

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
B01D 53/34

(45) 공고일자 1993년01월 14일
(11) 공고번호 93-000268

(21) 출원번호	특1985-0006198	(65) 공개번호	특1987-0001863
(22) 출원일자	1985년08월28일	(43) 공개일자	1987년03월28일
(30) 우선권 주장	179449 1984년08월30일 일본(JP)		
(71) 출원인	미쓰이 미이게 엔지니어링 코퍼레이션 미찌오 우스이 일본국 도찌기겐 도찌기시 고마찌 아자가야바1론-플랑 스페시얼리트 쉬 미크 자크 싸비나 프랑스 "레미르와" 18 아베누달싸스-92400-끄르브와		
(72) 발명자	다카유끼 후지모도 일본국 도찌기겐 도찌기시 고마찌 1 오사무 마쓰나가 일본국 도찌기겐 도찌기시 고마찌 1 스스무 자와니아 일본국 도찌기겐 도찌기시 고마찌 1 고이찌 시라이 일본국 도찌기겐 도찌기시 고마찌 1 모리토 오카무라 일본국 도찌기겐 도찌기시 고마찌 1 띠에리 뒤뵁 프랑스 7, 뤼 로베르 드 르이자르슈 95140 가르즈레고네스 최승민, 신영무		
(74) 대리인			

심사관 : 홍정표 (특허공보 제3101호)

(54) SO₂ 함유가스중의 NH₃ 제거방법

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

SO₂ 함유가스중의 NH₃ 제거방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명에 따라 클라우스 장치에서 SO₂ 함유가스가 회수될 때 환원된 가스중의 NH₃ 제거공정의 구체예를 나타내는 공정도.

제2도는 본 발명의 방법에서 반응온도와 NH₃ 제거효과 사이의 관계의 일예를 나타내는 도표.

제3도는 비교를 위한 알루미나 지지 촉매의 NH₃ 제거능력의 비활성화와 가스 공급시간 사이의 관계의 일예를 나타내는 도표.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 SO₂ 함유가스(산성가스)중의 NH₃ 제거방법, 특히 티타늄형 촉매를 사용하여 SO₂ 함유가스로부터 NH₃를 제거하는 방법에 관한 것이다.

현재까지 열반응법 또는 접촉법이 NH₃ 제거를 위하여 사용되어 왔다.

접촉법에 있어서는 일반적으로 지지체로서 알루미나를 사용하는 촉매를 사용하였다.

그러나 이러한 촉매는 SO_2 와 H_2O 가 공존하는 기류중의 유독성 황 화합물 때문에 빨리 비활성화 되므로 실제적 사용에 부적당하였으며 그 대신에 열반응법이 SO_2 함유가스중에 NH_3 제거를 위하여 전적으로 사용되었다.

SO_2 를 함유하는 산성가스를 처리하는 공정으로서 예를 들면 통칭 클라우스 반응을 사용하는 유황회수법이 있다. 이 공정을 H_2S 가 존재하지 않는가 또는 SO_2 의 2배 이하의 H_2S 농도를 가진 SO_2 함유가스에 적용하면 SO_2 함유가스는 H_2 , CO등과 같은 환원가스에 의하여 일차적으로 환원하거나 또는 탄소성 물질에 의하여 SO_2 의 일부 또는 전부가 H_2S , COS, CS_2 등과 유황증기와 같은 유황화합물로 진화하여 클라우스 장치에 공급된다.

이와 같은 환원반응이 예를 들면 500 내지 1000℃와 고온에서 일어날 때 클라우스 장치내에 수백 내지 수천 ppm와 NH_3 가 형성되고 이러한 고농도중에서 NH_3 를 함유하는 클라우스 반응의 예비단계가스가 SO_2 등과 같은 산성성분과 반응하며 황산암모늄과 아황산암모늄을 형성하여 장치중에 석출되어 예를 들면 장치가 300℃이하의 저온으로 거의 유지되기 때문에 장치가 막히며 따라서 연속가동상의 심각한 문제가 된다.

