



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년05월25일
(11) 등록번호 10-1148658
(24) 등록일자 2012년05월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 53/14 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-7017588
(22) 출원일자(국제) 2004년03월11일
심사청구일자 2009년03월09일
(85) 번역문제출일자 2005년09월20일
(65) 공개번호 10-2005-0113238
(43) 공개일자 2005년12월01일
(86) 국제출원번호 PCT/US2004/007453
(87) 국제공개번호 WO 2004/085033
국제공개일자 2004년10월07일
(30) 우선권주장
60/456,354 2003년03월21일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020010053250 A*
WO2003011432 A1*
JP소화62292888 A
US0558914 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040
(72) 발명자
슈베르트, 크레이그, 엔.
미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 모스 로즈 레
인 220
애쉬크래프트, 아놀드, 씨.
미국 08535 뉴저지주 페린빌 페린빌 로드 838
(74) 대리인
김영, 장수길

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 이종국

(54) 발명의 명칭 카르보닐 술피드를 함유하는 산 가스로부터 카르보닐술피드를 제거하기 위한 개선된 조성물 및 방법

(57) 요약

본 발명은 a) 하기 화학식 I의 1종 이상의 폴리알킬렌 글리콜 알킬 에테르 또는 1,3-디메틸-3,4,5,6-테트라히드로-2(1H)-피리미딘, 또는 N-포르밀모르폴린과 N-아세틸모르폴린의 혼합물; 및 b) 하기 화학식 II의 1종 이상의 알칸올아민 화합물 또는 하기 화학식 III의 1종 이상의 피페라진 화합물을 포함하는, COS를 함유하는 가스 스트림으로부터 COS를 선택적으로 제거하기 위한 신규한 용매 조성물에 관한 것이다.

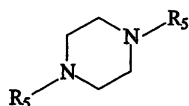
<화학식 I>



<화학식 II>



<화학식 III>



상기 식에서,

R₁은 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이고;

R₂는 수소 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이고;

Alk는 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 비분지형 알킬렌기이고;

n 은 1 내지 10이고;

R_3 은 수소, 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 또는 R_4OH 기이고;

R_4 는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 비분지형 알킬렌기이고;

R_5 는 각각의 경우에 독립적으로 수소 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 히드록시알킬기이고;

R_6 은 수소, 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 히드록시알킬기이다.

특허청구의 범위

청구항 1

a) 하기 화학식 I의 폴리알킬렌 글리콜 알킬 에테르의 혼합물; 및

b) 하기 화학식 II의 1종 이상의 알칸올아민 화합물 또는 하기 화학식 III의 1종 이상의 피페라진 화합물을 포함하고,

화학식 I의 폴리알킬렌 글리콜 알킬 에테르가 화학식 $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{CH}_3$ (여기서, n 은 1 내지 10이다)의 폴리에틸렌 글리콜의 디메틸 에테르를 포함하는 폴리알킬렌 글리콜 알킬 에테르의 혼합물이며,

상기 폴리알킬렌 글리콜 알킬 에테르의 혼합물이 0 내지 0.5 중량%의 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 5 내지 7 중량%의 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 16 내지 18 중량%의 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 23 내지 25 중량%의 펜타에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 22 내지 24 중량%의 헥사에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 15 내지 17 중량%의 헵타에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 8 내지 10 중량%의 옥타에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 3 내지 5 중량%의 노나에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 및 1 내지 2 중량%의 데카에틸렌 글리콜 디메틸 에테르를 포함하는, 카르보닐 술피드 (COS)를 함유하는 가스 스트림으로부터 COS를 선택적으로 제거하기 위한 용매 조성물.

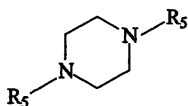
<화학식 I>



<화학식 II>



<화학식 III>



상기 식에서,

R_1 은 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이고;

R_2 는 수소 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이고;

Alk 는 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 비분지형 알킬렌기이고;

n 은 1 내지 10이고;

R_3 은 수소, 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 또는 R_4OH 기이고;

R_4 는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 비분지형 알킬렌기이고;

R_5 는 각각의 경우에 독립적으로 수소 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 히드록시알킬기이고;

R_6 은 수소, 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 히드록시알킬기이다.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 성분 b)가 치환체 R_3 이 수소인 화학식 II의 알칸올아민인 용매 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 성분 b)가 모노에탄올아민인 용매 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 성분 b)가 치환체 R_3 이 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬기 또는 R_4OH 기인 화학식 II의 알칸올아민인 용매 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 화학식 II의 알칸올아민이 디에탄올아민, 메틸에탄올아민 및 디이소프로판올아민으로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 용매 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 성분 b)가 피페라진인 용매 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 성분 b)가 히드록시에틸피페라진인 용매 조성물.

청구항 10

COS 및 CO_2 를 함유하는 가스 스트림을

a) 하기 화학식 I의 폴리알킬렌 글리콜 알킬 에테르의 혼합물; 및

b) 하기 화학식 II의 1종 이상의 알칸올아민 화합물 또는 하기 화학식 III의 1종 이상의 피페라진 화합물을 포함하는 용매 조성물과 접촉시키는 것을 포함하며,

상기 폴리알킬렌 글리콜 알킬 에테르의 혼합물이 0 내지 0.5 중량%의 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 5 내지 7 중량%의 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 16 내지 18 중량%의 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 23 내지 25 중량%의 펜타에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 22 내지 24 중량%의 헥사에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 15 내지 17 중량%의 헵타에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 8 내지 10 중량%의 옥타에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 3 내지 5 중량%의 노나에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 및 1 내지 2 중량%의 데카에틸렌 글리콜 디메틸 에테르를 포함하는, COS 및 CO_2 를 함유하는 가스 스트림으로부터 COS 를 선택적으로 제거하는 방법.

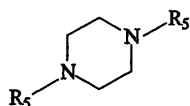
<화학식 I>



<화학식 II>



<화학식 III>



상기 식에서,

R_1 은 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이고;

R_2 는 수소 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이고;

Alk 는 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 비분지형 알킬렌기이고;

n 은 1 내지 10이고;

R_3 은 수소, 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 또는 R_4OH 기이고;

R_4 는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 비분지형 알킬렌기이고;

R_5 는 각각의 경우에 독립적으로 수소 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 히드록시알킬기이고;

R_6 은 수소, 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 히드록시알킬기이다.

청구항 11

제10항에 있어서, 화학식 I의 폴리알킬렌 글리콜 알킬 에테르가 화학식 $CH_3O(C_2H_4O)_nCH_3$ (여기서, n 은 1 내지 10이다)의 폴리에틸렌 글리콜의 디메틸 에테르를 포함하는 폴리알킬렌 글리콜 알킬 에테르의 혼합물인 용매 조성물과 가스 스트림을 접촉시키는 것을 포함하는, 가스 스트림으로부터 COS를 선택적으로 제거하는 방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

제10항 또는 제11항에 있어서, 성분 b)가 치환체 R_3 이 수소인 화학식 II의 알칸올아민인 방법.

