



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0055207
(43) 공개일자 2016년05월17일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 53/14 (2006.01) *B01D 53/50* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B01D 53/1481 (2013.01)
B01D 53/1493 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7009265
- (22) 출원일자(국제) 2014년09월04일
심사청구일자 2016년04월22일
- (85) 번역문제출일자 2016년04월07일
- (86) 국제출원번호 PCT/CN2014/085924
- (87) 국제공개번호 WO 2015/035878
국제공개일자 2015년03월19일
- (30) 우선권주장
201310409296.8 2013년09월10일 중국(CN)

- (71) 출원인
베이징 보위안 형성 하이-테크놀로지 컴퍼니 리미티드
중국 베이징 100190 하이디안 디스트릭트 중관춘
이스트 로드 넘버 66 트리-타워 비 빌딩 룸 2209
융평 보위안 인더스트리 컴퍼니 리미티드 장시 프
로빈스
중국 장시 331500 지안 융평 더 사우스 섹션 오브
융평 인더스트리얼 파크
페킹 유니버시티
중국 베이징 100871 하이디안 디스트릭트 이헤이
우안 로드 5
- (72) 발명자
웨이 성후이
중국 베이징 100871 하이디안 디스트릭트 이헤이
우안 로드 넘버 5 페킹 유니버시티 디파트먼트 오
브 어플라이드 케미스트리 컬리지 오브 케미스트
리 앤드 몰레큘러 엔지니어링
순 샤오양
중국 베이징 100090 하이디안 디스트릭트 중관춘
베이어티아오 앤리 넘버 3 베이다지우 빌딩 룸
419
(뒷면에 계속)

- (74) 대리인
특허법인태평양

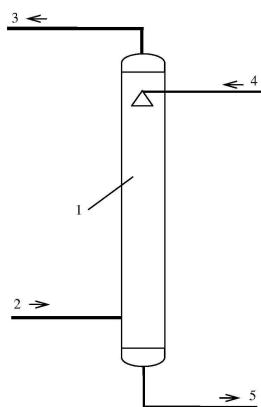
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **변성 폴리에틸렌글리콜 용액을 사용하여 기체 중의 SOx를 제거하는 방법**

(57) 요약

본 발명은 변성 폴리에틸렌글리콜 용액을 사용하여 기체 중의 SOx를 흡수하여 기체 중의 SOx를 제거하는 방법이며, 변성 폴리에틸렌글리콜 용액은 SOx를 함유한 기체와 접촉하여, 기체 중의 SOx를 제거하고, 그 중 x=2 및/또는 3이며; 변성 폴리에틸렌글리콜은 에틸렌글리콜 및/또는 폴리에틸렌글리콜 분자 중의 히드록실기를 에테르화하여 획득하는 생산물이며. 그 화학식은 $R_1-(O-C_2H_4)_n-O-R_2$ 이고, n은 양의 정수이며, R_1 및 R_2 는 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아실기 또는 아릴기이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 53/50 (2013.01)

B01D 2252/2026 (2013.01)

B01D 2258/0283 (2013.01)

(72) 발명자

조 메이후아

중국 베이징 100190 하이디안 디스트릭트 중관춘

이스트 로드 넘버 66 트리-타워 비 빌딩 룸 2209

샤오 지안바이

중국 베이징 100090 하이디안 디스트릭트 중관춘

베이어티아오 앤리 넘버 3 베이다지우 빌딩 룸 419

리 리팡

중국 장시 331500 지안 용평 더 사우스 섹션 오브

용평 인더스트리얼 파크

첸 리

중국 장시 331500 지안 용평 더 사우스 섹션 오브

용평 인더스트리얼 파크

후 춘

중국 베이징 100190 하이디안 디스트릭트 중관춘
이스트 로드 넘버 66 트리-타워 비 빌딩 룸 2209

리 샹빈

중국 장시 331500 지안 용평 더 사우스 섹션 오브
용평 인더스트리얼 파크

완 링진

중국 장시 331500 지안 용평 더 사우스 섹션 오브
용평 인더스트리얼 파크

명세서

청구범위

청구항 1

변성 폴리에틸렌글리콜 용액을 사용하여 기체 중의 SO_x를 흡수하여 기체 중의 SO_x를 제거하는 방법에 있어서, 상기 변성 폴리에틸렌글리콜 용액은 SO_x를 함유한 기체와 접촉하여, 기체 중의 SO_x를 제거하고, 그 중 x=2 및/ 또는 3이며; 상기 변성 폴리에틸렌글리콜은 에틸렌 글리콜 및/또는 폴리에틸렌글리콜 분자 중의 히드록실기를 에테르화하여 획득한 생산물이며, 그 화학식은 R₁-(O-C₂H₄)_n-O-R₂이고, n은 양의 정수이며, R₁ 및 R₂는 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아실기 또는 아릴기인 것을 특징으로 하는, 변성 폴리에틸렌글리콜 용액을 사용하여 기체 중의 SO_x를 제거하는 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 알킬기는 C1~C18의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이며; 상기 알케닐기는 C2~C18의 직쇄 또는 분지쇄 알케닐기이며; 상기 알키닐기는 C2~C18의 직쇄 또는 분지쇄 알키닐기이며; 상기 아실기는 R—C(=O)H—이며, 그 중 R은 C1~C16의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, C2~C16의 직쇄 또는 분지쇄 알케닐기, 또는 C2~C16의 직쇄 또는 분지쇄 알키닐기를 나타내며; 상기 아릴기는 페닐기 또는 치환 페닐기인 것을 특징으로 하는, 변성 폴리에틸렌글리콜 용액을 사용하여 기체 중의 SO_x를 제거하는 방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 변성 폴리에틸렌글리콜 용액은 변성 폴리에틸렌글리콜의 수용액이며, 그 중 변성 폴리에틸렌글리콜의 질량 백분 함량은 80% 이상인 것을 특징으로 하는, 변성 폴리에틸렌글리콜 용액을 사용하여 기체 중의 SO_x를 제거하는 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 변성 폴리에틸렌글리콜 용액은 단일 분자량의 변성 폴리에틸렌글리콜의 용액이며, 또는 다종의 다른 분자량의 변성 폴리에틸렌글리콜의 혼합 용액인 것을 특징으로 하는, 변성 폴리에틸렌글리콜 용액을 사용하여 기체 중의 SO_x를 제거하는 방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 변성 폴리에틸렌글리콜 용액 중에는 일정량의 에틸렌글리콜, 또는 폴리에틸렌글리콜, 또는 에틸렌글리콜과 폴리에틸렌글리콜의 혼합액을 함유하며; 상기 변성 폴리에틸렌글리콜 용액 중의 상기 에틸렌 글리콜, 또는 폴리에틸렌글리콜, 또는 에틸렌글리콜과 폴리에틸렌글리콜의 혼합액의 질량 백분 함량은 20% 보다 작은 것을 특징으로 하는, 변성 폴리에틸렌글리콜 용액을 사용하여 기체 중의 SO_x를 제거하는 방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 변성 폴리에틸렌글리콜 용액 중에는 일정량의 첨가제를 함유하며, 상기 첨가제에는 유기 아민류, 알코올 아민류, 아미드류, 술酹류, 술醑시드류, 나트륨 알콕시드류, 칼륨 알콕시드류, 금속 카르복시산염류 및/또는 금속 유기화합물류 물질이 있으며; 상기 변성 폴리에틸렌글리콜 용액 중의 첨가제의 질량 백분 함량은 20% 보다

작은 것을 특징으로 하는, 변성 폴리에틸렌글리콜 용액을 사용하여 기체 중의 SOx를 제거하는 방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 변성 폴리에틸렌글리콜 용액은 상압 또는 가압 조건 하에서 기체 중의 SOx를 흡수하며, 흡수 온도는 -20~80°C인 것을 특징으로 하는, 변성 폴리에틸렌글리콜 용액을 사용하여 기체 중의 SOx를 제거하는 방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

SOx를 흡수한 변성 폴리에틸렌글리콜 용액은 가열법, 진공법, 스트리핑법, 초음파법, 마이크로파법 및 방사법 중의 하나 또는 복수의 방법을 사용하여 재생되며, 재생 온도는 0~300°C이며, 재생 과정에서 이산화황 및/또는 삼산화황을 방출하며, 재생 후의 변성 폴리에틸렌글리콜 용액은 순환 사용되는 것을 특징으로 하는, 변성 폴리에틸렌글리콜 용액을 사용하여 기체 중의 SOx를 제거하는 방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

재생 후의 변성 폴리에틸렌글리콜 용액 중의 물의 질량 백분 함량이 20% 보다 크고, 또한 탈황 효과에 영향을 미칠 때에는, 변성 폴리에틸렌글리콜 용액 중의 물을 제거한 후, 순환 사용하는 것을 특징으로 하는, 변성 폴리에틸렌글리콜 용액을 사용하여 기체 중의 SOx를 제거하는 방법.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 방법을 이용하여 연도 가스, SOx를 함유한 폐가스 및/또는 공업용 원료 가스 중의 SOx를 제거하는 것을 특징으로 하는, 변성 폴리에틸렌글리콜 용액을 사용하여 기체 중의 SOx를 제거하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 연도(煙道) 가스와, 황을 함유한 폐가스 및/또는 공업용 원료 가스의 정화 방법과 관련되어, 구체적으로 연도 가스와, SOx를 함유한 폐가스 및/또는 공업용 원료 가스 중의 SOx ($x=2$ 및/또는 3)를 제거하는 방법과 관련된다.

배경 기술

[0002] 공업의 신속한 발전으로 인해, 연도 가스, 황을 함유한 공업용 원료 가스 및 기타 폐가스의 소모 및 배출량이 나날이 증가하고 있다. 황을 함유한 폐가스의 배출은, 예를 들면, 산성비의 형성, 건축물의 산화 부패, 호흡기 질병 및 폐부병 등과 같은, 심각한 환경 오염을 초래하여, 인류의 건강을 직접 위협한다. 여러 해 동안, 세계 각국의 과학 기술자들은 연도 가스와, 황을 함유한 공업용 원료 가스 및 기타 폐가스의 탈황 기술에 대해 많은 연구를 진행하였으며, 많은 연구 자료도 축적했다. 환경 의식의 증가에 따라, 연도 가스, 황을 함유한 공업용 원료 가스 및 기타 폐가스의 탈황 문제는 점점 사람들에 주목을 받고 있다. 그러나, 지금까지 연도 가스, 황을 함유한 공업용 원료 가스 및 기타 폐가스의 탈황 기술은 여전히 특별한 진전을 이루지 못하고 있다. 연도 가스, 황을 함유한 공업용 원료 가스 및 기타 폐가스의 탈황 문제는 여전히 도전성이 많은 문제이다.

