(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0069902
(43) 공개일자 2025년05월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 3/06 (2006.01) *C01B 17/50* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 3/06 (2013.01)
C01B 17/508 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2025-7011955
(22) 출원일자(국제) 2023년09월14일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2025년04월11일
(86) 국제출원번호 PCT/US2023/032732
(87) 국제공개번호 WO 2024/059192
국제공개일자 2024년03월21일
(30) 우선권주장
17/946,145 2022년09월16일 미국(US)

(71) 출원인
사우디 아라비안 오일 컴퍼니
사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스 5000
(72) 발명자
레이넬 기욤 로버트 장-프랑수아
사우디아라비아 31311 다란 사우디 아람코 포스트 오피스 박스 8791
(74) 대리인
김진희, 김태홍

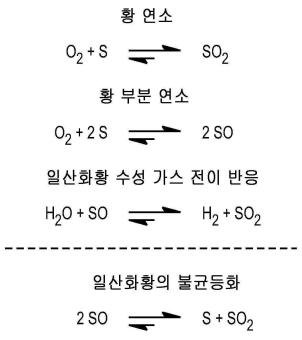
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **황의 부분 산화에 의한 수소 및 황산의 공동 제조**

(57) 요 약

수소의 제조를 위한 시스템 및 방법으로서, 퍼니스의 제1 구역에서의 황 증기 및 산소 가스를 일산화황으로 전환시키는 단계, 퍼니스의 제2 구역에 물을 주입하는 단계, 제2 구역에서의 일산화황 및 물을 수소 가스 및 이산화황으로 전환시키는 단계, 퍼니스로부터 (수소 가스를 포함하는) 퍼니스 배출 가스를 배출시키는 단계, 퍼니스 하류의 응축기(열 교환기)에서 퍼니스 배출 가스 중 황 증기를 액체 황으로 응축시키는 단계, 및 응축기로부터 용기로 액체 황을 배출시키는 단계를 포함하는, 수소의 제조를 위한 시스템 및 방법.

대 표 도



(52) CPC특허분류
C01B 2203/0255 (2013.01)
C01B 2203/0415 (2013.01)
C01B 2203/0485 (2013.01)
C01B 2203/06 (2013.01)
C01B 2203/0827 (2013.01)
C01B 2203/1258 (2013.01)
C01B 2203/148 (2013.01)
C01B 2203/80 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

수소의 제조 방법으로서,

퍼니스의 제1 구역에서의 황 증기 및 산소 가스를 일산화황으로 전환시키는 단계;

퍼니스의 제2 구역에 물을 주입하는 단계;

제2 구역에서의 일산화황 및 물을 수소 가스 및 이산화황으로 전환시키는 단계;

퍼니스로부터 퍼니스 배출 가스를 배출시키는 단계로서, 퍼니스 배출 가스는 수소 가스 및 이산화황을 포함하는 것인 단계;

퍼니스 하류의 응축기에서 퍼니스 배출 가스 중 황 증기를 액체 황으로 응축시키는 단계로서, 응축기는 열 교환기를 포함하는 것인 단계;

응축기로부터 용기로 액체 황을 배출시키는 단계;

응축기로부터 켄치 탑으로 공정 가스를 배출시키는 단계로서, 공정 가스는 수소 가스 및 이산화황을 포함하는 것인 단계;

켄치 탑에서 공정 가스로부터의 이산화황을 아황산에 흡수시키는 단계; 및

공정 가스로부터의 수소 가스를 켄치 탑으로부터 배출시키는 단계

를 포함하는 수소의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 제1 구역에서의 황 증기 및 산소 가스를 일산화황으로 전환시키는 단계는 황 증기의 부분 연소를 포함하고, 제2 구역에서의 일산화황 및 물을 수소 가스 및 이산화황으로 전환시키는 단계는 일산화황의 수성 가스 전이 반응을 포함하고, 제1 구역 또는 제2 구역, 또는 둘 다의 작동 온도는 802℃ 내지 1608℃ 범위인 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

제2 구역 이후의 퍼니스의 열 교환기 부분에서 퍼니스에서의 퍼니스 가스를 냉각시키는 단계; 및

용기로부터의 액체 황을 냉각 유체로서 열 교환기 부분에 제공하는 단계

를 포함하고, 열 교환기 부분을 통해 퍼니스 가스를 냉각시키는 단계는 액체 황을 제1 구역에 공급되는 황 증기로 기화시키는 것인 제조 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 액체 황을 제공하는 단계는 용기로부터 퍼니스 외부의 교차-교환기를 통해 퍼니스의 열 교환기 부분으로 액체 황을 유동시키고 교차-교환기에서의 액체 황을 퍼니스 배출 가스로부터의 열을 이용하여 가열하는 것을 포함하고, 퍼니스로부터 퍼니스 배출 가스를 배출시키는 단계는 퍼니스로부터 교차-교환기를 통해 응축기로 퍼니스 배출 가스를 배출시키는 것을 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

켄치 탑으로부터 아황산을 배출시키는 단계로서, 아황산은 수성 아황산을 포함하는 것인 단계;

켄치 탑으로부터 배출된 아황산의 일부를 산화 탑에 제공하는 단계; 및

산화 탑에 주입된 공기로부터의 산소를 이용하여 산화 탑에서 아황산을 황산으로 산화시키는 단계

를 포함하는 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

멤브레인을 포함하는 멤브레인 시스템을 통해 산화 탑으로부터 황산을 포함하는 저부 스트림을 배출시키는 단계;

멤브레인으로부터 투과물로서 물을 배출시키는 단계; 및

멤브레인으로부터 보유물로서 황산을 배출시키는 단계로서, 보유물은 저부 스트림보다 더 높은 농도의 황산을 포함하는 것인 단계

를 포함하는 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 퍼니스의 제2 구역에 물을 주입하는 단계는 제2 구역에 멤브레인으로부터 투과물로서 배출된 물을 주입하는 것을 포함하고, 제1 구역 또는 제2 구역, 또는 둘 다의 작동 온도는 1100℃ 내지 1350℃ 범위인 제조 방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 제1 구역에서의 연소를 위해 퍼니스에 보유물의 적어도 일부를 제공하는 단계, 또는 보유물의 적어도 일부를 황산 생성물로서 제공하는 단계, 또는 이들의 조합을 포함하는 제조 방법.

청구항 9

수소의 제조 방법으로서,

퍼니스의 제1 구역에서의 황 증기 및 산소 가스를 일산화황으로 전환시키는 단계;

퍼니스의 제2 구역에서의 일산화황 및 물을 수소 가스 및 이산화황으로 전환시키는 단계로서, 물은 제2 구역에 주입되는 것인 단계;

액체 황을 냉각 매체로서 이용하여 퍼니스의 열 교환기 부분에서 제2 구역으로부터의 퍼니스 가스를 냉각시키는 단계;

열 교환기 부분에서의 액체 황을 제1 구역에 제공되는 황 증기로 기화시키는 단계;

퍼니스로부터 퍼니스 배출 가스를 배출시키는 단계로서, 퍼니스 배출 가스는 수소 가스 및 이산화황을 포함하는 것인 단계;

퍼니스 하류의 응축기에서 퍼니스 배출 가스 중 황 증기를 액체 황으로 응축시키는 단계로서, 응축기는 열 교환기를 포함하는 것인 단계; 및

응축기로부터 용기로 액체 황을 배출시키는 단계

를 포함하는 수소의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

응축기로부터 켄치 탑으로 공정 가스를 배출시키는 단계로서, 공정 가스는 수소 가스 및 이산화황을 포함하는 것인 단계;

켄치 탑에서 공정 가스로부터의 이산화황을 아황산에 흡수시키는 단계로서, 아황산은 수성 아황산을 포함하는 것인 단계; 및

켄치 탑으로부터 수소 가스를 생성물로서 배출시키는 단계

를 포함하는 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

산화 탑에서의 공기를 이용하여 켄치 탑으로부터의 아황산을 황산으로 산화시키는 단계; 및

멤브레인을 포함하는 멤브레인 시스템을 통해 산화 탑으로부터 황산을 포함하는 저부 스트림을 배출시키는 단계

를 포함하는 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

멤브레인으로부터 투과물로서 물을 배출시키는 단계;

멤브레인으로부터 보유물로서 황산을 배출시키는 단계로서, 보유물은 저부 스트림보다 더 높은 농도의 황산을 포함하는 것인 단계; 및

보유물의 적어도 일부를 수소 제조 시스템으로부터 배출된 황산 생성물로서 제공하는 단계

를 포함하는 제조 방법.

청구항 13

수소 제조 시스템으로서,

퍼니스의 제1 구역에서의 황 증기 및 산소 가스를 일산화황으로 전환시키고, 퍼니스의 제2 구역에 주입된 물을 수용하고, 제2 구역에서의 일산화황 및 물을 수소 가스 및 이산화황으로 전환시키는 퍼니스;

퍼니스로부터의 퍼니스 배출 가스를 수용하고, 퍼니스 배출 가스 중 황 증기를 액체 황으로 응축시키고 액체 황을 용기로 배출시키고, 수소 가스 및 이산화황을 포함하는 공정 가스를 켄치 탑으로 배출시키는 응축기 열 교환기; 및

공정 가스로부터의 이산화황을 아황산에 흡수시키고 수소 가스를 배출시키는 켄치 탑

을 포함하는 수소 제조 시스템.

청구항 14

제13항에 있어서, 제1 구역에서의 황 증기 및 산소 가스의 일산화황으로의 전환은 황 증기의 부분 연소를 포함하고, 제2 구역에서의 일산화황 및 물의 수소 가스 및 이산화황으로의 전환은 일산화황의 수성 가스 전이 반응을 포함하는 것인 수소 제조 시스템.

청구항 15

제13항에 있어서, 퍼니스는, 퍼니스에서의 퍼니스 가스를 냉각시키고 냉각 매체로서의 액체 황을 제1 구역에 제공되는 황 증기로 기화시키는, 제2 구역 이후의 퍼니스의 열 교환기 부분을 포함하고, 열 교환기 부분은 용기로부터의 액체 황을 수용하도록 구성된 것인 수소 제조 시스템.

청구항 16

제15항에 있어서, 퍼니스로부터 배출된 퍼니스 배출 가스를 이용하여 용기로부터의 액체 황을 가열하는 교차-교환기를 포함하는 수소 제조 시스템.

청구항 17

제13항에 있어서, 켄치 탑으로부터 배출된 아황산을 수용하고, 공기를 이용하여 아황산을 황산으로 산화시키고, 황산을 포함하는 저부 스트림을 배출시키는 산화탑을 포함하는 수소 제조 시스템.

