



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0140817
(43) 공개일자 2015년12월16일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 53/14 (2006.01) C01B 17/05 (2006.01)
C02F 1/72 (2006.01) C02F 1/74 (2006.01)
C10L 3/10 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B01D 53/1493 (2013.01)
B01D 53/1418 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7032250
(22) 출원일자(국제) 2014년02월18일
심사청구일자 2015년11월11일
(85) 번역문제출일자 2015년11월11일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2014/053059
(87) 국제공개번호 WO 2014/170047
국제공개일자 2014년10월23일
(30) 우선권주장
10 2013 206 721.6 2013년04월15일 독일(DE)
- (71) 출원인
지멘스 악티엔게젤샤프트
독일 뮌헨 80333 비텔스파허프라췌 2
- (72) 발명자
브레히텔, 케빈
독일 91486 우엘켄트 마르틴-베하임-스트라췌 2
조, 랄프
독일 63500 젤리겐슈타트 하우프트스트라췌 64
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
양영준, 김영

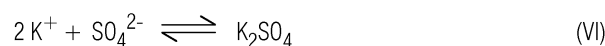
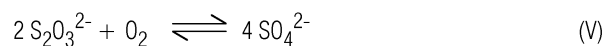
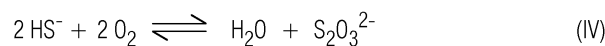
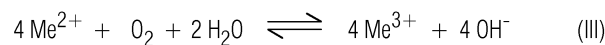
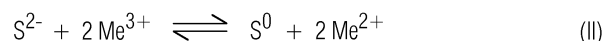
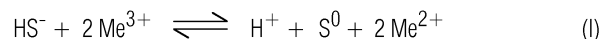
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 흡수제, 흡수제의 제조 방법, 및 산성 가스로부터 황화수소를 분리하기 위한 방법 및 장치

(57) 요약

본 발명은 용해된 아미노산 염 및 용해된 금속을 포함하는 흡수제에 관한 것이다. 흡수제는 흡수기에서 산성 가스와 접촉하게 된다. 흡수기에서, H₂S는 기체 상으로부터 액체 상으로 전환된다. 또한, 마찬가지로 접촉 시간에 따라 이산화탄소(CO₂)가 가스로부터 흡수된다. 세척 용액은 흡수기로부터 재생 탱크로 안내된다. 재생 탱크에서, 용액은 공기, 산소(O₂)-풍부 공기 또는 순수한 O₂를 사용하여 처리된다. O₂가 용액에 공급됨으로써, 용액 중에 이미 존재하는 H₂S는 용해된 금속 촉매 상에서 반응한다. 재생 후에, 가능한 고형물은 분리되고, 재생된 세척 용액은 흡수기로 재순환된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 53/1425 (2013.01)

B01D 53/1462 (2013.01)

C01B 17/05 (2013.01)

C02F 1/725 (2013.01)

C02F 1/727 (2013.01)

C02F 1/74 (2013.01)

C10L 3/103 (2013.01)

B01D 2252/20494 (2013.01)

B01D 2252/602 (2013.01)

(72) 발명자

킨즐, 마르쿠스

독일 63128 디첸바흐 쉴러스트라쎄 11

닉켈펠트, 한스, 볼프강

독일 65933 프랑크푸르트 암 빙게르츠그룬트 2

라케, 카트린

독일 63322 뢰테르마르크 로베르트-블로흐 스트라쎄 7

렙게르, 마티아스

독일 60598 프랑크푸르트 암 마인 발도르퍼스트라쎄 3

슈람, 헨닝

독일 60528 프랑크푸르트 암 마인 엘제-알켄-스트라쎄 6

명세서

청구범위

청구항 1

아미노산 염 및 금속 염이 용해되어 있는, 산성 가스 또는 가스 혼합물로부터 황화수소를 흡수시키기 위한 흡수제이며,

아미노산 염의 비율은 5 내지 50 중량% 범위이고, 금속 염의 비율은 3 중량% 미만인, 흡수제.

청구항 2

제1항에 있어서, 아미노산 염의 비율은 15 내지 35 중량% 범위인, 흡수제.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 금속 염의 비율은 0.01 내지 0.5 중량% 범위인, 흡수제.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 염은 금속 철, 망가니즈 또는 구리의 염인, 흡수제.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 염의 용해도를 개선하기 위해 흡수제에는 착물화제가 첨가된, 흡수제.

청구항 6

제5항에 있어서, 착물화제는 흡수제의 1 중량% 미만의 비율을 구성하는, 흡수제.