[0003] 종래의 연도 가스, 황을 함유한 공업용 원료 가스 및 기타 폐가스의 탈황 기술은 주로 습식법 탈황과 건식법 탈황의 2종류가 있다. 습식법 탈황은 구체적으로 수세법, 석회석 및 석회수법, 알카리 금속 용액법, 알카리 용액법, 암모니아법 및 알코올 아민법 등이 있으며; 건식법 탈황은 구체적으로 산화철법, 산화 아연법, 산화 망간법, 산화 코발트법, 산화 크롬법, 산화 몰리브덴법 및 활성탄법 등이 있다. 중국에서는 주로 수세법, 석회석 및 석회수법을 사용하고; 선진국에서는 석회석 및 석회수법, 알칼리 금속 용액법, 알칼리 용액법, 암모니아법, 알코올 아민법 등의 사용이 비교적 많다. 수세법은 물사용량이 많고, 또한 물 순환 사용이 불가능하며, 황을 함유한 오염수의 배출로 심각한 2차 오염을 초래하고, 또한 탈황 효과도 떨어진다. 석회석 및 석회수법은 수

세법에 비해 양호하나, 황산 칼슘, 아황산 칼슘 및 탄산 칼슘 등 고체 폐기물을 발생하며, 석회석 및 산화 칼슘의 소모량이 많고, 장치가 크고, 투자가 크며, 또한 흡수 과정에서 방생되는 고체 침전물이 있어, 장치의 막힘을 쉽게 초래한다. 그밖에, 수중에서 석회석과 수산화 칼슘의 용해도가 작아, 흡수시, 수산화 칼슘이 주로 먼저 이산화탄소와 반응하고, 다음에 황산화물과 반응하기 때문에, 석회수법의 탈황 효과 역시 이상적이지 못하며, 오염수의 배출량이 많고, 2차 오염이 심각하다. 알칼리 금속 용액법, 알칼리 용액법, 암모니아법 및 알코올 아민법 등은 주로 이산화황 함량이 비교적 높은 연도 가스(예를 들면, 철강, 구리 등의 제련 배기 가스, 이산화황 함량이 8% 이상에 도달할 수 있음)의 탈황에 사용되고, 또한 이산화황을 회수하며, 이러한 방법들은 필요로 하는 기술 요구가 높고, 에너지 소모량이 크며, 장치 재질의 요구가 높아, 일반적인 연도 가스의 탈황에는 부적합하다. 동시에, 현재 사용되는 모든 연도 가스, 황을 함유한 공업용 원료 가스 및 기타 폐가스의 탈황 방법은 장치의 부식에 대해 상당히 심각하다.

[0004] 현재까지, 각종 기체가 대기로 배출되기 전에, 탈황 처리를 거치는 경우는 적으며, 설사 처리를 거친다고 하더라도, 그 함량이 아직 비교적 높다. 종래의 HiPure법, Benfield법, G-V법, A.D.A법, 수세법, 석회석 및 석회수법, 알칼리 금속 용액법, 알칼리 용액법, 암모니아법, 알코올 아민법, 탄닌 추출법, 술포란법 등의 탈황법, 건식법 탈황의 산화철법, 산화 아연법, 산화 망간법, 산화 코발트법, 산화 크롬법, 산화 몰리브덴법 및 활성탄법 등은, 주로 초급 탈황법으로서, 공업용 원료 가스 중의 황화수소를 제거하는데 사용되며, 일반 기체 중의 황화수소를 제거하는데에는 보편적으로 사용되지 않는데, 이는 주로 이들 탈황 방법이 탈황 효율이 높지 않고, 운행 원가가 높고, 장치 투자가 크고, 부식이 심각하고, 효과가 이상적이지 아니하고, 유기 황의 제거율이 떨어지기 때문이다(비특허문헌 1-3). 저온 메탄올법 탈황 기술(비특허문헌 4)은 황화수소, 황화카르보닐, 이황화탄소 및 이산화탄소를 물리적으로 흡수하는 방법으로, 현재 대형 화공 기업이 원료 가스 탈황 및 탈탄에 비교적 많이 사용하지만, 메탄올 비등점이 낮고, 휘발이 쉽고, 포화 증기압이 높아, 통상적으로 고압 및 저온(-10°C 이하) 하에서 조작해야 하기 때문에, 에너지 소비가 높고, 메탄올 손실이 심각하고, 작업 공정이 복잡하고, 조작이 번잡하고, 전체 운행 비용이 높다. 상온 메탄올법(비특허문헌 5)은 60%의 메탄올과 40%의 디에탄올아민의 혼합 용액을 사용하여 기체 중의 황화수소, 황화카르보닐, 이황화탄소 및 이산화탄소를 흡수하고, 그런 다음 가열 및 감압하여 황화수소, 황화카르보닐, 이황화탄소 및 이산화탄소를 방출하는데, 메탄올의 비등점이 낮고, 휘발하기 쉽고, 포화 증기압이 높으며, 방출 가스 중에 대량의 메탄올을 함유하기 때문에, 용액 조성의 불안정을 초래하고, 메탄올 손실이 크며, 동시에, 디에탄올 아민은 빛에 노출되고 공기와 접촉된 후, 쉽게 산화 분해되어, 용액의 화학 안정성이 떨어진다. 따라서, 용액 재생 방법은 단지 가열 및 감압하여 황화수소, 황화카르보닐, 이황화탄소 및 이산화탄소의 혼합 기체를 재생하고 방출한 후에, 클라우스(Claus)법을 사용하여 방출된 황을 포함한 기체를 유황으로 전환할 수 있을 뿐인데, 이는 에너지 소모가 높고, 메탄올 및 디에탄올아민의 손실이 심각하고, 작업 공정이 복잡하고, 조작이 번잡하고, 전체 운행 비용이 높다. 이상 이들 방법은, 주로 기체 중의 황화수소, 황화카르보닐, 이황화탄소 등 유기 황을 제거하는데 사용되며, 기체 중의 SO₂ 및/또는 SO₃를 제거하는데 사용되지는 않는다.

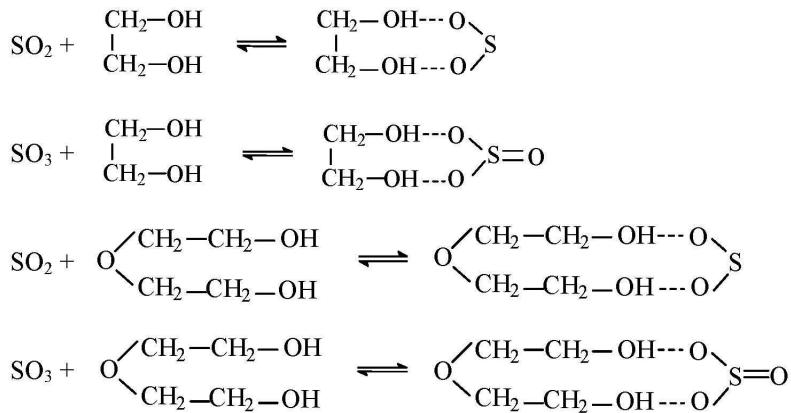
[0005] 어떤 사람은 글리세롤(글리세린)을 함유한 우로트로핀의 수용액을 사용하여 연도 가스 중의 SO₂(비특허문헌 6)를 흡수하기도 하지만, 실제 실험에서 우로트로핀과 연도 가스가 접촉된 후 그 중의 산소가 쉽게 산화 분해되어, 용액의 화학 성질의 불안정을 초래하는 것이 발견되었으며, 또한 우로트로핀의 가격이 높고, 획득하기 쉽지 아니한 화공 및 의약 생산물이기 때문에, 운행 비용이 높고, 탈황 성능이 불안정하여, 이 기술은 아직까지 널리 보급될 수가 없다.

[0006] Fe²⁺ 및 Fe³⁺를 함유한 초산 및 암모니아의 완충 용액(비특허문헌 7, 특허문헌 1, 2)은 이미 세미 워터 가스의 탈황에 응용되고 있는데, 비교적 높은 탈황 효율과 비교적 낮은 부식성을 구비하지만, 이 용액은 이온 효과와 염 효과를 발생할 수 있어, 용액이 불안정하다. 기체로부터의 철-알칼리 용액 촉매화된 탈탄, 탈황, 및 탈청 방법은 철이온을 함유한 알카리성 물질의 수용액을 사용하여 기체 중의 황을 흡수하는 방법으로, 여러 종류의 황을 제거하는 능력을 구비하며, 또한 저황 함량의 기체에 대한 탈황 효과가 전통적인 기체 습식법 탈황 방법의 효과보다 좋다. 그러나 알카리성 용액 중에서 철이온의 안정성이 떨어져, 대량의 수산화철 또는 수산화 제일철의 침전을 발생할 수 있으며, 동시에, 상기 철-알칼리 용액과 황화물을 함유한 기체가 접촉시, 대량의 황화철 또는 황화 제일철의 침전이 또한 발생할 수 있어, 용액 중 철이온 함량의 신속한 감소를 초래하여, 탈황 효과가 신속히 떨어지고, 또한 탈황 탑 막힘 등의 현상을 일으키므로, 황의 함량이 높은 기체의 탈황에는 부적합하다(특허문헌 3). 이러한 상황을 개선하기 위해, 본 발명자는 미생물을 함유한 "철-알카리성 용액"을 사용하여 상압 또는 가압 하에서 탈황을 시도하여, 양호한 효과를 획득하였다(특허문헌 4). 동시에, 어떤 사람은 에틸렌글리콜 또는 에틸렌글리콜 에스테르 또는 디에틸렌글리콜 모노메틸에테르 용액을 사용하여 황화수소를 흡수하고, 다

