



## (19) 대한민국특허청(KR)

## (12) 공개특허공보(A)

(51) . Int. Cl.

*C01B 17/04* (2006.01)*B01D 53/84* (2006.01)*B01D 53/86* (2006.01)*B01D 53/73* (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0011346

(43) 공개일자 2007년01월24일

(21) 출원번호 10-2006-7020259

(22) 출원일자 2006년09월28일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2006년09월28일

(87) 국제공개번호 WO 2005/092788

(86) 국제출원번호 PCT/US2005/006687

국제공개일자 2005년10월06일

국제출원일자 2005년03월02일

(30) 우선권주장 60/549,686 2004년03월03일 미국(US)

(71) 출원인 셀 인터내셔널 리씨취 마트샤피지 비.브이.  
네델란드왕국 엔엘-2596 에이치알 더 헤이그 카렐 반 바일란드틀란 30(72) 발명자 천 엔 카이  
미국 77450 텍사스주 케이티 가든 브렌치 코트 4119  
허프마스터 마이클 아서  
미국 77042 텍사스주 휴스턴 올림피아 드라이브 10715

(74) 대리인 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 산성 가스 스트림으로부터 황을 고효율로 회수하는 방법

(57) 요약

산성 가스 스트림으로부터 황을 회수하는 방법이 개시되어 있다. 상기 방법은 매우 낮은 농도의 황화수소 및 이산화황을 갖는 신선한 가스 스트림을 제공하기 위해 직접 환원 단계와 협력하는 클라우스 황 회수 단계 및 생물학적 황 회수 단계를 포함한다. 상기 방법은 산화 조건하에서 산성 가스 스트림을 산소와 반응시켜 황화수소 및 이산화황을 포함하는 연소 가스를 얻는 단계를 포함한다. 연소 가스는 클라우스 반응 조건하에서 반응하여 황을 포함하는 반응 가스를 얻는다. 반응 가스로부터 황이 회수되어, 황화수소 및 이산화황을 포함하는 클라우스 테일 가스를 얻는다. 클라우스 테일 가스는 직접 환원 반응 조건하에서 반응하여 황을 포함하는 직접 환원 가스를 얻는다. 직접 환원 반응 가스로부터 황이 회수되어, 황화수소 농축물을 포함하는 테일 가스를 얻는다. 직접 환원 테일 가스는 희박 용매와 접촉되어, 테일 가스로부터 그 안에 포함된 황화수소 중 일부를 제거하고, 용해된 황화수소를 포함하는 풍부 용매 및 신선한 가스를 얻는다. 풍부 용매의 용해된 황화수소는 적절한 생물학적 산화 조건하에서 풍부 용매를 황세균과 접촉시킴으로써 황 원소로 생물학적으로 산화된다.

대표도

도 1

## 특허청구의 범위

### 청구항 1.

$H_2S$  농축물 및  $SO_2$  농축물을 포함하는  $SO_2$  함유 가스 스트림을 직접 환원 단계를 거치게 하여 직접 환원 테일 가스를 얻는 단계, 및

상기 직접 환원 테일 가스를 생물학적으로 처리하여 신선한 테일 가스 및 생물반응기 황 생성물을 얻는 단계를 포함하는 방법.

### 청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기  $SO_2$  함유 가스 스트림은 클라우스 테일 가스이고,

상기 직접 환원 단계는 상기 클라우스 테일 가스를 직접 환원 반응 조건하에서 작동되는 직접 환원 반응 구역으로 전달하여  $H_2S$ 를 포함하는 상기 직접 환원 테일 가스를 얻는 단계를 포함하며,

상기 생물학적으로 처리하는 단계는 황 생성물 및 신선한 가스를 얻도록 작동되는 생물학적 가스 탈황 시스템에 의해 제공되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 직접 환원 단계는, 직접 환원 반응 조건하에서 직접 환원 반응 구역에서 상기  $SO_2$  함유 가스 스트림을 직접 환원 촉매와 접촉시키는 단계 및 상기 직접 환원 테일 가스를 얻는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 4.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 직접 환원 테일 가스는, 상기 생물학적 처리 단계를 거칠 상기 직접 환원 테일 가스로서  $H_2S$  및 황 원소를 포함하는 직접 환원 반응 가스를 상기 직접 환원 반응 구역으로부터 얻는 단계에 의해 획득되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 5.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 직접 환원 단계는, 상기 직접 환원 반응 가스로부터 상기 황 원소 중 적어도 일부를 제거함으로써, 황 원소의 농도가 감소되고 또한 상기 생물학적 처리 단계를 거칠 상기 직접 환원 테일 가스를 얻는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 6.

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 직접 환원 테일 가스를 생물학적으로 처리하는 단계는,

상기 직접 환원 테일 가스를 알칼리성 용액을 포함하는 희박 용매와 흡수 조건하에서 접촉시키는 단계 및 황화수소를 포함하는 풍부 용매 및 상기 신선한 테일 가스를 얻는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 7.

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 직접 환원 테일 가스를 생물학적으로 처리하는 단계는,

생물학적 산화 조건하에서 상기 풍부 용매를 황세균과 접촉시킴으로써 상기 풍부 용매의 황화수소를 황 원소로 생물학적으로 산화시키는 단계 및

상기 생물반응기 황 생성물 및 상기 희박 용매를 얻는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 8.

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 황세균은 티오바실러스 (*Thiobacillus*)라는 속 (genus)의 생물을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 9.

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 직접 환원 반응 구역은 직접 환원 촉매를 포함하고 그 구역에서 상기 클라우스 테일 가스가 상기 직접 환원 촉매와 접촉되며, 상기 생물학적 가스 탈황 시스템으로 전달되는 상기 직접 환원 테일 가스로서, 상기 직접 환원 반응 구역으로부터  $H_2S$  및 황 원소를 포함하는 직접 환원 반응 가스가 얻어지는 것을 특징으로 하는 황 회수 방법.

### 청구항 10.

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 직접 환원 반응 가스로부터 상기 황 원소의 적어도 일부를 제거함으로써, 황 원소의 농도가 감소되고 상기 생물학적 가스 탈황 시스템으로 전달되는 상기 직접 환원 테일 가스를 얻는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 황 회수 방법.

### 청구항 11.

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 클라우스 테일 가스의  $H_2S$  농도가 상기 클라우스 테일 가스의 0.5 내지 3 부피%이고, 상기 클라우스 테일 가스의  $SO_2$  농도가 상기 클라우스 테일 가스의 0.05 내지 1 부피%인 것을 특징으로 하는 황 회수 방법.

### 청구항 12.

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 직접 환원 테일 가스의 SO<sub>2</sub> 농도가 상기 클라우스 테일 가스의 SO<sub>2</sub> 농도미만인 것을 특징으로 하는 황 회수 방법.

### 청구항 13.

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 직접 환원 테일 가스의 SO<sub>2</sub> 농도가 1000 ppmv 미만인 것을 특징으로 하는 황 회수 방법.

### 청구항 14.

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 신선한 가스는 100 ppmv 미만의 H<sub>2</sub>S 농도를 갖는 것을 특징으로 하는 황 회수 방법.

### 청구항 15.

제 2 항에 있어서, 상기 생물학적 가스 탈황 시스템은

상기 직접 환원 테일 가스를 희박 용매와 접촉시켜 상기 신선한 가스 및 풍부 용매를 얻는 흡수기 수단,

상기 풍부 용매에 포함되어 있는 용해된 황화수소를 생물학적으로 산화시키고 황을 포함하는 상기 희박 용매를 얻는 생물 반응기 수단, 및

상기 희박 용매의 일부로부터 황을 회수하고 상기 제 2 황 생성물 및 황이 환원된 희박 용매를 얻는 황 회수 수단을 포함하는 것을 특징으로 하는 황 회수 방법.

### 청구항 16.

제 15 항에 있어서, 상기 황이 환원된 희박 용매를 상기 생물반응기 수단으로 회수하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 황 회수 방법.