청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서, 착물화제는 EDTA, 시트레이트 이온 또는 클로라이드 이온인, 흡수제.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 흡수제를 제조하는 방법이며, 이때 용매에 아미노산 염 및 금속 염이 용해되는, 흡수제 제조 방법.

청구항 9

산성 가스로부터 황화수소를 흡수시키는 방법이며,

- 산성 가스를 제1항에 따른 액체 흡수제와 접촉시켜, 황화수소(H_2S)를 기체 상으로부터 액체 상으로 흡수시키는 단계,

- H_2S -함유 액체 상을 산소(O_2) 또는 산소-함유 가스로 처리하여, 황(S)을 침전시키는 단계,

- 흡수제로부터 황(S)을 제거하여, 액체 상을 재생시키는 단계

를 포함하는, 흡수 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 형성된 황 또는 형성된 고형물은 침강에 의해 또는 히드로사이클론(hydrocyclone)에 의해 흡수제로부터 제거되는, 흡수 방법.

청구항 11

제9항에 있어서, 형성된 황 또는 형성된 고형물은 여과에 의해 제거되는, 흡수 방법.

청구항 12

흡수제의 통과를 위한 라인을 통해 서로 연결된 흡수기 및 재생 탱크를 포함하는, 제9항에 따른 방법을 수행하기 위한 분리 장치에 있어서,

재생 탱크에는 산소 또는 산소-함유 가스가 공급될 수 있는 것을 특징으로 하는, 분리 장치.

청구항 13

제12항에 있어서, 흡수기는 충전 칼럼(packed column), 버블 칼럼 반응기(bubble column reactor) 또는 분무 스크러버(spray scrubber)인, 분리 장치.

청구항 14

제12항 또는 제13항에 있어서, 용해된 탄화수소를 감압에 의해 흡수제로부터 제거할 수 있도록 흡수기와 재생 탱크 사이의 라인에 배열된 플래쉬 포트(flash pot)가 제공된, 분리 장치.

청구항 15

제14항에 있어서, 플래쉬 포트에서 분리된 기체 상은 재순환 라인을 통해 흡수기의 유입구로 다시 이송될 수 있는, 분리 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 산성 가스로부터 황화수소(H_2S)를 흡수시키기 위한 흡수제에 관한 것이다. 본 발명은 또한 산성 가스로부터 H_2S 를 분리하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 본 발명의 방법을 수행할 수 있는 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 천연 가스는 빈번하게는, 예를 들어 가스 터빈, 파이프라인 수송 또는 열병합 발전소(combined heating and power station: CHPS)에의 직접적인 사용을 허용하는 품질로 발생하지 않는다. 이러한 이유로, 너무 저급의 품질을 갖는 산성 가스 흐름은 일반적으로 이용되지 않는다. 그럼에도 불구하고 산성 가스가 이용해야 하는 경우에는, H_2S 를 가스로부터 분리해야 하는데, 그렇지 않으면 연소 설비, 가스 터빈 또는 파이프라인에서의 부식으로 인해 회복불가능한 손상을 초래할 수 있기 때문이다. 또한, 가스의 품질을 개선하기 위해 CO_2 의 제거를 병행하는 것이 필요할 수 있다.

[0003] 천연 가스를 물리적 및 화학적 스크러빙(scrubbing) 매체 또는 대안적인 분리 기술로 처리하는 다양한 방법이 현재 존재한다. 가스 흐름으로부터 H_2S 를 분리하기 위해 지금까지 사용된 방법은 일반적으로 H_2S 의 후처리[예를 들어, 클라우스(Claus) 방법]를 필요로 한다. 후처리에서, 가스는 추가 사용을 위해 필요한 순도가 획득되도록 처리된다. 지금까지 사용된 방법은 또한 소량의 가스 흐름에 대해 유용하게 사용될 수 없었거나 또는 비경제적이다.

[0004] 지금까지는, 주로 아민, 메탄올 또는 특정 스크러빙 매체의 수용액이 사용되어 왔다. 이러한 방법에서, H_2S 를 열적 수단 및/또는 압력 감소에 의해 스크러빙 용액으로부터 분리하고, 추가 사용되도록 공급한다. 여기서, H_2S 를 통상적으로 클라우스 방법에 의해 황 원소로 전환시킨다. H_2S 를 수용액 중에 흡수시키고, 용해된 H_2S 를 촉매 반응시키는 방법이 또한 공지되어 있다. CO_2 의 제거는 이러한 방법에서는 가능하지 않다. H_2S 의 분리를 위한 엄청난 경비로 인해, 산성 가스 매장물 또는 산성 가스 흐름은 지금까지 흔히 이용되지 않거나 또는 연소되어 버려져왔다.

