(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년10월08일
(11) 등록번호 10-1448565
(24) 등록일자 2014년10월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 53/14 (2006.01) *B01D 53/62* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-7013576
(22) 출원일자(국제) 2008년11월19일
심사청구일자 2013년09월26일
(85) 번역문제출일자 2010년06월18일
(65) 공개번호 10-2010-0092958
(43) 공개일자 2010년08월23일
(86) 국제출원번호 PCT/CA2008/002038
(87) 국제공개번호 WO 2009/065218
국제공개일자 2009년05월28일
(30) 우선권주장
60/989,269 2007년11월20일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020010049513 A
KR1020120055802 A
KR1020130106680 A
전체 청구항 수 : 총 24 항

(73) 특허권자
더 유니버서티 오브 레지나
캐나다 싸스캐처완 에스4에스 0에이2, 레지나, 3737 와스카나 파크웨이, 유니버서티 인더스트리 리에이전오피스
(72) 발명자
이뎀, 라파엘
캐나다, 서스캐처원주 에스4브이 2에스1, 레지나, 와스카나 릿지 플레이스 4130
톤티와치우티쿨, 파이툰
캐나다, 서스캐처원주 에스4에스 2브이2, 레지나, 맥니븐 애비뉴 862
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인씨엔에스

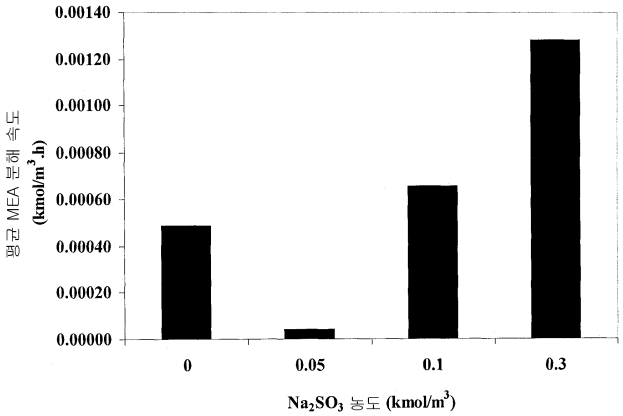
심사관 : 이근완

(54) 발명의 명칭 **가스 스트림으로부터 CO_2 포착 중 아민 분해를 억제하는 방법**

(57) 요 약

본 출원은 배출가스 스트림으로부터 CO_2 포획 중에 아민 분해를 억제하기 위한 방법을 포함한다. 특히, 본 개시는 아민에 의한 CO_2 포획 중에 소듐 술파이트(Na_2SO_3), 포타슘 소듐 타르트레이트 테트라하이드레이트($KNaC_4H_4O_6.4H_2O$), 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA) 및 히드록실아민(NH_2OH), 또는 유사물 또는 이들의 혼합물을 사용하는 O_2- 및/또는 SO_2- 유도된 아민의 분해 억제하는 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

사이완, 친타나

태국, 방콕 10600, 부드타카드 16, 부드타카드 로드 198/4

스팝, 티라레트

캐나다, 서스캐처원주 에스4에스 3더블유9, 레지나, 패터슨 드라이브 98

피티푸에츠, 프라체트

캐나다, 서스캐처원주 에스4에스 2브이2, 레지나, 맥니븐 애비뉴 828

특허청구의 범위

청구항 1

가스 스트림으로부터 CO_2 포획 중 O_2- 및/또는 SO_2-유도된 아민 분해를 억제하는 방법으로서,

소듐 술파이트(Na_2SO_3), 포타슘 소듐 타르트레이트 테트라하이드레이트($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$), 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA) 및 히드록실아민(NH_2OH), 및 Na_2SO_3과 $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$의 혼합물로부터 선택된 O_2- 및/또는 SO_2-유도된 아민 분해 억제제 유효량을 아민 흡수제에 첨가하는 단계를 포함하며,

Na_2SO_3와 $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$의 혼합물은 0.055kmol/m^3 내지 0.6kmol/m^3의 함량으로, 그리고 0.15 내지 60의 $Na_2SO_3/KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ 몰비로 첨가되고,

상기 EDTA는 0.00125kmol/m^3 내지 0.1kmol/m^3의 함량으로 첨가되고,

상기 NH_2OH는 0.025kmol/m^3 내지 1.0kmol/m^3의 함량으로 첨가되는

방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 Na_2SO_3가 0.05kmol/m^3 내지 0.3kmol/m^3의 함량으로 첨가되는 것인 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$가 0.005kmol/m^3 내지 0.30kmol/m^3의 함량으로 첨가되는 것인 방법.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$가 0.01kmol/m^3의 함량으로 첨가되는 것인 방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 산 EDTA가 0.0025kmol/m^3의 함량으로 첨가되는 것인 방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 NH_2OH가 0.025kmol/m^3의 함량으로 첨가되는 것인 방법.

청구항 9

제 1항에 있어서,

소듐 술파이트(Na_2SO_3) 및 포타슘 소듐 타르트레이트 테트라하이드레이트($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$)가 0.05kmol/m^3 Na_2SO_3 및 0.01kmol/m^3 $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$의 함량으로 첨가되는 것인 방법.

청구항 10

가스 스트림으로부터 CO_2 포획 중 O_2- 및/또는 SO_2-유도된 아민 분해를 억제하는 방법으로서,

소듐 술파이트(Na_2SO_3), 포타슘 소듐 타르트레이트 테트라하이드레이트($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$), 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA) 및 히드록실아민(NH_2OH), 및 Na_2SO_3과 $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$의 혼합물로부터 선택된 O_2- 및/또는 SO_2-유도된 아민 분해 억제제 유효량을 아민 흡수제에 첨가하는 단계를 포함하며,

상기 Na_2SO_3와 $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$의 혼합물은 $Na_2SO_3/KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$가 5인 몰비로 억제제로서 사용되고,

상기 EDTA는 0.00125kmol/m^3 내지 0.1kmol/m^3의 함량으로 첨가되고,

상기 NH_2OH는 0.025kmol/m^3 내지 1.0kmol/m^3의 함량으로 첨가되는

방법.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 Na_2SO_3와 $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$의 혼합물은 $Na_2SO_3/KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$가 3인 몰비로 억제제로서 사용되는 것인 방법.

청구항 12

제 1항에 있어서,

상기 아민 흡수제는 모노에틴올아민(MEA), 디에탄올아민(DEA), 메틸디에탄올아민(MDEA), MEA-MDEA 혼합물 또는 DEA-MDEA 혼합물을 포함하는 것인 방법.

청구항 13

제 12항에 있어서,

상기 아민이 모노에탄올아민인 방법.

청구항 14

제 1항에 있어서,

상기 아민은 2.5kmol/m^3 내지 7.5kmol/m^3의 함량으로 존재하는 것인 방법.

청구항 15

제 14항에 있어서,

상기 아민은 5.0kmol/m^3의 함량으로 존재하는 것인 방법.

청구항 16

제 1항에 있어서,

상기 가스 스트림의 온도가 300켈빈(Kelvin) 내지 500켈빈인 방법.

청구항 17

제 16항에 있어서,

상기 가스 스트림의 온도가 350켈빈 내지 450켈빈인 방법.

청구항 18

제 17항에 있어서,

상기 가스 스트림의 온도가 393켈빈인 방법.

청구항 19

제 1항에 있어서,

상기 가스 스트림이 1% 내지 6%의 산소(O_2)를 함유하는 것인 방법.

청구항 20

삭제

청구항 21

제 1항에 있어서,

상기 가스 스트림이 이산화황(SO_2)을 0 내지 196ppm의 함량으로 함유하는 것인 방법.

청구항 22

제 1항에 있어서,

상기 가스 스트림이 이산화탄소(CO_2)를 1% 내지 30%의 함량으로 함유하는 것인 방법.

청구항 23

제 1항에 있어서,

상기 아민 흡수제는 0.05mol CO_2/mol 아민 내지 2.0mol CO_2/mol 아민의 이산화탄소(CO_2) 적재를 갖는 것인 방법.

청구항 24

제 1항에 있어서,

상기 가스 스트림은 연소 배가스를 포함하는 것인 방법.

청구항 25

제 24항에 있어서,

상기 연소 배가스는 파워플랜트(power plants), 정련소(refineries) 또는 시멘트 제조업체로부터의 가스 스트림을 포함하는 것인 방법.

청구항 26

가스 스트림으로부터 CO_2를 제거하는 방법으로서,

O_2- 및/또는 SO_2-유도된 아민 분해의 억제제 유효량 및 아민을 포함하는 액체 흡수제를 가스 스트림과 접촉시키는 단계를 포함하며,

상기 억제제는 소듐 술파이트(Na_2SO_3), 포타슘 소듐 타르트레이트 테트라하이드레이트($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$), 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA) 및 히드록실아민(NH_2OH), 및 Na_2SO_3과 $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$의 혼합물로부터 선택되고,

상기 Na_2SO_3와 $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$의 혼합물은 0.055kmol/m^3 내지 0.6kmol/m^3의 함량으로, 그리고 0.15 내지 60의 $Na_2SO_3/KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ 몰비로 첨가되고,

상기 EDTA는 0.00125kmol/m^3 내지 0.1kmol/m^3의 함량으로 첨가되고,

상기 NH_2OH는 0.025kmol/m^3 내지 1.0kmol/m^3의 함량으로 첨가되는

방법.

청구항 27

가스 스트림으로부터 CO_2 포획을 위한 조성물로서,

아민 및 O_2- 및/또는 SO_2-유도된 아민 분해 억제제를 포함하며,

상기 억제제는 소듐 술파이트(Na_2SO_3), 포타슘 소듐 타르트레이트 테트라하이드레이트($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$), 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA) 및 히드록실아민(NH_2OH), 및 Na_2SO_3과 $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$의 혼합물로부터 선택되고,

상기 억제제는 Na_2SO_3와 $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$의 혼합물을 0.055kmol/m^3 내지 0.6kmol/m^3의 함량으로, 그리고 0.15 내지 60의 $Na_2SO_3/KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ 몰비로 포함하고,

상기 EDTA는 0.00125kmol/m^3 내지 0.1kmol/m^3의 함량으로 첨가되고,

상기 NH_2OH는 0.025kmol/m^3 내지 1.0kmol/m^3의 함량으로 첨가되는

조성물.