### 청구항 17.

황화수소 및 이산화황을 포함하는 클라우스 테일 가스 및 제 1 황 생성물을 얻도록 작동되는 황 회수 시스템에 공급물로서 황화수소를 포함하는 산성 가스 스트림을 충전하는 단계,

상기 클라우스 테일 가스를 직접 환원 반응 조건하에서 작동되는 직접 환원 반응 구역으로 전달하여 황을 포함하는 직접 환원 반응 가스를 얻는 단계,

상기 직접 환원 반응 가스로부터 황을 회수하여 황화수소 농축물을 포함하는 직접 환원 테일 가스를 얻는 단계, 및

100 ppmv 미만의 황화수소를 포함하는 신선한 가스 및 제 2 황 생성물을 얻도록 작동되는 생물학적 가스 탈황 시스템에 상기 직접 환원 테일 가스를 충전하는 단계를 포함하는 황 회수 방법.

### 청구항 18.

제 21 항에 있어서, 상기 생물학적 가스 탈황 시스템은,

상기 직접 환원 테일 가스를 희박 용매와 접촉시켜 상기 신선한 가스 및 풍부 용매를 얻는 흡수기 수단,

상기 풍부 용매에 포함되어 있는 용해된 황화수소를 생물학적으로 산화시키고 황을 포함하는 상기 희박 용매를 얻는 생물 반응기 수단, 및

상기 희박 용매의 일부로부터 황을 회수하고 상기 제 2 황 생성물 및 황이 환원된 희박 용매를 얻는 황 회수 수단을 포함하는 것을 특징으로 하는 황 회수 방법.

### 청구항 19.

제 22 항에 있어서, 상기 황이 환원된 희박 용매를 상기 생물반응기 수단으로 되돌리는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 황 회수 방법.

### 청구항 20.

클라우스 황 회수 시스템,

직접 환원 처리 시스템, 및

생물학적 가스 탈황 시스템을 포함하는 장치로서,

상기 클라우스 황 회수 시스템은 상기 직접 환원 처리 시스템에 작동식으로 (operatively) 연결되고, 상기 직접 환원 처리 시스템은 상기 생물학적 가스 탈황 시스템에 작동식으로 연결되는 것을 특징으로 하는 장치.

### 청구항 21.

산성 가스를 처리하여  $H_2S$  농축물 및  $SO_2$  농축물을 갖는 클라우스 테일 가스 및 제 1 황 생성물을 얻는 클라우스 황 회수 수단,

상기 클라우스 테일 가스를 수용하기 위해 상기 클라우스 황 회수 수단에 작동식으로 연결된 직접 환원 수단, 및

상기 직접 환원 테일 가스를 수용하기 위해 상기 직접 환원 수단에 작동식으로 연결된 생물학적 가스 탈황 수단을 포함하고,

상기 직접 환원 수단은 상기 클라우스 테일 가스를 처리하여, 상기 클라우스 테일 가스의  $SO_2$  농도 미만으로 감소된  $SO_2$  농도를 갖는 직접 환원 테일 가스를 얻고, 상기 생물학적 가스 탈황 수단은 상기 직접 환원 테일 가스를 처리하여, 상기 직접 환원 테일 가스의  $H_2S$  농도 미만으로 감소된  $H_2S$  농도를 갖는 신선한 가스를 얻는 것을 특징으로 하는 장치.

### 명세서

### 기술분야

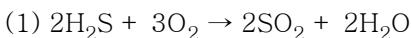
본 출원은 2004년 3월 3일에 제출된 미국 가출원번호 제 60/549,686 호를 기초로 우선권을 주장한다.

본 발명은 황화수소를 포함하는 산성 가스 스트림으로부터 황을 회수하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 일 태양은, 황화수소의 농도가 낮은 가스 스트림 및 황 생성물 (sulfur product) 을 얻기 위하여, 황화수소의 촉매적 그리고 생물학적 변환을 모두 포함하는 황 회수 방법에 관한 것이다.

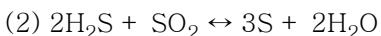
## 배경기술

처리 가스 스트림으로부터 황을 제거하는 것은, 예컨대 정부의 규제에 응하기 위해 화학제품 및 탄화수소 처리 공장의 처리 스트림으로부터 황 화합물을 제거할 필요성을 포함하는 다양한 이유로 인하여 바람직하거나 또는 필요하다.

황 원소 (elemental sulfur) 로 회수하기 위해 황화수소를 포함하는 특정 처리 스트림을 처리하는데 사용되는 잘 알려진 하나의 방법은 클라우스 (Claus) 방법이다. 클라우스 방법은 열적 (thermal) 단계와 그 다음의 촉매 단계를 포함하는 2 단계 처리이다. 열적 단계에서, 공급 스트림의 황화수소는 산소와의 연소에 의해 부분적으로 산화되어 이산화황을 포함하는 연소 가스를 형성한다. 열적 단계의 화학 반응은 다음의 식 (1) 로 나타내어진다.



반응하지 않은 황화수소와 연소 가스에 포함되어 있는 형성된 이산화황은 클라우스 반응을 할 수 있고, 이로써 다음 식 (2) 에 따라 황 원소를 형성할 수 있다.



또한 클라우스 방법에서, 연소 가스에서 반응하지 않은 황화수소 및 이산화황은, 클라우스 반응 온도를 낮추는 클라우스 촉매 위로 연소 가스를 전달함으로써 클라우스 반응식 (2) 에 따라 촉매적으로 반응된다. 또한, 클라우스 방법은 형성된 황 원소를 생성물로서 회수하고 클라우스 테일 가스 (tail gas) 를 얻는다.

클라우스 방법이 공급 스트림 내의 황의 대부분을 회수한다는 점에서 매우 효과적이지만, 2-베드 촉매 클라우스 설비 (plant) 의 경우 약 94 내지 96 % 까지의 황 회수만을 제공한다. 3 개 이상의 촉매 베드를 구비한 클라우스 설비는 황 회수에 있어서 향상되지만, 단일 클라우스 설비의 경우 황 회수의 실질적인 상한은 약 97 내지 98 % 이다. 그러나, 클라우스 방법의 테일 가스는 잔류 황화수소 및 이산화황의 변환 그리고 부가적인 황의 회수를 제공하도록 더 처리될 수 있다. 예컨대 SCOT 처리와 같은 클라우스 테일 가스 처리의 경우, 전체적인 황 회수는 약 99 내지 99.8 % 까지 접근할 수 있다.

더 저렴한 비용으로 높은 황 회수와 더 양호한 작동 효율을 제공하는 향상된 황 회수 방법에 대한 요구가 계속되고 있다. 황 배출 표준이 점점 강화됨에 따라, 클라우스 테일 가스 처리 유닛에 연결된 클라우스 유닛을 포함하는 종래의 황 회수 시스템에 의하여 제공되는 것보다 황 화합물을 포함하는 처리 스트림으로부터 더 높은 황 회수를 제공하는 황 회수 방법도 또한 요구되고 있다.

## 발명의 상세한 설명

따라서, 본 발명 방법의 목적은 황 화합물을 포함하는 처리 스트림으로부터 높은 황 회수를 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 황 화합물을 포함하는 처리 스트림으로부터 황을 효율적으로 회수하는 방법을 제공하는 것이다.

따라서, 본 발명의 일 실시형태는  $\text{H}_2\text{S}$  농축물 및  $\text{SO}_2$  농축물을 포함하는 가스 스트림을 직접 환원 단계를 거치게 하여 직접 환원 테일 가스를 얻는 단계 그리고 그 직접 환원 테일 가스를 생물학적으로 처리하여 신선한 가스와 황 생성물을 얻는 단계를 포함한다.

본 발명의 다른 실시형태는,  $\text{H}_2\text{S}$  및  $\text{SO}_2$  를 포함하는 클라우스 테일 가스를 직접 환원 반응 조건하에서 작동되는 직접 환원 반응 구역으로 전달하는 단계 및  $\text{H}_2\text{S}$  를 포함하는 직접 환원 테일 가스를 얻는 단계를 포함하는 황 회수 방법을 포함한다. 직접 환원 테일 가스는 황 생성물 및 신선한 가스를 얻도록 작동되는 생물학적 가스 탈황 시스템으로 전달된다.