청구항 14

제10항 또는 제11항에 있어서, 성분 b)가 모노에탄올아민인 방법.

청구항 15

제10항 또는 제11항에 있어서, 성분 b)가 치환체 R_3 이 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬기 또는 R_4OH 기인 화학식 II의 알칸올아민인 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 화학식 II의 알칸올아민이 디에탄올아민, 메틸에탄올아민 및 디이소프로판올아민으로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 방법.

청구항 17

제10항 또는 제11항에 있어서, 성분 b)가 피페라진인 방법.

청구항 18

제10항 또는 제11항에 있어서, 성분 b)가 히드록시에틸피페라진인 방법.

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

명세서

- [0001] 본 발명은 카르보닐 술피드 (COS) 및 이산화탄소 (CO₂)를 함유하는 산 가스로부터 CO₂는 최소로 흡수하면서 COS를 선택적으로 제거하기 위한 개선된 조성물, 및 이러한 개선된 조성물을 사용하여 COS 및 CO₂를 함유하는 산 가스로부터 COS를 선택적으로 제거하는 방법에 관한 것이다.
- [0002] 천연 가스 저장소, 석유 또는 석탄으로부터 유도된 천연 및 합성 가스 스트림은 종종, 상당량의 카르보닐 술피드 (COS)를 이산화탄소 (CO₂), 황화수소 (H₂S), 이산화황 (SO₂), 이황화탄소 (CS₂) 및 머캅탄과 같은 다른 불순물과 함께 함유한다. 산 가스를 함유하는 가스로부터 COS를 포함한 산 가스를 제거하는 다양한 조성물 및 방법이 공지되어 있으며, 문헌에 기술되어 있다.
- [0003] H₂S, CO₂ 및 임의로, 그 밖의 다른 성분들을 함유하는 가스 스트림으로부터 H₂S를 선택적으로 제거하기 위해서 특정의 물리적 용매가 광범하게 사용되어 왔다. 예를 들어, 폴리알킬렌 글리콜의 디알킬 에테르가 통상적으로 이러한 목적으로 제시된다. 본 기술분야에서 이러한 용매에 대한 다수의 기술내용의 대표적인 것은 다른 것들 중에서도 특히 유럽특허출원 제 EP 0770420 A2 호 및 미국특허 제 3,737,392; 3,824,766; 3,837,143; 4,044,100; 4,336,233; 4,581,154; 4,741,745; 및 4,946,620 호이다. 이러한 참고문헌에 따르면, 이들 글리콜 내에서의 H₂S의 용해도는 CO₂의 용해도에 비해서 훨씬 더 큰 것으로 잘 알려져 있다. 용해도에 있어서의 이러한 차이는 글리콜 에테르 및 그 밖의 다른 물리적 용매에 의한 H₂S의 선택적 제거를 위한 기준을 형성한다. 불행하게도, 대부분의 물리적 용매 내에서의 COS의 용해도는 CO₂의 용해도와 크게 다르지는 않다. 따라서, CO₂ 및 임의로 다른 성분들을 함유하는 가스 스트림으로부터 COS 또는 COS 및 H₂S를 선택적으로 제거하는 것은 어려운 것을 알게 되었다.
- [0004] 특정의 3급 알칸올아민 (예를 들어, 메틸디에탄올아민 및 트리에탄올아민)이 역시 CO₂를 함유하는 가스 스트림으로부터 H₂S를 선택적으로 제거하기 위해서 광범하게 사용되어 왔다. 이들 아민의 사용자들은 H₂S와의 빠른 반응 및 CO₂와의 느린 반응을 이용하여 H₂S를 선택적으로 제거한다. 불행하게도, 이들 아민과 COS의 반응은 CO₂와의 반응에 비해서 약 100배 더 느리다. 따라서, 3급 아민은 CO₂ 함유 스트림으로부터 COS 또는 COS 및 H₂S를 분리시키는데 비교적 효과가 없다.
- [0005] 특정의 일급 및 2급 아민 (예를 들어 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 메틸에탄올아민, 아미노에톡시 에탄올, 피페라진)이 H₂S 및 CO₂의 동시 제거를 위해서 광범하게 사용되어 왔다. 이들 아민은 H₂S 및 CO₂ 둘 다와 빠르게 반응하며, H₂S 및 CO₂의 동시 제거에 매우 적합하다. 비록 이들 아민과 COS의 반응도 또한 CO₂와의 반응에 비해서 약 100배 더 느리지만, 감지할 수 있는 양의 CO₂ 및 COS가 제거될 수 있다. 불행하게도, COS는 CO₂에 비해서 훨씬 더 느리게 이들 아민과 반응하기 때문에, 일급 또는 2급 아민에 의한 COS 또는 COS 및 H₂S의 선택적 제거는 어려운 것으로 알려져 있다.
- [0006] CO₂ 및 임의로, 그 밖의 다른 성분들을 함유하는 가스 스트림으로부터의 COS 또는 COS 및 H₂S의 선택적 제거는 물리적 및 화학적 용매 둘 다를 사용하여서는 어려운 것으로 알려져 있다. 그러나, 다수의 통상적인 탄화수소 처리 기술에서는, 후속 조작에서의 COS에 대한 촉매 선택성 및 생성물 또는 폐가스 스트림 내의 황 함량에 관한 법 또는 계약에 따른 필요조건과 같은 몇 가지 이유로 백만부당, 몇 부 (ppmv)까지 COS를 제거하는 것이 바람직하거나 필요하다. COS의 존재는 또한, 산 가스 제거를 위한 몇 가지 상업적 방법에서 분해반응의 원인인 것으로 확인되었다. 그러나, 대부분의 경우에 가스상 혼합물로부터 CO₂를 제거하는 것은 필요하지도 바람직하지도 않다.
- [0007] COS 및 H₂S, 및 CO₂와 같은 그 밖의 다른 산성 가스를 함유하는 가스상 혼합물로부터의 COS 및 H₂S의 선택적 제거를 위한 다양한 용매 조성물 및 방법이 공지되어 있다.

