

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018년 3월 15일 (15.03.2018) **WIPO | PCT**

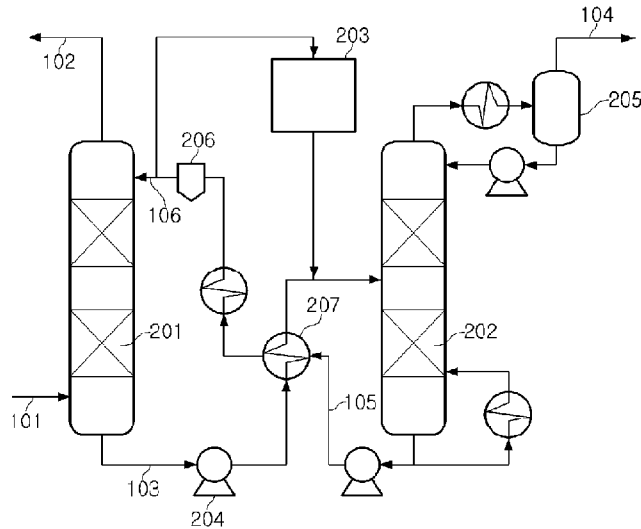


(10) 국제공개번호
WO 2018/048032 A1

- (51) 국제특허분류: **C10B 27/00** (2006.01) **C10K 1/10** (2006.01)
C10K 1/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/015135
- (22) 국제출원일: 2016년 12월 22일 (22.12.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2016-0115640 2016년 9월 8일 (08.09.2016) KR
- (71) 출원인: 주식회사 포스코 (POSCO) [KR/KR]; 37859 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동), Gyeongsangbuk-do (KR). 재단법인 포항산업과학연구원 (RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY) [KR/KR]; 37673 경상북도 포항시 남구 청암로 67, Gyeongsangbuk-do (KR).
- (72) 발명자: 이만수 (LEE, Man-Su); 37671 경상북도 포항시 남구 지곡로211번길 50, 359동 204호, Gyeongsangbuk-do (KR). 안치규 (AHN, Chi-Kyu); 37837 경상북도 포항시 남구 새천년대로 306, 103동 2301호, Gyeongsangbuk-do (KR). 김동혁 (KIM, Dong-Hyuk); 37570 경상북도 포항시 북구 천마로 123, 307동 1701호, Gyeongsangbuk-do (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 씨엔에스 (C&S PATENT AND LAW OFFICE); 06292 서울시 강남구 언주로 30길 13, 대림아크로텔 7층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN,

(54) Title: METHOD FOR PURIFYING COKE OVEN GAS AND APPARATUS FOR PURIFYING COKE OVEN GAS

(54) 발명의 명칭: 코크스 오븐 가스 정제 방법 및 정제 장치



(57) Abstract: A method for purifying coke oven gas, according to an embodiment of the present invention, comprises the steps of: absorbing, in an absorption column, hydrogen sulfide and ammonia contained in coke oven gas by using an aqueous solution of methyldiethanolamine which is an absorption solution, and discharging the absorption solution which has absorbed the hydrogen sulfide and the ammonia; separating, in a regeneration column, the hydrogen sulfide and the ammonia contained in the absorption solution which has absorbed the hydrogen sulfide and the ammonia, into a vapor phase and discharging the regenerated absorption solution; transferring the regenerated absorption solution to the absorption column; and removing heat stable salts (HSS) contained in the regenerated absorption solution transferred to the absorption column by means of an electrodialysis device. Due to this feature, the present invention has the effects of improving the absorption efficiency of hydrogen sulfide and ammonia contained in the coke oven gas and preventing performance deterioration of an absorbent by treating the heat stable salts.

[다음 쪽 계속]

WO 2018/048032 A1

MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(57) 요약서: 본 발명의 일 실시예에 따른 코크스 오븐 가스 정제 방법은, 흡수탑에서 흡수액인 메틸디에탄올아민 수용액을 이용하여 코크스 오븐 가스에 포함된 황화수소와 암모니아를 흡수하고, 황화수소와 암모니아가 흡수된 흡수액을 배출하는 단계, 재생탑에서 상기 황화수소와 암모니아가 흡수된 흡수액에 포함된 황화수소와 암모니아를 기상으로 분리하여 재생된 흡수액을 배출하는 단계, 상기 재생된 흡수액을 상기 흡수탑에 이송하는 단계, 및 상기 흡수탑에 이송되는 재생된 흡수액에 포함된 열 안정성 염(HSS; Heat Stable Salt)을 전기투석 장치를 이용해 제거하는 단계를 포함하며, 이에 따르면, 코크스 오븐 가스에 포함된 황화수소와 암모니아의 흡수효율을 향상시키고, 열 안정성 염을 처리하여 흡수제의 성능 저하를 방지할 수 있는 효과가 있다.

명세서

발명의 명칭: 코크스 오븐 가스 정제 방법 및 정제 장치

기술분야

- [1] 본 발명은 코크스 오븐 가스 내에 포함된 황화수소와 암모니아를 함께 제거하여 코크스 오븐 가스를 정제하는 방법 및 그 정제 장치에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 코크스를 생산하기 위한 코크스 오븐은 건류 과정에서 코크스 오븐 가스(COG; Coke Oven Gas)가 부가적으로 생산되며, 이 코크스 오븐 가스는 제철소 내의 발전용 혹은 연료용으로 사용되는 제철공정의 주요 부생가스이다. 코크스 오븐 가스가 코크스 오븐에서 발생될 때, 황화수소, 암모니아, 비티엑스(BTX) 등의 불순물을 포함하고 있어 사용하기 전에 정제과정이 반드시 필요하다.