본 발명의 또 다른 실시형태는, 황화수소를 포함하는 클라우스 테일 가스 및 제 1 황 생성물을 얻도록 작동되는 클라우스 황 회수 시스템에 황화수소를 포함하는 산성 가스 스트림이 공급물로서 충전되는 황 회수 방법을 포함한다. 상기 클라우스 테일 가스는 황을 포함하는 직접 환원 반응 가스를 얻도록 직접 환원 반응 조건하에서 작동되는 직접 환원 반응 구역으로 전달된다. 직접 환원 반응 가스로부터 황이 회수되어, 황화수소 농축물을 포함하는 직접 환원 테일 가스를 얻는다. 그리고 나서, 직접 환원 테일 가스가 100 ppmv 미만의 황화수소를 포함하는 신선한 가스 및 제 2 황 생성물을 얻도록 작동되는 생물학적 가스 탈황 시스템에 충전된다.

본 발명의 또 다른 실시형태에 있어서, 클라우스 황 회수 단계의 테일 가스를 직접 환원 단계와 그 다음의 생물학적 황 회수 단계로 보내어, 매우 낮은 농도의 황화수소 및 이산화황을 포함하는 신선한 가스 스트림을 얻는 방법이 제공된다. 상기 산성 가스 스트림은 그러한 산화 조건하에서 산소와 반응하여, 황화수소 및 이산화황을 포함하는 연소 가스를 얻는다. 연소 가스는 클라우스 반응 조건하에서 반응하여 황을 포함하는 반응 가스를 얻는다. 황은 반응 가스로부터 회수되어, 황화수소와 이산화황을 포함하는 클라우스 테일 가스 및 황 생성물을 얻는다. 클라우스 테일 가스는 직접 환원 반응 조건하에서 반응하여, 황을 포함하는 직접 환원 반응 가스를 얻는다. 황은 직접 환원 반응 가스로부터 회수되어, H<sub>2</sub>S를 포함하는 직접 환원 테일 가스를 얻는다. 직접 환원 테일 가스는 희박 흡수제와 접촉되어, 직접 환원 테일 가스로부터 그 안에 포함된 황화수소 중 일부를 제거하고, 용해된 황화수소를 포함하는 풍부 (rich) 용매 및 신선한 가스를 얻는다. 풍부 용매는 생물학적 산화 단계를 거치는데, 이때 풍부 용매는 생물반응 (bioreaction) 구역에서 생물학적 산화 조건하에서 산소와 접촉하고, 이로 인해 황세균이 풍부 용매의 용해된 황화수소를 황 원소로 생물학적으로 분해한다.

본 발명의 다른 목적, 장점 및 실시형태는 이하의 상세한 설명 및 첨부된 청구범위로부터 명백해질 것이다.

### 실시예

본 발명의 방법은 산성 가스 스트림으로부터 황을 고효율로 회수하므로, 황화수소를 포함하는 가스 스트림으로부터 황화수소를 잘 제거한다. 본 발명의 방법의 실시형태는, H<sub>2</sub>S 및 SO<sub>2</sub> 농축물을 포함하는 가스 스트림을 직접 환원 단계로 처리하여 직접 환원 테일 가스를 얻는 단계 및 직접 환원 테일 가스를 생물학적 가스 탈황 단계로 보내어 신선한 가스 및 황 생성물을 얻는 단계를 포함한다. 직접 환원 처리 단계를 거치는 가스 스트림은 클라우스 테일 가스일 수 있다. 따라서, 본 발명 방법의 일 특징은 직접 환원 처리 시스템과 협력하는 황 회수 처리 시스템과 생물학적 가스 탈황 처리 시스템을 배치하는 것이다. 이러한 배치로써, 산성 가스 스트림을 처리하고, 산성 가스 스트림으로부터 황을 고효율로 회수함으로써, 이산화황 및 황화수소의 농도가 매우 낮은 신선한 가스 생성물 스트림 및 황 생성물을 제공한다.

본 발명의 황 회수 방법은 클라우스 황 회수 시스템에 황화수소 (H<sub>2</sub>S)를 포함하는 산성 가스 스트림을 충전하는 단계를 포함한다. 클라우스 황 회수 시스템은 산성 가스 스트림을 처리하여 H<sub>2</sub>S 농축물 및 SO<sub>2</sub> 농축물을 갖는 클라우스 테일 가스 및 황 생성물을 얻는 임의의 적절한 처리 시스템일 수 있다. 클라우스 황 회수 방법은 산성 가스 스트림으로부터 황을 회수하는 공지된 방법이고, 이는 상당히 높은 황 회수를 제공한다. 그러나, 매우 높은 황 회수가 바람직하거나 또는 요구되는 경우, 클라우스 황 회수 방법 또는 시스템은 그렇게 높은 회수를 제공하지 않는다. 따라서, 본 발명에 따르면, 클라우스 시스템은, 클라우스 테일 가스의 H<sub>2</sub>S 농도보다 매우 낮은 H<sub>2</sub>S 농도를 갖는 신선한 테일 가스를 제공하기 위하여 클라우스 테일 가스를 처리하는 생물학적 가스 탈황 시스템에 연결되어 클라우스 테일 가스로부터 부가적인 추가 황 제거를 제공하고, 산성 가스 스트림으로부터 전반적인 황 회수를 강화한다.

그러므로, 생물학적 가스 탈황 시스템으로부터 나온 신선한 테일 가스는 클라우스 테일 가스의 H<sub>2</sub>S 농도보다 작은, 바람직하게는 매우 작은 H<sub>2</sub>S 농도를 가질 수 있다. 그러므로, 본 발명의 방법은 일반적으로 약 2000 ppmv (parts per million volume) 보다 작은 H<sub>2</sub>S 농도를 갖는 신선한 테일 가스를 제공함으로써 산성 가스로부터 H<sub>2</sub>S를 특히 잘 제거하지만, 신선한 테일 가스의 H<sub>2</sub>S 농도는 100 ppmv 보다 작은 것이 바람직하다. 본 발명의 방법은 50 ppmv 미만의 신선한 테일 가스의 바람직한 H<sub>2</sub>S 농도를 제공할 수 있으며, 가장 바람직하게는, 신선한 테일 가스의 H<sub>2</sub>S 농도는 10 ppmv 미만, 5 ppmv 또는 1 ppmv 미만이다. 신선한 테일 가스의 H<sub>2</sub>S 농도에서 실질적인 하한은 약 100 ppb (parts per billion volume) 또는 10 ppb 이다.

클라우스 황 회수 시스템은 클라우스 처리의 열적 단계 및 촉매 단계를 각각 제공하여 클라우스 황 생성물 및 클라우스 테일 가스를 제공하는 연소 수단 및 반응 수단을 포함할 수 있다. 연소 수단은 산성 가스 및 산소함유 가스 (공기 등)를 수용

하기 위해, 그리고 상기한 식 (1)에 따라 산성 가스에 포함된  $H_2S$ 의 일부를 이산화황 ( $SO_2$ )으로 태우거나 연소시키기 위해 베너를 구비한 로 (furnace) 또는 다른 적절한 연소 장치를 포함할 수 있다. 따라서, 연소 수단은 산성 가스의  $H_2S$ 가 부분적으로 산화되어 연소 가스 스트림을 형성하는 연소 또는 열적 구역을 규정하며, 이 연소 가스 스트림은 황화수소 및 이산화황을 포함한다.

산성 가스는 임의의 공급원으로부터 클라우스 시스템의 연소 수단에 공급될 수 있고, 여기서 사용되는 용어로서, 산성 가스는 일반적으로  $H_2S$ 를 상당한 정도로 포함하는 유체 스트림을 의미한다. 산성 가스 공급물은 다른 성분, 예컨대 이산화탄소, 또는 질소, 또는 탄화수소, 또는 암모니아, 또는 열거된 성분의 1종 이상의 조합을 또한 포함할 수 있다. 그러나, 산성 가스 공급물의 조성은 그 공급원 및 다른 인자에 따라 변할 수 있다. 산성 가스의 일반적인 공급원은 황화수소를 포함하는 유체 스트림으로부터 황화수소를 제거하기 위해 사용되는 종래의 주된 가스 처리 시스템이다.

일반적으로 산성 가스 공급물의  $H_2S$  농도는 산성 가스 공급 스트림의 총 부피의 약 5 부피% 내지 약 98 부피%일 수 있다. 그러나, 산성 가스 공급 스트림의  $H_2S$  농도는 50 부피% 내지 95 부피%가 일반적이고, 80 부피% 내지 94 부피%가 더욱 일반적이다. 산성 가스 스트림의 다양한 성분의 일반적인 조성 및 농도 범위를 다음의 표 1에 나타내었다.

