

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-702
(P2007-702A)

(43) 公開日 平成19年1月11日(2007.1.11)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
BO1D 53/14 (2006.01)	BO1D 53/14 102	4D002
BO1D 53/18 (2006.01)	BO1D 53/14 103	4D020
BO1D 53/52 (2006.01)	BO1D 53/18 C	
BO1D 53/77 (2006.01)	BO1D 53/34 127A	
BO1D 53/62 (2006.01)	BO1D 53/34 127B	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-181121 (P2005-181121)
(22) 出願日 平成17年6月21日 (2005.6.21)

(71) 出願人 000156938
関西電力株式会社
大阪府大阪市北区中之島三丁目6番16号
(71) 出願人 000006208
三菱重工業株式会社
東京都港区港南二丁目16番5号
(74) 代理人 100089118
弁理士 酒井 宏明
(72) 発明者 吉山 隆士
広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内
(72) 発明者 飯嶋 正樹
広島県三原市糸崎町5007番地 三菱重工業株式会社プラント・交通システム事業センター内

最終頁に続く

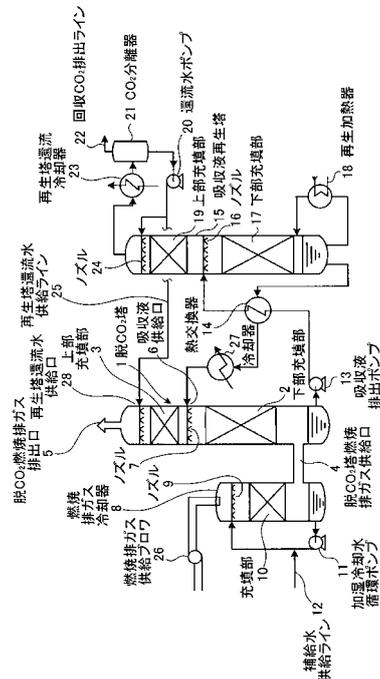
(54) 【発明の名称】 吸収液、CO₂又はH₂S又はその双方の除去装置及び除去方法

(57) 【要約】

【課題】 燃焼排ガスを処理する際に、吸収剤単位モル当りのCO₂吸収量、水溶液の単位体積当りのCO₂吸収量及び吸収速度が大きく、しかもCO₂を分離して吸収液を再生させる際に必要な熱エネルギーの少ない吸収液、CO₂又はH₂S又はその双方の除去装置及び除去方法を提供する。

【解決手段】 本発明にかかる吸収液は、ガス中のCO₂又はH₂S又はその双方を吸収する吸収液であって、易水溶性のリン酸化合物を含むものであり、前記易水溶性のリン酸化合物としては、水に対する溶解性が極めて良好であり、下記構造式(2)で表されるリン酸化合物の一種以上を含有するものである。K₃PO₄、K₂HPO₄、KH₂PO₄、Na₃PO₄、Na₂HPO₄、(NaPO₃)_n、Na₄P₂O₇、Na₅P₃O₁₀・・・(2)また、アルカノールアミンを混合するようによい。

【選択図】 図1



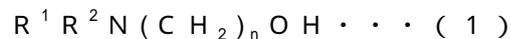
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ガス中の CO_2 又は H_2S 又はその双方を吸収する吸収液であって、
易水溶性のリン酸化合物を含むことを特徴とする吸収液。

【請求項 2】

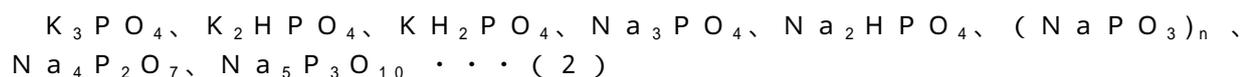
ガス中の CO_2 又は H_2S 又はその双方を吸収する吸収液であって、
易水溶性のリン酸化合物と、
下記一般式 (1) で表されるアミン化合物とを含むことを特徴とする吸収液。