[0005] H_2S 의 전환을 위해 클라우스 설비를 사용할 때에 H_2S 및 CO_2 의 분리에 다양한 스크러빙 용액이 사용되기 때문에,

특히 비교적 소량의 가스 흐름의 경우에 높은 개별비가 발생한다.

[0006] 그러나, 원료가 점점 부족해지고 에너지 소비가 상승하는 관점에서 환경 보호의 이유로, 이러한 가스 흐름의 처리 및 이용은 효율적이면서 이미션 발생이 적은 에너지 생성을 위한 유망한 가능성이다. 실질적인 과제는 산성 가스의 처리 및 특히 H_2S 및 CO_2 의 분리이다. 또한, 소량의 가스 흐름의 이용을 가능하게 하는 저렴한 방법을 찾아야 한다.

발명의 내용

[0007] 따라서, 본 발명의 목적은, H_2S 분리에 의해 산성 가스[사워 가스(sour gas)], 특히 천연 가스, 오일 회수에서의 수반 가스[동반 가스(associated gas), 플레어 가스(flare gas)], 또는 바이오 가스로부터 이용가능한 가스를 효율적이고 저렴하며 환경 친화적 방식으로 생산할 수 있게 하는 흡수제를 제공하는 것이다. 본 발명의 또 다른 목적은 이러한 흡수제의 제조 방법을 제공하는 것이다. 본 발명의 추가 목적은 산성 가스로부터 H_2S 를 분리하는 방법을 제공하는 것이다. 추가로, 본 발명의 목적은 본 발명의 방법을 수행할 수 있는 장치를 제공하는 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0008] 흡수제의 제공에 관한 본 발명의 목적은 청구항 1의 특징에 의해 달성된다.

[0009] 따라서, 아미노산 염 및 금속 염이 용해되어 있으며, 여기서 아미노산 염의 비율은 5 내지 50 중량% 범위이고, 금속 염의 비율은 3 중량% 미만인, 산성 가스 또는 가스 혼합물로부터 황화수소를 흡수시키기 위한 흡수제가 제공된다.

[0010] 본 발명은 H_2S 를 가역적으로 흡수시키고 용액에 용해된 H_2S 를 직접적으로 황 또는 황산염 이온으로 산화시키는 것이 가능한 방식으로, 화학적 스크러빙 매체인 흡수제를 개선하는 것을 목적으로 한다. 이러한 목적을 위해, 아미노산 염이 금속 염과 혼합된다. 여기서 금속 염의 필요량은 3 중량%의 농도보다 현저하게 낮다. 용액 중 아미노산 염의 농도는 5 내지 50 중량% 범위이다.

[0011] 흡수제는 H_2S 및 CO_2 의 분리에 사용하고, 또한 H_2S 를 황 또는 사용가능한 황 생성물(예를 들어, 황산염, 예컨대 K_2SO_4)로 전환시키기에 적합하다. 흡수제의 특정한 특성 때문에, H_2S 및 CO_2 가 선택적으로 수용되고, 그 결과 탄화수소 사슬(CH_4)의 손실이 최소화된다.

[0012] 흡수제의 재생이 CO_2 의 탈착을 위한 가열 증기의 공급 없이 또는 다른 방법에 비해 현저하게 더 적은 공급과 함께 산화-/스트립핑 공기(stripping air)의 사용에 의해 수행될 수 있는 것이 특히 유리하다. 이는 가능하게는 흡수제로서의 아미노산 염 용액의 사용에 의해 가능해지며, 그의 복잡성 및 안정성 때문에 공기/산소를 산화제로서 사용하는 것이 가능해진다. 흡수제가 낮은 작업 온도에서 작용하기 때문에, 용매의 열화가 크게 감소된다. 따라서, 이러한 방법은, 스크러빙 용액이 H_2S 및 CO_2 에 대해 높은 (화학적) 저장 용량을 갖기 때문에 소량 및 대량의 가스 흐름에 적합하다.