[표 1] 클라우스 유닛을 위한 산성 가스 공급 스트림의 일반적인 조성

성 분	농도 범위 (부피%)
황화수소 ( $H_2S$ )	5 내지 98
이산화탄소 ( $CO_2$ )	1 내지 90
탄화수소	0.1 내지 2
질소 ( $N_2$ )	0.1 내지 1
암모니아 ( $NH_3$ )	50 까지
기타	0.1 내지 1

연소 가스 스트림은 적절한 클라우스 촉매를 포함하는 클라우스 반응기 및 황 응축기를 포함할 수 있는 클라우스 반응 수단으로 전달된다. 클라우스 반응 수단은 활성화된 알루미나와 같은 클라우스 촉매를 포함하는 클라우스 촉매 반응 구역 및 황응축 구역을 규정한다. 클라우스 반응 수단은 상기 식 (2)에 따라 연소 가스의  $H_2S$ 와  $SO_2$ 의 반응을 제공한다. 또한, 클라우스 반응 수단은 클라우스 황 생성물의 회수 및 클라우스 테일 가스의 생산을 제공한다.

일반적인 클라우스 테일 가스는  $H_2S$ 와  $SO_2$  모두를 포함한다. 클라우스 유닛의 표준 작동에서, 클라우스 반응 구역으로의 연소 가스가 식 (2)에 나타난 것처럼 2 : 1의 화학양론적 비에 가능한 한 까까운  $H_2S$  대  $SO_2$  몰비를 갖는 것이 일반적으로 바람직하다. 이는 황 회수를 최대화시키고 클라우스 테일 가스로 전달되는  $H_2S$  및  $SO_2$  형태의 황의 총량을 최소화시키는 경향이 있다.

다음의 표 2는 표준 작동 조건하에서 작동되는 클라우스 유닛을 위한 클라우스 테일 가스 스트림의 다양한 성분에 있어서의 일반적인 조성 및 농도 범위를 나타낸다. 그러나, 본 발명은 표준 또는 일반적으로 바람직한 작동 조건하에서 작동되는 클라우스 유닛으로 제한되지 않고, 따라서, 직접 환원 처리 단계를 거치는 본 발명 방법의 클라우스 테일 가스는  $H_2S$  및  $SO_2$ 의 넓은 농도 범위를 가질 수 있다. 예컨대, 본 발명 방법에 있어서, 클라우스 테일 가스 내  $H_2S$  농도는 클라우스 테일 가스의 총 부피에 기초한 부피%로 0.1 부피% 내지 3 부피%일 수 있고,  $SO_2$  농도는 클라우스 테일 가스의 총 부피에 기초한 부피%로 0.05 부피% (500 ppmv) 내지 1 부피%일 수 있다. 클라우스 테일 가스는 0.08 부피% (800 ppmv) 초과 내지 1 부피% (1000 ppmv)의  $SO_2$  농도를 갖는 것이 더 일반적이며,  $SO_2$  농도가 0.1 부피% (1000 ppmv) 초과 내지 0.5 부피%인 것이 가장 일반적이다. 클라우스 테일 가스의  $H_2S$  농도는 0.15 부피% 내지 2.5 부피%인 것이 더 일반적이고, 0.2 부피% 내지 2 부피%인 것이 가장 일반적이다.

[표 2] 종래의 클라우스 유닛 작동을 위한 클라우스 테일 가스의 일반적인 조성

성 분	농도 범위 (부피%)
-----	-------------

황화수소 ( $H_2S$ )	0.2 (2,000 ppmv) 내지 2 (20,000 ppmv)
이산화황 ( $SO_2$ )	0.1 (1,000 ppmv) 내지 0.5 (5,000 ppmv)
일산화탄소 (CO)	0.5 내지 2
수소 ( $H_2$ )	1 내지 3
질소 ( $N_2$ )	20 내지 80
이산화탄소 ( $CO_2$ )	20 내지 80
물 ( $H_2O$ )	10 내지 35
아르곤 (Ar)	0.5 내지 1
기타 황 화합물	0.12 내지 1.2

본 발명 방법은,  $SO_2$  함유 가스 스트림에 포함된  $SO_2$  의 황 원소로의 직접 변환을 위해, 그리고 선택적으로 직접 환원 반응 가스로부터 황 원소를 제거하기 위해, 클라우스 테일 가스를 위해 상기한 것처럼  $SO_2$  및  $H_2S$  농도를 갖고 따라서  $SO_2$  농축물 및  $H_2S$  농축물을 포함하는  $SO_2$  함유 가스 스트림을 직접 환원 시스템에 충전하여,  $SO_2$  함유 가스 스트림의  $SO_2$  농도 보다 낮은 (바람직하게는 매우 낮은)  $SO_2$  농도를 갖는 직접 환원 테일 가스를 얻는 단계를 포함한다.  $SO_2$  함유 가스 스트림은  $SO_2$  및  $H_2S$  를 포함하는 임의의 가스 스트림 (예컨대, 클라우스 테일 가스) 일 수 있다. 직접 환원 시스템은  $SO_2$  농축물 및  $H_2S$  농축물을 갖는 가스 스트림에 포함된  $SO_2$  를 황 원소로 직접 환원시키는 임의의 적절한 처리 시스템일 수 있고,  $SO_2$  환원의 결과 발생한 황 원소를 포함하는 직접 환원 가스로부터 황을 회수하는 황 회수 수단을 또한 포함할 수 있다.

본 발명의 바람직한 실시형태에 있어서, 직접 환원 시스템은 직접 환원 반응기 및 황 회수 유닛 (선택적임) 을 포함한다. 직접 환원 반응기는 직접 환원 촉매를 포함하는 직접 환원 구역을 규정하고, 적절한 직접 환원 조건하에서  $SO_2$  함유 가스 스트림을 직접 환원 촉매와 접촉시켜, 일반적으로 수소 또는 일산화탄소로 환원시킴으로써  $SO_2$  함유 가스 스트림의  $SO_2$  의 적어도 일부를 황 원소로 직접 변환시키고 직접 환원 반응 가스 또는 직접 환원 테일 가스를 얻거나, 또는 직접 환원 반응 가스로부터 황이 회수되는지 여부에 따라 직접 환원 반응 가스와 직접 환원 테일 가스 모두 (이들은 모두  $SO_2$  함유 가스 스트림의  $SO_2$  농도보다 낮은  $SO_2$  농도를 갖는다) 를 얻는 직접 환원 반응 수단을 제공한다.

여기서 사용되는 용어 "직접 환원 테일 가스"는, 본 발명 방법의 직접 환원 반응기로부터 얻어지고  $H_2S$ , 황 원소, 및  $SO_2$  함유 가스 스트림의  $SO_2$  농도보다 낮은  $SO_2$  농도를 포함하는 직접 환원 가스, 또는 직접 환원 반응기로부터 얻어진 직접 환원 가스에 포함된 황 원소의 적어도 일부를 회수하거나 또는 제거함으로써 얻어진 직접 환원 테일 가스를 가리킨다. 본 발명의 방법에서, 직접 환원 테일 가스는 그로부터 황을 회수하기 위한 생물학적 가스 탈황 시스템에 충전된다.

상기한 것처럼, 직접 환원 테일 가스는  $SO_2$  함유 가스 스트림의  $SO_2$  농도 미만의  $SO_2$  농도를 갖지만, 본 발명 방법의 최대 효과를 실현하기 위해, 직접 환원 테일 가스의  $SO_2$  농도를 최소화하는 것이 바람직하므로, 직접 환원 테일 가스의 총 부피에 기초한 부피%로 0.1 부피% (1000 ppmv) 미만일 수 있다. 보다 구체적으로는, 직접 환원 테일 가스의  $SO_2$  농도는 800 ppmv 미만이다. 그러나, 직접 환원 테일 가스의  $SO_2$  농도가 500 ppmv 미만인 것이 바람직하고,  $SO_2$  농도가 250 ppmv 미만 또는 심지어 100 ppmv 미만인 것이 가장 바람직하다.