청구항 18

제17항에 있어서, 저부 스트림을 수용하고, 멤브레인으로부터 투과물로서 물을 배출시키고, 멤브레인으로부터 보유물로서 황산을 배출시키는 멤브레인을 갖는 멤브레인 시스템을 포함하고, 보유물은 저부 스트림보다 더 높은 농도의 황산을 포함하는 것인 수소 제조 시스템.

청구항 19

제18항에 있어서, 퍼니스의 제2 구역에 주입된 물은 멤브레인으로부터 투과물로서 배출된 물을 포함하는 것인 수소 제조 시스템.

청구항 20

제18항에 있어서, 멤브레인은 제1 구역에서의 연소를 위해 퍼니스에 보유물의 적어도 일부를 배출시키도록 구성된 것이거나, 또는 보유물의 적어도 일부를 황산 생성물로서 배출시키도록 구성된 것이거나, 또는 이들의 조합인 수소 제조 시스템.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] **우선권 주장**

[0002] 본 출원은 2022년 9월 16일에 출원된 미국 특허 출원 제17/946,145호에 대해 우선권을 주장하며, 상기 출원의 전체 내용은 본원에 참조로 포함된다.

[0003] **기술분야**

[0004] 본 개시내용은 퍼니스에서의 원소 황을 부분적으로 산화시켜 수소 가스를 생성물로서 생성하는 것에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0005] 황화수소는 천연 가스 가공 및 황-함유 원유 정제의 부산물일 수 있다. 황화수소의 다른 산업적 공급원은 펄프 및 제지 제조, 화학물질 제조, 폐기물 처리 등을 포함할 수 있다. 특정 경우에, 황화수소는 원소 황에 대한 전구체로 간주될 수 있다.

[0006] 황 회수는 황화수소(H_2S)의 원소 황으로의 전환, 예컨대 황 회수 장치(SRU), 예를 들어 클라우스 시스템에서의 황화수소(H_2S)의 원소 황으로의 전환을 지칭할 수 있다. 황 회수의 가장 보편적인 기술은 클라우스 시스템이며, 이는 클라우스 공정, 클라우스 플랜트, 클라우스 장치 등으로 라벨링될 수 있다. 클라우스 시스템은 열 반응기(예를 들어, 퍼니스) 및 복수의 촉매 반응기를 포함하여 H_2S를 제거(회수)되는 원소 황으로 전환시킨다.

[0007] 수소는 상업적으로 제조되는데, 예컨대 화석 연료로부터 상업적으로 제조된다. 수소는, 예를 들어 탄화수소의 개질 또는 물의 전기분해를 통해 제조될 수 있다. 수소는 석탄 가스화, 바이오매스 가스화, 물 전기분해, 또는 천연 가스 또는 다른 탄화수소의 개질 또는 부분 산화에 의해 제조된다.

[0008] 천연 가스의 개질은 수소 제조의 가장 보편적인 공급원이다. 벌크 수소는 일반적으로 천연 가스(메탄)의 증기 개질에 의해 제조된다. 통상적인 증기 개질은 증기 및 니켈 촉매의 존재 하에 천연 가스를 (예를 들어, 700℃ 내지 1100℃로) 가열하는 단계를 포함한다. 이러한 흡열 반응은 일산화탄소 및 수소를 생성한다. 일산화탄소 가스에 수성 가스 전이 반응을 수행하여 추가의 수소를 얻을 수 있다.

[0009] 제조된 수소는 암모니아 제조, 방향족화, 수소화탈황, 및 탄화수소의 수소화 또는 수소화분해와 같은 화학 공정에 대한 공급원료가 될 수 있다. 제조된 수소는 연료 전지와 같은 전기화학 공정에 대한 공급원료가 될 수 있다.

발명의 내용

[0010] 한 양태는 수소의 제조 방법으로서, 퍼니스의 제1 구역에서의 황 증기 및 산소 가스를 일산화황으로 전환시키는 단계, 퍼니스의 제2 구역에 물을 주입하는 단계, 제2 구역에서의 일산화황 및 물을 수소 가스 및 이산화황으로

전환시키는 단계, 및 퍼니스로부터 퍼니스 배출 가스를 배출시키는 단계로서, 퍼니스 배출 가스는 수소 가스 및 이산화황을 포함하는 것인 단계를 포함하는 수소의 제조 방법에 관한 것인다. 방법은 퍼니스 하류의 응축기(열 교환기)에서 퍼니스 배출 가스 중 황 증기를 액체 황으로 응축시키는 단계, 응축기로부터 용기로 액체 황을 배출시키는 단계, 및 응축기로부터 켄치 탑으로 공정 가스를 배출시키는 단계로서, 공정 가스는 수소 가스 및 이산화황을 포함하는 것인 단계를 포함한다. 방법은 켄치 탑에서 공정 가스로부터의 이산화황을 아황산에 흡수시키는 단계, 및 공정 가스로부터의 수소 가스를 켄치 탑으로부터 배출시키는 단계를 포함한다.

[0011] 다른 양태는 수소의 제조 방법으로서, 퍼니스의 제1 구역에서의 황 증기 및 산소 가스를 일산화황으로 전환시키는 단계, 퍼니스의 제2 구역에서의 일산화황 및 물을 수소 가스 및 이산화황으로 전환시키는 단계로서, 물은 제2 구역에 주입되는 것인 단계를 포함하는 수소의 제조 방법에 관한 것이다. 방법은 액체 황을 냉각 매체로서 이용하여 퍼니스의 열 교환기 부분에서 제2 구역으로부터의 퍼니스 가스를 냉각시키는 단계, 열 교환기 부분에서의 액체 황을 제1 구역에 제공되는 황 증기로 기화시키는 단계, 및 퍼니스로부터 퍼니스 배출 가스를 배출시키는 단계로서, 퍼니스 배출 가스는 수소 가스 및 이산화황을 포함하는 것인 단계를 포함한다. 방법은 퍼니스 하류의 응축기(열 교환기)에서 퍼니스 배출 가스 중 황 증기를 액체 황으로 응축시키는 단계, 및 응축기로부터 용기로 액체 황을 배출시키는 단계를 포함한다.

[0012] 또 다른 양태는 수소 제조 시스템으로서, 퍼니스의 제1 구역에서의 황 증기 및 산소 가스를 일산화황으로 전환시키고, 퍼니스의 제2 구역에 주입된 물을 수용하고, 제2 구역에서의 일산화황 및 물을 수소 가스 및 이산화황으로 전환시키는 퍼니스를 포함하는 수소 제조 시스템에 관한 것이다. 수소 제조 시스템은 퍼니스로부터의 퍼니스 배출 가스를 수용하고, 퍼니스 배출 가스 중 황 증기를 액체 황으로 응축시키고 액체 황을 용기로 배출시키고, 수소 가스 및 이산화황을 갖는 공정 가스를 켄치 탑으로 배출시키는 응축기 열 교환기를 포함한다. 수소 제조 시스템은 공정 가스로부터의 이산화황을 아황산에 흡수시키고 수소 가스를 배출시키는 켄치 탑을 포함한다.

[0013] 하나 이상의 구현예에 대한 세부사항은 첨부 도면 및 하기 설명에 제시되어 있다. 기타 특징 및 이점은 설명 및 도면으로부터, 그리고 청구범위로부터 명백해질 것이다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 황 연소와 연관된 반응 및 퍼니스에서의 다른 반응의 목록에 대한 다이어그램이다.

도 2는 온도의 함수로서의 깁스 자유 에너지의 변화에 대한 플롯이다.

도 3은 고려되는 반응의 목록에 대한 다이어그램이다.

도 4는 황 증기의 연소를 수행하여 수소 가스를 생성하는 퍼니스에 대한 작동 온도 결정의 예시에 대한 플롯이다.

도 5는 황 증기 및 물을 소비하여 H_2 및 SO_2를 생성하는 퍼니스에서의 전체 반응에 대한 다이어그램이다.

도 6은 수소 가스를 생성물로서 제조하고 추가적으로 황산을 공동 생성물로서 제조할 수 있는 수소 제조 시스템에 대한 다이어그램이다.

도 7은 황산을 공동 생성물로서 제조하는 단계를 추가로 포함할 수 있는, 수소 가스의 제조 방법에 대한 블록 플로우 다이어그램이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 본 개시내용의 양태는 황(S)으로부터 수소(H_2) 및 황산(H_2SO_4)을 제조하는 것에 관한 것이다. 특히, 퍼니스에서, 원소 황 증기의 부분 연소(부분 산화)로 인해 일산화황(SO)이 형성되고, SO는, SO의 이산화황(SO_2)으로의 수성 가스 전이에 유리하고 SO의 불균등화에 불리한 (예를 들어, 802℃ 내지 1608℃ 범위의) 온도에서 물(H_2O)과 접촉된다. 전체 반응은 H_2 및 SO_2를 제조하고, 둘 다 퍼니스 배출 가스에 배출된다. H_2(H_2-풍부 가스)는 SO_2를 흡수하는 냉각된 산성수를 이용하여 배출 가스를 켄칭함으로써 SO_2로부터 분리되어, H_2-풍부 가스가 회수되도록 둘 수 있다. 아황산으로서의, 흡수된 SO_2를 갖는 물은, 산화 탑에 도입된 공기로부터의 산소를 이용하여 산화 탑에서 황산으로 산화된다. 물 중 희석된 황산은 산화 탑에서 유출된다. 희석된 황산은 역삼투(RO), 전기투석, 및/또는 증류와 같은 수처리 장치(들)로 보내져 황산이 농축되고 회수된다. 황산을 농축시킬 때, 희석된 황산으로

부터 분리된 깨끗한 물은 H_2를 생성하는 퍼니스 수성 가스 전이 반응을 위해 퍼니스에 공급되는 물로서 이용될 수 있다. 농축된 황산은 수익화되거나 퍼니스에 주입되어 산소 및 SO_2의 연소를 풍부하게 할 수 있다.

[0016] 제조된 H_2는 운송 및 에너지 부문에서 이용될 수 있을 뿐만 아니라, 화학 공정에 대한 공급원료 등으로도 이용될 수 있다. 본원의 실시양태는, 원소 S 증기를 부분 산화(부분 연소)시켜 SO를 얻고, SO를 H_2 및 SO_2로 수성 가스 전이시킴으로써 이러한 용도(및 기타 용도)를 위한 H_2를 제공할 수 있다. 이러한 H_2의 생성은 특정 구현예에서는 황 회수 플랜트 또는 황 회수 장치(SRU)에서 발생할 수 있다. 더욱이, 부분 산화 및 수성 가스 전이를 수행하기 위한 퍼니스는 클라우스 유형 퍼니스일 수 있다.

