



(19) 대한민국특허청(KR)  
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년08월21일  
 (11) 등록번호 10-1889552  
 (24) 등록일자 2018년08월10일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*B01J 20/22* (2006.01) *B01D 53/14* (2006.01)  
*B01D 53/62* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2011-0061459  
 (22) 출원일자 2011년06월24일  
 심사청구일자 2016년04월08일  
 (65) 공개번호 10-2013-0000747  
 (43) 공개일자 2013년01월03일
- (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020010049513 A  
 (뒷면에 계속)

- (73) 특허권자  
**한국전력공사**  
 전라남도 나주시 전력로 55(빛가람동)  
 (72) 발명자  
**이인영**  
 대전광역시 유성구 엑스포로 448, 401동 510동  
 501동 1401호 (전민동, 엑스포아파트)  
**김준한**  
 대전광역시 유성구 전민로 71, 106동 1103호 (전  
 민동, 삼성푸른아파트)  
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
**특허법인다나**

전체 청구항 수 : 총 8 항

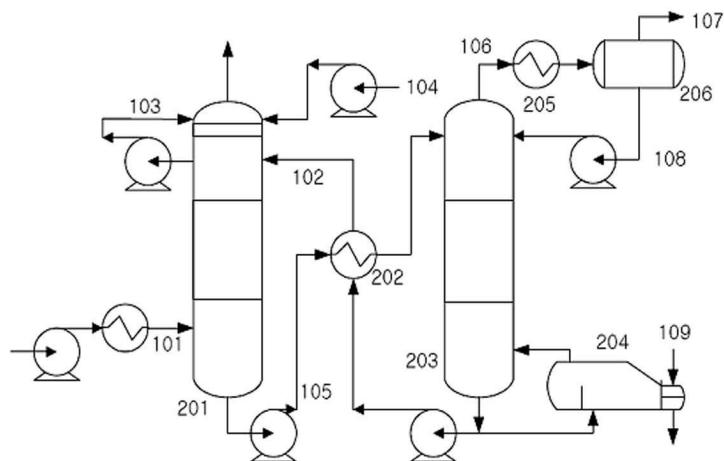
심사관 : 박함용

## (54) 발명의 명칭 산성가스 포집 장치에서 흡수제 열화 방지 방법

**(57) 요약**

본 발명은 산성가스 흡수제; 및

금속원자와 착체 형성이 가능한 퀄레이트제를 포함하는 조성물에 관한 것이다. 상기 퀄레이트제는 열화 유발물 질과 반응하여 흡수제의 열화를 방지함으로써, 포집설비의 운전에서 흡수제의 열화에 따른 흡수제의 소비를 획기적으로 줄일 수 있다.

**대 표 도 - 도1**

(72) 발명자

장경룡

대전광역시 유성구 전민로 71, - 108동 1503호 (전  
민동, 삼성푸른아파트)

이지현

대전광역시 서구 둔산북로 175, 햇님아파트 (둔산  
동)

심재구

대전광역시 유성구 전민로 71, 110동 401호 (전민  
동, 삼성푸른아파트)

(56) 선행기술조사문헌

KR100184743 B1

KR1020000069372 A

George S. Goff 외 1인, Ind. Eng. Chem. Res.  
2006, 45, 2513-2521쪽\*

James D. E. T. Wilton-Ely 외 5인, Inorg. Chem.  
2008, 47권, 9642-9653쪽\*

Bernd Nowack & Jeanne M. VanBriesen,  
Biogeochemistry of Chelating Agents, Chapter  
1, 1-18쪽\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

산성가스 흡수제; 및

금속원자와 치환 형성이 가능한 칼레이트제를 포함하며,

상기 금속원자와 치환 형성이 가능한 칼레이트제는 니트릴로트리아세트 산(NTA), 디에틸렌 트리아민 펜타아세트 산(DTPA), 하이드록시에틸렌디아민트리아세트 산(HEDTA) 및 2-[2-[비스(카르복시메틸)아미노] 사이클로헥실]-[카르복시메틸]아미노]아세트 산(CDTA), 아미노 트리메틸렌 포스폰산(ATMP) 및 피페라딘 디티오카바메이트로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상인 조성물.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

산성가스 흡수제는 아민계 용액, 아미노산염, 무기염계 용액 및 암모니아수로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상인 조성물.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

금속원자와 치환 형성이 가능한 칼레이트제는 니트릴로트리아세트 산(NTA), 디에틸렌 트리아민 펜타아세트 산(DTPA) 및 하이드록시에틸렌디아민트리아세트 산(HEDTA)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상인 조성물.