직접 환원 시스템에서 사용되는 직접 환원 촉매는  $SO_2$  함유 가스 스트림에 포함된  $SO_2$  를 황 원소로 직접 촉매 변환시킬 수 있는 임의의 적절한 조성물이다. 본 발명의 직접 환원 촉매로서 사용하기에 가능한 적절한 조성물의 예로는, 본원에서 참조한 미국특허 제 4,428,921 호 및 미국특허 제 4,452,772 호에서 개시된 것처럼 예를 들면 목탄, 무연탄과 같은 석탄, 그리고 코크스와 같은 탄소질 또는 탄소함유 물질과 본원에서 참조한 미국특허 제 6,297,189 B1 호에서 개시된 촉매가 있다. 직접 환원 촉매는 보크사이트-벤토나이트 촉매,  $NiO/Al_2O_3$  촉매,  $Co_3O_4/Al_2O_3$  촉매, 알루미나 지지 금속 산화물 촉매 (금속 산화물이 크롬, 몰리브덴, 구리, 코발트 및 니켈의 금속 산화물로부터 선택됨) 를 포함하는 혼합된 산화물 촉매 및 황화된 (sulfidized) 금속 산화물 촉매와 같은 촉매 조성 (상기한 미국특허 제 6,297,189 B1 호에 개시되어 있음) 을 포함할 수 있다.

직접 환원 촉매로서 사용하기에 특히 바람직한 촉매 조성물은, 기판에 금속화합물 용액을 주입한 후, 산화물 형태의 금속화합물을 황화물 형태로 변환시키기 위해 금속이 주입된 기판을 황화 (sulfidation) 시킴으로써 제조된 촉매 조성물을 포함

한다. 기판은 예컨대  $\alpha$ -알루미나,  $\beta$ -알루미나 또는  $\gamma$ -알루미나를 포함하는 임의의 종류의 알루미나로 이루어진 알루미나 기판일 수 있다. 금속화합물의 주입 용액은 일반적으로 적절한 금속염 또는 최종적으로 바람직한 촉매를 형성하는 금속염들의 용액이다. 상기 금속염은 질산염 형태일 수 있고, 덜 바람직한 형태로는 금속 탄산염 또는 아질산염이 있다. 따라서, 직접 환원 촉매는 황화되고 또한 금속이 주입된 알루미나 기판일 수 있다. 이렇게 제조된 촉매 조성물은 직접 환원 촉매로서 사용될 수 있다.

바람직한 직접 환원 촉매 제조의 특정 방법 및 특정 조성이 상기 미국특허 제 6,297,189 B1 호에 기재되어 있다. 예컨대, 직접 환원 촉매는 8족 금속 및 8족이 아닌 금속으로 이루어진 군에서 선택된 황화된 금속의 혼합물을 포함할 수 있다. 8족 금속은 철(Fe), 코발트(Co) 및 니켈(Ni)로 이루어진 군에서 선택될 수 있고, 8족이 아닌 금속은 몰리브덴(Mo), 망간(Mn), 구리(Cu), 텅스텐(W), 바나듐(V) 및 크롬(Cr)으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 직접 환원 촉매는 다음의 식(formula)을 갖는 화합물을 또한 포함할 수 있다.



여기서, a, b, c, d, e 및 f은 0 내지 30의 독립된 정수(0 포함)이고,

g 및 h는 0 내지 10의 독립된 정수(0 포함)이며,

i는 0 내지 5의 정수(0 포함)이며,

a, b, c 중 하나 이상이 0이 아니고, d, e, f, g, h 및 i 중 하나 이상이 0이 아니며, x+y는 상기 식의 전하 균형에 의해 결정된다.

직접 환원 반응 조건(이 조건하에서  $\text{SO}_2$  함유 가스 스트림이 직접 환원 촉매와 접촉함)은  $\text{SO}_2$ 의 적어도 일부를 황 원소로 변환시키는 적절한 처리 조건일 수 있으나, 적절한 처리 조건은 사용되는 특정 직접 환원 촉매에 따라 크게 변할 수 있음을 이해해야 한다. 따라서, 직접 환원 반응 온도는 약 200 °C 내지 1000 °C 일 수 있고, 직접 환원 반응 압력은 대기압 내지 1000 psig 일 수 있으며, (표준 조건하에서) 기체 시간 공간 속도(gaseous hourly space velocity)는 20,000 hr<sup>-1</sup> 까지일 수 있다.

직접 환원 단계는 직접 환원 반응 구역으로  $\text{SO}_2$  함유 가스 스트림을 안내하여 그것을 적절한 직접 환원 반응 조건하에서 직접 환원 촉매와 접촉시킴으로써 행해진다. 환원성 가스는,  $\text{SO}_2$ 를 황 원소로 환원 및 변환시키는 것을 용이하게 하는데 필요한 반응물을 제공하기 위해, 직접 환원 반응 구역 내로 안내되는  $\text{SO}_2$  함유 가스 스트림에 첨가되거나 이를 따라 안내될 수 있다.  $\text{SO}_2$  함유 가스 스트림이 클라우스 테일 가스인 경우, 클라우스 테일 가스에 일반적으로 포함되어 있는 일산화탄소 및 수소의 양은 필요한 환원성 화합물이  $\text{SO}_2$  환원 반응을 일으키기에 충분해야 한다. 그러므로, 본 발명의 바람직한 실시형태에 있어서, 직접 환원 단계를 거치는 클라우스 테일 가스에 추가적인 환원성 성분이 첨가되지 않는다.

직접 환원 테일 가스로부터  $\text{H}_2\text{S}$ 를 제거하여 신선한 테일 가스를 얻고 제거된  $\text{H}_2\text{S}$ 를 변환시켜 생물반응기(bioreactor) 황 생성물을 얻는 처리 단계를 제공하는 생물학적 가스 탈황 시스템에 직접 환원 테일 가스가 충전된다. 생물학적 가스 탈황 시스템은,  $\text{H}_2\text{S}$  농축물을 포함하는 유체 스트림을 처리하여 그로부터  $\text{H}_2\text{S}$ 를 제거하고 생물반응기 황 생성물을 얻는 생물학적 방법을 제공하는 임의의 적절한 처리 시스템일 수 있다. 그러한 적절한 생물학적 가스 탈황 처리의 일 예로는  $\text{H}_2\text{S}$ 를 포함하는 유체 스트림으로부터 황을 회수하는 Shell-Paques Process가 있다.

본 발명의 바람직한 실시형태에 있어서, 생물학적 가스 탈황 시스템은 흡수기(absorber) 수단, 생물반응기 수단 및 황 회수 수단을 포함하고, 이들 조합은 직접 환원 테일 가스로부터  $\text{H}_2\text{S}$ 를 제거하고 이를 변환시켜 황의 농도가 매우 낮은(예컨대  $\text{H}_2\text{S}$  및  $\text{SO}_2$ 의 농도가 극히 낮은) 신선한 테일 가스 및 기초적인 황 생성물을 얻는다. 생물학적 가스 탈황 시스템의 흡수기 수단은 예를 들면 흡수기와 같은 접촉 용기(contacting vessel) 또는 다른 적절한 접촉 장치를 포함할 수 있고, 이는 직접 환원 테일 가스가 희박 용매와 접촉하여 신선한 테일 가스 및 용해된 황화수소를 포함하는 풍부(rich) 용매가 얻어지는 접촉 또는 흡수 구역을 규정한다.

생물학적 가스 탈황 시스템의 희박 용매는, 바람직하게는 직접 환원 테일 가스의  $H_2S$  와 반응하여 풍부 용매에 용해되는 황화물 이온을 형성할 수 있는 수산화물 이온의 제공에 의해, 직접 환원 테일 가스로부터  $H_2S$  의 스크러빙 (scrubbing) 을 적절히 제공하는 임의의 용매를 포함할 수 있다. 따라서, 희박 용매는 수산화나트륨 또는 수산화칼륨, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 용액과 같은 알칼리성 용액 (바람직하게는 수용액) 일 수 있다. 따라서, 알칼리성 용액은 수산화나트륨 또는 수산화칼륨의 수용액 또는 이들의 수용액을 포함할 수 있다. 희박 용매는 수산화나트륨의 완충된 알칼리성 용액이거나 또는 부식제 (caustic) 인 것이 바람직하고, 희박 용매가 7 을 초과하는 pH (7 내지 14)를 갖는 것이 바람직하다. 희박 용매의 pH 는 약 7.5 내지 약 12 인 것이 바람직하고, 8 내지 10 인 것이 가장 바람직하다. 완충 화합물은 탄산염, 중탄산염, 인산염 및 이들의 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다. 탄산나트륨 또는 중탄산나트륨 또는 이들의 조합이 완충제인 것이 바람직하다.