시 황화수소를 흡수한 유기 용액 중에 이산화황 기체를 집어 넣어, 황화수소와 이산화황이 반응되게 하여, 유황을 생성하여, 유기 용액이 재생되게 하고, 또한 순환 사용되게 한다(특허문현 5-7). 이산화황을 사용하여 황화수소를 함유한 에틸렌글리콜 용액을 재생하는 방법은 비록 간단하지만, 이산화황의 공급이 부족하여, 획득하기가 쉽지 아니하며, 운송 과정에서 특수 공구 및 특수 안전 조치가 필요하여, 운송 원가가 높고, 안전 조치가 엄격하다. 어떤 연구자는 에틸렌글리콜 용액, 또는 에틸렌글리콜 용액과 알칸올아민의 혼합 용액, 또는 에틸렌글리콜과 알칸올아민과 탄산나트륨의 혼합 용액, 또는 에틸렌글리콜 디메틸에테르 또는 에틸렌글리콜 디메틸에테르 용액, 디에틸아민과 디에틸렌글리콜 및 트리에틸렌글리콜과 트리에틸렌글리콜 메틸에테르의 혼합 수용액, 또는 아민과 아세트알데히드의 혼합 용액, 또는 디에틸렌글리콜 모노메틸에테르와 니트로소기 트리아세트산 힙철의 혼합 수용액을 사용하여, 천연 가스 또는 기타 기체 중의 황화수소, 유기 황 및 물을 흡수한다(특허문현 8-16). 그러나 현재 상기의 기술들은 단지 대규모적으로 공업용 원료 가스의 탈황 영역에 사용되어, 기체 중의 황화수소, 황화카르보닐 및 이황화탄소를 제거할 뿐, 연도 가스 및 기타 폐가스 탈황 영역의 SOx (이산화황 및/ 또는 삼산화황 포함)제거에는 아직 사용되지 아니한다.

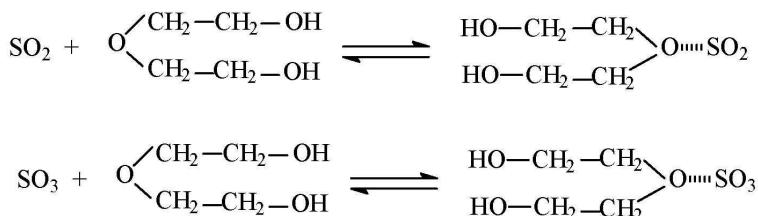
[0007] 본 발명자의 이전 특허 기술 "폴리에틸렌글리콜이 기체 중의 SOx를 제거하는 방법(특허번호: ZL200910009058.1)" 및 "에틸렌글리콜이 연도 가스 중의 SOx를 제거하는 방법(특허번호: ZL200710110446.X)"은 실제의 공업화 생산 시험에서 탈황 효과가 비교적 양호하였으나, 가열하여 재생시에, 에틸렌글리콜 용액 및 폴리에틸렌글리콜 용액이 소량 변질되는 현상이 출현하여, 운전 원가가 증가하고, 또한 탈황 효과에 영향을 미칠 수 있다. 깊은 이론 연구를 통해, 이산화황 또는 삼산화황이 에틸렌글리콜 또는 폴리에틸렌글리콜과 작용 시에 주로 분자 중의 히드록실기와 작용하며, 동시에 폴리에틸렌 중의 에테르 결합과 약한 결합의 작용을 발생할 수 있다는 것을 발견하였다.

[0008] 단지 에틸렌글리콜 또는 디에틸렌글리콜을 예로 할 때, 그 화학 반응식은 다음과 같다:



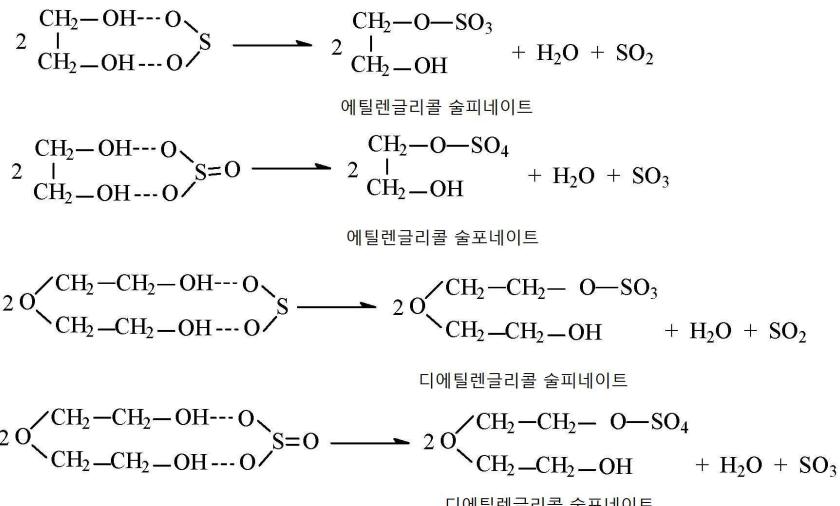
[0009]

[0010] 이상의 주요 반응이 발생하는 것 이외에, 또한 이하의 약결합(weak binding) 작용을 발생할 수 있다:



[0011]

가열하여 재생시 또한 이하의 부반응을 발생할 수 있다:



[0013]

[0014]

우리의 현재 연구 결과로 볼 때, 이러한 부반응은 비가역 반응일 수 있는데, 즉 우리는 현재 이러한 부반응을 역전시킬 방법을 찾지 못했다. 생성된 솔피네이트 및 솔포네이트류 물질은 이산화황 또는 삼산화황을 계속 재생하여 방출할 수 없으며, 용액 중에 솔피네이트 및 솔포네이트가 점차 증가함에 따라, 용액의 흡수 능력이 떨어지고, 용액이 변질되어, 시스템을 심각하게 위협하고, 심지어 시스템을 연속 운전할 수 없게 된다.

선행기술문헌

특허문현

[0015]

(특허문현 0001) Xionghui Wei, (1994) 세미 워터 가스 탈황 탈산 신방법, 중국 특허CN1087110.

(특허문현 0002) Xionghui Wei, (1996) 가압 철-알카리 용액 탈탄 탈황, 중국 특허 CN1133817.

(특허문현 0003) Xionghui Wei, Meihua Zhou, Fenghui Wei, (1999) 철-알칼리 촉매법 기체 탈탄 탈황 탈청 방법, 중국 발명 특허, 특허 번호 ZL99100596.1.

(특허문현 0004) Xionghui Wei, (2002) 생화학 철-알카리 용액 촉매법 기체 탈황 방법, 중국 발명 특허, 특허 번호ZL02130605.2.

(특허문현 0005) Galeeva R.G., Kamalov Kh.S., Aminov M.Kh., Gafiatullin R.R., Mitina A.P., Bakhshijan D. Ts., Safin G.R., Levanov V.V., Installation for Complete purification of Petroleum and Nattural Gases, RU2070423C1.

(특허문현 0006) Biedermann, Jean-Michel, Process for Eliminating Hydrogen Sulphide Contained in Gas Mixture, PCT/FR83/00174.

(특허문현 0007) Biedermann, Jean-Michel,etc., Process for Eliminating Hydrogen Sulphide Contained in Gas Mixture, FR2532190-A1.

(특허문현 0008) muraoka Hiromitsu, 에틸렌글리콜을 사용한 탈수 방법, JP62-95118A.

(특허문현 0009) 독일 특허, 에틸렌글리콜을 사용한 탈수 방법, DT2333708A1.

(특허문현 0010) 구소련 특허, SU1611411A1.

(특허문현 0011) Komuro Takeyong, JP6-228573A.

(특허문현 0012) 구소련 특허, SU655410A.

(특허문현 0013) WYSCHOFSKY Michael, HOBERG Dirk, Method for the Separation of Gaseous Components from Technical Gases by Means of Ethylene Glycol Dimethyl Ethers at Low Temperatures, WO03011432A1(PCT/EP02/07915).

(특허문현 0014) 구소련 특허, SU927282B.

(특허문현 0015) DILLON Edward Thomas, Composition and Method for Sweetening Hydrocarbons, WO9007467A1(PCT/US89/05742).

(특허문호 0016) Zaida Diaz, Process for the Removal of H₂S and CO₂ from Gaseous Streams, US4368178.

비특허문헌

- [0016] (비특허문현 0001) Benson, H.E. Parrish, R.W.(1974) HiPure Process Removes CO₂/H₂S. Hydrocarbon Processing, April. 81-82.

(비특허문현 0002) Jenett,E.(1962), Giamarco-VetrocokerProcess. The Oil and Gas Journal. April 30, 72-79.

(비특허문현 0003) F.C.Riesenfeld,A.L.Kohl, Yusheng Shen 번역, 《기체정화》, 베이징, 중국건축출판사, 1982.

(비특허문현 0004) Wenbin Dai, Hongqing Tang, 《컴퓨터 및 응용화학》, 1994, 11 (1) , P44-51.

(비특허문현 0005) Bin Ma, 《석탄 화공》, 1994, 총68기, P35-38

(비특허문현 0006) Zh.Prikh.Khim.(S.-Peterburg), 66(10), 2383-2385(Russian), 1993.

(비특허문현 0007) Xionghui Wei, Qianhuan Dai, Zhongming Chen, Kesheng Shao, Chending Zhang, (1998) 알카리성 철염 완충 수용액 탈황법 원리, 화공학보, 49(1),48-58

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0017] 본 발명은 변성 폴리에틸렌글리콜을 용액으로 하여(이하 "변성 폴리에틸렌글리콜 용액"이라고 함) 기체 중의 SO_x(x=2 및/또는 3)를 흡수하는 방법(이하 "변성 폴리에틸렌글리콜 탈황법"이라고 함)을 제공하여, 본 발명자들의 이전 특허 "폴리에틸렌글리콜이 기체 중의 SO_x를 제거하는 방법(특허번호: ZL200910009058.1)" 및 "에틸렌글리콜이 연도 가스 중의 SO_x를 제거하는 방법(특허번호: ZL200710110446.X)"의 상기 결함을 해결하여, 술퍼네이트 및 술포네이트류 물질의 발생을 방지함을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0018] 본 발명은 에틸렌글리콜 및 폴리에틸렌글리콜에 대해 변성을 진행하며, 변성의 방법은 에틸렌글리콜 및 폴리에틸렌글리콜 분자 중의 히드록실기를 에테르화하는 것이며, 에테르화 후의 에틸렌글리콜 및 폴리에틸렌글리콜의 분자식은 다음과 같다:

- [0019] $R_1-O-C_2H_4-O-R_2$ 에테르화 후의 에틸렌글리콜;

- [0020] $R_1-O-C_2H_4-O-C_2H_4-O-R_2$; 종합도가 2인 에테르화 폴리에틸렌글리콜;

- [002] $R_1-O-C_2H_4-O-C_2H_4-O-C_2H_4-O-R_2$ 중합도가 3일 때 태르화 폴리에틸렌글리콜:

- [0022] $R_1-O-C_2H_4-O-C_2H_4-O-C_2H_4-O-C_2H_4-O-R_2$ 중합도가 4인 에테르화 폴리에틸렌글리콜;…… 등등.