ここで、式中、 R^1 は水素または $\text{C}_1 \sim 10$ のアルキル基、 R^2 は水素または $\text{C}_1 \sim 4$ のアルキル基、 $n = 2 \sim 5$ を示す。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 において、
前記易水溶性のリン酸化合物が、下記構造式 (2) で表されるリン酸化合物の一種以上を含有することを特徴とする吸収液。



【請求項 4】

請求項 2 において、
前記リン酸化合物の濃度が 0.5 ~ 10 重量% であり、一般式 (1) で表されるアミン化合物の濃度が 15 ~ 55 重量% であることを特徴とする吸収液。

【請求項 5】

CO_2 又は H_2S 又はその双方を含有するガスと吸収液とを接触させて CO_2 又は H_2S 又はその双方を除去する吸収塔と、 CO_2 又は H_2S 又はその双方を吸収した溶液を再生する再生塔と、再生塔で CO_2 又は H_2S 又はその双方を除去して再生した溶液を吸収塔で再利用する CO_2 又は H_2S 又はその双方の除去装置であって、

請求項 1 乃至 4 のいずれか一つの吸収液を用いてなることを特徴とする CO_2 又は H_2S 又はその双方の除去装置。

【請求項 6】

CO_2 又は H_2S 又はその双方を含有するガスと吸収液とを接触させて CO_2 又は H_2S 又はその双方を除去する吸収塔と、 CO_2 又は H_2S 又はその双方を吸収した溶液を再生する再生塔と、再生塔で CO_2 又は H_2S 又はその双方を除去して再生した溶液を吸収塔で再利用する CO_2 又は H_2S 又はその双方の除去方法であって、

請求項 1 乃至 4 のいずれか一つの吸収液を用いて CO_2 又は H_2S 又はその双方を除去することを特徴とする CO_2 又は H_2S 又はその双方の除去方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はガス中に含まれる CO_2 (二酸化炭素) 又は H_2S (硫化水素) 又はその双方を除去する吸収液、該吸収液を用いた CO_2 又は H_2S 又はその双方の除去装置及び方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、天然ガス、合成ガスなどの化学プラントで製造される各種産業ガス、燃焼排ガスなどのガス(処理対象ガス)中に含まれる酸性ガス、特に CO_2 を回収・除去する方法が研究され、種々の方法が提案されてきた。

燃焼排ガスを例にとると、燃焼排ガス中の CO_2 をアルカノールアミン水溶液等と接触させて除去し、回収する方法及び回収された CO_2 を大気へ放出することなく貯蔵する方法が精力的に研究されている。

【0003】

ここで、前記アルカノールアミンとしては、モノエタノールアミン、2-メチルアミノエタノール、2-エチルアミノエタノール、2-プロピルアミノエタノール、n-ブチルアミノエタノール、2-(イソプロピルアミノ)エタノール、3-エチルアミノプロパノールを用いることが可能である。

【0004】

しかし、MEAに代表される上記のようなアルカノールアミン水溶液を、燃焼排ガスなどのガス中のCO₂を吸収・除去する吸収剤として用いても、所定濃度のアミン吸収液の単位アミンモル当たりCO₂の吸収量、所定濃度におけるCO₂の吸収速度、さらには吸収後のアルカノールアミン水溶液の再生に要する熱エネルギーなどに照らして、必ずしも満足できるものではない。

10

【0005】

ところで、各種混合ガスからアミン化合物を用いて酸性ガスを分離する技術は数多く知られている。

先ず、特開昭53-100180号公報には、(1)環の一部であって、かつ第二炭素原子もしくは第三炭素原子のどちらかに結合された少なくとも50モル%と第三アミノアルコール少なくとも約10モル%とよりなるアミン混合物及び、(2)酸性ガスに対する物理的吸収剤である前期アミン混合物用の溶媒からなるアミン-溶媒液体吸収剤に通常ガス状の混合物を接触させることからなる酸性ガスの除去法が記載されている(特許文献1)。

立体障害アミンとしては2-ピペリジンエタノール〔2-(2-ヒドロキシエチル)-ピペリジン〕及び3-アミノ-3-メチル-1-ブタノールなどが、また溶媒としては25重量%までの水を含んでもよいスルホキソド化合物などが使用されている。