[0017] 배경으로서, 고려되는 통상적인 클라우스 반응 퍼니스에서의 수소의 제조를 위한 반응은 하기를 포함한다:

[0018] 부분 메탄(CH_4) 연소에 뒤이은 일산화탄소(CO)의 H_2 및 이산화탄소(CO_2)로의 수성 가스 전이 반응:

[0019] $$3\,O_2 + 2\,CH_4 \rightleftharpoons 4\,H_2O + 2\,CO$$

$$H_2O + CO \rightleftharpoons H_2 + CO_2$$

[0020] (CO의 수성 가스 전이를 이용한) 메탄 증기 개질:

[0021] $$2\,H_2O + CH_4 \rightleftharpoons 4\,H_2 + CO_2$$

[0022] 메탄 증기 개질은 CO를 생성한다. CO의 수성 가스 전이는 CO_2를 생성한다.

[0023] 부분 황화수소(H_2S) 연소에 뒤이은 SO의 수성 가스 전이 반응:

[0024] $$O_2 + H_2S \rightleftharpoons H_2O + SO$$

$$H_2O + SO \rightleftharpoons H_2 + SO_2$$

[0025] 황화수소의 부분 연소는 2000° K 미만의 작동 온도에서 열역학적으로 허용되지만, SO가 SO_2로 용이하게 더 산화(연소)될 가능성으로 인하여 부분 연소의 생성물 SO를 유지하는 것이 어려울 수 있다. 이러한 사실은, H_2S가 SO_2로 완전히 산화될 때 시스템이 많은 에너지를 얻는 것에 주로 기인한다.

[0026] 이러한 과제를 극복하기 위해, 본 기술의 실시양태는, (S의 부분 연소를 포함하는) 원하는 반응이 유리한 특정 온도 범위에서 이용되는 S 증기의 부분 연소를 제공한다. 황 증기의 부분 연소는 바람직하게는 원하는 SO를 형성할 것이다. 이어서, 도 1에 대해 논의된 바와 같이, SO의 수성 가스 전이 반응이 발생하여 원하는 H_2를 제조한다.

[0027] 더욱이, 하기에 논의된 바와 같이, S 증기의 부분 연소를 위한 (그리고 SO의 수성 가스 전이 반응을 위한) 퍼니스(황 버너)의 작동 온도는, 예를 들어 802℃ 내지 1608℃, 1100℃ 내지 1350℃, 1150℃ 내지 1300℃, 또는 1180℃ 내지 1280℃ 범위, 예컨대 약 1233℃일 수 있다.

[0028] 도 1은 H_2의 생성 시, 클라우스 유형 퍼니스와 같은 퍼니스(황 버너)에서 수행될 수 있는 황 연소와 연관된 반응을 도시한다. 황(황 증기) 연소, 황(황 증기) 부분 연소, 및 일산화황 수성 가스 전이 반응이 도시되어 있다. 일산화황이 S 및 SO_2로 다시 불균등화되는 것은 확인된 부반응일 수 있다. 이 부반응의 잠재적인 파괴적 효과를 이해하기 위해, (도 3에서의) 반응의 깁스 자유 에너지의 변화는, 미국 국립 표준 기술 연구소(NIST)에 의해 제공된 생성 엔탈피와 엔트로피를 이용하여 온도의 함수로서 계산된다. 문헌 [P.J. Linstrom and W.G. Mallard, Eds., NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, https://doi.org/10.18434/T4D303, (retrieved May 2022)] 참조. 결과는 도 2에 제시되어 있다.

[0029] 도 2는 켈빈(K) 단위의 온도의 함수로서의, 몰당 킬로줄(kJ/mol) 단위의 ΔG(깁스 자유 에너지의 변화)에 대한 플롯이다. 도 3에 도시된 각각의 반응에 대한 데이터는 도 2에 플롯팅되어 있다. 이 도 2 플롯(그래프)은 반응

이 주어진 온도에서 평형인지 평형이 아닌지($0 \neq \Delta G \ \forall T$), 그리고 앞으로 진행되는지($0 < \Delta G$ 및 ⇀), 또는 뒤로 진행되는지($0 > \Delta G$ 및 ↽)를 나타내고, 여기서 ΔG는 깁스 자유 에너지의 변화이고, T는 켈빈 단위의 온도이고, $\forall$는 "모든..."에 대한 수학 기호이다. 다시 말해서, 도 2는 온도의 함수로서의, 고려되는 반응의 깁스 에너지(깁스 자유 에너지)의 변화이다.

[0030] 도 3은 고려되는 반응의 목록이다. 원소 황 증기는 S_{Vap}로 표시된다. 원소 액체 황은 S_{Liq}로 표시된다. HSt는 H_2S의 완전 연소이다. HSp는 H_2S의 부분 연소이다. St는 원소 황 증기의 완전 연소이다. Sp는 원소 황 증기의 부분 연소이다. SLt는 원소 액체 황의 완전 연소이다. SLp는 원소 액체 황의 부분 연소이다. AntiDisP는 SO의 불균등화 방지이다. SS Rx는 SO의 수성 가스 전이 반응이다.

[0031] 황 증기의 부분 연소와 황 증기의 완전 연소는 유사한 깁스 에너지를 갖는다. 따라서, 이들 두 반응은 일반적으로 동일한 확률의 방식으로 발생할 수 있다. 과잉의 황 증기를 첨가함으로써 더 평형에 이를 수 있다. 과잉 황 증기를 첨가하는 것은 반응을 (황 증기의 완전 연소 대신) 황 증기의 부분 연소로 전이시키는 데 적합할 수 있고, 따라서 바람직하게는 연소 시 (SO_2 대신) 원하는 SO를 제조한다.

[0032] 형성된 SO는 수성 가스 전이 반응을 통해 거의 즉시 SO_2(및 H_2)로 전환될 수 있다. SO는 매우 반응성인 종이 될 수 있다. 이산화황(S_2O_2)은 SO의 불균등화에서 불안정한 중간체일 수 있다.

[0033] SO는 퍼니스에서 445℃(718° K) 내지 1727℃(2000° K)의 비교적 넓은 온도 범위에 걸쳐 (S 증기의 부분 연소를 통해) 제조될 수 있다. 그러나, SO의 불균등화의 경쟁 반응은 1075° K 미만의 온도에서 SO를 소비한다. 이를 극복하기 위해, 퍼니스의 작동 온도는 1075° K 초과로 지정될 수 있다. 더욱이, SO 수성 가스 전이 반응은 1881° K 초과의 온도에서 역전된다. 따라서, 작동 온도는 1881° K 미만으로 지정될 수 있다. 따라서, 퍼니스의 작동 온도는, 예를 들어 1075° K 내지 1881° K 범위로 지정될 수 있다.

[0034] 하기에 논의된 바와 같이, 퍼니스 제1 구역 및 퍼니스 제2 구역에 대한 퍼니스(황 버너)의 작동 온도는, 예를 들어 802℃ 내지 1608℃, 1100℃ 내지 1350℃, 1150℃ 내지 1300℃, 또는 1180℃ 내지 1280℃를 포함하는 범위일 수 있고, 예컨대 약 1233℃의 특정 값일 수 있다.

[0035] 도 1 및 도 3에 표시된 바와 같이, 원소 황 증기의 완전 연소는 황 증기 및 산소 가스가 이산화황으로 전환되는 것일 수 있고, 황 증기의 부분 연소는 황 증기 및 반-화학양론적(sub-stoichiometric) 양의 산소 가스가 일산화황으로 전환되는 것으로 정의될 수 있다.

[0036] 도 4는 S 증기의 연소를 수행하여 H_2를 생성하는 퍼니스에 대한 작동 온도 결정의 예시에 대한 플롯이다. 직선이기 때문에 R^2는 1이고, 데이터 포인트는 NIST 데이터로부터 계산된 값이다. 두 선 위의 공통 영역은 회색으로 표시되어 있지만, 두 선의 교차점은 유익한 또는 최적의 온도를 나타내는(결정하는) 것으로서 유의미하다. 이 구현예의 플롯은 1506° K의 유익한 또는 최적의 작동 온도를 나타낸다. 퍼니스 작동 온도는, 예를 들어 1075° K 내지 1881° K 범위로 지정될 수 있다. 따라서, 도 4는 802℃(1075° K) 내지 1608℃(1881° K)의 작동 온도 범위 중 1506° K에서의 유익한 또는 최적의 온도를 나타낸다.

[0037] 도 5는 H_2(및 SO_2)를 생성하기 위한 퍼니스에서의 전체 반응을 도시한다. 이러한 전체 반응은 물 및 황 증기가 소비됨을 나타낸다.

[0038] 도 6은 수소 가스를 생성물로서 제조하고, 추가적으로 (예를 들어, 스트림(128)에서) 황산을 공동 생성물로서 제조할 수 있는 수소 제조 시스템(100)이다. (예를 들어, 스트림(124)에서) 제조된 수소 가스는 생성물로서 이용되거나 또는 추가로 가공되어 생성물로서 이용될 수 있다.

[0039] 수소 제조 시스템(100)은 원소 황 증기를 연소시켜 수소 가스를 생성하는 퍼니스(용기)를 갖는다. 퍼니스는 황 버너로 라벨링될 수 있으며, 퍼니스에 산성 가스 대신 황이 공급되는 클라우스 유형 퍼니스일 수 있다. 퍼니스 용기는 연소 챔버 내의 내부 배플에 의해 분리된 제1 구역(101a) 및 제2 구역(101b)을 갖는 연소 챔버를 가질 수 있다. 퍼니스는, 예를 들어 802℃(1075° K) 내지 1608℃(1881° K) 범위의 온도에서 작동할 수 있다. 퍼니스 용기는 퍼니스 가스를 냉각시키는 (그리고 퍼니스 가스로부터 열을 회수하는) 보일러 또는 폐열 보일러(WHB)로 라벨링될 수 있는 열 교환기 부분(101c)을 포함할 수 있다. 퍼니스의 구성은 클라우스 퍼니스와 동일하거나 유사할 수 있다. 퍼니스는 반응 퍼니스, 클라우스 유형 퍼니스, 또는 황 버너로 라벨링될 수 있다. 일반적으로,

산성 가스 또는 H_2S는 퍼니스에 공급되지 않는다. 수소 제조 시스템(100)은 황 회수 플랜트에 위치될 수 있지만, 시스템(100)은 일반적으로 SRU 또는 클라우스 시스템이 아니며, 원소 황은 일반적으로 생성되지 않는다. 그러나, 다시 말해서, 퍼니스(101a/101b (및 101c))는 일반적인 클라우스 퍼니스와 동일하거나 유사할 수 있지만, 산성 가스 또는 H_2S 대신 원소 황 증기가 공급된다.

