



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0026816
(43) 공개일자 2020년03월11일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 17/765 (2006.01) B01D 53/86 (2006.01)
B01J 8/04 (2006.01) C01B 17/80 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C01B 17/765 (2013.01)
B01D 53/8603 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7037398
(22) 출원일자(국제) 2018년06월26일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2019년12월18일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2018/067104
(87) 국제공개번호 WO 2019/007753
국제공개일자 2019년01월10일
- (30) 우선권주장
PA 2017 00402 2017년07월06일 덴마크(DK)
- (71) 출원인
할도르 토프쉐 에이/에스
덴마크 디케이-2800 콩겐스 링비 할도르 토프쉐
알레 1
- (72) 발명자
리케 마스
덴마크 2700 브윈쇠이 하브레베이 30
필레로이 마르틴
덴마크 3460 비르케뢰드 아빌드룬텐 35
- (74) 대리인
특허법인와이에스장

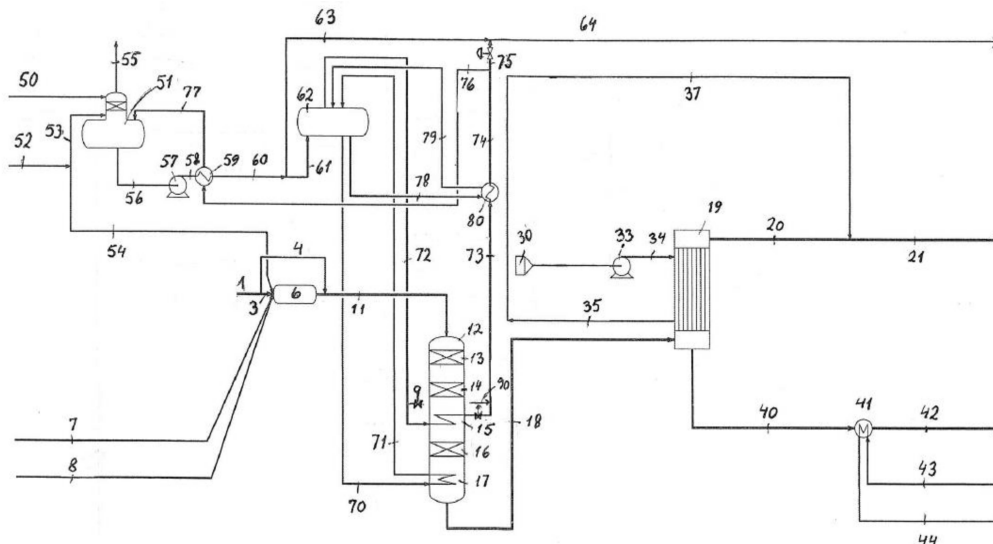
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 습식 가스 황산 플랜트에서의 증간 냉각 방법

(57) 요약

SO₂, H₂S, CS₂ 및 COS와 같은 황 성분을 함유하는 원료 가스 또는 용융 황이나 소비된 황산과 같은 액체 원료로부터 황산이 생성되는 황산 플랜트에서 촉매층 사이에서 공정 가스를 냉각하는 방법에서, 상기 플랜트의 SO₂ 전환기에서 촉매층 사이에서 공정 가스를 냉각하기 위해 하나 이상의 보일러, 특히 수관 보일러가 종래의 스팀 과열기 대신 사용된다. 이로써 덜 복잡하고 더 비용 효과적인 열 교환기 레이아웃이 얻어진다.

대표도



(52) CPC특허분류

B01D 53/8612 (2013.01)

B01J 8/0453 (2013.01)

B01J 8/0496 (2013.01)

C01B 17/803 (2013.01)

C01B 17/806 (2013.01)

B01D 2257/306 (2013.01)

B01D 2257/308 (2013.01)

B01J 2208/00168 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

SO₂, H₂S, CS₂ 및 COS와 같은 황 성분을 함유하는 원료 가스 또는 용융 황이나 소비된 황산과 같은 액체 원료로부터 황산이 생성되는 습식 가스 황산 플랜트에서 촉매층 사이에서 공정 가스를 냉각하는 방법으로서, 상기 플랜트의 SO₂ 전환기에서 촉매층 사이에서 공정 가스를 냉각하기 위해 하나 이상의 보일러가 종래의 스팀 과열기 대신 사용되는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 보일러는 수관 보일러인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 수관 보일러는 대략 수평인 수관 보일러인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 수관 보일러의 관은 기본형, 핀 장착형 또는 관 बैं크 형태의 핀 장착형과 기본형 관의 조합인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 공정 가스는 소비된 황산의 적어도 하나의 원료 스트림의 연소로부터 기원하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 플랜트의 원료 스트림 중 적어도 하나는 비스코스 섬유 제조 플랜트로부터의 CS₂ 및 H₂S 함유 가스인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 하류 촉매층으로의 입구 온도를 제어할 수 있기 위해 수관 보일러에 공정 가스 측면 우회로가 제공되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 우회로는 내부 또는 외부에 있는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 하류로의 입구 온도는 온도 차이를 균등하게 하기 위해 혼합기를 사용하여 제어되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 수관 보일러(들)는 SO₂ 전환기 셀 내부에 위치되는 것을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명

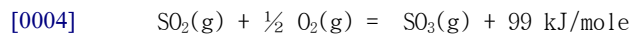
기술 분야

[0001] 본 발명은 SO_2 , H_2S , CS_2 및 COS 와 같은 황 성분을 함유하는 산 원료 가스 또는 알킬화 기술이나 소위 말하는 BTX 생산으로부터 기원하는 소비된 황산이나 용융 황과 같은 액체 원료로부터 황산이 생성되는 습식 가스 황산(WSA) 플랜트에서 촉매층 사이에서 공정 가스의 중간 냉각을 위한 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 황산(H_2SO_4)은 중요한 원자재 화합물이며, 연간 2억 톤을 초과하는 양이 생산된다. 그것은 주로 비료 생산에 사용되지만, 비스코스 섬유의 제조, 안료, 배터리, 야금 산업 및 제련 산업에서도 사용된다.

[0003] 황산 플랜트에서 황 원료 성분은 전형적으로 열 연소실에서 SO_2 로 전환된다. 다음에, SO_2 가스는 SO_2 의 산화에 활성인 촉매를 사용하여 아래 반응에 따라서 SO_3 으로 더 산화된다:



[0005] 이 반응은 평형 반응이고 SO_2 의 산화가 에너지를 방출하기 때문에 온도가 높으면 SO_2 의 SO_3 로의 전환이 제한될 것이다. 이런 이유 때문에, 산업적 SO_2 전환기는 보통 총 전환을 증가시키기 위해 중간 냉각이 있는 다수의 단 열 촉매층으로서 구성된다.

[0006] SO_2 전환 단계(들)의 하류에서, 형성된 SO_3 는 H_2O 와 반응되어 H_2SO_4 를 형성하고, 그 후 H_2SO_4 가 응축 단계에서 가스상으로부터 분리되어, 농축된 상업 등급 H_2SO_4 및 정화된 공정 가스가 생성되며, 이것은 스택으로 직접 보내지거나 또는 더 정화된 후 대기로 방출된다.

