



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년12월17일
(11) 등록번호 10-0786409
(24) 등록일자 2007년12월10일

(51) Int. Cl.

B01D 53/52 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2003-7003344
(22) 출원일자 2003년03월06일
심사청구일자 2006년09월04일
번역문제출일자 2003년03월06일
(65) 공개번호 10-2003-0059126
(43) 공개일자 2003년07월07일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2001/003950
국제출원일자 2001년09월04일
(87) 국제공개번호 WO 2002/20138
국제공개일자 2002년03월14일

(30) 우선권주장
0022011.1 2000년09월07일 영국(GB)
0022228.1 2000년09월11일 영국(GB)

(56) 선행기술조사문헌
WO 00/10693 A

전체 청구항 수 : 총 12 항

(73) 특허권자

더 비오씨 그룹 피엘씨

영국 지유20 6에이치제이 서리 원들삼 셔트시 로드

(72) 발명자

왓슨리차드 윌리엄

영국 웨스트요크셔 엘에스290에스에이치니아어아이클 리애딩 햄스킵톤로드 데일즈뷰 웰스 클로스9

그레빌스티븐라이스

영국 셰필드 에스71엔엔 니더엡트 켄우드 애비뉴4

(74) 대리인

김창세, 장성구

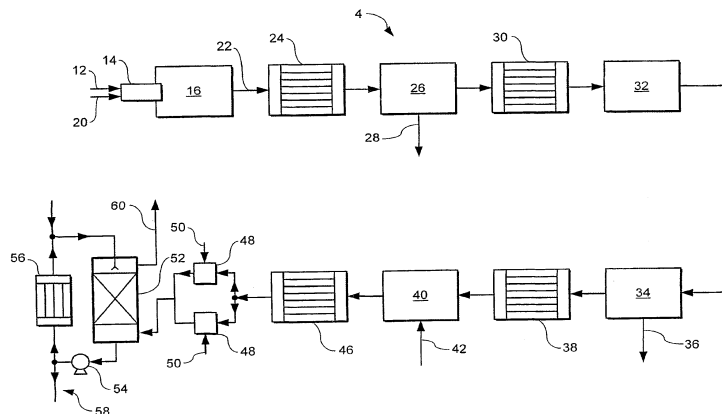
심사관 : 장성원

(54) 황화수소를 함유하는 기체 스트림의 처리

(57) 요약

산소 또는 산소-풍부한 공기를 사용하여 노(16)에서 제 1 공급물 기체 스트림의 황화수소 함유물의 일부의 연소를 지지한다. 황을 황 응축기(26)에서 생성된 기체 스트림으로부터 추출한다. 생성된 황 증기 고갈된 기체 스트림 중 황화수소와 이산화황 사이의 촉매적 클라우스 반응이 촉매적 반응기(32)중에 발생한다. 황은 추가의 황 응축기(34)중에 추출된다. 생성된 황 증기 고갈된 기체 스트림을 촉매적 환원 반응기(40)로 보내고, 여기서, 모든 잔존 이산화황 및 임의의 황 증기를 황화수소로 환원시킨다. 환원된 기체 혼합물은 급랭탑(52)에서 수증기가 추출된다. 생성된 수증기 고갈된 기체 스트림은 일반적으로 제 2 공급물 기체 스트림과 함께 추가 처리를 위해 클라우스 플랜트로 유동한다. 상기 촉매적 클라우스 반응기(32)를 사용하여 촉매적 반응기(40)중 황화수소로의 이산화황의 완전한 환원을 촉진시키고 따라서 황으로의 황화수소의 높은 총 전환율을 수득할 수 있다.

대표도



(81) 지정국

국내특허 : 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 대한민국, 카자흐스탄, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 마케도니아공화국, 몽고, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 모로코, 남아프리카, 인도, 인도네시아, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨, 크로아티아, 알제리

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 탄자니아, 모잠비크

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스, 터키

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우, 적도 기니

특허청구의 범위

청구항 1

황화수소를 포함하는 공급물 기체 스트림의 처리방법으로서,

(a) 하나 이상의 제 1 노에서, 황화수소를 포함하는 하나 이상의 공급 스트림의 황화수소 함유물의 일부분을 이산화황으로 산화시키고 이렇게 형성된 이산화황을 잔존 황화수소와 반응시켜서 황 증기 및 수증기를 형성하는 단계;

(b) 황 증기, 수증기, 잔존 황화수소 및 잔존 이산화황을 포함하는 부분적으로 반응된 기체 스트림을 제 1 노로부터 빼내는 단계;

(c) 제 1 황 응축기에서 상기 부분적으로 반응된 기체 스트림으로부터 황 증기를 추출하여 황 증기 고갈된 기체 스트림을 형성하는 단계;

(d) 상기 황 증기 고갈된 기체 스트림중의 황화수소와 이산화황을 촉매적으로 반응시켜 추가의 황 증기를 형성하고 이를 제 2 황 응축기에서 추출하여 추가로 황 증기 고갈된 기체 스트림을 형성하는 단계;

(e) 상기 추가로 황 증기 고갈된 기체 스트림중의 이산화황과 임의의 황 증기 함유물을 수소에 의해 황화수소로 촉매적으로 환원시켜 황화수소를 포함하는 환원된 기체 스트림을 형성하는 단계;

(f) 상기 환원된 기체 스트림으로부터 수증기를 응축에 의해 추출하여 수증기 고갈된 기체 스트림을 형성하는 단계; 및

(g) 황화수소를 이산화황으로 산화시키고 생성된 이산화황을 잔존 황화수소와 반응시키기 위한 하나 이상의 추가 노, 제 1 추가 황 응축기, 및 황 증기를 형성하는 촉매적 반응의 다수의 추가 스테이지를 포함하는 하나 이상의 클라우스(Claus) 플랜트에, 상기 수증기 고갈된 기체 스트림을 공급하여 황화수소로부터 황을 회수하고 상기 촉매적 반응의 각 스테이지 하류에 제 2 추가 황 응축기가 존재하여 추가의 황 증기를 추출하는 단계를 포함하되,

단계 (a)에서 산소 분자 40체적% 이상을 함유하는 기체를 산화제로서 사용하고,

단계 (g)에서, 촉매적 반응이 황화수소와 이산화황 사이의 클라우스 반응 또는 황화수소의 황으로의 선택적 산화반응, 또는 양 반응 모두인 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

단계 (e)의 수소화 반응의 상류에서 황화수소의 80 내지 90%가 황 증기로 전환되는 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

단계 (a)에서 산화제가 산소 90체적% 이상을 포함하는 방법.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

추가로 황 증기 고갈된 기체 스트림중 수소의 농도가 건조 기준으로 15% 이상인 방법.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

제 1 노가 2개의 연소 스테이지를 갖고, 상기 스테이지 사이에서 기체 유동이 냉각되는 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

황이 2개의 연소 스테이지 중간에서 응축에 의해 추출되는 방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

제 1 노의 상류 연소 스테이지로의 산소 유량이 $M = (0.8a + b + 0.16c)$ 내지 $N = (a + b + 0.22c)$ [여기서, a는 상기 제 1 공급물 기체 스트림중 임의의 암모니아의 질소 및 수증기로의 완전한 산화를 위한 산소의 화학량론적 공급량이고, b는 상기 제 1 공급물 기체 스트림중 존재하는 임의의 탄화수소의 완전한 연소를 위한 산소의 화학량론적 공급량이고, c는 상기 제 1 공급물 기체 스트림중 황화수소의 이산화황 및 수증기로의 완전한 산화를 위해 필요한 산소의 화학량론적 공급량이다]인 방법.

청구항 8

제 5 항에 있어서,

황화수소 대 이산화황의 몰비가 제 1 촉매적 클라우스 반응기의 유입구에서 4:1 내지 10:1인 방법.

청구항 9

제 5 항에 있어서,

제 1 노의 하류 연소 스테이지로의 산소 공급량이 $P = 0.8d + e + 0.16f$ 내지 $Q = d + e + 0.22f$ [여기서, d는 하류 연소 스테이지에 들어가는 임의의 암모니아의 질소 및 수증기로의 총 산화를 위해 필요한 산소의 화학량론적 공급량이고, e는 하류 연소 스테이지에 들어가는 임의의 탄화수소의 이산화탄소 및 수증기로의 총 연소를 위해 필요한 산소의 공급량이고, f는 하류 연소 스테이지로 들어가는 황화수소의 완전한 연소를 위해 필요한 산소의 화학량론적 공급량이다]인 방법.

청구항 10

제 5 항에 있어서,

상기 황 고갈된 기체 스트림중 이산화황 농도(건조 기준)가 1체적% 미만인 방법.

청구항 11

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

수증기 고갈된 기체 스트림에 추가하여 황화수소를 포함하는 제 2 공급물 기체 스트림을 추가 노로 도입하는 방법.

청구항 12

- a) 황화수소를 포함하는 하나 이상의 공급 스트림의 황화수소 함유물의 일부를 이산화황으로 산화시키고 이렇게 형성된 이산화황을 잔존 황화수소와 반응시키기 위한 하나 이상의 노(16, 300, 400);
- b) 상기 노(16, 300)로부터 유출되는 부분적으로 반응된 기체로부터 황 증기를 추출하여 황 증기 고갈된 기체 스트림을 형성하기 위한 제 1 황 응축기(26);
- c) 상기 황 증기 고갈된 기체 스트림중의 황화수소와 이산화황을 반응시켜 추가의 황 증기를 형성하기 위한 제 1 촉매적 클라우스 반응기(32);
- d) 상기 추가의 황 증기를 추출하기 위한 제 2 황 응축기(34);
- e) 상기 추가의 황 증기가 추출된 상기 기체 스트림중의 이산화황과 임의의 황 증기 함유물을 황화수소로 환원시켜 환원된 기체 스트림을 형성하기 위한 촉매적 수소화 반응기(40);
- f) 상기 환원된 기체 스트림으로부터 수증기를 추출하기 위한 응축기(52); 및
- g) 황화수소를 이산화황으로 산화시키고 생성된 이산화황을 잔존 황화수소와 반응시키기 위한 하나 이상의 추가 노(70), 제 1 추가 황 응축기(78), 및 황 증기를 형성하는 촉매적 반응의 다수의 추가 스테이지(84, 86,

88)를 포함하고, 촉매적 반응의 각 추가 스테이지의 하류에 제 2 추가 황 응축기가 존재하되, 상기 촉매적 반응의 각각의 추가 스테이지가 황화수소와 이산화황 사이의 클라우스 반응, 또는 황화수소의 황으로의 선택적 산화반응, 또는 둘다를 수행하도록 되어 있는, 황화수소로부터 황을 회수하기 위한 하나 이상의 클라우스 플랜트(6)를 포함하는, 제 1 항에 따른 방법을 수행하기 위한 장치.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 황화수소를 함유하는 기체 스트림을 처리하기 위한 방법 및 장치에 관한 것이다.