- [0008] 미국특허 제 3,989,811 호 (Hill)는 사우어 가스 (sour gas)로부터 산 가스, 즉 H_2S , CO_2 , 및 CS_2 , COS 및 다양한 머캅탄을 포함한 황 함유 화합물을 제거하는 다단계 방법을 기술하고 있다. 이 다단계 방법에서 H_2S , CO_2 및 COS는 비선택적 알칸올아민에 흡수된다. 그 후, 재생된 산 가스는 선택적 아민과 접촉하여 H_2S 가 풍부한 스트리퍼 오프 가스 (stripper off gas) 및 CO_2 가 풍부한 저압 스트림을 생성한다. 적합한 알칸올아민에는 메틸디에탄올아민, 트리에탄올아민, 또는 디-n-프로판올아민 또는 디이소프로판올아민과 같은 하나 또는 그 이상의 디프로판올아민이 포함된다. COS 함유 가스 스트림의 처리를 위한 바람직한 흡수제는 또한, 상당량의 테트라메틸렌 술폰 (비치환된 화합물은 설폴란 (sulfolane)으로 알려져 있다)을 함유한다. 원칙적으로, 원래의 사우어 가스 스트림으로부터 COS 및 H_2S 의 선택적 제거는 CO_2 가 풍부한 생성물 스트림을 재압축하고, 처리된 주 가스 스트림과 배합시키면 성취될 수 있다. 그러나, 두개의 흡수기, 두개의 스트리퍼 및 CO_2 스트림의 압축이 필요한 것과 연관된 자본 및 운전경비는 이것의 선택에 불리하게 작용할 수 있으며, 따라서 경비가 덜 드는 대체방법이 발견될 수 있을 것으로 생각된다.
- [0009] 미국특허 제 4,482,529 호 (Chen et al.)는 CO_2 를 함유하는 가스 스트림으로부터 COS를 선택적으로 제거하기 위한 일단계 방법을 기술하고 있다. CO_2 의 존재하에서 H_2S 에 대해 선택적인 것으로 이미 알려진 물리적 용매에 소량의 비시클로 3급 아민을 첨가한다. 이 발명에 따르면, 비시클로 3급 아민의 첨가는 COS를 H_2S 와 CO_2 로 가수분해시키는 반응을 촉진시킨다. 궁극적인 효과는 CO_2 의 흡수를 실질적으로 증가시키지 않으면서 COS의 흡수를 개선시키는 것이다. 적용가능한 물리적 용매에는 셀렉솔 (SELEXOL)(상표명) 용매 (유니온 카바이드 코퍼레이션 (Union Carbide Corporation)에 의해서 상표명 셀렉솔로 판매되는 폴리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르의 블렌드), 술폴란, 메탄올 등이 포함된다.
- [0010] 미국특허 제 4,524,050 호 (Chen et al.)는 고체 지지된 비시클로 3급 아민 촉매를 사용하여 가스 스트림 내의 COS를 H_2S 및 CO_2 로 가수분해시키는 방법을 기술하고 있다.
- [0011] 미국특허 제 4,504,449 호 (Doerges et al.)는 유기용매 내의 고휘발성 2급 아민을 사용하여 CO_2 함유 가스 스트림으로부터 H_2S 및 혹은 COS를 선택적으로 제거하는 방법을 기술하고 있다. 복잡한 재생기구가 필요하다. 적용가능한 2급 아민은 디에틸 아민, 디이소프로필 아민, 메틸 이소프로필 아민, 에틸 이소프로필 아민, 디프로필 아민, 메틸 n-부틸아민, 메틸 이소부틸 아민 및 메틸 2급-부틸 아민이다. 적용가능한 유기용매에는 알킬화된 폴리에틸렌 글리콜 에테르, 테트라히드로티오펜 디옥사이드 등이 포함된다.
- [0012] 미국특허 제 4,532,116 호 (Doerges et al.)는 1종 이상의 2급 아민과 유기용매를 사용하여 합성 가스로부터 H_2S 및/또는 COS를 제거하는 방법을 기술하고 있다. 이 방법은 CO_2 의 존재하에서 H_2S 및 COS에 대해 선택적이지만, 방법은 복잡하다. 통상적인 순환 및 재생 용액을 사용하는 예비 탈황구역 및 비재생 용매를 사용하는 정밀 탈황 또는 스크루빙 (scrubbing) 구역을 포함하는 두개의 스크루빙 구역이 필요하다. 정밀 탈황구역은 비재생 용매를 응축시키기 위한 열교환기를 함유한다. 적용가능한 유기용매는 메탄올, 에탄올 및 이소프로판올이다. 적용가능한 2급 아민은 N-에틸에탄아민, N-(1-메틸에틸)프로판아민, N-메틸-2-프로판아민, N-에틸-2-프로판아민, N-프로필-1-프로판아민, N-메틸-1-부탄아민, N-2-디메틸-1-프로판아민, N-메틸-2-부탄아민이다.
- [0013] 미국특허 제 4,749,555 호 (Bush)는 브릿지헤드 (bridgehead) 아민 (비시클로 3급 아민 또는 비시클로 아미딘), 3급 아민, 물리적 용매 및 물을 사용하여 비교적 고농도의 CO_2 를 갖는 가스 스트림으로부터 CO_2 를 흡수하지 않으면서 H_2S 및 COS를 선택적으로 제거하는 방법을 기술하고 있다. 적용가능한 물리적 용매에는 설폴란, 폴리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 등이 포함된다.
- [0014] 미국특허 제 4,980,140 호 (Souby)는 3급 아민, 물리적 공용매 및 미량의 물을 함유하는 용매를 사용하여 H_2S 로부터 COS를 선택적으로 제거하는 방법을 기술하고 있다. 유용한 물리적 공용매에는 술폰, 술폰사이드, 글리콜 및 그의 모노 및 디에테르, 1,3-디옥소 헥테로사이클릭 화합물 (디옥산 및 디옥솔란), 방향족 에테르, 방향족 탄화수소, 및 감마 또는 오메가 아미노산의 N-알킬화 락탐이 포함된다.
- [0015] 미국특허 제 5,413,627 호 (Landeck et al.)는 하나는 질소이고 다른 하나는 산소 또는 질소인 2개의 헤테로원자를 함유하는 5개 또는 그 이상의 환 원자를 갖는 헤테로사이클을 포함하는 물리적 스크루빙제를 사용하여

CO₂로부터 H₂S 및 COS를 선택적으로 제거하는 것을 기술하고 있다. 환에 존재하는 질소 원자는 이중결합되거나 단일결합되지만, 단일결합된 경우에는 질소가 유기-치환된다. 1,3-디메틸-3,4,5,6-테트라히드로-2(1H)-피리미딘은 (DMTP)을 포함하는 광범한 종류의 스크루빙제가 기술되어 있다.

- [0016] 미국특허 제 5,589,149 호 (Garland et al.)는 요오드를 사용하지 않고 가스 스트림으로부터 머캅탄을 제거하기 위한 흡수 용매를 기술하고 있다. 용매에는 폴리알킬렌 글리콜의 알킬 에테르 및 2급 모노알칸올아민, 및 임의로 디알칸올아민과 같은 다른 아민이 포함된다.
- [0017] 미국특허 제 6,277,345 B1 호 (Stankowiak et al.)는 가스상 스트림으로부터 CO₂, H₂S, COS 및 그 밖의 다른 산성 가스의 비선택적 제거를 위한, 1종 이상의 디알칸올아민, 1종 이상의 폴리알킬렌 글리콜 알킬 에테르 및 물을 포함하는 흡수액체의 용도를 기술하고 있다.
- [0018] 미국특허 제 6,102,987 호 (Gross et al.)는 흡수 조작에서 10 내지 150 bar의 압력하에 -20℃ 내지 +40℃의 온도에서 N-포르밀모르폴린 및 N-아세틸모르폴린의 혼합물을 사용하여 천연 가스 및 원료 합성 가스로부터 CO₂ 및 황 화합물을 제거하는 방법을 기술하고 있다.
- [0019] COS 및 CO₂를 함유하는 가스상 스트림으로부터 COS를 선택적으로 제거하기 위한 개선된 조성물이 산업분야에서 여전히 요구되고 있다. 현재는, 예견할 수 없을 정도로 놀랍게도 폴리알킬렌 글리콜 알킬 에테르 또는 1,3-디메틸-3,4,5,6-테트라히드로-2(1H)-피리미딘 (DMPT)에 대한 일급 알칸올아민, 2급 알칸올아민 또는 피페라진 화합물의 첨가가 CO₂를 최소로 제거하면서 COS를 함유하는 가스상 스트림으로부터 COS의 선택적 제거를 제공할 수 있는 것으로 밝혀졌다.
- [0020] 본 발명의 한 측면은 a) 하기 화학식 I의 1종 이상의 폴리알킬렌 글리콜 알킬 에테르; 및 b) 하기 화학식 II의 1종 이상의 알칸올아민 화합물 또는 하기 화학식 III의 1종 이상의 피페라진 화합물을 포함하는, COS를 함유하는 가스 스트림으로부터 COS를 제거하기 위한 용매 조성물에 관한 것이다.