본 발명이 개발되기 전까지 클라우스반응 예비단계로 부터의 NH_3 의 제거는 열반응법으로 행할 수 밖에 없었다. 그러나 열반응법에 있어서는 가열로가 필요하고 직접가열의 경우에는 가스가 회석되고 반면에 간접가열의 경우에는 장치에 값비싼 내화재료를 사용해야 한다. 상기와 같이 열반응법은 에너지의 과잉소비, 원가 상승과 공정의 복잡화와 같은 여러가지 문제점이 있다.

본 발명의 목적은 상기와 같은 선행기술상의 문제를 해결하면서 SO_2 함유가스중의 NH_3 를 제거하는 방법을 제시하는 것이다. 본 발명의 다른 목적은 클라우스장치를 사용하는 유황회수공정에 있어 클라우스 반응의 예비단계 가스로 부터 NH_3 의 제거방법을 제공하는 것이다.

이러한 목적들은 티타늄형 촉매에 의하여 SO_2 함유가스로 부터 NH_3 를 제거하는 것을 특징으로 하는 SO_2 함유가스로부터의 NH_3 제거방법에 의하여 확보할 수 있다.

본 발명자들은 SO_2 함유가스중의 NH_3 제거공정에 있어서의 상기와 같은 문제점들을 해결하기 위하여 여러가지로 노련한 결과 티타늄형 촉매가 SO_2 함유가스중의 NH_3 제거공정에 적용될 수 있는 것을 확인하고 그 방법을 발명하였다.

본 발명에 의거하는 티타늄형 촉매를 사용하는 방법에서는 유황화합물에 의한 비활성화가 없으며 안정된 NH_3 제거가 가능하다. 본 발명의 공정은 클라우스장치에 의는 유황회수 공정중의 클라우스 반응예비단계 가스중의 NH_3 제거를 위하여 가치있는 효과를 발휘한다. 따라서 본 발명은 티타늄형 촉매에 의하여 SO_2 함유가스로 부터 NH_3 를 제거하는 것을 특징으로 하는 SO_2 함유가스중 NH_3 제거방법을 제시한다.

본 발명의 공정을 더 상세히 설명하면 본 발명의 티타늄형 촉매는 일메니이트(I Imenite) 또는 사염화티타늄과 같은 티타늄광을 가수분해하여 산화티타늄을 형성하고 물 및 접착제와 혼합하고 혼합물을 압출하여 건조, 배소하고 경우에 따라 여러가지 화학물질에 침지하여 만들 수 있다. 지지체로서 또는 촉매로서 산화티타늄을 함유하는 산화티타늄을 사용하는 촉매는 예를 들면 참증으로 제시되는 일본국특허출원 OPI(공개)제 24637, 24638/1982, 248/1983호와 249/1983호에 설명되어 있다.

본 발명의 티타늄형 촉매로서는 예를 들면 60%(중량) 이상의 TiCl_2 바람직하기로는 60 내지 99%(중량)를 함유하는 티타늄형 촉매가 클라우스 반응에 사용함에 좋으며 상기 공보에 설명된 방법으로 제조할 수 있다. 접착제로는 카복시메틸셀룰로스와 폴리아크릴아미드를 사용함이 좋다. 본 발명의 방법에서는 가스중의 SO_2 농도가 0.5%(용량) 이상인 것이 장시간 촉매활성을 유지함에 바람직하다. 반응온도는 만일 500℃ 이하가 되면 NH_3 제거효율이 유용하지 못하게 감소하고 전 단계로 부터의 공급가스의 배출온도의 최대값이 약 800℃이기 때문에 500 내지 800℃가 바람직하며 만일 800℃보다 높아지게 되면 특별한 이익이 없고 비경제적이 된다.

공간속도(SV)는 만일 500 Hr^{-1} 이하이면 NH_3 제거효율의 증가를 기대할 수 없고 비경제적이 될 뿐이며 반면에 4000 Hr^{-1} 이 NH_3 제거에 필요한 최소접촉시간이므로 500 내지 4000 Hr^{-1} 이 바람직하다.

다음 실험은 아래 조건하에서의 촉매층의 온도와 NH_3 제거효율간의 관계를 시험하기 위한 것이다. 티타늄형 촉매를 장치가 장치된 반응기체 충전하고 NH_3 제거효율을 얻기 위하여 공급가스와 배출가스의 조성을 시험하였다.