배경기술

<2> 황화수소를 함유하는 기체 스트림은 예컨대 오일 및 가스 정련소에서 폐 가스로서 형성된다. 상기 기체 스트림은 황화수소를 함유하기 때문에, 먼저 거의 모든 황화수소를 제거하도록 일차로 처리되어야 대기로 방출될 수 있다.

<3> 이러한 기체 스트림을 처리하는 표준 방법은 클라우스(Claus) 공정에 의해 상기 스트림으로부터 황을 회수하는 것이다. 통상적인 클라우스 공정은 EP-A 565 316의 서론에 개시되어 있다.

WO-A-00/10693의 도 1에는 2개의 촉매적 클라우스 스테이지를 사용하는 클라우스 공정이 개시되어 있다. 제 2 촉매적 클라우스 스테이지의 하류에서 유출 기체가 촉매적 산화에 도입되어 황 증기 및 황화수소를 함유하는 기체 스트림을 형성한다. 상기 황 증기를 응축에 의해 추출하여 황화수소 0.5 내지 1.2 체적%를 함유하는 잔존 기체 혼합물을 남긴다. 상기 잔존 기체 혼합물은, 응축에 의해 수증기 함유물을 추출하는 방법 및 잔존 기체의 촉매적 산화방법 등을 비롯한 임의의 수많은 상이한 방법으로 처리할 수 있다. 촉매적 산화 단계의 결과로서 형성된 황을 응축에 의해 추출한다.

<4> EP-A 565 316에는, 또한 제 1 반응기에서 황화수소를 포함하는 공급 스트림중 황화수소 함유물의 일부분을 이산화황으로 산화시키고, 형성된 이산화황을 잔존 황화수소와 반응시켜 황 증기 및 수증기를 형성하는 방법이 개시되어 있다. 황 증기, 수증기, 잔존 황화수소 및 잔존 이산화황을 포함하는 부분적으로 반응된 기체 스트림을 노로부터 빼낸다. 황 응축기를 사용하여 상기 부분적으로 처리된 기체 스트림으로부터 황 증기를 추출하여 황 증기 고갈된 기체 스트림을 형성한다. 황 고갈된 기체 스트림의 적어도 일부분을 촉매적 반응기에 보내며, 그중 이산화황 함유물을 수소에 의해 황화수소로 환원시킨다. 수증기를 환원된 기체 스트림으로부터 추출한다. 이어서 수증기 고갈된 기체 스트림은 바람직하게는 상기 노로 재순환된다. 퍼징 스트림을 상기 사이클중 선택된 위치로부터 취하여 추가의 처리에 도입함으로써 주위에 방출되기에 적합하게 만든다. 재생의 목적은 노 안에서 황화수소를 황 증기로 매우 효율적으로 전환하여 임의의 일반적인 환경적 규제를 만족하기에 충분한 총 전환 효율을 용이하게 획득하는 것이다.

<5> 순수한 산소(또는 산소가 매우 풍부한 공기)를 사용하여, 초기 노의 크기를 줄일 수 있다. 그러나, 산화제로서 순수한 산소(또는 산소가 매우 풍부한 공기)의 사용에 의해 가능해진 초기 노의 크기 감소라는 장점은 노로의 기체의 재순환에 의해 어느 정도 방해된다. 비록 EP-A 565 316이 상기 재순환을 생략할 수도 있다고 기재하였지만, 그렇게 되면 노에서 황화수소의 황으로의 효율적인 전환율에 악영향을 미치기 때문에 바람직하지 않다는 것을 주목해야 한다.

<6> EP-A 565 316에서 제시된 이러한 문제점에 대한 한가지 해결책은 황화수소중 재순환 스트림을 농축시키기 위해 아민 분리 장치를 사용하는 것이다. 그러나, 이러한 아민 분리 장치는 크기가 작기는 하지만 특히 비용이 많이 드는 경향이 있다.

<7> 본 발명에 따른 방법의 목적은 재순환을 필요로 하지 않으면서, 상기 문제점에 대한 다른 해결책을 마련하는 것이다.

<8> 발명의 요약

<9> 본 발명에 따르면, 황화수소를 포함하는 공급물 기체 스트림의 처리방법으로서,

<10> (a) 하나 이상의 제 1 노에서, 황화수소를 포함하는 하나 이상의 공급 스트림의 황화수소 함유물의 일부분을 이산화황으로 산화시키고 이렇게 형성된 이산화황을 잔존 황화수소와 반응시켜서 황 증기 및 수증기를 형성하

는 단계;

- <11> (b) 황 증기, 수증기, 잔존 황화수소 및 잔존 이산화황을 포함하는 부분적으로 반응된 기체 스트림을 제 1 노로부터 빼내는 단계;
- <12> (c) 제 1 황 응축기에서 상기 부분적으로 반응된 기체 스트림으로부터 황 증기를 추출하여 황 증기 고갈된 기체 스트림을 형성하는 단계;
- <13> (d) 상기 황 증기 고갈된 기체 스트림중의 황화수소와 이산화황을 촉매적으로 반응시켜 추가의 황 증기를 형성하고 이를 추출하여 추가로 황 증기 고갈된 기체 스트림을 형성하는 단계;
- <14> (e) 상기 추가로 황 증기 고갈된 기체 스트림중의 이산화황과 임의의 황 증기 함유물을 수소에 의해 황화수소로 촉매적으로 환원시켜 황화수소를 포함하는 환원된 기체 스트림을 형성하는 단계;
- <15> (f) 상기 환원된 기체 스트림으로부터 응축에 의해 수증기를 추출하여 수증기 고갈된 기체 스트림을 형성하는 단계; 및
- <16> (g) 황화수소를 이산화황으로 산화시키고 생성된 이산화황을 잔존 황화수소와 반응시키기 위한 하나 이상의 추가 노, 제 1 추가 황 응축기, 및 황 증기를 형성하는 촉매적 반응의 다수의 추가 스테이지를 포함하는 하나 이상의 클라우스 플랜트에, 상기 수증기 고갈된 기체 스트림을 공급하여 황화수소로부터 황을 회수하고, 상기 촉매적 반응의 각 스테이지 하류에 제 2 추가 황 응축기가 존재하여 추가의 황 증기를 추출하는 단계를 포함하되,
- <17> 단계 (a)에서 산소 분자 40체적% 이상(바람직하게는 80체적% 이상)을 함유하는 기체를 산화제로서 사용하고,
- <18> 단계 (g)에서, 촉매적 반응이 황화수소와 이산화황 사이의 클라우스 반응 또는 황화수소의 황으로의 선택적 산화반응, 또는 양 반응 모두인 방법이 제공된다.
- <19> 본 발명은 또한
- <20> a) 황화수소를 포함하는 하나 이상의 공급 스트림의 황화수소 함유물의 일부를 이산화황으로 산화시키고 이렇게 형성된 이산화황을 잔존 황화수소와 반응시키기 위한 하나 이상의 노;
- <21> b) 상기 노로부터 유출되는 부분적으로 반응된 기체로부터 황 증기를 추출하여 황 증기 고갈된 기체 스트림을 형성하기 위한 제 1 황 응축기;
- <22> c) 상기 황 증기 고갈된 기체 스트림중 황화수소를 상기 스트림중 이산화황과 반응시켜 추가의 황 증기를 형성하기 위한 제 1 촉매적 클라우스 반응기;
- <23> d) 상기 추가의 황 증기를 추출하기 위한 제 2 황 응축기;
- <24> e) 상기 추가의 황 증기가 추출된 상기 기체 스트림중의 이산화황과 임의의 황 증기 함유물을 황화수소로 환원시켜 환원된 기체 스트림을 형성하기 위한 촉매적 수소화 반응기;
- <25> f) 상기 환원된 기체 스트림으로부터 수증기를 추출하기 위한 응축기; 및
- <26> g) 황화수소를 이산화황으로 산화시키고 생성된 이산화황을 잔존 황화수소와 반응시키기 위한 하나 이상의 추가 노, 제 1 추가 황 응축기, 및 황 증기 이산화물을 형성하는 촉매적 반응의 다수의 추가 스테이지를 포함하고, 촉매적 반응의 각 추가 스테이지의 하류에 제 2 추가 황 응축기가 존재하되, 상기 촉매적 반응의 각각의 추가 스테이지가 황화수소와 이산화황 사이의 클라우스 반응, 또는 황화수소의 황으로의 선택적 산화반응, 또는 둘다를 수행하도록 되어 있는, 황화수소로부터 황을 회수하기 위한 하나 이상의 클라우스 플랜트를 포함하는, 상기 방법을 수행하기 위한 장치를 제공한다.
- <27> 본 발명에 따른 방법 및 장치는 수소화 반응기의 상류에서 황화수소로부터 황으로의 높은 전환율을 달성할 수 있게 하는 동시에, 황화수소중 충분히 농축된 수증기 고갈된 기체 스트림을 수득하여 클라우스 플랜트에서 용이하게 처리될 수 있도록 한다. 따라서, 일단 상기 클라우스 플랜트가 존재하면, 매우 높은 수준의 효율 향상, 일반적으로 250% 이상 및 때때로 그 이상이 달성될 수 있다. 제 1 촉매적 클라우스 반응기는 이러한 결과가 가능하게 하는 중요한 역할을 한다. 첫째, 이는 상기 수소화 반응기의 상류에서 황화수소로부터 황으로의 높은 전환율을 수득할 수 있게 해준다. 둘째로, 초기 노에서 일반적으로 형성된 수소가 촉매적 클라우스 반응기에서 실질적으로 전혀 수증기로 전환되지 않는다. 그러나, 이산화황 농도는 여기서 감소한다. 이러한 효과는 촉매적 수소화 반응기에서, 이산화황을 황화수소로 완전히 환원시키도록 본질적으로 유도하는 조건을

제공하여, 황 증기 또는 이산화황이 촉매적 수소화기로부터 누출되려는 임의의 경향을 방해하는 동시에 수소가 외부 공급원으로부터 공급되어야 할 비율을 최소화할 수 있거나, 이러한 외부 공급에 대한 필요성을 함께 제거하는데 상승적으로 작용한다.(이러한 누출이 발생하면, 촉매적 수소화기와 물 응축기 사이 또는 응축기 자체 안에서 황 증기의 침적이 있을 것이다)

