성되는 유출물(17)은 TGT 유닛(6)으로 이송되며; 분석기(21)에 의한 H<sub>2</sub>S/SO<sub>2</sub> 몰비의 측정이 2를 초과하면 밸브(34)가 개방되고 밸브(35)가 완전히 폐쇄되며; 대조적으로, 분석기(21)에 의한 H<sub>2</sub>S/SO<sub>2</sub> 비의 측정이 2 미만이면 밸브(35)가 개방되고 밸브(34)가 완전히 폐쇄된다.

[0043] 매우 바람직하게는, H<sub>2</sub>S/SO<sub>2</sub> 비의 온-라인 분석 장치는 가스 크로마토그래피이다.

[0044] 본 발명의 범위는 이하의 실시예로부터 더 잘 이해될 것이다.

[0045] [발명을 실시하기 위한 구체적인 내용]

#### 실시예

##### 실시예 1 (본 발명에 따르지 않음)

[0048] 황 제거 효율 93%의 클라우스 유닛(3)에서 탈황시킨 가스 스트림을 550 kmole/h의 유량으로 TGT 유닛(6)으로 도입하였다. 이 가스 스트림은 증기(34 부피%), 이산화탄소(4 부피%) 및 황-함유 화합물, 즉 H<sub>2</sub>S(1.2 부피%), SO<sub>2</sub>(0.6 부피%), COS(1000 부피 ppm), CS<sub>2</sub>(2000 부피 ppm) 및 황 증기(1000 부피 ppm)를 함유하였고, 첨가제는 질소로 구성되었다.

[0049] 사용된 클라우스 유닛(3)은 당업자에게 널리 공지된 유닛이었다. 이것은 하나의 열처리 단계 및 두 촉매 단계를 포함하는 세 단계를 포함하였다.

[0050] 사용된 TGT 유닛(6)은 Clauspol™ 유닛이었고 이것의 작동 조건은 COS 및 CS<sub>2</sub> 화합물이 90% 가수분해되도록 맞추었다.

[0051] 클라우스 유닛(3) 출구에서의 H<sub>2</sub>S/SO<sub>2</sub> 비의 결정 및 클라우스 유닛(도 1의 구성에 따름)의 열처리 단계로 유입되는 공기의 유량을 조절함으로써 상기 비를 2의 값에 근접하게 규제하는 것으로 TGT 유닛의 황 수율은 77.1%, 즉 황 라인의 전체 수율은 98.5 중량%였다.

[0052] 이하 표 1의 칼럼 1은 TGT 유닛(6)의 입구 및 출구에서 기체상 유출물의 조성 및 얻어지는 황 수율을 요약한다.

##### 실시예 2 (본 발명에 따름)

[0054] 이 실시예에서는 클라우스 유닛(3)으로부터 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 가스 스트림을 유도하였고 동일한 Clauspol™ 유닛(6)을 사용하였다. 이 실시예는 사용된 H<sub>2</sub>S/SO<sub>2</sub> 비의 규제를 위한 구성 및 방식이 도 2에 상응한다는 점에서 실시예 1과 상이하였다.

[0055] 약 2의 값으로 규제될 수 있는 H<sub>2</sub>S/SO<sub>2</sub> 비의 측정은 유출물 분획이 황 트랩(9)을 통과한 후 TGT 유닛(6)의 출구에서 실시하였으며 상기 황 트랩의 챔버는 T = 85°C에서 유지되는 알루미나 비드로 구성된 고체를 포함하고 추

후 자외선 분석기(11)로 분석되었다. 클라우스 유닛(도 2의 구성을 따름)의 열처리 단계로 유입되는 공기의 유량을 증가시킴으로서 규제한 결과 TGT 유닛의 황 수율은 91.8%, 즉, 황 라인의 전체 수율은 99.5 중량%였다.

[0056] 이하 표 1의 칼럼 2는 TGT 유닛(6)의 입구 및 출구에서 기체상 유출물의 조성 및 얻어지는 황 수율을 요약한다.

#### 실시예 3 (본 발명에 따름)

[0058] 이 실시예에서는 클라우스 유닛(3)으로부터 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 가스 스트림을 유도하였고 동일한 Clauspol<sup>TM</sup> 유닛(6)을 사용하였다. 이 실시예는 사용된 H<sub>2</sub>S/SO<sub>2</sub> 비의 규제를 위한 구성 및 방식이 도 3에 상응된다는 점에서 실시예 1과 상이하였다.