사용촉매 : 아래과정계 의하여 제조한 촉매(1) 충전촉매의 용량 : 75ml

공급가스 : SO_2 0-10용량%

NH_3 1000-3000ppm

N_2 , H_2O , CO_2 , O_2 등

촉매(1)의 제조

사염화티타늄을 가수분해하여 현탁물을 얻고 이를 경사, 분리하고 여과한다. 고체생성물을 110℃에

서 24시간 건조하여 분말을 얻는다.

이 분말을 다음 처방에 따라 혼합한다.

분말	66%
물	32%
카복시메틸 셀룰로스	2%

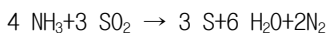
상기 혼합물을 30분간 니더혼합하고, 3mm의 다이(금형으로 압출 성형하고 110℃에서 8시간 건조하고 450℃에서 2시간 배소한다. 생성물 1Kg을 황산암모늄용액 310ml에 함침시켜 SO_2/TiO_2 중량비 0.06을 얻고, 이를 100℃에서 4시간 건조시킨다. 건조 생성물을 300ml의 질산칼슘용액에 함침시켜 Ca/TiO_2 중량비 0.025의 것을 얻고 110℃에서 12시간 건조한 후 450℃에서 1시간 배소하여 촉매(1)을 얻는다.

그 결과를 제2도에서 가로좌표는 반응온도(℃)를 나타내고 세로좌표는 NH_3 제거효율(%)를 나타내는 선그래프로 나타내고 비교를 위하여 촉매를 사용하지 않은 같은 조건하에서 수행한 NH_3 제거에서 얻은 결과를 쇄선으로 나타냈다.

본 발명의 바람직한 구체예로서 클라우스장치를 사용하여 SO_2 함유가스로부터 유황물 회수함에 본 발명의 방법을 적용할 수 있다. 제1도는 본 발명의 공정의 한 구체예를 나타내는 공정도로서 SO_3 함유가스의 공급관(1), 환원가스관(2), 환원제(3), 배출환원제(4), 환원로(5), NH_3 반응기(6), NH_3 반응기(6)에 충전된 티타늄형 촉매(7), 압력조절기(8), NH_3 접촉반응기(6)의 제어장치(9)와(10), 클라우스장치(12)에 가는 공급가스관(11), 클라우스장치(12), 종발가스관(13) 및 공기 또는 산소(14)로 이루어진다.

SO_2 를 함유하는 원료가스는 공기 또는 산소(14)와 혼합되어 공급관(1)을 통하여 환원로(5)에 공급되어 환원로(5)에서 환원제(3)(탄소성 물질)와 반응하여 원료가스중의 SO_2 는 H_2S 등으로 환원된다. 반응 후 회분등이 함유된 환원제는 배출환원제(4)로서 나간다. 환원로(5)에 형성된 환원된 가스는 환원가스관(2)을 통하여 NH_3 접촉반응기(6)으로 공급되어 촉매층(7)을 통과하여 NH_3 가 제거된다.

이때 NH_3 제거에 대한 반응식은 아래와 같다.



통상으로 하나이상의 접촉반응기가 설치된다. 제1도에는 2기의 반응기를 설치한 경우이다. 2접촉반응기(6)은 제어장치(9)와(10)를 사용하여 하나씩 교대로 바꾸어 교호적으로 사용한다. 이리하여 환원로(5)에 생성되는 재, 먼지를 함유하는 환원가스에 의한 촉매층(7)의 막힘을 방지할 수 있다. 촉매층(7)의 교환은 압력조절기(8)에 의하여 접촉반응기(6)내의 압력을 관찰하여 수행하며 촉매층(7)의 막힌상태에서 압력이 증가하면 제어장치(9)를 작동시켜 먼지를 제거하기 위하여 역으로 세척한다.

기상환원제 예를 들면 수소와 같은 먼지를 생성하지 않는 환원제를 사용하거나 또는 실린더형 또는 허니 컴형대로 형성된 촉매를 사용하여 먼지 함유가스에 대비하면 하나의 접촉반응기로서 충분하게 되며 따라서 교환변경 운전이 불필요하게 된다.