- <28> 본 발명에 따른 방법의 추가의 장점은 열 균형을 맞춰서 고압 과열 증기의 알짜 배출이 가능하다는 것이다. 이러한 스팀은 예를 들면 전기 발생기를 구동하는 터빈에서 팽창될 수 있다. 따라서, 전력이 발생할 수 있다. 일반적으로 밖으로 내보내기 위한 스팀은 본 발명에 따른 방법의 단계 (a)의 노와 연결된 하나 이상의 폐열 보일러에서 발생한다.
- <29> 바람직하게는, 본 발명에 따른 방법에서 황화수소의 80 내지 90%가 수소화 반응(단계 (e))의 상류에서 황 증기로 전환한다. 이는 클라우스 플랜트의 높은 효율 향상을 촉진시킨다.
- <30> 산소 80체적% 이상, 바람직하게는 90체적% 이상을 포함하는 산화제를 사용함으로써, 제 1 노중에서 특히 높은 불꽃 온도를 생성할 수 있다. 이러한 높은 불꽃 온도의 결과로서, 수소 및 황 증기를 형성하기 위해 황화수소가 상당한 양으로 열해리된다. 일부의 수소는 상기 노에서 산화되어 수증기를 형성하지만, 상기 노로부터 유출되는 기체는 여전히 상당량의 수소를 함유할 것이다. 상기 수소는 황과의 역반응에 의해 추가로 고갈되어 또 다시 황화수소를 형성하고, 이러한 역반응은 유출 기체 스트림이 황 증기가 응축되는 온도까지 냉각됨에 따라 발생한다. 그럼에도 불구하고, 제 1 촉매적 클라우스 반응기의 유입구에서 15체적% 이상의 수소의 농도(건조 기준으로, 즉 수증기를 배제하고)가 용이하게 달성될 수 있다. 이러한 높은 수소 농도는 외부의 수소 공급없이 촉매적 수소화기를 작동시킬 수 있게 한다.
- <31> 제 1 노는 단일 연소 스테이지 또는 2개의 연소 스테이지를 병렬로 가질 수 있다. 병렬로 2개의 연소 스테이지가 있으면, 스테이지 사이에 냉각이 존재한다. 또한, 경우에 따라, 중간 황 증기 응축기, 및 경우에 따라 중간 황 응축기의 하류에 중간 재가열기가 존재할 수 있다. 따라서, 2개의 스테이지 연소로가 중간 황 응축기와 함께 또는 응축기 없이 작동할 수 있다. 모든 이러한 노 배열은 그들의 각각의 장점 및 단점을 가지고 있다. 2개의 연소 스테이지를 가지면 높은 잔존 이산화황 농도 및 낮은 수소 농도의 대가로 황화수소의 황 증기로의 전환율을 추가로 향상시킬 수 있고, 양 효과는 수소의 외부 공급이 촉매적 수소화기에서 요구될 가능성을 증가시킨다. 황 증기로의 황화수소의 전환은, 중간 황 응축이 있으면, 2개의 연소 스테이지 실시태양에서 최대화될 수 있다. 만일 수소량이 너무 낮게 떨어지면, 촉매적 수소화기에 수소의 외부 공급이 사용될 수 있다. (어쨌든, 수소의 외부 공급은 본 발명에 따른 방법 및 장치의 스타트-업을 촉진시키도록 존재하는 것이 바람직하다).
- <32> 바람직하게는, 제 1 노 또는 제 1 노의 2개의 연소 스테이지의 상류 스테이지에 대한 산소의 유량은 $M = (0.8a + b + 0.16c)$ 내지 $N = (a + b + 0.22c)$ [여기서, a는 상기 제 1 공급물 기체 스트림중 임의의 암모니아의 질소 및 수증기로의 완전한 산화를 위한 산소의 화학량론적 공급량이고, b는 상기 제 1 공급물 기체 스트림중 존재하는 임의의 탄화수소의 완전한 연소를 위한 산소의 화학량론적 공급량이고, c는 상기 제 1 공급물 기체 스트림중 황화수소의 이산화황 및 수증기로의 완전한 산화를 위해 필요한 산소의 화학량론적 공급량이다]이다.
- <33> 통상적으로, 클라우스 공정에서, 황화수소와의 반응을 위한 산소는 대략 0.33c 비율로 공급된다. 실질적으로 더 적은 산소로 작동함으로써, 상기 노중 황화수소대 이산화황 비율이 높게 유지되어 이산화황이 황 증기로 환원되기 쉽다. 따라서, 2개의 연소 스테이지 예에서, 황화수소 대 이산화황의 몰비, 바람직하게는 4:1 내지 10:1의 몰비가 제 1 촉매적 클라우스 반응기로의 유입구에서 수득될 수 있고, 단일 연소 스테이지 예에서, 실질적으로 높은 몰비가 달성될 수 있다. 이러한 높은 비율은 제 1 촉매적 클라우스 반응기에서 또 다시 이산화황을 황으로 전환시켜준다. 반면, 산소 공급율이 낮을수록, 제 1 노에서 달성된 황으로의 황화수소의 실제 전환율이 낮아지고 제 1 노에서 불꽃 온도가 낮아진다.
- <34> 바람직하게는, 제 1 노의 2개의 연소 스테이지중 하류 연소 스테이지에 대한 산소의 공급량은 $P = 0.8d + e + 0.16f$ 내지 $Q = d + e + 0.22f$ [여기서, d는 하류 노에 들어가는 임의의 암모니아의 질소 및 수증기로의 총 산화를 위해 필요한 산소의 화학량론적 공급량이고(바람직하게는 어떠한 암모니아도 하류 노로 들어가지 않는다), e는 하류 노에 들어가는 임의의 탄화수소의 이산화탄소 및 수증기로의 총 연소를 위해 필요한 산소의 공급량이고(바람직하게는, 모든 탄화수소가 상류 스테이지에서 산화된다), f는 하류 노로 들어가는 황화수소의 완전한 연소를 위해 필요한 산소의 화학량론적 공급량이다]이다.
- <35> 황화수소와 이산화황 사이의 반응의 임의의 공지된 촉매를 제 1 촉매적 클라우스 반응기에 사용할 수 있다.

단계 (d)의 촉매적 클라우스 반응은 일반적으로 200 내지 400℃의 온도에서 수행되고, 황 고갈된 기체 스트림은 제 1 황 응축 단계와 촉매적 클라우스 반응 단계 (d)의 중간에서 재가열된다. 저온이 황화수소의 황으로의 높은 전환율을 촉진시킨다. 경우에 따라, 특히 증가된 전환율이 요구되면, 황화수소와 이산화황 사이의 촉매적 반응의 하나 이상의 스테이지를 본 발명에 따른 방법의 단계 (d)에서 수행할 수 있다.

- <36> 본 발명에 따른 방법의 바람직한 태양에 따른 제 1 촉매적 클라우스 반응 단계 및 제 1 노의 작업이 1체적% 미만의 추가의 황 고갈된 기체 스트림중 이산화황 농도(건조 기준)를 달성할 수 있게 한다. 촉매적 수소화기에 대한 유입구에서 동일 반응계 높은 수소 농도와 낮은 이산화황 농도의 결합이, 외부 공급원으로부터 촉매적 수소화기에 수소를 공급할 필요없이 촉매적 수소화 단계중 황화수소로의 잔존 이산화황의 완전한 환원을 촉진시킨다. 외부 수소가 순수한 수소의 공급원으로부터 공급되거나, 또 다른 기체, 예를 들면 일산화탄소와의 혼합물로 특히 환원된 기체 발생기로부터 공급될 수 있다.
- <37> 수증기와 황화수소를 제조하기 위한 수소와 이산화황 사이의 반응의 임의의 공지된 촉매를 촉매적 수소화 스테이지에서 사용할 수 있다.
- <38> 촉매적 수소화기에 대한 유입구 온도는 바람직하게는 200 내지 400℃이다. 추가의 황 고갈된 기체 스트림은 바람직하게는 추가의 황 응축 단계와 촉매적 수소화 단계 중간에서 재가열된다.
- <39> 경우에 따라, 촉매적 수소화 단계는 발열 환원 반응의 결과로서 발생하는 임의의 온도 증가의 규모를 한정하도록 외부 냉각과 함께 수행될 수 있다. 외부 냉각은 바람직하게는 스팀을 추가의 황 증기 고갈된 기체 스트림에 첨가하여 수행된다. 물 응축 단계는 바람직하게는 물과의 직접 접촉에 의해 수행되며, 환원된 기체 스트림은 촉매적 환원 단계와 물 응축 단계 중간에서 간접적으로 열교환에 의해 냉각된다. 바람직하게는, 상기 생성된 수증기 고갈된 기체는 30 내지 50℃에서 수증기중 포화된 기체로서 물 응축 단계를 빠져나온다. 결과적으로, 일반적으로 환원된 기체 스트림중에 존재하는 수증기의 85% 이상을 물 응축 단계에서 제거한다.
- <40> 바람직하게는, 수증기 고갈된 기체 스트림은 황화수소 약 40체적% 이상을 함유한다. 이러한 스트림은 일반적으로 연소를 지지하기 위해 공기를 사용하는 통상적인 클라우스 플랜트중에서 용이하게 처리될 수 있다. 황화수소 농도가 40체적%이면, 추가 노(들)에서 연소를 지지하기 위해 사용된 산소-풍부한 공기의 일부를 사용하거나, 수증기 고갈된 기체 일부는 추가 노(들)의 하류 영역으로 분기될 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 방법의 단계 (g)중의 상기 플랜트는 통상적인 클라우스 플랜트일 수 있고, 따라서 본 발명에 따른 장치의 상류 장치 (a) 내지 (f)가 기존의 클라우스 플랜트에 개조되어 이의 효율을, 일반적으로 250% 이상 올린다. 특히, 수증기 고갈된 기체 스트림이 황화수소의 40체적% 미만의 황화수소 농도를 가지면, 본 발명에 따른 방법의 단계 (g)에서 상기 클라우스 플랜트로의 공급물을 황화수소 40체적% 이상을 함유하는 제 2 공급 스트림과 함께 공급할 수 있다. 선택적으로, 또는 부가하여, 산소 80체적% 이상, 바람직하게는 산소 90체적% 이상을 함유하는 산화제를 사용하여 추가 노(들)중 연소를 지지할 수 있다. 다르게는, 연소는 산소가 풍부하지 않은 공기 또는 산소 80체적% 미만을 함유하는 산소-풍부한 공기(또는 공기 및 산소 또는 산소-풍부한 공기의 별도의 스트림)에 의해 지지된다.
- <41> 바람직하게는, 황화수소와 이산화황 사이의 촉매적 반응의 2 또는 3개의 스테이지를, 요구되는 총 전환율에 따라 단계 (g)에 사용한 상기 클라우스 플랜트중에 사용한다.
- <42> 바람직하게는, 상기 클라우스 플랜트는 그 하류 말단에서, 일반적으로 물 응축기, 이산화황을 황화수소로 환원시키기 위한 장치 및 테일 기체로부터 황화수소의 흡수를 위한 장치를 직렬로 포함하는, 소위 "테일 기체 정화 장치"를 추가로 포함한다. 상기 흡수제는 바람직하게는 황화수소에 대해 선택적인 아민이다.
- <43> 본 발명에 따른 방법에서 다수의 클라우스 플랜트가 병렬로 사용된다면, 클라우스 플랜트는 공통의 테일 기체 정화 플랜트를 공유할 수 있다.
- <44> 본 발명에 따른 방법의 단계 (a)에서, 노는 바람직하게는 1 내지 2바아 범위의 절대 압력에서 작동된다. 상기 추가 노는 바람직하게는 유사 압력에서 작동한다. 바람직하게는, 수증기 고갈된 기체 스트림을 추가 노로 용이하게 유동시키기 위해, 스팀의 흐름을 사용하여 환원된 기체 스트림의 압력을 올린다. 바람직하게는, 상기 스팀을 본 발명에 따른 방법의 단계 (e)와 (f)의 중간에서 환원된 기체 스트림에 첨가한다. 그러나, 기타 위치에서도 스팀의 첨가가 가능하다. 하나 이상의 이덕터(eductor)를 이러한 목적을 위해 사용할 수 있다. 이러한 이덕터를 사용함으로써, 수증기 고갈된 기체 스트림을 본 발명에 따른 방법의 단계 (g)에 사용된 플랜트로 공급하기 위한 팬 또는 기타 회전 장치를 사용할 필요가 없게 한다. 또한, 수증기 추출 단계 (e)의 상류에서 스팀을 도입하면 결과적으로 수증기 고갈된 기체 스트림의 총 수증기 함량이 증가될 필요가 없고 따라

서 하류 클라우스 플랜트의 작동에 악영향이 없다.