- [0023] 즉 : 분자식은 $R_1-(O-C_2H_4)_n-O-R_2$ 이며, 그 중 n은 양의 정수이다.

- [0024] 이상 문자식 중의 치환기 R_1 및 R_2 는 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아실기 또는 아릴기다.

- [0025] 상기 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄 알킬기일 수 있으며, 바람직하게는 C1~C18의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이며, 더욱 바람직하게는 C1~C4의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이며, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기

등이다.

[0026] 상기 알케닐기는 직쇄 또는 분지쇄 알케닐기일 수 있으며, 바람직하게는 C2~C18의 직쇄 또는 분지쇄 알케닐기이며, 더욱 바람직하게는 C2~C4의 직쇄 또는 분지쇄 알케닐기이며, 예를 들면, 비닐기, 프로페닐기 등이다.

[0027] 상기 알키닐기는 직쇄 또는 분지쇄 알키닐기일 수 있으며, 바람직하게는 C2~C18의 직쇄 또는 분지쇄 알키닐기이며, 더욱 바람직하게는 C2~C4의 직쇄 또는 분지쇄 알키닐기이며, 예를 들면, 에티닐기, 프로피닐기 등이다.

[0028] 상기 아실기는 $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-$ 로 표시되며, 그 중 R은 하이드로카르보닐기를 나타내며, 알킬기, 알케닐기 또는 알ки닐기일 수 있으며, 바람직하게는 C1~C16의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, C2~C16의 직쇄 또는 분지쇄 알케닐기, C2~C16의 직쇄 또는 분지쇄 알키닐기이며, 예를 들면, 포르밀기, 아세틸기, 프로피오닐, 아크릴로일기, 부테노일기, 프로피노일기, 부티노일기 등이다.

[0029] 상기 아릴기는 바람직하게 폐닐기 또는 치환 폐닐기이며, 상기 치환 폐닐기는 단치환 또는 다치환 폐닐기일 수 있으며, 그 중 사슬 하이드로카르보닐-치환 폐닐기, 예를 들면, 메틸페닐기, 디메틸페닐기, 트리메틸페닐기, 테트라메틸페닐기, 펜타메틸페닐 등; 에틸페닐기, 디에틸페닐기, 트리에틸페닐기, 테트라에틸페닐기, 펜타에틸페닐 등; 프로필페닐기, 디프로필페닐기, 트리프로필페닐기, 테트ラ프로필페닐, 펜타프로필페닐 등; 프로페닐페닐기, 부테닐페닐기 등; 프로피닐페닐기, 부티닐페닐기 등이다.

[0030] 본 발명의 변성 폴리에틸렌글리콜 탈황법 중에서, 먼저, 에테르화 후의 변성 폴리에틸렌글리콜 용액을 사용하여 기체 중의 SO_x(x=2 및/또는 3)를 흡수하고, 그런 다음, SO_x를 흡수한 변성 폴리에틸렌글리콜 용액을 가열법, 진공법, 스트리핑법, 초음파법, 마이크로파법 및 방사법 중의 하나 또는 복수의 방법을 사용하여 재생하며, 재생 후의 변성 폴리에틸렌글리콜 용액은 순환 사용한다. 재생 후의 변성 폴리에틸렌글리콜 용액 중의 물 함량이 비교적 많고, 또한 탈황 효과에 영향을 미칠 때에는, 변성 폴리에틸렌글리콜 용액 중의 물을 제거하고, 물을 제거하는 방법은 가열증류법, 흡수체 흡습법이 있으며, 이들 방법을 혼합 사용할 수도 있으며, 물을 제거한 후의 변성 폴리에틸렌글리콜 용액은 순환 사용한다.

[0031] 본 발명의 변성 폴리에틸렌글리콜 탈황법은, 탈황 전 황을 포함한 기체 중의 총 SO_x 함량에 대해서는 특별한 요구가 없지만, 더욱 양호한 탈황 효과를 도달하기 위해, 황을 포함한 기체 중의 총 SO_x 함량은 바람직하게 99.9%(체적비)보다 작아야 한다.

[0032] 본 발명의 변성 폴리에틸렌글리콜 탈황법에서, 작업 조건에 대해서는 엄격한 제한이 없지만, 상압 흡수 또는 가압 흡수를 채용하는 것이 바람직하며, 흡수 온도는 20~80°C가 바람직하며, 그런 다음, SO_x를 흡수한 변성 폴리에틸렌글리콜 용액을 가열법, 진공법, 스트리핑법, 초음파법, 마이크로파법 및 방사법 중의 하나 또는 복수의 방법을 사용하여 재생하며, 재생 온도는 0~300°C가 바람직하다.

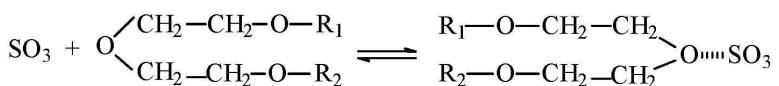
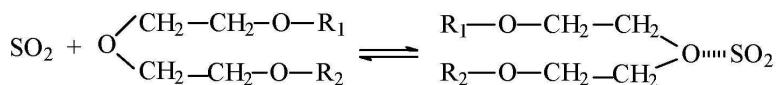
[0033] 상기 변성 폴리에틸렌글리콜 용액은 주로 변성 폴리에틸렌글리콜을 함유한 액체 상태의 유체이며, 그 중 변성 폴리에틸렌글리콜의 질량 백분 함량은 ≥80%이며, 물의 질량 백분 함량은 <20%이다.

[0034] 본 발명의 변성 폴리에틸렌글리콜 탈황법에서, SO_x를 흡수한 변성 폴리에틸렌글리콜 용액을 가열법, 진공법, 스트리핑법, 초음파법, 마이크로파법 및 방사법 중의 하나 또는 복수의 방법을 사용하여 재생할 때, 이산화황 및/또는 삼산화황을 부산물로 생산한다.

[0035] 본 발명의 기본 원리는 다음과 같다:

[0036] 다음은 중합도가 2인 변성 폴리에틸렌글리콜을 예로 들어 원리에 대해 더욱 상세히 설명을 진행한다. 그러나 본 발명의 변성 폴리에틸렌글리콜 용액을 단지 중합도가 2인 변성 폴리에틸렌글리콜 용액으로 한정하는 것은 아니며, 더욱이 본 발명의 청구범위에 대한 제한으로 이해해서는 아니된다.

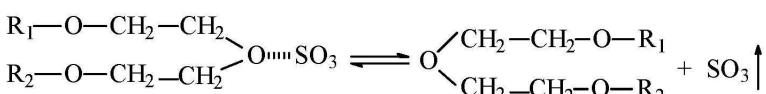
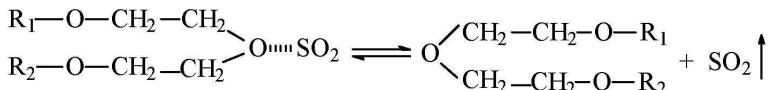
[0037] 연도 가스 또는 SO_x를 함유한 기타 기체와 변성 폴리에틸렌글리콜 용액이 접촉할 때, 다음과 같은 흡수 반응이 발생한다:



[0038]

[0039]

이산화황, 삼산화황을 흡수한 변성 폴리에틸렌글리콜 용액은 부액(富液)으로 전환되며, 탈황탑 저부로 유출되어, 발생기에 진입되어 가열법, 진공법, 스트리핑법, 초음파법, 마이크로파법 및 방사법 중의 하나 또는 복수의 방법을 사용하여 재생되며, 고순도 이산화황 및/또는 삼산화황을 방출하며, 부액은 발생기에서 다음과 같은 재생 반응을 발생한다.



[0040]

[0041]

실험 연구 결과, 변성 폴리에틸렌글리콜 용액 중에 물이 함유될 때, 변성 폴리에틸렌글리콜 용액의 흡황 능력이 현저히 떨어지는 것을 발견하였다. 따라서, 변성 폴리에틸렌글리콜 용액 중의 물을 가능한 제거하여, 그의 물 함량을 적게 할수록 좋으며, 실제 탈황 과정에서, 변성 폴리에틸렌글리콜 용액 중의 물을 완전히 제거하는 것은 불가능하지만, 물을 제거하는 원가를 합리적으로 낮추기 위해, 또한 변성 폴리에틸렌글리콜 용액이 황 함량을 유효하게 흡수할 수 있는 것을 보장하게 하기 위해, 변성 폴리에틸렌글리콜 용액 중의 물의 질량 백분 함량을 20% 이하로 낮추면 된다.

[0042]

재생 후의 변성 폴리에틸렌글리콜 용액(이하 "탈황액"이라고 함)은 순화 사용한다.

[0043]

상기 기본 원리를 실현하기 위해, 본 발명자들은 2개의 과정을 설계하였는데, 제1 과정은 탈황 흡수 과정이며; 제2 과정은 탈황액 재생 과정이며, 탈황액 재생 과정에서 사용되는 재생 방법은 가열법, 진공법, 스트리핑법, 초음파법, 마이크로파법 및 방사법이 있다.