이리하여 NH_3 가, 제거된 가스는 클라우스공급가스(11)으로 클라우스장치(12)에 공급되면 가스의 유황분이 회수되게 되며 이가스는 종발가스(13)로서 다음단계에 공급된다.

다음실시예는 본 발명을 더 자세히 설명하기 위한 것이며 이로써 한정되는 것이 아니다.

[실시예 1-5]

제1도와 같은 시스템에서 환원로(5)내 환원제(3)으로서 코우크스를 사용하여 얻어지는 SO_2 함유가스(환원가스)를 기상조건하에서 NH_3 접촉반응기(6)로 처리하여 접촉반응조건은 실시예 1-5에서 공통이다.

기상조성을 용량%로 나타내면 다음과 같다.

환원가스조성

H_2S 4.8 - 5.0%	CO_2 6 -8.2%
SO_2 2.6 - 2.8%	O_2 0.3-0.5%
COS 1.3 - 1.5%	S_2 -3 %
H_2O 5 - 2.0%	N_2 잔분
NH_3 1500-2000ppm	먼지 2.5-3.5g/Nm ³

환원조건

온도 650-750℃

유속 30- 32Nm³/hr

NH₃ 접촉반응 조건

SV 800Hr⁻¹

온도 600-700℃

촉매 촉매(I)-(V)

운전시간 500hr

촉매(I)는 상기와 같이 제조한 것이며 그 결과는 배출(outlet)에서의 공정가스의 NH₃ 농도는 100 내지 500ppm(NH₃ 제거효율 : 70 내지 90%)이고 황산암모늄의 침강이나 촉매활성의 저하가 없음이 확인되었다.

촉매(II) 내지(V)는 다음 과정으로 제조하였으며 실질적으로 비슷한 결과를 얻었다.

[촉매의 제조]

촉매(II)

티타늄광을 황산처리, 가수분해하고 여과하여 산화티타늄 현탁물을 얻고 이를 열교환기를 통과시켜 가열 건조 한다. 수득생성물을 다음 처방으로 혼합한다.

생성물	69 %
물	30.8%
폴리아크릴아미드	0.2%

이 혼합물을 20분간 니더로 혼련하고 지름 5mm 다이금형을 통하여 압출하고 110℃에서 24시간 건조 후 전기로 로 350℃에서 2시간 공기중에서 배소한다.

촉매(III)

티타늄광을 황산처리, 가수분해 하고 여과하여 산화티타늄 현탁물을 얻고 이를 가열한다. 수득분말을 물, 폴리아크릴아미드 및 메타팅그스텐산과 혼합하여 40분간 니더로 혼련한다. 3mm 다이를 통하여 압출 성형하고 110℃에서 24시간 건조하고 500℃에서 2시간 배소한다.

촉매(IV)

티타늄광을 황산처리, 가수분해하고 여과하여 산화티타늄 현탁물을 얻는다. 이를 180℃에서 1시간 건조하여 분말을 얻는다. 이 분말을 다음 처방으로 혼합한다.

분말	64%
질산바륨	8%
물	28%

이 혼합물을 2.5시간 니더 혼련하고 5mm 다이를 통하여 압출 성형하여 110℃에서 4시간 건조하고 다음 500℃에서 1시간 배소한다.

촉매(V)

티타늄광(ilmenite)을 황산처리, 가수분해 하고 여과하여 산화 티타늄 현탁물을 얻고 질산 칼슘을 가한다. 질산칼슘은 모든 황산이온과 반응하여 Ca/TiO₂ 중량비 0.033을 얻는다. 이 현탁물을 150℃에서 1시간 건조하여 분말을 얻는다. 이 분말을 다음 처방에 따라 혼합한다.

분말	74%
물	26%

이 혼합물을 2시간 니더 혼련하고 4mm 다이로 압출시켜 110℃에서 4시간 건조시킨 다음 400℃에서 2시간 배소한다.

수득생성물을 메타팅스텐탄 용액에 함침시키고 150℃에서 4시간 건조후 네오다이미움 아세테이트/프라세오 다이미움 아세테이트의 용액에 함침시켜 150℃에서 4시간 건조시킨후 450℃에서 2시간 배소한다.