20

さらに、処理ガスの例としては高濃度の二酸化炭素及び硫化水素、例えば35%のCO₂及び10~12%のH₂Sを有する通常ガス状の混合物が例示され、また実施例にはCO₂そのものが使用されている。

【0006】

また、特開昭61-71819号公報には、立体障害アミン及びスルホランなどの非水溶媒を含む酸性ガススクラビング用組成物が記載されている(特許文献2)。立体障害第一モノアミノアルコールとして、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール(AMP)などが例示され、また用いられている。実施例では、処理されるガスとしてはCO₂と窒素、CO₂とヘリウムが用いられている。また、吸収剤としては、アミンと炭酸カリの水溶液なども使用されている。さらに水の使用についても記載されている。さらに本公報にはCO₂の吸収に対し、立体障害アミンの有利性について反応式を用いて説明している。

30

【0007】

また、ケミカルエンジニアリングサイエンス(Chemical Engineering Science)、41巻、2号、405~408頁には、常温付近において、AMPのようなヒンダードアミンとMEAのような直鎖アミンの各水溶液のCO₂やH₂Sに対する吸収速度が報告されている(非特許文献1)。これによると、CO₂分圧が1atmの場合、水溶液濃度0.1~0.3Mで両者に大差はない。しかし、濃度0.1Mの水溶液を用い、CO₂分圧を1、0.5、0.05atmと低下させると、0.05atmでは、AMPはMEAよりも吸収速度が大きく低下している。

40

【0008】

米国特許3,622,267号明細書には、メチルジエタノールアミン及びモノエチルモノエタノールアミンを含有する水生混合物を用い、原油などの部分酸化ガスなどの合成ガスに含まれる高分圧のCO₂、例えば40気圧の30%CO₂含有合成ガスを精製する技術が開示されている(特許文献3)。

【0009】

ドイツ公開特許1,542,415号公報には、CO₂、H₂S、COSの吸収速度向上のためモノアルキルアルカノールアミンなどを物理または化学吸収剤に添加する技術が開示されている(特許文献4)。同様にドイツ公開特許1,904,428号公報には、モ

50

ノエチルエタノールアミンがメチルジエタノールアミンの吸収速度を向上させる目的で添加される技術が開示されている。

【0010】

米国特許4,336,233号明細書には、天然ガス、合成ガス、ガス化石炭ガスの精製にピペラジンの0.81~1.3モル/リットル水溶液が洗浄液として、またピペラジンがメチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールミン、モノメチルエタノールアミンなどの溶媒と共に水溶液で洗浄液として使用される技術が開示されている(特許文献5)。

【0011】

同様に特開昭52-63171号公報には、第三級アルカノールアミン、モノアルキルアルカノールアミンなどにピペラジンまたはヒドロキシエチルピペラジンなどのピペラジン誘導体を促進剤として加えたCO₂吸収剤が開示されている(特許文献6)。

【0012】

【特許文献1】特開昭53-100180号公報

【特許文献2】特開昭61-71819号公報

【特許文献3】米国特許3,622,267号明細書

【特許文献4】ドイツ公開特許1,542,415号公報

【特許文献5】米国特許4,336,233号明細書

【特許文献6】特開昭52-63171号公報

【非特許文献1】ケミカルエンジニアリングサイエンス(Chemical Engineering Science) 20
(41巻、2号、405~408頁)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

前述のように燃焼排ガスからCO₂を効率よく、吸収・除去する方法が望まれている。特に、一定濃度のCO₂吸収剤(アミン化合物)を含む水溶液で燃焼排ガスを処理する場合、吸収剤単位モル当りのCO₂吸収量、水溶液の単位体積当りのCO₂吸収量及び吸収速度の大きい吸収剤を選択することが当面の課題である。

さらには、CO₂の吸収後、CO₂を分離して吸収液を再生させる際に必要な熱エネルギーの少ない吸収剤が望まれる。

【0014】

本発明は、前記問題に鑑み、燃焼排ガスを処理する際に、吸収剤単位モル当りのCO₂吸収量、水溶液の単位体積当りのCO₂吸収量及び吸収速度が大きく、しかもCO₂を分離して吸収液を再生させる際に必要な熱エネルギーの少ない吸収剤、CO₂又はH₂S又はその双方の除去装置及び除去方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0015】