[0040] 작동 시, 원소 황 증기(111) 및 산소 가스(O_2)(112)는 제1 구역(101a)에서의 연소를 위해 퍼니스에 공급된다. 퍼니스에서, 황 증기(111)는 적어도 제1 구역(101a)에서 반-화학양론적 양의 산소 가스(O_2)(112)를 이용하여 부분적으로 버닝(부분 연소, 부분 산화)된다. 황 증기의 부분 연소는 본원에서 $O_2 + 2S_{Vap} \rightarrow 2SO$로 정의될 수 있고, S 증기에 비해 O_2의 양은 반-화학양론적이다.

[0041] 황산(113)은 제1 구역(101a)에서의 연소를 위해 퍼니스에 공급될 수 있다. 황산(113)은 하기에 논의된 바와 같이 재순환된 황산일 수 있다. 퍼니스에 공급되는 황산(113)은 퍼니스에 공급되는 황 증기(111)의 양에 비하면 상대적으로 적은 양일 수 있다.

[0042] 구현예에서, 퍼니스의 유입구 부분은 (예를 들어, 노즐에서) 스트림(111, 112, 113)을 혼합하여, 퍼니스 연소 챔버의 제1 구역(101a)에서의 연소를 위해 혼합물을 퍼니스 화염으로 점화시킨다.

[0043] 제1 구역(101a)에서, 언급된 바와 같은, 그리고 도 1에 나타낸 바와 같은 원소 황 증기(111)의 부분 연소(부분 산화)를 위한 반응은 $O_2 + 2S \rightarrow 2SO$일 수 있다. 생성된 SO를 갖는 퍼니스 가스(연소 가스)는 제1 구역(101a)으로부터 제2 구역(101b)으로 유동한다.

[0044] SO의 수성 가스 전이 반응이 원하는 수소 가스를 생성하도록 퍼니스의 제2 구역(101b)에 물(129)을 주입할 수 있다. SO 수성 가스 전이 반응은 $H_2O + SO \rightarrow H_2 + SO_2$이다. SO의 수성 가스 전이 반응은 (적어도 이론적으로는) 일산화탄소(CO)의 수성 가스 전이 반응과 유사할 수 있다.

[0045] SO 수성 가스 전이 반응은 수소 제조 시스템(100)에 의해 생성물로서 제공될 수소 가스를 생성한다. SO 수성 가스 전이(및 SO의 역불균등화)의 반응은 802℃ 내지 1608℃ 범위의 온도에서 발생한다. 퍼니스(제1 구역(101a) 및/또는 제2 구역(101b) 포함)의 작동 온도는 해당 범위 내의 온도로 지정될 수 있다. 제1 구역(101a) 또는 제2 구역(101b), 또는 둘 다에 대한 이러한 작동 온도는, 예를 들어 1100℃ 내지 1350℃, 1150℃ 내지 1300℃, 또는 1180℃ 내지 1280℃, 예컨대 약 1233℃일 수 있다.

[0046] 제1 구역(101a)에서의 황 증기의 부분 연소(부분 산화) 및 제2 구역(101b)에서의 SO의 수성 가스 전이 반응을 포함하는 퍼니스(황 버너)에서의 전체 반응은 $2H_2O + O_2 + 2S \rightarrow 2H_2 + 2SO_2$로 특징지어질 수 있다. 도 5 참조.

[0047] 퍼니스(예를 들어, 클라우스 유형 퍼니스 또는 황 버너)의 제2 구역(101b)으로부터의 (생성된 수소 가스를 갖는) 퍼니스 가스(연소 가스, 반응 가스)는 퍼니스의 열 교환기 부분(101c)을 통해 유동하고 퍼니스의 열 교환기 부분(101c)에서 냉각된다. 열 교환기 부분(101c)에서 냉각된 퍼니스 가스는 퍼니스로부터(예를 들어, 열 교환기 부분(101c)으로부터) 퍼니스 배출 가스(114)로서, 예를 들어 315℃ 미만의 온도에서 배출될 수 있다. 퍼니스 배출 가스(114)는 SO의 수성 가스 전이 반응을 통해 제2 구역(101b)에서 생성된 수소 가스를 갖는다. 퍼니스 배출 가스(114)는 H_2, SO_2, 및 미반응 S 증기를 가질 수 있다.

[0048] 퍼니스의 열 교환기 부분(101c)의 열 교환기는 쉘 앤 튜브 열 교환기일 수 있다. 구현예에서, 퍼니스 용기 벽은 쉘 앤 튜브 열 교환기의 쉘이거나 쉘로 작용할 수 있다. 퍼니스 가스로부터 냉각 유체로의 열 전달은 복수의 튜브 각각의 튜브 벽을 통해 발생할 수 있다. 특정 구현예에서, 냉각될 제2 구역(101b)으로부터의 퍼니스 가스는 열 교환기의 튜브(튜브 측)를 통해 유동하고, 냉각 매체는 튜브의 외부(쉘 측)로 유동한다.

[0049] 액체 황은 열 교환기 부분(101c)의 열 교환기에서 냉각 매체가 될 수 있다. 액체 황(냉각 매체)은 퍼니스 가스에 대해 열 교환기의 반대쪽에 있다. 제2 구역(101b)으로부터 수용된 퍼니스 가스의 냉각 시, 열 교환기 부분(101c)은 (튜브 벽을 통해) 퍼니스 가스로부터의 열을 이용하여 액체 황(냉각 매체)을 기화시켜 퍼니스에 공급물로서 보내지는 황 증기(111)를 생성할 수 있다. 언급된 바와 같이, 원소 황 증기(111)는 제1 구역(101a)에서의 황 증기(111)의 부분 연소를 위해 공급되어 제2 구역(101b)에서의 수성 가스 전이에 적용될 SO를 생성할 수 있다.

[0050] 열 교환기 부분(101c)에 냉각 매체(액체 황)를 공급하기 위해, 액체 황(131)은 액체 황을 갖는 용기(104)(예를

들어, 황 피트(pit))로부터 펌핑될 수 있다. 액체 황(131)은 펌프(130)(예를 들어, 원심 펌프)를 통해 용기(104)로부터 열 교환기(102)를 통과하여 펌핑될 수 있으며, 열 교환기(102)는 액체 황(131)을 가열하여

[0051] 열 교환기 부분(101c)에 제공되는 예열된 액체 황(132)(액체 황(131)과 동일한 조성)을 생성한다. 열 교환기(102)(예를 들어, 쉘 앤 튜브 열 교환기, 플레이트 핀 열 교환기 등)는 열 교환기 부분(101c)으로부터 배출되는 퍼니스 배출 가스(114)로부터의 열을 이용하여 액체 황(131)을 가열하는 교차-교환기일 수 있다. 열 교환기(102)는 퍼니스 배출 가스(114)로부터 열을 회수하는 데 있어서 이코노마이저로 라벨링될 수 있다.

[0052] 퍼니스 배출 가스(114)는 냉각된 퍼니스 배출 가스(115)로서 열 교환기(102)로부터 배출된다. 냉각된 퍼니스 배출 가스(115)의 조성은 일반적으로 퍼니스 배출 가스(114)와 동일하다. 다시 말해서, 퍼니스 배출 가스(114/115)는 H_2, SO_2, 및 미반응 S 증기를 가질 수 있다.

[0053] 퍼니스 배출 가스(114)로부터의 열을 이용하여 액체 황(131)을 가열할 때, 열 교환기(102)는 퍼니스 배출 가스(114)를 냉각시켜 냉각된 퍼니스 배출 가스(115)를 배출시킨다. 냉각된 퍼니스 배출 가스(115)는 열 교환기(102)로부터 응축기(103) 열 교환기로 유동한다.

[0054] 응축기(103)(예를 들어, 쉘 앤 튜브 열 교환기)를 통해 유동하는 냉각 매체(냉각 유체)는 물, 예컨대 탈염수, 증기 응축물, 또는 보일러 급수일 수 있다. 퍼니스 배출 가스(115)를 냉각시킬 때, 응축기(103)는 유입되는 액체 물(냉각 유체)을 증기(116), 예를 들어 150 평방 인치당 파운드 게이지(psig) 미만의 저압 증기로 기화시켜, 응축기(103)로부터 배출시킬 수 있다.

[0055] 응축기(103)는 퍼니스 배출 가스(115)를 냉각시킴으로써(열을 제거함으로써), 퍼니스 배출 가스(115)의 온도를 낮추어 퍼니스 배출 가스(115) 중 원소 황 증기를 응축시킬 수 있다. 응축된 황은 액체 원소 황(117)으로서 응축기(103)로부터 용기(104)(황 수용기), 예컨대 황 피트로 배출될 수 있다.

[0056] 황 피트는 황 리셉터클, 컨테이너, 또는 용기 등일 수 있다. 황 수용기 또는 황 피트는, 응축된 S가 수용되고, 축적되고 저장되는 저장 용기일 수 있다. 황 피트는 SRU 또는 유사한 시스템으로부터 추출된, 그리고 추가 가공을 위해 수송되거나 운송 시스템 등으로 수송될 수 있는 원소 S를 일시적으로 수용할 수 있다. 언급된 바와 같이, 퍼니스에서의 연소를 위한 황 증기(111)가 되는 액체 황(131/132)은 용기(104)로부터 유래할 수 있다. 따라서, 퍼니스 배출 가스(115)에서 액체 황(117)으로서 응축된 황(용기(104)로 보내짐)은 퍼니스의 제1 구역(101a)에서 증기로서 연소시키기 위해 용기(104)로부터 펌핑될 수 있다. 액체 황(액체 황(117) 제외)은 용기(104)에 추가될 수 있다. 이러한 추가의 액체 황은 퍼니스에서의 황 증기(111)의 소비를 설명할 수 있다. 황 회수 플랜트에 배치된 수소 제조 시스템(100)의 경우, 하나 이상의 SRU가 원소 액체 황을 용기(104)로 배출시킬 수 있다. 반면, 용기(104)에 추가되는 추가의 액체 황은 다른 공급원으로부터 유래할 수 있다.

[0057] 퍼니스 배출 가스(115)(원소 황(117) 제외)는 응축기(103)로부터 공정 가스(118)로서 배출된다. 응축기(103)로부터 배출된 공정 가스(118)의 온도는 165℃ 미만일 수 있고 응축기(103)에 유입되는 냉각된 퍼니스 배출 가스(115)의 온도보다 낮을 수 있다. 공정 가스(118)는 퍼니스의 제2 구역(101b)에서의 SO의 수성 가스 전이 반응에서 생성된 H_2 및 SO_2를 포함할 수 있다. 공정 가스(118)는 잔류 원소 황, 예컨대 상대적으로 소량의 S 증기 및/또는 혼입된 액체 S를 포함할 수 있다.