[4]

- [5] 이 중 황화수소는 코크스 오븐 가스 이송배관의 부식을 일으키는 주요 물질일 뿐 아니라, 배출규제 물질인 황을 포함하고 있어 반드시 제거되어야 한다. 또한, 암모니아는 코크스 오븐 가스 또는 다른 부생가스 내의 이산화탄소와 반응하여 탄산암모늄 형태로 이송배관 내에서 석출되어 배관 폐색을 일으키는 주요 물질이므로 반드시 제거되어야 한다.

[6]

- [7] 일반적으로 코크스 오븐 가스에 포함된 황화수소를 제거하기 위해서 암모니아(NH_3) 또는 수산화나트륨(NaOH)을 물과 혼합하여 사용하고, 암모니아는 연수를 사용하여 제거하고 있다. 하지만 황화수소의 흡수제로 사용되는 암모니아와 수산화나트륨은 황화수소뿐만 아니라 코크스 오븐 가스 내에 다량 존재하는 이산화탄소(약 2~3 Vol.%)와도 경쟁반응을 하기 때문에, 황화수소와 이산화탄소의 동시 흡수로 인해 흡수제의 양이 필요 이상으로 소요된다. 이로 인해 코크스 오븐 가스 정제 장치의 크기가 필요 이상으로 커지며, 이산화탄소의 흡수로 인해 황화수소를 재생하는 재생공정에서는 스팀의 과다 투입과, 황화수소로부터 황(Elemental Sulfur)을 생산하는 후속 공정에서는 이산화탄소의 존재로 인해 처리 가스량의 증가 및 그로 인한 압력 상승 등의 문제가 발생된다.

[8]

- [9] 한편, 일반적으로 암모니아의 제거를 위해 2개의 암모니아 스크러버(scrubber)를 두고 연수를 이용하여 암모니아를 제거하고 있지만, 원하는 수준으로 암모니아를 제거하기 위해 많은 양의 연수의 투입이 필요하며, 2개의 스크러버의 건설 및 유지에도 상당한 비용이 필요하다. 따라서 코크스 오븐 가스에서 이산화탄소를 제거하지 않고 황화수소만을 선택적으로 제거함과

동시에 암모니아를 비교적 고효율로 제거하는 단일 공정이 절실히 요청되는 상황이다.

[10]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[11] 본 발명은 코크스 오븐 가스에 포함된 황화수소와 암모니아의 흡수 제거효율을 향상시키고, 흡수제의 성능을 퇴화시키는 열 안정성 염을 제거하여 흡수액의 성능저하를 방지하는 코크스 오븐 가스 정제 방법 및 그 장치를 제공하고자 한다.

[12]

과제 해결 수단

[13] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 흡수탑에서 흡수액인 메틸디에탄올아민(MDEA; Methyldiethanolamine) 수용액을 이용하여 코크스 오븐 가스(COG; Coke Oven Gas)에 포함된 황화수소 및 암모니아를 흡수하고, 황화수소와 암모니아가 흡수된 흡수액을 배출하는 단계, 재생탑에서 상기 황화수소와 암모니아가 흡수된 흡수액에 포함된 황화수소와 암모니아를 기상으로 분리하여 재생된 흡수액을 배출하는 단계, 상기 재생된 흡수액을 상기 흡수탑에 이송하는 단계 및 상기 흡수탑에 이송되는 재생된 흡수액에 포함된 열 안정성 염(HSS; Heat Stable Salt)을 전기투석 장치를 이용해 제거하는 단계를 포함하는 코크스 오븐 가스 정제 방법을 제공한다.

[14] 상기 메틸디에탄올아민 수용액은 농도가 30~50중량%일 수 있다.

[15] 상기 열 안정성 염은 포름산염, 티오시안산염, 아세트산염, 황산염, 염화물, 티오황산염, 옥살산염, 글리콜산염 또는 질산염으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

[16] 상기 전기투석 장치는 상기 흡수액에 포함된 열 안정성 염을 제거할 수 있다.

[17] 상기 전기투석 장치는 가해지는 전압이 8~13V일 수 있다.

[18]

[19] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 코크스 오븐 가스에 포함된 황화수소와 암모니아를 흡수액인 메틸디에탄올아민 수용액으로 흡수하고, 상기 황화수소와 암모니아가 흡수된 흡수액을 하부로 배출하는 흡수탑, 상기 흡수탑과 연결되고 상기 흡수탑으로부터 배출된 흡수액에 포함된 황화수소와 암모니아를 기상으로 분리하는 재생탑 및 상기 흡수탑과 재생탑 사이에 구비되고, 상기 재생탑으로부터 배출된 흡수액에 포함된 열 안정성 염을 제거하는 전기투석 장치를 포함하는 코크스 오븐 가스 정제 장치를 제공한다.

