



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0092973
(43) 공개일자 2020년08월04일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 17/04 (2006.01) C01B 17/69 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C01B 17/04 (2013.01)
C01B 17/0447 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2020-7015951</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2018년11월28일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2020년06월03일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2018/082753</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2019/105956
국제공개일자 2019년06월06일</p> <p>(30) 우선권주장
PCT/EP2017/080721 2017년11월28일
유럽특허청(EPO)(EP)
PA 2018 00244 2018년05월30일 덴마크(DK)</p> | <p>(71) 출원인
할도르 토프쉐 에이/에스
덴마크 디케이-2800 콩겐스 링비 할도르 토프쉐
알레 1</p> <p>(72) 발명자
리케 마즈
덴마크 2700 브뤼쇠이 하브레베이 30</p> <p>(74) 대리인
특허법인와이에스장</p> |
|---|---|

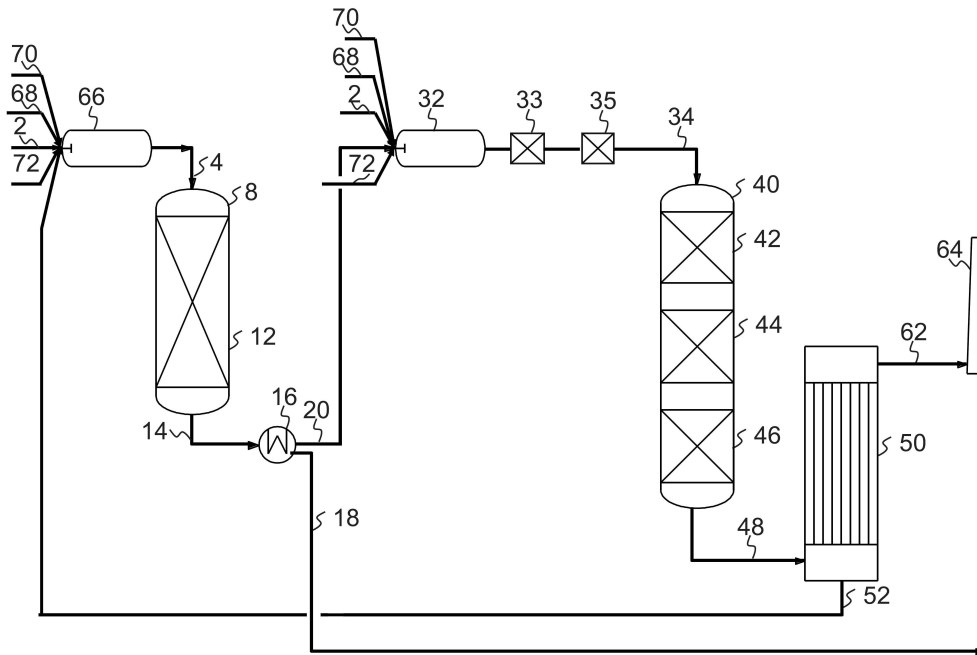
전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 발명의 명칭 황 및 황산의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 클라우스 반응로, 클라우스 가스 냉각 수단, 클라우스 전환 섹션, 클라우스 테일 가스 산화를 위한 수단 및 황산 섹션을 포함하는 공정 플랜트로서, 클라우스 반응로는 입구 및 출구를 가지고, 클라우스 가스 냉각 수단은 가스 입구, 가스 출구 및 선택적인 원소 황 출구를 가지고, 클라우스 전환 섹션은 가스 입구, 가스 출구 (뒷면에 계속)

대표도



및 원소 황 출구를 가지고, 황 산화를 위한 수단은 입구 및 출구를 가지고, 황산 섹션은 가스 입구, 가스 출구 및 황산 출구를 가지며, 클라우스 반응로의 입구는 공급원료 가스, 황산, 연료 및 산화제를 수용하도록 구성되고, 클라우스 반응로의 출구는 클라우스 가스 냉각 수단의 입구와 유체 연통하도록 구성되며, 클라우스 가스 냉각 수단의 출구는 클라우스 전환 섹션의 입구와 유체 연통하도록 구성되고, 황 산화를 위한 수단 클라우스 데일 가스 산화를 위한 수단의 입구는 상기 클라우스 전환 섹션 가스 출구의 출구와 유체 연통하도록 구성되고, 클라우스 데일 가스 산화를 위한 수단의 출구는 황산 섹션의 입구와 유체 연통하도록 구성되며, 또한 황산 섹션의 황산 출구가 상기 클라우스 반응로의 입구와 유체 연통하고 있는 것을 특징으로 하는 공정 플랜트, 및 관련된 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 이러한 과정이 황산의 원치않는 생성을 피할 뿐만 아니라 클라우스 공정 가스 부피를 감소시킨다는 관련된 이익을 가진다.

(52) CPC특허분류

C01B 17/69 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

30 vol%, 40 vol% 또는 50% 내지 99 vol% 또는 100 vol% H₂S 및 황산의 재순환 스트림을 포함하는 공급원료 가스로부터 황의 제조를 위한 방법으로서,

- a. 상기 공급원료 가스, 일정량의 재순환된 황산, 아화학량론적 양의 산소 및 선택적으로 일정량의 연료를 포함하는 클라우스 반응로 원료 스트림을 제공하는 단계,
 - b. 상기 클라우스 반응로 원료 스트림을 상승된 온도에서, 예컨대 900°C 위에서 작동하는 클라우스 반응로로 보내고, 클라우스 변환기 원료 가스를 제공하는 단계,
 - c. 상기 클라우스 변환기 원료 가스를 냉각시켜 냉각된 클라우스 변환기 원료 가스 및 선택적으로 일정량의 원소 황을 제공하는 단계,
 - d. 상기 냉각된 클라우스 변환기 원료 가스를 클라우스 반응에서 촉매 활성인 물질과 접촉하도록 보내는 단계,
 - e. 선택적으로 클라우스 반응에서 촉매 활성인 상기 물질로부터의 유출물을 냉각함으로써, 클라우스 테일 가스 및 원소 황을 인출하는 단계,
 - f. 상기 클라우스 테일 가스, 산소 및 연료를 포함하는 스트림을 공급원료 가스로서 900°C 위의 온도에서 작동하는 클라우스 테일 가스 산화를 위한 수단 및/또는 산화를 위한 촉매 수단으로 보내고, SO₂ 변환기 원료 가스를 제공하는 단계,
 - g. 상기 SO₂ 변환기 원료 가스를 SO₃으로의 SO₂ 산화에서 촉매 활성인 물질과 접촉하도록 보내고, SO₃ 부화 가스를 제공하는 단계,
 - h. 황산에 SO₃의 흡수에 의해 또는 SO₃의 수화에 의해, 상기 SO₃ 부화 가스를 농축 황산 및 SO₃ 고갈 가스로 전환하고, 냉각하고, 황산을 응축하는 단계
- 를 포함하며, 황산의 상기 재순환 스트림은 일정량의 상기 농축 황산을 포함하고, 농축 황산은 90% w/w 내지 98% w/w 또는 98.5% w/w H₂SO₄를 함유하는 것인, 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 클라우스 반응로 원료 스트림은 NH₃과 같은 비-원소 질소를 0.1 wt% 미만으로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 또한 클라우스 반응로 원료 스트림은 50 vol%, 20 vol%, 10 vol% 또는 1 vol% 미만의 N₂를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 클라우스 테일 가스의 H₂S:SO₂ 비는 2 아래, 바람직하게 0.05 또는 0.1 내지 1 또는 1.8인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 클라우스 테일 가스의 H₂S:SO₂ 비는 2 위, 바람직하게 2.5 또는 5 내지 10 또는 20인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 일정량의 추가의 공급원료 가스를 클라우스 테일 가스 산화를 위한 상기 수단으로 보내는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 추가의 공급원료 가스는 NH_3 과 같은 비-원소 질소를 5 vol%를 초과하여 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제 6 항 또는 제 7 항에 있어서, 추가의 공급원료 가스에서 황의 양은 이 과정에서 인출된 원소 황의 총량의 적어도 1 wt%, 2 wt% 또는 5 wt%인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 클라우스 반응에서 촉매 활성인 물질은 황산화 알루미늄(III) 또는 티타늄(IV) 산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 황산의 재순환 스트림에서 황의 양은 이 과정에서 인출된 원소 황의 총량의 1 wt%, 3 wt% 또는 5 wt%를 초과하고 17 wt%, 21 wt% 또는 25 wt% 미만인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 황산의 재순환 스트림은 압축 공기, N_2 또는 스팀에 의해 추진된 2개의 유체 노즐을 사용하여 또는 유압 노즐을 사용하여 상기 클라우스 반응로에서 무화되며, 클라우스 반응로에서의 체류 시간은 1.5초 내지 4초인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, 클라우스 반응로로 보내지는 조합된 스트림의 $H_2S:O_2$ 몰 비는 2.5를 초과하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서, 공급원료 중의 다른 산소 소비 종들에 대해 보정되고 클라우스 테일 가스 중의 불완전 산화 생성물에 대해 보정된 클라우스 반응로로 보내지는 조합된 스트림의 $H_2S:O_2$ 몰 비는 2.1, 2.2 또는 2.5를 초과하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서, 해당 공정에서 일정량의 가스가 선택적으로 냉각되고 공정 온도를 제어하기 위해 상류 위치로 보내지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 클라우스 반응로로 보내지는 하나 이상의 스트림은 고온 공정 스트림과의 열 교환에 의해 예열되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서, 클라우스 테일 가스 산화를 위한 상기 수단으로 보내지는 하나 이상의 스트림은 고온 공정 스트림과의 열 교환에 의해 예열되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서, SO_3 으로의 SO_2 산화에서 촉매 활성인 상기 물질은 바나듐을 포

합하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 18

제 1 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (h)에 따른 황산의 응축은 냉매과 SO₃ 부화 가스가 유리에 의해 분리된 응축기에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 19

제 1 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 있어서, 재순환된 황산의 양은 클라우스 반응로의 온도가 클라우스 반응로에 지원 연료의 첨가 없이 800℃, 900℃ 또는 1000℃ 내지 1300℃, 1400℃ 또는 1500℃가 되도록 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 20

클라우스 반응로, 클라우스 가스 냉각 수단, 클라우스 전환 섹션, 클라우스 테일 가스 산화를 위한 수단 및 황산 섹션을 포함하는 공정 플랜트로서, 클라우스 반응로는 입구 및 출구를 가지고, 클라우스 가스 냉각 수단은 가스 입구, 가스 출구 및 원소 황 출구를 가지고, 클라우스 전환 섹션은 가스 입구, 가스 출구 및 원소 황 출구를 가지고, 클라우스 테일 가스 산화를 위한 수단은 클라우스 테일 가스 입구, 클라우스 테일 가스 산화제 입구, 선택적인 연료 입구 및 선택적으로 추가의 공급원료 입구 및 출구를 가지고, 황산 섹션은 가스 입구, 가스 출구 및 황산 출구를 가지며, 클라우스 반응로의 입구는 공급원료 가스, 황산 및 클라우스 반응로 산화제를 수용하도록 구성되고, 클라우스 반응로의 출구는 클라우스 가스 냉각 수단의 입구와 유체 연통하도록 구성되며, 클라우스 가스 냉각 수단의 출구는 클라우스 전환 섹션의 입구와 유체 연통하도록 구성되고, 클라우스 테일 가스 산화를 위한 수단의 클라우스 테일 가스 입구는 상기 클라우스 전환 섹션 가스 출구의 출구와 유체 연통하도록 구성되고, 클라우스 테일 가스 산화를 위한 수단의 공정 가스 출구는 황산 섹션의 입구와 유체 연통하도록 구성되며, 황산 섹션의 황산 출구가 상기 클라우스 반응로의 입구와 유체 연통하는 것을 추가의 특징으로 하는 공정 플랜트.

청구항 21

제 20 항에 있어서, 상기 황산 섹션은 입구 및 출구를 가진 이산화황 산화 반응기 및 공정 가스 입구, 공정 가스 출구 및 황산 출구를 가진 공정측 및 냉매 입구 및 냉매 출구를 가진 냉매측을 가진 황산 응축기를 포함하고, 황산 응축기는 클라우스 반응로 산화제 및 클라우스 테일 가스 산화제 중 적어도 하나가 황산 응축기의 냉매측의 입구로 보내지고 황산 응축기의 냉매측의 출구로부터 인출됨으로써 예열되도록 구성되는 것을 특징으로 하는 공정 플랜트.

청구항 22

제 20 항 또는 제 21 항에 있어서, 고온 열 교환기 측 및 저온 열 교환기 측을 가진 적어도 하나의 열 교환기를 더 포함하며, 저온 열 교환기 측은 상기 공급원료 가스, 황산 및 산화제 중 하나를 상기 클라우스 반응로로 보내지기 전에 예열하도록 구성되고, 고온 열 교환기 측은 고온 공정 스트림을 냉각하도록 구성되는 것을 특징으로 하는 공정 플랜트.

청구항 23

제 22 항에 있어서, 고온 공정 스트림은 클라우스 테일 가스 산화를 위한 수단으로부터의 출구의 스트림, 클라우스 반응로로부터의 출구의 스트림 및 이산화황 산화 반응기로부터의 출구의 스트림으로 구성되는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 공정 플랜트.

청구항 24

제 20 항 내지 제 23 항 중 어느 한 항에 있어서, 클라우스 반응로는, 클라우스 반응로에 황산을 액적으로서 첨가하도록 구성된 하나 이상의 무화 노즐, 바람직하게 2개의 유체 무화 노즐 또는 유압 무화 노즐을 포함하는 것을 특징으로 하는 공정 플랜트.

청구항 25

제 20 항 내지 제 24 항 중 어느 한 항에 있어서, 입구 및 출구를 가진 SO₃ 환원 수단을 더 포함하며, SO₃ 환원 수단의 입구는 클라우스 반응로의 출구와 유체 연통하도록 구성되고, SO₃ 환원 수단의 출구는 클라우스 전환 섹션의 입구와 유체 연통하도록 구성되는 것을 특징으로 하는 공정 플랜트.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 H₂S의 원소 황 및 황산으로의 전환을 위한 방법에 관한 것으로서, 선택적으로 원소 황과 황산 간의 비율이 조정될 수 있다.