[0058] 공정 가스(118)는 응축기(103)로부터 켄치 탑(105)로 유동할 수 있다. 열 추적(119)은 공정 가스(118)를 켄치 탑(105)로 수송하는 도관을 따라 배치되어 공정 가스(118)에서 (원소 S로부터의) 황 증착을 방지하거나 감소시킬 수 있다. 열 추적(119)은, 예를 들어 도관을 통해 유동하는 공정 가스(118)의 온도를 유지시키기 위해 열을 생성하는, 전기 추적 또는 증기 추적일 수 있다. 전기 추적은 도관의 길이를 따라 물리적으로 접촉하여 실행되는 전기 가열 요소(전기 추적 가열 케이블)일 수 있다. 증기 추적은, 스팀을 보내 도관을 가열하여 공정 가스(118)의 온도를 유지시키는 비교적 직경이 작은 튜브일 수 있다. 도관은 도관으로부터 손실된 열을 보유하기 위해 열 단열재로 덮일 수 있다. 열 추적(119)은 열 추적 시스템의 구성성분일 수 있다.

[0059] 공정 가스(118)는 켄치 탑(105)(예를 들어, 켄치 탑(105)의 저부)에 유입되고, 켄치 탑(105)를 통해 하향으로 유동하는 수성 아황산(122)과 역류 유동 방향으로 켄치 탑(105)(예를 들어, 수직 용기)를 통해 상향으로 유동한다. 수성 아황산(122)은 냉각기(107)에서 (예를 들어, 60℃로) 냉각될 수 있으며, 물 중 비교적 희석된 아황산일 수 있고, 따라서 냉각된 산성수로 라벨링될 수 있다. 켄치 탑(105)에서, 가스(118)와 아황산(122)의 접촉은 가스를 냉각시키는데, 예컨대 60℃로 냉각시킨다. 켄치 탑(105) 용기는, 예를 들어 (탑(105)에서 상향으로 유동하는) 가스와 (탑(105)에서 하향으로 유동하는) 아황산(122)의 증가된 접촉을 제공하기 위해 용기 내에 패킹 또

는 트레이를 가질 수 있다. 아황산(122)은 켄치 매체로 라벨링될 수 있다. 공정 가스 스트림(118) 중 잔류 원소 S는 과량의 아황산의 존재 하에 가용성 폴리티온산으로 변환될 수 있다. 따라서, 켄치 탑(105)에는 황 고체가 거의 축적되지 않거나 전혀 축적되지 않을 것이다.

[0060] 켄치 탑(105)에서, 공정 가스 중 H_2는, SO_2를 아황산(122)에 흡수시킴으로써 공정 가스(118) 중 SO_2로부터 분리될 수 있다. 물에 흡수된 SO_2는 아황산을 형성할 수 있다.

[0061] 수소 가스(124)는 켄치 탑(105)로부터 오버헤드로 배출될 수 있다. 구현예에서, 수소 가스(124)는 수소 제조 시스템(100)의 생성물일 수 있다. 수소 가스(124)는 생성물로서 이용될 수 있거나, 가공되어 수소 가스를 생성물로서 정제할 수 있다.

[0062] 켄치 탑(105)에서, 아황산(122)은 SO_2의 흡수로 인해 더 농축된 아황산이 될 수 있다. 그러나, 탑(105)으로부터 배출되는 수성 아황산(121)에 첨가된 보충수(120)는 아황산을 희석된 상태로 유지할 수 있다. 수성 아황산(121)은 켄치 탑(105)의 저부로부터 (예를 들어, 저부 스트림으로서) 배출될 수 있다. 다시 말해서, 보충수(120)를 아황산(121)에 (예를 들어, 산화 탑(108)으로 보내지는 아황산(121)의 일부(123)에서 물을 충당하기 위해) 첨가할 수 있다. 아황산(121)은 펌프(106)을 통해 냉각기(107) 열 교환기(예를 들어, 주위 공기를 냉각 매체로서 이용하는 공기 냉각기)를 통과하여 켄치 탑(105)의 상부로 보내질 수 있다. 냉각기(107)는 (예를 들어, 60℃ 미만의 온도로) 아황산(121)을 냉각시켜(온도를 낮추어), 켄치 탑(105)의 상부로 유입되고 켄치 탑(105)에서 하향으로 유동하는 아황산(122)을 생성할 수 있다. 냉각기(107)에 유입되는 아황산(121)의 조성은 냉각기로부터 배출되는 아황산(122)의 조성과 동일할 수 있다.

[0063] (예를 들어, 냉각기(107) 상류의) 수성 아황산(121)의 일부(123)는 산화 탑(108) 용기(예를 들어, 컬럼 또는 수직 용기)로 보내질 수 있다. 수성 아황산(121)의 일부(123)는, 일부(123)가 펌프(106)로부터 배출된 아황산(121)과 동일한 조성을 갖는다는 점에서 아황산(121)의 대표적인 일부일 수 있다. 수성 아황산(121)의 일부(123)는 산화 탑(108)의 상부에서 유입되고, 산화 탑(108)를 통해 상향으로 유동하는 공기(126)에 대한 역류 유동 방향으로 산화 탑(108)에서 하향으로 유동할 수 있다. 공기(126)는 송풍기(108)(예를 들어, 원심 팬)를 통해 산화 탑(108)의 저부로 도입될 수 있다. 구현예에서, 송풍기(109)는 주위 공기를 수용하여 공기(126)에 배출시킬 수 있다.

[0064] 산화 탑(108)에서, 공기(126) 중 산소 가스는 수성 아황산(H_2SO_3)을 황산(H_2SO_4)으로 산화시킬 수 있다. 산화 탑(108) 용기는, 예를 들어 (탑(108)에서 상향으로 유동하는) 공기와 탑(108)에서 하향으로 유동하는 아황산(123)의 증가된 접촉을 제공하기 위해 탑 내에 패킹 또는 트레이를 가질 수 있다. 산화 컬럼(108)으로부터 오버헤드로 유출되는 오버헤드 가스(125)(예를 들어, 산소가 실질적으로 고갈된 공기)는 일반적으로 H_2SO_3의 H_2SO_4로의 산화에 이용된(소비된) 공기(126)로부터 O_2 가스를 뺀 공기(126)일 수 있다. 따라서, 오버헤드 가스(125)는 일부 O_2 가스(예를 들어, 2-4 vol%의 O_2)와 함께 N_2 가스일 수 있다.

[0065] 수성 황산(127)은 탑(118)의 저부로부터 (예를 들어, 저부 스트림으로서) 배출될 수 있고 멤브레인 시스템(110)의 멤브레인을 통해 보내진다. 멤브레인 시스템은 멤브레인을 유지하는 용기를 포함할 수 있다. 멤브레인은 연관된 멤브레인 시스템(110)에서 나노여과(NF) 멤브레인, 역삼투(RO) 멤브레인 등일 수 있다. 산성 수성 폐기물의 멤브레인 처리는 광업에서 잘 알려져 있다. 중합체성 멤브레인은 황산의 회수에 적용 가능하다. 적용 가능한 중합체 멤브레인의 예시로는 미국 캔자스주 위치타에 본사를 두고 있는 코크 인더스트리즈 인크(Koch Industries, Inc.)로부터 이용 가능한 코크 멤브레인 시스템즈(Koch Membrane Systems)의 TFC-HR(박막 복합 폴리아미드 멤브레인)이 있다. 적용 가능한 중합체 멤브레인의 다른 예시로는 일본 오사카에 본사를 두고 있는 니토 덴코 코퍼레이션(Nitto Denko Corporation)의 하이드라너틱스(Hydranautics)로부터의 HYDRACoRe70pHT(설폰화 폴리에테르설폰 멤브레인)가 있다. 또 다른 예시로는 미국 펜실베이니아주 레보스에 본사를 두고 있는 수에즈 워터스 유에스에이 인크(Suez Waters USA Inc.)로부터 이용 가능한 데살(Desal) KH(피페라진 기반 폴리아미드 멤브레인)가 있다.

[0066] 멤브레인 시스템(110)의 멤브레인은 보유물로서 (예를 들어, 유입되는 황산(127)보다 더 농축된) 황산(133)을, 그리고 투과물로서 비교적 순수하거나 깨끗한 물(129)을 배출시킨다. (예를 들어, 비교적 농축된) 황산(133)의 일부(128)는 가치화될 생성물로서 제거될 수 있다. 황산(133)의 다른 일부(113)는 퍼니스에 제공되어(예를 들어, 도관을 통해 수송되어) 퍼니스(예를 들어, 제1 구역(101a))를 산소로 풍부하게 할 수 있으며, 여기서 양태는 미국 특허 제4,826,670호, 미국 공개 특허 출원 제2022/0177306A1호, 및 미국 공개 특허 출원 제

2022/0199908A1호에 기술될 수 있고, 이들 세 가지 모두 전문이 본원에 참조로 포함된다. 일부(113, 128)는 동일한 조성(물 중 황산의 동일한 농도)을 가질 수 있다.

[0067] H_2의 제조를 위한 통상적인 기술은 (예컨대 탄화수소 증기 개질에서와 같이) 이산화탄소 CO_2를 생성하거나, (예컨대 물 전기분해에서와 같이) 속도가 느리고 비교적 적은 양의 H_2를 얻는다.

[0068] 본 실시양태에서, 퍼니스에서 새로운 일련의 반응(S 증기의 부분 연소 및 SO의 수성 가스 전이)이 이용되어 수소 및 이산화황을 제조한다. 수소는 퍼니스 배출 가스로부터 생성물로서 단리될 수 있다. 이산화황은 하류에서 황산으로 변환될 수 있다. 추가 생성물로서의 황산은 수익화되고/되거나 퍼니스로 보내져 퍼니스(예를 들어, 클라우스 유형 퍼니스)를 산소로 풍부하게 할 수 있다. 따라서, 이 기술은, 황으로부터 수소 및 황산을 얻는 결과로 이어지는, S 증기의 부분 연소 및 SO의 수성 가스 전이로 인한 H_2 제조를 다룰 수 있다. 중간체 SO의 제조는 황 증기의 부분 연소로부터 유래하며, 이는 황 액체 또는 황화수소의 연소에 용이하게 이용 가능하지 않다.

[0069] H_2 및 황산의 제조 방법은 기존 SRU(및/또는 SRU 테일 가스 처리)를 갖는 현장에서 구현될 수 있다. 원소 황의 출발 물질은 SRU로부터 이용 가능할 수 있다. 다시 말해서, 황산은 수익화되고/되거나 이용되어 퍼니스를 산소로 풍부하게 할 수 있다.