[20] 상기 열 안정성 염은 포름산염, 티오시안산염, 아세트산염, 황산염, 염화물, 티오황산염, 옥살산염, 글리콜산염 또는 질산염으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

- [21] 상기 전기투석 장치는 상기 흡수액에 포함된 열 안정성 염을 제거할 수 있다.
[22] 상기 전기투석 장치는 가해지는 전압이 8~13V일 수 있다.
[23]

발명의 효과

- [24] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 코크스 오븐 가스에 포함된 황화수소와 암모니아의 흡수 효율을 향상시키고, 열 안정성 염을 처리하여 흡수제의 성능 저하를 방지할 수 있는 효과가 있다.
[25]

도면의 간단한 설명

- [26] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 코크스 오븐 가스 정제 공정을 모식적으로 나타낸 도면이다.
[27] 도 2는 흡수탑 공급 전후 코크스 오븐 가스 내에 포함된 황화수소 농도와 황화수소 제거효율을 나타낸 그래프이다.
[28] 도 3은 흡수탑 공급 전후 코크스 오븐 가스 내에 포함된 이산화탄소 농도를 나타낸 그래프이다.
[29] 도 4는 흡수탑에서 암모니아의 제거 효율을 시간에 따라 나타낸 그래프이다.
[30]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [31] 이하, 다양한 실시예를 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 형태를 설명한다. 그러나, 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다.
[32]
[33] 본 발명은 코크스 오븐 가스 내에 포함된 황화수소와 암모니아를 함께 제거하여 코크스 오븐 가스를 정제하는 방법 및 그 정제 장치에 관한 것으로, 본 발명은 코크스 오븐 가스에 포함된 황화수소와 암모니아의 흡수효율을 향상시키고, 흡수제의 성능을 퇴화시키는 열 안정성 염을 처리하는 코크스 오븐 가스 정제 방법 및 그 장치를 제공하고자 한다.
[34]
[35] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 코크스 오븐 가스 정제 공정을 모식적으로 나타낸 도면으로, 코크스 오븐 가스 정제 장치는 흡수탑(201), 재생탑(202), 전기투석 장치(203), 펌프(204), 리플릭스 드럼(205), 필터(206), 및 열교환기(207) 등을 포함한다.
[36]
[37] 흡수탑(201)의 하부로 코크스 오븐의 건류 과정에서 부가적으로 발생한 코크스 오븐 가스(101)가 공급된다. 코크스 오븐 가스에는 황화수소, 암모니아, 비티엑스(BTX) 등의 불순물을 포함하고 있다. 한편, 상기 흡수탑에는 흡수액으로 메틸디에탄올아민(MDEA; Methyldiethanolamine) 수용액이

공급된다.

[38]

[39] 흡수탑(201)에서 흡수액인 메틸디에탄올아민 수용액과 코크스 오븐 가스는 향류 접촉되며, 흡수액은 코크스 오븐 가스에 포함된 황화수소와 암모니아를 흡수한다. 상기 황화수소와 암모니아가 흡수된 흡수액(103)은 흡수탑의 하부로 배출된다. 한편, 코크스 오븐 가스에 포함된 가스 중에서 메틸디에탄올아민 수용액과 반응하지 않은 수소, 메탄, 일산화탄소 등의 가스, 즉, 황화수소와 암모니아가 제거된 코크스 오븐 가스(102)는 흡수탑(201)의 상부를 통해 배출될 수 있다.

[40]

[41] 종래에 황화수소의 흡수제로 사용되는 암모니아수와 수산화나트륨 수용액은 황화수소뿐만 아니라 이산화탄소와도 경쟁반응을 하여 흡수액의 양이 과도하게 많이 필요하였으며, 황화수소를 이용해 황을 생산하는 후속 공정에서 황화수소와 함께 흡수된 이산화탄소로 인해 처리 가스량의 상승 및 압력 상승 등의 문제가 발생하였다. 그러나, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 흡수액으로 메틸디에탄올아민 수용액을 사용함으로써 황화수소만을 선택적으로 제거하여 기존의 이산화탄소 흡수로 인한 문제점을 방지할 수 있다.

[42]

[43] 또한, 종래의 코크스 오븐 가스 정제 공정은 코크스 오븐 가스를 냉각하는 공정, 코크스 오븐 가스 내에 포함된 황화수소를 제거하는 공정, 코크스 오븐 가스 내에 포함된 암모니아를 제거하는 공정, 코크스 오븐 가스 내에 포함된 BTX를 제거하는 공정의 순서로 이루어졌다. 그러나, 본 발명의 코크스 오븐 가스 정제 공정은 메틸디에탄올아민 수용액을 흡수액으로 이용함으로써 상기 코크스 오븐 가스 내에 포함된 황화수소와 암모니아를 동시에 제거할 수 있어 황화수소를 제거하는 공정과 암모니아를 제거하는 공정을 개별적으로 운영할 필요가 없으므로 정제 공정 운영 비용이 절감되고 설비 자체가 간소화되는 효과가 있다.

[44]

[45] 상기 메틸디에탄올아민 수용액의 농도는 30~50중량%인 것이 바람직하며, 35~45중량%인 것이 더욱 바람직하다. 상기 메틸디에탄올아민 수용액의 농도가 30중량% 미만이면 흡수액 순환량의 증가로 인해 장치 크기가 커질 수 있으며 50 중량% 초과하면 부식 문제와 점성이 증가하여 공정 운영에 문제가 발생할 수 있다.