[0007] 황산 생산을 확실히 하고 대기로 방출되는 양을 가능한 낮추는 것에 더하여, 황산 플랜트는 점점 작업의 열 효율을 높이라는 요구에 직면하고 있다. 고도의 에너지 회수는 (고가의) 지원 연료/열에 대한 필요를 저감시키거나 또는, 예를 들어 고압 스팀으로서, 고 가치 에너지의 수출을 증가시킨다.

[0008] 높은 황산 생산(낮은 방출)과 높은 열 회수에 대한 강한 요구 하에 전체 플랜트의 복잡성이 꽤 상당히 증가할 수 있으며, 이것은 연소실 및/또는 전환기에서의 화학적 전환시 발산되는 에너지가 낮은 황산 플랜트에 대해 특히 그러하다. 플랜트의 복잡성은 플랜트의 유연성 및 작업성을 감소시킬 수 있다.

[0009] WSA 플랜트에서 열 교환기 시스템의 통상의 구성은 중간 냉각을 위한 스팀 과열기를 포함한다. 포화된 스팀이 폐열 보일러와 공정 가스 냉각기에서 생성된다. 그러나, 일부 구성에서는, 특히 비스코스 플랜트 및 소비 산 재생(SAR) 플랜트에서는, 폐열 보일러에서 생성된 스팀이 중간 냉각기(들)에 불충분하며, 따라서 스팀 냉각기(끓는 물 또는 예열한 보일러 급수에 의한 스팀의 과열 저장)가 필요하다. 그 결과 열 교환기 레이아웃이 복잡해지고 비싸진다.

[0010] WSA 플랜트에서는 물과 SO_3 증기가 전환된 공정 가스에 존재하므로, 온도가 황산 이슬점 아래이면 액체 황산이 응축될 것이다. 한편, 황산 응축 단계의 입구에서 공정 가스 온도는 전형적으로 최대 290°C 로 제한되는데, 이는 WSA 응축기의 입구에 불화 폴리머가 사용되기 때문이다. WSA 플랜트는 전형적으로 WSA 응축기의 입구에서 최대 $260\text{--}263^\circ\text{C}$ 의 황산 이슬점에 맞춰 설계될 수 있다. 따라서, WSA 응축기 전 마지막 냉각 단계인 공정 가스 냉각기에서 충분한 온도 접근(temperature approach)을 제공하는 동시에 황산 이슬점까지 충분히 안전한 여유를 확보하기 위해, 스팀 시스템에서 포화 스팀 온도는 전형적으로 황산 이슬점보다 $12\text{--}15^\circ\text{C}$ 더 높게 되도록 선택되며, 즉 275°C 로 선택되는데, 이는 공정 가스 냉각기의 냉 단부에서 15°C 온도 접근을 제공한다. 275°C 의 포화 스팀 온도는 58.5 barg의 스팀 압력과 등가이다.

[0011] 선행기술과 관련하여, US 2015/0352510 A1은 중간 냉각이 있는 단일 다층 촉매 전환기를 개시한다. 이 전환기는 압력 용기, 복수의 표층 촉매층(각각 원통 환상 용기 및 축 중심 통로로 구성됨), 및 적어도 2개의 상기 촉매층 사이의 가스 스트림의 중간 냉각을 위한 수단을 포함한다. 중간 냉각을 위한 수단은 적어도 2개의 연속 촉매층의 중심 통로를 통해서 축 연장한 열 교환체, 및 상기 중심 통로에 배열되고 상기 열 교환체를 둘러싸으로써 열 교환기의 쉘 측의 경계를 한정하는 벽 시스템을 포함하는 열 교환기를 포함한다. 벽 시스템은 열 교환기의 쉘 측이 적어도 제1 공간 및 제2 공간을 포함하는 방식으로 구성되며, 이로써 중간 냉각을 위한 수단은 수관(water tube) 보일러와 전혀 다르게 된다.

[0012] EP 2 610 001 A1은 또한 중간 냉각이 있는 단일 다층 촉매 전환기 및 관련된 과정을 설명한다. 이 전환기는 적어도 신선한 시약의 스트림의 입구 및 생성물 스트림의 출구를 포함하는 쉘, 직렬 배열된 다수의 촉매층, 및 냉

매가 공급되며 하나의 층에서 다른 층으로 흐르는 공정 스트림을 냉각시키도록 배열된 다수의 층간 열 교환기를 포함한다. 이 전환기와 관련된 과정은 직렬 배열된 각각의 촉매층을 통한 복수의 단열 반응 단계를 포함하며, 이로써 제1 층 또는 중간 촉매층을 빠져나오는 공정 스트림은 다음 촉매층에 공급되고, 마지막 촉매층을 빠져나오는 공정 스트림은 생성물 스트림을 형성한다. 층간 냉각 단계는 공정 스트림이 냉매와의 간접 열 교환에 의해 냉각되는 것을 제공한다. 이 과정은 일반의 제1 촉매층을 떠나 제2 하류 촉매층으로 가는 적어도 하나의 공정 스트림이 시약의 쿨링 흐름과 혼합되는 것을 특징으로 하며, 이로써 제2 층으로 들어가기 전에 공정 스트림의 온도를 정확히 제어하는 것이 가능하게 되고, 이때 상기 쿨링 흐름은 공정 스트림의 온도보다 낮은 온도를 가진다. 수관 보일러를 사용하여 층간 냉각이 얻어질 수 있다는 암시는 없다.

[0013] 본 출원인의 소유인 US 2015/0147266 A1은 SO₂의 SO₃로의 산화를 위한 공정 플랜트에 관한 것이며, 여기서 산화된 공정 가스는 층간 냉각기에서 냉각되고, 계속해서 보일러에서 열 교환에 의한 추가의 냉각을 거치는데, 바람직하게 보일러는 수관 보일러이다. 그러나, 상기 보일러는 전환기 내부의 층간 냉각에는 사용되지 않고, 전환기 후의 후속 냉각에 사용되며, 사용된 층간 냉각기의 종류는 특정되지 않는다.

[0014] 마지막으로 US 3.350.169 A, US 3.653.828 A, US 3.432.264 A, US 3.147.074 A, NZ 203892 A, US 3.536.446 A 및 본 출원인의 소유인 EP 2 561 921 A1은 모두 황산의 생산을 위한 공정의 일부로서 SO₂를 포함하는 공정 가스를 SO₃로 촉매 전환하는 과정을 설명한다. SO₂의 SO₃로의 전환은 일련의 촉매층 위로 공정 가스를 통과시킴으로써 수행된다. 공정 가스는 물을 가열하여 스팀을 생성하는 보일러를 통과함으로써 층들 사이에서 냉각된다. SO₂는 소비된 황산, 황화수소, 용융 황 또는 다른 황화물들과 같은 황의 다양한 공급원의 연소에 의해 생성된다. EP 2 561 921 A1을 제외하고 상기 모든 문헌은 건조 가스가 공급되는 플랜트를 설명하며, 이로써 스트림은 황산 이슬점을 주의할 필요 없이 그리고 보일러의 압력 및 급수 온도의 선택에 주의할 필요 없이 원하는 대로 혼합될 수 있다. EP 2 561 921 A1과 관련하여, 보일러 급수 예열기가 설치되며, 상기 예열기는 물만 가열된다는 사실을 빼면 기존의 스팀 과열기와 같은 보통의 열 교환기로서 설계된다.