희박 용매는 신선한 테일 가스와 풍부 용매를 제공하도록 적절한 흡수 조건하에서 직접 환원 테일 가스와 접촉된다. 그리고, 풍부 용매는, 생물반응 구역을 규정하고 풍부 용매에 포함되어 있는 용해된 황화수소를 황 원소로 생물학적으로 산화시키기 위한 수단을 제공하는 생물반응기 수단으로 전달된다. 생물반응 구역은 산소가 존재하는 적절한 생물학적 산화 조건하에서 작동되므로, 그 안에 포함된 황세균이 풍부 용매에 포함된 황화물을 변환시켜 황 원소 및 수산화물 이온을 형성함으로써, 풍부 용매의 재생을 제공하여 희박 용매를 얻는다. 이러한 생물학적 산화의 결과, 희박 용매는 일반적으로 황 입자 형태인 황 원소를 포함할 수 있다.

풍부 용매에 포함되어 있는 용해된 황화수소의 황 원소로의 변환을 적절히 제공하는 임의의 황세균은 생물 반응 구역에서 사용될 수 있다. 황세균의 가능한 종 및 계통은 베기아토아 (*Beggiatoa*), 티오토릭스 (*Thiothrix*) 및 티오바실러스 (*Thiobacillus*) 의 속 (genus) 에 분류되는 것 중에서 선택될 수 있다. 황세균의 근원은 중요하지 않고, 사용된 황세균이 황 원소로의  $H_2S$  변환이라는 상기한 바람직한 기능을 수행하는 한, 임의의 적절한 황세균이 풍부 용매의  $H_2S$  를 생물학적으로 산화시키는데 사용될 수 있다. 황세균의 적절한 종의 다수는 자연적으로 발생하고, 유황온천 및 그 주위 환경과 같은 황 또는 황 화합물이 존재하는 산업 및 자연 환경을 포함하는 주변에서 발견될 수 있다. 본 발명의 생물반응기 내에서 사용되기 위한 황세균의 종이 선택된 속 (genus) 은 티오바실러스가 바람직하다.

생물반응 단계에서 형성된 황을 회수하기 위해, 황을 포함하는 희박 용매 중 일부가 희박 용매의 그 일부에서 황을 회수하기 위한 황 회수 수단으로 전달되어, 제 2 황 생성물, 즉 생물반응기 황 생성물, 그리고 황이 환원된 희박 용매를 얻는다. 희박 용매로부터 황 입자를 회수하는 한 방법은 희박 용매를 황 침전기 수단 (sulfur settler means) 으로 전달하는 단계를 포함한다. 황 침전기 수단은 침전 구역을 규정하는 황 침전기와 같은 용기를 포함할 수 있다. 침전 구역은 희박 용매 안의 황 입자가 침전할 수 있도록 희박 용매에게 거주 (residence) 시간을 제공한다. 따라서, 황 침전 수단은 희박 용매에 포함된 황 입자를 분리함으로써 황 입자를 포함하는 슬러리를 형성한다. 그리고, 슬러리의 황 입자는 예컨대 원심분리 및 디켄팅 (decanting) 법과 같이 적절한 임의의 공지된 방법에 의해 분리되어, 생물반응기 수단에 복귀될 수 있으며 희박 용매보다 황 원소의 농도가 낮은 황이 환원된 희박 용매 및 생물반응 황 생성물을 제공할 수 있다.

본 발명의 방법의 중요한 특징은 생물학적 탈황 시스템에 충전된 기상의 공급물에 포함되어 있는  $SO_2$  의 양을 최소화하도록 작동하는 것이다. 일반적으로 생물학적 가스 탈황 시스템의 흡수기 내로 안내된 기상의 공급물이 높은 농도의  $SO_2$  를 포함하는 것은 희박 용매의 부식제와의 반응으로 인해 바람직하지 않다. 실제로, 희박 용매의 부식제와 접촉하는 기상의 공급물의  $SO_2$  농도와 부식제 소모 사이에 직접적인 관련이 있다. 그러므로, 생물학적 탈황 단계의 작동에서 부식제 소비를 낮추어 작동 비용을 낮추기 위해, 생물학적 탈황 시스템에 의한 처리 전에 클라우스 테일 가스의  $SO_2$  농도를 낮추어야 한다.  $SO_2$  과잉 농도로 인해 야기되는 다른 문제는 이것이 용매의 pH 를 낮추는, 심지어 매우 많이 낮추는 경향이 있다는 것이다. 이러한 용매의 pH 감소는 생물학적 탈황 시스템의  $H_2S$  제거 효율에 악영향을 미칠 수 있다.

따라서, 본 발명 방법은 클라우스 유닛의 클라우스 테일 가스 스트림에서 발견되는 일반적인  $SO_2$  농도보다 작은  $SO_2$  농도를 갖는 테일 가스를 직접 환원시키는 직접 환원 단계로써 클라우스 테일 가스를 처리하는 것을 포함한다. 따라서, 본 발명 방법의 직접 환원 테일 가스의  $SO_2$  농도는 일반적으로 1,000 ppmv 미만이다. 그러나, 상기한 것처럼, 직접 환원 테일 가스의  $SO_2$  농도가 최소화되는 것이 본 발명 방법의 가장 바람직한 태양이므로,  $SO_2$  농도는 약 500 ppmv 미만, 심지어 300 ppmv 미만이 될 수 있다. 본 발명 방법의 직접 환원 테일 가스의  $SO_2$  농도는 100 ppmv 미만이 바람직하고, 50 ppmv 미만이 가장 바람직하다.  $SO_2$  농도의 실질적인 하한은 약 100 ppb 또는 10 ppb 이다.

본 발명 방법의 클라우스 황 회수 단계 (10)를 나타내는 개략도가 도 1에 나타나 있다. 클라우스 황 회수 단계는 열적 또는 연소 단계 (12) 및 촉매 단계 (14)를 포함한다. 산성 가스 스트림 및 산소함유 가스 스트림은 라인 (18, 20)을 통해 로 (16, furnace) 내로 각각 안내된다. 로 (16)는 산성 가스 스트림의  $H_2S$ 를 부분적으로 연소시켜  $SO_2$ 를 형성한다. 연소 가스 스트림은 로 (16)로부터 라인 (22)을 통해 열교환기 (24)로 전달되고, 물에 의한 간접적 열교환에 의해 냉각된다. 상기 물은 라인 (26)을 통해 열교환기 (24)에 공급되고, 증기는 열교환기 (24)로부터 라인 (28)을 지난다.

냉각된 연소 가스 스트림은 열교환기 (24)로부터 라인 (30)을 통해 클라우스 황 회수 단계 (10)의 촉매 단계 (14)로 전달된다. 촉매 단계 (14)는 라인 (30)을 통해 냉각된 연소 가스 스트림을 제 1 황 응축기 (32)로 전달하는 단계를 또한 포함한다. 제 1 황 응축기 (32)는 응축 구역을 규정하고, 냉각된 연소 가스 스트림으로부터 액상 황을 응축 및 분리하는 수단을 제공하여, 라인 (36)을 통해 제 1 클라우스 반응기 (34)에 충전되는 제 1 클라우스 반응기 공급 스트림을 제공한다. 분리된 액상 황은 제 1 황 응축기 (32)로부터 라인 (37)을 지난다. 라인 (36)은 제 1 황 응축기 (32) 및 제 1 클라우스 반응기 (34)와 유체 유동 소통하고, 이들 사이에 제 1 재가열기 (38)가 있으며, 제 1 재가열기는 열교환 구역을 규정하고 제 1 클라우스 반응기 (34)에의 공급물로서 충전되기 전에 제 1 클라우스 반응기 공급 스트림을 간접 가열하는 수단을 제공한다. 일반적으로, 증기가 적절한 열원이고 라인 (40)을 통해 제 1 재가열기 (38)에 전달된다.