[46]

[47] 상기 흡수탑(201)의 하부에서 배출되는 황화수소와 암모니아가 흡수된 흡수액(103)은 펌프(204)에 의해 이송되고, 열교환기(207)에 의해 예열된 상태로 재생탑(202)에 공급된다. 상기 재생탑에서는 100~130°C의 온도에서 흡수액의 재생이 이루어진다. 이러한 높은 온도로 인해 상기 황화수소와 암모니아가 흡수된 흡수액으로부터 황화수소와 암모니아가 포함된 가스(104)가 리플럭스

드럼(205) 등을 거친 후 배출될 수 있다. 배출된 상기 황화수소와 암모니아가 포함된 가스는 황 회수 공정 또는 처리 공정으로 이송되어 용도에 따라 사용될 수 있다.

[48]

[49] 황화수소와 암모니아가 분리된 재생된 흡수액(105)은 재생탑(202)의 하부로 배출되며, 열교환기(207)를 거쳐 40°C 이하로 냉각된 후 흡수탑에 이송되어 재순환된다.

[50]

[51] 본 발명에 따른 코크스 오븐 가스 정제 공정은 기본적으로 흡수탑(201)에서 황화수소와 암모니아를 흡수하는 흡수 공정과, 재생탑(202)에서 고온의 스팀의 형태로 열에너지를 가함으로써 흡수된 황화수소와 암모니아를 기상으로 분리하는 재생 공정이 반복된다. 이때 흡수액은 흡수탑과 재생탑을 계속해서 순환함으로써 인해 코크스 오븐 가스에 포함된 일산화탄소(CO) 시안화수소(HCN), 황화수소와 반응하여 포름산 이온(HCCOO⁻), 티오황산 이온(SCN⁻) 등과 같은 산성물질을 만들게 된다. 이러한 산성물질이 MDEA와 결합되어 안정한 염, 즉 열 안정성 염(HSS: Heat Stable Salt)을 생성하여 흡수액의 성능을 퇴화시킨다.

[52]

[53] 이러한 열 안정성 염은 100~130°C 정도의 온도에서 운전되는 재생탑(202)에서는 분리되지 않는 염으로, 공정 설비를 부식시키거나 흡수액의 성능을 하락시켜 결국에는 흡수액 교체를 일으키는 원인이 될 수 있다. 이러한 열 안정성 염은, 예를 들어, 포름산염, 티오시안산염, 아세트산염, 황산염, 염화물, 티오황산염, 옥살산염, 글리콜산염 또는 질산염으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

[54]

[55] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 재생된 흡수액에 포함된 열 안정성 염을 제거하기 위해 전기투석 장치(203)를 이용한다. 전기투석 방법으로 인해 상기 열 안정성 염의 음이온과 양이온을 선택적으로 투과시킨 후 제거하여, 흡수액인 메틸디에탄올아민 수용액의 성능을 유지시킬 수 있다. 이러한 전기투석 장치를 통과한 디메틸디에탄올아민 수용액, 즉, 열 안정성 염이 제거된 흡수액(106)은 흡수탑(201) 상부로 공급되어 코크스 오븐 가스 내에 포함된 황화수소와 암모니아를 제거한다.

[56]

[57] 상기 전기투석 장치(203)는 흡수탑(201)과 재생탑(202) 사이에 구비되며, 상기 재생탑으로부터 배출된 재생된 흡수액에 포함된 열 안정성 염을 제거하기 위해서 전기투석 장치는 가해지는 전압은 8~13V인 것이 바람직하고, 9~11V인 것이 더욱 바람직하다. 상기 전기투석 장치에 가해지는 전압이 8V 미만이면 이온제거 속도가 느릴 수 있다.

[58]

[59] 한편, 상기 재생탑(202)에서 분리되지 못한 미량의 암모니아는 재생탑 하부로 재생된 흡수액과 함께 배출될 수 있다. 상기 재생된 흡수액은 이에 포함된 열 안정성 염을 제거하기 위한 전기투석 장치(203)에 공급되며, 이때 상기 재생된 흡수액에 흡수된 암모니아도 일부 제거될 수 있다.

[60]

[61] 한편, 본 발명의 코크스 오븐 가스 정제 장치는 기존의 설비를 개조 또는 대체하여 사용하는 것도 가능하다. 구체적으로, 코크스 오븐 가스 정제 공정은 코크스 오븐 가스 내에 포함된 황화수소 스크러버(scrubber), 코크스 오븐 가스 내에 포함된 암모니아 스크러버 및 코크스 오븐 가스 내에 포함된 BTX 스크러버를 포함하여 이루어지며, 특히 암모니아의 제거를 위해 암모니아 스크러버를 두고 연수를 이용하여 암모니아를 제거한다.

[62]

[63] 그러나, 원하는 수준으로 암모니아를 제거하기 위해 많은 양의 연수의 투입이 필요하며, 암모니아 스크러버의 건설 및 유지에도 상당한 비용이 필요하다.