[비교실시예]

실시예 1의 촉매 대신에 알루미늄 지지 촉매를 사용하여 실시예 1의 과정을 반복한다. 가스공급시간(분)대 그 시간에서의 NH₃ 제거효율의 관계를 제3도에 도시하였다. 제3도에서 1시간 이내의 운전에 의하여 촉매가 비활성화되고 인입구에서와 동일한 농도로 NH₃가 배출되는 것이 명백히 나타난다.

이것은 유황화합물에 의한 알루미늄 지지 촉매의 영구중독에 의한 것이며 촉매의 재생이 불가능하다.

사용촉매 : 지지체	알루미나
	지지된것
	닉켈

(57) 청구의 범위**청구항 1**

티타늄형 촉매에 의하여 SO_2 함유가스중의 NH_3 를 제거함을 특징으로 하는 SO_2 함유가스중 NH_3 제거 방법.

청구항 2

SO_2 함유가스가 클라우스장치에 의한 유황회수공정중의 클라우스 반응의 예비단계 가스인 청구범위 제1항의 방법.

청구항 3

제1항의 방법에서 SO_2 함유가스가 적어도 0.5용량%의 SO_2 농도인것 .

청구항 4

클라우스 반응의 전(예비) 단계가스는 환원제에 의하여 SO_2 함유가스를 환원함으로서 얻은것인 제2항의 방법.

청구항 5

환원제가 탄소성 물질인 제4항의 방법.

청구항 6

티타늄형 촉매가 최소한 60중량%의 TiO_2 를 함유하는 제1항의 방법.

청구항 7

티타늄형촉매가 클라우스 반응에 적합하도록 제조된 제1항의 방법.

청구항 8

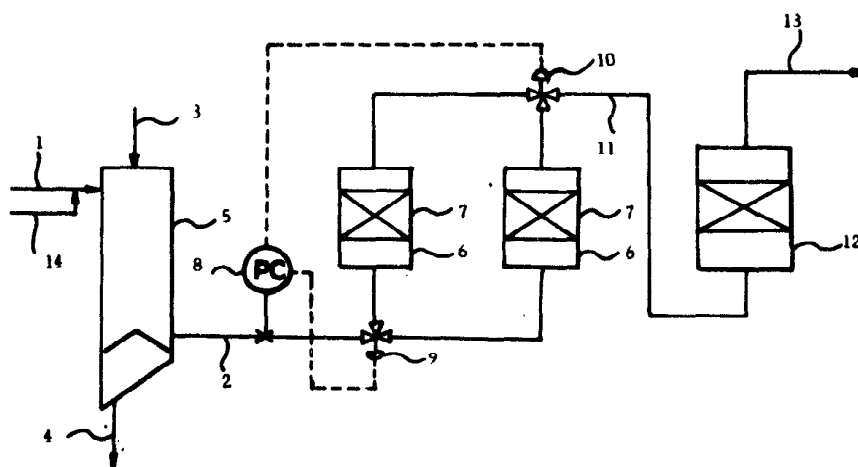
티타늄광 또는 4염화티타늄을 가수분해하여 산화티타늄을 생성하고 산화티타늄과 물 및 접착제를 혼합하여 이혼합물을 압출성형 건조하고 배소하여 티타늄형 촉매를 제조하는 제1항의 방법.