제 1 클라우스 반응기 (34)는 활성화된 알루미나와 같은 클라우스 촉매의 촉매 베드 (42)를 포함하는 반응 구역을 규정한다. 제 1 클라우스 반응기 (34)에 의해 규정된 제 1 클라우스 반응 구역은, 적절한 클라우스 반응 조건하에서 제 1 클라우스 반응기 공급 스트림이 제 1 클라우스 반응 구역 내에 포함된 클라우스 촉매와 접촉하도록 작동된다. 제 1 클라우스 반응기 유출물은 제 1 클라우스 반응기 (34)로부터 라인 (44)을 통해 제 2 황 응축기 (46)로 전달된다. 제 2 황 응축기 (46)는 응축 구역을 규정하고, 제 1 클라우스 반응기 유출물로부터 액상 황을 응축 및 분리하는 수단을 제공하여, 라인 (50)을 통해 제 2 클라우스 반응기 (48)에 충전되는 제 2 클라우스 반응기 공급 스트림을 제공한다. 분리된 액상 황은 제 2 황 응축기 (46)로부터 라인 (51)을 지난다. 제 2 재가열기 (52)가 라인 (50)에 개재되어 있으며, 제 2 재가열기는 열교환 구역을 규정하고 제 2 클라우스 반응기 (48)에의 공급물로서 충전되기 전에 제 2 클라우스 반응기 공급 스트림을 간접 가열하는 수단을 제공한다. 일반적으로, 증기가 적절한 열원이고 라인 (54)을 통해 제 2 재가열기 (52)에 전달된다.

제 2 클라우스 반응기 (48)는 활성화된 알루미나와 같은 클라우스 촉매의 촉매 베드 (56)를 포함하는 제 2 클라우스 반응 구역을 규정한다. 제 2 클라우스 반응기 (48)에 의해 규정된 제 2 클라우스 반응 구역은, 적절한 클라우스 반응 조건하에서 제 2 클라우스 반응기 공급 스트림이 제 2 클라우스 반응 구역 내에 포함된 클라우스 촉매와 접촉하도록 작동된다. 제 2 클라우스 반응기 유출물은 제 2 클라우스 반응기 (48)로부터 라인 (58)을 통해 제 3 황 응축기 (60)로 전달된다. 제 3 황 응축기 (60)는 응축 구역을 규정하고, 제 2 클라우스 반응기 유출물로부터 액상 황을 응축 및 분리하는 수단을 제공하여, 라인 (62)을 통해 생물학적 황 회수 단계 (도 1 이 아닌 도 2에만 도시됨)에 충전되는 클라우스 테일 가스 스트림을 제공한다. 분리된 액상 황은 제 3 황 응축기 (60)로부터 라인 (64)을 지난다.

클라우스 촉매 단계 (14)에 대한 여기서의 설명은 연속적으로 배치된 2개의 촉매 반응 단계에 대한 것이다. 그러나, 본 발명 방법에 있어서 클라우스 촉매 단계의 사용 여부, 또는 사용된 클라우스 촉매 단계의 정확한 개수는 산성 가스 공급물 조성 및 다른 경제적 고려에 의존한다. 그러므로, 여기서의 클라우스 처리에 대한 참조는, 클라우스 촉매의 사용 없이 또는 클라우스 촉매의 사용 하에, 그리고 1 이상의 반응 단계로 수행되는 클라우스 반응 단계로, 상기한 식 (2)로 표현되는 클라우스 반응에 의해 황 원소가 형성되는 클라우스 반응 단계가 뒤따르는 열적 단계를 포함하는 황 회수 방법을 의미할 수 있다.

라인 (37, 51, 64)를 통과하는 액상 황은 본 발명 방법의 제 1 황 생성물로서 클라우스 황 회수 단계 (10)로부터 라인 (66)을 지난다.

본 발명 방법의 직접 환원 단계 (70)를 나타내는 개략도가 도 2에 도시되어 있다. 클라우스 테일 가스는 클라우스 황 회수 단계 (10)로부터 라인 (62)을 지나서 직접 환원 반응기 (72)로 안내된다. 라인 (62)에는, 클라우스 테일 가스가 직접 환원 반응기 (72) 내로 안내되기 전에 클라우스 테일 가스에 열에너지 (Q)를 전달하는 가열 구역을 규정하는 히터 (73)가 개재되어 있다. 직접 환원 반응기 (72)는 상기한 것과 같은 직접 환원 촉매의 촉매 베드 (74)를 포함하는 직접 환원 반응 구역을 규정하고, 직접 환원 반응기 (72)는 클라우스 테일 가스를 직접 환원 촉매와 접촉시키는 수단을 제공한다. 직접 환원 반응 구역은, 직접 환원 구역 내에서 적절한 직접 환원 반응 조건하에서 클라우스 테일 가스가 직접 환원 촉매와 접촉하도록 작동된다.

직접 환원 반응기 (72)로부터 황을 포함하는 직접 환원 가스가 얻어지고, 이 가스는 상기 반응기 (72)로부터 라인 (76)을 통해 황 응축기 (78)로 전달된다. 황 응축기 (78)는 황 회수 구역을 규정하고, 직접 환원 가스로부터 황을 제거하거나 또는 회수하여,  $H_2S$ 를 포함하지만 클라우스 테일 가스의  $SO_2$  농도보다 낮은  $SO_2$  농도를 갖는 직접 환원 테일 가스를 얻는 수단을 제공한다. 회수된 황은 황 회수 유닛 (78)으로부터 라인 (80)을 통해 전달되고, 직접 환원 테일 가스는, 도 3에 도시된 것처럼, 황 회수 유닛 (78) 및 직접 환원 단계 (70)로부터 라인 (82)을 통해 생물학적 황 회수 단계 (100)로 전달된다.

본 발명 방법의 생물학적 황 회수 단계 (100)를 나타내는 개략도가 도 3에 도시되어 있다. 생물학적 황 회수 단계 (100)는 흡수 단계 (102), 생물학적 산화 단계 (104) 및 황 분리 단계 (106)를 포함한다. 직접 환원 단계 (70)로부터 라인 (82)을 통해 나가는 직접 환원 테일 가스 스트림은, 적절한 흡수 조건하에서 직접 환원 테일 가스를 희박 용매와 접촉시켜, 직접 환원 테일 가스로부터  $H_2S$  그리고 만약 존재한다면  $SO_2$ 를 제거하고 신선한 테일 가스 및 풍부 용매를 얻는 흡수 단계 (102)로 전달된다. 흡수를 제공하는 것은 흡수기 (108)이다. 흡수기 (108)는 흡수 구역을 규정하고 직접 환원 테일 가스로부터  $H_2S$  및  $SO_2$ 를 흡수하여 신선한 테일 가스 및 풍부 용매를 얻는 수단을 제공한다. 신선한 테일 가스는 흡수기 (108)로부터 라인 (110)을 지난다.

희박 용매는 라인 (112)을 통해 흡수기 (108)로 안내되고, 직접 환원 테일 가스는 라인 (82)을 통해 흡수기 (108)로 안내된다. 흡수기 (108)에서, 희박 용매와 직접 환원 테일 가스는 바람직하게는 대향류 (counter-current flow) 배치로서 접촉한다. 풍부 용매는 라인 (113)을 통해 흡수기 (108)로부터 생물학적 산화 단계 (104)로 전달되며, 이 생물학적 산화 단계는 풍부 용매와 산소를 접촉시킨다. 용매 내 황세균은 풍부 용매에 용해된 황화물을 황 원소로 산화시킨다. 생물학적 산화를 제공하는 것은 생물반응기 (114)이다. 생물반응기 (114)는 생물학적 산화 또는 반응 구역을 규정하고, 희박 용매를 얻기 위해 풍부 용매에 포함되어 있는 용해된 황화물의 생물학적 산화 또는 반응을 위한 수단을 제공한다. 따라서, 희박 용매는 황을 포함할 수 있다. 생물반응기 (114)는 적절한 생물반응 조건하에서 풍부 용매를 황세균 및 산소와 접촉시킴으로써 생물학적 산화를 제공한다. 산소 또는 공기가 라인 (115)을 통해 생물반응기 (114) 내로 안내되어 풍부 용매와 접촉된다.