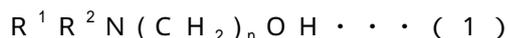
本発明者らは前記課題を解決すべく、燃焼排ガス中のCO₂の除去に用いられる吸収剤について鋭意検討した結果、特定のリン化合物単独、又は特定のリン化合物の水溶液に特定のアミン化合物を混合すると、CO₂吸収能力が大きく、しかもCO₂の離脱が極めて容易であることを見だし、本発明を完成した。

【0016】

上述した課題を解決するための本発明の第1の発明は、ガス中のCO₂又はH₂S又はその双方を吸収する吸収液であって、易水溶性のリン酸化合物を含むことを特徴とする吸収液にある。

【0017】

第2の発明は、ガス中のCO₂又はH₂S又はその双方を吸収する吸収液であって、易水溶性のリン酸化合物と、下記一般式(1)で表されるアミン化合物とを含むことを特徴とする吸収液にある。

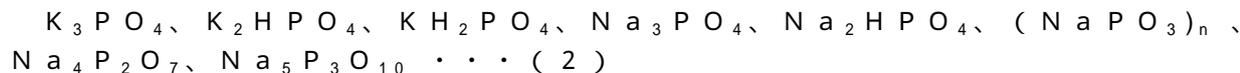


ここで、式中、 R^1 は水素または $C_1 \sim 10$ のアルキル基、 R^2 は水素または $C_1 \sim 4$ のアルキル基、 $n = 2 \sim 5$ を示す。

にある。

【0018】

第3の発明は、第1又は2の発明において、前記易水溶性のリン酸化合物が、下記構造式(2)で表されるリン酸化合物の一種以上を含有することを特徴とする吸収液にある。



【0019】

第4の発明は、第2の発明において、前記リン酸化合物の濃度が0.5～10重量%であり、一般式(1)で表されるアミン化合物の濃度が15～55重量%であることを特徴とする吸収液にある。

【0020】

第5の発明は、 CO_2 又は H_2S 又はその双方を含有するガスと吸収液とを接触させて CO_2 又は H_2S 又はその双方を除去する吸収塔と、 CO_2 又は H_2S 又はその双方を吸収した溶液を再生する再生塔と、再生塔で CO_2 又は H_2S 又はその双方を除去して再生した溶液を吸収塔で再利用する CO_2 又は H_2S 又はその双方の除去装置であって、第1乃至4のいずれか一つの吸収液を用いてなることを特徴とする CO_2 又は H_2S 又はその双方の除去装置にある。

【0021】

第6の発明は、 CO_2 又は H_2S 又はその双方を含有するガスと吸収液とを接触させて CO_2 又は H_2S 又はその双方を除去する吸収塔と、 CO_2 又は H_2S 又はその双方を吸収した溶液を再生する再生塔と、再生塔で CO_2 又は H_2S 又はその双方を除去して再生した溶液を吸収塔で再利用する CO_2 又は H_2S 又はその双方の除去方法であって、第1乃至4のいずれか一つの吸収液を用いて CO_2 又は H_2S 又はその双方を除去することを特徴とする CO_2 又は H_2S 又はその双方の除去方法にある。

【発明の効果】

【0022】

本発明によれば、 CO_2 吸収量と CO_2 吸収速度、再生エネルギーの点で従来のモノエタノールアミンを用いる場合よりも CO_2 を効率よく除去でき、 CO_2 又は H_2S 又はその双方の除去設備において、実用上その貢献が大となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

以下、この発明につき図面を参照しつつ詳細に説明する。なお、この実施形態及び実施例によりこの発明が限定されるものではない。また、下記実施形態及び実施例における構成要素には、当業者が容易に想定できるもの、あるいは実質的に同一のものが含まれる。