배경 기술

[0002] H₂S는 리파이너리 스트림의 수소화탈황 및 비스코스의 생산을 포함하는 많은 공정에서의 공통된 부산물이다. H₂S는 고도로 독성이고 냄새가 나며 환경상 문제가 되기 때문에 대기로 배출되기 전에 H₂S를 전환시키는 것이 바람직하다.

[0003] 리파이너리 공정은, 잘 알려진 고 농도 H₂S 가스를 생성하는 것 외에도, 소위 말하는 사워 수성 스트리퍼(sour water stripper) 가스를 또한 주로 생성할 수 있으며, 이것은 H₂S, H₂O 및 NH₃을 거의 등량으로 포함한다.

[0004] 특히 리파이너리들에서 H₂S 저감을 위해 선택된 과정은 80년 넘게 알려졌고 최적화된 클라우스 공정(Claus process)이다. 클라우스 공정은 클라우스 반응로에서 H₂S의 아화학량론적 연소에 의해 진행되며 SO₂가 생성되고, 클라우스 변환기 원료 가스(feed gas)가 제공된다. 후속 클라우스 공정은 H₂S 및 SO₂를 전환시켜 원소 황을 형성할 것이며, 이것은 응축되고 회수될 수 있다.

[0005] 전형적으로, 클라우스 공정의 제거 효율은 95% 내지 98%이며, 이것은 환경을 지키기에는 불충분하다. 따라서, 99%를 넘는 황 저감을 제공하고자 클라우스 공정 후에 테일 가스 처리를 제공하는 것이 흔히 실시된다. 테일 가스 처리는 주로 황산 취급 요건을 도입하고 있는 황산 플랜트이다.

[0006] 황산은 클라우스 반응로로 재순환될 수 있다는 것이 현재 확인되었으며, 여기서 그것은 황의 형성에 기여할 수 있고, 이에 더하여 클라우스 공정 크기 및 작동 비용의 최적화를 위한 기회를 제공할 수 있다.

[0007] WO 2012/152919 A1에 클라우스 테일 가스의 처리를 위한 황산 공정이 제시되며, 여기서는 클라우스 테일 가스 중에서 H₂S의 H₂SO₄로의 전환이 설명된다. 이 과정의 단계는 다음과 같다:

[0008] 1. 아화학량론적 산화

[0009] 2. 클라우스 전환

[0010] 3. 400-700°C에서 산소 부화 분위기에서 클라우스 테일 가스 중의 환원된 황 종들(H₂S)의 산화

[0011] 4. SO₂의 SO₃으로의 촉매 산화

[0012] 5. H₂SO₄의 응축

[0013] H₂SO₄ 생성물이 항상 바람직한 것은 아니라는 점이 인정되며, 황산을 상류 클라우스 반응로나 상기 설명된 H₂S 산화 단계로 재순환시키는 것이 제안된다. 그러나, 황산의 재순환은 단지 황산의 경감으로만 생각되며, WSA® 또는 클라우스 공정에서 H₂SO₄를 재순환시킨 결과는 평가된 적이 없었는데, 즉 H₂SO₄ 재순환에는 클라우스 반응로로 향하는 O₂ 양의 감소가 필요하다는 것이 인정되지 않았고, 클라우스 및 황산 공정에 대한 유익한 효과가 실현되지도 않았다. 이것은 특히 황산 플랜트로부터 고도로 농축된 황산이 재순환되는 경우에 그러하다.

[0014] WO 2012/152919 A1에서는 원하는 작동 온도를 얻기 위해 클라우스 반응로 및 H₂S 산화 단계 양쪽에서 지원 연료가 필요할 수 있다는 것이 또한 인정되었으며, 황산 공정에서 H₂S 산화를 위한 지원 연료로서 공급원료 가스를

사용하는 것의 유의한 효과는 실현되지 않는다.

[0015] 따라서, H₂SO₄를 클라우스 반응으로 재순환시키는 것의 목적은 본질적으로 작업 과정을 제공하는 것이 아니며, 추가의 공정 변형을 필요로 할 것이다.

발명의 내용

[0016] 본 발명에 따라서, 클라우스 공정이 황산 공정과 조합된, 증가된 효율로 H₂S를 원소 황으로 전환하기 위한 방법이 제시된다. 이에 더하여, 두 공정을 최적으로 조합한 상승작용이 실현된다. 이 방법에 따라서, 클라우스 테일 가스를 처리하는, 황산 공정에서 생성된 황산은 분해 및 원소 황 생성을 위해 클라우스 반응으로 재순환된다.

[0017] 본 출원의 목적에 있어서, 산소의 화학량론적 양은 원료 가스 중의 N, H, C, S 및 O로부터 유래된 생성물들이 N₂, H₂O, CO₂ 및 SO₂라는 가정하에 정의되어야 한다. 산소가 화학량론적 양 미만으로 존재한다면('아화학량론적'이라고도 한다), 이것은 모든 원료 성분이 완전히 산화되지 않은 것을 의미한다. 클라우스 플랜트 가스 원료의 경우, 이것은 아화학량론적 연소/반응 후 공정 가스가 원료 스트림(들)으로부터의 미전환 H₂S, NH₃ 및 탄화수소와 O₂ 결핍 환경에서 형성된 H₂, CO, COS, SO₂ 및 CS₂를 함유할 것이라는 것을 의미한다.

[0018] 본 출원의 목적에 있어서, 연료는 O₂로 산화되었을 때 N₂, H₂O, CO₂ 및 SO₂를 반응 생성물로서 형성하고 반응에 의해 실질적인 양의 에너지를 방출할 것인 조성물로서 정의되어야 한다. 탄화수소의 혼합물(예를 들어, CH₄ 및 C₂H₆을 가진, 천연가스)뿐만 아니라 H₂S가 전형적인 연료 가스이지만, 연료 가스는 또한 CO, NH₃ 및 H₂를 포함할 수도 있다.

[0019] 본 출원의 목적에 있어서, 산소(O₂)는 O₂를 함유하는 스트림, 예컨대 공기, 부화 공기 및 순수한 산소로서 이해되지만, 또한 O₂를 함유하는 공정 가스일 수도 있다.

[0020] 본 출원의 목적에 있어서, H₂S 및 SO₂ 이외의 다른 종으로의 산화에 대해 보정된 H₂S 및 O₂의 클라우스 화학량론적 양은 부분적으로 산화된 생성물(H₂S 및 SO₂ 이외의 다른 것들)로 인한 미충족 O₂ 소비 및 클라우스 공정 화학량론을 가정한 이론적 O 요건으로부터 계산되어야 한다.

[0021] 본 출원의 목적에 있어서, 단위 wt%는 중량/중량%를 지정하는 것이고, 단위 vol%는 부피/부피%를 지정하는 것이다.

[0022] 본 출원의 목적에 있어서, 기체상에서의 농도가 주어진 경우, 달리 명시되지 않는다면, 그것은 부피/부피 농도로 주어진다.

[0023] 입구에 있는 황 종들은 알짜 클라우스 반응에 따라서 산화되는 것으로 가정되며, 평균적으로 S 원자 당 하나의 O 원자를 소비한다. 질소 원자는 O 소비를 수반하지 않는 것으로 가정된다. 수소 종들은 C 원자 당 2개의 O 원자 및 H 원자 당 1/2개의 O 원자의 소비를 수반하는 것으로 가정된다:

[0024]
$$n_{O, \text{Claus}} = 2n_C + \frac{1}{2}n_H + n_S$$

[0025] 산소 소비는, 예를 들어 COS + 3/2 O₂를 CO₂ 및 SO₂로 산화시키는 것과 같이, 생성물을 이론적 최종 생성물로 완전히 산화시키기 위해 필요한 산소 소비에 따른 불완전 산화로 인해 보정되어야 한다. 여기 제시된 불완전 산화의 생성물은 단지 예들일 뿐이며 완전한 리스트는 아닌 것으로 간주된다.

$$n_{O, \text{불완전}} = 3n_{\text{COS}} + 6n_{\text{CS}_2} + n_{\text{CO}}$$

$$n_{O_2, \text{보정}} = \frac{1}{2} (n_{O, \text{화학량론적}} - n_{O, \text{불완전}})$$

[0026]
$$c_{O_2, \text{보정}} = \frac{1}{2} (n_{O, \text{화학량론적}} - n_{O, \text{불완전}}) / n_{\text{총계}}$$

[0027] 클라우스 공정에서 보정된 산소 소비는 실제로, 아마도 다른 스트림들의 부피 및 조성과 조합하여, 공정 플랜트

의 클라우스 섹션을 오가는 스트림들의 부피 및 조성을 분석한 것으로부터 평가될 수 있다.

- [0028] 광범한 양태에서, 본 발명은 30 vol%, 40 vol% 또는 50% 내지 99 vol% 또는 100 vol% H₂S 및 황산의 재순환 스트림을 포함하는 공급원료 가스로부터 황의 제조를 위한 방법에 관한 것으로서, 상기 방법은
- [0029] a. 상기 공급원료 가스, 일정량의 재순환 황산, 아화화학량론적 양의 산소 및 선택적으로 일정량의 연료를 포함하는 클라우스 반응로 원료 스트림을 제공하는 단계,
- [0030] b. 상기 클라우스 반응로 원료 스트림을 상승된 온도, 예컨대 900°C 위에서 작동하는 클라우스 반응로로 보내서 클라우스 변환기 원료 가스를 제공하는 단계,
- [0031] c. 상기 클라우스 변환기 원료 가스를 냉각시켜 냉각된 클라우스 변환기 원료 가스 및 선택적으로 일정량의 원소 황을 제공하는 단계,
- [0032] d. 상기 냉각된 클라우스 변환기 원료 가스를 클라우스 반응에서 촉매 활성인 물질과 접촉하도록 보내는 단계,
- [0033] e. 선택적으로 클라우스 반응에서 촉매 활성인 상기 물질로부터의 유출물을 냉각함으로써, 클라우스 테일 가스 및 원소 황을 인출하는 단계,
- [0034] f. 상기 클라우스 테일 가스, 산소 및 연료를 포함하는 스트림을 공급원료 가스로서 900°C 위의 온도에서 작동하는 클라우스 테일 가스 산화를 위한 수단 및/또는 산화를 위한 촉매 수단에 보내서 SO₂ 부화 변환기 원료 가스를 제공하는 단계,
- [0035] g. 상기 SO₂ 부화 변환기 원료 가스를 냉각시켜 냉각된 SO₂ 변환기 원료 가스를 제공하는 단계,
- [0036] h. 상기 SO₂ 변환기 원료 가스를 SO₃으로의 SO₂ 산화에서 촉매 활성인 물질과 접촉하도록 보내서 SO₃ 부화 가스를 제공하는 단계,
- [0037] i. 황산에 SO₃의 흡수에 의해 또는 SO₃의 수화에 의해, 상기 SO₃ 부화 가스를 농축 황산 및 SO₃ 고갈 가스로 전환하고, 냉각하고, 황산을 응축하는 단계
- [0038] 를 포함하며, 상기 황산의 재순환 스트림은 일정량의 상기 농축 황산을 포함하고, 농축 황산은 90% w/w 내지 98% w/w 또는 98.5% w/w H₂SO₄를 함유하며, 이러한 과정의 관련된 이익은 높은 전환율 및 열 효율을 가지고, 원치않는 황산의 형성이 회피된다는 것이다. 클라우스 반응로 및 900°C 위에서 작동하는 클라우스 테일 가스 산화를 위한 수단은 존재하는 구성성분들의 완전한 전환을 보장하는 효과를 가지며, 이것은 선택적으로 공급원료 가스에 더하여 연료의 존재를 필요로 할 수 있다. 이에 더하여, 클라우스 반응로에서는 균질한 클라우스 반응이 일어날 것이고, 이로써 클라우스 변환기 원료 가스가 냉각될 때 황이 인출될 수 있다. 클라우스 테일 가스 산화를 위한 수단에 공급된 스트림은 전형적으로 클라우스 테일 가스로부터의 연료인 H₂S 및/또는 H₂, 탄화수소 또는 다른 연료를 포함하는 별도의 스트림을 포함한다. 언급된 방법 단계에 더하여, 상기 방법은 상기 과정이 일어나도록 적절한 범위로 온도를 변화시키기 위한 열 교환과 같은 추가의 단계를 포함할 수 있다.
- [0039] 추가의 구체예에서, 클라우스 반응로 원료 스트림은 0.1 wt% 미만의 비-원소 질소, 예컨대 NH₃을 포함하며, 관련된 이익은, 예를 들어 클라우스 응축기(들)를 막히게 할 수 있는 암모니아 염의 형성이 회피된다는 것이다.
- [0040] 추가의 구체예에서, 클라우스 반응로 원료 스트림은 50 vol%, 20 vol%, 10 vol% 또는 1 vol% 미만의 N₂를 포함하며, 관련된 이점은 클라우스 반응로에서 고온을 사용하는 과정, 및 N₂의 감소된 존재로 인해, 감소된 공정 가스 부피를 제공한다는 것이다. 이것은 산소 공급원으로서 순수한 O₂ 또는 산소 부화 공기를 사용함으로써 달성될 수 있다.
- [0041] 대안의 방법에서, 단계 d 및 e는 순차적으로 2-5회 수행되며, 관련된 이익은 황이 인출될 때 생성물 쪽을 향해 평형이 이동함으로써 다수의 클라우스 공정 단계가 수행되었을 때 상기 방법에서 더 높은 전환율을 가능하게 한다는 것이다.
- [0042] 대안의 방법에서, 단계 g는 380°C 내지 450°C의 온도에서 순차적으로 2-5회 수행되고, 중간 냉각 및 전형적으로 또한 단계 g와 h 사이에 냉각이 이루어지며, 관련된 이익은 발열 과정의 평형이 생성물을 향해 이동하고, 따라서 다수의 SO₂ 산화 층이 최적 온도에서 작동할 때 상기 방법에서 더 높은 전환율을 가능하게 한다는 것이다.