[0070] 도 7은 수소 가스의 제조 방법(700)이다. 방법은 황산을 공동 생성물로서 제조하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 구현예에서, 방법은 수소 가스 및 황산의 공동 제조를 위한 것일 수 있다.

[0071] 블록(702)에서, 방법은 퍼니스의 제1 구역에서의 황 증기 및 산소 가스를 일산화황으로 전환시키는 단계를 포함한다. 제1 구역은 퍼니스 용기의 연소 챔버의 초기 구역일 수 있다. 황 증기 및 산소 가스는 제1 구역에 공급될 수 있는데, 예컨대 퍼니스의 외부로부터 제1 구역에 공급될 수 있다. 황 증기 및 산소 가스는 별도로 공급될 수 있으며, 퍼니스의 초기 부분에서 (예를 들어, 노즐을 통해) 혼합되고 황 증기의 부분 연소를 위해 제1 구역에 도입(및 점화)될 수 있다. 제1 구역에서의 황 증기 및 산소 가스를 일산화황으로 전환시키는 단계는 황 증기의 부분 연소에 의한 것일 수 있다. 황 증기의 부분 연소는 황 증기 및 산소 가스의 SO로의 전환으로서 정의될 수 있고, 연소를 위한 황 증기에 비해 산소의 양은 반-화학양론적이다.

[0072] 블록(704)에서, 방법은 퍼니스의 제2 구역에서의 일산화황 및 물을 수소 가스 및 이산화황으로 전환시키는 단계를 포함한다. SO는 제1 구역으로부터 제2 구역으로 유동할 수 있다. 방법은 제2 구역에 물을 주입하는 단계를 포함할 수 있다. 물은 퍼니스의 외부로부터 제2 구역으로 주입될 수 있다. 제2 구역에서의 SO 및 물을 H_2 및 SO_2로 전환시키는 단계는 SO의 수성 가스 전이 반응일 수 있다. 생성된 수소 가스는 하류에서 생성물로서 회수될 수 있다. 생성된 SO_2는 하류에서 이용되어 황산을 생성물로서 형성할 수 있다.

[0073] 블록(706)에서, 방법은 제2 구역 이후의 퍼니스의 열 교환기 부분(예를 들어, 도 6의 101c)에서 퍼니스 가스를 냉각시키는 단계를 포함할 수 있다. 방법은 퍼니스로부터 퍼니스 배출 가스를 배출시키는 단계로서, 퍼니스 배출 가스는 퍼니스의 제2 구역에서 생성된 수소 가스 및 이산화황을 포함하는 것인 단계를 포함한다.

[0074] 방법은 용기(예를 들어, 블록(708)에서의 용기)로부터의 액체 황을 냉각 유체로서 열 교환기 부분에 제공하는 단계를 포함할 수 있다. 따라서, 방법은 액체 황을 냉각 매체로서 이용하여 퍼니스의 열 교환기 부분에서 제2 구역으로부터의 퍼니스 가스를 냉각시키는 단계를 포함할 수 있다. 열 교환기 부분을 통해 퍼니스 가스를 냉각시키는 단계는 액체 황을 제1 구역에 공급되는 황 증기로 기화시킨다. 따라서, 방법은 열 교환기 부분에서의 액체 황을 제1 구역에 제공되는 황 증기로 기화시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0075] 액체 황을 제공하는 단계는 용기로부터 액체 황을 (펌프를 통해) 펌핑하는 것을 포함할 수 있다. 액체 황을 제공하는 단계는 용기로부터 퍼니스 외부의 교차-교환기(열 교환기)를 통해 퍼니스의 열 교환기 부분으로 액체 황을 유동시키고 교차-교환기에서의 액체 황을 퍼니스 배출 가스로부터의 열을 이용하여 가열하는 것을 포함할 수 있고, 퍼니스로부터 퍼니스 배출 가스를 배출시키는 단계는 퍼니스로부터 교차-교환기를 통해 응축기로 퍼니스 배출 가스를 배출시키는 것을 포함한다.

[0076] 블록(708)에서, 방법은 응축기에서 퍼니스 배출 가스 중 원소 황을 원소 액체 황으로 응축시키는 단계를 포함한다. 응축기는 퍼니스 하류의 열 교환기이다. 방법은 응축기로부터 용기(예를 들어, 황 피트)로 액체 황을 배출시키는 단계 및 응축기로부터 켄치 탑으로 공정 가스를 배출시키는 단계를 포함한다. 공정 가스는 퍼니스 배출 가스로부터의 수소 가스 및 이산화황을 포함한다. 공정 가스는 응축기로부터 액체 황으로서 배출되는 응축된 S 증기를 뺀 퍼니스 배출 가스일 수 있다.

[0077] 블록(710)에서, 방법은 켄치 탑에서 공정 가스로부터의 이산화황을 아황산에 흡수시키는 단계 및 공정 가스로부터의 수소 가스를 켄치 탑으로부터 배출시키는 단계를 포함한다. 구현예에서, 수소 가스는 켄치 탑으로부터 생성물로서 배출될 수 있다. 수소 가스는 켄치 탑으로부터 오버헤드로 배출될 수 있다.

[0078] 방법은 켄치 탑으로부터 아황산(수성 아황산)을 배출시키는 단계를 포함할 수 있다. 방법은 배출된 아황산의 일부를 켄치 매체로서 켄치 탑으로 재순환시키는 단계 및 배출된 아황산의 다른 일부를 산화 탑에 제공하는 단계를 포함할 수 있다.

[0079] 블록(712)에서, 방법은 산화 탑에 주입된 공기로부터의 산소를 이용하여 (산화 탑에서의) 아황산을 황산으로 산화시키는 단계를 포함할 수 있다. 방법은 산화 탑의 저부로부터 멤브레인을 포함하는 멤브레인 시스템을 통해 황산을 갖는 저부 스트림을 배출시키는 단계를 포함할 수 있다. 방법은 멤브레인으로부터 투과물로서 물을 배출시키는 단계, 및 멤브레인으로부터 보유물로서 황산을 배출시키는 단계를 포함할 수 있고, 보유물의 황산 농도는 저부 스트림의 황산 농도보다 더 높다. 구현예에서, 퍼니스의 제2 구역에 물을 주입하는 단계(블록(704))는 제2 구역에 멤브레인으로부터 투과물로서 배출된 물을 주입하는 것을 포함할 수 있다. 방법은 퍼니스의 제1 구역에서의 연소를 위해 퍼니스에 보유물의 적어도 일부를 제공하는 단계, 또는 보유물의 적어도 일부를 (예를 들어, 수소 제조 시스템으로부터 배출된) 황산 생성물로서 제공하는 단계, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 방법은 보유물의 적어도 일부를 수소 제조 시스템으로부터 배출된 황산 생성물로서 제공하는 단계를 포함할 수 있다.

[0080] 한 실시양태는 수소의 제조 방법으로서, 퍼니스의 제1 구역에서의 황 증기 및 산소 가스를 일산화황으로 전환시키는 단계, 퍼니스의 제2 구역에 물을 주입하는 단계, 제2 구역에서의 일산화황 및 물을 수소 가스 및 이산화황으로 전환시키는 단계, 및 퍼니스로부터 퍼니스 배출 가스를 배출시키는 단계로서, 퍼니스 배출 가스는 수소 가스 및 이산화황을 포함하는 것인 단계를 포함하는 수소의 제조 방법이다. 제1 구역에서의 황 증기 및 산소 가스를 일산화황으로 전환시키는 단계는 황 증기의 부분 연소이거나 이를 포함할 수 있다. 제2 구역에서의 일산화황 및 물을 수소 가스 및 이산화황으로 전환시키는 단계는 일산화황의 수성 가스 전이 반응이거나 이를 포함할 수 있다. 제1 구역 또는 제2 구역, 또는 둘 다의 작동 온도는 802℃ 내지 1608℃ 범위일 수 있거나, 예를 들어 1100℃ 내지 1350℃ 범위일 수 있다.

[0081] 방법은 퍼니스 하류의 응축기(열 교환기)에서 퍼니스 배출 가스를 액체 황으로 응축시키는 단계, 응축기로부터 용기로 액체 황을 배출시키는 단계, 및 응축기로부터 켄치 탑으로 공정 가스를 배출시키는 단계로서, 공정 가스는 수소 가스 및 이산화황을 포함하는 것인 단계를 포함한다. 방법은 켄치 탑에서 공정 가스로부터의 이산화황을 아황산에 흡수시키는 단계, 및 공정 가스로부터의 수소 가스를 켄치 탑으로부터 배출시키는 단계를 포함한다.

[0082] 방법은 제2 구역 이후의 퍼니스의 열 교환기 부분에서 퍼니스에서의 퍼니스 가스를 냉각시키는 단계, 및 용기로부터의 액체 황을 냉각 유체로서 열 교환기 부분에 공급하는 단계를 포함할 수 있고, 열 교환기 부분을 통해 퍼니스 가스를 냉각시키는 단계는 액체 황을 제1 구역에 공급되는 황 증기로 기화시킨다. 이와 같은 경우, 액체 황을 제공하는 단계는 용기로부터 퍼니스 외부의 교차-교환기를 통해 퍼니스의 열 교환기 부분으로 액체 황을 유동시키고 교차-교환기에서의 액체 황을 퍼니스 배출 가스로부터의 열을 이용하여 가열하는 것을 포함할 수 있고, 퍼니스로부터 퍼니스 배출 가스를 배출시키는 단계는 퍼니스로부터 교차-교환기를 통해 응축기로 퍼니스 배출 가스를 배출시키는 것을 포함한다.

[0083] 방법은 켄치 탑으로부터 아황산을 배출시키는 단계(아황산은 수성 아황산임), 켄치 탑으로부터 배출된 아황산의 일부를 산화 탑에 제공하는 단계, 및 산화 탑에 주입된 공기로부터의 산소를 이용하여 산화 탑에서 아황산을 황산으로 산화시키는 단계를 포함할 수 있다. 이와 같은 경우, 방법은 멤브레인을 포함하는 멤브레인 시스템을 통해 산화 탑으로부터 황산을 포함하는 저부 스트림을 배출시키는 단계, 멤브레인으로부터 투과물로서 물을 배출시키는 단계, 및 멤브레인으로부터 보유물로서 황산을 배출시키는 단계로서, 보유물은 저부 스트림보다 더 높은 농도의 황산을 갖는 것인 단계를 포함할 수 있다. 퍼니스의 제2 구역에 물을 주입하는 단계는 제2 구역에 멤브레인으로부터 투과물로서 배출된 물을 주입하는 것을 포함할 수 있다.