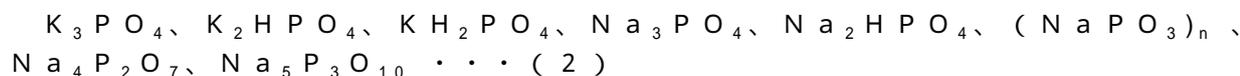
【0024】

[発明の実施形態]

本発明にかかる第1の吸収液は、ガス中の CO_2 又は H_2S 又はその双方を吸収する吸収液であって、易水溶性のリン酸化合物を含むものである。

【0025】

ここで、前記易水溶性のリン酸化合物は、水に対する溶解性が極めて良好であり、下記構造式(2)で表されるリン酸化合物の一種以上を含有するものである。



【0026】

図2は、 CO_2 ローディングと反応熱量との関係の試験結果を示し、 K_3PO_4 がMEA、EAEよりも反応熱量が低いことを示しており、 CO_2 を分離して吸収液を再生させる際に必要な熱エネルギーの少ないことが示されている。

【0027】

10

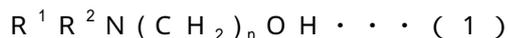
20

30

40

50

また、本発明にかかる第2の吸収液は、ガス中のCO₂又はH₂S又はその双方を吸収する吸収液であって、易水溶性のリン酸化合物と、下記一般式(1)で表されるアミン化合物とを含むものである。



ここで、式中、R¹は水素またはC₁~₁₀のアルキル基、R²は水素またはC₁~₄のアルキル基、n = 2 ~ 5を示す。

【0028】

前記アミン化合物の中で、特にアルカノールアミンとしては、モノエタノールアミン(MEA)、2-メチルアミノエタノール(MAE)、2-エチルアミノエタノール(WAE)、2-プロピルアミノエタノール、n-ブチルアミノエタノール、2-(イソプロピルアミノ)エタノール、3-エチルアミノプロパノールを用いることが可能である。

10

【0029】

後述する実施例から明らかなように、本発明で用いる吸収液として、CO₂飽和吸収量の高いリン酸系化合物をアルカノールアミンに所定量を添加することで、従来のモノエタノールアミンに比べ同等以上の性能を示し、単位モル当りのCO₂吸収量もモノエタノールアミン(MEA)よりも多くなる。

【0030】

また、前記易水溶性のリン酸化合物と、一般式(1)で表されるアミン化合物との配合の割合は、前記リン酸化合物の濃度としては0.5~10重量%であり、一般式(1)で表されるアミン化合物の濃度としては15~55重量%とするのが好ましい。

20

【0031】

本発明の燃焼排ガス中のCO₂を除去する方法で採用できるプロセスは特に限定されないが、その一例について図1を参照して説明する。

図1では主要設備のみ示し、付属設備は省略した。図1において、符号1は脱CO₂塔、2は下部充填部、3は上部充填部またはトレイ、4は脱CO₂塔、5は脱CO₂燃焼排ガス排出口、6は吸収液供給口、7はノズル、8は必要に応じて設けられる燃焼排ガス冷却器、9はノズル、10は充填部、11は加湿冷却水循環ポンプ、12は補給水供給ライン、13はCO₂を吸収した吸収液排出ポンプ、14は熱交換器、15は吸収液再生塔、16はノズル、17は下部充填部、18は再生加熱器(リボイラー)、19は上部充填部、20は還流水ポンプ、21はCO₂分離器、22は回収CO₂排出ライン、23は再生塔還流冷却器、24はノズル、25は再生塔還流水供給ライン、26は燃焼排ガス供給ブロー、27は冷却器、28は再生塔還流水供給口である。

30

【0032】

図1において、燃焼排ガスは燃焼排ガス供給ブローにより燃焼排ガス冷却器8に押し込まれ、ノズル9からの加湿冷却水と充填部10で接触し、加湿冷却され、脱CO₂塔燃焼排ガス供給口4を通過して脱CO₂塔1へ導かれる。燃焼排ガスと接触した加湿冷却水は燃焼排ガス冷却器8の下部にたまり、ポンプ11によりノズル9へ循環使用される。加湿冷却水は燃焼排ガスを加湿冷却することにより徐々に失われるので、補給水供給ライン12により補充される。