- [0043] 추가의 구체예에서, 상기 클라우스 테일 가스의 비는 2 위, 바람직하게 2.5 또는 5 내지 10 또는 20이며, 이러한 원료 가스의 관련된 이익은 클라우스 테일 가스 산화를 위한 수단에 H₂S 함유 클라우스 테일 가스를 제공한다는 것이다. 증가된 양의 H₂S를 함유하는 이러한 원료 가스는 H₂S 산화가 실질적인 양의 에너지를 방출하기 때문에 연료 가스 첨가에 대한 필요성을 최소화하지만, SO₂는 클라우스 테일 가스 산화를 위한 수단에서 에너지를 방출하지 않는다. 이러한 테일 가스 조성은 클라우스 변환기 원료 가스의 H₂S:SO₂ 비가 2:1을 약간 넘을 경우 얻어질 수 있다.
- [0044] 추가의 구체예에서, 상기 클라우스 테일 가스의 H₂S:SO₂ 비는 2 아래, 바람직하게 0.05 또는 0.1 내지 1 또는 1.8이며, 관련된 이익은 실질적으로 H₂S 무함유 클라우스 테일 가스를 가진다는 것이다. 하류 황산 플랜트에서, 이러한 실질적으로 H₂S 무함유 클라우스 테일 가스는 이점일 수 있는데, SO₂ 전환 촉매 없이는 SO₂가 산화하지 않을 것이고, 따라서 촉매 H₂S 산화(H₂S를 함유하는 공급원료 가스의 제어된 우회)와 촉매 H₂S 산화 주변의 공정 가스 세순환의 조합하에 클라우스 테일 가스를 예열하는 것이 가능할 것이며, 이로써 H₂S 산화 촉매를 가로지른 온도 증가가 엄중히 제어될 수 있기 때문이다. 클라우스 테일 가스에서 H₂S 농도가 불명이면 및/또는 변화한다면, H₂S 산화 촉매가 과열될 위험이 높다. 이러한 테일 가스 조성은 클라우스 변환기 원료 가스의 H₂S:SO₂ 비가 2:1을 약간 밑도는 경우 얻어질 수 있다.
- [0045] 추가의 구체예에서, 상기 방법은 추가의 공급원료 가스의 일정량을 클라우스 테일 가스 산화를 위한 상기 수단으로 보내는 단계를 더 포함하며, 관련된 이점은 황산 공정에 추가적인 황 및 연료를 제공한다는 것이다. 추가의 공급원료 가스는, 황산 공정에서의 처리 전에 소각될 수 있는 불순물, 및/또는 황산 생성 및 클라우스 테일 가스 산화를 위한 수단에서의 연소에 기여할 수 있는 황화수소 및 다른 연료들을 포함할 수 있다. 추가의 공급원료 가스가 많은 양의 비활성 가스 또는 황 무함유 연료를 포함하는 경우, 상기 방법은 또한 비-기여 유량으로 인해 클라우스 변환기 규모의 증가가 회피된다는 이익을 가진다. 추가의 공급원료 가스는 공급원료 가스와 동일한 공급원으로부터 기원할 수 있거나, 또는 그것은 상이한 공급원으로부터 기원할 수 있다.
- [0046] 추가의 구체예에서, 상기 추가의 공급원료 가스는 NH₃과 같은 비-원소 질소를 5 vol%를 초과하여 포함하며, 관련된 이익은 클라우스 반응로의 아화학량론적 분위기에서 산화하기 어려울 수 있는 비-원소 질소 구성성분이 클라우스 테일 가스 산화를 위한 수단으로 보내질 수 있는 과정을 가능하게 한다는 것이다. 이러한 과정은 추가의 공급원료 가스가 H₂S, NH₃ 및 H₂O를 포함하는 사워 수성 스트리퍼(SWS) 가스인 경우 특히 유익할 수 있다; 이 중 단지 H₂S만 클라우스 공정에서 바람직하며, NH₃은 암모니아 염에 의한 잠재적 막힘으로 인해 클라우스 공정에서 문제가 된다. 대신, 이러한 SWS 가스는 NH₃을 취급한다고 잘 알려져 있는 황산 플랜트로 보내질 수 있다.
- [0047] 추가의 구체예에서, 추가의 공급원료 가스 중 황의 양은 상기 방법에서 인출된 원소 황의 총량의 적어도 1 wt%, 2 wt% 또는 5 wt%이며, 이러한 공급원료 가스의 관련된 이익은 열 에너지를 제공하면서 황 경감에도 기여할 수 있다는 것이다.
- [0048] 추가의 구체예에서, 클라우스 반응에서 촉매 활성인 물질은 활성화 알루미늄(III) 산화물 또는 티타늄(IV) 산화물을 포함하며, 이러한 물질의 관련된 이익은 원소 황의 생성을 위한 효과적인 과정을 제공한다는 것이다.
- [0049] 추가의 구체예에서, 단계 (d)는 200 mbar g 내지 700 mbar g의 압력, 200°C 내지 350°C의 온도 및 800 Nm³/h/m³ 내지 3000 Nm³/h/m³의 공간 속도하에 수행되며, 이러한 조건의 관련된 이익은 원소 황의 생성에 효과적이라는 것이다.
- [0050] 추가의 구체예에서, 단계 (d)는 100°C 내지 150°C의 온도에서 수행되고, 단계 (e)는 액체상 또는 기체상으로 응축된 원소 황을 인출하기 위해 클라우스 반응에서 촉매 활성인 상기 물질을 주기적으로 가열하는 단계를 수반하며, 저온의 관련된 이익은 저온으로 인해는 물론 반응 생성물이 제거되기 때문에 SO₂ 및 H₂S의 원소 황으로의 매우 높은 전환율을 달성하는데 유익하다는 것이고, 높은 전환율을 위한 훨씬 더 좋은 조건이 제공된다.
- [0051] 추가의 구체예에서, SO₂의 SO₃으로의 전환에서 촉매 활성인 상기 물질은 바나듐을 포함하며, 이러한 물질의 관련된 이익은 황산의 생성을 위한 효과적인 과정을 제공한다는 것이다.

- [0052] 추가의 구체예에서, 상기 단계 (h)는 50 mbar g 내지 200 mbar g의 압력, 380°C 내지 520°C의 온도 및 촉매 층당, $800 \text{ Nm}^3/\text{h/m}^3$ 내지 $1500 \text{ Nm}^3/\text{h/m}^3$ 의 공간 속도하에 수행되며, 이러한 조건의 관련된 이익은 SO_3 을 형성하기 위한 SO_2 의 산화에 효과적이라는 것이다.
- [0053] 추가의 구체예에서, 황산의 재순환된 스트림 중 황의 양은 상기 방법에서 인출된 원소 황의 총량의 1 wt%, 3 wt% 또는 5 wt% 초과 및 17 wt%, 21 wt% 또는 25 wt% 미만이다. 하한을 넘는 재순환은 감소된 공정 가스 부피의 효과를 제공한다는 이익을 가지며, 상한 미만의 재순환은 가외의 공정 부피 및 작동 비용을 가져오는 추가적인 연료가 클라우스 반응로에 첨가되어야 하는 상황을 피한다. 특히 클라우스 반응로의 산소 공급원이 산소 부화 공기인 경우, 재순환된 황산과 인출된 황 원소 사이의 비가 높은 것이, 예컨대 10% 위인 것이 유익하다.
- [0054] 추가의 구체예에서, 황산의 재순환된 스트림 중의 황산은 압축 공기, N_2 또는 스팀에 의해 추진되는 2개의 유체 노즐을 사용하여, 또는 유압 노즐을 사용하여 상기 클라우스 반응로에서 무화되고, 클라우스 반응로에서의 체류 시간은 1.5초 내지 4초이며, 이러한 노즐의 관련된 이익은 작은 액적으로의 무화를 제공하고, 이러한 체류 시간이 황산 액적의 완전한 증발에 충분하다는 것이다.
- [0055] 추가의 구체예에서, 클라우스 반응로로 보내진 조합된 스트림의 물 비 $\text{H}_2\text{S}:\text{O}_2$ 는 적어도 2.5이며, 이러한 저 산소 원료의 관련된 이익은 H_2SO_4 의 열 해리로부터의 기여로부터 H_2S 의 SO_2 로의 아화학량론적 부분 전환을 가능하게 하고, 클라우스 변환기 원료 가스에서 2.0의 원하는 $\text{H}_2\text{S}:\text{SO}_2$ 비를 얻기 위한 잔류 산소를 제공한다는 것이다.
- [0056] 추가의 구체예에서, 공급원료 중의 다른 산소 소비 종들에 대해 보정되고 클라우스 테일 가스 중의 불완전 산화 생성물에 대해 보정된 클라우스 반응로로 보내진 조합된 스트림의 물 비 $\text{H}_2\text{S}:\text{O}_2$ 는 2.1, 2.2 또는 2.5를 초과하며, 관련된 이익은 나머지 필요한 산소 원자가 황산으로부터 제공됨으로써 상기 과정으로 보내지는 분자 산소가 감소되며, 따라서 대기 공기로부터 산소의 충분한 공급과 비교하여, 더 적은 비활성 질소가 제공되고, 관련하여 공정 가스 유량이 감소한다는 것이다.
- [0057] 추가의 구체예에서, 상기 방법에서 가스의 일정량이 선택적으로 냉각되고 공정 온도를 제거하기 위해 상류 위치로 보내지며, 관련된 이익은 고도로 발열인 과정의 온도의 능동적 제어를 가능하게 한다는 것이다. 가스가 이미 상류 위치에서의 온도보다 저온인 경우 냉각은 필수적이지 않을 수 있다.
- [0058] 추가의 구체예에서, 상기 클라우스 반응로로 보내지는 하나 이상의 스트림은 고온 공정 스트림과의 열 교환에 의해 예열되며, 관련된 이익은 황산의 증발 및 공급원료의 전환을 위한 원하는 온도를 달성하기 위한 지원 연료에 대한 요구가 최소화되거나 회피된다는 것이다.
- [0059] 추가의 구체예에서, 클라우스 테일 가스 산화를 위한 상기 수단으로 보내지는 하나 이상의 스트림은 고온 공정 스트림과의 열 교환에 의해 예열되며, 관련된 이익은 SO_2 의 연소 및 후속 산화를 위한 원하는 온도를 달성하기 위한 지원 연료에 대한 요구가 최소화되거나 회피된다는 것이다.
- [0060] 추가의 구체예에서, SO_3 으로의 SO_2 산화에서 촉매 활성인 상기 물질은 바나듐을 포함하며, 이러한 물질의 관련된 이익은 SO_2 의 산화를 위한 높은 활성을 가진다는 것이다.
- [0061] 추가의 구체예에서, 단계 (h)에 따른 황산의 응축은 냉매와 SO_3 부화 가스가 유리에 의해 분리된 응축기에서 수행되며, 관련된 이익은 황산의 응축이 부식에 강한 장비에서 수행된다는 것이다. 유리는 구체적으로 불규산염 유리일 수 있다. 유리는 냉매가 들어있는 수평 유리관, 또는 SO_3 부화 가스와 응축된 황산이 들어있는 수직 유리관의 형태일 수 있다. 냉매는 우선적으로 상승된 온도에서 작동하는 과정을 의도한 공정 가스일 수 있고, 따라서 클라우스 테일 가스 산화를 위한 수단으로 보내지는 클라우스 테일 가스와 같은 예열된 공정 가스 또는 클라우스 반응로 또는 클라우스 테일 가스 산화를 위한 수단 중 한쪽 또는 양쪽으로 보내지는 산화제를 수용하는 것으로부터 이익을 얻는다.
- [0062] 추가의 구체예에서, SO_2 의 SO_3 으로의 산화 또는 H_2S 의 원소 황으로의 산화를 위한 상기 촉매 활성 물질 중 적어도 하나 및/또는 상기 촉매 활성 물질 중 하나로부터 인출된 적어도 하나의 생성물은 증간 열 교환 또는 내부 냉각 촉매 반응기와 같은 열 교환에 의해 냉각되며, 관련된 이익은 증간 열 교환이나 관형 또는 열관 냉각 회로를 가진 끓는물 반응기와 같은 내부 냉각 촉매 반응기에 의해 고도로 발열인 과정의 온도의 능동적 제어를 가능

하게 한다는 것이다.