[0084] 다른 실시양태는 수소의 제조 방법으로서, 퍼니스의 제1 구역에서의 황 증기 및 산소 가스를 일산화황으로 전환시키는 단계, 퍼니스의 제2 구역에서의 일산화황 및 물을 수소 가스 및 이산화황으로 전환시키는 단계로서, 물은 제2 구역에 주입되는 것인 단계를 포함하는 수소의 제조 방법이다. 방법은 액체 황을 냉각 매체로서 이용하여 퍼니스의 열 교환기 부분에서 제2 구역으로부터의 퍼니스 가스를 냉각시키는 단계, 열 교환기 부분에서의 액체 황을 제1 구역에 제공되는 황 증기로 기화시키는 단계, 및 퍼니스로부터 퍼니스 배출 가스를 배출시키는 단

계로서, 퍼니스 배출 가스는 수소 가스 및 이산화황을 포함하는 것인 단계를 포함한다. 방법은 퍼니스 하류의 응축기(열 교환기)에서 퍼니스 배출 가스 중 황 증기를 액체 황으로 응축시키는 단계, 및 응축기로부터 용기로 액체 황을 배출시키는 단계를 포함한다.

[0085] 방법은 응축기로부터 켄치 탑으로 공정 가스를 배출시키는 단계(공정 가스는 수소 가스 및 이산화황을 포함함), 켄치 탑에서 공정 가스로부터의 이산화황을 아황산(수성 아황산)에 흡수시키는 단계로서, 아황산은 수소 가스를 생성물로서 포함하고 켄치 탑으로부터 배출시키는 것인 단계를 포함할 수 있다. 방법은 산화 탑에서의 공기를 이용하여 (켄치 탑으로부터의) 아황산을 황산으로 산화시키는 단계, 및 멤브레인을 포함하는 멤브레인 시스템을 통해 산화 탑으로부터 황산을 포함하는 저부 스트림을 배출시키는 단계를 포함할 수 있다. 방법은 멤브레인으로부터 투과물로서 물을 배출시키는 단계, 멤브레인으로부터 보유물로서 황산을 배출시키는 단계로서, 보유물은 저부 스트림보다 더 높은 농도의 황산을 갖는 것인 단계, 및 보유물의 적어도 일부를 수소 제조 시스템으로부터 배출된 황산 생성물로서 제공하는 단계를 포함할 수 있다.

[0086] 또 다른 실시양태는 수소 제조 시스템으로서, 퍼니스의 제1 구역에서의 황 증기 및 산소 가스를 일산화황으로 전환시키고, 퍼니스의 제2 구역에 주입된 물을 수용하고, 제2 구역에서의 일산화황 및 물을 수소 가스 및 이산화황으로 전환시키는 퍼니스를 포함하는 수소 제조 시스템이다. 제1 구역에서의 황 증기 및 산소 가스의 일산화황으로의 전환은 황 증기의 부분 연소이거나 이를 포함할 수 있다. 제2 구역에서의 일산화황 및 물의 수소 가스 및 이산화황으로의 전환은 일산화황의 수성 가스 전이 반응이거나 이를 포함할 수 있다. 수소 제조 시스템은 퍼니스로부터의 퍼니스 배출 가스를 수용하고, 퍼니스 배출 가스 중 황 증기를 액체 황으로 응축시키고 액체 황을 용기로 배출시키고, 수소 가스 및 이산화황을 갖는 공정 가스를 켄치 탑으로 배출시키는 응축기 열 교환기를 포함한다. 수소 제조 시스템은 공정 가스로부터의 이산화황을 아황산에 흡수시키고 수소 가스를 배출시키는 켄치 탑을 포함한다.

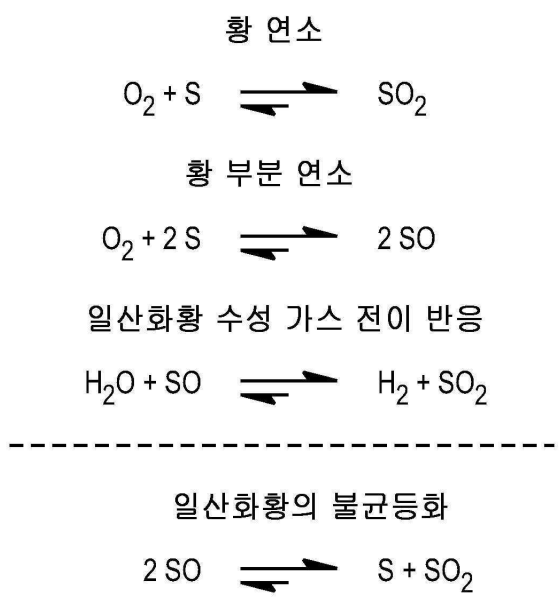
[0087] 퍼니스는, 퍼니스에서의 퍼니스 가스를 냉각시키고 냉각 매체로서의 액체 황을 제1 구역에 제공되는 황 증기로 기화시키는, 제2 구역 이후의 퍼니스의 열 교환기 부분을 가질 수 있고, 열 교환기 부분은 용기로부터 액체 황을 수용하도록 구성된다. 수소 제조 시스템은 퍼니스로부터 배출된 퍼니스 배출 가스를 이용하여 용기로부터의 액체 황을 가열하는 교차-교환기를 포함할 수 있다.

[0088] 수소 제조 시스템은 켄치 탑으로부터 배출된 아황산을 수용하고, 공기를 이용하여 아황산을 황산으로 산화시키고, 황산을 포함하는 저부 스트림을 배출시키는 산화 탑을 포함할 수 있다. 수소 제조 시스템은 저부 스트림을 수용하고, 멤브레인으로부터 투과물로서 물을 배출시키고, 멤브레인으로부터 보유물로서 황산을 배출시키는 멤브레인을 갖는 멤브레인 시스템을 포함할 수 있고, 보유물은 저부 스트림보다 더 높은 농도의 황산을 포함한다. 퍼니스의 제2 구역에 주입된 물은 멤브레인으로부터 투과물로서 배출된 물이거나 이를 포함할 수 있다. 멤브레인은 제1 구역에서의 연소를 위해 퍼니스에 보유물의 적어도 일부를 배출시키도록 구성된 것이거나, 보유물의 적어도 일부를 황산 생성물로서 배출시키도록 구성된 것이거나, 또는 이들의 조합일 수 있다.

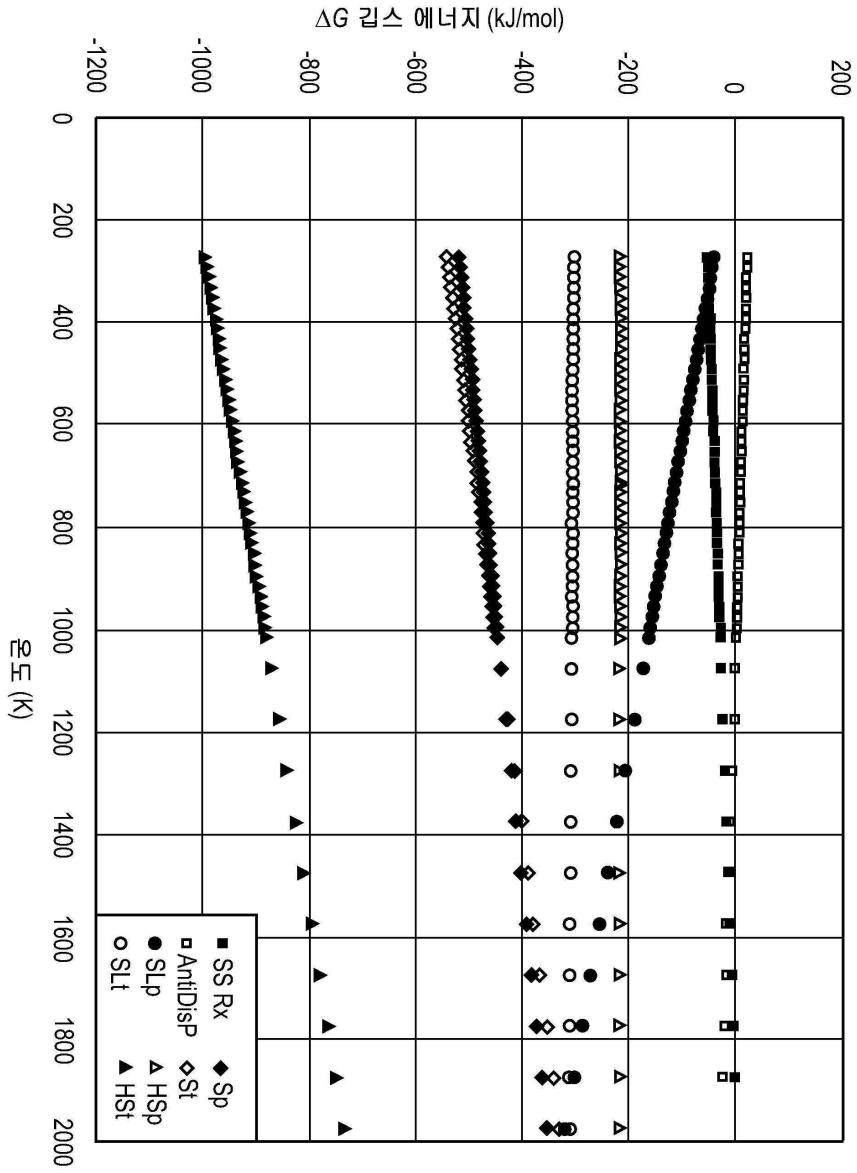
[0089] 다수의 구현예가 기술되어 있다. 그럼에도 불구하고, 본 개시내용의 취지 및 범위로부터 벗어나지 않고 다양한 수정이 이루어질 수 있음이 이해될 것이다.