발명의 내용

[0015] 본 발명은 높은 황산 생산, 높은 열 회수 및 낮은 복잡성이 조합된 공정 레이아웃을 제공하며, 이것은 작업성 및 유연성의 손실 없이 플랜트의 최적 작동을 제공한다. 동시에, 이 새로운 레이아웃의 투자 비용은 현재 사용되는 플랜트 레이아웃보다 낮다. 더 구체적으로, 본 발명의 사상은 과열기의 대안으로서 층간 냉각을 위해 수관 보일러를 사용하는 것이다. 이것은 더 적은 총 열 교환 면적으로 인해 전체 공정 레이아웃의 상당한 단순화 및 실질적인 비용 감소를 가져올 것이다.

[0016] 열 교환기 면적이 감소되는 이유는 과열기와 비교하여 보일러에서의 더 높은 온도 접근 및 스팀과 비교하여 끓는 물의 더 높은 열 전달 계수 때문이다.

[0017] 따라서, 본 발명은 SO₂, H₂S, CS₂ 및 COS와 같은 황 성분을 함유하는 원료 가스 또는 용융 황이나 소비된 황산과 같은 액체 원료로부터 황산이 생성되는 습식 가스 황산 플랜트에서 촉매층 사이에서 공정 가스를 냉각하는 방법에 관한 것이며, 여기서는 상기 플랜트의 SO₂ 전환기에서 촉매층 사이에서 공정 가스를 냉각하기 위해 종래의 스팀 과열기 대신 하나 이상의 보일러가 사용된다.

[0018] 본 발명에 따라서 사용된 층간 보일러는 바람직하게 수관 보일러, 특히 수평 또는 대략 수평의 수관 보일러이다. 연관(fire tube) 보일러 및 수직 수관 보일러도 사용될 수 있지만, 수평 수관 보일러가 가장 비용 효과적인 구체예이다.

[0019] 수관 보일러에서 관은 기본형, 핀 장착형 또는 관 뱅크 형태의 핀 장착형과 기본형 관의 조합일 수 있다.

[0020] 공정 가스는 바람직하게 소비된 황산의 적어도 하나의 원료 스트림의 연소로부터 기원한다.

[0021] 바람직하게, 플랜트의 원료 스트림 중 적어도 하나는 비스코스 섬유 제조 플랜트로부터의 CS₂ 및 H₂S 함유 가스이다.

[0022] 하류 촉매층으로의 입구 온도를 제어하기 위해 쉘 측면 우회로가 필요하다. 또한, 전환율을 유지하기 위해 하류 촉매층으로의 층별 입구에는 특정한 제한이 있다. 이것은 냉각된 가스에 우회된 가스를 혼합하기 위한 배치가 필요하다는 것을 의미한다.

[0023] 따라서, 본 발명은 증간 냉각이 수행되는 방식을 다룬다. 증간 냉각은 전형적으로 용융된 열 전달 염, 공정 가스(전환된 또는 미전환된), 공기 또는 스팀(포화된 또는 과열된)을 사용하는 열 교환기에서 수행되거나, 또는 더 차가운 공기나 공정 가스로의 쿨링에 의해 수행될 것이다. 대부분의 플랜트에서, 공정 가스의 증간 냉각은 고압 스팀으로 수행되며, 스팀을 과열시켜 공정 가스를 냉각한다. 다음에, 공정 가스 온도는 증간 냉각기로 가는 스팀의 흐름을 조정함으로써 제어되며, 즉 일반적으로 스팀은 증간 냉각기 주변을 우회한다.

[0024] 증간 냉각기는 SO₂ 전환기 셀 내부는 물론 전환기 셀의 외부에도 위치될 수 있다. WSA 플랜트에서는 SO₂ 전환기 셀 내부에 위치된 증간 냉각기를 사용하는 것이 일반적인 관례이며, 이로써 열 교환기의 차가운 영역이 회피됨으로써 황산 응축 및 부식의 위험이 감소한다.

[0025] 이어서 본 발명이 첨부된 도면을 참조하여 더 상세히 설명된다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 비스코스 섬유 제조 플랜트로부터의 CS₂ 및 H₂S 함유 린 가스(lean gas)의 처리를 위해 구성된 전형적인 습식 가스 황산(WSA) 플랜트를 도시한다.

도 2는 본 발명의 방법을 사용하여 비스코스 섬유 제조 플랜트로부터의 CS₂ 및 H₂S 함유 린 가스의 처리를 위해 구성된 WSA 플랜트를 도시한다.

도 3은 본 발명의 적용을 예시하며, 이 경우 WSA 플랜트는 소비된 황산의 재생을 위해 구성된다.

도 4는 본 발명의 다른 적용을 예시하며, 이 경우 WSA 플랜트는 산 가스의 처리를 위해 구성된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 비스코스 오프-가스의 처리를 위한 WSA 플랜트의 설명

[0028] 비스코스 섬유 제조 플랜트로부터의 CS₂ 및 H₂S 함유 린 가스의 처리와 황산의 생성을 위해 구성된 전형적인 습식 가스 황산(WSA) 플랜트가 도 1에 도시된다. 전형적으로, 린 가스는 CS₂ + H₂S < 2 vol%를 가진 주변 공기일 것이다.

[0029] 린 가스(1)는 두 부분으로 분할되며, 이중 약 1/3은 라인(3)을 통해 열 연소실(6)로 보내지고, 여기서 연료 가스(7)와 함께 연소되는데, 이것은 연소실에서 충분히 높은 온도를 유지하기 위해 필요하다. 연소를 위해 필요한 산소는 린 가스에 함유된다. 이에 더하여, 산 생산과 연소실 열 투입을 증대시키기 위해 용융 황(8)이 연소실에 공급될 수 있다. 린 가스의 나머지 2/3(4)은 연소실을 우회하고 연소실 연료 가스(11)를 쿨링하는데 사용되며, 이것은 그 후 SO₂ 전환기(12)에 공급된다. 우회된 린 가스에 함유된 CS₂ 및 H₂S는 H₂S 및 CS₂의 완전 산화에 활성인 제1 단열 촉매층(13)에서 SO₂, CO₂ 및 H₂O로 산화된다. H₂S 및 CS₂의 산화 열은 전형적으로 공정 가스 온도를 80-150℃까지 증가시킬 것이다.