- [0063] 추가의 구체예에서, 재순환되는 황산의 양은 클라우스 반응로의 온도가 클라우스 반응로에 지원 연료의 첨가 없이 800℃, 900℃ 또는 1000℃ 내지 1300℃, 1400℃ 또는 1500℃가 되도록 선택되며, 이 온도 범위의 관련된 이익은 아화학량론적 조건에서 공급원료 중의 불순물의 산화에 충분한 동시에 과도한 재료 비용을 피할만큼 충분히 낮다는 것이다. 재순환되는 황산의 양은 제어 루프에서, 측정된 온도의 함수로서, 또는 계산된 재료 및 열 균형에 따른 공정 설계에 근거하여 제어될 수 있다.
- [0064] 본 발명의 추가의 양태는 클라우스 반응로, 클라우스 가스 냉각 수단, 클라우스 전환 섹션, 클라우스 테일 가스 산화를 위한 수단 및 황산 섹션을 포함하는 공정 플랜트에 관한 것이며, 여기서 클라우스 반응로는 입구 및 출구를 가지고, 클라우스 가스 냉각 수단은 가스 입구, 가스 출구 및 선택적인 원소 황 출구를 가지고, 클라우스 전환 섹션은 가스 입구, 가스 출구 및 원소 황 출구를 가지고, 클라우스 테일 가스 산화를 위한 수단은 공정 가스 입구, 클라우스 테일 가스 산화제 입구 및 선택적으로 추가의 공급원료 입구 및 공정 가스 출구를 가지고, 황산 섹션은 가스 입구, 가스 출구 및 황산 출구를 가지며, 클라우스 반응로의 입구는 공급원료 가스, 황산, 연료 및 클라우스 반응로 산화제를 수용하도록 구성되고, 클라우스 반응로의 출구는 클라우스 가스 냉각 수단의 입구와 유체 연통하도록 구성되며, 클라우스 가스 냉각 수단의 출구는 클라우스 전환 섹션의 입구와 유체 연통하도록 구성되고, 클라우스 테일 가스 산화를 위한 수단의 클라우스 테일 가스 입구는 상기 클라우스 전환 섹션 가스 출구의 출구와 유체 연통하도록 구성되고, 클라우스 테일 가스 산화를 위한 수단의 공정 가스 출구는 황산 섹션의 입구와 유체 연통하도록 구성되며, 황산 섹션의 황산 출구가 상기 클라우스 반응로의 입구와 유체 연통하는 것을 추가의 특징으로 하고, 이러한 과정의 관련된 이익은 원치않는 황산 생성을 피하고 공정 가스 부피를 감소시킨다는 것이다.
- [0065] 추가의 구체예에서, 상기 황산 섹션은 입구 및 출구를 가진 이산화황 산화 반응기 및 공정 가스 입구, 공정 가스 출구 및 황산 출구를 가진 공정측과 냉매 입구 및 냉매 출구를 가진 냉매측을 가진 황산 응축기를 포함하고, 여기서 황산 응축기는 선택적으로 클라우스 반응로 산화제 및 클라우스 테일 가스 산화제 중 적어도 하나가 황산 응축기의 냉매측의 입구로 보내지고 황산 응축기의 냉매측의 출구로부터 인출됨으로써 예열되도록 구성되며, 이러한 공정 플랜트의 관련된 이익은 고도로 에너지 효율적이며 공정 가스로부터 황을 제거하는데 매우 효율적이라는 것이다.
- [0066] 추가의 구체예에서, 공정 플랜트는 고온 열 교환기 측 및 저온 열 교환기 측을 가진 적어도 하나의 열 교환기를 더 포함하며, 저온 열 교환기 측은 상기 공급원료 가스, 황산 및 산화제 중 하나를 클라우스 테일 가스 산화를 위한 상기 수단으로 보내기 전에 예열하도록 구성되고, 고온 열 교환기 측은 고온 공정 스트림을 냉각하도록 구성되며, 관련된 이익은 공정 플랜트의 에너지 효율이 증가한다는 것이다. 열 교환기는 가스/가스 열 교환 타입일 수 있거나, 또는 스팀 회로 또는 다른 열 교환 매체를 이용하는 것일 수 있다.
- [0067] 추가의 구체예에서, 고온 공정 스트림은 클라우스 테일 가스 산화를 위한 수단으로부터의 출구의 스트림, 클라우스 반응로로부터의 출구의 스트림 및 이산화황 산화 반응기로부터의 출구의 스트림으로 구성되는 군으로부터 선택되며, 관련된 이익은 에너지 효율을 제공한다는 것이다.
- [0068] 추가의 구체예에서, 클라우스 반응로는, 액적으로서 클라우스 반응로에 황산을 첨가하도록 구성된, 하나 이상의 무화 노즐, 바람직하게 2개의 유체 무화 노즐 또는 유압 무화 노즐을 포함하며, 관련된 이익은 황산 액적이 작고, 따라서 빠르게 완전히 증발한다는 것이다.
- [0069] 추가의 구체예에서, 공정 플랜트는 입구 및 출구를 가진 SO₃ 환원 수단을 더 포함하며, SO₃ 환원 수단의 입구는 클라우스 반응로의 출구와 유체 연통하도록 구성되고, SO₃ 환원 수단의 출구는 클라우스 전환 섹션의 입구와 유체 연통하도록 구성되며, 이러한 수단의 관련된 이익은 클라우스 전환 섹션의 촉매 활성 물질과 접촉하도록 황산 SO₃ 또는 O₂를 보내는 것이 효과적으로 회피된다는 것이다. SO₃ 환원 수단은 바람직하게, 예를 들어 Al, Ti, Si, 규조토, Zr, Mg 및 코디에라이트 중 하나 이상의 화합물 상에 담지된 V, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Ni, Mo, W, Sb, Ti 및 Bi 중 하나 이상의 화합물을 포함하는, 촉매 활성 물질일 수 있다. SO₃ 환원 수단은 별도의 반응기에, 별도의 반응기 층에 또는 클라우스 반응에서 촉매 활성인 물질의 위에 놓인 촉매 활성 물질의 층으로서 위치될 수 있다.
- [0070] 본 발명은 클라우스와 황산 공정의 조합을 설명하며, 이것은 공정 플랜트에 의해 요구되는 황산의 양을 효과적으로 생성할 수 있거나, 또는 심지어 황산의 생성을 피하고 과잉의 황산을 원소 황으로 전환할 수 있으며, 이것

은 다른 장소로 수송될 수 있다.

- [0071] 원소 황으로의 최대 전환을 위해, H₂S의 1/3이 SO₂로 전환되어야 한다.
- [0072] $H_2S + 1.5 O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O$
- [0073] H₂S와 SO₂ 사이의 화학량론적 비는 클라우스 반응로에서 산소의 양을 제어함으로써 제어된다. 산소는 전형적으로 대기 공기에 의해 공급되지만, O₂ 부화 공기 또는 심지어 순수한 O₂일 수도 있다.
- [0074] 클라우스 반응로에 산소 첨가는 또한 원료 스트림 중의 NH₃, CO, H₂ 및 탄화수소의 양을 고려해야 한다.
- [0075] 클라우스 반응로의 연소 온도가 1,100°C 미만인 경우, 예를 들어 NH₃의 전환이 불완전할 수 있다. 이것의 결과는 클라우스 응축기를 막을 수 있는 (NH₄)₂SO₄ 및 (NH₄)₂S₂O₃과 같은 암모니아 염의 형성에 대한 가능성을 가진 클라우스 변환기 원료 가스가 될 것이다.
- [0076] 다음에, 부분 산화된 클라우스 변환기 원료 가스는 활성화 알루미늄(III) 산화물 또는 티타늄(IV) 산화물과 같은 촉매 활성 물질의 존재하에 전형적으로 200°C 위의 온도에서 아래의 반응에 의해 원소 황으로 전환된다.
- [0077] $2 H_2S + SO_2 \rightarrow 3/8 S_8 + 2 H_2O$
- [0078] 전환율을 최대로 증가시키기 위해 주로 3-4개의 클라우스 변환기가 직렬로 작동되며, 클라우스 플랜트의 비용을 증가시킬 것이다.
- [0079] 클라우스 공정에서 온도의 제어는, 촉매 변환기에서 형성된 원소 황이 기체 상태를 유지하고, 이로써 원하는 공정 위치에서만 응축되는 것을 보장하기 위해 중요하다. 클라우스 반응은 발열 반응이므로, 클라우스 공정이 발열 과정이기 때문에 저온에서 작동하는 것이 유익하다는 사실과 관련된 추가의 제한이 있다.
- [0080] 상기 과정에 대한 대안은 소위 말하는 아-이슬점(sub-dewpoint) 클라우스 공정이며, 여기서는 원소 황이 기체상이 아닌 온도에서 촉매 활성 물질이 작동한다. 이러한 아-이슬점 클라우스 공정은, 예를 들어 온도의 펄싱 및 비활성 가스에 의한 원소 황의 퍼징 등, 응축된 황의 회수를 위한 적절한 계획을 필요로 할 것이다.
- [0081] 3-4개 클라우스 변환기/응축기/재가열기가 직렬로 있는 경우에도 ~98%를 초과하는 황 회수율에 도달하는 것은 가능하지 않으며, 이것은 대부분의 환경 규제에 부응하기에 불충분하다. 따라서, 클라우스 플랜트에는 전형적으로 소위 말하는 클라우스 테일 가스 해결책이 장착되며, 상기 언급된 아-이슬점 과정이 그 일례이다. 상이한 특징을 가진 다수의 테일 가스 과정이 존재한다. 매우 높은 제거 효율을 달성하기 위해, 이들 클라우스 테일 가스 플랜트는 복잡해지고 클라우스 플랜트 자체의 비용과 거의 같아진다.
- [0082] 생성된 원소 황은 전형적으로 플랜트에서 바로 사용할 수 없고, H₂S 함유 페 스트림을 생성하지만, 원소 황은 다른 장소로 수송해서 장기간 동안 저장하는 것이 간단하다.
- [0083] 클라우스 공정에 대한 통상의 대안은, 예를 들어 소위 말하는 습식 황산(WSA®) 공정에 의한 H₂S의 황산으로의 전환이다. 생성된 황산은 플랜트에서 다른 화학 과정에 사용될 수 있다. WSA® 공정은 또한 클라우스 공정 플랜트의 테일 가스 정화를 구성할 수 있다. 유사한 건식 황산 공정도 이와 관련하여 용도를 찾을 수 있다.
- [0084] 황산 공정은 H₂S를 SO₂로, SO₂를 SO₃으로 산화시키며, 이어서 소위 말하는 습식 황산 공정(WSA® 공정)에서 기체상 중 물과의 반응에 의해 또는 소위 말하는 접촉 공정 또는 건식 공정에서 농축 황산에 흡수에 의해, SO₃을 황산으로 수화시킨다. SO₂의 SO₃으로의 산화 동안 반응 온도는 전형적으로 바나듐을 포함하는 촉매 활성 물질의 존재하에 400-500°C의 범위일 것이다. 전형적으로, 습식 황산 공정은 92%-98% 범위의 농도를 가진 황산을 생성하고, 건식 황산 공정은 98%를 초과하는 농도를 가진 황산을 생성할 수 있다.
- [0085] 이에 더하여, 고도로 발열인 황산 공정으로부터는 30 barg 내지 80 barg 범위의 고압 스팀을 수집하는 것이 또한 매력적일 수 있지만, 클라우스 공정은 더 낮은 압력의 스팀을 유의하게 더 적은 양으로 제공할 것이다.
- [0086] 그러나, 황산이 상업적으로 거래됨에도 불구하고 황산의 수송은 복잡하고 규제가 있기 때문에 다량의 황산의 생성은 덜 매력적일 수 있다.
- [0087] 황산 공정(건식 및 습식)에서 일어나는 반응은 다음과 같다:

- [0088] $H_2S + 1.5 O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O$
- [0089] $SO_2 + 0.5 O_2 \rightarrow SO_3$
- [0090] $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$
- [0091] 황산 공정의 전체적인 반응은 아래의 식에 따라서 설명될 수 있다:
- [0092] $H_2S + 2 O_2 \rightarrow H_2SO_4$
- [0093] 일반적인 클라우스 테일 가스 해결책인 WSA® 공정은 다른 대안들보다 적은 자본과 작동 비용으로 환경 규제를 만족하는 해결책을 제공한다. 지금까지 WSA® 공정의 유일한 단점은 항상 바람직하지 않은 황산 생성물이었다. 본 신규 발명에서, 통합된 클라우스 + WSA® 공정은 상기 단점을 제거할 것이며, 동시에 클라우스 및 WSA® 공정 양쪽의 플랜트 규모를 감소시킬 것이다.
- [0094] 이제, 클라우스 공정과 황산 공정의 통합이 모든 또는 실질적으로 모든 생성된 황산의 클라우스 반응로로의 재순환에 의해 또한 수행될 수 있다는 것이 실현되었다. 황산의 연소는 습식 황산 플랜트에서 소비된 황산의 재생부터 알려져 있지만, 클라우스 반응로, 즉 클라우스 공정의 연소기에서는 실시된 적이 없었다. 상승된 온도에서 황산의 연소/분해에 의해 아래의 반응이 일어난다:
- [0095] $H_2SO_4 \rightarrow H_2O + SO_2 + 1/2 O_2$
- [0096] >600°C까지 가열되고 증발되기 전에는 황산은 분해하지 않을 것이다. 충분한 시간을 액적 증발에 허용하기 위해 적어도 2초의 체류 시간을 가진 연소 챔버를 설계하는 것이 권장되지만, 단지 기체상 반응만을 가진 보통의 클라우스 반응로는 일반적으로 1초의 체류 시간으로 설계된다.
- [0097] 무화 매체는 바람직하게 압축 공기이며, 이때 산소가 또한 공정 가스에 공급될 것이다. 대안은 압력 노즐 또는 유압 노즐이다.
- [0098] 클라우스 공정 하류의 황산 공정에서 생성된 모든 황산이 클라우스 반응로로 보내지는 경우, 황산 플랜트의 매우 높은 제거 효율뿐만 아니라 열 효율을 이용하여 H₂S 경감이 이루어지며, 취급 및 수송이 간단한 황이 생성물인 클라우스 공정을 작동시키는 것이 가능하다.
- [0099] 이에 더하여, 황산의 재순환에 의해, O₂가 H₂SO₄의 분해에 의해 방출되고, 이로써 첨가되는 연소 산화제의 양이 감소될 것이며, 이것은, 산화제가 대기 공기인 경우 공정 부피를 극적으로 감소시키는 이익을 가지는데, 대기 공기는 거의 80% 비활성 N₂, 즉 O₂ 1부피 당 N₂ 4부피를 포함하기 때문이다.
- [0100] 클라우스 반응로로의 O₂ 캐리어로서 공기에 기초한, 전체적인 클라우스 반응은 다음과 같다:
- [0101] $4 H_2S + 2 O_2 + 8 N_2 \rightarrow 2 S_2 + 4 H_2O + 8 N_2$
- [0102] 유사하게, 클라우스 반응로로의 산소 캐리어로서 H₂SO₄에 기초한, 전체적인 클라우스 반응은 다음과 같다:
- [0103] $3 H_2S + H_2SO_4 \rightarrow 2 S_2 + 4 H_2O$
- [0104] 두 반응을 비교하면, H₂SO₄가 훌륭한 O₂ 캐리어이며, 대기 공기와 비교하여 클라우스 테일 가스 부피 유량을 67% 감소시킬 수 있는 (이론적) 잠재력을 가진다는 것이 명확하다.
- [0105] 상기 반응은 100% w/w H₂SO₄에 기초하며, 이것은 실질적인 이유 때문에 매우 높은 H₂O 농도(20-35 vol%)를 갖는 것을 특징으로 하는 클라우스 테일 가스로부터 황산을 생성할 때는 얻는 것이 불가능하다. H₂SO₄는 흡습성이며, 기체상으로부터 물을 흡수할 것이다. 결론적으로, 약한 H₂SO₄, 예를 들어 45% w/w가 클라우스 테일 가스 황산 플랜트에서 생성될 수 있다. 45% w/w H₂SO₄는 1:6.7의 H₂SO₄:H₂O 몰 비에 상응하며, 이때 나머지 55% w/w는 H₂O 이고, 따라서 H₂SO₄가 산소 캐리어인 반응은 다음과 같다:
- [0106] $3 H_2S + H_2SO_4 + 6.7 H_2O \rightarrow 2 S_2 + 10.7 H_2O$

[0107] 비활성 공정 가스 대 원소 황 비인 α 는 다음과 같이 정의할 수 있다:

$$[0108] \alpha = \frac{\text{비활성 공정 가스의 몰수}}{S_2 \text{의 몰수}}$$

[0109] 산소 캐리어로서 대기 공기를 사용하는 전체적인 클라우스 반응의 경우 α 는 6이고, 100% w/w H₂SO₄가 산소 캐리어인 경우 α -값은 2이며, 즉 유의하게 더 적은 비활성 공정 가스(주로 N₂ 및 H₂O)가 H₂SO₄가 산소 캐리어일 때 형성된다.