[0044]

제1 과정: 탈황 흡수 과정은 상압 흡수 과정일 수 있으며, 가압 흡수 과정일 수도 있는데, 그 탈황 흡수 공정은 도1에 도시된 바와 같다. 탈황 및 흡수 과정은 탈황탑에서 발생하며, 통상적인 경우, SO_x를 함유한 기체가 탈황 탑 저부(底部)로부터 탈황탑으로 진입하며, 재생된 탈황액(통상적으로 "빈액(貧液)"이라고 함)은 탈황탑 상부로부터 탈황탑으로 진입하며, 탈황탑에서 SO_x를 함유한 기체는 탈황액과 역류되게 접촉되어, 기체 중의 SO_x 물질이 탈황액에 의해 흡수되며, 그런 다음, SO_x가 제거된 기체는 탈황탑 상부로 나오며, 기체 중의 SO_x를 흡수한 탈황액은 "부액(富液)"으로 전환되며, "부액"은 탈황탑 저부로 나온 후, 재생 과정으로 진입한다. 흡수 과정에서 기체와 탈황액 모두 탈황탑 상부로 진입하는 것을 채용할 수도 있어, 탈황탑 중에서 같은 방향으로 흐르면서 흡수하는 방식으로 흡수 과정을 완성한다.

[0045]

제2 과정: 탈황액 재생 과정이며, 사용하는 재생 방법은 가열법, 진공법, 스트리핑법, 초음파법, 마이크로파법 및 밤사법이 있다.

[0046]

가열 재생 공정의 사시도는 도2에 도시된 바와 같은데, 그 재생 방법은 SO_x를 흡수한 탈황 "부액"이 가열 발생기에 진입하여, 가열에 의해 재생되어, SO₂ 및/또는 SO₃를 방출하며; 가열을 거쳐 재생 후의 탈황액은 통상적으로 탈황 "반빈액(半貧液)" 또는 "빈액"이라고 하며. 이 "반빈액" 또는 "빈액"은 직접 탈황 흡수 과정으로 보내져 반복 사용될 수 있으며, 계속 기타 재생 방식으로 보내져 추가적인 재생이 진행된 후, 다시 탈황 흡수 과정으로 보내져 반복 사용될 수도 있다.

[0047]

진공 재생 공정 사시도는 도3에 도시된 바와 같으며, 이 재생 방식은 SO_x를 흡수한 탈황 "부액"이 진공 발생기에 진입하고, 진공을 만들어 재생하며, 이 때, SO₂ 및/또는 SO₃를 방출하며; 진공을 통한 재생 후의 탈황액은 통상적으로 탈황 "반빈액" 또는 "빈액"이라고 하며; 이 "반빈액" 또는 "빈액"은 직접 탈황 흡수 과정으로 보내져 반복 사용될 수 있으며, 계속 기타 재생 방식으로 보내져 추가적인 재생이 진행된 후, 다시 탈황 흡수 과정으로

보내져 반복 사용될 수도 있다.

[0048] 스트리핑법 재생 공정은 도 4에 도시된 바와 같으며, 이 재생 방식은 SO_x를 흡수한 탈황 "부액"이 스트리핑 발생기에 진입하고, 스트리핑 발생기 저부로 불활성 기체(예를 들면, 질소, 아르곤, 수증기 등)가 공급되며, 이 때, 불활성기체에 의해 SO₂ 및/또는 SO₃가 탈황 "부액"으로부터 운반되어, 탈황액이 재생되게 되며; 스트리핑을 통한 재생 후의 탈황액은 통상적으로 탈황 "반빈액" 또는 "빈액"이라고 하며; 이 "반빈액" 또는 "빈액"은 직접 탈황 흡수 과정으로 보내져 반복 사용될 수 있으며, 계속 기타 재생 방식으로 보내져 추가적인 재생이 진행된 후, 다시 탈황 흡수 과정으로 보내져 반복 사용될 수도 있다.

[0049] 초음파법 및/또는 마이크로파법 또는 방사법의 재생 공정 사시도는 도5에 도시된 바와 같으며, 이 재생 방식은 SO_x를 흡수한 탈황 "부액"이 초음파 및/또는 마이크로파 또는 방사선 발생기에 진입하고, 초음파 및/또는 마이크로파 또는 복사파의 조사(照射) 하에, SO₂ 및/또는 SO₃를 방출하며; 초음파 및/또는 마이크로파 또는 방사선을 통한 재생 후의 탈황액은 통상적으로 탈황 "반빈액" 또는 "빈액"이라고 하며; 이 "반빈액" 또는 "빈액"은 직접 탈황 흡수 과정으로 보내져 반복 사용될 수 있으며, 계속 기타 재생 방식으로 보내져 추가적인 재생이 진행된 후, 다시 탈황 흡수 과정으로 보내져 반복 사용될 수도 있다.

[0050] 이상 설명한 가열법, 진공법, 스트리핑법, 초음파법, 마이크로파법 및 방사법 등의 이러한 재생 방법은 2개 또는 2개 이상의 방법이 하나의 발생기 중에서 복합될 수 있다.

[0051] 재생 후의 변성 폴리에틸렌글리콜 용액 중의 물 함량이 비교적 많고, 또한 탈황 효과에 영향을 미칠 때에는, 변성 폴리에틸렌글리콜 용액 중의 물을 제거하며, 제거 방법에는 가열증류법, 흡수제 흡습법이 있으며, 이들 방법은 혼합 사용할 수도 있으며, 물을 제거한 후의 변성 폴리에틸렌글리콜 용액은 순환 사용한다.

[0052] 본 발명의 상기 변성 폴리에틸렌글리콜 용액의 탈황액은 단일 분자량의 변성 폴리에틸렌글리콜 용액으로 구성될 수 있으며, 다른 분자량의 변성 폴리에틸렌글리콜의 혼합 용액으로 구성될 수도 있다.

[0053] 본 발명의 상기 변성 폴리에틸렌글리콜 용액의 극성을 적합한 정도로 조제하기 위해, 변성 폴리에틸렌글리콜 용액 중에 일정량의 에틸렌글리콜 또는 폴리에틸렌글리콜 또는 에틸렌글리콜과 폴리에틸렌글리콜의 혼합액을 더 넣을 수 있으며; 변성 폴리에틸렌글리콜 탈황액 중의 에틸렌글리콜, 또는 폴리에틸렌글리콜, 또는 에틸렌글리콜과 폴리에틸렌글리콜의 혼합액의 함량은 20%(질량 함량)보다 작다.

[0054] 변성 폴리에틸렌글리콜 용액의 흡황 능력을 증대하기 위해, 본 발명의 상기 변성 폴리에틸렌글리콜 용액 중에 일정 비례량의 첨가제를 넣을 수 있다. 첨가제는 유기 아민류, 알코올아민류, 아미드류, 술폰류, 술폴시드류, 나트륨알콕시드류, 칼륨알콕시드류, 금속 카르복시산염류 및 금속 유기화합물류일 수 있으며; 유기 아민류에는 알킬 아민류(예를 들면, 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민 등 각종 지방족 아민류)가 있으며; 알코올 아민류에는 모노메탄올아민, 디메탄올아민, 트리메탄올아민, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 모노프로판올아민, 디프로판올아민, 트리프로판올아민, 모노부탄올아민, 디부탄올아민, 트리부탄올아민, …등; 방향족 아민류에는 페닐아민, 페닐랜디아민 등이 있으며; 아미드류에는 포르밀아미드, 아세트아미드, DMF, MDEA 등이 있으며; 술폰류 및 술폴시드류에는 디메틸술폰, 디에틸술폰, 디프로필술폰, 디부틸술폰, 디히드록시에틸술폰 등, 디메틸술폴시드(DMSO), 디에틸술폴시드, 디프로필술폴시드, 디부틸술폴시드 등이 있으며; 나트륨알콕시드류에는 에틸렌글리콜 나트륨, 프로필렌글리콜 나트륨, 프로판트리올 나트륨 등이 있으며; 칼륨 알콕시드류에는 에틸렌글리콜 칼륨, 프로필렌 글리콜 칼륨, 프로판트리올 칼륨 등이 있으며; 금속 카르복시산염류에는 전이 금속 카르복시산염류가 있으며; 금속 유기 화합물류에는 전이 금속 유기 화합물류가 있다.

[0055] 변성 폴리에틸렌글리콜 용액 중의 첨가제는 위에 열거한 화합물 중의 임의의 하나의 화합물로 구성될 수 있으며, 그 중 임의의 2개의 화합물로 구성될 수도 있으며, 그 중 임의의 2개 이상의 화합물로 구성될 수도 있으며; 변성 폴리에틸렌글리콜 용액 중의 첨가제의 함량은 20%(질량 함량) 보다 작다.

[0056] 본 발명은 전통적인 습식법 탈황 기술(예를 들면, 칼슘법 탈황 기술, 아민법 탈황 기술 등)과 비교하여, 다음과 같은 장점을 구비한다: ① 전통적인 습식법 탈황 기술은 단지 저황 함량 기체의 탈황에만 실용되며, 본 발명의 변성 폴리에틸렌글리콜 탈황법은 저황 함량 기체의 탈황에도 사용될 수 있고, 고황 함량 기체의 탈황에도 사용될 수도 있으며; ② 전통적인 습식법 탈황 기술은 전체 탈황 및 재생 과정에서 불용성 칼슘염 또는 암모늄염 침전을 발생하여 장치 및 파이프의 막힘을 일으키며, 본 발명의 변성 폴리에틸렌글리콜 탈황법은 기본적으로 불용성 칼슘염 또는 암모늄염 침전을 발생하지 아니하며; ③ 전통적인 습식법 탈황 기술은 연도 가스 탈황에 사용시, 그 부산물이 황산 칼슘 및 아황산 칼슘, 또는 황산 암모늄 및 아황산 암모늄이며, 본 발명의 변성 폴리

에틸렌글리콜 탈황법의 부산물은 고순도의 이산화황 및/또는 삼산화황이며, 이들 부산물은 중요한 화공 원재료이며, 광범위한 시장과 중요한 응용 가치를 구비하여; ④ 본 발명자의 이전 특허 "폴리에틸렌글리콜로 기체 중의 SOx를 제거하는 방법(특허번호: ZL200910009058.1)" 및 "에틸렌글리콜로 연도 가스 중의 SOx를 제거하는 방법(특허번호: ZL 200710110446.X)"은 운행 과정 중에 부분 술피네이트 및 술포네이트류 물질을 발생하여, 용액의 황 흡수 능력이 떨어지고, 용액이 변질되고, 시스템을 심각하게 위협할 수 있으며, 심지어 시스템이 연속적으로 운전할 수 없게 될 수 있으며, 본 발명의 변성 폴리에틸렌글리콜 탈황법은 운행 과정에서 용액에서 술피네이트 및 술포네이트류 물질을 발생하지 아니하여, 용액이 변질되지 아니하며, 안정성이 양호하고, 운행이 안정하며; 변성 폴리에틸렌글리콜 탈황법은 정화도가 높아, 기체 중의 총 황 함량을 안정되게 50mg/m³ 이하로 내릴 수 있으며, 동시에 운행 비용이 저렴하고, 공정이 짧으며, 투자가 적고, 조작이 간단하다.