#### 청구항 4

삭제

#### 청구항 5

삭제

#### 청구항 6

삭제

#### 청구항 7

삭제

#### 청구항 8

제 1 항에 있어서,

조성물 중의 칼레이트제의 농도는 0.001 mM 내지 1.0 M인 조성물.

#### 청구항 9

금속원자와 치환 형성이 가능한 칼레이트제를 포함하며,

상기 금속원자와 치체 형성이 가능한 퀼레이트제는 니트릴로트리아세트 산(NTA), 디에틸렌 트리아민 펜타아세트 산(DTPA), 하이드록시에틸렌디아민트리아세트 산(HEDTA) 및 2-[2-[비스(카르복시메틸)아미노] 사이클로헥실]-[카르복시메틸]아미노]아세트 산(CDTA), 아미노 트리메틸렌 포스폰산(ATMP) 및 피페라딘 디티오카바메이트로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상인 열화방지용 흡수제.

### 청구항 10

제 9 항에 따른 열화방지용 흡수제를 산성가스와 반응시키는 단계를 포함하는 산성가스 분리 방법.

### 청구항 11

제 10 항에 있어서,

산성가스는 이산화탄소, 황화수소, 이산화황, 이산화질소 및 황화카보닐인 산성가스 분리 방법.

### 청구항 12

제 10 항에 있어서,

조성물 및 산성가스의 반응은 40 내지 60°C에서 수행되는 산성가스 분리 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001]

본 발명은 산성가스 포집 장치에서 흡수제 열화 방지 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002]

최근 지구온난화의 원인물질인 온실가스를 포집하고 저감하는 노력이 국제적으로 이루어지고 있다. 특히, 온실 가스 중 산성가스인 이산화탄소를 줄이기 위하여 화학적 흡수법, 흡착법, 막분리법 및 심냉법 등의 많은 기술이 개발되고 있다.

[0003]

화력발전소 등의 연소설비에서 발생하는 산성가스인 이산화탄소를 제거하기 위하여 사용되는 흡수제를 이용한 화학적 흡수방법은 높은 효율과 안정적인 기술로 가장 많이 연구되고 있다. 이산화탄소를 포집하기 위한 아민 계 포집공정은 화학적 흡수방법의 일종으로 석유화학 공정 중 개질공정에서 적용된 바 있는 기술적 신뢰성이 확보된 기술이나 석유 화학 공정가스가 아닌 연소 배기가스에 적용하기 위해서는 공정의 개선이 필요한 포집기술이다.

[0004]

화학적 흡수제를 이용한 산성가스 흡수 및 탈거 공정에 대한 흐름도는 도 1과 같다. 냉각된 배가스(101)는 통상적으로 40 내지 60°C의 온도에서 흡수제(102)와 접촉되며, 산성가스는 흡수제 내의 화학적 흡수제와 결합한 다음, 순환되는 세척용 물(103)이나 공정의 물 수지를 맞출 수 있도록 보충수(104)를 이용하여 흡수제 또는 증기가 비밀하는 것을 방지한 후, 흡수탑(201)에서 배출된다. 화학적 결합에 의해 산성가스를 흡수한 흡수제(105)는 열교환기(202)를 거쳐 가열되어 탈거탑(203)의 상부로 주입된다. 흡수제의 재생은 높은 온도(80 내지 140°C) 및 대기압 정도의 압력에서 탈거탑에서 수행된다. 재생 조건을 유지하기 위하여 열이 리보일러(204)로 공급되며 이 과정에서 열에너지가 소모된다. 공급되는 에너지는 흡수제에서 화학적으로 결합되어 있는 산성가스를 탈거시키고 탈거된 산성가스와 수증기의 혼합가스(106)는 응축기(205)에서 회수되어 탈거탑(203)으로 다시 공급된다. 이산화탄소가 탈거된 흡수제(102)는 열교환기를 거쳐 흡수탑 수준의 온도로 낮추어 흡수탑으로 펌프에 의해 이송된다.

[0005]

연소 배기가스는 CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, 비산재(SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O 및 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 등으로 구성되며, 이외에도 미량의 금속들이 포함되어 있다. 이들 물질 중 산소, 황산화물 그리고 금속 등이 흡수제와 접촉하면서 흡

수제를 열화 시키게 된다. 산소 성분은 흡수제를 산화시키고, 금속 성분은 흡수제 열화에 촉매로 작용하며, 황산화물은 흡수제와 결합하여 열화생성물을 형성하게 되므로 흡수제를 열화 시킨다. 열화된 흡수제는 이산화탄소 흡수 능력을 잃게 되고, 새로운 흡수제로 교체되어야 한다. 이와 같은 열화에 의한 흡수제 손실을 막기 위하여, 흡수제의 조성을 변화시켜 내구성을 지닌 열화제를 개발하려고 노력하고 있다(미국 공개특허 2008/0236390). 또한, 흡수탑으로 유입되는 배기가스 중에 포함되어 있는 열화유발물질을 흡수탑으로 유입시키기 전에 제거하거나 흡수 공정 내에서 제거하는 방법(미국 공개특허 2008/0203036)으로 열화를 막으려고 하고 있다.