[0110] 45% w/w H₂SO₄가 클라우스 플랜트의 열성 단계에 첨가될 때는 α 값이 5.35가 된다; 대기 공기를 사용할 때와 비슷한 값이다.

[0111] WSA® 공정에서, >90% w/w H₂SO₄의 황산 농도는 클라우스 테일 가스에서 발견되는 높은 H₂O 농도에서도 전용 황산 농축 칼럼 없이 쉽게 얻어질 수 있다. 95% w/w H₂SO₄에서는 α -값이 2.15가 되며, 즉 이것은 이론적 최소값에 가깝고 45% w/w H₂SO₄보다 훨씬 더 좋다.

[0112] 원료 가스 중 CH₄와 같은 불순물의 파괴를 보장하기 위해 열성 단계에서 약 900-1,000°C의 최소 온도가 필요하기 때문에, 클라우스 플랜트의 열성 단계에 황산을 첨가하는 것의 다른 중요한 양태는 에너지 균형이다. 산소 공급원으로서 대기 공기를 사용하는 전체적인 클라우스 반응은 발열 반응이며, 따라서 높은 작동 온도에 도달하는데 기여한다. 그러나, 황산은 H₂SO₄ 및 H₂O의 증발을 위해 에너지를 필요로 하며, 클라우스 반응 자체는 흡열 반응이고, 즉 열성 단계를 효과적으로 냉각시킨다. 클라우스 공정 가스를 회석하는 것에 외에, 황산에 있는 여분의 물이 또한 열성 단계를 더 냉각시키고, 따라서 첨가될 수 있는 황산의 양을 제한한다. 또는 달리, 시스템에 열 에너지를 공급하기 위해 연료 가스가 첨가되어야 하며, 이것은 클라우스 공정 가스 유량 및 작동 비용을 증가시킨다.

[0113] H₂SO₄의 바람직한 재순환 유량은 하류 클라우스 테일 가스 산화 유닛에 공급된 황의 양, 즉 테일 가스 및 다른 WSA 원료 스트림 중의 황, 및 WSA 유닛에서의 황 회수의 합계량에 의해 결정된다. WSA 유닛에서의 황 회수율은 전형적으로 90%를 초과할 것이므로, 원료 중 황의 대부분이 클라우스 반응으로 재순환될 것이다.

[0114] 클라우스 반응로로의 H₂SO₄의 증가된 유량은 연소 공기 요구를 감소시킬 것이며, 이로써 반응로에서 필요한 온도를 유지하기 위해 지원 연료가 요구되는 지점까지 클라우스 반응로의 출구에서 공정 가스 유량을 감소시킬 것이다.

[0115] 따라서, 테일 가스 및 WSA로의 우회 가스에서 황의 합계, 클라우스 플랜트에서의 최적 황 회수율은, 클라우스 반응로의 온도가 연료 가스에 의해 열을 첨가하거나 또는 반응로를 냉각시키는 대책을 취할 필요 없이 800°C 내지 1,400°C의 바람직한 범위에서 유지될 수 있는 경우이다.

[0116] 또한, 공급원료 가스가 높은 발열량을 갖기 때문에, 클라우스 테일 가스 산화를 위한 수단으로 공급원료 가스의 일정량을 우회시키는 것이 유익할 수 있으며, 이것은 클라우스 테일 가스 산화를 위한 수단에서 사용될 수 있으며, 따라서 지원 연료의 첨가에 대한 요구를 감소시킬 수 있다. 이것은 하나의 공급원료 가스는 NH₃을 함유하지 않고 다른 공급원료 가스는 NH₃을 함유하도록 공급원료 가스의 두 공급원이 존재하는 경우 더욱더 유익할 수 있으며, 이것은 클라우스 반응로에서의 아화확량론적 조건이 NH₃의 완전한 산화를 저해하기 때문이다. 소위 말하는 사위 수성 스트리퍼(SWS) 가스가 이러한 NH₃ 함유 공급원료 가스의 일례이다.

[0117] SWS 가스의 처리를 위한 클라우스 공정에서는 클라우스 반응로에서 NH₃의 완전한 파괴가 중요하며, 그렇지 않으면 (NH₄)₂SO₄ 및 (NH₄)₂S₂O₃과 같은 암모니아 염이 형성되고 최종 황 응축기를 막을 것이다. 특수한 고 강도(2-단계) 버너는 열적 NH₃ 파괴에 필요한 고온에 도달할 수 있지만, 두 분리된 스트림에서 산소의 정확한 제어를 필요로 한다.

[0118] 그러나, 파잉의 산소하에 NH₃의 N₂ 및 NO로의 완전 연소가 얻어지므로 황산 플랜트에서 SWS 가스를 처리하는 것이 잘 알려져 있다. 따라서, H₂S를 포함하고 NH₃은 거의 또는 전혀 포함하지 않는 제1 공급원료를 클라우스 반

응으로 보내는 동시에 SWS 가스와 같은 NH₃을 포함하는 가스를 클라우스 테일 가스 산화를 위한 수단으로 보내기 위한 2개의 연소기를 가진 통합된 클라우스 + 황산 공정을 구성하는 것이 바람직할 수 있다. 이러한 구성에서, NO_x의 선택적 촉매 환원(SCR)을 위한 섹션을 포함하도록 황산 플랜트를 설계하는 것이 바람직할 수 있다.

[0119] 본 발명에 따른 통합된 과정은 또한 클라우스 반응로에서 산소 부화 공기 또는 실질적으로 순수한 산소의 사용으로부터 이익을 얻을 수 있다. 산소 부화 공기의 사용은 공정 가스에서 비활성 질소의 양을 감소시키고, 따라서 공정 가스 부피 및 플랜트 규모를 감소시키는 이익을 가진다. 질소에 의한 희석의 부재는 또한 연소 온도를 증가시키는 효과를 가지며, 이것은, 특히 클라우스 반응로에서의 산소의 양이 아화학량론적 양이기 때문에, 완전한 전환을 요하는 불순물이 존재하는 경우 유익할 수 있다. 클라우스 촉매는 경질 탄화수소와 같은 불순물의 존재에 민감하므로, 불순물의 완전한 산화를 위해 상승된 온도를 달성하기 위해 산소 부화 공기하에 클라우스 반응로를 작동시키는 것이 주로 유익할 수 있다. 이것은 또한 900°C 위의 온도에서 일어날 수 있는 초기의 균질한 비-촉매 클라우스 전환을 가능하게 하는 추가의 이익을 가진다.

[0120] 그러나, 열 효율 측면에서, 높은 연소 온도는 클라우스 반응로 및 하류 폐열 보일러의 구성 재료의 선택에 의해 제한될 수 있다. 고도로 농축된 H₂S 원료 가스의 경우, 산소 부화는 공정 가스 온도를 재료의 설계 온도 위로 증가시킬 수 있다. 그러나, H₂SO₄ 재순환(이것은 증발 및 산 분해에 의해 공정 가스를 냉각시킨다)의 조합은 이러한 레이아웃에서 부화된 O₂의 사용을 가능하게 할 것이다.

[0121] 클라우스 테일 가스 산화를 위한 수단은 전형적으로 대기 공기하에 작동될 것이지만, 이에 더하여 황 종들의 완전 연소는 클라우스 반응로에서 일어나는 부분 산화보다 상당히 더 많은 에너지를 방출하기 때문에, 저 농도의 황 종들을 가진 가스를 클라우스 테일 가스 산화를 위한 수단으로 보내는 것이 또한 유익할 수 있다.

[0122] 결론적으로, 고 농도의 H₂S를 포함하는 공급원료 가스를 클라우스 플랜트로 보내면서, 더 적게 농축된 공급원료 가스뿐만 아니라 NH₃을 포함하는 공급원료 가스를 클라우스 테일 가스 산화를 위한 수단으로 우회시키는 것이 유익할 수 있다.

[0123] 클라우스 테일 가스 산화를 위한 수단이 단지 제한된 양의 H₂S를 포함하는 클라우스 테일 가스만을 수용하는 경우, 발열량이 너무 낮아서 안정적인 연소를 유지할 수 없다. 이 상황에서는 지원 연료의 첨가가 필요하다. 이 지원 연료는 H₂S, SWS 가스 또는 탄화수소 원료일 수 있지만, 바람직하게는 통합된 클라우스 및 황산 플랜트로 향하는 기존 공급원료 가스의 일정량이 사용된다.

[0124] 클라우스 공정과 황산 공정의 통합은 통합의 이익을 허용한다. 이들은 대기 공기를 대신할 수 있는, 황산 형태의 산화제를 제공함으로써 클라우스 공정에서 부피 유량을 감소시킬 수 있는 가능성을 포함한다. 이에 더하여, 황 생성에 매우 기여하는 연료를 포함하는 공급원료 가스는 클라우스 공정으로 보내질 수 있고, 열 에너지 및 CO₂와 같은 비-반응 생성물에 기여하는 공급원료 가스는 황산 공정으로 보내질 수 있도록 공급원료 가스의 사용이 최적화될 수 있다. 이 과정이 두 가지의 많은 양의 황산의 재순환을 위해 설계되는 경우, 황산의 증발 및 해리에 필요한 열을 제공하기 위해 추가적인 연료가 필요할 수 있다. 플랜트의 규모는 재순환된 산의 증가된 양으로부터 훨씬 이익을 얻을 수 있으며, WSA® 플랜트 규모는 생성된 산의 양에 따라 유의하게 증가하지 않고, 클라우스 플랜트 및 WSA® 플랜트 규모는 비활성 가스 유량의 감소에 따라 감소하기 때문이다.

[0125] 또한, 두 과정의 통합은 클라우스 공정의 작동이 90% 또는 95%와 같은 낮은 전환율하에 수행되는 과정을 가능하게 한다; 가외의 클라우스 변환기 단계를 추가하는 것에 비해 황산 공정에서 추가적인 전환을 수행하는 것이 더 저렴할 수 있기 때문이다.

[0126] WSA® 공정에 더하여, 황산은 또한 다른 황 경감 과정에서 생성될 수 있다. 제1레는 의 선택적 촉매 환원이 WSA®과 통합된 SNOX 공정이며, 이 레이아웃은 1 vol% 미만의 SO₂를 가진 연료 가스에 특히 유리하다.

[0127] 표준 클라우스 플랜트 레이아웃은 원료 가스(산화제 가스는 배제함) 중 >50 vol% H₂S가 클라우스 반응로에서 열적으로 자체-지속가능한 상태인 것을 필요로 한다. 더 낮은 H₂S 농도에서는 원료 가스 예열 및 소위 말하는 분할 유량 구성이 요구된다. <10-20 vol% H₂S를 가진 원료 가스를 처리하는 클라우스 플랜트는 거의 볼 수 없다. 다른 한편, 황산 공정은 이들 소위 말하는 희박 H₂S 가스를 매우 효과적으로 처리하고, 농축 황산을 생성한다. 황산 생성물은 황 및 산소가 고도로 농축될 것이다.

[0128] 부화 H₂S 가스를 처리하고 황산 플랜트로부터 산을 수용하는 클라우스 플랜트와 조합된 회박 H₂S(및/또는 다른 황 화합물) 가스를 처리하는 황산 플랜트의 조합이 유익한 셋업이며, 이때 클라우스 플랜트와 황산 플랜트 양쪽으로의 원료 스트림은 전환 효율, 열 효율 및 플랜트 규모/비용과 관련해서 최적의 상태이다.

[0129] 또한, 클라우스 공정과 황산 공정의 결합은 원료의 처리를 최적화하기 위해 사용될 수 있다. 황산 공정 및 특히 WSA® 공정은 상기 논의된 암모니아를 포함하는 SWS 가스, 유기 불순물 및 적당한 양의 무기 불순물을 포함하는 "오염된 황", 버너로부터의 연료 가스 및 FCC 가스를 포함하는, H₂S, SO₂ 및 다른 황 화합물의 회석 스트림을 포함하는, 오염된 원료에 꽤 적합하다는 이익을 가진다. 유사하게, WSA® 플랜트에서 처리되기 전에 회석되어야 하는, CS₂ 공정으로부터의 폐 가스를 포함하는 부화 H₂S 가스가 대신해서 클라우스 공정에 직접 보내질 수 있다. 또한, 다른 황 부화 공정 스트림, 예를 들어 석탄 가스화 또는 천연가스 정제로부터의 폐 스트림이 통합된 클라우스/WSA® 공정의 한쪽 또는 양쪽 단계로 보내질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0130] 도 1은 단일 연소기를 가진 통합된 클라우스 + 황산 공정을 도시한다.

도 2는 선행기술에 따른 순차적 클라우스 + 황산 공정을 도시한다.