[0057]

본 발명의 변성 폴리에틸렌글리콜 탈황법은 광범위한 공업 용도를 구비하여, 연도 가스, 연소 가스, 코크스로 가스, 염료공장 합성 폐가스, 화학 섬유 공장 배기 오염 가스, 및 SOx를 함유한 기타 공업용 원료 가스 또는 폐가스의 탈황에 사용할 수 있으며, 상기 황을 함유한 기체 중의 총 황 함량은 99.9%(체적비) 보다 작다.

도면의 간단한 설명

[0058]

도 1은 탈황 및 흡수 과정의 사시도이다.

도 2은 탈황액의 가열 재생 방법의 사시도이다.

도 3은 탈황액의 진공 재생 방법의 사시도이다.

도 4는 탈황액의 스트리핑 재생 방법의 사시도이다.

도 5는 초음파법 및/ 또는 마이크로파법 및/또는 복사법에 의한 탈황액의 재생의 사시도이다.

도 6은 303.15K, 308.15K 및 313.15K의 온도, 122.66kPa의 압력 조건하에서, 에틸렌글리콜 디메틸에테르(EGDME) 용액과 이산화황 및 질소의 혼합 기체의 흡수에 대한 기액(氣液) 평형도이다.

도 7은 303.15K, 308.15K 및 313.15K의 온도, 122.66kPa의 압력 조건하에서, 디에틸렌글리콜 디메틸에테르(DEGDME) 용액과 이산화황 및 질소의 혼합 기체의 흡수에 대한 기액 평형도이다.

도 8은 303.15K, 308.15K 및 313.15K의 온도, 122.66kPa의 압력 조건하에서, 트리에틸렌글리콜 디메틸에테르(TriEGDME) 용액과 이산화황 및 질소의 혼합 기체의 흡수에 대한 기액 평형도이다.

도 9는 303.15K, 308.15K 및 313.15K의 온도, 122.66kPa의 압력 조건하에서, 테트라에틸렌글리콜 디메틸에테르(TetraEGDME) 용액과 이산화황 및 질소의 혼합 기체의 흡수에 대한 기액 평형도이다.

도 10은 303.15K, 308.15K 및 313.15K의 온도, 122.66kPa의 압력 조건하에서, 디옥산(1,4-Dioxane) 용액과 이산화황 및 질소의 혼합 기체의 흡수에 대한 기액 평형도이다.

도 11은 303.15K, 308.15K 및 313.15K의 온도, 122.66kPa의 압력 조건하에서, 에틸렌글리콜 메틸에테르(EGME) 용액과 이산화황 및 질소의 혼합 기체의 흡수에 대한 기액 평형도이다.

도 12는 303.15K, 308.15K 및 313.15K의 온도, 122.66kPa의 압력 조건하에서, 디에틸렌글리콜 메틸에테르(DEGME) 용액과 이산화황 및 질소의 혼합 기체의 흡수에 대한 기액 평형도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0059]

다음은 구체적인 실시 방안을 참조하여 본 발명의 변성 폴리에틸렌글리콜 탈황법을 설명한다. 상기 실시 방안은 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위한 것이며, 본 발명의 권리범위에 대한 제한으로 이해해서는 아니된다.

[0060]

제1 과정은 탈황 및 흡수 과정이며, 그 실시 방안은 도1에 도시된 바와 같이, SOx를 함유한 기체(2)가 탈황탑(1) 저부로 진입하여, 탈황 빙액(4)과 역류되게 접촉하여; SOx를 함유한 기체 중의 SOx는 빙액(4)에 흡수되고, SOx를 함유한 기체(2)는 정화 기체(3)로 전환되어 탈황탑(1) 상부로 나가며; SOx를 흡수한 탈황 빙액(4)은 탈황탑(1) 저부에서 탈황 부액(5)으로 전환되며; 탈황 부액(5)은 탈황탑(1) 저부로 유출되어, 탈황액 재생 과정으로 보내져, 가열법, 진공법, 스트리핑법, 초음파법, 마이크로파법 및 방사법 중의 하나 또는 복수의 방법으로 재생된다.

[0061]

도 1의 방식에 따라, 본 발명자들은 기체 크로마토그래피를 사용하여 기체 중의 이산화황 함량을 측정하고, 요

오드 환원법을 사용하여 액상(液相) 중 이산화황 함량을 측정하고, 122.6kPa 압력 시, 다른 온도(303.15K, 308.15K 및 313.15K) 조건 하에서, 부분 변성 폴리에틸렌글리콜("에틸렌글리콜 유도체"라고도 함) 용액, 예를 들면 에틸렌글리콜 디메틸에테르(EGDME), 디에틸렌글리콜 디메틸에테르(DEGDME), 트리에틸렌글리콜 디메틸에테르(TriEGDME), 테트라에틸렌글리콜 디메틸에테르(TetraEGDME), 디옥산(1,4-Dioxane), 에틸렌글리콜 메틸에테르(EGME), 디에틸렌글리콜 메틸에테르(DEGME)가, 이산화황 및 질소 가스의 혼합 기체와 접촉 흡수하여 평형에 도달할 때의 흡수 평형 데이터를 연구하였는데, 도 1에 표시된 바와 같다.

표 1

부분 에틸렌 글리콜 유도체 기액 평형 데이터
122.66kPa 및 다른 온도에서 EG 유도체에 대한 GLE

	$T=303.15\text{ K}$ $C_{\text{SO}_2}(\text{mol}\cdot\text{m}^{-3})$	$T=308.15\text{ K}$ $C_{\text{SO}_2}(\text{mol}\cdot\text{m}^{-3})$	$T=313.15\text{ K}$ $C_{\text{SO}_2}(\text{mol}\cdot\text{m}^{-3})$		
	$p_{\text{SO}_2}(\text{Pa})$	$p_{\text{SO}_2}(\text{Pa})$	$p_{\text{SO}_2}(\text{Pa})$		
EGDME	3.98 8.12 10.87 15.11 19.61 24.84	17.5 31.8 43.4 60.1 75.3 94.3	3.21 5.69 8.28 12.26 16.82 21.94	21.3 31.2 41.9 58.6 76.2 101.4	2.07 3.47 8.90 11.59 14.33 17.08
에틸렌글리콜					6.31
디메틸에테르					40.5
DEGDME	1.91 2.62 8.30 14.59 21.68 20.87 10.66	10.7 14.1 39.9 69.4 101.6 95.4 51.9	1.81 2.59 8.85 10.92 13.25 15.84 18.94	11.3 14.0 45.9 54.9 69.4 83.5 101.5	1.81 3.36 5.54 5.95 7.76 10.09 16.0
TriEGDME	2.59 3.83 6.57 10.35 15.78 21.48	13.6 18.5 31.2 48.4 75.8 105.1	2.74 5.07 7.14 10.25 13.87 21.37	13.1 25.8 36.2 50.8 70.6 106.2	1.45 4.50 10.82 13.87 8.38 7.14
TetraEGDME	4.14 6.31 7.87 10.97 14.33 19.87 0.88	23.1 33.4 43.7 57.2 70.7 93.1 11.5	1.14 2.17 6.16 10.35 12.94 17.44 8.02	13.2 19.5 39.8 63.3 76.3 95.2 50.0	1.60 6.78 4.71 8.49 12.63 3.67 11.18
테트라에틸렌글리콜	7.88 13.91 16.56 20.74 23.89 27.01 29.84 34.57	28.1 49.6 60.5 72.1 80.7 89.1 96.9 104.9	4.91 7.98 10.94 11.10 14.14 16.71 19.96 26.67	18.8 34.0 46.6 48.8 61.7 70.4 79.5 98.0	0.62 1.91 4.14 6.83 11.90 14.49 18.22 118.2
1,4-Dioxane	7.88 13.91 16.56 20.74 23.89 27.01 29.84 34.57	28.1 49.6 60.5 72.1 80.7 89.1 96.9 104.9	4.91 7.98 10.94 11.10 14.14 16.71 19.96 26.67	18.8 34.0 46.6 48.8 61.7 70.4 79.5 98.0	0.62 1.91 4.14 6.83 11.90 14.49 18.22 118.2
디옥산	2.85 5.69 8.95 13.04 15.53 19.51 10.97	19.4 33.2 51.1 74.1 88.4 106.3 62.5	2.07 4.55 8.18 9.68 14.39 6.62 12.21	20.6 38.6 63.0 71.3 101.1 52.9 89.7	1.29 2.74 4.92 7.87 9.47 6.57 12.68
EGME	2.07 4.81 8.12 10.51 12.68 17.08 6.57	20.7 34.9 51.0 68.4 81.5 100.9 42.4	0.26 4.40 6.37 8.64 11.90 1.76 10.61	7.3 36.0 53.1 70.5 90.0 18.1 83.1	0.52 1.71 3.62 6.88 9.83 5.43 12.68
DEGME	2.07 4.81 8.12 10.51 12.68 17.08 6.57	20.7 34.9 51.0 68.4 81.5 100.9 42.4	0.26 4.40 6.37 8.64 11.90 1.76 10.61	7.3 36.0 53.1 70.5 90.0 18.1 83.1	0.52 1.71 3.62 6.88 9.83 5.43 12.68

[0062]

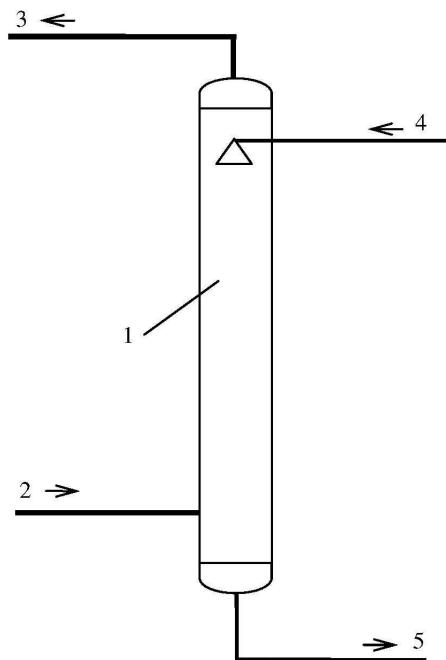
[0063] 표 1 중의 데이터를 도 6 내지 도 12의 기액 평형도로 할 수 있다.