【0033】

脱CO₂塔1に押し込まれた燃焼排ガスは、ノズル7から供給される一定濃度の吸収液と充填部2で向流接触させられ、脱CO₂燃焼排ガス中のCO₂は吸収液に吸収除去され、脱CO₂燃焼排ガスは上部充填部3へと向かう。脱CO₂塔1に供給される吸収液はCO₂を吸収し、その吸収による反応熱のため、通常供給口6における温度よりも高温となり、CO₂を吸収した吸収液排出ポンプ13により熱交換器14に送られ、加熱され、吸収液再生塔5へ導かれる。再生された吸収液の温度調節は熱交換器14あるいは必要に応じて熱交換器14と供給液供給口6の間に設けられる冷却器27により行う事ができる。

40

【0034】

再生塔15では、再生加熱器18による加熱により下部充填部17で吸収液が再生され、熱交換器14により冷却され脱CO₂塔1へ戻される。吸収液再生塔15の上部におい

50

て、吸収液から分離されたCO₂はノズル24より供給される還流水と上部充填部19で接触し、再生塔還流冷却器23により冷却され、CO₂分離器21にてCO₂に同伴した水蒸気が凝縮した還流水と分離され、回収CO₂排出ライン22よりCO₂回収工程へ導かれる。還流水の一部は還流水ポンプ20で、再生塔へ還流され、一部は再生塔還流水供給ライン25を経て脱CO₂塔1の再生塔還流水供給口28に供給される。この再生還流水には微量の吸収液が含まれているので、脱CO₂塔1の上部充填部3で排ガスと接触し、排ガスに含まれる微量のCO₂の除去に貢献する。

【実施例】

【0035】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

10

(実施例1～6、比較例1)

温度調節した恒温水槽内に設置した150mlガラス製反応容器に、リン酸カリウム(実施例1)の30wt%水溶液を100ml入れた。吸収液の温度を40℃に保ち、攪拌しながらポンベから試験ガスを大気圧下1リットル/分の流速で通した。

比較例としてEAEの30%水溶液で同様の試験を行った。試験ガスは、CO₂ 10モル%、O₂ 3モル%、N₂ 90モル%の組成を有する40℃のモデル燃焼ガス(LNG 焚き相当)を用いた。

試験ガスを通し続け、出入りガスのCO₂濃度が等しくなった時点で、吸収液に吸収されたCO₂量について、CO₂分析計(全有機炭素計)を用いて求め、飽和CO₂吸収量を求めた。

20

【0036】

また、ガラス容器出口のガス中のCO₂濃度と通気時間との関係から、通気開始時における接線の傾きを求め、吸収液のCO₂初期吸収速度を同程度のEAE水溶液との比で求めた。

【0037】

次に、2-エチルアミノエタノール(WAE)50%にK₃PO₄を3%(実施例2)及び1%、5%、7%(実施例3、4、5)加えたもの、及びK₂HPO₄を3%(実施例6)、メチルピペラジン(MPZ)3%(比較例1)を添加した。その際におけるCO₂吸収量、吸収速度を「表1」に示す。なお、表1中において、吸収速度比は、基準のモノエタノールアミン(MEA)30%の吸収速度を1.0とした場合の比率である。

30

【0038】

【表 1】

表1

	吸収試験溶液 (配合量: wt%)		CO ₂ 飽和吸収量 (molCO ₂ /mol)	吸収速度比*
	アミン	リン酸		
実施例1	—	K ₃ PO ₄ (30)	0.99	0.52
実施例2	EAE (50)	K ₃ PO ₄ (1)	0.54	1.08
実施例3	EAE (50)	K ₃ PO ₄ (3)	0.56	1.07
実施例4	EAE (50)	K ₃ PO ₄ (5)	0.60	1.02
実施例5	EAE (50)	K ₃ PO ₄ (7)	0.55	1.00
実施例6	EAE (50)	K ₂ HPO ₄ (3)	0.55	1.07
比較例1	EAE (50)	MPZ (3)	0.54	1.01