[0030] 이제 SO₂-함유 공정 가스가 SO₂의 SO₃으로의 산화에 활성인 황산 촉매가 로딩된 제1 단열 SO₂ 산화층(14)으로 들어간다. 제1 SO₂ 전환기 층에서, SO₂의 대부분이 SO₃으로 산화되며, 이것은 공정 가스 온도를 증가시키는데, 이때 최고 가능한 SO₂ 전환이 배출 조건 아래이므로, 냉각 단계 및 다른 전환 단계가 필요하다. 증간 냉각기(15)에서 부분적으로 전환된 공정 가스는 최종 SO₂ 전환이 일어나는 제2 SO₂ 전환기 층의 최적 입구 온도로 냉각되며, 전체 SO₂ 전환은 98-99.5% 범위가 된다. 다음에, 공정 가스는 공정 가스 냉각기(17)에서 냉각된 후 WSA 응축기(19)로 보내진다. 공정 가스 냉각기에서 SO₃가 부분적으로 H₂O와 반응하여 가스상 H₂SO₄가 형성된다. WSA 응축기에서 공정 가스는 약 100℃로 냉각되고, SO₃의 H₂SO₄로의 수화가 완료되며, H₂SO₄가 응축되어 액체 농축 H₂SO₄가 형성되고, 이것은 라인(40)을 통해 WSA 응축기를 떠난다. 정화된 가스는 라인(20)을 통해 WSA 응축기를 떠난다. 정화된 가스는 추가의 SO₂ 제거를 위해, 예를 들어 가성(caustic) 또는 과산화물 스크러머 또는 산 미스트 필터(도 1에는 도시되지 않음)로 보내질 수 있으며, 이후 고온 공기가 라인(37)을 통해 첨가되고, 가스는 라인(21)을 통해 스택으로 보내진다.

[0031] WSA 응축기를 위한 냉매는 냉각 공기 송풍기(33)에서 압축된 주변 공기(31)이며, 라인(34)을 통해 WSA 응축기로

보내지고 라인(35)을 통해 WSA 응축기를 떠난다.

[0032] 이러한 플랜트에서는 열 회수가 상당히 중요하다. 연료 가스를 절약하고 연소실의 크기를 줄이기 위해, 린 가스의 단지 일부만 열 연소되고, 린 가스의 대부분은 제1 촉매층(13)에서 촉매 연소된다. 대안으로서, 모든 린 가스가 연소실로 들어갈 수 있는데, 이것은 연료 가스 소비와 연소실의 크기를 상당히 증가시키며, 공정 가스를 SO₂ 전환기 입구 온도로 냉각시키기 위해 폐열 보일러가 필요하다. 연소실 및 촉매 전환기 층에서 방출된 열은 보통 정도로, 증간 냉각기에 필요한 고압 포화 스팀을 충분한 양으로 생성하기에 충분하지 않고, 따라서 증간 보일러로 가는 포화 스팀의 생성을 최대화하기 위해 꽤 복잡한 열 관리 시스템이 필요할 것이다.

[0033] 탈염수(50)가 탈기기(51)로 보내지고, 여기서 저압 스팀(52)을 사용하여 산소가 제거된다. 탈기된 보일러 급수는 라인(56)을 통해 탈기기를 떠나고 보일러 급수 펌프(57)에 의해 압력이 증가된다. 다음에, 보일러 급수(58)가 보일러 급수 예열기(59)에서 예열된 후 라인(61)을 통해 스팀 드럼(62)으로 보내진다. 보일러 급수 중 적은 부분은 수출 스팀(75)을 쿨링하는데 사용된다. 고압 스팀 드럼은 2개의 보일러, 즉 공정 가스 냉각기(17)와 스팀 발생기(80)에 연결된다. 포화된 스팀은 라인(72)을 통해 스팀 드럼을 떠나고 증간 냉각기(15)에서 과열된다. 다음에, 과열된 스팀은 라인(73)을 통해 스팀 발생기(80)로 보내지고, 여기서 과열이 저감되면서 포화된 스팀이 스팀 발생기에서 생성된다. 과열 저감된 스팀의 일부는 보일러 급수(BFW) 예열기(59)로 보내지며, 여기서 스팀이 응축되고, 열은 보일러 급수를 예열하는데 사용된다. 스팀 응축물은 라인(77)을 통해 BFW 예열기를 떠나 탈기기(51)로 되돌아간다. 나머지 부분적으로 과열 저감된 스팀(75)은 원하는 수출 스팀 압력으로 스로틀링되고, 라인(63)으로부터 보일러 급수를 사용하여 거의 포화상태로 쿨링되며, 라인(64)을 통해 수출 스팀으로서 배터리 리미트로 보내진다.

[0034] 설명된 매우 효과적이고 통합된 열 관리 시스템은 증간 냉각기에 충분한 포화 스팀을 제공하기 위해 필요하며, 이로써 공정 가스가 제2 SO₂ 전환 촉매층으로의 최적 입구 온도로 냉각될 수 있다. 열 교환기들은 가까이 연결되며, 충분한 또는 지나친 양의 포화 스팀을 생성하는데 유리한 에너지 균형을 가진 다소 좁은 작동창을 가진다.

[0035] **본 발명을 사용하는 비스코스 오프-가스의 처리를 위한 WSA 플랜트의 설명**

[0036] 비스코스 섬유 제조 플랜트로부터의 CS₂ 및 H₂S 함유 린 가스의 처리를 위해 구성된 본 발명을 사용한 습식 가스 황산(WSA) 플랜트가 도 2에 도시된다.

[0037] 열 연소, 린 가스 우회, 촉매 H₂S 및 CS₂ 산화, SO₂ 산화 및 H₂SO₄ 응축과 관련하여, 본 발명의 공정 가스 레이아웃은 상기 설명된 종래의 레이아웃과 거의 유사하다.

[0038] WSA 플랜트의 종래의 레이아웃과 본 발명에 따른 새로운 레이아웃의 차이는 플랜트의 열 관리에 있다.

[0039] 새로운 레이아웃에서, 탈염수(50)는 탈기기(51)로 보내지고, 여기서 산소가 저압 스팀(53)을 사용하여 제거된다. 탈기된 보일러 급수는 라인(56)을 통해 탈기기를 떠나고 보일러 급수 펌프(57)에 의해 압력이 증가된다. 보일러 급수는 또한 라인(58)을 통해 스팀 드럼(62)으로 보내진다. 스팀 드럼은 2개의 보일러, 즉 공정 가스 냉각기(17)와 증간 냉각기(19)에 연결되며, 이것은 이 레이아웃에서 종래의 레이아웃에서와 같은 스팀 과열기가 아니라 보일러로서 구성된다. 스팀 드럼으로부터의 포화된 스팀(83)은 선택적으로 스로틀링될 수 있고, 이후 라인(64)을 통해 수출 스팀으로서 배터리 리미트로 보내진다.

[0040] 증간 냉각기의 주 과제는 하류 촉매 층으로 가는 공정 가스 온도를 제어하는 것이고, 보일러가 설치됨으로써, 공정 가스 온도는 라인(85)을 통해 고온 공정 가스의 일부를 보일러 주변으로 이끌어 옴으로써 제어된다.

[0041] 그러나, 보일러(19)를 통과한 공정 가스와 우회된 가스(85)의 온도 차이가 아주 클 수 있기 때문에, 온도 계층화가 너무 커진다면 평균 온도가 적절할 때에도 하류 제2 SO₂ 전환기 층의 성능이 감소할 것이다. 이것은 SO₂ 산화에 사용된 촉매가 온도가 감소됨에 따라 활성을 잃는 한편, 온도가 너무 높다면 평형 억제에 의해 전환이 제한될 것이기 때문이다. 이것을 방지하기 위해, 보일러로부터 나오는 차가운 공정 가스와 고온의 우회된 공정 가스를 혼합하기 위한 혼합 배치가 필요하다.