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 출원은 가스 스트림으로부터 이산화탄소(CO_2) 포착 중에 아민 분해를 억제하는 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 소듐 술파이트(Na_2SO_3), 포타슘 소듐 타르트레이트 테트라 하이드레이트($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$), 에틸렌디아민 테트라아세트산(EDTA) 또는 히드록실아민(NH_2OH) 또는 이들의 유사물 또는 이들의 혼합물을 사용하여 아민의 산소-(O_2) 및/또는 이산화황-(SO_2) 유도된 분해를 억제하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 화석연료-유래의 배가스의 조성은 통상 이산화탄소(CO_2), 질소(N_2), 산소(O_2), 이산화황(SO_2), 이산화질소(NO_2), 및 SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO, Na_2O, K_2O 및 P_2O_5와 같은 무기산화물의 플라이 애쉬(fly ash)로 이루어진다.[1] 환경 규제에 부합하기 위해, 상기 배가스 스트림은 대기 배출 이전에 주요 온실 가스로 알려져 있는 CO_2를 제거

하도록 처리되어야 한다. 수성 아민 용액을 사용하는 화학적 반응을 통한 흡수가 CO_2를 요구되는 목표 농도로 감소시키기 위해 이러한 저압 배가스로부터 CO_2를 분리하는데 매우 효과적인 기술인 것으로 알려져 왔다. 그러나, 반응성 오염물, 특히, O_2 및 SO_2가 흡수 공정 중에 상당한 아민 분해 문제를 끊임없이 야기한다. 먼저, 상기 흡수기 내부에서 O_2 및 SO_2가 CO_2 흡수 공정 중에 아민 용액과 접촉하여 아민 분해를 야기한다. 그 후에 액체 스트림과 함께 운반된 고온 및 높은 가용성의 SO_2의 혼합물이 추가적 아민 분해를 촉진하는 재생기에서 상기 구조적 분해가 가중된다. 상기 분해는 분해 생성물의 축적에 기인하여 아민의 CO_2 흡수 용량을 감소시키고, 부식 및 발포 문제를 유발함으로써 흡수 플랜트에 심각한 영향을 끼친다.

[0003] 상기 연구는 O_2 공급원을 밝힘으로써 아민 분해에 대한 장기간 해결책을 제안하였다. 그러나, 배가스 스트림과 같은 주요 공급원으로부터 O_2는 물론 SO_2의 완벽한 제거는 비현실적이기 때문에, 이러한 접근은 매우 복잡하다. 또한, O_2의 검출 및 제거는 특히 시간 소모적이고, 노동 집약적인 것으로 알려져 있다. CO_2 흡수 공정의 효율을 유지하기 위해서, 분해 문제에 즉각적으로 대처할 수 있도록 빠른 방지기술이 흡수 유닛의 공정 루틴의 하나로 포함되어 어야 한다. 보다 바람직한 선택의 하나는 단순함 및 즉각적인 효과로 인해 분해 억제제를 사용하는 것이다.

[0004] 모노에탄올아민(MEA), 디에탄올아민(DEA) 및 메틸디에탄올아민(MDEA)을 포함하는 다양한 알카놀아민류의 산화 분해의 심각성 테스트 및 확인 결과, Rooney et al., 및 Rooney and Dupart에 의해 술파이트류, 히드록실아민 및 히드라진(이들은 보일러-공급수에 통상 사용된다.)과 같은 O_2 스캐빈저(scavenger)를 사용하여 알카놀아민 시스템에서 O_2를 ppm 수준으로 저감하는 것이 추천되었다.[2,4] 적합한 억제제의 선택에 대한 유용한 가이드라인은 뒤에서 논문으로 제공된다.[5] Veldman에 따르면, 알카놀아민 유닛에서의 O_2 농도는 통상적으로 낮으며, 그리하여, 알카놀아민의 CO_2와 NO_2로의 완전한 산화라기 보다는 카르복실산을 생성하는 부분적 산화로 진행하는 반응을 가능하게 할 뿐이다.[5] 이들 DEA 분해 실험은 DEA의 카르복실산으로의 부분적 산화가 323K보다 낮은 온도에서 용액 내의 1ppm 미만의 용해된 O_2로 진행함을 보여주었다.

[0005] 또한, O_2 스캐빈저로서 기능하는 상업적 부식 억제제의 사용은 비스(2-히드록시에틸)글리신(바이신(bicine))인 상업적 MDEA-계 가스 처리 유닛에서 산화적 분해 생성물의 레벨을 제어하는 것으로 보고되었다.[6] MDEA를 바이신으로 떨어뜨리는 것으로부터 O_2를 효율적으로 제어하기 위해, 액상 알카놀아민 용액에서 O_2를 포획하는 것이 가스상의 배가스 스트림에 비하여 보다 바람직하였다. 이러한 접근으로, 산업 플랜트에서 MDEA 용액 내에 축적되는 바이신의 속도는 60ppm/day에서 6ppm/day로 감소되었다. 불행하게도, 억제제/O_2 스캐빈저 정보는 상기 문헌에 개시되어 있지 않았다.

[0006] Chi 및 Rochelle은 CO2를 갖거나 갖지 않는 철 촉매화된 MEA 산화적 분해 시스템에서 잠재적 분해 억제제로서 다양한 첨가제를 연구하였다. 상기 첨가제들은 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA), 바이신, 글리신, 및 디에틸에탄올아민(DEMEA)으로 이루어졌다. EDTA 및 바이신만이 MEQ의 분해속도를 감소시키는데 효과적인 것으로 보고되었다. EDTA는 CO_2가 존재할 때 MEA의 산화 속도를 감소시킨다는 것이 밝혀졌다. 그러나, CO_2가 산화 시스템에 존재하지 않을 때에는 효과가 없었다. 바이신인 분해 생성물 그 자체는 MEA 산화적 분해 속도를 감소시키는 데에만 효과적인 것으로 밝혀졌다. CO_2를 갖거나 갖지 않는 시스템에서 분해를 감소시켰다. 이 연구에 의해 MEA 분해 시스템에서 CO_2 로딩(loading, 적재) 효과의 면에서 모순된 결과가 보고되었다는 점을 주의해야 한다. CO_2 로딩에서의 증가는 분해속도를 증가시키는 것으로 밝혀졌다. 이러한 결과는 다른 연구에서 보고된 것에 상반된다.[2,8,9,10,11]

[0007] 최근, MEA의 구리 및 철 촉매화된 산화적 분해에 대한 분해 억제제를 평가하였다.[12] 미개시된 무기 억제제 A, 소듐 술파이트(Na_2SO_3) 및 포름알데히드를 포함하는 다양한 화합물을 조사하였다. 상기 실험들은 모두 흡수제의 상부 및 하부에 7kmol/m^3 MEA, 21% O_2 함유하는 공기, 희박/풍부 CO_2 적재 및 328K에 상응하는 조건을 사용하여 수행하였다. 억제제 A는 구리 및 철 촉매화된 시스템 모두에서 MEA 산화 속도를 성공적으로 감소시키는 것으로 밝

혀졌다. 또한, 희박 및 풍부 CO_2 조건을 갖는 시스템에서도 효과적이었다. 억제제 A는 또한 철 촉매화된 그리고 희박 CO_2 적재 환경에서 보다 Cu 촉매화된 시스템 및 풍부 CO_2 적재에서 MEA 분해를 보다 쉽게 억제하는 것으로 밝혀졌다. Na_2SO_3는 또한 구리 및 철 촉매화된 시스템 모두에서 MEA 분해 속도를 감소시켰다. 구리-촉매화된 MEA 분해를 위해, Na_2SO_3는 농도가 100ppm에 도달할 때까지 분해속도를 감소시켰다. 보다 높은 농도가 사용되는 경우에 상기 분해 속도가 증가하는 것으로 밝혀졌다. 포름알데히드가 분해속도를 감소시킬 수 있으나, 억제제 A만큼 효과적이지는 않았다. Na_2SO_3 및 포름알데히드 모두 철 시스템에서보다는 구리 촉매화된 환경 하에서 더욱 효과적으로 작용하였다. 또한, Na_2SO_3 및 포름알데히드가 MEA 분해 중에 악화하는 것으로 밝혀진 것에 대하여, 억제제 A는 분해하지 않았다. 그러므로, 억제제 A는 상기 공정 후에 추가적으로 첨가 또는 대체될 필요가 없었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 소듐 술파이트(Na_2SO_3), 포타슘 소듐 타르트레이트 테트라 하이드레이트($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$), 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA) 또는 히드록실아민(NH_2OH) 또는 이들의 유사물 또는 이들의 혼합물을 사용하여 아민의 산소-(O_2) 및/또는 이산화황-(SO_2) 유도된 분해를 억제하는 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 출원은 가스 스트림으로부터 이산화탄소(CO_2) 포획 중에 산소-(O_2) 및/또는 이산화황(SO_2)-유도된 아민 분해를 억제하는 방법을 포함한다.

[0010] 또한, 본 출원은 아민 흡수제에, 소듐 술파이트(Na_2SO_3), 포타슘 소듐 타르트레이트 테트라하이드레이트($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$), 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA) 및 히드록실아민(NH_2OH), 및 이들의 유사물 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 O_2- 및/또는 SO_2-유도된 아민 분해의 억제제의 유효량을 첨가하는 단계를 포함하는 가스 스트림으로부터 CO_2 포획 중 O_2- 및/또는 SO_2-유도된 아민 분해를 억제하는 방법을 포함한다.

[0011] 본 개시는 또한 아민 및 O_2- 및/또는 SO_2-유도된 아민 분해의 억제제의 유효량을 포함하는 액체 흡수제를 가스 스트림과 접촉시키는 단계를 포함하며, 상기 억제제는 소듐 술파이트(Na_2SO_3), 포타슘 소듐 타르트레이트 테트라하이드레이트($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$), 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA) 및 히드록실아민(NH_2OH), 및 이들의 유사물 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 것인 가스 스트림으로부터 CO_2를 제거하는 방법에 관한 것이다.

[0012] 또한 본 발명 내에는 가스 스트림으로부터 CO_2를 포획하는 중에 O_2- 및/또는 SO_2-유도된 아민 분해를 억제하기 위해 소듐 술파이트(Na_2SO_3), 포타슘 소듐 타르트레이트 테트라하이드레이트($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$), 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA) 또는 히드록실아민(NH_2OH), 또는 이들의 유사물 또는 이들의 혼합물을 사용하는 것이 포함된다.

[0013] 본 개시는 또한, 아민을 포함하는 가스 스트림으로부터 CO_2를 포획하기 위한 조성물 및 O_2- 및/또는 SO_2- 유도된 아민 분해의 억제제에 관한 것이며, 여기서 상기 억제제는 소듐 술파이트(Na_2SO_3), 포타슘 소듐 타르트레이트 테트라하이드레이트($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$), 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA) 및 히드록실아민(NH_2OH), 및 이들의 유사물 및 이들의 혼합물로부터 선택된다.

[0014] 본 출원의 다른 특징 및 장점은 이하의 상세한 설명으로부터 명확하게 될 것이다. 그러나, 상세한 설명 및 구체적인 실시예는 본 출원의 바람직한 구현예를 나타내는 것이지만, 단지 예시적인 방법으로 제공되는 것이며, 따라서, 본 개시의 사상 및 범위 내에서의 다양한 변화 및 개조는 본 분야에서 숙련된 자들에게 상세한 설명으로부터 명확할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0015] 본 개시는 다음의 도면과의 관계에서 기술될 것이다.