청구항 9

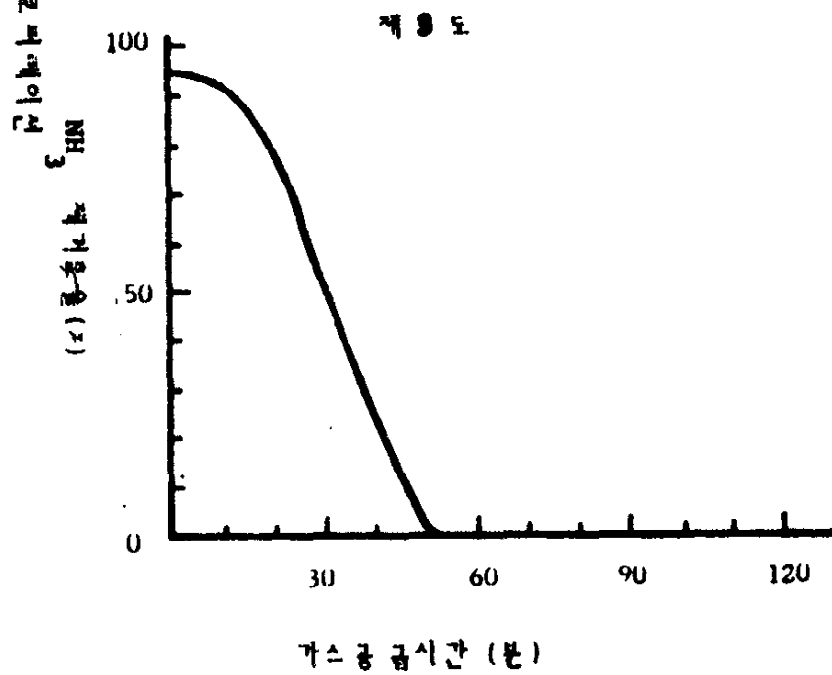
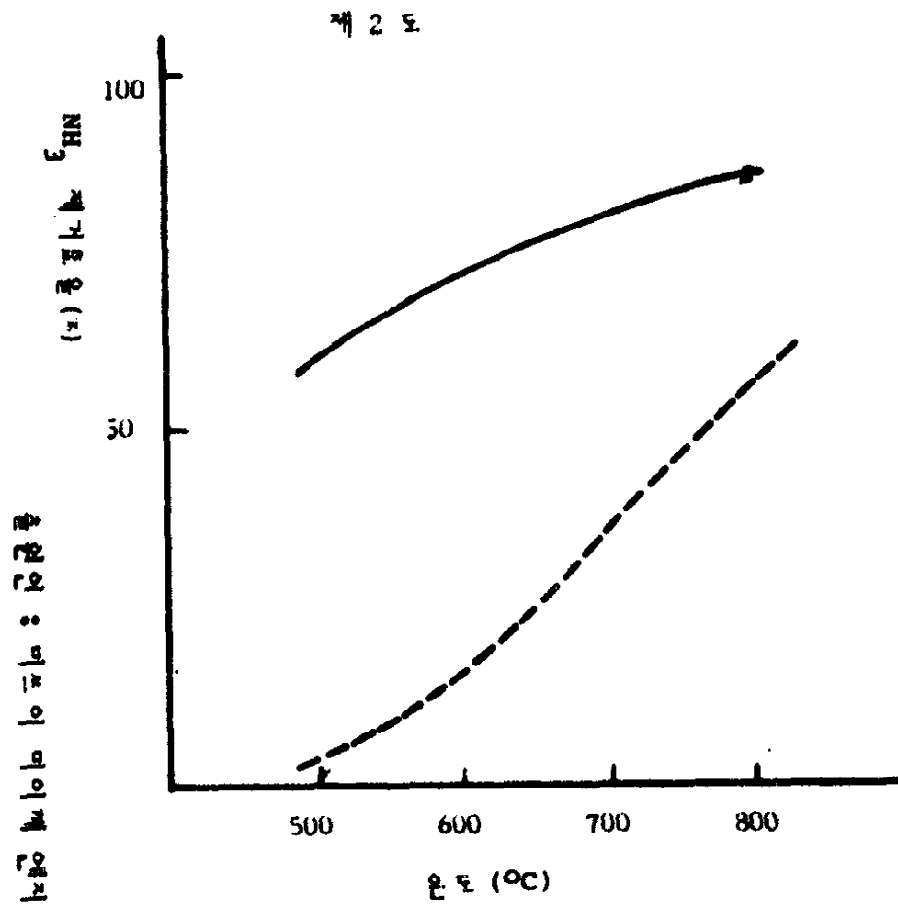
NH_3 제거를 500 내지 800℃의 온도와 500 내지 4000 hr^{-1} 의 공간속도에서 수행하는 제1항의 방법.

청구항 10

SO_2 함유가스가 0 내지 15용량%의 SO_2 와 100 내지 5000의 NH_3 를 함유하는 제1항의 방법.

도면**도면1**

도면2



도면3