- [0006] 그러나, 종래 특허에서는 고가의 흡수제를 필요로 하거나, 흡수탑 내에 복잡한 장치를 설치하여야 하므로 많은 비용이 요구된다는 문제점이 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0007] 본 발명에서는 산성가스 흡수제; 및  
 [0008] 금속원자와 착체 형성이 가능한 퀄레이트제를 포함하는 조성물을 제공할 수 있다.  
 [0009] 또한, 본 발명에서는 금속원자와 착체 형성이 가능한 퀄레이트제를 포함하는 열화방지용 흡수제를 제공할 수 있다.  
 [0010] 또한, 본 발명에서는 전술한 조성물을 산성가스와 반응시키는 단계를 포함하는 산성가스 분리 방법을 제공할 수 있다.

### 과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명은 산성가스 흡수제; 및  
 [0012] 금속원자와 착체 형성이 가능한 퀄레이트제를 포함하는 조성물에 관한 것이다.  
 [0013] 이하, 본 발명에 따른 조성물을 보다 상세하게 설명한다.  
 [0014] 본 발명에 따른 조성물에 포함되는 흡수제는 배가스 중의 산성가스, 특히 이산화탄소를 흡수할 수 있다.  
 [0015] 상기 흡수액의 종류로는 이 분야에서 사용되는 일반적인 흡수제를 사용할 수 있다. 예를 들어, 흡수제로는 아민계 용액, 아미노산염, 무기염계 용액 및 암모니아수로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 흡수액을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 아민계 용액을 사용할 수 있다.  
 [0016] 구체적으로 상기 아민계 용액으로는 모노에탄올아민(MEA), 디에탄올아민(DEA), 디이소프로판올아민(DIPA), 메틸디에탄올아민(MDEA) 또는 AMP 등을 사용할 수 있고, 아미노산염으로는 알파-아미노이소 부티르산( $\alpha$ -aminoisobutyric acid), 1-알라린 또는 6-아미노헥사논 산(6-aminohexanoic acid) 등을 사용할 수 있다. 또한, 무기염계 용액으로는 소듐 카보네이트 또는 포타슘 카보네이트 등을 사용할 수 있다.  
 [0017] 본 발명에서 흡수제는 바나듐 또는 구리 등의 열화유발물질을 부식방지제로 극미량 함유할 수 있다. 상기 바나듐 또는 구리 등의 부식방지제는 흡수제를 산화 또는 열화시킬 수 있다.  
 [0018] 본 발명에 따른 조성물은 금속원자와 착체 형성이 가능한 퀄레이트제를 포함한다. 본 발명에서 상기 퀄레이트제는 열화유발물질과 반응하여, 착체를 형성함으로써, 흡수제 자체의 열화 또는 산화를 방지하는 역할을 할 수 있다.  
 [0019] 일반적으로 배가스는 이산화탄소, 산소, 질소, 이산화황, 일산화질소, 비산재(이산화규소, 산화알루미늄, 삼산화제이철, 산화구리, 산화마그네슘, 산화나트륨 및 오산화인) 및 미량의 금속 성분 등으로 구성된다. 이들 중 산소, 황산화물 및 금속 성분은 흡수제와 접촉하면서 열화가 일어나게 된다. 구체적으로, 산소는 흡수제를 산

화시키고, 금속 성분은 흡수제 열화에 촉매역할을 하며, 황산화물은 흡수제와 결합하여 열화생성물을 형성하게 되므로, 흡수제를 열화 시킨다. 즉, 상기 배가스는 흡수제와 접촉하면서 철, 구리 및/또는 바나듐 등의 열화유발물질을 생성하게 되고, 상기 열화유발물질은 흡수제를 열화시킨다. 상기 열화된 흡수제는 이산화탄소 흡수 능력을 상실하므로, 새로운 흡수제로 교체해야 하는 문제점이 있다.