[0013] 15% 미만의 농도는 매우 큰 부피를 필요로 하고, 35% 초과 농도는 점성의 흡수제를 초래하는 것으로 밝혀졌기 때문에, 흡수제 중 15 내지 35 중량% 범위의 아미노산 염 농도가 특히 유리한 것으로 밝혀졌다. 금속 염의 특히 유리한 농도는 0.01 내지 0.5 중량% 범위이다. 심지어 매우 소량도 충분한 것으로 밝혀졌다. 금속 염으로서, 금속 철, 망가니즈 또는 구리의 염을 사용하는 것이 바람직하다. 이들 금속의 이온은 입수하기에 저렴하고, 촉매로서 적합하다. 여기서 산화 및 환원될 수 있는, 즉 복수의 산화 단계로 존재할 수 있는 모든 금속 염이 원칙적으로 적합하다.

[0014] 금속 염의 용해도를 개선하기 위해, 착물화제(착물 형성제)가 흡수제에 첨가될 수 있다. 이는 금속 이온이 금속 황화물로서 침전되는 것을 방지한다. 착물화제는 바람직하게는 금속 이온 농도의 50 내지 300% 범위의 비율을 갖는다. 착물화제로서 EDTA, 시트레이트 이온 또는 클로라이드 이온을 사용하는 것이 바람직하다. 용액 중에 금속 이온을 유지하는 것이 가능한 모든 착물화제가 원칙적으로 적합하다. 금속 이온과 착물화제 사이에 의존성이 존재하기 때문에, 이들은 서로 매칭되어야 한다.

[0015] 흡수제의 제조에 관한 본 발명의 목적은 청구항 8의 특징에 의해 달성된다.

- [0016] 청구항 8에 따르면, 흡수제는 아미노산 염 및 금속 염을 용매에 용해시킴으로써 제조된다. 이들 두 물질은 연속적으로 또는 동시에 용해될 수 있다. 본 발명에 따른 이점이 청구항 1에 따른 흡수제의 이점과 유사하게 발생한다.
- [0017] 산성 가스로부터 황화수소를 흡수시키는 방법에 관한 본 발명의 목적은 청구항 9의 특징에 의해 달성된다.
- [0018] 3개의 공정 단계를 갖는 방법이 제공된다. 제1 공정 단계에서, 산성 가스를 청구항 1에 따른 액체 흡수제와 접촉시킨다. 그 결과, 황화수소가 기체 상으로부터 액체 상으로 흡수된다. 제2 공정 단계에서, H₂S-함유 액체 상을 산소 또는 산소-함유 가스로 처리하여, 황의 침전을 유발한다. 제3 공정 단계에서, 황을 흡수제로부터 제거하여, 재생된 액체 상을 형성한다.
- [0019] 따라서, 실질적으로 H₂S는 흡수제에 의해 가스 흐름으로부터 분리되고, 이어서 촉매 반응되며, 이때 흡수제(스크러빙 용액)에는 촉매로서의 금속 착물이 용해 형태로 첨가된다. 또한, 사용가능한 황산칼륨 또는 대안적으로 황 원소를 능숙한 공정 조건에 의해 H₂S로부터 수득할 수 있다.
- [0020] 추가로, H₂S의 촉매 반응을 위해 필요한 산화 공기의 공급은 또한 분압 감소에 의해 가스 중 성분으로서의 이산화탄소(CO₂)에 대해서도 흡수제를 재생시키기 때문에, 열적 재생을 생략할 수 있다. 이에 따라 CO₂가 스트립핑된다.
- [0021] 공정 단계는 연속적으로 또는 동시에 병렬식으로 진행될 수 있다.
- [0022] 흡수제는 용해된 아미노산 염 및 용해된 금속(금속 착물)을 함유한다. 흡수제는 흡수기에서 산성 gas와 접촉하게 된다. 흡수기에서, H₂S는 기체 상으로부터 액체 상으로 전환된다. 또한, 이산화탄소(CO₂)는 마찬가지로 접촉 시간에 따라 가스로부터 흡수된다. 스크러빙 용액은 흡수기로부터 재생 탱크로 이송된다. 재생 탱크에서, 용액은 공기, 산소(O₂)-풍부 공기 또는 순수한 O₂로 처리된다. O₂의 용액에의 공급 결과, 용액 중에 존재하는 H₂S는 용해된 금속 촉매에서 반응한다. 재생 후에, 가능한 고형물이 분리되고, 재생된 스크러빙 용액이 흡수기로 재순환된다.
- [0023] 여기서 일어나는 반응이 도 1의 보조 하에 도시되어 있으며, 여기서 Me는 금속 이온이다.
- [0024] 실질적으로, 반응식(I)에서 반응식(III)으로 진행된다. 반응식(I) 및 반응식(II)는 H₂S의 황 원소로의 산화와, 금속 이온의 동시적 환원을 기재한다. 반응식(III)은 환원된 금속 이온의 그의 산화된 형태로의 산화를 기재한다. 반응식(IV) 및 반응식(V)는 이차 반응을 나타내며, 여기서 전환율, 반응 속도 및 반응식(IV) 및 반응식(V)에 따른 반응의 정도는 pH 및 산화환원 전위에 의존한다. 일반적으로, 산화환원 전위 및 pH는 작업 안정성의 지표로서 사용될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 그러나, 이러한 경우에 용해된 산소 양의 척도를 나타내는 과도하게 높은 산화환원 전위는 흡수에 불리하다는 것에 주목해야 한다.
- [0025] 본 발명의 방법에 따른 추가 이점은 청구항 1에 따른 흡수제의 이점과 유사하게 발생한다.
- [0026] 추가로, 공기 또는 산소의 공급 결과, 흡수와 병행하여 수용된 CO₂는 스크러빙 용액으로부터 스트립핑되고, 스크러빙 용액은 마찬가지로 그의 CO₂ 함량에 있어서 재생되는 것이 특히 유리하다.
- [0027] 이러한 방법이 가스를 또한 가스 터빈에서 사용하는 위치와 동일한 위치에서 진행되는 경우에, 공기 및 CO₂를 함유하는 재생 탱크(산화 반응기)로부터의 폐기 공기는 가스 터빈을 위한 연소 공기로서 이용될 수 있으며, 여기서 절대 공기 처리량 및 그에 따른 가스 터빈의 출력은 CO₂ 비율에 따라 증가한다.
- [0028] 이러한 방법의 특히 유리한 추가 개선예에서, 형성된 황 또는 형성된 고형물은 침강에 의해 또는 히드로사이클론(hydrocyclone)에 의해 흡수제로부터 제거된다. 히드로사이클론의 이점은 분리되는 분획의 입자 크기를 히드로사이클론의 작동 방식에 의해 결정할 수 있다는 점이며, 이는 고형물에 대한 추가 처리 단계(예를 들어, 세척)에서 확실한 이점을 갖는다. 추가로, 미세 입자를 스크러빙 용액과 함께 추가로 순환시켜, 그의 크기를 더욱 증가시킬 수 있으며, 이는 재차 결정화를 가속시키는 물질의 추가 침전을 위한 씨 결정으로서 작용한다(또한 이에 따라 재생기의 용기 부피에서의 감소를 유발함).
- [0029] 대안적으로, 형성된 황 또는 형성된 고형물을 또한 여과에 의해서도 제거할 수 있다.