<45> 필요에 따라, 특히 수증기 고갈된 기체 스트림의 수소 함량이 10체적%보다 크면, 수소를 추가 클라우스 플랜트의 상류에서 수증기 고갈된 기체 스트림으로부터 분리할 수 있다.

발명의 상세한 설명

<55> 도 1에서, 황 회수 플랜트(2)는 본 발명에 따른 단계 (a) 내지 (f)를 수행하기 위한 상류 세트의 장치(4), 본 발명에 따른 방법의 단계 (g)를 수행하기 위한 주 클라우스 플랜트(6) 및 상기 클라우스 플랜트(6)로부터의 유출 기체를 정화하기 위한 테일 기체 정화 플랜트(8)를 순서대로 포함한다.

<56> 도 2에서, 일반적으로 황화수소, 이산화탄소 및 수증기를 포함하고, 때때로 암모니아 및/또는 하나 이상의 탄화수소를 추가로 포함하는 황화수소 함유 공급물 기체 스트림을 파이프라인(12)으로부터 버너(14)로 공급하고, 이때 상기 버너(14)는 그의 하나의 말단 벽(18)을 통해 내화성 라이닝된 노(16) 형태의 열 반응기로 축방향으로 점화하거나, 일반적으로 노(16)의 축에 대해 직각으로 말단 벽(18)에 가까운 위치에서 측벽을 통해 접선방향으로 점화한다. 상기 공급물 기체는 일반적으로 가연성분 70체적% 이상을 함유한다. 공급물 기체 스트림이 오일 정제의 폐 스트림이면, 산성 기체(종종 "아민 기체"로 칭함) 또는 아민 기체와 산패수 스트림과 기체의 혼합물일 수 있다. 공급물 기체 스트림을 함유하는 황화수소를 일반적으로 0 내지 90℃, 바람직하게는 10 내지 60℃의 온도에서 버너(14)에 공급하고, 일반적으로 노(16)의 상류에서 예열하지 않는다. 버너(14)를 시판중인 순수한 산소 스트림 또는 산소가 매우 풍부한 스트림으로 파이프라인(20)으로부터 별도로 공급한다. 각 경우, 파이프라인(20)을 따라 공급된 기체중 산소의 물분율은 바람직하게는 0.8 이상이다. 실제로, 산소 스트림은 일반적으로 산소 90체적% 이상을 함유하고, 예를 들면 압력 스윙 흡착 또는 분별 증류에 의해 공기로부터 분리할 수 있으며, 후자의 분리 방법은 99% 과량의 순도에서 산소를 생성할 수 있다. 99% 과량의 순도가 특히 바람직하다. 버너(14)를 작동시킴으로써, 제 1 공급물 기체 스트림중 황화수소 함유물의 일부를 노(16)에서 연소시킨다.

<57> 파이프라인(20)을 따라 산소-풍부한 공기의 산소 함유물 또는 산소의 유량은 $M = (0.8a + b + 0.16c)$ 내지 $N = (a + b + 0.22d)$ [여기서, a는 공급물중 존재하는 임의의 암모니아중 질소 및 수증기로의 완전한 산화를 위해 요구되는 산소의 화학량론적인 유량이고, b는 공급물중 존재하는 임의의 탄화수소의 이산화탄소 및 수증기로의 완전한 산화를 위해 요구되는 산소의 화학량론적인 유량이고, c는 제 1 공급물 기체 스트림중 황화수소 함유물의 수증기 및 이산화황으로의 완전한 산화에 요구되는 산소의 화학량론적인 유량이다]이다. 따라서, 통상적인 용어로, 버너(14)는 상대적으로 산소가 빈약한 불꽃으로 작동한다. 그럼에도 불구하고, 일반적으로 2000℃ 이상의 코어 온도를 갖는 높은 불꽃 온도는, 노(16)의 유출구 온도가 1600℃가 넘지 않도록 하면서 달성될 수 있다.

<58> 상기 반응에 덧붙여, 황화수소의 일부를 수소 및 황 증기로 열 해리시키고 암모니아를 수소 및 질소로 어느정도 열 해리시킬 수 있다. 특히 소위 2000℃ 이상의 고온 대역이 생성되면, 산소가 풍부한 연소 지지 기체를 사용하여 황화수소와 암모니아의 열해리(또한 열 분해로도 공지됨)를 촉진시킨다. 노(16) 안에서 일산화탄소, 탄소 옥시설파이드 및 이황화탄소의 형성과 같은 다양한 기타 반응을 일으킬 수 있다.

<59> 버너(14) 및 노(16)를 작동할 때, 내화 라이닝에 손상을 주지 않도록 주의의 기울여야 한다. 노(16)로의 버너(14)의 유입각 및 유입 위치 및 불꽃 구성은 이러한 손상을 피하도록 선택된다. 황화수소의 열 해리는 버너(14)의 유입 위치 및 유입각을 선택할 때 고려할 수 있는 냉각 효과를 갖는다.

<60> 노(16)에서 발생하는 반응의 결과로서, 일반적으로 황화수소, 이산화황, 수증기, 황 증기, 수소, 이산화탄소, 일산화탄소, 아르곤, 질소 및 흔적량의 탄소 옥시설파이드를 포함하는 유출 기체 스트림은 일반적으로 1000℃ 이상의 온도(및 바람직하게는 1400℃ 이상의 온도에서)에서 유출구(22)를 통해 노(16)를 빠져나온다. 이러한 온도에서, 유출 기체 스트림의 성분중 몇몇은 여전히 다른 성분들과 반응하여 유출구(22)에서 기체 혼합물의 정확한 조성을 구체화하기가 어렵다. 기체 스트림은 유출구(22)로부터의 폐열 보일러(24) 또는 열 교환기의 다른 형태로 직접 통과하고, 여기서 일반적으로 300 내지 500℃의 온도까지 냉각된다. 폐열 보일러(24)를 통한 기체 스트림의 통과중, 수소의 일부는 황 증기와 재결합되어 황화수소를 형성하는 경향이 있다. 냉각된 유출 기체 스트림은 폐열 보일러(24)로부터 유동하고 그로부터 황 증기가 응축기(26) 안에서 추출된다.

<61> 응축된 황은 파이프라인(28)을 따라 황 피트(도시되지 않음)까지 황 밀봉 다리(도시되지 않음)를 통해 유동한

다.