* 基準のMEA30%の吸収速度を1.0とした場合の比率

【0039】

(試験例)

吸収液を再生する際に必要な熱エネルギーをさらに調べるため、リン酸カリウム30%とMEA、EAEのCO₂の反応熱を測定した。

その結果を図2に示す。リン酸カリウムを用いることで、高CO₂モルローディングにおいても反応熱が低く、再生熱エネルギーを小さくすることが可能になることが判明した。

【産業上の利用可能性】

【0040】

以上のように、本発明にかかる吸収液は、燃焼排ガスを処理する際に、吸収剤単位モル当りのCO₂吸収量、水溶液の単位体積当りのCO₂吸収量及び吸収速度が大きく、しかもCO₂を分離して吸収液を再生させる際に必要な熱エネルギーの少ないものとなり、CO₂除去設備に用いて適している。

【図面の簡単な説明】

【0041】

【図1】本発明で採用できる工程の一例の説明図である。

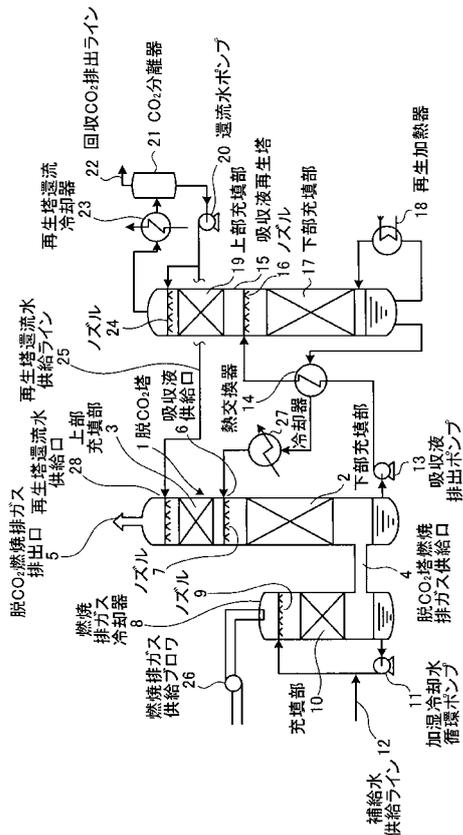
【図2】本発明の作用効果を実証する試験データを示す図である。

【符号の説明】

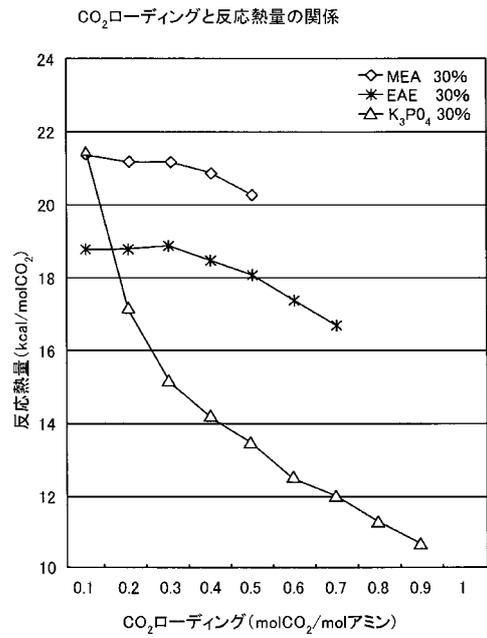
【0042】

- 1 脱CO₂塔
- 15 吸収再生塔

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)
B 0 1 D 53/34 1 3 5

(72)発明者 三村 富雄
大阪府大阪市北区中之島3丁目6番16号 関西電力株式会社内

(72)発明者 八木 靖幸
大阪府大阪市北区中之島3丁目6番16号 関西電力株式会社内

(72)発明者 小椋 幸喜
大阪府大阪市北区中之島3丁目6番16号 関西電力株式会社内

Fターム(参考) 4D002 AA03 AA09 AB01 BA02 CA07 DA18 DA31 EA08 GA01 GB08
HA01
4D020 AA03 AA04 BA11 BA16 BA19 BB03 BC01 CB08 DA03 DB07