[0042] 새로운 공정 레이아웃에서, 증간 냉각기는 스팀 발생기(보일러)이며, 이것은 연관 타입뿐만 아니라 수관 타입일 수 있다. 연관 보일러는 전형적으로 SO₂ 전환기 셸 외부에 위치되어야 할 것이며, 냉점이 만들어질 위험과 그 결과 황산에 의한 응축 및 부식의 위험이 증가한다. 연관 보일러의 두꺼운 셸로 인해 이 보일러 옵션은 비경제

적이라고 간주된다.

- [0043] SO₂ 전환기 셀 내부의 수관 보일러는 관들이 수평에서 수직까지 어떤 위치로도 배향될 수 있고, 또한 관들이 기본형이거나 핀 장착형일 수 있기 때문에 바람직한 해결책이다.
- [0044] 공정 가스 냉각기에서와 동일한 보일러 압력을 증간 냉각기에서 사용하는 것이 바람직하며, 이것은 동일한 스팀 드럼을 공유하는 것을 허용하고 플랜트의 레이아웃을 단순화한다. 특수한 환경이 두 열 교환기에서 상이한 스팀 압력의 사용에 유리할 수 있지만, 이것은 2개의 스팀 드럼 또는 아웃-오브-마운더리-리밋 스팀 회로와의 연결부를 필요로 할 것이다.
- [0045] 본 발명은 아래의 실시예에서 더 설명된다.
- [0046] 실시예 1
- [0047] 이 실시예에서, 0.38 vol% CS₂, 0.36 vol% H₂S 및 나머지 주변 공기를 함유하는 30,000 Nm³/h 비스코스 오프-가스를 도 1 및 2에 도시된 WSA 플랜트에서 각각 처리한다. 추가로, 황산 생산을 증대시키고 열 연소실에 보충열을 추가하기 위해 400 kg/h 용융 황(7)을 소각하고, 용융 황의 무화를 위해 80 kg/h 저압 스팀(54)을 사용한다. 열 연소실(6)에서 850℃의 온도를 달성하기 위해 천연가스(8)를 열 연소실에 첨가한다. 결과의 공정 가스는 CS₂ 및 H₂S의 촉매 산화 후 2-3 vol% SO₂를 함유한다.
- [0048] 이 실시예에서, WSA 응축기(19)의 입구에서 공정 가스 스트림(18) 중 황산 이슬점 온도는 단지 238℃이다. 따라서, WSA 응축기로의 입구 온도와 스팀 시스템의 포화 스팀 온도는 290℃ 및 263℃의 최대값과 비교하여 각각 270℃ 및 255℃로 감소되었다. 이것은 증간 냉각기(15)/증간 보일러(19) 및 공정 가스 냉각기(17)에서 황산 이슬점까지 최소 17℃ 여유와 공정 가스 냉각기(17)의 냉 단부에서 15℃ 온도 접근을 제공한다. 255℃의 포화 스팀 온도에 상응하는 스팀 압력은 42.2 barg이다.
- [0049] 이 실시예에서 스팀 압력 및 WSA 응축기로의 입구 온도를 감소시키는 이유는 스팀 생산을 최대화하고, 더 낮은 설계 압력을 제공함으로써 스팀 시스템의 비용을 감소시키기 위한 것이다.
- [0050] 아래 표 1은 플랜트에서 공정 온도를 제어하기 위해 사용된 열 회수 시스템에서 열 교환기의 수의 차이를 나타낸다. 볼 수 있는 대로, 열 교환기의 수는 종래의 레이아웃의 4개에서 개선된 열 회수 시스템에서는 단지 2개로 감소된다. 이에 더하여, 증간 냉각기의 열 교환 면적이 종래의 레이아웃(사례 A)의 43 m²에서 새로운 레이아웃(사례 B)에서는 8.5 m²로 감소된다. 열 교환 면적의 이런 감소는 부분적으로 전체 열 전달 계수의 개선으로 인한 것이며, 거의 무한의 열 전달 계수를 가진 끓는 물이 포화/과열된 스팀의 더 낮은 대류 열 전달 계수를 대신한다. 또한, 스팀 과열기와 비교하여 보일러에서 증가된 온도 차이가 필요한 열 전달 면적을 감소시킨다. 추가로, 스팀 과열기는 비싼 합금강으로 제조되는 한편 보일러는 전형적으로 탄소강으로 제조되기 때문에 비용이 더 절감될 것이다.
- [0051] 장비 부품의 수와 열 교환기 면적의 감소에 더하여, 새로운 레이아웃은 공정 제어의 측면에서도 훨씬 더 간단하다.
- [0052] 이제 증간 보일러는 플랜트의 작동과 독립적으로 작동하며, 즉 열 교환기의 성능은 공정 가스의 냉각을 위한 포화 스팀의 충분한 생성에 의존하지 않는다.
- [0053] 이것은 또한 조업개시가 더 빠르게 더 원활하게 수행될 수 있다는 이점을 가지며, 플랜트의 작동이 작동 조건의 변화에 훨씬 덜 영향을 받을 것이다. 예로서, 종래의 레이아웃은 증간 냉각기를 위한 포화 스팀을 충분한 양으로 생성하기 위해 촉매층에서의 특정한 반응열에 의존하지만, 이런 제약은 새로운 증간 보일러 해결책에서는 나타나지 않는다. 예를 들어 제1 촉매층(14)으로부터 온도의 증가에 의해 증간 냉각기에서 냉각 요구가 증가한다면, 증간 냉각기(15)에서 냉각 능력의 증가는 공정 가스 냉각기(17) 및 스팀 발생기(80)에서 포화 스팀의 생성을 기다려야 한다. 개선된 레이아웃에서의 간단한 공정 제어와는 달리, 종래의 레이아웃에서는 증간 냉각기(15)로 가는 충분한 스팀 흐름을 제공하기 위해 스팀 생성 및 보일러 급수의 예열에 각각 과열되고 포화된 스팀이 사용되기 때문에 매우 높은 정도의 열 통합이 필요하다. 따라서, BFW 예열기(59), 스팀 발생기(80) 및 증간 냉각기(15)가 모두 상호 의존적이므로, 이들 열 교환기 중 하나에서 발생한 장애는 전체 플랜트의 작동에 영향을 미칠 것이다.
- [0054] 플랜트의 공지의 고도의 열 회수는 유지되며, 차이점은 새로운 레이아웃에서는 단지 포화 스팀만 생성되고, 종

래의 레이아웃에서는 특정한 정도의 과열이 가능했다는 것이다. 과열된 스팀 수출이 바람직하다면, 전용 스팀 과열기가 포함되고 연소실 출구와 마지막 SO₂ 촉매층의 출구 사이의 어느 곳에 설치될 수 있다.

[0055] 아래의 표는 종래의 열 관리를 가진 황산 플랜트(사례 A)와 본 발명에 따른, 즉 층간 보일러를 사용한 새로운 간단한 열 관리 레이아웃을 가진 황산 플랜트(사례 B)의 비교를 나타낸다.