- <62> 일반적으로, 유입되는 황화수소의 황 함량의 50 내지 70%가 황 응축기(26)에서 회수된다. 황 응축기를 떠나는 황 증기 고갈된 기체 스트림은 높은 잔존 수소 함량, 건조 기준으로 일반적으로 20체적% 이상의 수소 물분율을 특징으로 한다. 이는 높은 황화수소 대 이산화황 몰비, 일반적으로 4:1 이상을 특징으로 한다.
- <63> 황 증기 고갈된 기체 스트림은 재가열기(30)를 통해 유동하고, 여기서, 고온 기체, 예를 들면 과열 스팀과의 간접적 열 교환에 의해 그의 응축 온도(일반적으로 130℃에서)로부터 260℃의 온도까지 재가열된다.
- <64> 이렇게 재가열된 황 증기 고갈된 기체 스트림은 촉매적 클라우스 반응기(32)까지 유동하고, 이는 황화수소와 이산화황 사이의 클라우스 반응의 임의의 종래 촉매를 사용할 수 있다. 또한, 따라서 클라우스 반응은 촉매적 반응기(32)에서 황 증기 고갈된 기체 스트림의 황화수소와 이산화황 사이에 발생하여 추가의 황 증기 및 추가의 수증기를 생성할 수 있다. 황 고갈된 기체 스트림의 수소 함량은 반응기(32)중 어떤 중요한 반응에 참여하지 않는다.
- <65> 생성된 추가의 반응된 기체 스트림은 반응기(32)로부터 제 2 황 응축기(34)로 통과하고, 이때 황 증기는 일반적으로 135℃에서 응축된다. 생성된 응축된 황은 파이프라인(36)을 통해 황 밀봉 다리를 경유하여 황 피트(도시되지 않음)까지 유동한다. 추가의 반응 정도는 황 증기 회수율을 70% 이상까지 증가시키고 추가의 황 응축기(34)를 빠져나오는 기체 스트림중 이산화황의 농도를 1체적% 미만(건조 기준)까지 감소시키기에 충분한 것이다.
- <66> 제 2 황 응축기(34)를 빠져나오는 기체 스트림은 재가열기(38)를 통해 유동하고, 여기서 고온 기체와의 간접 열교환, 또는 환원된 기체 발생기(도시되지 않음)와의 직접 열 교환에 의해 대략 300℃까지 재가열된다. 생성된 가열된 기체 스트림은 촉매적 환원(수소화) 반응기(40)를 통과하고, 여기서 모든 이산화황 및 잔존 흔적량의 황 증기가 적절한 촉매상에서 수소에 의해 황화수소로 환원된다. 촉매는 예를 들면 혼합된 코발트-몰리브덴 산화물을 포함한다. 이산화황과 수소가 반응하여 황화수소 및 수증기를 형성하는 반응 및 수소와 임의의 황 증기가 반응하여 황화수소를 형성하는 반응에 덧붙여, 기타 반응이 촉매적 환원 반응기(40)에서 발생할 수 있다. 특히, 존재하는 임의의 일산화탄소를 수증기와 반응시켜 수소 및 이산화탄소를 형성한다. 또한, 재가열된 추가의 황 증기 고갈된 기체 스트림중 존재하는 임의의 탄소 옥시설파이드의 전부는 아니더라도 90% 이상이 이산화탄소 및 황화수소로 가수분해된다. 유사하게는, 존재하는 임의의 이황화탄소가 이산화탄소 및 황화수소로 가수분해된다.
- <67> 미리 언급한 바와 같이, 촉매적 환원 반응기(40)로 들어가는 기체 스트림은 큰 농도의 수소 및 작은 농도의 이산화황을 함유한다. 따라서, 그들 사이의 반응이 완결됨에 따라, 결과적으로 매우 많은 화학량론적 과량의 수소가 존재한다. 이러한 반응은 완전히 완결되는 것이 중요하다. 그렇지 않으면, 황이 상기 플랜트의 하류 부분에서 침착되는 경향이 있다.
- <68> 반응기(40)에 들어가는 기체 혼합물중 수소 농도의 임의의 일시적 환원의 결과로서, 외부 수소를 이산화황의 완전한 환원이 위대롭게 될 정도의 양으로 첨가하는게 가능한 파이프라인(42)을 갖는 것이 바람직하다. 외부 수소는 바람직하게는 순수한 산소 또는 산소-풍부한 공기를 산화제로서 사용하는 탄화수소의 부분적 산화에 의해, 또는 공기, 산소-풍부한 공기, 또는 순수한 산소를 산화제로서 사용하는 환원 기체 발생기에 의해 일산화탄소와 함께 자리에서 발생할 수 있다.
- <69> 경우에 따라, 촉매적 환원 반응기(40)에는 냉각 코일(도시되지 않음)이 장착되고, 여기서, 촉매중 열의 과량 발생의 결과로 냉각제, 예를 들면 스팀이 통과될 수 있거나, 선택적으로 스팀이 직접 첨가될 수 있다.
- <70> 환원된 기체 스트림(여기서 본질적으로 황화수소, 수소, 수증기, 이산화탄소, 질소 및 아르곤으로 구성됨)은 반응기(40)를 떠나 열 교환기(46)를 통해 유동하고, 여기서 물 및/또는 스팀의 간접적 열 교환에 의해 100 내지 200℃(예를 들면, 150℃)까지 냉각된다. 이렇게 냉각된 기체 스트림은 서로 병렬인 하나 이상의 이덕터(48)를 통해 유동한다. 이덕터(48)에서, 냉각되고, 환원된 기체 스트림을 파이프라인(50)을 통해 공급된 과열되고 가압된 스팀과 혼합한다. 일반적으로, 노(16)를 1.2 내지 2 바아의 압력에서 작동한다. 도 1에 나타낸 클라우스 플랜트(6)를 유사한 압력에서 작동시킨다. 파이프라인(50)중의 스팀의 유량 및 공급압(및 따라서 온도)을 적절히 선택하여 모든 필요한 기체가 클라우스 플랜트(6)를 확실히 통과하도록, 이러한 스트림의 첨가에 의해 환원된 기체 스트림의 압력이 충분히 상승될 수 있다. 바람직하게는, 상기 스팀을 10 내지 50 바아의 압력 및 100 내지 265℃의 상응하는 온도에서 공급한다.
- <71> 스팀과 혼합된 환원된 기체 스트림을 완열(desuperheating) 직접 접촉 급랭탑(52)으로 도입한다. 급랭탑(5

2)에서, 기체 스트림은 상향으로 유동하고 물의 내려가는 스트림과 접촉하게 된다. 환원된 기체 스트림을 이렇게 냉각시키고 대부분(바람직하게는 85% 이상)의 수증기 함량을 응축시키고, 응축물은 하강 액체 스트림으로 들어간다. 상기 응축물은 이터터(48)중 환원된 기체 혼합물에 첨가된 스팀을 포함한다. 급랭탑(52)은 바람직하게는 랜덤 또는 구성화된 팩킹(도시되지 않음)을 함유하여 상승 증기와 하강 액체 사이의 질량 이동을 촉진시킨다. 결과적으로, 수증기 고갈된 기체 스트림이 형성된다. 급랭탑(52)의 바닥을 빠져나오는 물을 펌프(54)에 의해 재순환시키고 냉각기(56)중에서 냉각되어 상류에서 급랭탑(52)의 상부로 재도입된다. 과량의 물을 유출구(58)를 통해 제거하고 산패수 스트림퍼(도시되지 않음)로 보내어 황화수소 함유물을 제거한다. 생성된 수증기 고갈된 기체 스트림은 유출구(60)를 통해 탑(52) 밖으로 빠져나오는데, 일반적으로 황화수소 40%를 함유하여 통상적인 클라우스 플랜트중 처리를 위한 적절한 공급원료를 만들어낸다.

<72> 수증기 고갈된 기체 스트림은 일반적으로 30 내지 50℃에서 급랭탑(52)의 상부를 빠져나와 침부된 도면의 도 6에 도시된 클라우스 플랜트(6)로 보내진다. 도 6에서, 수증기 고갈된 기체 스트림은 추가 내화 라이닝된 노(70)로 점화되는 버너(72)안에 수용된다. 상기 버너(72)는 또한 제 2 공급물 기체 스트림을 수용하고, 이는 제 1 공급물 기체 스트림과 동일한 조성이거나 상이한 조성일 수 있다. 그러나, 클라우스 플랜트(6)의 최대 효율 향상을 위해, 상기 플랜트로의 모든 공급물 기체는 급랭탑(52)으로부터 발생한다. 상기 탑(72)은 파이프라인(68)을 통한 공기, 산소-풍부한 공기 또는 산소의 스트림을 추가로 수용한다.

<73> 오일 정제에서, 제 1 및 제 2 공급물 기체 스트림의 조성을 선택하기 위한 다양한 상이한 전략이 존재한다. 일반적으로, 오일 정제중, 일반적으로 황화수소 70체적% 이상을 함유하되, 암모니아가 없는 하나 이상의 아민 기체 공급원, 및 산패수 스트림퍼 기체의 하나 이상의 공급원(일반적으로 대략 등량의 수증기, 황화수소 및 암모니아를 함유함)이 존재한다. 한가지 전략은 간단하게 아민 기체를 산패수 스트림퍼 기체와 혼합하여 제 1 공급물 기체 스트림과 제 2 공급물 기체 스트림 모두에 대해 동일한 조성을 취득하는 것이다. 종종 클라우스 플랜트에서 일으키는 한가지 문제점은 암모니아를 완전히 분해해야 하는 것이다. 상기 암모니아가 완전히 분해되지 않으면, 하류 클라우스 촉매의 촉매독이 되거나 이와 반응할 수 있다. 특히, 산소 비풍부 공기가 추가 노(70)에서 연소를 지지하기 위해 사용되면, 더 큰 비율의 암모니아가 파괴되어 제 2 공급물 기체 스트림보다는 제 1 공급물 기체 스트림까지 다다른 것이 바람직하다. 이는 노(16) 안에서 연소를 지지하기 위해 사용된 기체의 상대적으로 높은 산소 물분율이 암모니아의 분해를 촉진시키는 높은 불꽃 온도의 생성을 용이하게 하기 때문이다. 따라서, 모든 산패수 스트림퍼 기체가 제 1 공급물 기체 스트림 형성중에 사용되는 것이 가장 바람직하다. 일반적으로, 아민 기체의 일부를 산패수 기체와 혼합하거나 이로부터 노(16)로 점화되는 버너(14)까지 별도로 공급한다. 임의의 나머지 아민 기체가 일반적으로 제 2 공급물 기체 스트림으로서 버너(72)로 보내진다.

<74> 도 6에 나타난 클라우스 플랜트는 본질적으로 통상적인 방식으로 작동되는 통상적인 클라우스 플랜트일 수 있다. 노(70)에서 일어나는 반응들은 도 2에 도시된 노(16)에서 일어나는 것과 유사하므로 본원에서 추가로 설명될 필요는 없다. 도 2에 나타난 노(16)로부터 유출 기체 스트림과 동일한 성분들을 본질적으로 갖는 생성된 기체 스트림은 유출구(74)를 통해 노(70)를 빠져나온다. (일반적으로, 낮은 불꽃 온도가 노(16)에서보다 노(70)에서 달성되면, 유출구(74)를 통해 빠져나오는 기체 혼합물은 노(16)를 빠져나오는 상응하는 기체보다 낮은 물분율의 수소를 함유할 것이다). 유출 기체는 유출구(74)로부터 폐열 보일러(76) 또는 기타 열 교환기로 지나가고, 여기서 스팀 또는 기타 냉각제와의 열교환에 의해 냉각된다. 생성된 냉각된 기체 스트림은 일반적으로 250 내지 400℃에서 폐열 보일러(76)를 빠져나온다.

<75> 냉각된 유출 기체 스트림은 폐열 보일러(76)로부터 추가의 황 응축기(78)를 지나고, 여기서 유출 기체는 120 내지 160℃로 추가로 냉각되고, 황 증기는 응축되고 유출구(80)를 통해 추출된다. 생성된 액체 황은 일반적으로 황 밀봉 다리에 의해 황 피트(도시되지 않음)를 지나간다. 노(16)와 노(70)의 작동 사이의 한가지 특히 중요한 차이점은, 황 응축기(26)의 유출구에서 황 고갈된 기체 스트림중 황화수소 대 이산화황의 몰비는 일반적으로 4:1 이상인 한편, 응축기(78)의 유출구에서 상응하는 비는 2:1이라는 것이다. 황 증기 고갈된 기체 스트림은 추가 황 응축기(78)로부터 3개의 연속적인 촉매적 클라우스 스테이지(84, 86 및 88)를 통해 유동한다. 당해 기술분야의 관행에 따라 스테이지(84, 86 및 88) 각각은 순차적으로 기체 혼합물의 온도를 황화수소와 이산화황 사이의 촉매적 반응에 적당한 온도(예를 들면, 200 내지 350℃의 온도)로 높이기 위한 재가열기(도시되지 않음), 촉매적 반응기(도시되지 않음)(여기서, 황화수소가 이산화황과 반응하여 황 증기 및 수증기를 형성한다) 및 추가 황 응축기(도시되지 않음)를 포함하는 장치의 열(train)을 포함한다.