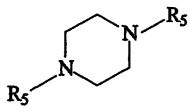
화학식 I

- [0021] $R_1O-(Alk-O)_n-R_2$

화학식 II

- [0022] $R_3NHR_4OR_6$

화학식 III



- [0023]
- [0024] 상기 식에서,
- [0025] R₁은 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이고;
- [0026] R₂는 수소 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이고;
- [0027] Alk는 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 비분지형 알킬렌기이고;
- [0028] n은 1 내지 10이고;
- [0029] R₃은 수소, 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 또는 R₄OH 기이고;
- [0030] R₄는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 비분지형 알킬렌기이고;
- [0031] R₅는 각각의 경우에 독립적으로 수소 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 히드록시알킬기이고;
- [0032] R₆은 수소, 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는

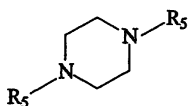
히드록시알킬기이다.

[0033] 본 발명의 또 다른 측면은 a) 1,3-디메틸-3,4,5,6-테트라히드로-2(1H)-피리미딘; 및 b) 하기 화학식 II의 1종 이상의 알칸올아민 화합물 또는 하기 화학식 III의 1종 이상의 피페라진 화합물을 포함하는, COS를 함유하는 가스 스트림으로부터 COS를 제거하기 위한 용매 조성물에 관한 것이다.

[0034] <화학식 II>

[0035] $R_3NHR_4OR_6$

[0036] <화학식 III>



[0037]

[0038] 상기 식에서,

[0039] R_3 은 수소, 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 또는 R_4OH 기이고;

[0040] R_4 는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 비분지형 알킬렌기이고;

[0041] R_5 는 각각의 경우에 독립적으로 수소 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 히드록시알킬기이고;

[0042] R_6 은 수소, 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 히드록시알킬기이다.

[0043] 또 다른 측면에서, 본 발명은 a) 하기 화학식 I의 1종 이상의 폴리알킬렌 글리콜 알킬 에테르; 및 b) 하기 화학식 II의 1종 이상의 알칸올아민 화합물 또는 하기 화학식 III의 1종 이상의 피페라진 화합물을 포함하는 용매 조성물로 COS를 함유하는 가스 스트림을 처리하는 것을 포함하는, 상기의 가스 스트림으로부터 COS를 선택적으로 제거하는 방법에 관한 것이다.

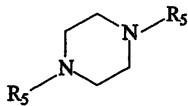
[0044] <화학식 I>

[0045] $R_1O-(Alk-O)_n-R_2$

[0046] <화학식 II>

[0047] $R_3NHR_4OR_6$

[0048] <화학식 III>



[0049]

[0050] 상기 식에서,

[0051] R_1 은 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이고;

[0052] R_2 는 수소 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이고;

[0053] Alk는 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 비분지형 알킬렌기이고;

[0054] n은 1 내지 10이고;

[0055] R_3 은 수소, 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 또는 R_4OH 기이고;

[0056] R_4 는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 비분지형 알킬렌기이고;

[0057] R_5 는 각각의 경우에 독립적으로 수소 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 히드록시알킬기이고;

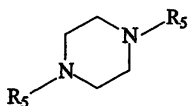
[0058] R_6 은 수소, 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 히드록시알킬기이다.

[0059] 여전히 또 다른 측면에서, 본 발명은 a) 1,3-디메틸-3,4,5,6-테트라히드로-2(1H)-피리미딘; 및 b) 하기 화학식 II의 1종 이상의 알칸올아민 화합물 또는 하기 화학식 III의 1종 이상의 피페라진 화합물을 포함하는 용매 조성물로 COS를 함유하는 가스 스트림을 처리하는 것을 포함하는, 상기의 가스 스트림으로부터 COS를 선택적으로 제거하는 방법에 관한 것이다.

[0060] <화학식 II>

[0061] $R_3NHR_4OR_6$

[0062] <화학식 III>



[0063]

[0064] 상기 식에서,

[0065] R_3 은 수소, 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 또는 R_4OH 기이고;

[0066] R_4 는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 비분지형 알킬렌기이고;

[0067] R_5 는 각각의 경우에 독립적으로 수소 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 히드록시알킬기이고;

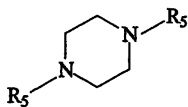
[0068] R_6 은 수소, 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 히드록시알킬기이다.

[0069] 역시 또 다른 측면에서, 본 발명은 a) N-포르밀모르폴린과 N-아세틸모르폴린의 혼합물; 및 b) 하기 화학식 II의 1종 이상의 알칸올아민 화합물 또는 하기 화학식 III의 1종 이상의 피페라진 화합물을 포함하는, COS를 함유하는 가스 스트림으로부터 COS를 제거하기 위한 용매 조성물에 관한 것이다.

[0070] <화학식 II>

[0071] $R_3NHR_4OR_6$

[0072] <화학식 III>



[0073]

[0074] 상기 식에서,

[0075] R_3 은 수소, 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 또는 R_4OH 기이고;

[0076] R_4 는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 비분지형 알킬렌기이고;

[0077] R_5 는 각각의 경우에 독립적으로 수소 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 히드록시알킬기이고;

[0078] R_6 은 수소, 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 히드록시알킬기이다.

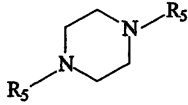
[0079] 역시 또 다른 측면에서, 본 발명은 a) N-포르밀모르폴린과 N-아세틸모르폴린의 혼합물; 및 b) 하기 화학식 II의 1종 이상의 알칸올아민 화합물 또는 하기 화학식 III의 1종 이상의 피페라진 화합물을 포함하는 용매 조성물로 COS를 함유하는 가스 스트림을 처리하는 것을 포함하는, 상기의 가스 스트림으로부터 COS를 선택적으로

제거하는 방법에 관한 것이다.

[0080] <화학식 II>

[0081] $R_3NHR_4OR_6$

[0082] <화학식 III>



[0083]

[0084] 상기 식에서,

[0085] R_3 은 수소, 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 또는 R_4OH 기이고;

[0086] R_4 는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 비분지형 알킬렌기이고;

[0087] R_5 는 각각의 경우에 독립적으로 수소 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 히드록시알킬기이고;

[0088] R_6 은 수소, 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 히드록시알킬기이다.