[64]

[65] 본 발명의 코크스 오븐 가스 정제 장치는 2개의 암모니아 스크러버가 설치된 경우에는 2개 중 하나 이상을 대체하여 포함될 수 있으며, 바람직하게는 황화수소 스크러버 및 암모니아 스크러버와 BTX 스크러버 사이에 위치 할 수 있다.

[66]

[67] 상기에서 설명한 바와 같이 본 발명의 코크스 오븐 가스 정제 장치는 황화수소와 암모니아를 동시에 정제하여 화성공정을 간소화 할 수 있는 장점이 있으며, 이와 같이 기존의 설비 중 암모니아 스크러버를 대체하는 경우에는 황화수소와 암모니아를 2차로 정제하는 효과가 있으므로, 황화수소와 암모니아의 고효율 정제가 가능하다.

[68]

[69] 또한, 2개의 암모니아 스크러버를 포함하고 있는 기존의 설비를 적용함에 있어서도 변경이 적어 설치 및 시공이 간이하며 비용적인 이점도 기대할 수 있다.

[70]

발명의 실시를 위한 형태

[71] 이하, 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시에 불과하며, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.

[72]

[73] 실시예

[74] 메틸디에탄올아민 수용액(흡수액)과 코크스 오븐 가스가 향류 접촉할 수

있도록 40중량% 농도의 메틸디에탄올아민 수용액(흡수액)과 코크스 오븐 가스를 흡수탑에 공급했다.

[75] 총 4번의 공정을 실시(실시에 1 내지 4)했으며, 각 실시예에서 코크스 오븐 가스를 흡수탑 하부로 공급하기 전 코크스 오븐 가스 내에 포함된 황화수소 및 이산화탄소의 농도를 측정했다. 또한, 흡수탑의 상부로 배출되는 정제된 코크스 오븐 가스 내에 포함된 황화수소 및 이산화탄소의 농도를 측정했다. 측정 결과를 바탕으로 흡수탑에서 황화수소 및 이산화탄소, 및 암모니아의 제거율을 확인했다.

[76] 도 2는 흡수탑 공급 전후 코크스 오븐 가스 내에 포함된 황화수소 농도와 제거효율을 나타낸 그래프이고, 도 3은 흡수탑 공급 전후 코크스 오븐 가스 내에 포함된 이산화탄소 농도를 나타낸 그래프이다.

[77]

[78] 도 2에 따르면 메틸디에탄올아민 수용액을 흡수액으로 이용한 흡수탑에서 황화수소 제거효율이 91% 이상이며 배출되는 황화수소 농도는 150ppm 이하임을 확인했다. 한편, 도 3에 따르면 메틸디에탄올아민 수용액을 흡수액으로 이용한 흡수탑에서 이산화탄소의 제거율이 현저히 낮다는 것을 확인했다. 따라서, 상기 메틸디에탄올아민 수용액은 코크스 오븐 가스 내에 포함된 황화수소만을 선택적으로 제거할 수 있음을 확인했다.

[79]

[80] 한편, 실시예 1에서 코크스 오븐 가스를 흡수탑 하부로 공급하기 전 코크스 오븐 가스 내에 포함된 암모니아의 농도를 시간에 따라 측정하고, 흡수탑의 상부로 배출되는 정제된 코크스 오븐 가스 내에 포함된 암모니아의 농도를 시간에 따라 측정하여 흡수탑에서의 암모니아 제거 효율을 계산하고, 그 결과를 도 4에 나타냈다.

[81] 도 4에 따르면 흡수탑에서 암모니아의 제거 효율이 96% 이상임을 확인했다.

[82]

[83] 이상에서 본 발명의 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고, 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능하다는 것은 당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에게는 자명할 것이다.

[84]

[85] [부호의 설명]