도 3은 본 발명에 따른 클라우스 반응로에서 황산의 연소가 있는 통합된 클라우스 + 황산 공정을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0131] 도 1에 단일 연소기를 가진 통합된 클라우스 + 황산 공정이 도시된다. H₂S로 부화된 공급원료 가스(2)가 SO₂ 부화 가스(36)와 함께 연소되고, 클라우스 원료 가스(4)로서 반응기(8)로 보내지며, 이것은, 특히 SO₂ 부화 가스(36)가 O₂를 함유하는 경우, O₂ 및 H₂S의 SO₂ 및 H₂O로의 전환을 위한 산화에서 촉매 활성인 선택적인 물질(10)을 함유할 수 있고, O₂ 무함유 클라우스 원료 가스를 형성한다. O₂ 무함유 클라우스 원료 가스는 동일한 반응기 또는 추가의 반응기에서의 클라우스 공정에서 촉매 활성인 물질(12)(즉, 클라우스 촉매)과 접촉하도록 보내져서 클라우스 공정 생성물(14)을 제공한다. 클라우스 공정 생성물(14)은 황 응축 유닛(16)으로 보내지고, 응축된 황(18) 및 습식 클라우스 테일 가스(20)를 제공한다. 습식 클라우스 테일 가스(20)는 선택적으로 클라우스 공정에서 촉매 활성인 추가적인 물질의 존재하에 더 반응될 수 있고, 이후 추가의 황 응축이 있을 수 있으며, 이것은 1 내지 4회의 추가의 클라우스 단계(여기서는 도시되지 않음)에서 일어나고, 최종 습식 클라우스 테일 가스를 제공한다. 수성상(24)이 선택적으로 분리기(22)에서 습식 클라우스 테일 가스(20)로부터 분리될 수 있고, 건식 클라우스 테일 가스(26)를 제공한다. H₂S를 포함하는 건식 클라우스 테일 가스(28)의 일정량이, 선택적으로 일정량의 황산(60)과 함께, 연소기(32)로 보내지고, SO₂로 부화된 공정 가스(34)를 제공하며, 이것은 SO₂를 포함하는 재순환 공정 가스(36) 및 SO₂ 변환기 원료 가스(38)로 분할된다. H₂S를 포함하는 건식 클라우스 테일 가스(26)의 일정량은 재순환 건식 클라우스 테일 가스(30)로서 보내질 수 있고, 이로써 발열 반응 혼합물을 회석함으로써 반응기에서 온도 증가를 억제할 수 있다. SO₂ 변환기 원료 가스(38)는 SO₂ 변환기(40)로 보내지며, 이것은 촉매 활성 물질(42, 44, 46)의 하나 이상의 층을 함유하고, 선택적으로 층간 냉각이 이루어지며, 이로부터 SO₃ 부화 가스(48)가 인출된다. SO₃ 부화 가스는 물을 함유하기 때문에 SO₃을 수화시켜 H₂SO₄를 형성할 수 있다. H₂SO₄는 황산 응축기(50)에서 농축 황산(52)으로서 응축된다. 물의 양이 SO₃의 충분한 수화에 불충분한 경우, 상류 위치에서 스팀의 첨가가 바람직할 수 있다. 황산 응축기(50)로부터 실질적으로 순수한 가스(62)가 인출되고 스택(64)으로 보내질 수 있다. 과잉의 황산이 생성되는 경우, 일정량(56)은 SO₂, O₂ 및 H₂O로의 분해를 위해 연소기(32)로 보내지고, 원소 황의 형성을 위해 라인(36)을 통해서 클라우스 촉매(12)로 보내질 수 있지만, 황산이 인근 과정에 필요한 경우에는 모든 황산이 라인(54)을 통해서 인출될 수 있다. 산 냉각 시스템(도시되지 않음)이 황산 응축기 출구와 분할된 두 개의 산 스트림(54 및 56) 사이에 위치된다.

[0132] 상기 과정의 변형에서, 황산의 전환 및 응축은 두 단계에서 수행될 수 있고, 이 경우 잔류 SO₂가 산화, 수화 및 응축되며, 관련된 이익은 증가된 황 제거를 제공한다는 것이다.

[0133] 추가의 변형에서, SO₂ 변환기 원료 가스(38)는 건조될 수 있고, 이로써 SO₃ 부화 가스(48)는 물을 거의 또는 전혀 함유하지 않게 될 것이다. 이 경우, 황산 응축기(50)는 흡수기로 대체될 수 있으며, 여기서 SO₃가 황산에

흡수될 수 있고, 이로써 건식 황산 공정에 의해, 농축 황산이 제공된다.

- [0134] 추가의 변형에서, 원소 황의 일정량이 연소기(32)로 또한 전달 수 있으며, 이것은 물의 도입 없이 황산 공정에 SO₂를 제공하는 효과를 가질 것이고, 이것은 SO₃ 농도를 증가시키는 것이 바람직한 경우 유익할 수 있으며, 이것은 건식 황산 공정에서 유익할 수 있다.
- [0135] 추가의 변형에서, H₂S로 부화된 공급원료 가스(2)의 일정량은 또한 클라우스 공정 반응기(8)로 보내지는 양과 산화를 위해 연소기(32)로 보내지는 양으로 분할될 수 있다.
- [0136] 추가의 변형에서, 연료 가스의 일정량이 연소기(32)로 보내지고, 이로써 최종 클라우스 테일 가스(26)에 존재하는, H₂S, CO, H₂, COS와 같은 환원 종들의 완전한 산화를 위한 안정적인 불꽃과 충분한 고온을 지속할 수 있다.
- [0137] 도 2에 선행기술에 따른 황 및 황산의 제조를 위한 과정이 도시된다. 여기서는 H₂S로 부화된 공급원료 가스(2)가 클라우스 공정으로 보내지고, 이로부터의 클라우스 테일 가스(26)가 황산 공정으로 보내진다. H₂S로 부화된 공급원료 가스(2)는 일정량의 H₂S를 SO₂로 전환하는 클라우스 반응로(66)로 보내지고, 이로써 2:1에 가까운 H₂S와 SO₂ 간의 비를 가진 클라우스 변환기 원료 가스(4)를 형성한다. 클라우스 변환기 원료 가스(4)는 클라우스 반응에서 촉매 활성인 물질(12)을 함유하는 변환기(8)로 보내지고, 클라우스 공정 생성물(14)을 제공한다. 클라우스 공정 생성물(14)은 황 응축 유닛(16)으로 보내지고, 응축된 황(18) 및 클라우스 테일 가스(20)를 제공한다. 습식 클라우스 테일 가스(20)는 전형적으로 클라우스 반응에서 촉매 활성인 추가적인 물질의 존재하에 더 반응되며, 이후 추가의 황 응축이 있을 수 있고, 이것은 1 내지 4회의 추가의 클라우스 단계(여기서는 도시되지 않음)에서 일어나며, 최종 습식 클라우스 테일 가스를 제공한다. 수성상(24)이 선택적으로 분리기(22)에서 습식 클라우스 테일 가스(20)로부터 분리될 수 있고, 건식 클라우스 테일 가스(26)를 제공하며, 이것은 연소기(32)로 보내지고, SO₂ 변환기 원료 가스(34)를 제공한다. SO₂ 변환기 원료 가스(34)는 SO₂ 변환기(40)로 보내지며, 이것은 촉매 활성 물질(42, 44, 46)의 하나 이상의 층을 함유하고, 선택적으로 층간 냉각이 이루어지며, 이로부터 SO₃ 부화 가스(48)가 인출된다. SO₃ 부화 가스는 물을 함유하기 때문에, SO₃을 수산화시켜 H₂SO₄를 형성할 수 있다. H₂SO₄는 황산 응축기(50)에서 농축 황산(52)으로서 응축된다. 황산 응축기(50)로부터 실질적으로 순수한 가스(62)가 인출되고 스택(64)으로 보내질 수 있다.
- [0138] H₂S, CO, CS₂, COS 및 H₂의 완전한 산화를 위한 안정적인 불꽃과 충분한 고온을 유지하기 위해, 연료 가스가 연소기(32)로 보내질 수 있다. 전형적으로 공기를 통해서 산소가 또한 공급되며, 이로써 연소기(32)에서의 연소 반응을 위한 산소뿐만 아니라 SO₂ 변환기에서 SO₂의 산화에 필요한 산소를 공급할 수 있다. 연료 소비를 줄이기 위해, SO₂ 산화를 위한 산소가 연소기(32) 출구와 SO₂ 변환기(40) 입구 사이에 추가될 수 있다.
- [0139] 도 3에 본 발명에 따른 클라우스 반응로(66)에서 황산의 연소가 있는 통합된 클라우스 + 황산 공정이 도시된다. H₂S로 부화된 공급원료 가스(2), 황산(52), 산소 부화 가스(72), 선택적으로 연료를 포함하는 가스(68) 및 선택적으로 H₂S 및 NH₃으로 부화된 제2 공급원료 가스(70)가 클라우스 반응로(66)로 보내지고, 연소 생성물은 O₂ 무함유 클라우스 변환기 원료 가스(4)로서 변환기(8)로 보내진다. 클라우스 반응로(66)의 출구와 클라우스 변환기 입구(8) 사이에 폐열 보일러(도시되지 않음)가 전형적으로 설치되며, 이로써 클라우스 촉매에 대한 최적 작업 온도로 온도를 감소시킬 수 있고, 선택적으로 또한 클라우스 반응로(66)에서 형성된 원소 황이 인출된다. O₂ 무함유 클라우스 변환기 원료 가스(4)는 클라우스 반응에서 촉매 활성인 물질(12)과 접촉하도록 보내지고, 클라우스 공정 생성물(14)을 제공한다. 클라우스 공정 생성물(14)은 황 응축 유닛(16)으로 보내지고, 응축된 황(18) 및 클라우스 테일 가스(20)를 제공한다. 클라우스 테일 가스(20)는 선택적으로 클라우스 공정에서 촉매 활성인 추가적인 물질의 존재하에 더 반응될 수 있고, 이후 추가의 황 응축이 있을 수 있으며, 이것은 1 내지 4회의 추가의 클라우스 단계(여기서는 도시되지 않음)에서 일어나고, 최종 클라우스 테일 가스를 제공한다. H₂S를 포함하는 최종 클라우스 테일 가스(20)의 일정량은 클라우스 테일 가스 산화를 위한 수단(32)으로 보내지고, SO₂ 변환기 원료 가스(34)를 제공한다. 클라우스 테일 가스에 있는 화합물들의 산화를 보장하기 위해, O₂ 부화 가스(72)가 연소기(32)로 보내진다.
- [0140] SO₂ 변환기 원료 가스는 전형적으로 폐열 보일러(도시되지 않음)에서 냉각되며, 이로써 SO₂ 변환기(40)의 제1 촉

매층(42)에 대한 최적 온도를 제공할 수 있다. SO₂ 변환기 원료 가스(34)는 선택적으로 층간 냉각이 있는 촉매 활성 물질(42, 44, 46)의 하나 이상의 층을 함유하는 SO₂ 변환기(40)로 보내지고, 이로부터 SO₃ 부화 가스(48)가 인출된다. SO₃ 부화 가스는 물을 함유하기 때문에 SO₃을 수화시켜 H₂SO₄를 형성할 수 있다. H₂SO₄는 황산 응축기(50)에서 농축 황산(52)으로서 응축된다. 물의 양이 SO₃의 충분한 수화에 불충분한 경우, 황산 응축기(50)의 상류 위치에서 스팀의 첨가가 바람직할 수 있다. 황산 응축기(50)로부터 실질적으로 순수한 가스(62)가 인출되고 스택(64)으로 보내질 수 있다. 전형적으로 모든 황산(52)이 클라우스 반응로(66)로 재순환되지만, 선택적으로 황산의 일정량이 다른 과정 목적을 위해 인출될 수 있다.

[0141] 추가의 구체예에서, 황산의 전환 및 응축은 두 단계에서 이루어질 수 있고, 이 경우 제1 단계로부터의 잔류 SO₂는 더 산화, 수화 및 응축되며, 관련된 이익은 증가된 황 제거를 제공한다는 것이다.

[0142] 추가의 구체예에서, 황산 공정의 하류에 설치된 테일 가스 정화 플랜트에 의해 추가적인 SO₂ 전환이 달성될 수 있다. 이러한 테일 가스 해결책은 많이 존재하며, 선택적으로 미스트 필터와 조합된 알칼리성 스크러버가 가장 흔한 종류이다. H₂O₂ 또는 NH₃를 사용한 스크러버가 바람직하며, 이들 스크러버로부터의 유출물은 각각 H₂SO₄ 및 (NH₄)₂SO₄이고, 이들은 모두 열적 파괴를 위해 클라우스 반응로로 재순환될 수 있으며, 즉 폐 스트림을 제거한다.

[0143] 추가의 구체예에서, SO₂ 변환기 원료 가스(34)는 건조될 수 있고, 이로써 SO₃ 부화 가스(48)는 물을 거의 또는 전혀 함유하지 않게 될 것이다. 이 경우, 황산 응축기(50)는 흡수기로 대체될 수 있으며, 여기서 SO₃가 황산에 흡수될 수 있고, 이로써 건식 황산 공정에 의해, 농축 황산이 제공된다.

[0144] 추가의 구체예에서, 원소 황의 일정량이 연소기(32)로 또한 전달 수 있으며, 이것은 물의 도입 없이 황산 공정에 SO₂를 제공하는 효과를 가질 것이고, 이것은 SO₃ 농도를 증가시키는 것이 바람직한 경우 유익할 수 있으며, 이것은 건식 황산 공정에서 유익할 수 있다.

[0145] 추가의 구체예에서, 연료 가스(68)의 일정량은 클라우스 테일 가스 산화를 위한 수단(32)으로 보내지며, 이로써 클라우스 테일 가스(26)에 있는 모든 환원된 화합물들의 완전한 산화를 위한 충분한 고온을 보장할 수 있다.

[0146] 추가의 구체예에서, H₂S로 부화된 공급원료 가스(2)의 일정량은 또한 클라우스 공정의 연소기(즉, 클라우스 반응로)(66)를 위해 보내지는 양과 클라우스 테일 가스 산화를 위한 수단(32)으로 보내지는 양으로 분할될 수 있다. 이것은 클라우스 테일 가스 산화를 위한 수단(32)에 연료 가스 첨가에 대한 필요성을 줄일 것이다.