<76> 최하류 촉매 스테이지(86)를 빠져나오는 기체 혼합물은, 클라우스 공정 유출액을 대기로 방출하기에 적절하게 만들기 위한 수많은 공지된 처리방법중 임의의 하나에 도입될 수 있다. 예를 들면, 기체 혼합물은 침부된 도

면의 도 7에 도시된 테일 기체 정화 플랜트(8)로 유동될 수 있다. 도 7에서, 기체 혼합물을 반응기(90)로 보내고, 여기서 기체 혼합물중 존재하는 성분들을 가수분해 및 수소화에 도입한다. 반응기(90)에서, 대부분의 잔존 탄소 옥시설파이드 및 이황화탄소를 촉매, 예를 들면 코발트 및 폴리브덴 산화물로 함침된 알루미늄나소에서 가수분해하여 황화수소 및 이산화탄소를 제조한다. 동시에, 잔존 원소 황 및 이산화황을 수소화하여 황화수소를 만든다. 가수분해 및 수소화는 일반적으로 300 내지 350℃에서 일어난다. 황화수소, 질소, 이산화탄소, 수증기 및 수소를 포함하는 생성된 기체 혼합물은 반응기(90)를 빠져나와 우선 물 응축 장치(92)로 유동하여 분리 장치(94)로 들어가고, 여기서 황화수소가 메틸디에틸아민과 같은 선택적 흡수제중에 흡수에 의해 분리된다. 필요에 따라, 황화수소를 예를 들면 노(70)로 재순환시킬 수 있다.

<77> 도 1에 도시된 플랜트는 99.5% 이상, 일반적으로 99.7% 이상의 황화수소의 황으로의 전환율을 달성할 수 있다. 도 2에 나타난 장치(4)를 도 6에 도시된 클라우스 플랜트(6)에 개조함으로써, 그의 용량이 전환율의 어떠한 손실도 없이, 또는 심지어는 전환율을 더욱 향상시키면서 두배보다 더 커질수 있다. 도 3에서, 도 2에 나타난 배열의 제 1 변형을 나타낸다. 이러한 변형에서, 노(16)에 폐열 보일러(24)의 하류에서 제 2 내화 라이닝된 연소 스테이지(300)가 장착된다. 랜스(302)를 사용하여 추가의 순수한 산소(또는 덜 바람직하게는, 산소 80체적% 이상을 함유하는 산소-풍부한 공기)를 스테이지(300)에 공급한다. 제 1 스테이지에서와 동일한 반응이 일어난다. 생성된 기체는 또 다른 폐열 재보일러(304)를 통해 노(16)를 빠져나와 황 응축기(26)로 유동한다. 산소의 공급율은 일반적으로 제 2 스테이지(300)중 존재하는 황화수소중 이산화황 및 수증기로의 총 연소에 필요한 화학량론적 공급량의 16 내지 22%이다. 제 2 스테이지(300)에서 달성된 전환율은 작업 온도가 더 낮아지고 산소가 또한 제 2 스테이지(300)로 들어가는 기체중 존재하는 수소와 반응하기 때문에 제 1 스테이지(16)중에 달성되는 것보다 적다. 그럼에도 불구하고, 도 3에 도시된 플랜트중 달성된 총 전환율은 일반적으로 도 2에 도시된 상응하는 플랜트중에 있는 것보다 약간 큰 %일 수 있다. 그러나, 촉매적 환원 반응기(40)로 들어가는 기체 스트림중 수소 농도는 제 2 스테이지(300)중 수소와 산소 사이의 상기 반응의 결과로서 도 2에 도시된 것보다 도 3에 도시된 플랜트중에서 덜한 경향이 있어서, 이산화황(임의의 존재하는 흔적량의 황 증기)의 황화수소로의 완전한 환원을 위해 반응기(40)중 이산화황에 대한 수소의 적절한 몰비를 유지하도록 주의를 기울일 필요가 있다. 또한, 황 응축기(26)를 떠나는 기체중에 황화수소 대 이산화황의 몰비는 일반적으로 도 2에 도시된 장치(4)의 배열에서보다 실질적으로 더욱 낮을 수 있고 일반적으로 4:1 내지 5:1, 또는 그 이상일 수 있다.

<78> 도 4에서, 2개의 연소 스테이지를 갖는 단일 노(16)를 갖기보다 제 2 연소 스테이지가 별도의 내화 라이닝된 노(400)에서 제공된다. 따라서, 황 응축기(26)와 재가열기(30) 중간에 순차적으로 (i) 황-고갈된 기체 스트림의 온도를 황화수소의 자생 연소가 발생할 수 있도록 500℃까지 올리기 위한 추가 재가열기(402), (ii) 노(400) 자체 - 상기 재가열된 기체 스트림은 버너(404)를 통해 도입되고, 상기 버너는 노(400)로 점화됨 - 및 (iii) 노(400)의 유출구(도시되지 않음)와 연통된 유입구 및 (iv) 황 밀봉 다리를 통해 황 피트(도시되지 않음)로 유도하는 응축된 황을 위한 유출 파이프라인(410)을 갖는 추가의 황 응축기(408)와 연통된 유출구를 갖는 추가의 폐열 보일러(406)가 위치한다. 산소 80체적% 이상, 바람직하게는 90체적% 이상을 함유하는 산소-풍부 기체를 파이프라인(412)을 통해 랜스(404)로 공급한다. 노(16)에서 발생하는 반응과 동일한 반응이 노(400)에서 발생한다. 도 3에 도시한 배열과 유사하게, 랜스(404)에 대한 산소의 공급량은 일반적으로 노(400)로의 공급물중 황화수소의 이산화황 및 수증기로의 총 연소에 요구되는 화학량론적 공급량의 16 내지 22%이다. 황 응축기(26)중 황 증기의 응축의 결과로서, 도 3에 도시된 노(16)의 제 2 스테이지(300)에서보다 노(400)에서 황으로 황화수소가 더 큰 전환율로 전환되는 경향이 있다. 도 3에 도시된 플랜트와 유사하게, 노(400) 안에서 수소 및 산소 사이의 반응 때문에, 촉매적 수소화 반응기(40)로 들어가는 기체 스트림중 수소 농도는 도 2에 도시된 플랜트와 비교하여 감소되는 경향이 있고, 따라서 이산화황(존재하는 임의의 흔적량의 황 증기)이 황화수소로 완전히 환원될 수 있도록 반응기(40)중 황화수소대 이산화황의 적절한 몰비를 유지할 수 있도록 주의를 다시 한번 기울일 필요가 있다.

<79> 추가 반응된 기체 스트림은 노(400)로부터 추가 폐열 보일러(406)로 유동하고, 그 작업은 폐열 보일러(24)와 유사하다. 생성된 냉각된 기체는 추가 황 응축기(408)로 유동하고, 그 작업은 황 응축기(26)와 유사하다. 응축된 황 증기는 파이프라인(410)을 통해 황 밀봉 피트(도시되지 않음)로 유동한다.

<80> 도 5에 도시된 플랜트 및 그의 작업은 재가열기(402)가 없다는 것을 제외하고는 본질적으로 도 4에 도시된 것과 같다. 결과적으로 버너(502)를 랜스(404) 대신 사용한다. 버너(502)는 일반적으로 그 고유의 점화 및 불꽃 감지 시스템을 갖는다.

<81> 도 1에서, 비록 일련의 장치(2)가 클라우스 플랜트(4)와 테일 기체 정화 플랜트(6)에 개조된 것으로 기술되었

지만, 총 플랜트는 동시에 조립될 수 있다.

<82> 이제, 본 발명에 따른 방법 및 장치를 하기 실시예로 설명한다.

실시예

<83> 도 1에서, 기존의 클라우스 플랜트(4) 및 결합된 테일 기체 정화 플랜트(6)를 하기 조성을 갖는 공급물 기체 스트림으로 처리한다:

<84> 71.78 몰% H₂S

<85> 14.44 몰% H₂O

<86> 11.11 몰% NH₃

<87> 2.00 몰% CO₂

<88> 0.66 몰% C₂H₆

<89> 상기 공급물 기체 스트림은, 아민 기체를 산패수 스트립퍼 기체와 함께, 아민 기체 2체적부 대 스트립퍼 기체 1체적부의 비율로 혼합하여 형성한다.

<90> 공급물 기체 스트림을 클라우스 플랜트(4)에 100 kmol/hr의 비율로 공급한다. 이는 202.73 kmol/hr의 비율로 공기 공급량을 요구한다. 따라서, 클라우스 플랜트의 노는 총 302.73 kmol/시간을 수용하기에 충분한 체적을 갖는다.

<91> 3개의 컴퓨터 시뮬레이션(SULSIM 5 프로그램을 사용)을 수행하여 하기 각각으로 공급물 기체를 통과시킴으로써 클라우스 플랜트의 효율 상승을 평가한다:

<92> A) 도 2에 도시된 장치 세트(2)

<93> B) 도 3에 도시된 장치 세트(2)

<94> C) EP-A 565 316의 도 4에 따른 플랜트(즉, 제 1 촉매적 클라우스 반응기 및 결합된 황 응축기를 생략한 것을 제외하고는 도 2와 동일한 플랜트)

<95> 상기 시뮬레이션을, 제 1 노로의 산소 공급물이 100% 순수하다는 가정하에 수행하였다.

<96> 상기 시뮬레이션의 결과를 아래 표 1에 나타내며, 여기서 모든 유량은 kmol/hr이다. 산소-증진된 클라우스 노의 작업의 선행 관행을 기준으로, 상기 프로그램은 이러한 노에서 달성된 전환율 %를 과소평가하며, 따라서 촉매적 수소화기중 외부 수소에 대한 요구치를 과대평가한다. 따라서 표 1에서 설명된 결과는 정확한 결과를 제공한다가 보다 본 발명에 따른 방법의 예의 실사가능성을 확인하는 정도로 이해해야 한다.

표 1

<97>

	A	B	C
공급 유량	100	100	100
제 1 노 또는 (Case B만) 제 1 노의 상류 연소 스테이지로의 산소유량	32	30	32
제 1 노 또는 (Case B만) 제 1 노의 상류 연소 스테이지의 출구 온도	1578°C	1508°C	1578°C
제 1 노의 하류 연소 스테이지(Case B만)로의 산소 유량	-	12	-
제 1 노의 하류 연소 스테이지(Case B만)의 출구온도	-	1028°C	-
촉매적 수소화기 입구에서의 H ₂ S 대 SO ₂ 몰비	21.3:1	4.12:1	4.2:1
촉매적 수소화기에 대한 외부 수소 공급량	-	4	2
총 전환율(H ₂ S → S)	78.4%	82.6%	57.5%

출구 기체중 H ₂ S	39몰%	53.8몰%	72.5몰%
출구 기체중 H ₂	34.1몰%	2.61몰%	1.74몰%
출구 유량	40.0	23.2	41.9