[86] 101: 코크스 오븐 가스

[87] 102: 황화수소와 이산화탄소가 제거된 코크스 오븐 가스

[88] 103: 황화수소와 이산화탄소가 흡수된 흡수액

[89] 104: 황화수소와 이산화탄소가 포함된 가스

[90] 105: 재생된 흡수액

[91] 106: 열 안정성 염이 제거된 흡수액

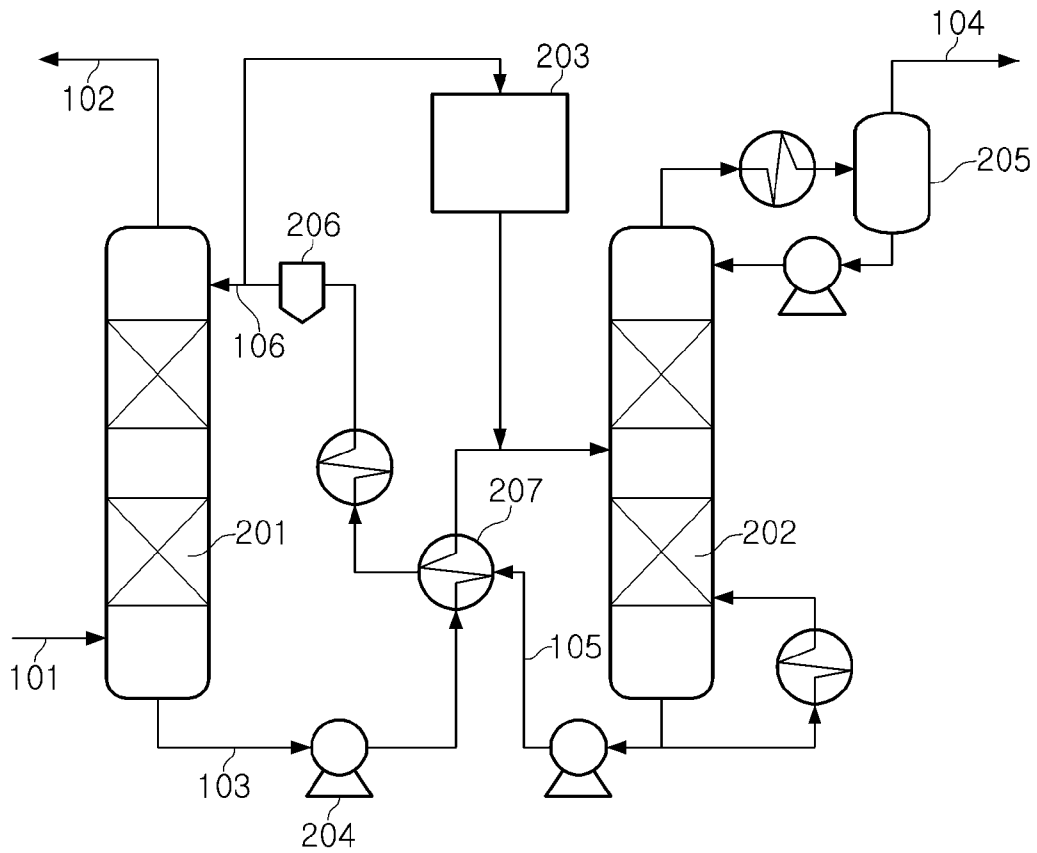
- [92] 201: 흡수탑
- [93] 202: 재생탑
- [94] 203: 전기투석 장치
- [95] 204: 펌프
- [96] 205: 리플렉스 드럼
- [97] 206: 필터
- [98] 207: 열교환기

청구범위

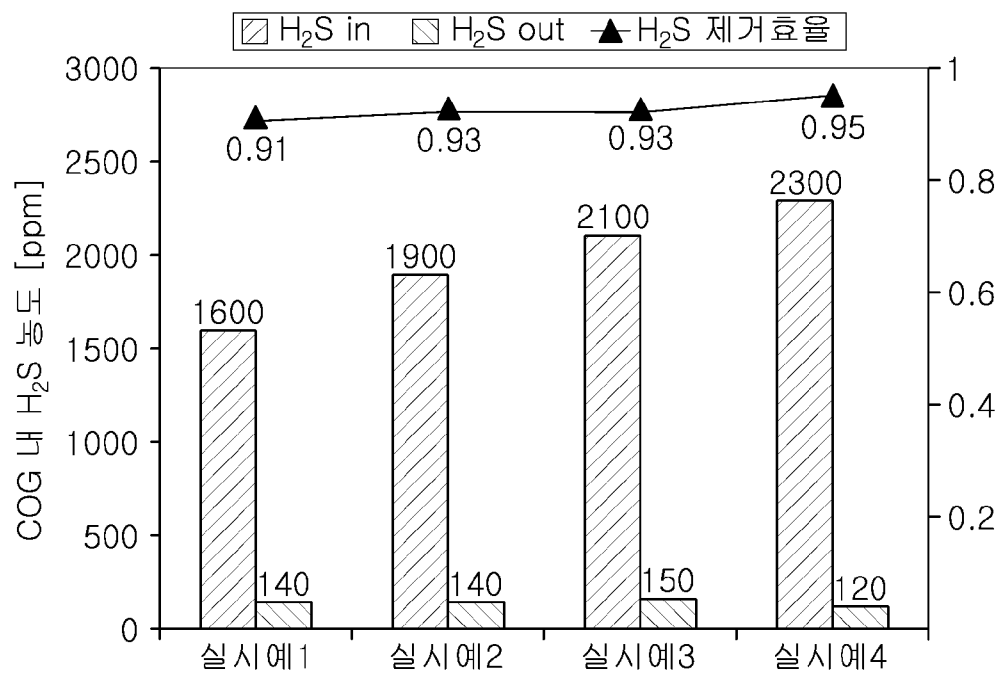
- [청구항 1] 흡수탑에서 흡수액인 메틸디에탄올아민(MDEA; Methyldiethanolamine) 수용액을 이용하여 코크스 오븐 가스(COG; Coke Oven Gas)에 포함된 황화수소 및 암모니아를 흡수하고, 황화수소와 암모니아가 흡수된 흡수액을 배출하는 단계;
재생탑에서 상기 황화수소와 암모니아가 흡수된 흡수액에 포함된 황화수소와 암모니아를 기상으로 분리하여 재생된 흡수액을 배출하는 단계;
상기 재생된 흡수액을 상기 흡수탑에 이송하는 단계; 및
상기 흡수탑에 이송되는 재생된 흡수액에 포함된 열 안정성 염(HSS; Heat Stable Salt)을 전기투석 장치를 이용해 제거하는 단계;
를 포함하는 코크스 오븐 가스 정제 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 메틸디에탄올아민 수용액은 농도가 30~50중량%인 코크스 오븐 가스 정제 방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 열 안정성 염은 포름산염, 티오시안산염, 아세트산염, 황산염, 염화물, 티오황산염, 옥살산염, 글리콜산염 또는 질산염으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 코크스 오븐 가스 정제 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 전기투석 장치는 상기 흡수액에 포함된 열 안정성염을 제거하는 코크스 오븐 가스 정제 방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 전기투석 장치는 가해지는 전압이 8~13V인 코크스 오븐 가스 정제 방법.
- [청구항 6] 코크스 오븐 가스에 포함된 황화수소와 암모니아를 흡수액인 메틸디에탄올아민 수용액으로 흡수하고, 상기 황화수소와 암모니아가 흡수된 흡수액을 하부로 배출하는 흡수탑;
상기 흡수탑과 연결되고 상기 흡수탑으로부터 배출된 흡수액에 포함된 황화수소와 암모니아를 기상으로 분리하는 재생탑; 및
상기 흡수탑과 재생탑 사이에 구비되고, 상기 재생탑으로부터 배출된 흡수액에 포함된 열 안정성 염을 제거하는 전기투석 장치;
를 포함하는 코크스 오븐 가스 정제 장치.
- [청구항 7] 제6항에 있어서, 상기 열 안정성 염은 포름산염, 티오시안산염, 아세트산염, 황산염, 염화물, 티오황산염, 옥살산염, 글리콜산염 또는 질산염으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 코크스 오븐 가스 정제 장치.
- [청구항 8] 제6항에 있어서, 상기 전기투석 장치는 상기 흡수액에 포함된 열 안정성염을 제거하는 코크스 오븐 가스 정제 장치.
- [청구항 9] 제6항에 있어서, 상기 전기투석 장치는 가해지는 전압이 8~13V인 코크스