표 1

	사례 A	사례 B
열 교환기의 수	4(TEMA: 2, 크로스 플로: 2) BFW 예열기(59) 스팀 발생기(80) 층간 냉각기(15) 공정 가스 냉각기(17)	2(크로스 플로: 2) 층간 냉각기(15) 공정 가스 냉각기(17)
층간 냉각기 열 교환 면적(15)	43 m ²	8.5 m ²
층간 냉각기 원가 지수	100	30
공정 가스 듀티	2.7 Gcal/h	2.7 Gcal/h
스팀 냉각 시스템에 전달된 듀티	4.1 Gcal/h	2.7 Gcal/h
스팀 시스템에서 재순환된 듀티	48%	0%

[0057]표로부터, 새로운 레이아웃은 열 교환기의 수를 4개에서 2개로 감소시켰고 층간 냉각기의 크기 및 비용을 상당히 감소시켰음을 알 수 있다. 종래의 레이아웃에서는 48% 엑스트라 듀티가 공정 가스의 냉각을 위해 내부 전달되지만, 새로운 레이아웃에서는 공정 가스의 원하는 냉각을 달성하기 위해 열의 내부 전달/재순환이 필요하지 않다.

[0058]실시예 2

[0059]본 발명을 적용한 다른 실시예가 도 3에 도시된다. 이 실시예에서, WSA 플랜트는 약 90 wt% H₂SO₄, 4 wt% H₂O, 0.3 wt% SO₂ 및 5.7 wt% 황 함유 탄화수소를 함유하는 100 MTPD 소비된 황산(101)의 재생을 위해 구성된다. 소비된 산(101)은 무화 공기(102)를 사용하여 열 연소실(6)로 무화되고, ~1000℃의 연소실 온도를 유지하기 위해 필요한 열 투입은 연료 가스를 태워서 공급된다. 고온 연소 공기가 라인(141)을 통해 공급된다. 열 연소실(6)에서 소비된 산은 SO₂, H₂O 및 CO₂로 분해된다. 연소실에서 나온 공정 가스(116)는 폐열 보일러(110)로 보내지고, 여기서 공정 가스가 냉각된다. 추가의 냉각 단계에서 공정 가스는 공기 예열기(111)에서 냉각된다. 다음에, 공정 가스는 정전식 침전기(112)로 들어가고, 여기서 주로 상류 알킬화 과정의 부식 산물로부터 나오는 먼지가 제거된다.

[0060]선택적으로, NO_x 배출물이 감소되어야 한다면, SCR 반응기(113)가 설치될 것이고, 소량의 암모니아가 라인(145)을 통해 공정 가스에 첨가될 것이다. SO₂ 전환기(12)에서 SO₂의 SO₃으로의 전환을 위한 충분한 산소를 확보하고, 공정 가스의 황산 이슬점을 저하시키기 위해, 예열된 회석 공기가 라인(146)을 통해 공정 가스에 첨가된다. 다음에, 회석된 공정 가스(122)는 SO₂ 전환기(12)로 들어가며, 이것은 이 경우 SO₂의 SO₃로의 산화에 활성인 황산 촉매를 함유하는 3개의 단열 촉매층(13, 14 및 124)으로 구성된다. 제1 층(13)에서, 대부분의 SO₂ 산화가 일어나고, 촉매층에서 나온 공정 가스 온도는 500-550℃로 증가한다. 제1 층간 냉각기(19)에서 부분적으로 전환된 공정 가스가 냉각된 후 추가의 전환을 위해 제2 층(14)으로 보내진다. 다음에, 추가 전환된 공정 가스는 제2 층간 냉각기(123)로 보내지고, 여기서 공정 가스는 제3 층(124) 입구 온도로 냉각된다. 최종 SO₂ 전환은 약 99-99.7%의 전체 SO₂ 전환을 보장한다. 다음에, 공정 가스는 공정 가스 냉각기(17)에서 냉각된다. 다음에, 전환된 공정 가스(18)는 WSA 응축기(19)로 보내져 약 100℃로 더 냉각되고, SO₃의 H₂SO₄로의 수화 및 H₂SO₄의 응축이 이루어진다. WSA 응축기를 위한 냉매는 냉각 공기 송풍기(33)에서 압축된 주변 공기이다. WSA 응축기에서 나온 고온 공기(35)의 일부(138)가 고온 공기 송풍기(139)에서 더 압축되고, 연소실(6)에서 연소 공기(141) 및 회석 공기(142)로서 사용된다. 나머지 고온 공기는 (159)에서 보일러 급수 예열에 사용될 수 있고 및/또는 WSA 응축기에서 나온 정화 가스에 첨가될 수 있으며, 이것은 선택적으로 예를 들어 가성 또는 과산화수소 스크러버 및/또는 미스트 필터(도 3에는 도시되지 않음)에서 추가의 정화를 거쳤을 수 있다.