도 1은 O_2 6%의 존재 하에서 다양한 소듐 술파이트(Na_2SO_3) 농도에서 평균적인 모노에탄올아민(MEA) 분해속도를 나타낸다.

도 2는 0.05kmol/m^3 Na_2SO_3 농도에서, 그리고 6% O_2, 6ppm 및 196ppm SO_2의 존재 하에서 평균적인 MEA 분해 속도를 나타낸다.

도 3은 6% O_2, 6ppm 및 196ppm SO_2의 존재 하에서 포타슘 소듐 타르트레이트 테트라하이드레이트($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$)의 다양한 농도에서 평균적인 MEA 분해 속도를 나타낸다.

도 4는 6% O_2, 6 ppm 및 196 ppm SO_2의 존재 하에서 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA)의 다양한 농도에서 평균적인 MEA 분해 속도를 나타낸다.

도 5는 6% O_2 및 6 ppm SO_2의 존재 하에서 다양한 히드록실아민(NH_2OH) 농도에서 평균적인 MEA 분해 속도를 나타낸다.

도 6은 Na_2SO_3, $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$, EDTA, Na_2SO_3 및 $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$의 혼합물 및 Na_2SO_3와 EDTA의 혼합물의 존재 하에서, 그리고, 6% O_2 및 196ppm SO_2의 존재 하에서 평균적인 MEA 분해 속도를 나타낸다.

도 7은 MEA 분해 속도-시간 도면(5kmol/m^3, 6% O_2, 196ppm SO_2, 0.33 CO_2 적재, 393K)를 사용하여 CO_2 및 Na_2SO_3/$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$/EDTA의 혼합 효과를 나타낸다.

도 8은 Na_2SO_3+CO_2, $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$+CO_2, 및 EDTA+CO_2 시스템(5kmol/m^3 MEA, 6% O_2, 196ppm SO_2, 0.33 CO_2, 적재, 393K)의 평균적인 MEA 분해 속도를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이전의 어떠한 보고서도 O_2- 및/또는 SO_2-유도된 아민 분해의 억제제의 개발 또는 테스트를 개시하고 있지 않다. 여기서는 상기 아민의 O_2- 및/또는 SO_2-유도된 분해는 이러한 분해 공정의 특정 억제제를 아민 흡수제에 첨가함으로써 가스 스트림으로부터 CO_2 포획 중에 억제되는 것을 보였다.

[0017] 따라서, 본 출원은, 아민 흡수제에, 소듐 술파이트(Na_2SO_3), 포타슘 소듐 타르트레이트 테트라하이드레이트($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$), 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA) 및 히드록실아민(NH_2OH), 및 이들의 유사물 및 이들의 혼합물로부터 선택된 O_2- 및/또는 SO_2-유도된 아민 분해 억제제를 유효량 첨가하는 단계를 포함하는 가스 스트림으로부터 CO_2 포획 중에 O_2- 및/또는 SO_2-유도된 아민 분해를 억제하는 방법을 포함한다.

[0018] 여기서 사용된 상기 용어 "아민 흡수제(amine absorbent)"는 가스 스트림으로부터 CO_2를 흡수하는데 사용되는 아민 함유 화합물을 포함하는 액체를 말한다. 본 개시의 일 구현예에 있어서, 상기 아민은 가스 스트림으로부터 이산화탄소(CO_2)를 포획하는 아민이다. 다른 구현예에 있어서, 상기 아민은 모노에탄올아민(MEA), 디에탄올아민(DEA), 메틸디에탄올아민(MDEA), MEA-MDEA 혼합물 및 DEA-MDEA 혼합물로부터 선택된다. 적합한 구현예에 있어서, 상기 아민은 모노에탄올아민이다. 일 구현예로서, 가스 스트림으로부터 이산화탄소(CO_2)의 포획 중에, 상기 아민은 약 2.5kmol/m^3 내지 약 7.5kmol/m^3의 함량으로 존재한다. 적합한 구현예에 있어서, 상기 아민은 약 5.0kmol/m^3의 함량으로 존재한다. 보다 바람직한 구현예에 있어서, 상기 아민 흡수제는 또한 이산화탄소(CO_2)를 포함한다. 다른 구현예에 있어서, 상기 아민 흡수제는 약 0.05 내지 약 2몰 CO_2/mol 아민의 함량으로, 보다 바람직하게는 약 0.1 내지 0.5mol CO_2/mol 아민의 함량으로 CO_2로 미리 적재된다.

[0019] 여기서 사용된 상기 용어 억제제 화합물의 "유효량(effective amount)"은 아민 흡수제 조성물에 포함될 때 유익한 또는 원하는 결과를 나타내기에 충분한 함량이며, 그리고, 이러한 "유효량" 또는 이의 유의어는 사용되는 환경에 의존한다. 예를 들어, O_2- 및/또는 SO_2-유도된 아민 분해를 억제하는 환경에 있어서는, 상기 화합물 없이 얻어진 응답에 비교함으로써 이러한 억제를 달성하기에 충분한 화합물의 함량이다. 이러한 유효량에 상응하는

본 개시의 주어진 억제제 화합물의 함량은 예를 들어, 흡수제의 조성, 아민의 동일성, 가스의 조성, 온도 등을 포함하는 다양한 요소에 따라 변화할 것이지만, 그럼에도 불구하고, 본 분야에서 숙련된 자에 의해 일상적으로 결정될 수 있다.

[0020] 여기서 사용된 상기 용어 "유사물(analog)"은 예를 들어, 유사한 전자적 및 구조적 특성을 갖는 화합물인 청구항에 기재된 억제제의 어떤 관련된 유사물을 나타낸다. 예를 들어, 선택적인 알칼리 금속염(예를 들어, Li^+, K^+, Na^+, Cs^+ 및 Rb^+)이 청구항에 기재된 염을 대신하여 사용될 수 있다. 유사한 킬레이팅 특성을 갖는 EDTA의 몇몇 유사물이 본 분야에서 알려져 있다(예를 들어, 에틸렌글리콜 테트라아세트산(EGTA) 및 1,2-비스(o-아미노페녹시)에탄-N,N,N',N'-테트라아세트산(BAPTA)을 포함함).

[0021] 일 구현예에 있어서, 상기 아민 분해 억제제는 소듐 술파이트(Na_2SO_3)이다. Na_2SO_3가 억제제로서 사용될 때, 일 구현예로서, 이것은 약 0.05kmol/m^3 내지 약 0.3kmol/m^3 함량으로 아민 흡수제에 첨가될 수 있다. 보다 바람직한 구현예로서, 상기 Na_2SO_3는 약 0.05kmol/m^3의 함량으로 첨가된다.

[0022] 다른 구현예로서, 상기 아민 분해 억제제는 포타슘 소듐 타르트레이트 테트라하이드레이트($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$)이다. $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$가 억제제로서 사용될 때, 일 구현예로서, 이것은 약 0.005kmol/m^3 내지 약 0.30 kmol/m^3의 함량으로 아민 흡수제에 첨가된다. 더욱 바람직한 구현예로서, 상기 $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$는 약 0.01kmol/m^3의 함량으로 첨가된다.

[0023] 일 구현예로서, 상기 아민 분해 억제제는 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA)이다. EDTA가 억제제로서 사용될 때, 일 구현예로서, 이것은 약 0.00125kmol/m^3 내지 약 0.1kmol/m^3의 함량으로 아민 흡수제에 첨가된다. 보다 바람직한 구현예로서, EDTA는 약 0.0025kmol/m^3의 함량으로 첨가된다.

[0024] 또 다른 구현예로서, 아민 분해 억제제는 히드록실아민(NH_2OH)이다. NH_2OH가 억제제로서 사용되는 경우, 일 구현예로서, 이것은 약 0.025kmol/m^3 내지 약 1.0kmol/m^3의 함량으로 아민 흡수제에 첨가된다. 보다 바람직한 구현예로서, 상기 NH_2OH는 약 0.025kmol/m^3의 함량으로 첨가된다.

[0025] 다른 구현예로서, 상기 아민 분해 억제제는 Na_2SO_3, $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$, EDTA 및 NH_2OH의 하나 이상의 혼합물이다. 보다 바람직한 구현예로서, 상기 아민 분해 억제제는 Na_2SO_3 및 $KNaC_4H_4O_6 \cdot {}_{4H_2}O$의 혼합물이다. Na_2SO_3 및 $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$의 혼합물이 억제제로서 사용되는 경우, 일 구현예로서, 상기 아민 흡수제는 약 0.055kmol/m^3 내지 약 0.6kmol/m^3의 함량으로, 그리고 $Na_2SO_3/KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$로 약 0.15 내지 약 60의 몰비로 첨가된다. 또 다른 구현예로서, 상기 $Na_2SO_3/KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$의 몰비는 약 1 내지 10, 적합하게는 약 1 내지 약 8, 보다 적합하게는 약 3 내지 5이다. 본 개시의 다른 구현예에 있어서, Na_2SO_3가 사용되는 경우, 특히 Na_2SO_3+$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$의 억제제 혼합물에서, 그 함량은 약 0.01kmol/m^3 내지 약 0.05kmol/m^3이다. 본 개시의 상기 억제제는 가스 스트림에서 관측되는 높은 온도에서 아민 분해의 억제제로서 그들의 활성을 유지한다. 본 개시의 일 구현예로서, 상기 가스 스트림의 온도는 약 300켈빈 내지 약 500켈빈이다. 다른 구현예에 있어서는 약 350켈빈 내지 약 450켈빈이다. 보다 바람직한 구현예에 있어서, 상기 가스 스트림의 온도는 약 393켈빈이다.

[0026] 본 개시의 억제제는 가스 스트림에 존재하는 O_2의 다양한 농도에서 산소(O_2) 유도된 아민 분해를 억제한다. 일 구현예로서, 상기 억제제는 상기 가스 스트림이 약 1% 내지 약 100%의 산소(O_2)를 포함할 때 산소(O_2) 유도된 아민 분해를 억제할 수 있다. 보다 바람직한 구현예로서, 상기 억제제는 가스 스트림이 약 6%의 산소(O_2)를 함유할 때 산소(O_2) 유도된 아민 분해를 억제할 수 있다.