[0089] 본 발명에서 사용된 것으로서, 용어 "가스", "산 가스" 및 "가스상 스트림"은 천연 가스, 탄화수소 가스, 합성 가스, 증기 개질제형 가스, 및 COS, CO_2 , 다른 가스상 성분, 예를 들어 황화수소, 메탄, 에탄, 프로판, 수소, 일산화탄소, 머캅탄 등을 함유하는 임의의 다른 가스를 나타내고자 하는 것이다. " CO_2 를 최소한으로 추가 제거"라는 표현은 아민 첨가제의 존재에 기인한 추가의 CO_2 흡수가 공급 가스에 존재하는 CO_2 의 1/3 미만이고, 다른 모든 인자는 동일한 것을 의미한다.

[0090] 본 발명에 따라, 놀랍게도 본 발명의 용매 조성물이 CO_2 의 최소한의 추가 제거를 가지면서 COS를 함유하는 가스상 스트림으로부터 COS를 제거하는 탁월한 선택성을 갖는 것이 밝혀졌다.

[0091] 상기 화학식 I의 1종 이상의 폴리알킬렌 글리콜 알킬 에테르, 및 특히 셀렉솔(상표명) 용매와 같은 상기 화학식 I의 폴리알킬렌 글리콜 에테르의 혼합물에 상기 화학식 II의 알칸올아민 화합물 또는 상기 화학식 III의 피페라진 화합물을 첨가하는 것이 CO_2 를 최소한으로 추가 제거하면서 가스상 스트림 내에 존재하는 COS를 실질적으로 더 많이 제거한다는 것을 밝혀낸 것은 완전히 놀랍고 예기치 못한 것이었다.

[0092] 또한, 1,3-디메틸-3,4,5,6-테트라히드로-2(1H)-피리미디논에 상기 화학식 II의 알칸올아민 화합물 또는 상기 화학식 III의 피페라진 화합물을 첨가하는 것이 CO_2 를 최소한으로 추가 제거하면서 가스상 스트림 내에 존재하는 COS를 실질적으로 더 많이 제거한다는 것을 밝혀낸 것도 마찬가지로 놀랍고 예기치 못한 것이었다.

[0093] 본 발명의 실시예에 적합한 화학식 I의 폴리알킬렌 알킬 에테르는 잘 알려져 있으며, 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디이소프로필 에테르, 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜 디이소프로필 에테르, 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 테트라에틸렌 글리콜 디이소프로필 에테르, 펜타에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 펜타에틸렌 글리콜 디이소프로필 에테르, 헥사에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 헥사에틸렌 글리콜 디이소프로필 에테르, 헵타에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 옥타에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 노나에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 데카에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 및 이들의 혼합물이 포함되지만, 이에 제한되지는 않는다.

[0094] 바람직한 폴리에틸렌 글리콜 알킬 에테르는 화학식 $CH_3O(C_2H_4O)_nCH_3$ (여기서, n은 2 내지 10이다)의 폴리에틸렌 글리콜의 디메틸 에테르로 이루어진 혼합물이다. 특히 바람직한 폴리에틸렌 글리콜 알킬 에테르는 유니온 카바이드 코포레이션에 의해서 상표명 셀렉솔로 판매되는 폴리에틸렌 글리콜의 디메틸 에테르의 혼합물이다. 셀렉솔(상표명) 용매는 0 내지 0.5 중량%의 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 5 내지 7 중량%의 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 16 내지 18 중량%의 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 23 내지 25 중량%의 펜타에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 22 내지 24 중량%의 헥사에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 15 내지 17 중량%의 헵타에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 8 내지 10 중량%의 옥타에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 3 내지 5 중량%의

노나에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 및 1 내지 2 중량%의 데카에틸렌 글리콜 디메틸 에테르를 포함하는 폴리 에틸렌 글리콜의 디메틸 에테르의 혼합물이다. 셀렉술(상표명) 용매는 산성 가스의 제거를 위한 가스 처리 응용분야에서 광범하게 사용된다. 그러나, 셀렉술(상표명) 용매에 의한 COS의 제거는 용매 인자 (낮은 용해도) 및 응용분야의 특이적 인자 (낮은 COS 분압)로 인하여 불량한 것으로 알려져 있다. 비시클릭 3급 아민 및 3급 아민과 같은 특징의 아민 첨가제가 셀렉술(상표명) 용매에 의한 COS의 제거를 개선시키기 위해서 어느 정도의 성공하에 사용되었다. 본 발명에 이르러, 전술한 화학식 II의 알칸올아민 또는 전술한 화학식 III의 피페라진 화합물을 함유하는 셀렉술(상표명) 용매가 놀랍게도, CO₂의 존재하에서 가스로부터 COS를 제거하는 데 선택적이라는 것이 밝혀졌다.

[0095] 본 발명을 실시하는데 유용한 화학식 II의 알칸올아민 화합물은 잘 알려진 화합물이며, 1급 및 2급 알칸올아민 둘 다를 포함한다. 화학식 II의 바람직한 알칸올아민 화합물은 1급 알칸올아민이다. 알칸올아민 화합물의 비제한적인 예는 모노에탄올아민 (MEA), 디에탄올아민 (DEA), 메틸에탄올아민 (NMEA), 디이소프로판올아민 (DIPA), 및 디에틸렌 글리콜아민 (상표명 DGA로 헨츠만 코퍼레이션 (Huntsman Corporation)으로부터 시판됨) 으로도 공지되어 있는 2-(2-아미노에톡시)에탄올 (AEE)이다.

[0096] 본 발명은 통상적인 셀렉술(상표명) 용매 산 가스 제거 유니트, 카르보닐 술피드 (COS)의 가스상 농축을 감소시키기 위한 고정상 촉매 컨버터 (converter), 및 셀렉술(상표명) 용매 유니트의 상류에 위치하는 열교환 장치로 이루어진 가스화 복합 발전 (Integrated Combined Cycle Gasification; IGCC) 시스템을 사용한 IGCC 공정의 탈황 부분에서 특히 유용하다. 놀랍게도, 셀렉술(상표명) 용매에 상기 화학식 II의 알칸올아민 화합물을 첨가하는 것은 CO₂를 최소한으로 제거하면서 CO₂의 존재하에서 가스 공급물로부터 COS의 선택적인 제거를 제공한다는 것이 밝혀졌다. 또한, 고정상 촉매 컨버터와 관련된 비용은 상당히 감소된다.

[0097] 가스상 스트림으로부터 COS의 선택적 제거를 위한 본 발명의 방법은 가스화 복합 발전 (IGCC) 공정의 탈황부분에서 수행되기 때문에, 이 방법의 조작 조건은 IGCC 공정의 조건이다. 이들 조작 조건은 당업자에게 잘 알려져 있다.

[0098] 본 발명에서 모든 부, 백분을 및 비율은 달리 지적되지 않는 한 중량 기준이다.