[0020] 본 발명에 따른 조성물은 금속원자와 착체 형성이 가능한 킬레이트제를 함유하고, 상기 킬레이트제는 배가스 및 흡수제가 반응하여 생성되거나, 흡수제 중에 미량 함유되어 있는 철, 구리 및 바나듐으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 열화유발물질과 반응(착체를 형성)하므로, 상기 흡수액의 열화 또는 산화를 방지할 수 있다.

[0021] 본 발명에서 상기 킬레이트제는 카르복실기, 포스폰기 또는 디티오카바메이트기를 포함할 수 있다. 상기 카르복실기를 포함하는 킬레이트제는 구체적으로 폴리아미노 카르복실산일 수 있으며, 포스폰기를 포함하는 킬레이트제는 구체적으로 폴리아미노 포스폰산일 수 있다.

[0022] 본 발명에서 상기 폴리아미노 카르복실산은 하나 이상의 카르복실기가 탄소 원자를 통해 연결되어 있는 질소원자를 하나 이상 함유하는 화합물을 의미한다. 상기 폴리아미노 카르복실산의 구체적인 예로는, 니트릴로트리아세트 산(NTA, nitrilotriacetic acid), 디에틸렌 트리아민 펜타아세트 산(DTPA, diethylene triamine pentaacetic acid), 하이드록시에틸렌디아민트리아세트 산(HEDTA, hydroxyethylenediaminetriacetci acid), 2-[[2-[비스(카르복시메틸)아미노] 사이클로헥실]-[카르복시메틸]아미노]아세트 산(CDTA, 2-[[2-[bis(carboxymethyl)amino]cyclohexyl]-[carboxymethyl]amino]acetic acid), 에틸렌디아민테트라에세트 산(EDTA, ethylenediaminetetraacetic acid), 이미노디아세트 산(IDA, Iminodiacetic acid), 에틸렌 글리콜 테트라아세트 산(EGTA, ethylene glycol tetraacetic acid), 1,2-비스(o-아미노페녹시)에탄-N,N,N',N'-테트라아세트 산(BAPTA, 1,2-bis(o-aminophenoxy)ethane-N,N,N',N'-tetraacetic acid) 및 1,4,7,10-테트라아자사이클로도데칸-1,4,7,10-테트라아세트산(DOTA, 1,4,7,10-tetraazacyclododecane-1,4,7,10-tetraacetic acid) 등으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 NTA, DTPA HEDTA 및 CDTA를 사용할 수 있다.

[0023] 또한, 본 발명에서 상기 폴리아미노 포스폰산은 하나 이상의 포스폰기가 탄소 원자를 통해 연결되어 있는 질소원자를 하나 이상 함유하는 화합물을 의미한다. 상기 폴리아미노 포스폰산의 구체적인 예로는, 아미노 트리메틸렌 포스폰 산(ATMP, amino tri(methylene phosphonic acid), 에틸렌디아민 테트라(메틸렌 포스폰 산)(DETMP, ethylenediamine tetra(methylene phosphonic acid)) 및 디에틸렌트리아민 펜타(메틸렌 포스폰 산)(DTPMP, diethylenetriamine penta(methylene phosphoric acid)) 등으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 ATMP를 사용할 수 있다.

[0024] 또한, 본 발명에서 디티오카바메이트기를 함유하는 킬레이트제로는 피페라딘 디티오카바메이트 등을 사용할 수 있다.

[0025] 본 발명에서 상기 킬레이트제는 조성물 중에 0.001 mM 내지 1.0 M의 농도로 존재할 수 있다. 상기 킬레이트제의 농도가 0.001 mM 미만이면, 열화방지효과가 미미 할 우려가 있으며, 1.0 M을 초과하면, 산성가스 흡수능력이 저화될 우려가 있다.

[0026] 또한, 본 발명은 금속원자와 착체 형성이 가능한 킬레이트제를 포함하는 열화방지용 흡수제에 관한 것이다.

[0027] 본 발명에서 상기 열화방지용 흡수제는 앞에서 전술한 아민계 용액, 아미노산염, 무기염계 용액 및 암모니아수로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 흡수액을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 아민계 용액을 사용할 수 있다.

[0028] 또한, 킬레이트제로는 앞에서 전술한 종류를 제한 없이 사용할 수 있으며, 그 함량도 전술한 바와 같다.

[0029] 또한, 본 발명은 전술한 열화방지용 흡수제를 산성가스와 반응시키는 단계를 포함하는 산성가스 분리 방법에 관한 것이다.

[0030] 본 발명에서 상기 흡수제는 산성가스, 구체적으로, 배가스 중의 산성가스와 반응할 수 있다. 상기 산성가스는 이산화탄소, 황화수소, 이산화황, 이산화질소 및 황화카보닐로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 포함

할 수 있으며, 바람직하게는 이산화탄소를 포함할 수 있다.