- [0061] 폐열 보일러(110), 제1 및 제2 층간 냉각기(19 및 123) 및 공정 가스 냉각기(17)에서 일어나는 공정 가스 냉각은 스팀 보일러, 바람직하게 수관 보일러에 의한 것이다. 하류 촉매층에서 최적의 균일한 입구 온도를 보장하기 위해 제1 및 제2 층간 냉각기는 모두 고온 공정 가스 우회로(85, 185) 및 하류 혼합기(미도시)와 함께 구성되어야 한다. 모든 보일러는 수직관 및 강수관(70/71, 81/82, 114/115 및 181/182)을 통해 스팀 드럼(62)에 연결된다. 마지막으로, 포화된 수출 스팀은 라인(64)을 통해 스팀 드럼으로부터 인출된다. 스팀 수출이 과열될 필요가 있는 경우, 두 층간 냉각기 중 하나는 도 1에 도시된 레이아웃과 유사한 스팀 과열기로서 구성될 수 있다. 또는 달리, 폐열 보일러(110)의 출구와 SO₂ 전환기(12)로의 입구 사이의 어느 곳에 스팀 과열기가 위치될 수 있다.
- [0062] 이 실시예에서, WSA 응축기(19)로의 입구에서 공정 가스 스트림(18) 중 황산 이슬점 온도는 263℃이며, 이는 물과 SO₃ 증기의 함량이 둘 다 높기 때문이다. 따라서, WSA 응축기로의 입구 온도 및 스팀 시스템의 포화 스팀 온도는 각각 최대값 290℃ 및 263℃로서 선택된다. 이것은 층간 보일러(19, 123) 및 공정 가스 냉각기(17)에서 황산 이슬점까지 최소 12℃ 여유와 공정 가스 냉각기(17)의 냉 단부에서 15℃ 온도 접근을 제공한다.
- [0063] 종래의 레이아웃에서, 층간 냉각기는 스팀 과열기이며, 폐열 보일러(110) 및 최종 공정 가스 냉각기(17)에서 생성된 포화 스팀을 사용한다. 비스코스 오프-가스(실시예 1)의 경우보다 포화 스팀은 더 많이 생성되지만, 이것도 두 층간 냉각기의 간단한 제어를 보장하기에 충분히 높은 것은 아니다. 종래에, 포화 스팀은 먼저 제2 층간 냉각기를 통과하여 1차 과열된 다음, 제1 층간 냉각기로 가서 최종 과열되며, 각 냉각기에는 공정 가스 온도의 제어를 위한 우회 시스템이 장착된다. 제1 층간 냉각기에서 공정 가스의 충분한 냉각을 허용하기 위해 두 층간 냉각기 사이에 스팀 과열저감기를 추가할 필요가 있다. 과열저감기는 주로 콤팩트 보일러이며, 이것은 스팀 냉각 회로를 위한 포화 스팀을 생성한다. 제1 층간 냉각기를 떠나는 과열된 스팀도 역시 과열저감기를 통과해야 할 수 있으며, 이로써 스팀 냉각 시스템을 위한 더 포화된 스팀이 생성된다. 종래의 레이아웃에서, 열의 내부 전달은 전체 듀티의 단지 5%이며(설명을 위해 실시예 1의 표 1 참조), 이것은 다시 본 발명의 새로운 레이아웃에서 0%까지 감소된다.
- [0064] 종래의 스팀 냉각 시스템은 매우 높은 열 회수를 갖지만, 열 교환기들 간의 상호 의존성도 높다. 층간 냉각기가 기능하기 위해서는 포화 스팀이 필요하기 때문에, 포화 스팀의 생성과 층간 냉각기에서의 냉각에 대한 필요가 균형을 이루어야 하므로 플랜트의 조업개시가 길어질 수 있다.
- [0065] 이런 복잡성 및 상호의존성은 층간 냉각기로서 보일러의 도입에 의해 제거된다; 공정 가스가 우회되고 냉각이 다른 열 교환기에서의 스팀 생성에 의존하지 않으므로 제2 및 제3 촉매층으로 가는 공정 가스 온도의 제어가 간단해진다. 이것은 또한 플랜트의 훨씬 더 빠른 조업개시를 허용한다.
- [0066] 실시예 1에서처럼, 새로운 레이아웃은 더 적은 수의 열 교환기를 사용하여 종래의 레이아웃과 동일한 높은 열 회수를 허용한다. 층간 냉각기는 더 적은 열 전달 면적을 필요로 할 것이며, 구성 재료는 탄소강으로서, 이것은 종래의 열 교환기에 이용된 더 높은 합금강과 대조적이다.
- [0067] 실시예 3
- [0068] 본 발명을 적용한 다른 실시예가 도 4에 도시된다. 이 실시예에서, WSA 플랜트는 산 가스의 처리를 위해 구성된다. 30 vol% H₂S, 0.4 vol% CO, 0.1 vol% H₂, 700 ppmv COS 및 나머지 CO₂를 함유하는 산 가스가 라인(105)을 통해 열 연소실(6)로 보내진다. 열 연소실에서 산 가스는 SO₂, CO₂ 및 H₂O로 산화된다. 연소 및 SO₂ 산화에 필요한 산소는 라인(141)을 통해 고온 공기로서 연소실로 보내진다. 연소실에서 나온 공정 가스는 라인(116)을 통해 폐열 보일러(110)로 들어간다. 폐열 보일러에서 공정 가스는 SO₂ 전환기 입구 온도로 냉각된다. NO_x 배출요건에 따라, 공정 가스는 그 후 SCR 반응기(113)에서 NO_x 환원을 거칠 수 있으며, SCR 반응에 필요한 암모니아가 라인(165)을 통해 공정 가스에 첨가된다. 다음에, SO₂ 함유 공정 가스(122)가 SO₂ 전환기(12)로 들어가고, 이것은 실시예 2와 마찬가지로 3개의 단열 촉매층으로 구성되며, 제1 및 제2 층간 냉각기(19, 123)에 의해 층간 냉각이 수행된다. 공정 가스 냉각기(17)에서 공정 가스가 290℃로 냉각되고, SO₃가 H₂SO₄로 부분적으로 수화된다. 다음에, 전환된 공정 가스(18)는 WSA 응축기로 보내져 약 100℃로 더 냉각되고, SO₃의 H₂SO₄로의 수화 및 농축 H₂SO₄의 응축이 이루어진다. WSA 응축기를 위한 냉매는 냉각 공기 송풍기(33)에서 압축된 주변 공기이다. WSA 응축기에서 나온 고온 공기(35)의 일부(138)가 고온 공기 송풍기(139)에서 더 압축되고, 연소실(6)에서 연소 공기(141)로서 사용된다. 나머지 고온 공기는 (159)에서 보일러 급수 예열에 사용될 수 있고 및/또는 WSA

응축기에서 나온 정화 가스에 첨가될 수 있으며, 이것은 선택적으로 예를 들어 가성 또는 과산화수소 스크러버 및/또는 미스트 필터(도 4에는 도시되지 않음)에서 추가의 정화를 거칠 수 있다.

[0069] 폐열 보일러(110), 제1 및 제2 증간 냉각기(19 및 123) 및 공정 가스 냉각기(17)에서 일어나는 공정 가스 냉각은 스팀 보일러, 바람직하게 폐열 보일러용 연관 보일러 및 증간 냉각기와 공정 가스 냉각기용 수관 보일러에 의해 달성된다. 하류 촉매층으로의 최적의 균일한 입구 온도를 보장하기 위해 제1 및 제2 증간 냉각기는 모두 고온 공정 가스 우회로(85, 185) 및 하류 혼합기(미도시)와 함께 구성되어야 한다. 모든 보일러는 수직관과 강수관(70/71, 81/82, 114/115 및 181/182)을 통해 스팀 드럼(62)에 연결된다. 스팀 수출이 과열될 필요가 있는 경우, 두 증간 냉각기 중 하나는 도 1에 도시된 레이아웃과 유사한 스팀 과열기로서 구성될 수 있다. 또는 달리, 폐열 보일러(110)와 SO₂ 전환기(12) 사이에 전용 스팀 과열기가 설치될 수 있다.

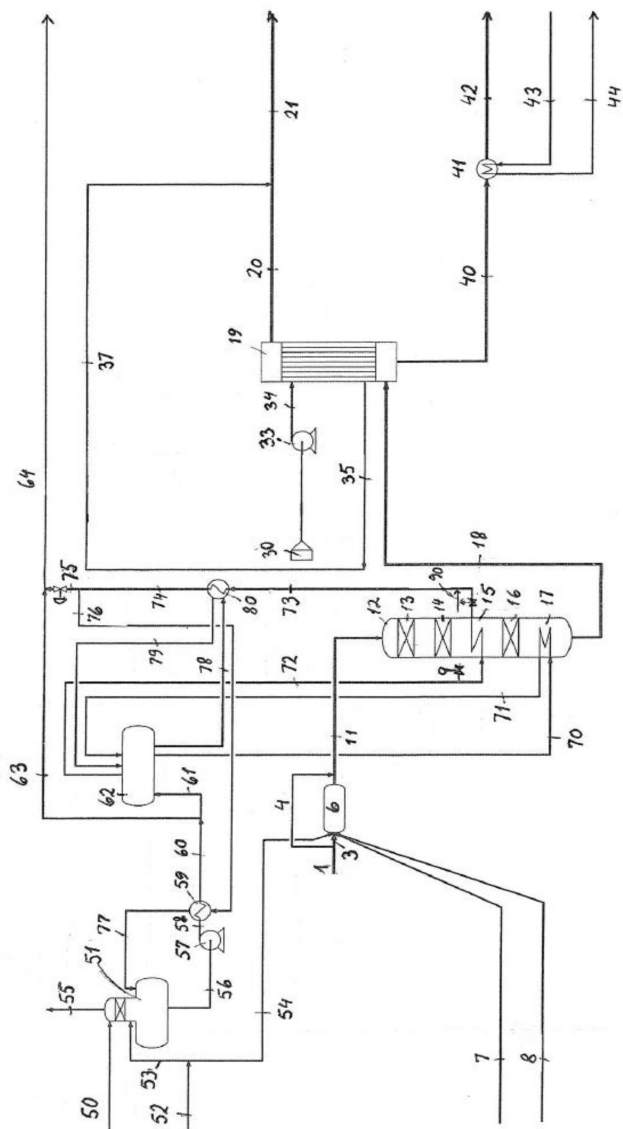
[0070] 이 실시예에서, WSA 응축기(19)로의 입구에서 공정 가스 스트림(18) 중 황산 이슬점 온도는 260℃이며, 이는 물과 SO₃ 증기의 함량이 둘 다 높기 때문이다. WSA 응축기로의 입구 온도 및 스팀 시스템의 포화 스팀 온도는 각각 290℃ 및 260℃로서 선택된다. 이것은 증간 보일러(19, 123) 및 공정 가스 냉각기(17)에서 황산 이슬점까지 최소 15℃ 여유와 공정 가스 냉각기(17)의 냉 단부에서 15℃ 온도 접근을 제공한다.