[0027] 본 개시의 억제제는 가스 스트림에 존재하는 SO_2의 다양한 농도에서 이산화황(SO_2) 유도된 아민 분해를 억제한다. 일 구현예로서, 상기 억제제는 상기 가스 스트림이 약 0ppm 내지 약 200ppm의 이산화황(SO2)를 함유할 때, 이산화황(SO_2) 유도된 아민 분해를 억제할 수 있다. 또 다른 구현예로서, 상기 억제제는 상기 가스 스트

림이 약 0-196ppm 이산화황(SO_2)을 함유할 때 이산화황(SO_2) 유도된 아민 분해를 억제할 수 있다. 본 개시의 상기 가스 스트림은 일반적으로 연소 배가스일 것이다. 일 구현예로서, 상기 연소 배가스는 파워 플랜트(power plants), 정련소(refineries) 또는 시멘트 제조업체로부터 배출되는 가스 스트림일 것이다. 상기 가스 스트림은 일반적으로 연소 배가스이기 때문에, 이들은 다양한 수준의 CO_2를 가질 것이다. 일 구현예로서, 본 개시의 상기 배가스 스트림은 약 1 내지 약 30%의 CO_2 적재를 가질 것이다.

[0028] 본 개시는 또한, CO_2 함유 가스 스트림을 아민 및 유효량의 O_2 및 SO_2 유도된 아민 분해의 억제제를 포함하는 액체 흡수제와 접촉시키는 단계를 포함하며, 여기서 상기 억제제는 Na_2SO_3, $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$, EDTA 및 NH_2OH, 그리고 이들의 유사물 및 이들의 혼합물로부터 선택되는, 가스 스트림으로부터 CO_2를 제거하는 방법에 관한 것이다.

[0029] 본 개시는 또한 가스 스트림으로부터 이산화탄소 CO_2 포획 중에 O_2- 및 SO_2- 유도된 아민 분해를 억제하는 억제제의 사용을 포함한다. 따라서, 본 개시는 가스 스트림으로부터 이산화탄소 CO_2 포획 중에 O_2- 및 SO_2- 유도된 아민 분해를 억제하기 위해 Na_2SO_3, $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$, EDTA 및 NH_2OH, 그리고 이들의 유사물 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 화합물의 사용에 관한 것이다.

[0030] 본 개시는 또한 가스 스트림으로부터 CO_2 포획을 위한 조성물에 관한 것이다. 상기 조성물은 아민 흡수제 및 O_2- 및 SO_2- 유도된 아민 분해의 억제제를 포함하며, 여기서 상기 억제제는 소듐 술파이트(Na_2SOs), 포타슘 소듐 타르트레이트 테트라히드레이트($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$), 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA) 및 히드록실아민(NH_2OH), 및 이들의 유사물 및 이들의 혼합물로부터 선택된다.

[0031] 가스 스트림에서 CO_2에 대하여 적용되는 상기 용어 "포획(capture)" 및 "포획하는(capturing)"은 여기에서 혼용될 수 있다. 여기서 사용된 것으로서, 이들 용어는 예를 들어 가스 스트림으로부터 제거되는 CO_2와 흡수제의 격리 또는 반응에 의해 가스 스트림의 CO_2 수준의 측정 가능한 감소를 제공하는 공정을 말한다.

[0032] 본 개시의 방법에서 사용하기에 적합한 용매는 아민 흡수제를 용해시키는 것 및 CO_2에 대한 흡수제로서 작용하는 것을 포함한다. 적합한 용매의 예로는 물, 알코올 및 이들의 혼합물을 포함한다. 본 개시의 특별한 구현예로서, 상기 용매는 물, 예를 들어, 탈이온수이다. 본 개시의 또 다른 구현예로서, 상기 용매는 알코올, 예를 들어, 메탄올 또는 에탄올이다.

[0033] 가스 스트림으로부터 CO_2 포획 중에 O_2- 및/또는 SO_2-유도된 아민 분해를 억제하는데 사용될 때, 본 개시의 억제제는 아민 흡수제 용액에 혼합된다. 일 구현예에서, 상기 아민은 물, 적합하게는 탈이온화된 물과 혼합되며, 수용성 아민 용액을 생성한다. 그리고 나서, 상기 억제제는 또한 아민 용액과 혼합되어 소정의 억제제와 혼합되는 수용성 아민 용액을 생성한다. 억제제의 혼합물, 예를 들어, Na_2SOs 및 $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$의 혼합물이 억제제로서 사용될 때, 상기 억제제들은 미리 혼합되거나 독립적으로 아민 용액에 첨가될 수 있다. 일단 상기 억제제를 탄 아민 용액이 소정 농도의 아민 및 억제제로 제조되면, 상기 용액은 가스 스트림으로부터 CO_2를 포획하는데 사용될 수 있다. 본 개시의 방법은 가스 스트림으로부터 CO_2의 제거를 위한 통상적인 설비에서 수행될 수 있으며, 상세한 과정은 본 분야의 숙련된 자들에게 잘 알려져 있다. 본 개시에 따른 방법은 편의에 따라 충진된 플레이트 또는 스프레이 타워와 같이 적합한 흡수제 또는 흡수 칼럼/타워에서 수행될 수 있다.

[0034] 어떤 특정한 조건하에서 일 타입의 흡수체가 대해 다른 것에 비해 바람직할 수 있으나, 이들 흡수체는 상당한 범위에서 호환성이 있다. 위에서 나타낸 통상적인 흡수체들에 더하여, 특별한 흡수 타워가 또한 특정한 공정 조건을 만족시키기에 유용할 수 있다. 이들 특별한 흡수 타워는 충격-플레이트 스크러버(impingement-plate scrubbers) 및 교란 접촉 스크러버(turbulent contact scrubbers)를 포함한다. 본 개시의 방법과 함께 사용하기에 적합한 흡수체는 또한 본 개시의 방법을 향상시킬 수 있는 기타 주변 설비를 포함할 수 있다. 이러한 주변 설비는 입구 가스 분리장치, 처리된 가스 분리기(treated gas coalescor), 용매 플래쉬 탱크(solvent flash tank), 특별한 필터 및 탄소 베드 정화장치를 포함할 수 있다. 상기 설비의 사이즈에 따라, 상기 입구가스 흐름 속도는 변화할 것이다. 상기 흡수체, 스트리퍼(strippers) 및 본 개시의 발명을 수행하기 위한 주변 설비는 본 분야에서 숙련된 자들에게 알려져 있다.

[0035] 본 개시의 범위를 이해함에 있어서, 여기서 사용된 것으로서, 상기 용어 "포함하는(comprising)" 및 그 파생어

는 상기 기재된 특징, 구성요소, 성분, 그룹, 정수 및/또는 단계의 존재를 구체화하는 개방된 목적의 용어인 것으로 의도되며, 기재되지 않은 특징, 구성요소, 성분, 그룹, 정수 및/또는 단계의 존재를 배제하지 않는다. 앞서 말한 것은 또한 용어 "이루어지는(including)", "갖는(having)" 및 이들의 파생어와 같은 유사한 의미를 갖는 단어에도 적용된다. 마지막으로, 여기서 사용된 것으로서, "실질적으로(substantially)", "약(about)" 및 "대략(approximately)"과 같은 정도의 용어는 목표 결과를 상당히 변화시키지 않는 그러한 변형된 한계인 합리적인 양의 편차를 의미한다. 이러한 정도의 용어는 편차가 그것이 수정하는 단어의 의미를 무효로 하지 않는다면 그 수정된 용어의 적어도 ±5%의 편차를 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

[0036] 다음의 비제한적인 실시예는 본 개시의 실례가 되는 것이다.

[0037] 실시예:

[0038] 실험

[0039] 6% O_2 (N_2 잔부) 및 0-196ppm 사이에서 변화하는 농도의 SO_2, 100% O_2, 및 CO_2를 함유하는 연구 그레이드 가스 혼합물을 사용하였다. 상기 가스 혼합물은 Praxair(Regina, Saskatchewan, Canada)에 의해 제공되었다. Na_2SO_3(98% 순도), $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$(99% 순도), EDTA(99.4- 100.06% 순도), 및 NH_2OH는 모두 시약 그레이드이며, Sigma-Aldrich, Canada로부터 구입하였다. 시약 그레이드 농축된 MEA(>99% 순도; Fisher Scientific, Nepean, Ontario, Canada)를 사용하여 미리 설정된 부피를 탈이온수로 희석함으로써 소정 농도의 수성 MEA 용액을 제조하였다. 상기 MEA 농도는 1kmol/m^3 히드로클로르산(HCl; Fisher Scientific, Nepean, Ontario, Canada) 표준 용액으로 체적 적정 기술을 사용하여 확인하였다. 적정 종결 지점을 나타내는데 메틸 오렌지 지시약을 사용하였다.

[0040] 600ml 부피 사이즈(모델 5523, Parr Instrument Co., Moline, IL)의 배치-스테인리스 스틸 반응기를 사용하여 CO_2의 존재 또는 부존재 하에서 MEA-O_2-SO_2-H_2O 시스템의 분해 작업을 수행하였다. 상기 반응기는 주로 실린더형 용기 및 제거가능한 헤드 부품을 함유하였다. 상기 반응기 헤드는 2개의 압축기, 0-300psi Bourdon-타입 압력 게이지, 가스 도입구, 가스 퍼지 및 액체 샘플링 밸브를 갖는 스테인리스 스틸(T316) 교반 샤프트에 연결된 마그네틱 드라이브(magnetic drive), 295K에서 6,895kPa로 정해진 미리 설치된 안전 파열 디스크(preset safety rupture disc), J-타입 열전대(thermocouple), 가스 도입 및 샘플 제거용 침적 튜브(dip tube) 및 솔레노이드 밸브에 의해 조절되는 냉각 코일로 구성되었다. ± 0.1% 온도 정밀도의 온도-속도 제거장치(temperature-speed controller, Model 4836, Parr Instrument Co., Moline, IL)에 의해 조절되는 전기로가 상기 반응기에 열을 공급하였다. J-타입 열전대를 사용하는 상기 온도-속도 제거장치를 통해 상기 분해 혼합물의 온도를 설정 및 모니터링하였다. 또한, 교반기 속도를 상기 온도-속도 제어장치에 의해 제어 및 디스플레이하였다.

[0041] 굴절률 검출기를 갖는 고성능 액체 크로마토그래피법(high performance liquid chromatography technique with refractive index detector (HPLC-RID))이 MEA 분해를 위해 채택되었다.[13] 상기 HPLC 기구(시리즈 1100)는 온라인 가스 제거기, 4개의 펌프, ±0.5℃ 온도 정밀도를 갖는 칼럼 온도 조절기(thermostatted column compartment) 및 굴절률 검출기(refractive index detector, RID, Agilent Technologies Canada, Mississauga, Ontario, Canada; 모델 G1322A/G1311A/G1316A/G1362A)를 구비하였다. 상기 크로마토그래픽 칼럼은 250mm 길이×4.6mm id인 술폰산의 강 양이온 교환기를 함유하는 Nucleosil™ 100-5 SA이었다. 상기 시스템 이동상(system mobile phase)은 85% w/w 인산(H_3PO_4)을 첨가함으로써 pH 2.6으로 조절된 0.05kmol/m^3 포타슘 디히드로겐 포스페이트 용액(KH_2PO_4)이었다. 액체 샘플 주입은 5-100㎕ 주입 범위에 대한 피크 면적 0.5% RSD의 정밀도를 갖는 자동 액체 샘플러(model G1313A)(Agilent Technologies Canada, Mississauga, Ontario, Canada)를 사용하여 얻어졌다. 모든 화학물질은 시약 그레이드이며, Sigma-Aldrich Canada, Mississauga, Ontario, Canada에 의해 공급되었다.