- <98> 이들 결과는 본 발명에 따른 방법의 2개의 예가 EP-A 565 316에 따른 방법의 예보다 낮은 배기 유량을 달성할 수 있어서, 더 큰 효율 상승도를 가능하게 함을 나타낸다. 또한, 실시예 A에서 배기 가스는 수소 생성물의 가능한 공급원이 분리될 수 있도록 상당한 수소 함량을 갖는다. 이러한 분리는 달성될 수 있는 효율 향상도를 실질적으로 증가시킬 것이다. 또한, 실시예 A중 어떠한 외부 수소의 공급도 필요하지 않다. 실시예 B는 또한 배기 유량이 실시예 A보다 실질적으로 낮다는 점에서 특히 유리하다.
- <99> 상기 결과를 기준으로, 개조된 장치(2)로의 산 기체의 최대 공급량을 계산하였다. 상기 계산 결과는 다음과 같다:
- <100> A - 300 kmol/hr
- <101> B - 545 kmol/hr
- <102> C - 275 kmol/hr
- <103> 따라서, 본 발명에 따른 방법 A는 3배의 효율 향상을 가능케하고 방법 B는 클라우스 플랜트(4)의 5배 이상의 효율 향상을 가능케한다.
- <104> 클라우스 플랜트(4)가 EP-A 0 237 217에 따르되, 여기서 단일 연소로가 직렬로 있는 2개의 연소로로 대체되어 (둘 모두에서 산소를 사용하여 연소를 지지한다) 작동되도록 전환되면 훨씬 큰 효율 상승이 가능해진다. 이제, 산 기체의 최대 공급량은 다음과 같아진다.
- <105> A - 640 kmol/hr
- <106> B - 1030 kmol/hr
- <107> C - 600 kmol/hr
- <108> 제 1 촉매 클라우스 반응기를 사용하는 또 다른 장점은 다음과 같다. 작동시, 클라우스 플랜트로의 공급물의 조성중 탄화수소의 농도가 갑작스럽게 변동할 수 있다. 결과적으로 제 1 노를 빠져나가는 기체중 이산화황 물분율은 변동하는 경향이 있다. 이산화황 농도(또는 황화수소 대 이산화황 비율)의 실제 시간 측정에 의존하는 조절 시스템은 제 1 노로의 산소의 유량을 증가시키므로써 탄화수소 농도에서의 변동을 보상한다. 이러한 변동은 콘트롤 시스템이 응답하는 능력보다 더 빠르게 그의 피크로부터 붕괴하는 경향이 있다. 따라서, 제 1 노로부터 배출 기체중 이산화황의 농도가 갑자기 증가한다. 제 1 촉매적 클라우스 반응기가 없으면, 촉매적 수소화기가 이러한 이러한 갑작스런 변동에 노출되어 상기 플랜트의 하류 부분에서 황의 침적으로 인해 상기 반응기로부터 이산화황 및/또는 황 증기가 누출될 위험이 높다. 그러나, 제 1 촉매적 클라우스 반응기는 촉매적 수소화 반응기의 상류에서 이산화황 농도를 실질적으로 감소시킬 수 있는 완충제로서 작용한다.
- <109> 도에 도시된 플랜트에 대한 다양한 변형 및 변화가 이루어질 수 있다. 예를 들면, 도 3에 도시된 플랜트(4)의 간략화가 폐열 보일러(24)중 다수의 경로를 사용하여 이루어질 수 있다. 결과적으로 제 1 경로로부터 기체가 랜스(302)가 위치한 챔버(도시되지 않음) 안으로 들어갈 수 있다. 따라서 이러한 챔버는 클라우스 노(16)의 제 2 스테이지(300)를 형성한다. 고온 기체는 챔버로부터 폐열 보일러(24)의 제 2 경로를 통해 유동하고 그의 하류는 황 응축기(26)로 직접 진행된다. 결과적으로, 폐열 보일러(304)가 함께 생략될 수 있다.
- <110> 또 다른 실시태양에서, 이덕터(48)를 생략하고 대신 팬의 필요성을 제거하기 위해 클라우스 플랜트(6)중 노(70)는 노(16)보다 상당히 저압에서 작동되었다. 낮은 작동 압력은 장치(4)를 개조할 때, 노(70)로의 총 기체 유동을 감소시켜 생성될 수 있다. 이는 특히 노(70)가 개조 전 산화제로서 공기를 사용하여 작동되면, 그러기 쉽다. 산소가 적어도 약간의 공기로 대체되면, 산화제의 유량은 바람직한 낮은 구동 압력을 제공하기에 필요한 양만큼 감소할 수 있다.
- <111> 추가의 실시태양에서, 이덕터(48)를 도 2 내지 5에 도시된 배열로부터 생략할 수 있고 도 7에 도시된 테일 기체 정유 플랜트중 반응기(90)와 응축기(92) 중간으로 이동시킬 수 있다.

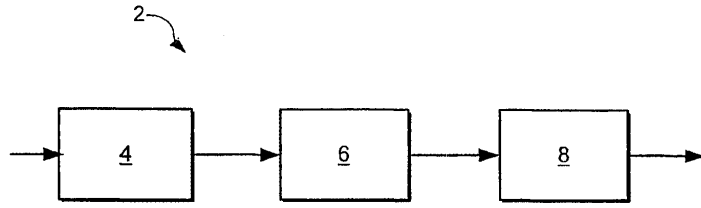
- <112> 상기 실시예는 어떻게 클라우스 플랜트의 큰 효율 향상이 달성될 수 있는지를 나타냈다. 이러한 효율 향상은 전환 효율 손실없이 달성될 수 있다는 것을 주목해야 한다.
- <113> 도 1에 도시된 플랜트가 테일 기체 정유 장치(8)를 갖지 않는다면 특히 유용하고 도 2 내지 5중 하나에 도시된 임의의 배열로 제 2 촉매적 클라우스 반응(또는 제 2 및 제 3 스테이지)을 제공함을 포함하는, 본 발명에 따른 방법 및 장치의 다른 예도 있다. 촉매적 클라우스 반응의 각각의 추가적인 스테이지 다음에 황 응축기가 있다. 각각의 이러한 황 응축기의 하류에는 기체 스트림의 재가열이 있다.
- <114> 이러한 플랜트의 일례에서, 배열(4)은 제 2 보조 클라우스 플랜트 부분을 사용할 수 있다. 예를 들면, 2개의 병렬의 기존의 플랜트(모두 클라우스 반응의 3개의 촉매적 스테이지를 사용함)를 단일 플랜트로 전환하고, 재가열기는 촉매적 수소화기(40)를 포함하는 개조된 스테이지들의 중간에서 개조된 열, 열 교환기(46) 및 직접 접촉 물 응축기(52)를 공급하는 하나의 기존의 플랜트의 촉매적 클라우스 스테이지의 최하류와 연결되어 있다. 직접 접촉 물 응축기(52)의 출구(60)로부터 발생하는 기체 스트림은 다른 기존의 클라우스 플랜트로 통과한다. 개조된 스테이지들을 공급하는 플랜트를 구성하는 촉매적 반응기의 최하류로부터 촉매를 제거하기 위해 그리고 촉매를 수소화 촉매로 대체하여 이러한 스테이지를 촉매적 수소화 장치로 만들기 위해 추가의 향상이 이루어진다. 따라서 이러한 방법은 개조될 필요가 있는 새로운 장치의 양을 감소시킨다. 다양한 다른 변형이 일반적으로 필요할 수 있으며, 예를 들면 임의의 불필요한 장치를 제거하고, 경우에 따라 개조된 플랜트의 전방 말단에 제 2 연소 스테이지 및 보조 장치를 장착하는 것이다.
- <115> 일반적으로 거의 모든 황화수소가 개조된 플랜트의 상류 노로 보내질 것이다.
- <116> 이로써, 각각 97.5%의 전환율을 갖는 2개의 플랜트를, 상기 2개의 플랜트의 결합된 용량보다 큰 용량 및 99%보다 큰 전환율을 갖는 단일 플랜트로 전환시킬 수 있다.
- <117> 최종적으로, 황화수소가 산소와 선택적으로 반응하여 황 증기와 수증기를 선택적 산화 촉매상에서 형성하는 촉매적 선택적 산화 스테이지를, 본 발명에 따른 방법 및 장치로 임의의 촉매적 클라우스 스테이지, 특히 도 6에 도시된 플랜트(6)의 최하류 촉매적 클라우스 스테이지로 대체하거나 여기에 추가할 수 있다. 선택적 산화 촉매는 당해 기술분야에 잘 공지되어 있다. 이러한 선택적 산화 스테이지는 테일 기체 정유 장치(8)가 도 1에 도시된 배열로부터 생략되면 황화수소의 황으로의 전환율을 향상시킬 수 있기 때문에, 플랜트(6)중 최종 촉매적 스테이지로서 특히 유용하다.

도면의 간단한 설명

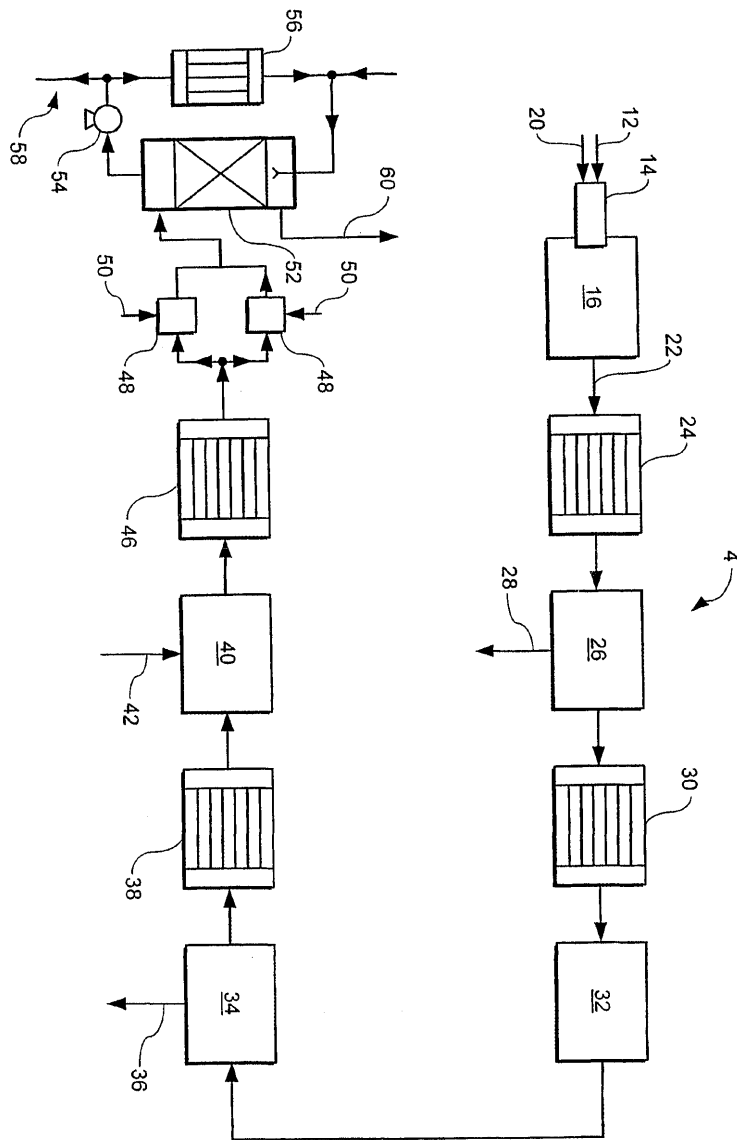
- <46> 본 발명에 따른 방법 및 장치를 첨부된 도면을 참조하여 설명한다.
- <47> 도 1은 개조된 장치 세트(4), 주 클라우스 플랜트(6) 및 테일 기체 정화 장치(8)를 포함하는, 황화수소를 함유하는 기체 스트림으로부터 황을 회수하기 위한 플랜트(2)의 일반화된 도식적 흐름도이다.
- <48> 도 2는 도 1에 나타낸 플랜트에 사용하기 위한 장치(2)의 구성을 나타내는 도식적 흐름도이다.
- <49> 도 3은 도 1에 나타낸 플랜트에 사용하기 위한 장치(2)의 제 1 선택적 구성을 나타내는 도식적 흐름도이다.
- <50> 도 4는 도 1에 나타낸 플랜트에 사용하기 위한 장치(2)의 제 2 선택적 구성을 나타내는 도식적 흐름도이다.
- <51> 도 5는 도 1에 나타낸 플랜트에 사용하기 위한 장치(2)의 제 3 선택적 구성을 나타내는 도식적 흐름도이다.
- <52> 도 6은 도 1에 나타낸 주 클라우스 플랜트(6)의 도식적 흐름도이다.
- <53> 도 7은 도 1에 나타낸 테일 기체 정화 장치(8)의 도식적 흐름도이다.
- <54> 상기 도면들은 규격화되지 않은 것이다. 상이한 도면에서 유사한 부분은 동일한 도면부호를 매겼다.