[0059] 약 2의 값으로 규제될 수 있는 H<sub>2</sub>S/SO<sub>2</sub> 비의 측정은 유출물 분획이 황 트랩(9)을 통과한 후 클라우스 유닛(3)의 출구 및 TGT 유닛(6)의 출구 모두에서 실시하였으며 상기 황 트랩의 챔버는 T = 85°C에서 유지되는 알루미나 비드로 구성된 고체를 포함하며 추후 자외선 분석기(11)로 분석되었다. 클라우스 유닛(도 3의 구성을 따름)에서 유래하는 유출물에 SO<sub>2</sub>를 첨가함으로서 규제한 결과 TGT 유닛의 황 수율은 93.9%, 즉, 황 라인의 전체 수율은 99.6 중량%였다.

[0060] 이하 표 1의 칼럼 3은 TGT 유닛(6)의 입구 및 출구에서 기체상 유출물의 조성 및 얻어지는 황 수율을 요약한다.

TGT 유닛	1(본 발명에, 따르지 않음)	2(본 발명에 따름)	3(본 발명에 따름)
H <sub>2</sub> S (ppm)	12000	7500	12000
SO <sub>2</sub> (ppm)	6000	6000	8250
COS (ppm)	1000	1000	1000
CS <sub>2</sub> (ppm)	2000	2000	2000
황 증기 (ppm)	1000	1000	1000
전체 황 (ppm)	24000	19500	26250
H <sub>2</sub> S/SO <sub>2</sub> 비	2	1.25	1.45
<hr/>			
TGT 출구			
H <sub>2</sub> S (ppm)	4535	414	418
SO <sub>2</sub> (ppm)	202	207	209
COS (ppm)	100	100	100
CS <sub>2</sub> (ppm)	200	200	200
황 증기 (ppm)	470	470	470
전체 황 (ppm)	5507	1591	1597
H <sub>2</sub> S/SO <sub>2</sub> 비	2.27	2.0	2.0
<hr/>			
TGT 수율 (중량%)	77.1	91.8	93.9
전체 라인 수율 (수율%)	98.5	99.5	99.6

[0061]

#### 도면의 간단한 설명

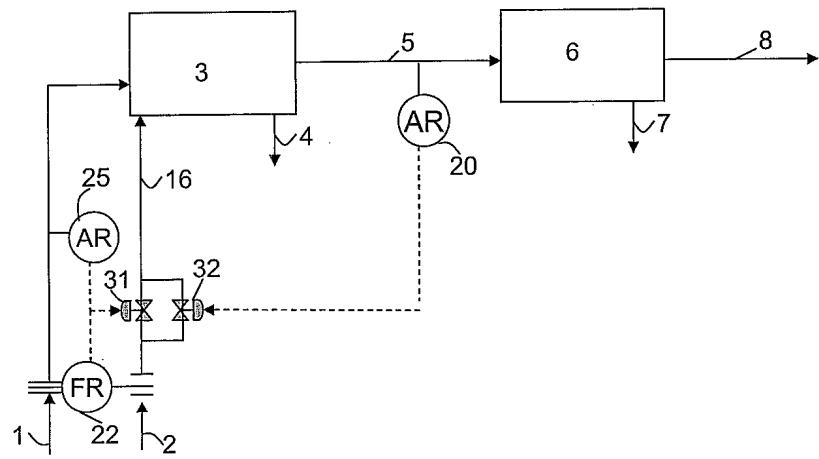
도 1은 종래 기술에 해당한다.

도 2는 본 발명의 제1 실시양태를 나타낸다.

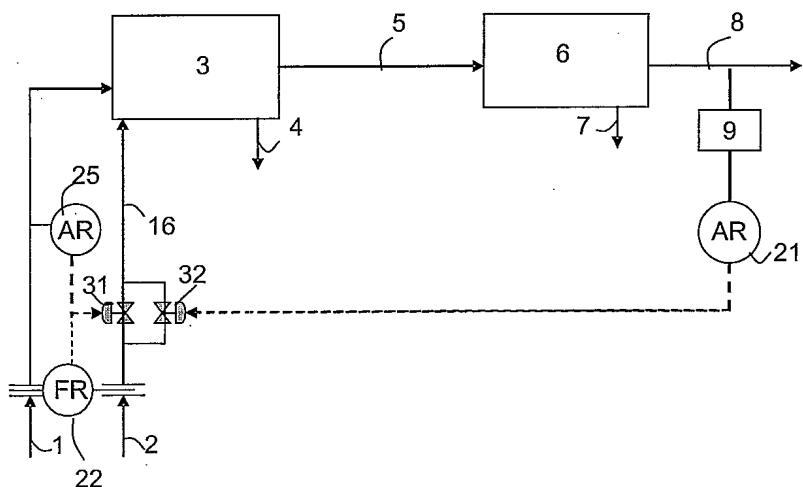
도 3은 본 발명의 바람직한 실시양태를 개시한다.

## 도면

## 도면1



## 도면2



## 도면3