[0042] 실시예 1: 비-CO_2 적재된 분해(SO_2를 갖거나 갖지 않는 MEA-H_2O-O_2)

[0043] 전형적 운전을 위해, 상기 반응 용기를 소정 농도의 억제제가 혼합된 450ml의 MEA 용액으로 채웠다(여기서, 상기 억제제는 소듐 술파이트(Na_2SO_3), 포타슘 소듐 타르트레이트 테트라히드레이트($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$), 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA) 및 히드록실아민(NH_2OH), 및 이들의 유사물 및 이들의 혼합물로부터 선택됨). 상기 반응기 헤드 및 상기 용기를 유출을 방지하기 위해 십자형으로 6개의 6각 볼트를 조임으로써 조심스럽게 결합하였

다. 상기 유닛을 상기 로에 배치하였다. 상기 마그네틱 드라이브-교반기를 상기 모터에 연결하고, J-타입 열전대를 온도-속도 제어장치에 후크로 걸었다. 상기 용액을 가열하고 실험 중 계속하여 500rpm의 일정한 속도로 교반하였다. 시간은 온도가 설정된 지점에 도달하여 안정화될 수 있도록 주어졌다. 이 단계에서, 상기 반응기 내의 최대 압력은 이전의 연구에 의해 측정된 것과 같은 수증기압의 결과를 나타내었다.[8,9,13] 이는 MEA 증기압을 무시할 수 있게 하였으며, 그 결과 상기 분해가 균일한 액상 공정으로서 체계적으로 나타나도록 하였다. 소정 압력의 O_2/N_2 또는 $O_2/N_2/SO_2$ 가스 혼합물을 250kPa로 적절한 가스 탱크를 조절함으로써 가스 입구 밸브를 통해 상기 용액에 도입하였다. 이는 수증기압과 반응기 압력으로서 250kPa의 반응물 가스의 조합의 결과를 가져왔다. 분해의 발열 특성으로 인해, 솔레노이드 밸브-조절된 냉각수 시스템이 상기 시스템의 등온 조건을 유지하기 위해 열을 제거하는데 사용되었다. 이는 또한 예상치 못한 압력-초과(temperature-overshoot)의 경우에도 사용되었다. 또한, 등압을 나타내는 환경(isobaric environment)을 유지하기 위해, MEA 용액에서 O_2 또는 O_2/SO_2의 초기 용해에 기인하여 만나게 되는 공정압력 저하는 가스 실린더 조절장치를 통해 압력을 증가시킴으로써 빠르게 보상되었다. 이 단계는 또한 조금의 압력 손실에 기인한 각 샘플링 공정 후에 행해졌다. 특별한 분해 시간에서 MEA 용액을 실제로 나타내기 위하여 각 샘플링 전에 오래된 샘플을 쏟아내고자 적은 양의 용액을 가스 샘플링 밸브를 통해 배출하였다. 샘플링은 약 2.5ml 샘플을 5ml 유리병에 뽑아냄으로써 행해졌다. 상기 병을 빨리 유수와 접촉시킴으로써 상기 샘플에서 어떤 반응 및 추가적 MEA 분해를 억제하였다. 이어서 상기 샘플을 HPLC-RID 기술을 사용하여 MEA 농도를 분석하였다.

[0044] 실시예 2: CO_2 적재된 분해(SO_2 존재 또는 부존재로서의 MEA-H_2O-O_2-CO_2)

[0045] 일단 상기 MEA 용액이 상기 용기에 놓여지고, 상기 반응기 헤드가 장착되면, 실린더 및 가스 입구 밸브를 개방하여 압력 250kPa로 조절된 CO_2를 상기 MEA 용액에 도입하였다. CO_2를 적재하는데 요구되는 시간은 MEA 용액에서 원하는 용해된 CO_2 농도에 따라 0.25 내지 2시간에서 변화하였다. 상기 액체 샘플링 밸브를 개방하여 4ml의 샘플을 취하고, HCl 부피 적정 기술을 사용한 CO_2 적재 및 NaCl/$NaHCO_3$/메틸 오렌지의 혼합물에서 CO_2 배출을 측정하였다. 이는 MEA로부터 CO_2의 완전한 배출을 확실하게 하기 위해 알고 있는 CO_2-적재된 MEA 샘플의 부피를 과량의 1kmol/m^3 HCl로 적정함으로써 수행되었다. 상기 유리된 CO_2를 수집하고 상기 배출 용액에서 그 함량을 측정하여, MEA(CO_2 적재) 1몰 당 CO_2의 몰로 표현하였다. 상기 혼합물을 소정 온도로 올리고, 최종 CO_2 적재를 다시 한 번 측정하였다. 이 단계에서, 반응기의 압력은 용해되지 않은 CO_2 압력과 수증기압의 합이었다. 250kPa로 조절된 O_2/N_2 또는 $O_2/N_2/SO_2$를 전체 반응기 압력이 CO2 증기압, 수증기압 및 250kPa O_2/N_2 또는 $O_2/N_2/SO_2$ 압력의 합의 결과가 되도록 상기 시스템에 추가로 도입하였다. 상기 절차의 나머지는 다음의 CO_2를 적재하지 않은 실험에 대하여 기재한 다음 사항에 따라 수행되었다.

[0046] 실시예 3: HPLC 절차

[0047] MEA 농도의 측정을 위한 상기 HPLC 절차는 상기 논문에 상세하게 기재되어 있다.[13] 간단하게 기재하면, pH 2.6에서 0.05kmol/m^3를 함유하는 이동상을 초음파 욕에서 3시간 동안 탈가스화하고 0.20㎛ 나일론 멤브레인 필터로 여과하여 각각 용해된 O_2 및 고형분 입자를 제거하였다. 주입 전에, 분해된 샘플을 나노퓨어 워터(nanopure water)를 사용하여 1대 40의 비로 희석하고, 그 후에 0.20㎛ 나일론 멤브레인 필터로 여과하였다. 8㎕ 샘플 주입은 앞에서 기재된 바와 같이 자동 액체 샘플러에 의해 자동으로 행해졌다. 상기 칼럼을 303K에서 등온으로 조절하였다. 1ml/min 이동상의 등용매 모드(isocratic mode)를 전체적으로 사용하여 상기 분석을 수행하였다. MEA 피크를 검출하기 위해 사용된 RID는 또한 광학 유닛(optical unit)을 위해 303K으로 조절되었고, 포지티브 모드에서 작동되었다.

[0048] 실시예 4: MEA 농도의 측정

[0049] 검정곡선(calibration curve)을 2-8kmol/m^3 사이의 범위를 갖는 다양한 공지의 농도로 준비된 MEA 표준 용액을 사용하여 그렸다. 각 표준은 HPLC에 의해 3번 분석되었다. 상기 MEA 피크 면적을 얻어 평균하였다. 상기 각 표준의 평균 피크 면적을 MEA 농도에 대하여 그려 검정 곡선을 얻었다. 분해된 샘플에서 MEA 농도를 측정하기 위해, HPLC로 평균 MEA 피크 영역에 대하여 분해된 샘플을 분석하는 표준 측정을 위한 것과 유사한 방법을 사용하였다. 그 후에 상기 피크 면적을 사용하여 검정곡선 방정식으로 정확한 MEA 농도를 계산하였다.

[0050] 실시예 5: 산소(O_2)의 존재 하에서 소듐 술파이트(Na_2SO_3)를 사용하는 아민 분해의 억제

[0051] Na_2SO_3의 억제 효과 및 MEA 분해 속도를 최소화하는데 필요한 최적 농도를 측정하기 위해 SO_2의 부존재 하에서, MEA의 산화적 분해가 먼저 사용되었다. 분해 운전은 5kmol/m^3 MEA 용액 및 6% O_2 모의 배가스 스트림을 사용하여 수행하였다. 선택된 상기 분해 온도는 스트리퍼 칼럼(stripper column)에서 극한 조건을 모방하기 위해 393K 이었다.

[0052] 도 1에서 볼 수 있는 바와 같이, 농도 0.05kmol/m^3의 Na_2SO_3는 아민 분해의 상당한 억제를 제공하였다. 이 농도에서, 평균 MEA 분해속도는 4.10×10^{-5} kmol/m^3.h로 측정되었으며, 이는 Na_2SO_3의 부존재 하에서 수행된 운전의 분해속도(즉, 4.89×10^{-4} kmol/m^3.h 분해속도)보다 대략 11배 낮다. 식 (1)이 Na_2SO_3의 퍼센트억제를 계산하는데 사용되었다. 상기 얻어진 값은 91%였다.

[0053] $$\%억제 = \frac{|r_{w/o} - r_w|}{r_{w/o}} \times 100 \qquad (1)$$

[0054] 여기서, $r_{w/o}$ $r_{w/o}$ 및 r_w r_w는 각각 억제제(kmol/m^3.h)가 없을 때(without) 및 있을 때(with)의 MEA 분해 속도를 나타낸다.

[0055] 다른 실험은 도 1에서 나타낸 바와 같이 반대 효과를 생성한 0.1kmol/m^3의 보다 높은 Na_2SO_3 농도를 사용하여 수행하였다. MEA 분해속도는 Na_2SO_3 없는 운전에서의 분해속도에 비하여 1.3배 더 높은 6.56×10^{-4}kmol/m^3.h임을 알았다. Na_2SO_3 농도가 0.3kmol/m^3로 증가될 때, 1.28×10^{-3}kmol/m^3.h의 보다 높은 분해속도가 또한 관찰되었다. 상기 속도는 Na_2SO_3의 부존재에서 수행된 운전에서의 속도에 대하여 2.6배였다.

[0056] 실시예 6: 산소(O_2) 및 이산화황(SO_2)의 존재 하에서 소듐 술파이트(Na_2SO_3)를 사용하는 아민 분해의 억제

[0057] Na_2SO_3 농도 0.05kmol/m^3이 O_2에 의해 MEA 분해의 상당한 억제를 제공하였으므로, SO_2를 함유하는 보다 현실적인 시스템을 사용하여 더욱 평가하는데 이 농도를 선택하였다. Na_2SO_3 없이 수행된 5kmol/m^3 MEA 및 6% O_2와 6 및 196ppm SO_2를 함유하는 모형 배가스 스트림을 사용하는 운전이 먼저 비교를 위해 수행되었다. 후에, 0.05kmol/m^3 Na_2SO_3와 혼합한 두 개의 추가적 운전은 가스 반응물에 각각 6 및 196ppm SO_2로 수행되었다. 모든 실험은 393 K에서 수행되었다.