[0147] 추가의 구체예에서, NH₃ 및 H₂S를 함유하는 제2 공급원료(70)의 전량이 클라우스 테일 가스 산화를 위한 수단(32)으로 보내지며, 이것은 황 응축 유닛(즉, 클라우스 응축기)(16)에서 NH₃-염 형성의 위험을 제거한다. 이 구체예에서, 클라우스 테일 가스 산화를 위한 수단(32) 출구와 SO₂ 변환기(40) 입구 사이에 위치한, NO_x의 환원을 위한 시스템(33)이 설치될 것이다. 전형적으로 소위 말하는 SCR(선택적 촉매 반응) 촉매 반응기가 사용될 것이며, SCR 반응을 진행시키기 위해 NH₃의 첨가가 필요하다. NH₃ 첨가는 외부 공급원으로부터일 수 있거나, 또는 NH₃ 및 H₂S를 함유하는 제2 공급원료(70)의 작은 스트림일 수 있으며, 이것은 이후 클라우스 테일 가스 산화를 위한 수단으로 우회된다.

[0148] 추가의 구체예에서, 탄화수소, CO, COS, CS₂, S 및 H₂S와 같은 잔류 불순물의 산화를 위한 촉매 반응기(35)가 설치될 수 있다.

[0149] 추가의 구체예에서, 클라우스 테일 가스(20)의 일부는 클라우스 테일 가스 산화를 위한 수단(32)으로 우회되고, 클라우스 테일 가스 산화를 위한 수단의 바로 하류의 가스 혼합 지점에서 클라우스 테일 가스 산화를 위한 수단으로부터의 고온 오프 가스(34)와 조합된다. 이것은 충분한 고온을 유지하기 위해 클라우스 테일 가스 산화를 위한 수단에 필요한 연료 가스(68)의 양을 감소시킨다. 클라우스 테일 가스 산화 오프 가스와 우회된 클라우스 테일 가스에 대한 조합된 수단은 H₂S의 균질한(즉, 기체상) 산화를 보장하기 위해 400°C를 초과하는 혼합 가스 온도를 가져야 한다. COS 및 CO와 같은 "상이한" 종들의 완전한 산화를 보장하기 위해, 선택적인 산화 촉매(35)가 가스 혼합 지점과 SO₂ 변환기(40)로의 입구 사이에 설치될 수 있다. 산화 촉매에 대한 온도의 최적 제어를 보장하기 위해, 폐열 보일러 또는 임의의 다른 열 교환기가 가스 혼합 지점과 산화 촉매로의 입구 사이에

설치될 수 있다. 산화 촉매는 전형적으로 Pt 또는 Pd와 같은 귀금속을 포함한다.

- [0150] 추가의 구체예에서, 산소를 포함하는 가스(72)는 순수한 산소 또는 산소로 부화된 대기 공기일 수 있으며, 이로써 그것은 50%, 20%, 10% 또는 심지어 1% 미만의 N₂ + Ar을 포함한다.
- [0151] **실시예 1-3:**
- [0152] 탄화수소를 포함하는 전형적인 클라우스 원료의 공정 모델링에 의해 세 건의 실시예가 조사되었으며, 이들은 본 발명과는 직접적인 관련성이 없다.
- [0153] 공급원료 가스(2)는 리파이너리로부터의 부화 H₂S 가스이며, 다음의 조성을 가진다:
- [0154] 공급원료 가스 유량: 1593 Nm³/h
- [0155] H₂S 농도: 91.6 vol%
- [0156] H₂O 농도: 3.7 vol%
- [0157] H₂ 농도: 1.9 vol%
- [0158] CO₂ 농도: 2.8 vol%
- [0159] 실시예 1은 도 1에 예시된 것과 같은 과정에 관한 것이며, 여기서는 H₂S의 70%를 원소 황으로, 나머지 30%를 황산으로 전환시키고자 한다. 이 실시예는 단지 하나의 연소기만을 필요로 할 것이며, 클라우스 섹션에서 처리된 가스의 부피는 황산 섹션에서 처리된 가스의 부피의 67%일 것이다.
- [0160] 실시예 2는 도 1에 예시된 것과 같은 과정에 관한 것이며, 여기서는 생성된 모든 황산의 재순환에 의해 H₂S의 100%를 원소 황으로 전환시키고자 한다. 이 실시예도 또한 단지 하나의 연소기만을 필요로 할 것이다. 더 많은 황이 형성되어야 하므로, 클라우스 촉매 및 응축기 섹션 근처의 유량은 증가되었고, 황산 공정으로 향하는 유량은 약간 감소되었다.
- [0161] 실시예 3은 도 2에 예시된 것과 같은 선행기술에 따른 과정에 관한 것이며, 여기서는 H₂S의 70%를 원소 황으로, 나머지 30%를 황산으로 전환시키고자 한다. 이러한 과정은 단일 클라우스 단계로 구성될 수 있지만, 클라우스 반응뿐만 아니라 클라우스 테일 가스 산화를 위한 수단을 필요로 할 것이다. 실시예 1과 비교하면, 1회 과정을 통과한 공정 가스 유량은 클라우스 섹션에서 더 낮고 황산 섹션에서 유사하다. 대형 클라우스 반응기 및 황 응축기의 비용은 선행기술에서와 같은 클라우스 반응로 및 폐열 보일러의 비용과 비교하여 적다.
- [0162] 상기 실시예로부터, 클라우스 공정과 WSA® 공정의 통합은, 유의한 장비 비용 절감이 가능하다는 것이 분명하다. 이런 통합은 연소기의 요구를 피할 수 있으며, 이에 더하여 클라우스 단계의 수가 또한 감소될 수 있다.
- [0163] **실시예 4-7:**
- [0164] 도 2에 도시된 것과 같은 선행기술의 과정과 비교하여, 도 3에 도시된 과정에 대해 네 건의 추가의 구체예가 분석되었다.
- [0165] 이들 실시예는 다음의 공급원료 가스에 기초한다:
- [0166] H₂S로 부화된 공급원료 가스(도 2 및 3에서 스트림 2):
- [0167] 총 가스 유량: 8190 Nm³/h
- [0168] H₂S 농도: 94 vol%
- [0169] H₂O 농도: 6 vol%
- [0170] 부화 H₂S 가스는 리파이너리에서 전형적이며, 또한 다양한 양의 경질 탄화수소를 함유할 것이다.
- [0171] H₂S 및 NH₃로 부화된 공급원료 가스(도 2 및 3에서 스트림 70):

- [0172] 총 가스 유량: 3669 Nm³/h
- [0173] H₂S 농도: 28 vol%
- [0174] NH₃ 농도: 45 vol%
- [0175] H₂O 농도: 27 vol%
- [0176] H₂S 및 NH₃를 포함하는 이들 스트림은 전형적으로 소위 말하는 사워 수성 스트리퍼로부터의 폐 가스이며 SWS-가 스로서 인식된다. 이들은 또한 다양한 양의 경질 탄화수소를 함유할 수 있다.
- [0177] 연료 가스는 12,200 kcal/Nm³의 낮은 발열량을 가진, 경질 탄화수소 혼합물(주로 CH₄)이다.
- [0178] 원료 스트림, 연소 공기 및 클라우스 테일 가스는 조합된 클라우스 + 황산 공정에서 방출된 열을 이용함으로써 가능한 정도로 예열된다.
- [0179] 이들 실시예에서, 클라우스 공정은 원료로부터 황의 94-95% 회수율하에 작동하며, 즉 단지 두 촉매 단계를 가진 잘 작동되는 클라우스 플랜트일 수 있다.
- [0180] 실시예 4: 선행기술에 따른 순차적인 클라우스 + 황산 공정
- [0181] 실시예 4에서, 모든 원료 스트림을 클라우스 공정에서 처리하여, 11.7 t/h 원소 황의 스트림 및 원료 가스 중 S의 ~5%를 포함하는 클라우스 테일 가스를 제공한다. 클라우스 테일 가스 산화를 위한 수단에서 클라우스 테일 가스에 존재하는 황 종들이 산화되고, 1,000°C의 연소기 온도를 유지하기 위해 연료 가스가 제공되며, 이로써 CO, COS, H₂, H₂S, S_x 및 CS₂와 같은 모든 환원 종들이 CO₂, H₂O 및 SO₂로 완전히 산화된다.
- [0182] 농축 황산의 생성은 2.4 t/h이며, 이것은 100% w/w H₂SO₄로서 계산된다.
- [0183] 전체 황 및 황산 회수율은 원료 중 S의 >99.9%이며, 이것은 엄격한 환경 규제를 잘 준수하는 값이다.
- [0184] 실시예 5: 클라우스 반응으로 H₂SO₄의 재순환
- [0185] 이 실시예에서, H₂SO₄는 생성물로서 원하지 않으며, 황산 공정으로부터의 전체 산 생성이 클라우스 반응으로 재순환된다. H₂SO₄ 재순환의 양은 원료 스트림 중 총 S의 ~6%에 해당한다.
- [0186] 전체 원소 황 생성물 유량은 이제 원료 스트림 중 S와 동등하며, 이것은 실시예 4에서 설명된 기본 사례의 107%에 해당한다.
- [0187] 클라우스 반응로의 온도는 H₂SO₄의 증발 및 분해로 인해 ~200°C 감소하지만, 이 온도는 아직도 탄화수소 및 NH₃의 완전한 연소를 위한 최소값의 꽤 위이다. 클라우스 반응로에서 연료 가스는 필요하지 않다.
- [0188] H₂SO₄는 훌륭한 O₂ 캐리어이므로 연소 공기 요구가 감소하고, 따라서 비활성 N₂ 유량이 감소함에 따라 공정 가스 부피가 감소한다. 클라우스 반응로로부터 나오는 전체 공정 가스 유량은 기본 유량의 94%까지 감소하고, 클라우스 테일 가스 산화를 위한 수단으로부터 나오는 공정 가스 유량은 N₂ 유량의 상기 감소로 인해 93%까지 감소한다. 클라우스 테일 가스 산화를 위한 수단에서 더 적은 공정 가스가 1,000°C로 가열되면 되므로, 연료 가스 소비는 기본 사례의 단지 92%가 된다.
- [0189] 놀랍게도 H₂SO₄를 재순환시키는 것의 이익은 높은 것으로 판명되었으며, 클라우스 플랜트의 황 형성 용량이 7% 증가했을 뿐만 아니라, 동시에 공정 가스 부피는 6-7% 감소했다. 이것은 공정 가스 유량이 기본 사례의 100%라고 가정할 때 ~15%의 클라우스 플랜트 용량 증가에 해당한다.
- [0190] 실시예 6: 클라우스 반응으로 H₂SO₄의 재순환 및 클라우스 테일 가스 산화를 위한 수단으로 SWS 가스 우회
- [0191] 이 실시예에서, SWS 가스의 분획을 클라우스 테일 가스 산화를 위한 수단으로 우회시킴으로써 클라우스 테일 가스 산화를 위한 수단에서 연료 가스 소비가 최소화되었다. SWS 가스는 높은 발열량을 가지며 연료 가스로서 쉽게 작용할 수 있다. 농축 H₂S 원료 가스 역시 사용될 수 있었지만, SWS 가스는 클라우스 공정에서는 문제가 될

수 있고, WSA® 공정에서는 문제가 없으므로, SWS 가스의 우회는 H₂S 가스를 우회시키는 것보다 더 큰 이익을 가진다. 공정 가스, 가스 부피의 감소가 또한 있을 것이며, 이때 SWS 가스 중의 NH₃은 NH₃의 N₂ 및 H₂O로의 연소를 위한 산소(공기) 요구로 인해 클라우스 공정에서 공정 가스 부피를 증가시킬 것이다.