- [0031] 본 발명에서 상기 열화방지용 흡수제는 앞에서 전술한 종류를 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0032] 본 발명에서 상기 반응은 40 내지 60°C에서 수행될 수 있다.
- [0033] 상기 조성을 또는 열화방지용 흡수제가 산성가스와 반응하면, 흡수제는 산성가스를 흡수하여, 산성가스 포화 흡수제가 생성된다.
- [0034] 상기 산성가스 포화 흡수제의 분리(산성가스 및 흡수제로의 분리)는 이 분야의 일반적인 공정을 통해 수행될 수 있다.
- [0035] 본 발명에서 상기 분리는 80 내지 140°C의 온도범위에서 이루어질 수 있다.

### 발명의 효과

- [0036] 본 발명에서는 금속원자와 치체 형성이 가능한 퀼레이트제를 포함하는 흡수제를 사용함으로써, 상기 퀼레이트제가 열화 유발물질과 반응하여 흡수제의 열화를 방지할 수 있다.
- [0037] 이를 통해 포집설비의 운전 시, 흡수제의 열화에 의한 흡수제의 소비를 획기적으로 줄이므로 설비의 운전비를 줄일 수 있으며, 열화 생성물의 생성을 줄이므로 설비의 부식과 거품생성을 줄이고 설비의 안정적인 운전이 가능하게 된다.

### 도면의 간단한 설명

- [0038] 도 1은 흡수제를 이용한 산성가스 흡수 탈거 공정도를 나타낸다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0039] 이하 본 발명에 따르는 실시예 및 본 발명에 따르지 않는 비교예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하나, 본 발명의 범위가 하기 제시된 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

#### <실시예 1>

- [0041] 2%의 이산화탄소와 98%의 산소로 구성된 반응ガ스를 100 ml/min의 유량으로 30 중량%의 모노에탄올아민(흡수액)을 포함하고 있는 350 ml의 흡수제와 반응시켰다. 상기 흡수액에는 20 ml의 Fe가 포함되어 있으며, 흡수제에는 150 mM의 DTPA(diethylene triamine pentaacetic acid)가 포함되어 있다.

- [0042] 상기 반응조건에서 10일, 20일 및 30일 후의 흡수제의 처음 농도에 대한 잔존농도의 비를 표 1에 나타냈었다.

#### <실시예 2>

- [0044] 흡수제에 150 mM의 HEDTA(hydroxyethylene diaminetriacetic acid)가 포함된 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 반응을 수행하였다.

- [0045] 상기 반응조건에서 10일, 20일 및 30일 후의 흡수제의 처음 농도에 대한 잔존농도의 비를 표 1에 나타냈었다.

#### <실시예 3>

- [0047] 흡수제에 150 mM의 NTA(nitrilotriacetic acid)가 포함된 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 반응을 수행하였다.

- [0048] 상기 반응조건에서 10일, 20일 및 30일 후의 흡수제의 처음 농도에 대한 잔존농도의 비를 표 1에 나타냈었다.

[0049] &lt;비&gt;교예 1&gt;

[0050] 흡수제에 첨가제를 포함시키지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 반응을 수행하였다.

[0051] 상기 반응조건에서 10일, 20일 및 30일 후의 흡수제의 처음 농도에 대한 잔존농도의 비를 표 1에 나타냈었다.

표 1

	첨가물	10일후 흡수제 잔존율(%)	20일후 흡수제 잔존율(%)	30일후 흡수제 잔존율(%)
실시예 1	DPTA	93.0	91.0	90.0
실시예 2	HEDTA	92.5	90.5	89.5
실시예 3	NTA	92.0	90.0	88.3
비교예 1	무첨가	85.5	75.5	65.0

[0053] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1, 2 및 3의 경우 비교예 1에 비해 반응가스에 의한 열화도가 낮은 것을 확인할 수 있다. 이와 같은 결과로 볼 때, 본 발명의 흡수제를 사용하면 흡수제의 사용량을 줄일 수 있다.

### 부호의 설명

[0054] 101: 배가스                            102: 재생된 흡수제

103: 세척수                            104: 보충수

105: 산성가스 포화 흡수제    106: 수증기 함유 산성가스

107: 산성가스                            108: 응축수

109: 포화 및 과열 수증기    201: 흡수탑

202: 열교환기                            203: 탈거탑

204: 리보일러                            205: 응축기

206: 리플렉스 드럼

### 도면

#### 도면1