[0058] Na_2SO_3 없는 분해의 속도는 6 및 196ppm을 갖는 운전에 대하여 각각 4.74×10^{-4} 및 7.60×10^{-4}kmol/m^3.h임을 알았다. 6ppm SO_2 시스템에 있어서, 상기 속도는 Na_2SO_3가 존재할 때 1.43×10^{-4}kmol/m^3.h로 급격하게 감소하였다. 상기 억제제와 함께 196ppm SO_2 를 함유하는 운전은 또한 1.14×10^{-4}kmol/m^3.h로 측정되는 보다 낮은 분해속도의 결과를 나타내었다. 이는 O_2 및 SO_2 모두에 의해 MEA의 분해를 최소화하는데 있어서 유효농도의 Na_2SO_3의 강력한 억제 효과를 표시한다. 도 2는 6 및 196ppm O_2 농도의 존재 하에서 Na_2SO_3 농도의 기능으로서 평균 MEA 분해 속도를 나타낸다. 식 (1)을 사용하여 계산된 6 및 196ppm SO_2 시스템에서의 Na_2SO_3의 퍼센트 억제가 각각 70 및 85%임을 알았다.

[0059] 실시예 7: 산소(O_2) 및 이산화황(SO_2)의 존재 하에서 포타슘 소듐 타르트레이트 테트라히드레이트($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$)를 사용하는 아민 분해의 억제

[0060] O_2 및 SO_2에 의해 MEA의 분해효과를 상당히 감소시키는 $KNaC_4H_4O_6.4H_2O$의 농도를 확인하기 위해 Na_2SO_3에 대하여 사용한 것과 유사한 방법을 또한 사용하였다. Na_2SO_3 실험에서 이미 사용된 393K에서 5kmol/m^3 MEA와 6% O_2 및

6ppm SO_2를 함유하는 모의 가스 스트림으로 수행된 운전이 MEA-H_2O-O_2-SO_2 분해 시스템에서 $KNaC_4H_4O_6.4H_2O$의 농도 효과를 평가하기 위한 기본 운전으로서 또한 사용되었다. 0.005kmol/m^3 $KNaC_4H_4O_6.4H_2O$로 O_2-SO_2 유도된 MEA 분해 속도가 5.71×10^{-4}kmol/m^3.h임을 알았다. 이는 상기 화합물을 포함하지 않는 운전의 MEA 분해 속도에 비하여 1.2배 더 높았다. 운전을 이 화합물 농도 0.01, 0.06, 0.1 및 0.3kmol/m^3에서 수행하였다. 상기 MEA의 분해 속도는 각각 2.58×10^{-5}, 1.02×10^{-4}, 8.04×10^{-5}, 및 1.88×10^{-4}kmol/m^3.h임을 알았다. 이들 $KNaC_4H_4O_6\cdot4H_2O$의 농도는 MEA 분해속도를 각각 8, 5, 6 및 3배로 성공적으로 감소시킬 수 있었다. 평균 MEA 분해 속도를 사용하여도 3에서 제공된 $KNaC_4H_4O_6\cdot4H_2O$의 농도 효과를 비교하였다. 0.01kmol/m^3 $KNaC_4H_4O_6\cdot4H_2O$의 농도에 대하여 계산된 상기 퍼센트 억제는 95%만큼 높았다.

[0061] 196ppm SO_2가 모의 가스 반응물에 존재할 때, 0.01kmol/m^3 $KNaC_4H_4O_6\cdot4H_2O$의 농도가 효과적으로 작용하였다. 또한 도 3에 나타낸 바와 같이, 0.01kmol/m^3 $KNaC_4H_4O_6\cdot4H_2O$가 5kmol/m^3 MEA에 첨가될 때, 3.91% 억제가 달성되었다. 이 억제제 농도에 의한 분해속도는 이 억제제 없이 수행된 7.60×10^{-4}kmol/m^3 운전과 비교하여 6.48×10^{-5}kmol/m^3이었다.

[0062] 실시예 8: 산소(O_2) 및 이산화황(SO_2)의 존재 하에서 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA)을 사용하는 아민 분해의 억제

[0063] 5kmol/m^3 MEA, 6% O_2, 6-ppm SO_2, 및 393K 분해 온도의 분해 시스템을 사용하여 먼저 EDTA를 평가하였다. 사용된 EDTA 농도를 0과 0.1kmol/m^3사이에서 변화시켰다. EDTA 농도 0.00125kmol/m^3를 먼저 상기 기본 운전에 첨가하고, 4.74×10^{-4} 내지 3.41×10^{-4}kmol/m^3로 분해속도를 감소시키는 것을 알았다. 평균 분해속도 대 억제제 농도의 막대 챠트를 나타내는 도 4가 또한 28% 억제가 이 농도에서 얻어질 수 있다는 것을 명확하게 보여준다.

[0064] 0.0025kmol/m^3에서 보다 높은 농도의 EDTA가 O_2 및 SO_2에 의한 MEA 분해 효과를 더욱 감소시킬 목적으로 첨가되었다. 이 농도에서, 상기 분해속도가 1.44×10^{-4}으로 감소되었으며, 이는 69% 억제 결과를 나타내었다. 나아가, 0.005 및 0.1kmol/m^3에서 보다 높은 농도의 EDTA가 테스트되었다. 그러나, 분해 속도가 5.29×10^{-4} 및 1.48×10^{-3}kmol/m^3.h로 각각 증가하여, 0.005 및 0.1kmol/m^3 시스템 모두에서 부정적 효과가 관찰되었다. 상기 0.0025kmol/m^3 농도가 또 196ppm SO_2 실험에 적용되었다. 도 4가 또한 대응하는 평균 분해속도 대 EDTA 농도를 나타낸다. 이 시스템에서, 상기 분해속도는 EDTA가 존재할 때 8.93×10^{-5}kmol/m^3.h로 측정되었다. 상기 속도는 상기 억제제 없이 수행된 운전에 대한 7.60×10^{-4}kmol/m^3.h보다 낮았다. 이 속도 감소에 대한 상기 EDTA의 퍼센트 억제는 88%이다.

[0065] 실시예 9: 산소(O_2) 및 이산화황(SO_2)의 존재 하에서 히드록실아민(NH_2OH)을 사용하는 아민 분해의 억제

[0066] 5kmol/m^3 MEA, 6% O_2, 6ppm SO_2, 및 393K으로 구성되는 분해시스템을 억제제로서 NH_2OH의 측정을 위해 사용하였다. 도 5는 MEA의 평균 분해속도를 사용하는 NH_2OH의 농도 효과를 설명한다. MEA 용액 내에 0.025 kmol/m^3 NH_2OH의 첨가는 평균 MEA 분해속도 5.96×10^{-5}kmol/m^3.h의 결과를 나타내었다. 이 농도에서, 기본 운전(억제제 없음)에 비교할 때, 상기 분해속도는 87%로 감소되었다. 0.5 및 1kmol/m^3에서 보다 높은 NH_2OH의 농도의 사용은 또한 분해를 각각 3.76×10^{-4} 및 2.14×10^{-4}kmol/m^3.h로 감소시키는 것을 알았다. 그러나, 이들은 단지 21 및 55% 분해 억제의 결과를 나타내기 때문에 이들 농도는 0.025kmol/m^3 정도로 효과적이지 않았다. 결론적으로, O_2-SO_2 유도된 MEA 분해를 억제하는데 가장 효과적인 것으로 확인된 NH_2OH의 최적 농도는 0.025kmol/m^3이었다.

[0067] 실시예 10: 산소(O_2) 및 이산화황(SO_2)의 존재 하에서 억제제 혼합물을 사용하는 아민 분해의 억제

[0068] 혼합된 억제제를 테스트하기 위해, 196 ppm SO_2를 갖는 보다 가혹한 조건이 분해 실험을 수행하는데 사용되었으며, 나머지 분해 파라미터들은 6ppm SO_2 운전에서 사용한 것과 동일하게 유지하였다. 도 6은 각 혼합물 조합의 평균 MEA 분해 속도를 개략적으로 보여준다. Na_2SO_3-$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ 혼합물(0.05kmol/m^3 Na_2SO_3 및 0.01 kmol/m^3 $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$)은 그 속도를 7.60×10^{-4} 내지 1.44×10^{-5} kmol/m^3.h로 감소시킴으로써 MEA 분해를 최소화하였음이 명확하다. 이는 98% 분해 억제를 나타내었다. 상기 혼합물은 퍼센트 억제가 각각 85 및 91%인 Na_2SO_3 또는 $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ 각각에 비하여 훨씬 더 효과적으로 작용하였다. 비록 상기 Na_2SO_3-EDTA 혼합물이 41%로 분해속도의 감소를 나타내었으나, 그 효과는 각 혼합물이 사용되었을 때만큼 강력하지는 않았다. 개별 화합물로서 Na_2SO_3 및 EDTA 양자모두는 각각이 85% 및 88%의 보다 높은 퍼센트 억제를 나타내어 그들의 혼합물에 비하여 보다 효과적으로 수행하였다.

[0069] 삭제

[0070] 삭제

[0071] 삭제

[0072] 삭제

[0073] 실시예 12: CO_2 적재를 갖는 Na_2SO_3 및 $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ 혼합물의 억제 효과

[0074] CO_2 적재를 갖는 Na_2SO_3 및 $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ 혼합물의 억제 효과를 조사하였다. 5kmol/m^3 MEA를 먼저 0.05 및 0.01kmol/m^3의 농도를 갖는 Na_2SO_3 및 $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$와 각각 혼합하였다(5 대 1의 비). 상기 용액을 나중에 0.33 CO_2/mole MEA로 적재하였다. 이어서, 393 K에서 196ppm SO_2 및 6% O_2를 함유하는 공급가스로 분해하였다. 도 1에 예시된 바와 같이, 측정된 평균 MEA 분해속도는 1.57×10^{-4} kmol/m^3.h임을 알았다. MEA는 CO_2만 존재하는 비교 운전에 비하여 보다 느리게 분해되는 것으로 측정되었다. CO_2만 갖는 운전의 분해속도는 4.40×10^{-4}kmol/m^3.h임을 알았다. 억제제 또는 CO_2를 갖지 않는 운전의 분해속도는 7.60×10^{-4}kmol/m^3.h였으며, 이를 도 9에 나타내었고, 억제제 성능의 계산을 위한 기초로 사용되었다. 이 운전을 기초로, 0.05 대 0.01몰 비를 갖는 Na_2SO_3 및 $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$의 퍼센트 억제는 79%로 계산된 반면, CO_2 단독은 42% 억제 효과를 나타내었다.