오븐 가스 정제 장치.

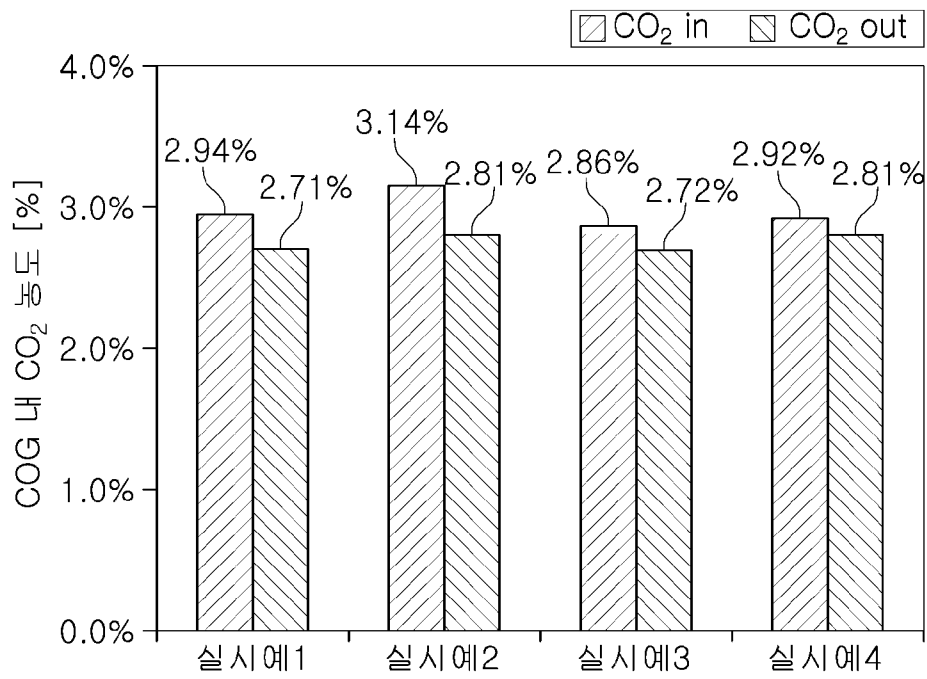
[도1]



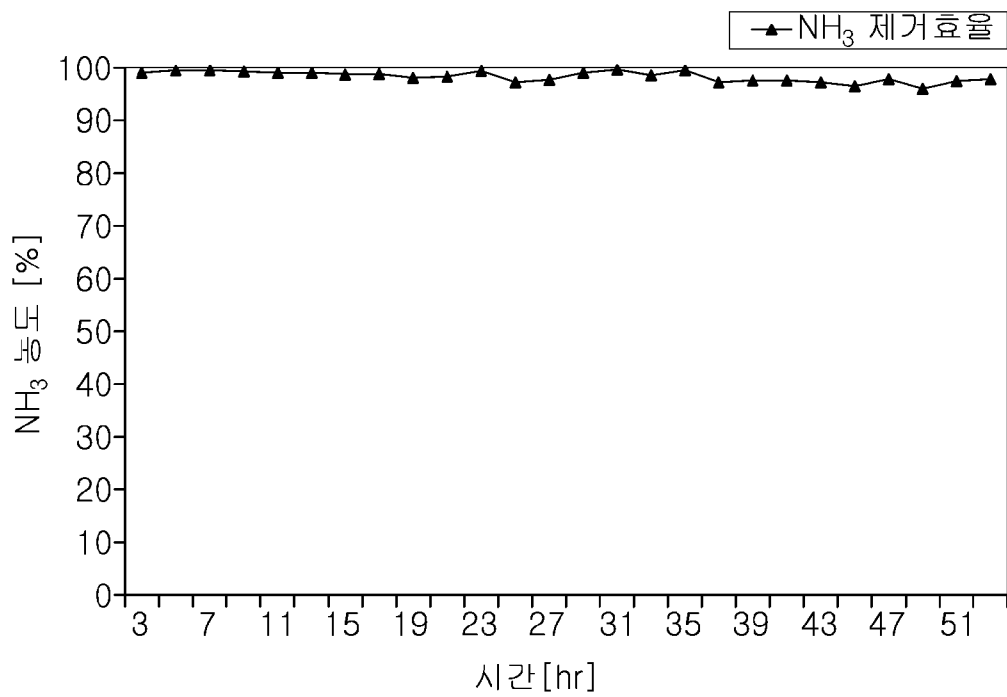
[도2]