[0099] 본 발명은, 본 발명을 어떤 식으로든 제한하는 것이 아니라 순전히 예시하기 위한 목적인 이하의 실시예를 고찰함으로써 더 명백하게 될 것이다.

[0100] 다음의 성분들이 실시예에서 사용된다.

[0101] MEA는 모노에탄올아민이고;

[0102] DEA는 디에탄올아민이고;

[0103] TEA는 트리에탄올아민이고;

[0104] NMEA는 메틸에탄올아민이고;

[0105] DIPA는 디이소프로판올아민이고;

[0106] HEP는 히드록시에틸피페라진이고;

[0107] MDEA는 메틸디에탄올아민이고;

[0108] DMEA는 디메틸에탄올아민이고;

[0109] DBU는 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데크-7-엔이고;

[0110] DBN은 1,5-디아자비시클로[4.3.0]논-5-엔이고;

[0111] DABCO는 에어 프로덕츠 앤드 케미칼스, 인크. (Air Products and Chemicals, Inc.)에 의해서 상표명 DABCO로 판매되는 1,4-디아자비시클로[2.2.0]옥탄이고;

[0112] DMTP는 1,3-디메틸-3,4,5,6-테트라히드로-2(1H)-피리미디논이고;

[0113] 퀴누클리딘은 1,4-에탄올피페리딘이고;

[0114] AEE는 2-(2-아미노에톡시)에탄올이다.

[0115] **실시예 1 내지 10 및 비교예 1 내지 12**

- [0116] 셀렉솔(상표명) 용매 단독, 및 셀렉솔(상표명) 용매와 선행기술 첨가제의 혼합물의 성능을 다음의 특징을 갖는 벤치 (bench) 스케일 유리 흡수기-스트리퍼 장치에서 평가하였다.
- [0117] a) 표준 가스 공급 조건 (10 몰% CO₂, 1.6 몰% COS, 및 잔여량의 질소, 약 3 L/분, 80°F),
- [0118] b) 표준 액체 공급 조건 (약 11 cc/분, 80°F),
- [0119] c) 흡수기 및 스트리퍼 단계의 표준량 (작은 트레이, 25 흡수기, 20 스트리퍼),
- [0120] d) 적용된 스트리핑 열효율의 대략적인 표준량,
- [0121] e) 사용된 첨가제의 표준량 (약 3 중량%),
- [0122] f) 가스 크로마토그래피에 의한 가스상 분석, 칼 피셔 (Karl Fisher) 방법에 의한 액체상 물 함량,
- [0123] g) 정류 상태 조작을 보장하기 위한 조심스러운 주의,
- [0124] h) 액체상 COS 함량은 측정되지 않음, 및
- [0125] i) 스트리퍼 오버헤드는 COS 또는 H₂S에 대한 샘플로 채취되지 않음.
- [0126] 상이한 가스 처리 용매의 성능 평가에서 수득된 결과는 이하의 표에 제시하였다.

표 1

- [0127] 셀렉솔(상표명) 용매에 의한 COS의 제거에 대한 선행기술 첨가제 및 다양한 첨가제의 평가

용매	COS 흡수 (공급물의 %)	CO ₂ 흡수 (공급물의 %)
셀렉솔(상표명) 용매*	0.7	0.7
셀렉솔(상표명) 용매*	1.2	0.2
S+3 중량% 1,4-디아자비스클로[2.2.2]옥탄 (DABCO)*	2.6	0.0
S+3 중량% 퀴누클리딘*	5.1	-0.2
S+3 중량% 1,5-디아자비스클로[4.3.0]논-5-엔 (DBN)*	3.1	-0.6
S+3 중량% 1,8-디아자비스클로[5.4.0]운데크-7-엔 (DBU)*	2.5	0.5
S+3 중량% 트리에탄올아민 (TEA)*	2.0	0.5
S+3 중량% 트리에탄올아민 (TEA)*	-0.7	2.7
S+3 중량% 메틸디에탄올아민 (MDEA)*	1.3	1.3
S+3 중량% 디메틸에탄올아민 (DMEA)*	2.0	0.0
S+3 중량% 히드록시에틸피페라진 (HEP)	17.1	0.7
S+3 중량% 디이소프로판올아민 (DIPA)	18.9	1.0
S+3 중량% 디에탄올아민 (DEA)	18.9	2.8
S+3 중량% 디에탄올아민 (DEA)	28.3	0.1
S+3 중량% 모노에탄올아민 (MEA)	28.3	-0.7
S+3 중량% 피페라진	29.1	0.8
S+3 중량% 메틸에탄올아민 (NMEA)**	6.6	-0.6
S+3 중량% 메틸에탄올아민 (NMEA)	52.1	0.9
S+3 중량% 메틸에탄올아민 (NMEA)	50.3	1.1
DMTP*	5.8	-1.0
DMTP*	3.6	-1.1
DMTP + 3 중량% 디에탄올아민	40.1	0.6

* 본 발명의 실시예가 아님.

** 가실험 결과

S = 셀렉솔(상표명) 용매

표 2

[0128]

	비교예 1	실시예 1	실시예 2	비교예 2	비교예 3
기본 용매	셀렉솔(상표명) 용매	셀렉솔(상표명) 용매	셀렉솔(상표명) 용매	DMTP	셀렉솔(상표명) 용매
첨가제	0	피페라진	NMEA	없음	DBU
첨가제 농도 (중량%)	25	3	3	0	3
# 흡수기 트레이	20	25	25	25	25
# 스트리퍼 트레이		20	20	20	20
총 가스 공급속도 (cc/분)	2997	2996	2995	3026	3008
공급 CO ₂ (몰%)	10.09	10.18	10.06	9.64	11.06
공급 COS (몰%)	1.48	1.51	1.51	1.21	1.63
스위트 (sweet) CO ₂ (몰%)	10.02	10.1	10.12	9.74	11.01
스위트 COS (몰%)	1.47	1.07	1.41	1.14	1.59
흡수기:					
회박 (lean) H ₂ O 함량 (중량%)	3.2	4	4.6	7.4	4.3
회박 용매 유동 (cc/분)	11	11	11	11	11
회박 T (F)	80.7	78.8	79.8	79.8	80.5
공급 가스 T (F)	80.8	79.1	79.5	79.3	80.3
스위트 가스 (F)	81.6	79.5	80.6	79.8	80.8
풍부 T (F)	79.3	77.6	78.1	77.9	77.1
흡수기 P (H ₂ O 중에서)	28	28	28	28	28
스트리퍼:					
열풍부 유입구 T (F)	239.1	220.3	232.5	229.1	231.5
오버헤드 Vap T (C)	103	100	103	100	100
리보일러 (reboiler) T (F)	264.7	258.3	254.6	270.5	259.5
COS 흡수 (공급물의 %)	0.7	29.1	6.6	5.8	2.5
CO ₂ 흡수 (공급물의 %)	0.7	0.8	-0.6	-1.0	0.5

표 3

[0129]