[0075] Na_2SO_3 및 $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$의 몰비 변화가 상기 혼합물의 억제 성능에 영향을 끼치는지를 측정하기 위해 추가로 조사하였다. 무-CO_2 적재된 196ppm SO_2 시스템에서 각각 사용될 경우, $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$가 Na_2SO_3에 비하여 보다 효과적인 억제제임을 알았다. 그러므로, 먼저 0.01에서 0.015 및 0.025kmol/m^3까지 $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$의 몰 농도만을 증가시키는 반면, Na_2SO_3 농도는 0.05kmol/m^3로 유지하는 것으로 결정하였다. 도 9로부터 알 수 있는 바와 같이, Na_2SO_3 및 $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$의 비 5:1(0.05 대 0.01 몰비)에서 3.3:1(0.05 대 0.015 몰비)의 비율 변화는 상기 혼합물의 억제 효능을 증가시켰다. 상기 MEA 분해 속도는 89% 억제를 나타내는 8.24×10^{-5}kmol/m^3.h로 감소시켰다. 반면, 0.025kmol/m^3.h까지의 $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$의 증가(비 2:1 또는 0.05 대 0.025 몰비)는 혼합물의 억제 성능 63%의 감소를 가져왔다.

[0076] 상기 혼합물 Na_2SO_3의 몰 농도의 증가를 또한 조사하였다. 이 테스트에서, Na_2SO_3 농도를 0.05에서 0.075kmol/m^3로 증가시켰다. 이 농도를 혼합물 배합에서 $KNaC_4H_4O_6.4H_2O$의 최적 농도인 것으로 미리 측정된 $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ 0.015kmol/m^3와 혼합하였다. 또한, 도 9에 나타낸 바와 같이, 0.075kmol/m^3 Na_2SO_3 및 0.015kmol/m^3 $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$(5:1 비)의 혼합물은 MEA의 분해 속도를 촉진함으로써 역효과를 가져왔다. 이 몰비에 있어서, 상기 분해속도는 1.06×10^{-3}kmol/m^3.h로 증가하였다.

[0077] 본 개시는 바람직한 실시예인 것으로 현재 생각되는 것에 대하여 기재하였으나, 본 개시는 상기 기재된 실시예로 한정되는 것이 아님을 이해해야 한다. 반대로, 본 개시는 첨부된 청구항의 범위 및 사상에 포함되는 다양한 개조 및 균등한 배치를 포함하는 의도이다.

[0078] 명세서에서 인용된 문헌에 대한 전체 기재

[0079] 1) Idem, R.; Wilson, M.; Tontiwachwuthikul, P.; Chakma, A.; Veawab, A.; Aroonwilas, A.; Gelowitz, D. (2006). Pilot Plant Studies of the CO_2 Capture Performances of Aqueous MEA and Mixed MEA/MDEA Solvents at the University of Regina CO_2 Capture Technology Development Plant and the Boundary Dam CO_2 Capture Demonstration Plant. Industrial & Engineering Chemistry Research , 45(8), 2414-2420.

[0080] 2) Rooney, P. C; Dupart, M.S.; Bacon, T.R. (1998). Oxygen's Role in Alkanolamine Degradation. Hydrocarbon Processing (International Edition), 77(7), 109-113.

[0081] 3) McKnight, J. E. (1988). Air Exclusion Key to Gathering-System Upkeep. Oil & Gas Journal, Feb, 41-42.

[0082] 4) Rooney, P.C.; Dupart, M.S. (2000). Corrosion in Alkanolamine Plants: Causes and Minimization. Paper presented at Corrosion 2000: NACE International Annual Conference and Exposition, Orlando, USA.

[0083] 5) Veldman, R. R. (2000). Alkanolamine Solution Corrosion Mechanisms and Inhibition for Heat Stable Salts and CO_2. Paper presented at Corrosion 2000: NACE International Annual Conference and Exposition, Orlando, USA.

[0084] 6) Howard, M; Sargent, A. (2001). Operating Experiences at Duke Energy Field Services Wilcox Plant with Oxygen Contamination and Amine Degradation. Paper presented at The 51st Annual Laurance Reid Gas conditioning Conference, Oklahoma University, Oklahoma, USA.

[0085] 7) Chi, S.; Rochelle, GT. (2002). Oxidative Degradation of Monoethanolamine. Industrial & Engineering Chemistry Research, 41 (17), 4178-4186.

[0086] 8) BeIIo, A.; Idem, R.O. (2005). Pathways for the Formation of Products of the Oxidative Degradation of CO_2-Loaded Concentrated Aqueous Monoethanolamine Solutions During CO_2 Absorption from Flue Gases. Industrial & Engineering Chemistry Research, 44(4), 945-969.

[0087] 9) Lawal, A.O.; BeIIo, A.; Idem, R.O. (2005). The Role of Methyl Diethanolamine (MDEA) in Preventing the Oxidative Degradation of CO_2- Loaded and Concentrated Aqueous Monoethanolamine (MEA)-MDEA Blend During CO_2 Absorption from Flue Gases. Industrial & Engineering Chemistry Research, 44(6), 1874-1896.

[0088] 10) Supap, T.; Idem, R.; Tontiwachwuthikul, P.; Saiwan, C. (2007). Kinetics of Sulfur Dioxide and Oxygen Induced Degradation of Aqueous Monoethanolamine Solution During CO_2 Absorption from Power Plant Flue Gas Streams. Paper Submitted for Publication with Industrial & Engineering Chemistry Research.

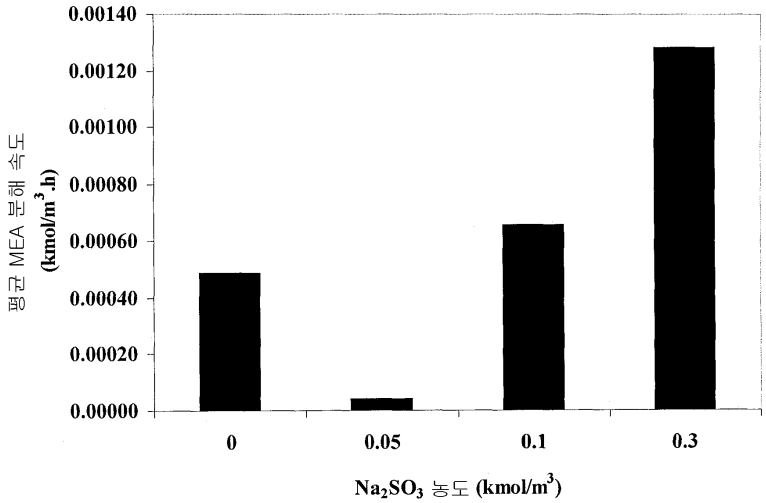
[0089] 11) Uyanga, I. J.; Idem, R.O. (2007). Studies of SO_2- and O_2-Induced Degradation of Aqueous MEA during CO_2 Capture from Power Plant Flue Gas Streams. Industrial. & Engineering Chemistry Research. 46(8), 2558-2566.

[0090] 12) Goff, G. S.; Rochelle, GT. (2006). Oxidation Inhibitors for Copper and Iron Catalyzed Degradation of Monoethanolamine in CO_2 Capture Processes. Industrial & Engineering Chemistry Research, 45(8), 2513-2521.

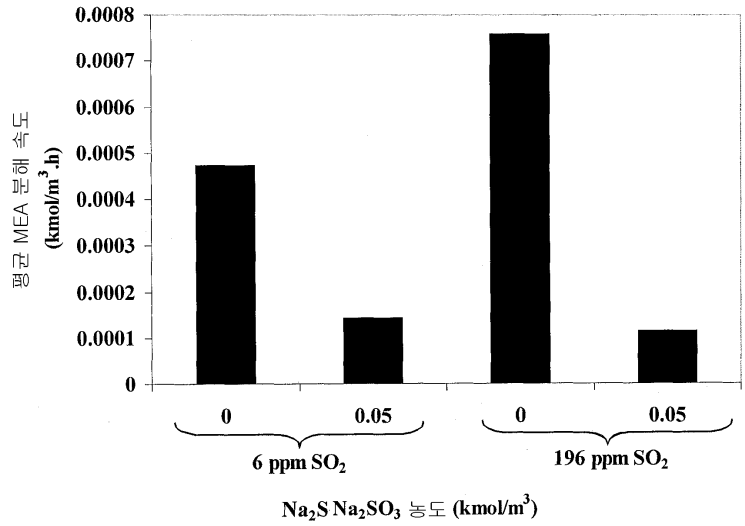
[0091] 13) Supap, T.; Idem, R.; Tontiwachwuthikul, P.; Saiwan, C. (2006). Analysis of Monoethanolamine and Its Oxidative Degradation Products During CO_2 Absorption from Flue Gases: a Comprehensive Study of GC-MS, HPLC- RID, and CE-DAD Analytical Techniques and Possible Optimum Combinations. Industrial & Engineering Chemistry Research, 45(8), 2437- 2451.