[0071] 이 특수한 레이아웃에서, 폐열 보일러(110) 및 공정 가스 냉각기(17)에서 포화 스팀의 생성은 열 교환기의 냉각 측에서 스팀이 포화되거나 과열되는 증간 냉각기의 단순한 레이아웃에 충분하며, 따라서 복잡성 및 상호의존성이 종래의 레이아웃에서 더 적다.

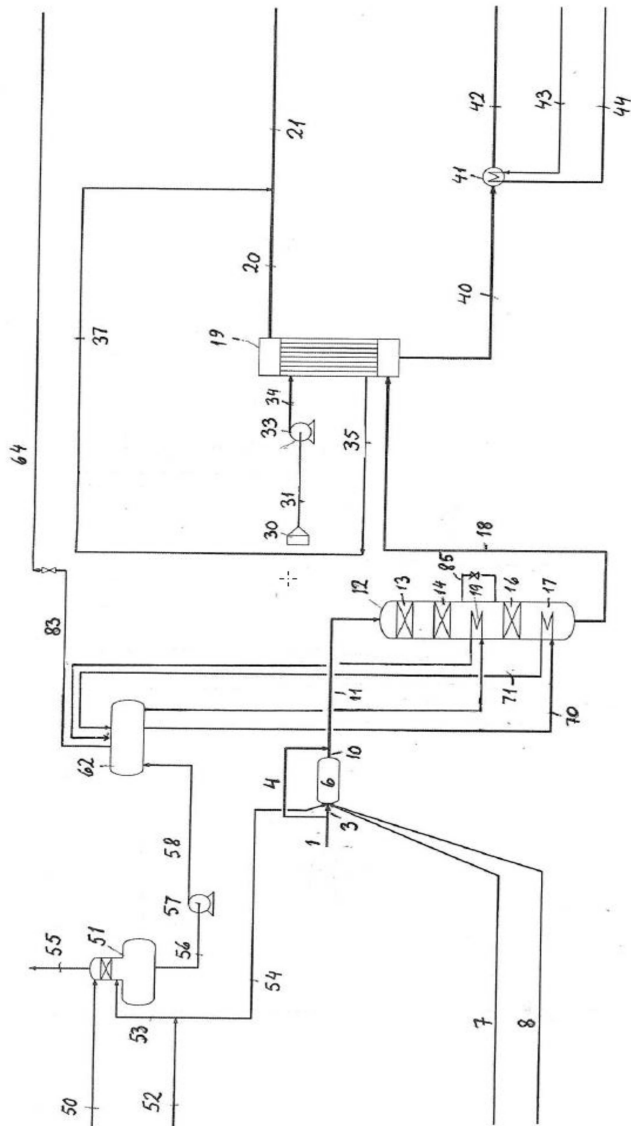
[0072] 그러나, 본 발명에 따른 새로운 레이아웃에서는 증간 냉각기의 크기 및 비용이 또한 상당히 감소될 것이며, 새로운 레이아웃을 가진 플랜트의 조업개시도 또한 더 빨라질 것이다.

도면

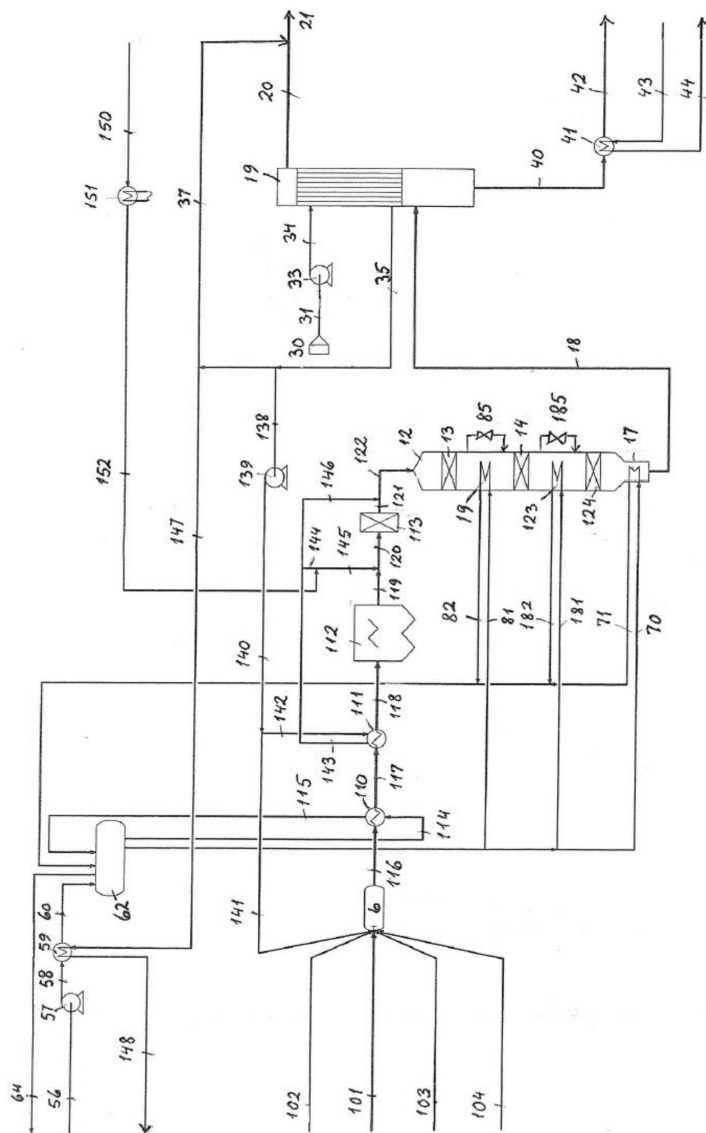
도면1



도면2



도면3



도면4