	비교예 4	비교예 5	실시예 3
기본 용매	셀렉솔(상표명) 용매	셀렉솔(상표명) 용매	셀렉솔(상표명) 용매
첨가제	DBN	DABCO	DEA
첨가제 농도 (중량%)	3	3	3
흡수기 트레이의 수	25	25	25
스트리퍼 트레이의 수	20	20	20
총 가스 공급속도 (cc/분)	3000	2999	3004
공급 CO ₂ (몰%)	10.9	10.26	10.3
공급 COS (몰%)	1.6	1.51	1.48
스위트 CO ₂ (몰%)	10.97	10.26	10.01
스위트 COS (몰%)	1.55	1.47	1.2

흡수기:			
희박 H ₂ O 함량 (중량%)	4	3.6	4.1
희박 용매 유동 (cc/분)	11	11	11
희박 T (F)	80.7	82.3	81.1
공급 가스 T (F)	80.3	81.8	81
스위트 가스 (F)	80.8	82.3	81.6
풍부 T (F)	79.4	79.5	79.8
흡수기 P (H ₂ O 중에서)	28	28	28
스트리퍼:			
열풍부 유입구 T (F)	227.6	246.5	226.7
오버헤드 Vap T (C)	100	102	102
리보일러 T (F)	259.9	260.6	256.1
COS 흡수 (공급물의 %)	3.1	2.6	18.9
CO ₂ 흡수 (공급물의 %)	-0.6	0.0	2.8

표 4

[0130]

	실시예 4	비교예 6	비교예 7	실시예 5	실시예 6
기본 용매	셀렉솔(상표명) 용매	셀렉솔(상표명) 용매	셀렉솔(상표명) 용매	셀렉솔(상표명) 용매	셀렉솔(상표명) 용매
첨가제	MEA	퀴누클리딘	없음	DEA	NMEA
첨가제 농도 (중량%)	3	3	0	3	3
흡수기 트레이의 수	25	25	25	25	25
스트리퍼 트레이의 수	20	20	20	20	20
총 가스 공급속도 (cc/분)	2999	2978	2985	2990	3012
공급 CO ₂ (몰%)	10.09	10.06	10.13	10.03	10.11
공급 COS (몰%)	1.8	1.76	1.72	1.7	1.67
스위트 CO ₂ (몰%)	10.16	10.08	10.11	10.02	10.02
스위트 COS (몰%)	1.29	1.67	1.7	1.43	0.8
흡수기:					
희박 H ₂ O 함량 (중량%)	5.4	4.5	3.7	3.6	4
희박 용매 유동 (cc/분)	11	11	11	11	11
희박 T (F)	79.7	80.7	82	83.2	80.9
공급 가스 T (F)	80.6	79.9	80.5	81.8	83.2
스위트 가스 (F)	81.1	81	81.4	83	83.5
풍부 T (F)	78.6	76.7	77.8	80.9	82.5
흡수기 P (H ₂ O 중에서)	28	28	28	28	28
스트리퍼:					
열풍부 유입구 T (F)	222.1	213.8	209.7	207.6	201.2
오버헤드 Vap T (C)	109	103	105	101	100
리보일러 T (F)	246.6	250.2	257.5	256.9	255.1
COS 흡수 (공급물의 %)	28.3	5.1	1.2	15.9	52.1
CO ₂ 흡수 (공급물의 %)	-0.7	-0.2	0.2	0.1	0.9

표 5

[0131]

	실시예 7	실시예 8	비교예 8	실시예 9	비교예 9
기본 용매	셀렉솔(상표명) 용매	셀렉솔(상표명) 용매	DMTP	셀렉솔(상표명) 용매	셀렉솔(상표명) 용매
첨가제	NMEA	DIPA	없음	HEP	TEA
첨가제 농도 (중량%)	3	3	0	3	3
흡수기 트레이의 수	25	25	25	25	25
스트리퍼 트레이의 수	20	20	20	20	20
총 가스 공급속도 (cc/분)	3023	3013	3004	2990	3000
공급 CO ₂ (몰%)	10.08	10.08	10.02	10.06	10.01
공급 COS (몰%)	1.61	1.64	1.67	1.58	1.52
스위트 CO ₂ (몰%)	9.97	9.98	10.13	9.99	9.96
스위트 COS (몰%)	0.8	1.33	1.61	1.31	1.49
흡수기:					
회박 H ₂ O 함량 (중량%)	3.7	4	8.2	3.2	3.6
회박 용매 유동 (cc/분)	11	11	11	11	11
회박 T (F)	79.4	82.9	82.4	84.2	81
공급 가스 T (F)	78.4	81.3	81.1	82.4	79.3
스위트 가스 (F)	79.4	82.6	82	83.7	80.3
풍부 T (F)	78.3	80.1	79.6	80.2	77.5
흡수기 P (H ₂ O 중에서)	28	28	28	28	28
스트리퍼:					
열풍부 유입구 T (F)	200.2	206.7	198.9	197.5	180.5
오버헤드 Vap T (C)	101	100	104	100	101
리보일러 T (F)	255.6	255.6	271.3	258.4	255.7
COS 흡수 (공급물의 %)	50.3	18.9	3.6	17.1	2.0
CO ₂ 흡수 (공급물의 %)	1.1	1.0	-1.1	0.7	0.5

표 6

[0132]

	비교예 10	비교예 11	실시예 10	비교예 12
기본 용매	셀렉솔(상표명) 용매	셀렉솔(상표명) 용매	DMTP	셀렉솔(상표명) 용매
첨가제	TEA	MDEA	DEA	DMEA
첨가제 농도 (중량%)	3	3	3	3
흡수기 트레이의 수	25	25	25	25
스트리퍼 트레이의 수	20	20	20	20
총 가스 공급속도 (cc/분)	3005	2995	2981	2994
공급 CO ₂ (몰%)	10.17	10.01	10.09	9.95
공급 COS (몰%)	1.48	1.52	1.52	1.47
스위트 CO ₂ (몰%)	9.9	9.88	10.03	9.95
스위트 COS (몰%)	1.49	1.5	0.91	1.44
흡수기:				
회박 H ₂ O 함량 (중량%)	4.2	3.8	8.6	4
회박 용매 유동 (cc/분)	11	11	11	11
회박 T (F)	82.6	82.6	80	80.3
공급 가스 T (F)	80.4	80.4	79	79.7

스위트 가스 (F)	81.9	81.8	79.6	81
풍부 T (F)	77.8	78.5	79.4	76.9
흡수기 P (H ₂ O 중에서)	28	28	28	28
스트리퍼:				
열풍부 유입구 T (F)	185.2	189.5	182.2	198.3
오버헤드 Vap T (C)	102	108	105	108
리보일러 T (F)	256.6	257.6	264.3	253.7
COS 흡수 (공급물의 %)	-0.7	1.3	40.1	2.0
CO ₂ 흡수 (공급물의 %)	2.7	1.3	0.6	0.0

[0133] 상기의 표 1 내지 6으로부터 알 수 있는 바와 같이, 선행기술의 특정한 아민 첨가제는 CO₂의 제거를 실질적으로 증가시키지 않으면서 COS의 제거를 개선시킨다. 예를 들어, 셀렉술(상표명) 용매에 대한 DABCO, 퀴누클리딘, DBN 및 DBU의 첨가는 셀렉술(상표명) 용매의 COS 제거를 1%에서 2 내지 5%로 증가시킨다.