도면

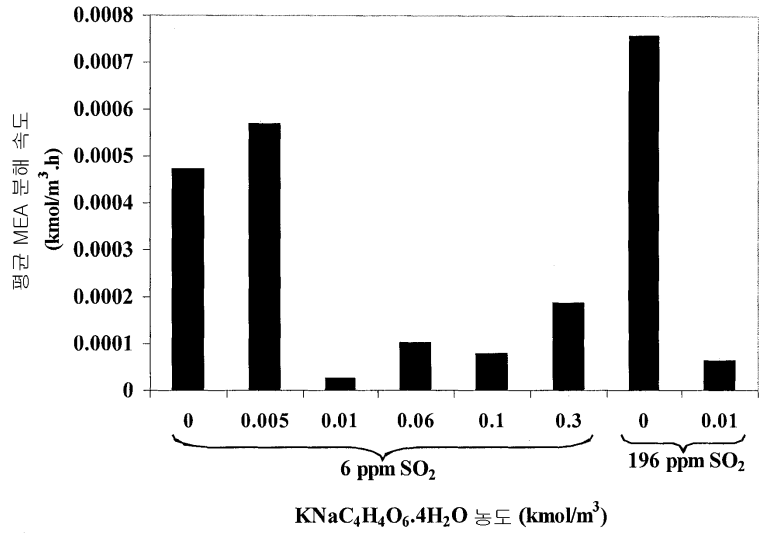
도면1



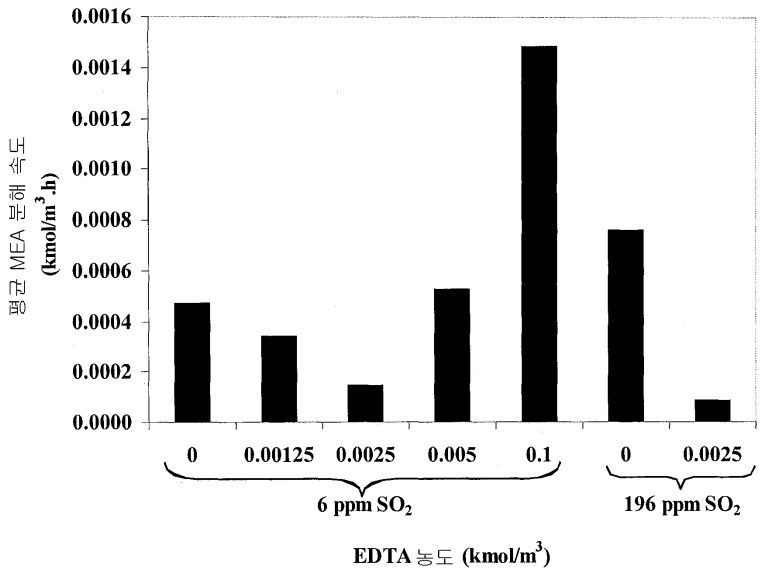
도면2



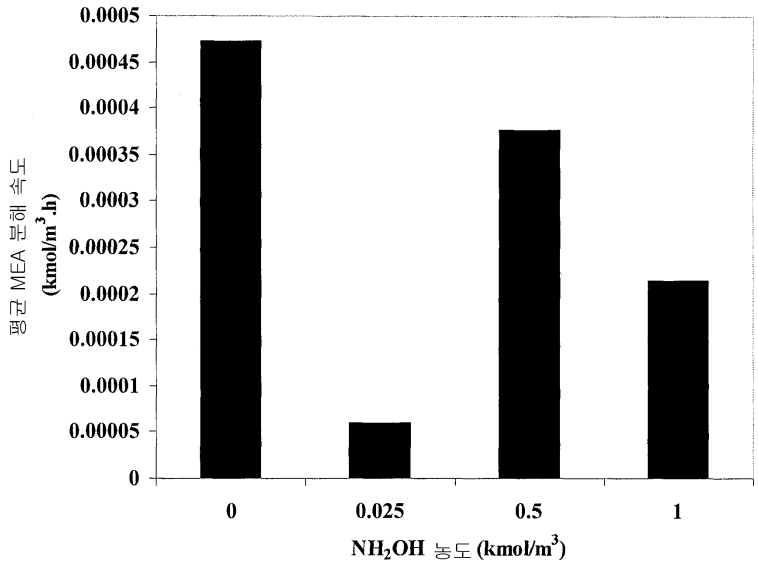
도면3


0.0008
0.0007
0.0006
0.0005
0.0004
0.0003
0.0002
0.0001
0
평균 MEA 분해 속도
(kmol/m3.h)
0
0.005
0.01
0.06
0.1
0.3
0
0.01
6 ppm SO2
196 ppm SO2
KNaC4H4O6.4H2O 농도 (kmol/m3)

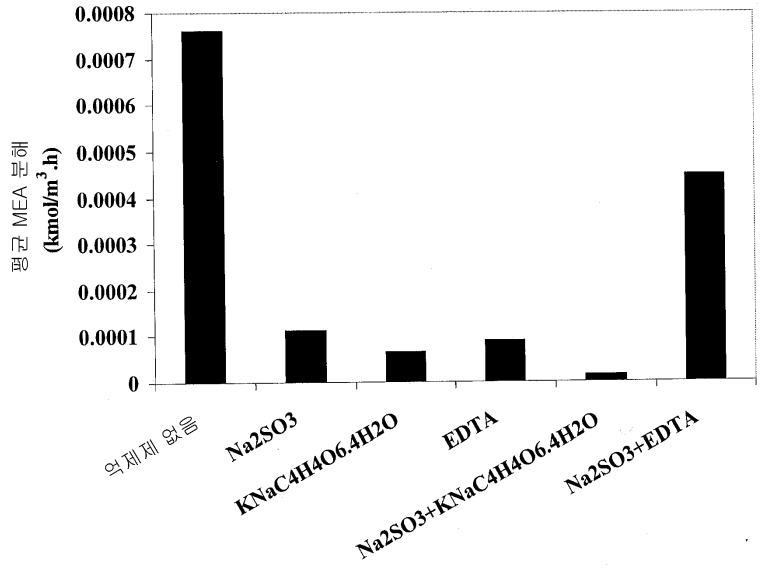
도면4


0.0016
0.0014
0.0012
0.0010
0.0008
0.0006
0.0004
0.0002
0.0000
평균 MEA 분해 속도
(kmol/m3.h)
0
0.00125
0.0025
0.005
0.1
0
0.0025
6 ppm SO2
196 ppm SO2
EDTA 농도 (kmol/m3)

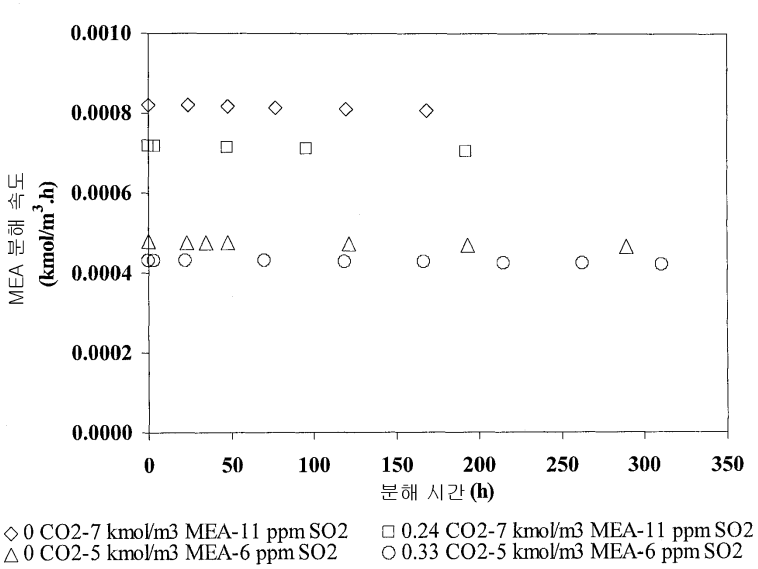
도면5


0.0005
0.00045
0.0004
0.00035
0.0003
0.00025
0.0002
0.00015
0.0001
0.00005
0
평균 MEA 분해 속도 (kmol/m3.h)
0
0.025
0.5
1
NH2OH 농도 (kmol/m3)

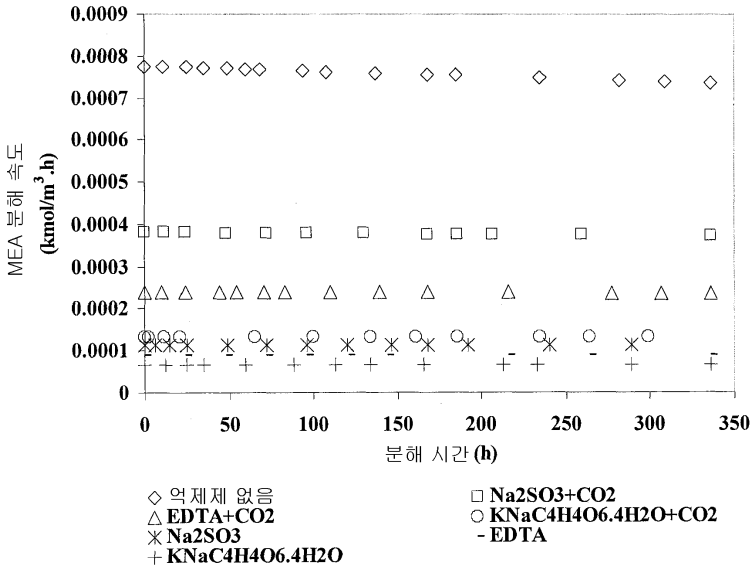
도면6


0.0008
0.0007
0.0006
0.0005
0.0004
0.0003
0.0002
0.0001
0
평균 MEA 분해 (kmol/m3.h)
억제제 없음
Na2SO3
KNaC4H4O6.4H2O
EDTA
Na2SO3+KNaC4H4O6.4H2O
Na2SO3+EDTA

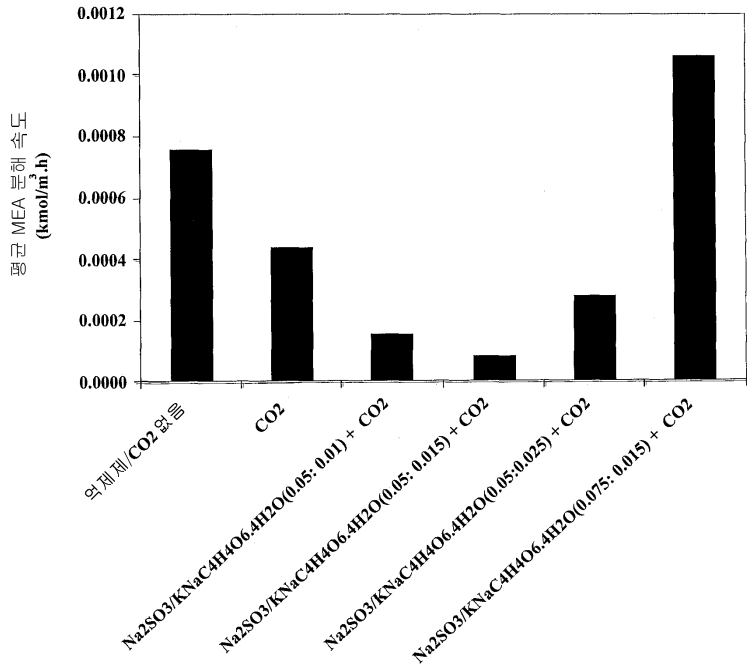
도면7


0.0010
0.0008
0.0006
0.0004
0.0002
0.0000
MEA 분해 속도
(kmol/m3.h)
0
50
100
150
200
250
300
350
분해 시간 (h)
◇ 0 CO2-7 kmol/m3 MEA-11 ppm SO2
□ 0.24 CO2-7 kmol/m3 MEA-11 ppm SO2
△ 0 CO2-5 kmol/m3 MEA-6 ppm SO2
○ 0.33 CO2-5 kmol/m3 MEA-6 ppm SO2

도면8


0.0009
0.0008
0.0007
0.0006
0.0005
0.0004
0.0003
0.0002
0.0001
0
MEA 분해 속도
(kmol/m3.h)
0
50
100
150
200
250
300
350
분해 시간 (h)
◇ 억제제 없음
□ Na2SO3+CO2
△ EDTA+CO2
○ KNaC4H4O6.4H2O+CO2
✳ Na2SO3
- EDTA
+ KNaC4H4O6.4H2O

도면9


0.0012
0.0010
0.0008
0.0006
0.0004
0.0002
0.0000
평균 MEA 분해 속도
(kmol/m3.h)
억제제/CO2 없음
CO2
Na2SO3/KNaC4H4O6.4H2O(0.05: 0.01) + CO2
Na2SO3/KNaC4H4O6.4H2O(0.05: 0.015) + CO2
Na2SO3/KNaC4H4O6.4H2O(0.05:0.025) + CO2
Na2SO3/KNaC4H4O6.4H2O(0.075: 0.015) + CO2