도면

도면1


황 연소
$O_2 + S \rightleftharpoons SO_2$
황 부분 연소
$O_2 + 2S \rightleftharpoons 2SO$
일산화황 수성 가스 전이 반응
$H_2O + SO \rightleftharpoons H_2 + SO_2$
일산화황의 불균등화
$2SO \rightleftharpoons S + SO_2$

도면2


ΔG 깁스 에너지 (kJ/mol)
-1200
-1000
-800
-600
-400
-200
0
200
온도 (K)
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
1600
1800
2000
SS Rx
Sp
AntiDisP
St
SLp
HSp
SLt
HSt

도면3

HSt: $3\,O_2 + 2\,H_2S \rightleftharpoons 2\,H_2O + 2\,SO_2$

HSp: $O_2 + H_2S \rightleftharpoons H_2O + SO_2$

St: $O_2 + S_{Vap} \rightleftharpoons SO_2$

Sp: $O_2 + 2\,S_{Vap} \rightleftharpoons 2\,SO$

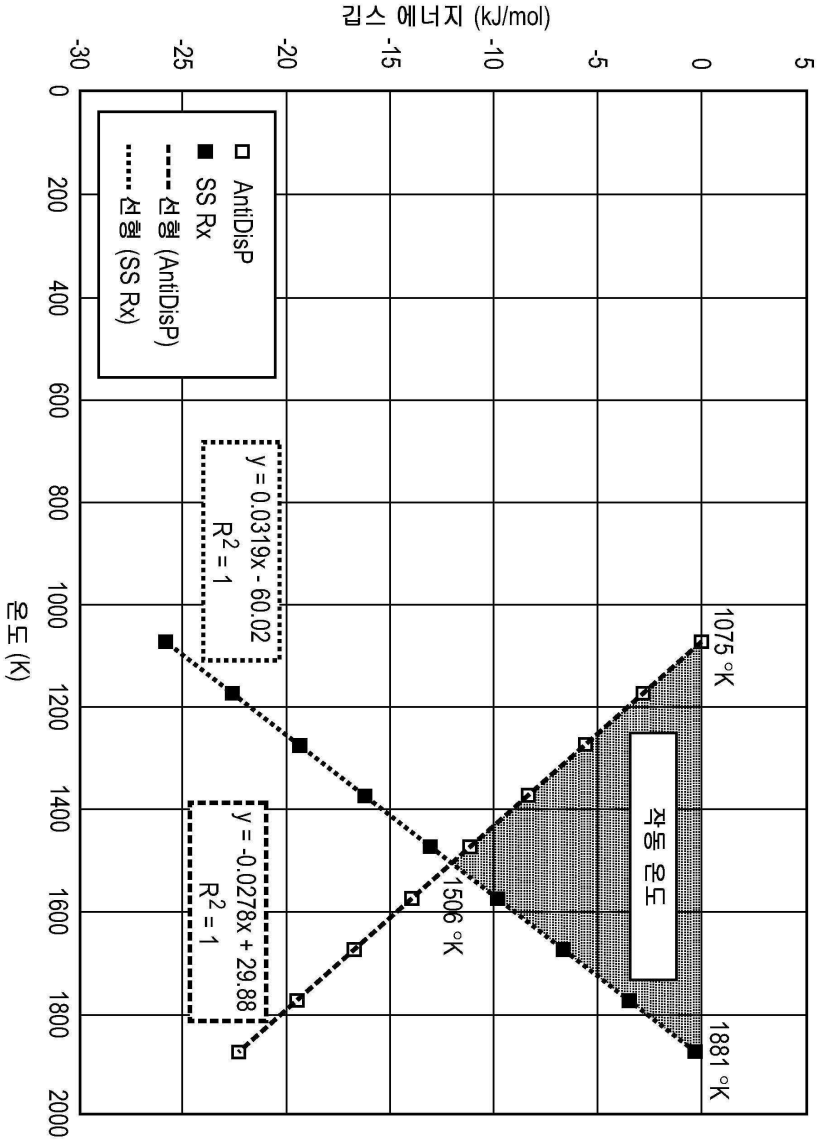
SLt: $O_2 + S_{Liq} \rightleftharpoons SO_2$

SLp: $O_2 + 2\,S_{Liq} \rightleftharpoons 2\,SO$

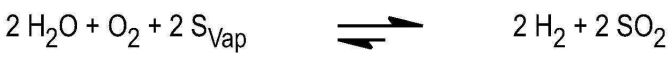
AntiDisP: $S_{Vap} + SO_2 \rightleftharpoons 2\,SO$

SS Rx: $H_2O + SO \rightleftharpoons H_2 + SO_2$

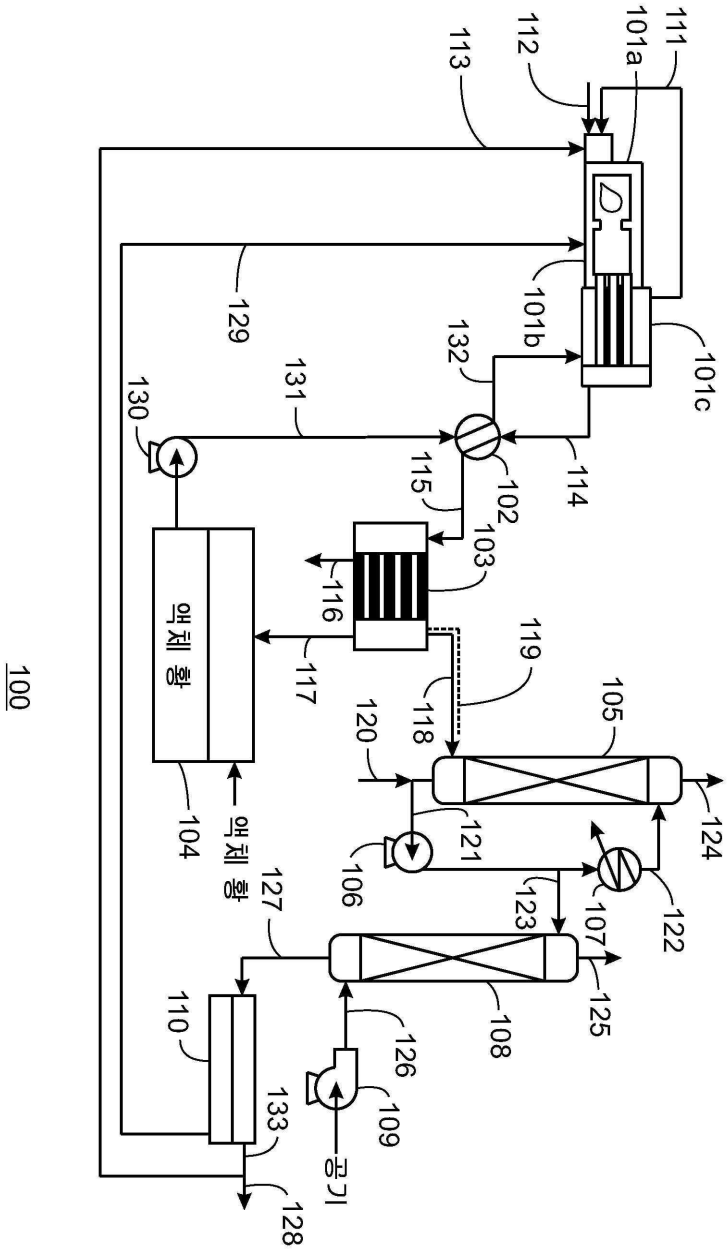
도면4


깁스 에너지 (kJ/mol)
-30
-25
-20
-15
-10
-5
0
5
온도 (K)
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
1600
1800
2000
AntiDisP
SS Rx
선형 (AntiDisP)
선형 (SS Rx)
y = 0.0319x - 60.02
R2 = 1
y = -0.0278x + 29.88
R2 = 1
1075 °K
1506 °K
1881 °K
작동 온도

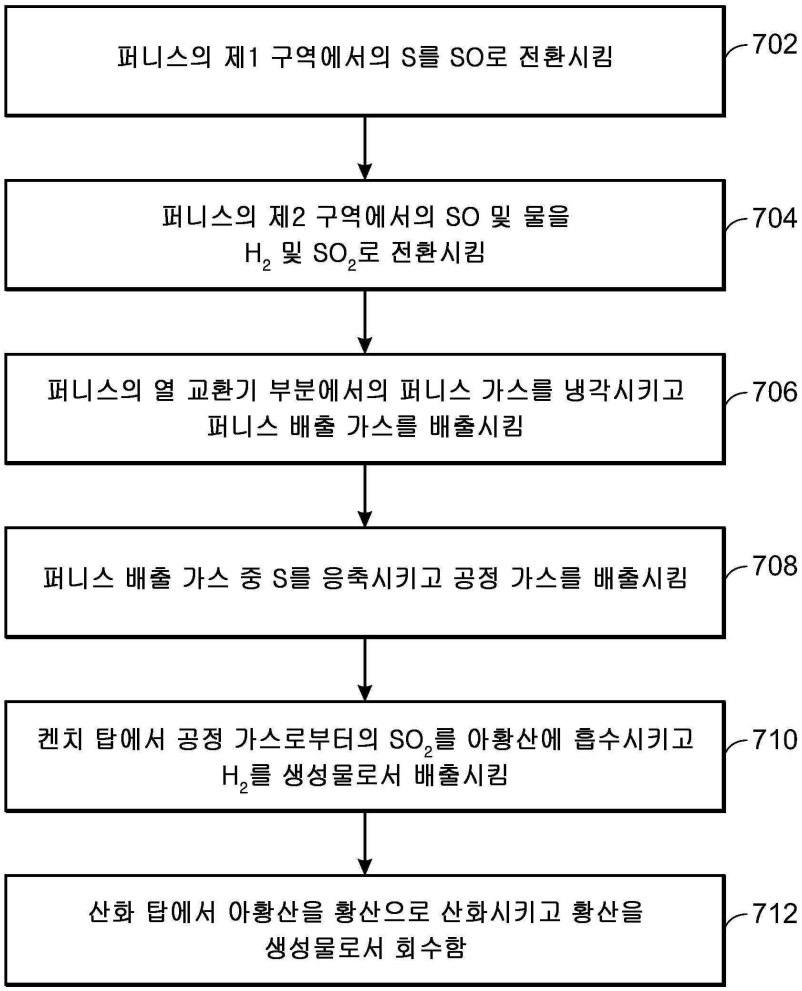
도면5


2 H2O + O2 + 2 SVap
2 H2 + 2 SO2

도면6


100
111
101a
112
113
101b
101c
129
132
131
130
114
102
115
103
116
액체 황
117
119
118
105
120
124
121
106
122
107
123
104
액체 황
127
125
108
126
110
109
133
공기
128

도면7


퍼니스의 제1 구역에서의 S를 SO로 전환시킴
702
퍼니스의 제2 구역에서의 SO 및 물을 H_2 및 SO_2로 전환시킴
704
퍼니스의 열 교환기 부분에서의 퍼니스 가스를 냉각시키고 퍼니스 배출 가스를 배출시킴
706
퍼니스 배출 가스 중 S를 응축시키고 공정 가스를 배출시킴
708
켄치 탑에서 공정 가스로부터의 SO_2를 아황산에 흡수시키고 H_2를 생성물로서 배출시킴
710
산화 탑에서 아황산을 황산으로 산화시키고 황산을 생성물로서 회수함
712

700