- [0030] 고형물을 분리한 후에, 스크러빙 매체를 흡수기로 재순환시키고, 다시 H₂S(및 CO₂)를 수용할 수 있다. 이러한 방법을 수행하는 방식에 따라, 흡수제를, 설비의 적절한 부분에 유입하기 전에, 열 교환기에 의해 가열하거나 또는 냉각시킬 수 있다.
- [0031] 장치에 관한 본 발명의 목적은 청구항 12의 특징에 의해 달성된다.
- [0032] 따라서, 청구항 9에 따른 방법을 수행하기 위한 분리 장치는 흡수제의 통과를 위한 라인을 통해 서로 연결된 흡수기 및 재생 탱크를 포함한다. 흡수기는 바람직하게는 충전 칼럼(packed column), 버블 칼럼 반응기(bubble column reactor) 또는 분무 스크러버(spray scrubber)이다.
- [0033] 분리 장치에는 유리하게는, 용해된 탄화수소를 감압에 의해 흡수제로부터 제거할 수 있도록 흡수기와 재생 탱크 사이의 라인에 설치된 플래쉬 포트(flash pot)가 제공될 수 있다. 탄화수소는 흡수기 압력이 증가된 경우에 흡수제(스크러빙 용액)에 용해된 것일 수 있다.
- [0034] 이미 분리된 H₂S 및 CO₂가 마찬가지로 스크러빙 용액의 "플래싱(flashing)" 동안에 기체 상으로 전환되기 때문에, 플래쉬 포트에서 분리된 기체 상은 바람직하게는 재순환 라인을 통해 흡수기의 유입구로 다시 이송된다.
- [0035] H₂S 및 CO₂를 분리하는 능력 때문에, 본 발명은 따라서 바이오 가스를 천연 가스 그리드에 도입하기 위한 정제 단계로서 H₂S 및 CO₂의 제거에 의해 바이오 가스를 처리하기에 또한 적합하다.

도면

도면1