- [0192] 재순환된 SWS 가스의 양은 클라우스 테일 가스 산화를 위한 수단에서 1,000°C가 달성되도록 조정되며, 이것은 H₂S, COS, CO, H₂, S_x 및 CS₂와 같은 클라우스 테일 가스로부터의 환원 종들의 완전한 연소를 보장한다.
- [0193] 클라우스 테일 가스 산화를 위한 수단에서 연료 가스는 이제 H₂S를 함유하므로 H₂SO₄ 생성이 증가할 것이고, 이것은 이제 원료 스트림 중 S의 ~13%를 차지한다. 이런 상당량의 황산 재순환은 클라우스 반응로 온도의 유의한 감소를 가져온다.
- [0194] 적절한 원료 스트림 예열하에, 지원 연료의 필요 없이 클라우스 반응로에서 충분한 고온을 달성하는 것이 또한 가능하다.
- [0195] 클라우스 공정의 규모에 대한 효과는 실질적이다: 공정 가스 부피가 기본 사례의 65%까지 감소되고, 또한 원소 황 생성은 107%가 된다. 이런 공정 가스 부피 감소는 기존 플랜트의 용량 증강 또는 신규 플랜트의 유의한 비용 감소에 이용될 수 있다.
- [0196] 또한, 공정 가스 유량이 기본 사례 유량의 단지 90%에 불과하기 때문에 황산 플랜트도 더 작아질 것이다. 놀랍게도 H₂SO₄ 생성은 기본 사례와 비교하여 2배 이상이었지만, 이것은 주로 클라우스 테일 가스 유량의 큰 감소로 인한 것이다.
- [0197] 가장 주목할 것은 연료 가스 소비의 감소인데, 이것은 이제 기본 사례 유량의 단지 16%에 불과하며, 이것은 통합된 클라우스 + 황산 공정의 유의하게 더 낮은 작동 비용에 기여한다.
- [0198] 실시예 7: H₂SO₄의 재순환 및 클라우스 테일 가스 산화를 위한 수단으로 SWS 가스의 완전한 우회
- [0199] 이 실시예는 클라우스 플랜트로 향하는 SWS 가스의 완전한 제거에 주력하며, 이것은 황 응축기에서 암모니아 염형성이 불가능해지고, 따라서 클라우스 플랜트의 고장 위험이 감소하는 것을 보장한다.
- [0200] 클라우스 반응로로부터 나오는 공정 가스 유량은 기본 사례의 69%이지만, 단지 SWS 가스의 분획이 우회되는 실시예 6과 비교하면 약간 더 높다. 공정 가스 유량의 증가는 높은 작동 온도를 유지하기 위해 클라우스 반응로에 연료 가스를 첨가해야 하는 필요로 인한 것이다.
- [0201] WSA® 플랜트에서 H₂SO₄ 생성은 이제 원료 가스 중 S의 17%까지 증가했으며, 전체 생성물의 재순환은 이제 클라우스 반응로 온도를 연료 가스가 필요하게 되는 정도까지 식힌다. 클라우스 테일 가스 산화를 위한 수단으로부터의 공정 가스는 황산 플랜트의 증가된 황 원료로 인해 기본 사례의 107%까지 증가했다.
- [0202] 클라우스 반응로에서 연료 가스가 요구됨에도 불구하고, 연료 가스의 전체 유량은 기본 사례의 단지 41%에 불과하다.
- [0203] 플랜트 규모 및 작동 비용의 관점에서, 이 실시예는 실시예 6보다는 덜 최적인 것 같으며, 즉 H₂SO₄ 재순환 비의 최적값은 실제 원료 가스 유량 및 조성에 의존한다. 훨씬 더 많은 공급원료 가스의 우회는 증가된 황산 생성을 가져올 것이고, 이것은 클라우스 반응로를 훨씬 더 식힐 것이며, 이것은 다시 더 많은 연료 가스를 요구할 것이고, 따라서 클라우스 테일 가스 유량이 증가할 것이다.
- [0204] 상기 설명된 원료 가스 조성 및 유량에서, 플랜트 규모 및 연료 소비에 관한 최적값은 원료 스트림 중 S 원료의 13% 내지 17%의 H₂SO₄ 재순환 유량에서 가진다.
- [0205] 일반적으로, 최적 공급원료 가스 우회는 클라우스 반응로가 최소 허용 온도에서 작동하는 지점에 근접하며, 즉 공급원료는 클라우스 반응로 온도가 탄화수소 및 황산의 열적 파괴에 대한 한계에 도달할 때까지 더 많은 황산을 생성하도록 우회될 수 있다. 공급원료 우회 비율이 증가하면 클라우스 테일 가스 산화를 위한 수단에서 필요한 연료 가스는 감소할 것이지만, 황산의 증발 및 분해와 공정 가스의 가열을 위해 클라우스 반응로에서 연료 가스가 필요해짐에 따라 훨씬 더 커진 비율에 의해 클라우스 반응로에서 연료 가스 소비가 증가할 것이며, 한편 클라우스 테일 가스 산화를 위한 수단에서는 단지 공정 가스의 가열만이 요구된다.
- [0206] 예를 들어 50 vol% H₂S를 가진 공급원료 가스에서, 최적 H₂SO₄ 재순환 유량은 원료 스트림 중 S 원료의 ~7%이다.

클라우드 테일 가스 산화를 위한 수단으로의 산 가스 우회는 단지 2%에 불과하며, 상대적으로 낮은 H₂S 농도는 클라우드 반응로에서 저온을 가져오고, 따라서 황산이 온도를 빠르게 감소시켜 클라우드 반응로에서 연료 가스 첨가가 필요할 것이다. 클라우드 반응로에서 O₂ 부화 공기를 사용하는 것은 더 높은 H₂SO₄ 재순환 유량을 허용할 것이다.

- [0207] 실시예 8: H₂SO₄의 재순환, 클라우드 테일 가스 산화를 위한 수단으로 SWS 가스의 우회 및 O₂ 부화 공기의 사용
- [0208] 클라우드 플랜트 용량을 증강시키기 위한 잘 공지된 개조 옵션은 >21 vol% O₂를 가진 부화 공기를 취급할 수 있는 특별한 버너를 설치하는 것이며, 통상적인 O₂ 품질은 93-99 vol% O₂이다.
- [0209] 이 실시예에서, 80 vol% O₂를 가진 부화 공기가 클라우드 공정에 사용되고, 대기 공기는 황산 공정에 사용된다.
- [0210] 부화 공기의 효과는 클라우드 반응로로부터 나오는 유의하게 감소된 공정 가스 유량이며, 이것은 주로 O₂ 유량과 관련된 감소된 N₂의 양으로 인한 것이다. 또한, 더 낮은 공정 가스 유량은 더 적은 비활성 가스가 가열되면 되므로 연료 첨가 없이 클라우드 반응로의 작동을 가능하게 한다.
- [0211] 클라우드 반응로로부터 나오는 공정 가스 유량은 이제 기본 사례의 단지 38%까지 감소되므로, 클라우드 테일 가스 산화를 위한 수단으로 향하는 클라우드 테일 가스 원료도 또한 유의하게 감소된다. 클라우드 테일 가스 산화를 위한 수단으로부터 나오는 공정 가스는 기본 사례의 단지 56%에 불과하며, 이것은 클라우드 플랜트 유량보다 상대적으로 더 높고, 이것은 WSA® 플랜트로의 상당량의 SWS 가스 우회로 인한 것이다.
- [0212] 이 레이아웃에서, 황산 공정으로부터의 H₂SO₄의 이런 높은 재순환 유량에서도 클라우드 공정과 황산 공정 둘 다에서 연료 가스 없이 작동시키는 것이 가능하다.
- [0213] 실시예 9: 클라우드 플랜트 작동에 대한 재순환된 황산의 H₂SO₄ 농축의 효과
- [0214] 이 실시예에서, 45% H₂SO₄를 포함하는 농축 황산과 비교함으로써 황산 농축의 효과가 증명된다. 이 실시예의 조건은 실시예 6의 조건에 상응하며, 즉 연료 가스 소비를 줄이기 위해 SWS 가스의 분획이 클라우드 테일 가스 산화를 위한 수단으로 우회된다. 그러나, 클라우드 플랜트가 더 적은 농축 황산을 수용하므로, H₂SO₄ 및 H₂O의 증발을 위해 SWS 가스 형태의 더 많은 에너지가 클라우드 연소기에서 요구된다. 더 높은 SWS 가스 유량은 더 높은 연소 공기 유량과 그로 인한 더 높은 공정 가스 유량을 가져온다. 이에 더하여, 황산 스트림 중의 물도 역시 공정 가스 유량을 유의하게 증가시킨다; 물은 전체 공정 가스 유량의 ~15%를 차지한다(실시예 6에서, 산 스트림으로부터의 물은 전체 공정 가스 유량의 단지 ~2%를 차지한다).
- [0215] 클라우드 플랜트로부터의 더 높은 공정 가스 유량은 클라우드 테일 가스 산화를 위한 수단에 추가적인 에너지 투입을 필요로 하며, 클라우드 반응로에서의 소비로 인해 SWS 가스 유량이 제한되므로, 실질적인 연료 가스 유량이 고온을 유지하기 위해 요구된다.
- [0216] 표 2의 데이터를 비교하면, 실시예 6에서의 고도로 농축된 황산 재순환과 비교하여, 클라우드 및 클라우드 테일 가스 상승작용이 실시예 9에서는 유의하게 감소되는 것을 알 수 있다.
- [0217] 더 적은 농축 황산을 수용하는 클라우드 반응로에 필요한 에너지 첨가량은 재순환된 산의 양이 감소되는 경우 감소될 수 있지만, 이것은 증가된 클라우드 공정 효율을 필요로 할 수 있으며, 이것은 추가적인 클라우드 전환 단계를 의미할 수 있다.
- [0218] 결론적으로, 실시예 4-9는 클라우드 공정과 WSA® 또는 다른 황산 공정의 통합이 관련된 공정 비용의 최적화를 허용한다는 것을 증명한다. 이것은 감소된 클라우드 공정 부피 및 감소된 지원 연료의 양을 수반할 수 있다. 특히 재순환된 황산의 농도가 60%, 80% 또는 90% 위인 경우, 통합된 공정은 매우 효과적이다.

표 1

[0219] 도 1에 도시된 클라우드 + WSA® 레이아웃에 대한 공정 계산

	실시예 1	실시예 2	실시예 3
황 생성	70%	100%	70%
H ₂ SO ₄ 생성	30%	0%	30%

연소기로의 H ₂ SO ₄ 재순환	0%		0%
클라우드 반응기로 가는 공정 가스	6,300 Nm ³ /h	4,400 Nm ³ /h	9,700 Nm ³ /h
클라우드 테일 가스	11,450 Nm ³ /h	6,800 Nm ³ /h	9,200 Nm ³ /h
SO ₂ 변환기로 가는 공정 가스	4,400 Nm ³ /h	3,000 Nm ³ /h	9,600 Nm ³ /h

표 2

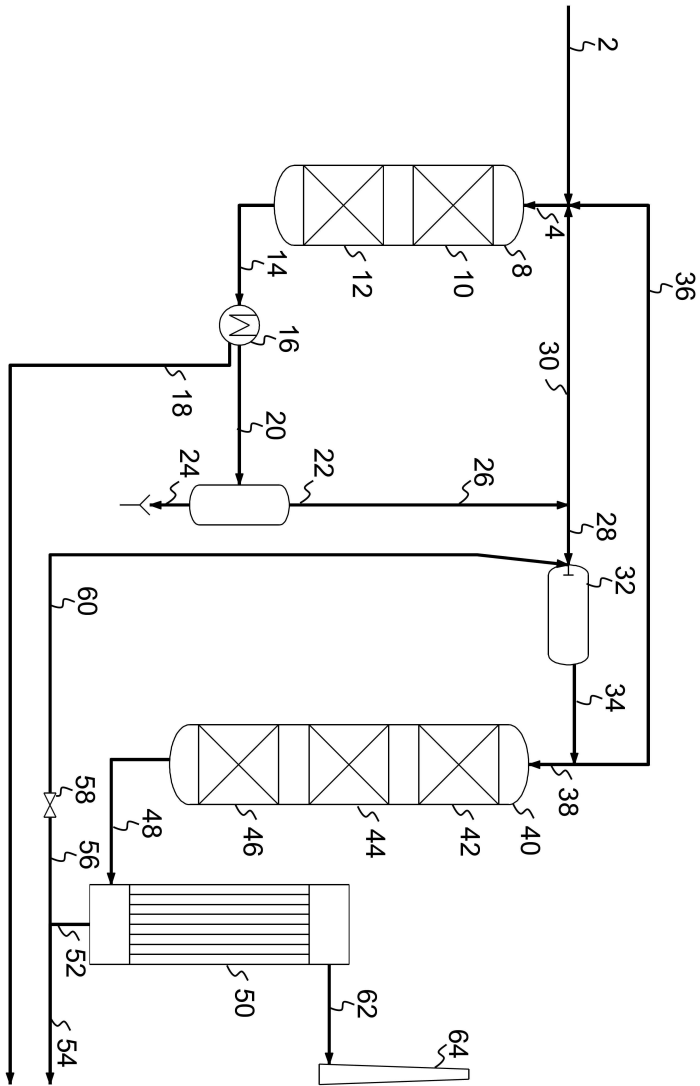
도 2에 도시된 클라우드 + WSA® 레이아웃에 대한 공정 계산

[0220]

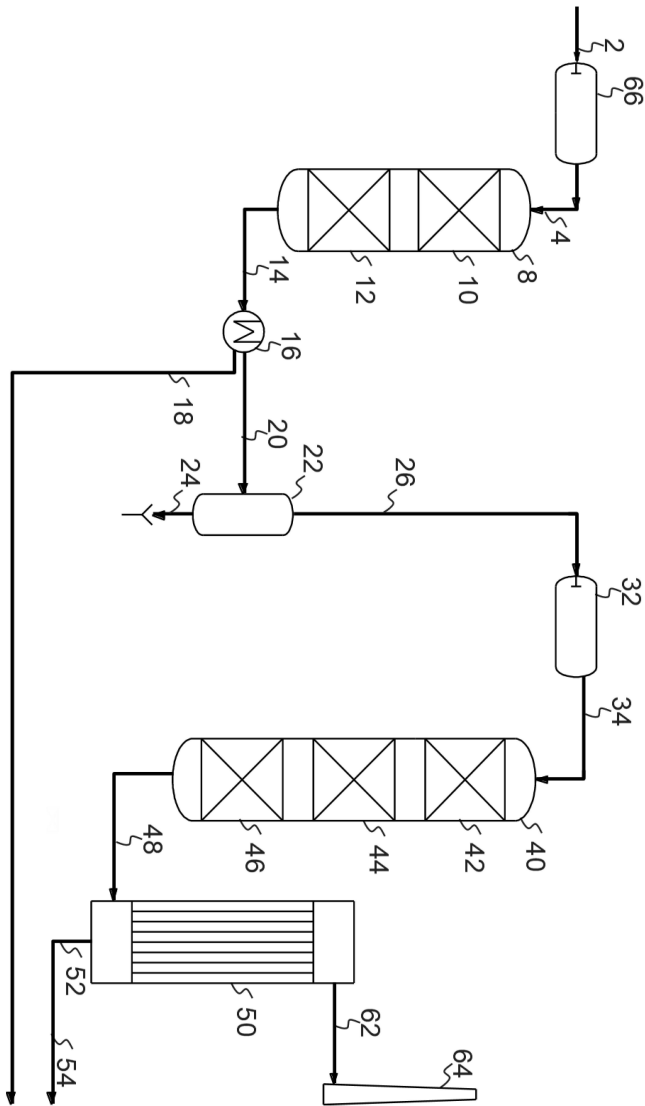
	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9
클라우드 버너 공기 O ₂ 함량	21%	21%	21%	21%	75%	21%
황 생성	100%	107%	107%	107%	107%	107%
H ₂ SO ₄ 생성	6%	No	No	No	No	No
H ₂ SO ₄ 재순환	0%	6%	13%	17%	13%	9%
H ₂ SO ₄ 농도	93%	93%	93%	93%	93%	45%
클라우드에 가는 산 가스 원료	100%	100%	100%	100%	100%	100%
클라우드에 가는 SWS 가스 원료	100%	100%	33%	0%	19%	79%
클라우드 반응로부터 나오는 공정 가스	100%	94%	65%	69%	38%	97%
클라우드 테일 가스 산화를 위한 수단으로부터 나오는 공정 가스	100%	93%	90%	107%	56%	97%
연료 가스 소비	100%	92%	16%	41%	0%	79%

도면

도면1



도면2



도면3