[0134] **실시예 11 내지 실시예 15 및 비교예 13 내지 14**

[0135] 물리적 용매 단독, 및 본 발명의 물리적 용매와 선행기술 첨가제의 혼합물의 성능을 다음의 특징을 갖는 벤치 스케일 유리 흡수기-스트리퍼 장치에서 평가하였다.

[0136] j) 표준 가스 공급 조건 (8.7 내지 10 몰% CO₂, 1.1 내지 1.5 몰% COS, 및 잔여량의 질소, 약 3 L/분),

[0137] k) 표준 액체 공급 조건 (약 11 또는 30 cc/분),

[0138] l) 흡수기 및 스트리퍼 단계의 표준량 (작은 트레이, 25 흡수기, 20 스트리퍼),

[0139] m) 적용된 스트리핑 열효율의 대략적인 표준량,

[0140] n) 사용된 첨가제의 표준량 (약 3 중량%),

[0141] o) 가스 크로마토그래피에 의한 가스상 분석, 칼 피셔 방법에 의한 액체상 물 함량,

[0142] p) 정류 상태 조작을 보장하기 위한 조심스러운 주의,

[0143] q) 액체상 COS 함량은 측정되지 않음, 및

[0144] r) 스트리퍼 오버헤드는 COS 또는 H₂S에 대한 샘플로 채취되지 않음.

[0145] 상이한 가스 처리 용매의 성능 평가에서 수득된 결과는 이하의 표 7 및 8에 제시하였다.

표 7

[0146]

	비교예 13	실시예 11	실시예 12	실시예 13
			003	
기본 용매	셀렉술(상표명) 용매	셀렉술(상표명) 용매	DMTP	셀렉술(상표명) 용매
첨가제	없음	HEP	HEP	AEE
첨가제 농도 (중량%)	0	3	3	3
# 흡수기 트레이	25	25	25	25
# 스트리퍼 트레이	20	20	20	20
총 가스 공급속도 (cc/분)	2985	2985	2985	2985
공급 CO ₂ (몰%)	8.65	9.34	9.76	9.75
공급 COS (몰%)	1.48	1.47	1.44	1.43
스위트 CO ₂ (몰%)	8.65	8.14	8.61	8.36
스위트 COS (몰%)	1.33	0.52	0.58	0.41
흡수기:				
회박 H ₂ O 함량 (중량%)	7.2	3.9	6.8	3.9
회박 용매 유동 (cc/분)	30	30	30	30

회박 T (F)	81	85	84	85
공급 가스 T (F) ¹	89	89	89	89
스위트 가스 (F)	66	72	72	70
풍부 T (F) ²	83	88	88	87
흡수기 P (H ₂ O 중에서)	28	28	28	28
스트리퍼:				
열풍부 유입구 T (F)	209	203	194	204
오버헤드 Vap T (C)	215	216	215	214
리보일러 T (F)	115	122	118	132
COS 흡수 (공급물의 %)	10	65	60	71
CO ₂ 흡수 (공급물의 %)	0	13	12	14
1. 공급 가스 가열기의 배출구에서 측정됨.				
2. 포트 아래의 최저 흡수기 트레이에서 측정됨.				

[0147] 상기의 표 7로부터 알 수 있는 바와 같이, 셀렉솔(상표명) 용매 단독은 공급 가스로부터 약 10%의 COS를 제거하는 반면에, 셀렉솔(상표명) 용매에 약 3 중량%의 HEP 또는 AEE를 첨가한 것은 COS 제거를 60 내지 70%로 개선시킨다. CO₂의 제거는 0에서 12 내지 14%로 증가한다.

표 8

	비교예 14	실시예 14	실시예 15
기본 용매	DMTP	DMTP	DMTP
첨가제	없음	HEP	NMEA
첨가제 농도 (중량%)	0	3	3
# 흡수기 트레이	25	25	25
# 스트리퍼 트레이	20	20	20
총 가스 공급속도 (cc/분)	2985	2985	2985
공급 CO ₂ (몰%)	9.75	9.73	9.66
공급 COS (몰%)	1.43	1.43	1.42
스위트 CO ₂ (몰%)	9.47	9.14	8.69
스위트 COS (몰%)	1.31	0.45	0.0
흡수기:			
회박 H ₂ O 함량 (중량%)	9.1	4.9	3.9
회박 용매 유동 (cc/분)	11	11	11
회박 T (F)	76	79	82
공급 가스 T (F) ¹	85	84	77
스위트 가스 (F)	71	72	68
풍부 T (F) ²	82	83	82
흡수기 P (H ₂ O 중에서)	28	28	28
스트리퍼:			
열풍부 유입구 T (F)	238	261	244
오버헤드 Vap T (C)	216	212	211
리보일러 T (F)	129	149	150
COS 흡수 (공급물의 %)	8	69	100
CO ₂ 흡수 (공급물의 %)	3	6	10
1. 공급 가스 가열기의 배출구에서 측정됨.			
2. 포트 아래의 최저 흡수기 트레이에서 측정됨.			

[0149] 상기의 표 8로부터 알 수 있는 바와 같이, DMTP 용매 단독은 공급 가스로부터 약 8%의 COS를 제거하는 반면에, DMTP 용매에 약 3 중량%의 HEP 또는 NMEA를 첨가한 것은 COS 제거를 약 69 내지 100%로 개선시킨다.

CO₂의 제거는 3에서 6 내지 10%로 증가한다.

[0150] 상기의 표 1 내지 8로부터 또한 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 모든 용매 조성물은 CO₂를 최소한으로 추가 제거하면서 COS 제거의 탁월한 개선을 나타내었다. 전반적으로, 셀렉솔(상표명) 용매와 화학식 II의 알칸올 아민 또는 화학식 III의 피페라진 화합물을 포함하는 본 발명의 용매 조성물은 COS를 단지 약 1%의 양으로 제거하는 셀렉솔(상표명) 용매 단독인 경우에 비해서, 17% 내지 52%의 양으로 COS를 제거하였다. 유사하게, DMTP와 화학식 II의 알칸올아민을 포함하는 본 발명의 용매 조성물은 COS를 3 내지 8%의 양으로 제거하는 DMTP 단독인 경우에 비해서, 40 내지 100%의 양으로 COS를 제거하였다. 본 발명의 용매 조성물에 의한 COS의 개선된 제거의 이러한 크기는 완전히 예기치 못한 것이고 예상할 수 없는 것이다.

[0151] 본 발명의 다른 실시양태는 본 발명에 기술된 발명의 명세서 또는 실시를 고려하여 당업자에게 명백할 것이다. 명세서 및 실시에는 단지 예시적인 것으로 간주되는 것으로 해석되며, 본 발명의 진정한 범위 및 의의는 하기 특허청구범위에 의해서 나타내어진다.