[0064] 이상의 실험 결과에서 볼 수 있듯이, 변성 폴리에틸렌글리콜 용액은 이산화황을 흡수하는 능력이 비교적 강해, 비교적 이상적인 탈황 용제이다. 변성 폴리에틸렌글리콜 용액이 이산화황을 흡수하는 능력은 흡수 압력이 증가함에 따라 증가하고, 온도가 상승함에 따라 감소한다. 따라서 압력을 낮추고 온도를 높여 비교적 쉽게 재생하여, 용액의 순환 사용을 실현할 수 있다.

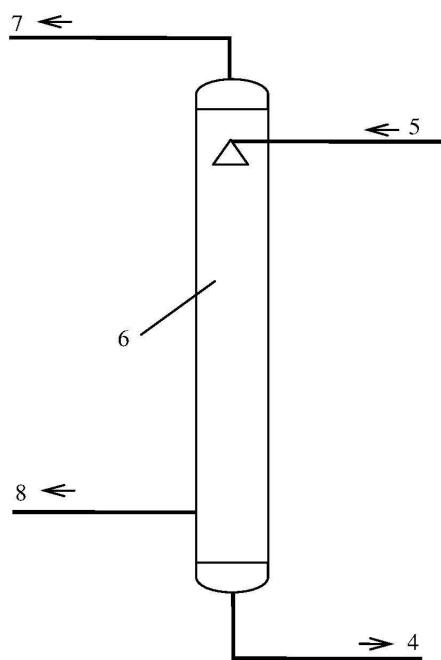
- [0065] 제2 과정은 탈황액 재생 과정이며, 탈황액 재생 과정에서 사용되는 재생 방법에는 가열법, 진공법, 스트리핑법, 초음파법, 마이크로파법 및 방사법이 있다.
- [0066] 가열 재생 방식의 실시 방안은 도 2에 도시된 바와 같이, 탈황 부액(5)이 가열 발생기(6)로 보내지고, 가열되어, 기체 상태의 이산화황 및/또는 삼산화황(7)을 방출하며, 기체 상태의 이산화황 및/또는 삼산화황(7)은 약간의 가공 방식을 거쳐, 고순도의 액체 상태 이산화황 및/또는 삼산화황의 부산물로 전환될 수 있으며, 동시에, 황 포말 또는 먼지(8)가 또한 발생하거나 축적될 수 있는데, 이는 탈황액 주체와 분리가 진행되며, 분리된 황 포말 및/또는 먼지(8)는 황 부산물로 추가적으로 가공되고, 일부 잔여물은 배출되며; 탈황 부액(5)은 가열 발생기(6)를 거쳐 재생된 후, 탈황 빙액(4)으로 전환되며, 탈황 빙액(4)은 직접 탈황 흡수 과정으로 보내져 순환 사용될 수 있으며, 진공 발생기 및/또는 스트리핑 발생기 및/또는 초음파 발생기 및/또는 마이크로파 발생기 및/또는 방사선 발생기로 보내져 추가적인 재생이 진행될 수도 있다.
- [0067] 진공 재생 방식의 실시 방안은 도 3에 도시된 바와 같이, 탈황 부액(5)이 진공 발생기(9)로 보내지고, 진공기(10)의 작용 하에 진공이 발생하여, 기체 상태의 이산화황 및/또는 삼산화황(7)을 방출하며, 기체 상태의 이산화황 및/또는 삼산화황(7)은 약간의 가공 방식을 거쳐, 고순도의 액체 상태 이산화황 및/또는 삼산화황의 부산물로 전환될 수 있으며, 동시에, 황 포말 또는 먼지(8)가 또한 발생하거나 축적될 수 있고 탈황액으로부터 분리가 진행되며, 분리된 황 포말 및/또는 먼지(8)는 황 부산물로 추가적으로 가공되고, 일부 잔여물은 배출되며; 탈황 부액(5)은 진공 발생기(9)를 거쳐 재생된 후, 탈황 빙액(4)으로 전환되며, 탈황 빙액(4)은 직접 탈황 흡수 과정으로 보내져 순환 사용될 수 있으며, 가열 발생기 및/또는 스트리핑 발생기 및/또는 초음파 발생기 및/또는 마이크로파 발생기 및/또는 방사선 발생기로 보내 추가적인 재생이 진행될 수도 있다.
- [0068] 스트리핑 재생 방식의 실시 방안은 도 4에 도시된 바와 같이, 탈황 부액(5)이 스트리핑 발생기(11)로 보내져, 스트리핑 발생기(11) 저부로 진입된 불활성 기체(12)(불활성 스트리핑에는 질소, 아르곤, 수증기 등이 있음)와 역류되게 접촉되며, 탈황 부액(5) 중의 이산화황 및/또는 삼산화황은 불활성 기체 중으로 진입하여, 고농도의 이산화황 및/또는 삼산화황 혼합 기체(13)를 형성하여 스트리핑 발생기의 상부로 유출되며, 유출된 불활성 기체 중의 이산화황 및/또는 삼산화황은 약간의 가공 방식을 거쳐, 고순도의 액체 상태의 이산화황 및/또는 삼산화황의 부산물로 전환되며; 탈황 부액(5)은 스트리핑 발생기(11)를 거쳐 재생된 후, 탈황 빙액(4)으로 전환되며; 탈황 빙액(4)은 직접 탈황 흡수 과정으로 보내져 순환 사용될 수 있으며, 가열 발생기 및/또는 진공 발생기 및/또는 초음파 발생기 및/또는 마이크로파 발생기 및/또는 방사선 발생기로 보내져 추가적인 재생이 진행될 수도 있다.
- [0069] 초음파법 및/또는 마이크로파법 및/또는 방사법의 실시 방안은 도 5에 도시된 바와 같이, 탈황 부액(5)이 초음파 및/또는 마이크로파 및/또는 방사선 발생기(14)로 보내져, 초음파 및/또는 마이크로파 및/또는 방사선의 조사 하에 기체 상태의 이산화황 및/또는 삼산화황(7)을 방출하며, 기체 상태의 이산화황 및/또는 삼산화황(7)은 약간의 가공 방식을 거쳐, 고순도의 액체 상태 이산화황 및/또는 삼산화황 부산물로 전환될 수 있으며, 동시에 황 포말 또는 먼지(8)가 또한 발생하거나 축적될 수 있고 탈황액으로부터 분리되며, 분리된 황 포말 및/또는 먼지(8)는 유황 부산물을 추가적으로 가공되고, 일부 잔여물은 배출되며; 탈황 부액(5)은 초음파 및/또는 마이크로파 및/또는 방사선 발생기(14)를 거쳐 재생된 후, 탈황 빙액(4)으로 전환되며, 탈황 빙액(4)은 직접 탈황 흡수 과정으로 보내져 순환 사용될 수 있으며, 가열 발생기 및/또는 진공 발생기 및/또는 스트리핑 발생기로 보내져 추가적인 재생이 진행될 수도 있다.
- [0070] 재생 후의 변성 폴리에틸렌글리콜 용액 중에 물 함량이 비교적 많고, 또한 탈황 효과에 영향을 미칠 때에는, 변성 폴리에틸렌글리콜 용액 중의 물을 제거할 필요가 있으며, 제거하는 방법에는 가열 증류법, 흡수제 흡습법이 있으며, 이를 방법을 혼합 사용할 수도 있으며, 물 제거 후의 변성 폴리에틸렌글리콜 용액은 순환 사용한다. 사용되는 흡수제에는 CaO, 무수 CaSO₄, 실리카겔 및 흡수 수지가 있다.