[도3]



[도4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/015135

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10B 27/00(2006.01)i, C10K 1/00(2006.01)i, C10K 1/10(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C10B 27/00; B01D 53/50; B01D 53/62; B01D 53/77; B01D 53/96; B01D 53/14; B01D 53/68; C10K 1/00; C10K 1/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: absorbing tower, recycling tower, methyldiethanolamine, heat stable salt, electrodialysis device

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2013-0027191 A (KOREA ELECTRIC POWER CORPORATION) 15 March 2013 See claims 1, 5-8, 13, 16; paragraph [0023].	1-9
Y	KR 10-2014-0141776 A (RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY) 11 December 2014 See claims 1-2, 5-6.	1-9
Y	JP 2015-139748 A (TOSHIBA CORP.) 03 August 2015 See claims 1, 3, 6.	1-9
Y	JP 2014-512944 A (ALSTOM TECHNOLOGY LTD. et al.) 29 May 2014 See claims 1, 10; paragraphs [0036], [0046].	1-9
A	JP 2001-145819 A (KASHIYAMA KOGYO KK. et al.) 29 May 2001 See claim 1.	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 JUNE 2017 (07.06.2017)

Date of mailing of the international search report

07 JUNE 2017 (07.06.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/015135

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0027191 A	15/03/2013	NONE	
KR 10-2014-0141776 A	11/12/2014	KR 10-1501650 B1	12/03/2015
JP 2015-139748 A	03/08/2015	AU 2014-274622 A1	13/08/2015
		CN 104801155 A	29/07/2015
		EP 2902089 A2	05/08/2015
		EP 2902089 A3	18/11/2015
		US 2015-0209724 A1	30/07/2015
JP 2014-512944 A	29/05/2014	AU 2013-231370 A1	26/09/2013
		AU 231370 B2	23/04/2015
		CA 2830343 A1	27/09/2012
		CN 103476481 A	25/12/2013
		EP 2686087 A1	22/01/2014
		TW 201244810 A	16/11/2012
		US 2012-0235087 A1	20/09/2012
		WO 2012-129001 A1	27/09/2012
JP 2001-145819 A	29/05/2001	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C10B 27/00(2006.01)i, C10K 1/00(2006.01)i, C10K 1/10(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C10B 27/00; B01D 53/50; B01D 53/62; B01D 53/77; B01D 53/96; B01D 53/14; B01D 53/68; C10K 1/00; C10K 1/10

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 흡수탑, 재생탑, 메틸디에탄올아민, 열안정성염, 전기투석장치

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2013-0027191 A (한국전력공사) 2013.03.15 청구항 1, 5-8, 13, 16; 단락 [0023] 참조.	1-9
Y	KR 10-2014-0141776 A (재단법인 포항산업과학연구원) 2014.12.11 청구항 1-2, 5-6 참조.	1-9
Y	JP 2015-139748 A (TOSHIBA CORP.) 2015.08.03 청구항 1, 3, 6 참조.	1-9
Y	JP 2014-512944 A (ALSTOM TECHNOLOGY LTD. 등) 2014.05.29 청구항 1, 10; 단락 [0036], [0046] 참조.	1-9
A	JP 2001-145819 A (KASHIYAMA KOGYO KK 등) 2001.05.29 청구항 1 참조.	1-9

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 06월 07일 (07.06.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 06월 07일 (07.06.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



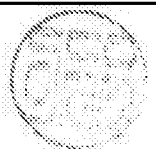
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

이동욱

전화번호 +82-42-481-8163



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0027191 A	2013/03/15	없음	
KR 10-2014-0141776 A	2014/12/11	KR 10-1501650 B1	2015/03/12
JP 2015-139748 A	2015/08/03	AU 2014-274622 A1	2015/08/13
		CN 104801155 A	2015/07/29
		EP 2902089 A2	2015/08/05
		EP 2902089 A3	2015/11/18
		US 2015-0209724 A1	2015/07/30
JP 2014-512944 A	2014/05/29	AU 2013-231370 A1	2013/09/26
		AU 231370 B2	2015/04/23
		CA 2830343 A1	2012/09/27
		CN 103476481 A	2013/12/25
		EP 2686087 A1	2014/01/22
		TW 201244810 A	2012/11/16
		US 2012-0235087 A1	2012/09/20
		WO 2012-129001 A1	2012/09/27
JP 2001-145819 A	2001/05/29	없음	