희박 용매는 생물반응기 (114)로부터 나와서, 상기한 것처럼 라인 (112)을 통해 공급물로서 흡수기 (108)에 충전되고, 희박 용매의 일부는 생물반응기 (114)로부터 라인 (118)을 통해 황 분리 단계 (106)로 전달된다. 황 분리 단계 (106)는 생물반응 황 생성물 및 황이 제거된 희박 용매를 얻기 위해 희박 용매로부터 황을 제거한다. 황 분리 단계 (106)는 희박 용매의 상기한 일부를 황 침전 용기 (120)로 전달하는 단계를 포함한다. 침전 용기 (120)는 희박 용매에게 거주 시간을 제공하여 그 안의 황 입자의 침전을 가능하게 하는 침전 구역을 규정한다. 황 입자를 포함하는 슬러리는 침전 용기 (120)로부터 제거되어 그로부터 예컨대 원심분리기 또는 디켄터 (decanter) 와 같은 황 분리 수단 (124)으로 라인 (122)을 통해 전달된다. 황 분리 수단 (124)은 분리 구역을 규정하고 슬러리로부터 황을 분리하여 생물반응기 황 생성물 및 황이 제거된 희박 용매를 얻는 수단을 제공한다. 생물반응기 황 생성물은 황 분리 수단 (124)으로부터 라인 (126)을 지난다. 황이 환원된 희박 용매는 라인 (128)을 통해 생물반응기 (114)로 재활용된다.

다음의 예는 본 발명을 더 설명하기 위한 것이며, 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

## 예

이 예는 일반적인 2 단계 클라우스 황 설비에 충전되는 일반적인 산성 가스 공급물 조성, 그리고 클라우스 황 설비의 표준 작동을 나타내는 기본적인 경우 (클라우스 반응기 공급물  $H_2S : SO_2$  몰비가 2 : 1)에 있어서 계산된 클라우스 테일 가스 조성, 및 본 발명의 경우에 있어서 계산된 직접 환원 테일 가스 조성을 나타낸다.

일반적인 클라우스 황 설비 산성 가스 공급물 스트림, 테일 가스에서 일반적인 2:1의  $H_2S : SO_2$  몰비가 얻어지도록 작동될 때 클라우스 황 설비의 계산된 테일 가스 조성, 그리고 클라우스 테일 가스의 직접 환원 처리로부터 직접 환원 테일 가스의 계산된 조성을 표 3에 나타내었다.

[표 3] 일반적인 클라우스 황 설비 공급물 및 테일 가스 조성 및 본 발명 방법의 클라우스 황 설비의 작동을 위한 예시적인 테일 가스 조성

성분	공급물 조성	테일 가스 조성	직접 환원
		기본적인 경우(%)	본 발명의 경우(%)
H <sub>2</sub>		2.05	1.0602
CH <sub>4</sub>	1.0		
H <sub>2</sub> O	6.0	34.99	35.516
CO		0.44	0.442
N <sub>2</sub>		58.68	58.817
CS <sub>2</sub>		0.01	0.008
H <sub>2</sub> S	85.0	0.50 (5000 ppmv)	0.505 (5050 ppmv)
SO <sub>2</sub>		0.25 (2500 ppmv)	0.025 (250 ppmv)
CO <sub>2</sub>	8.0	2.94	2.950
COS		0.02	0.018
원소 S		0.12	0.117
총계	100.0	100.0	100.0

표 3에 나타낸 조성에서 볼 수 있는 것처럼, 직접 환원 단계를 사용하는 경우, 직접 환원 테일 가스는 클라우스 테일 가스의 SO<sub>2</sub> 및 수소 농도보다 매우 낮은 농도의 SO<sub>2</sub> 및 수소를 갖는다. 직접 환원 테일 가스의 수소 농도가 더 낮은 것은 처리되는 클라우스 테일 가스의 SO<sub>2</sub>를 환원시키는 환원성 가스로서 수소가 소비되기 때문이다.

따라서, 클라우스 테일 가스의 SO<sub>2</sub> 농도에 비해 많이 감소된 SO<sub>2</sub> 농도를 갖는 생물학적 황 회수 유닛의 부식제 흡수기에 직접 환원 테일 가스 스트림을 충전하는 경우, 생물학적 황 회수 유닛의 작동에서의 부식제 소비도 또한 많이 감소할 것이다. 생물학적 황 회수 유닛에서 처리되는 테일 가스의 감소된 SO<sub>2</sub> 농도는 작동 비용을 감소시킬 것이다.

본 발명의 범위를 벗어나지 않으면서 상세한 설명 및 청구범위의 범위 내에서 적절한 변형, 수정 및 개조가 이루어질 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

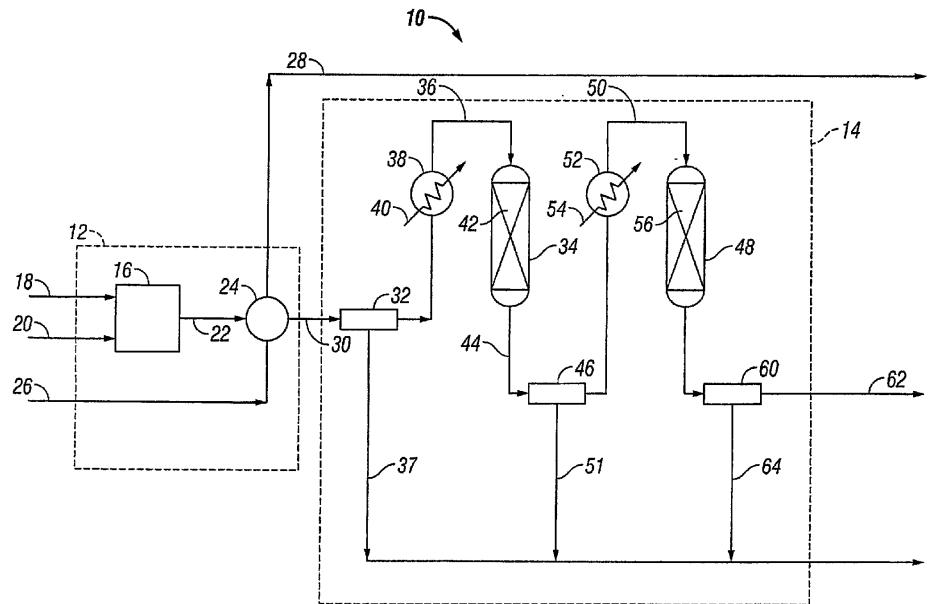
도 1은 본 발명의 황 회수 방법의 클라우스 처리 단계 및 클라우스 처리 시스템의 특정 태양을 나타내는 개략도이다.

도 2는 본 발명의 황 회수 방법의 처리 단계 및 직접 환원 시스템의 특정 태양을 나타내는 개략도이다.

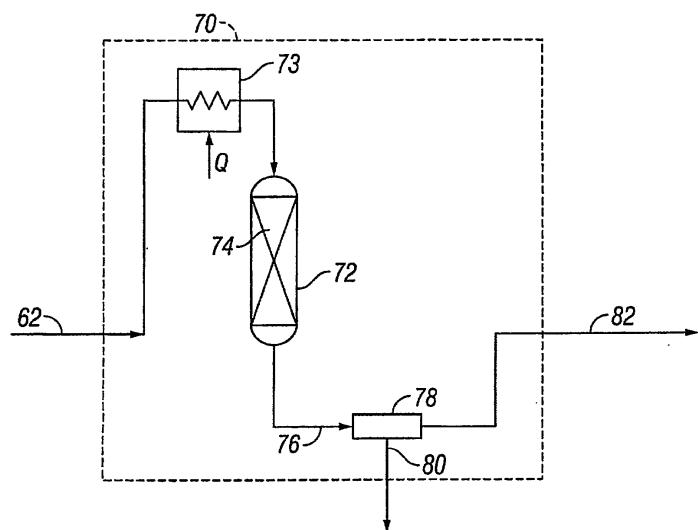
도 3은 본 발명의 황 회수 방법의 생물학적 변환 처리 단계 및 생물학적 가스 탈황 시스템의 특정 태양을 나타내는 개략도이다.

### 도면

## 도면1



도면2



## 도면3