도면

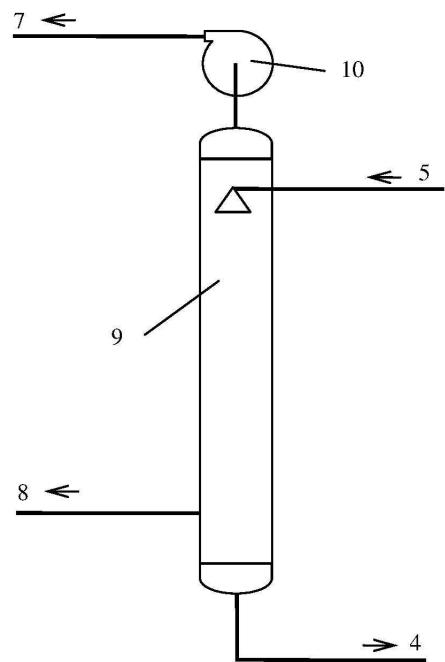
도면1



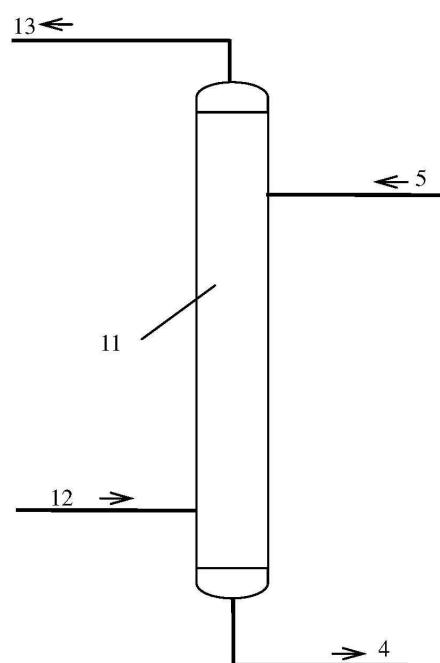
도면2



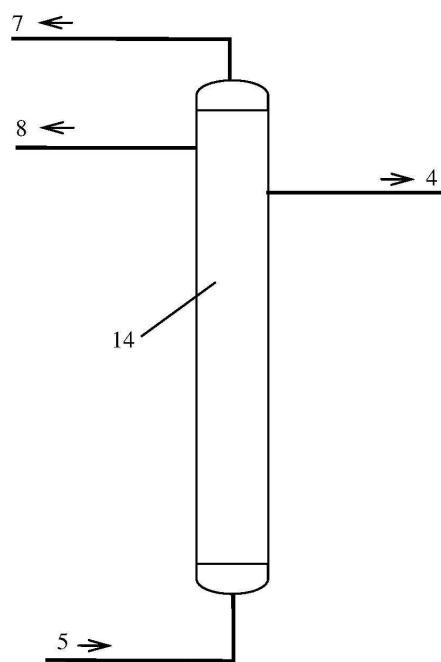
도면3



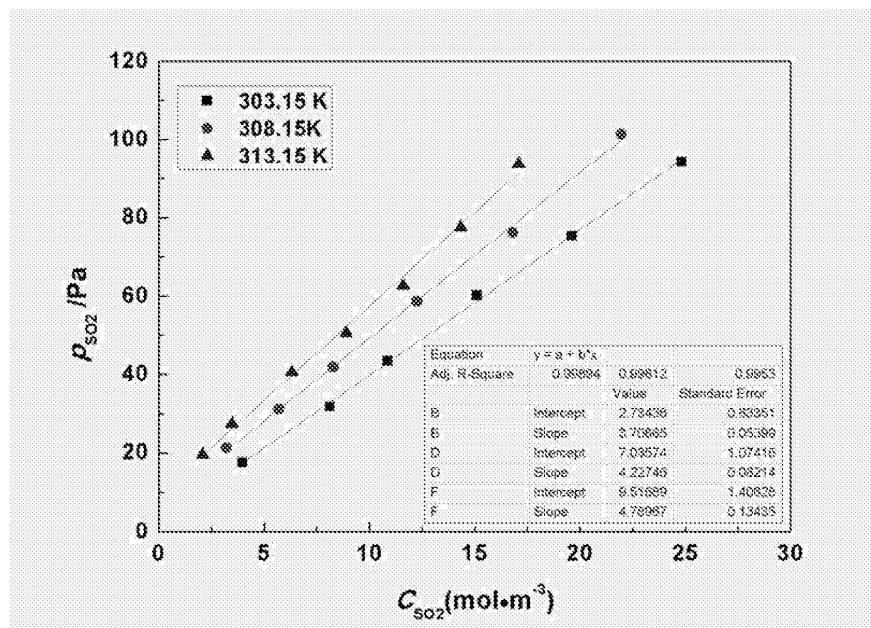
도면4



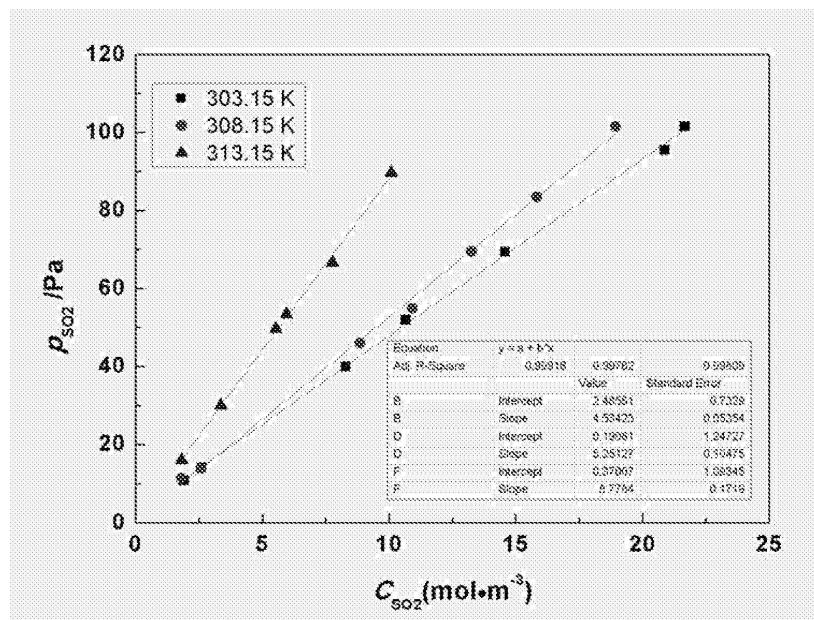
도면5



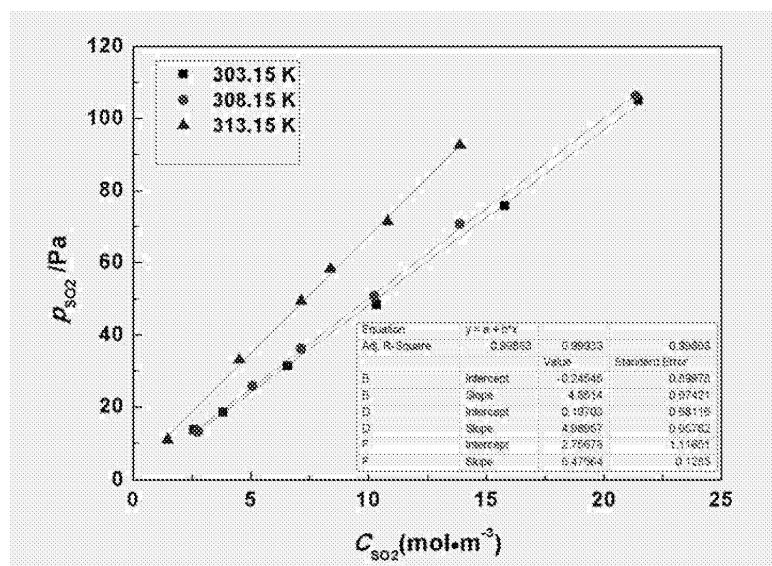
도면6



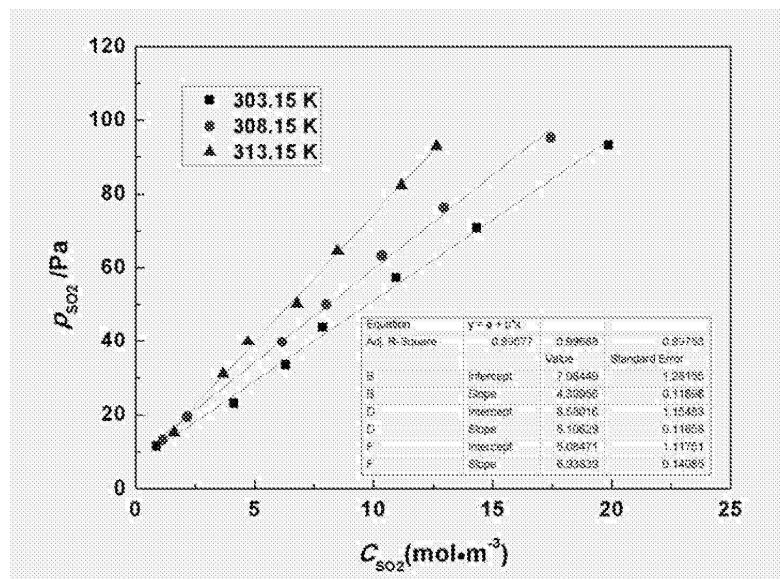
도면7



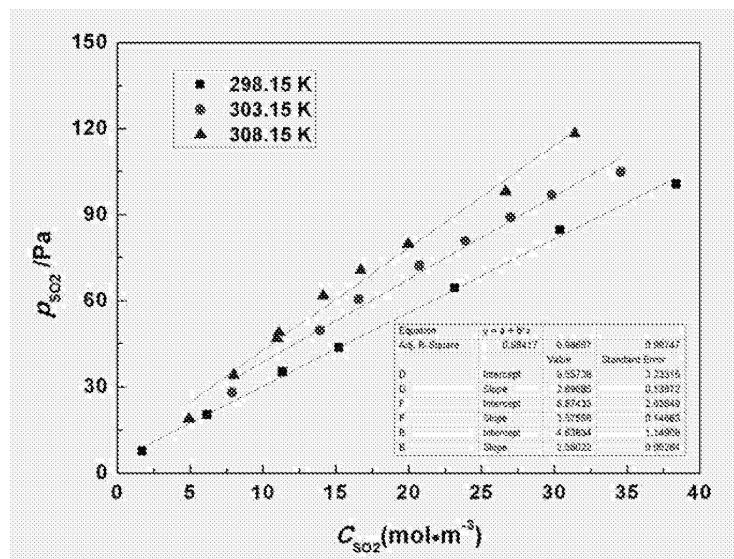
도면8



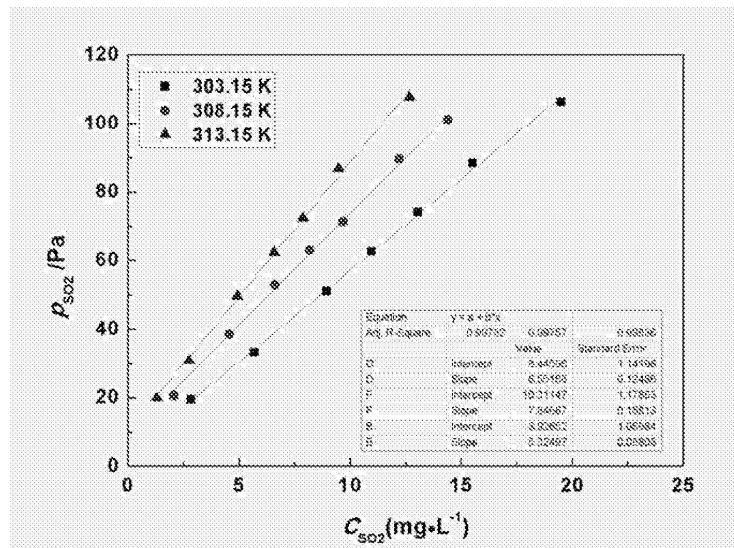
도면9



도면10



도면11



도면12