도면

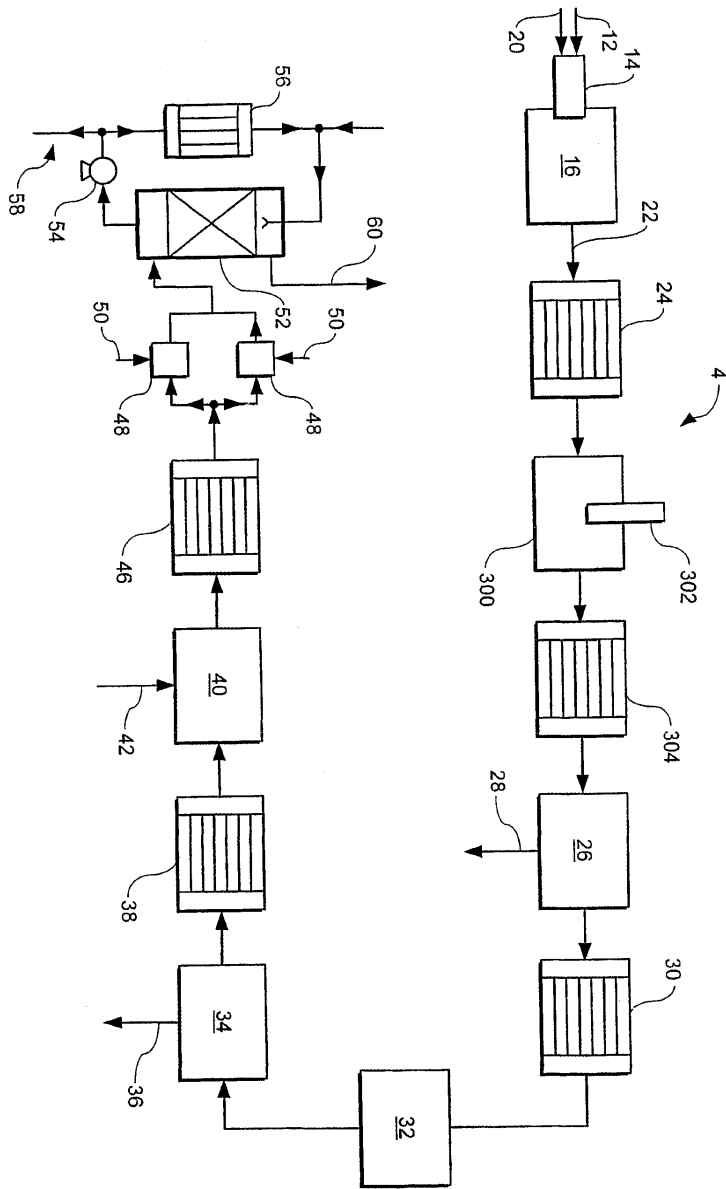
도면1



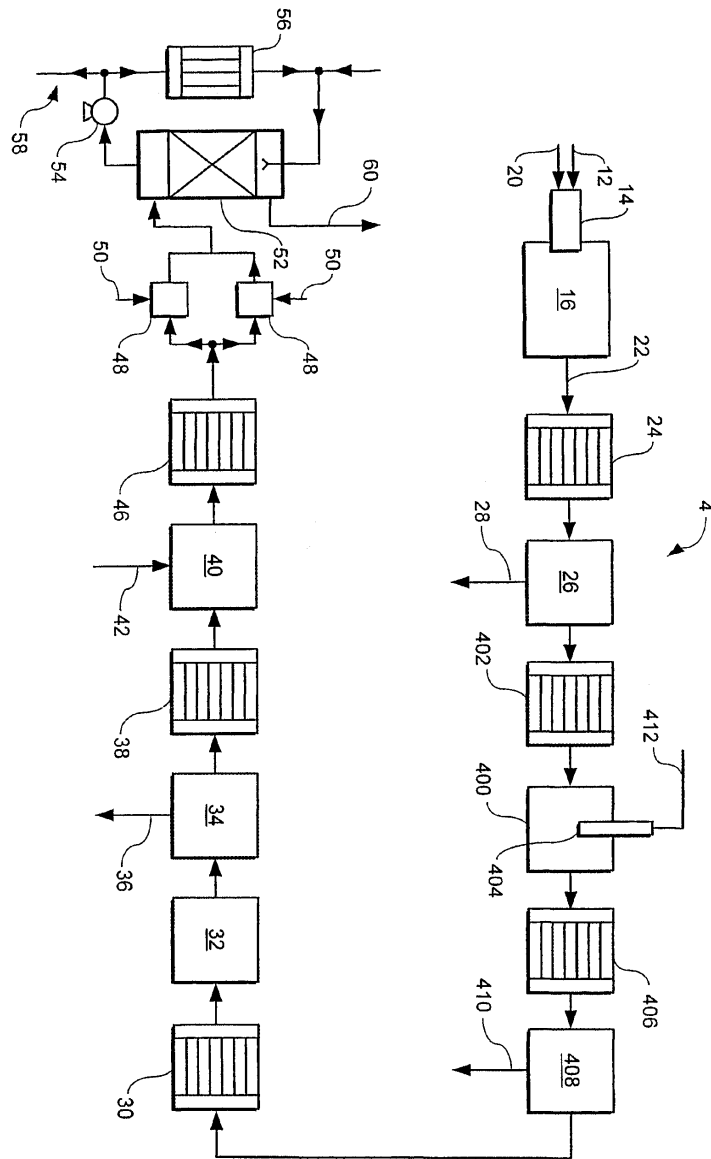
도면2



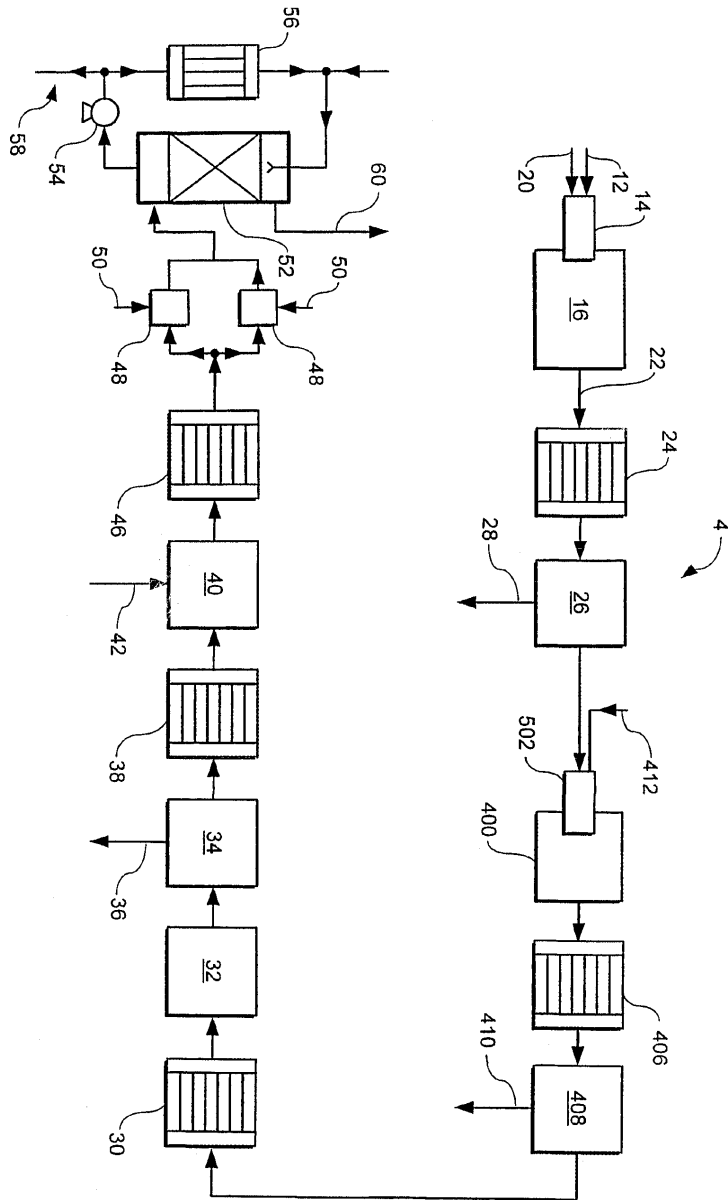
도면3



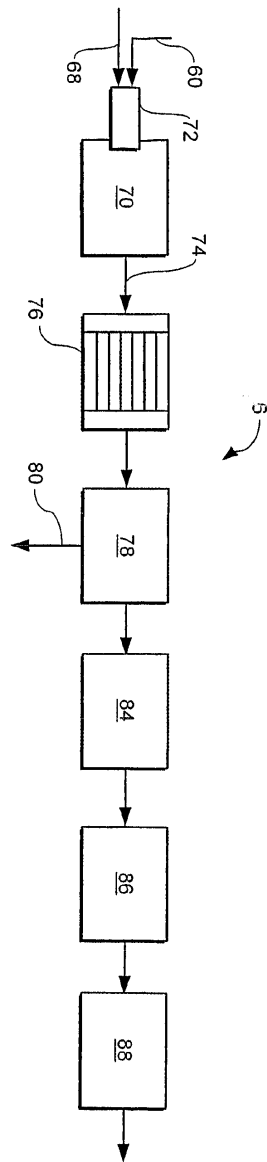
도면4



도면5



도면6



도면7

