

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5627534号  
(P5627534)

(45) 発行日 平成26年11月19日(2014.11.19)

(24) 登録日 平成26年10月10日(2014.10.10)

(51) Int.Cl.

F I

**B O 1 D 53/14 (2006.01)**

B O 1 D 53/14 1 O 2

B O 1 D 53/14 1 O 3

請求項の数 3 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2011-92479 (P2011-92479)	(73) 特許権者	000006208
(22) 出願日	平成23年4月18日 (2011. 4. 18)		三菱重工業株式会社
(62) 分割の表示	特願2004-360528 (P2004-360528)		東京都港区港南二丁目16番5号
	の分割	(73) 特許権者	000156938
原出願日	平成16年12月13日 (2004.12.13)		関西電力株式会社
(65) 公開番号	特開2011-152542 (P2011-152542A)		大阪府大阪市北区中之島三丁目6番16号
(43) 公開日	平成23年8月11日 (2011. 8. 11)	(74) 代理人	100089118
審査請求日	平成23年4月18日 (2011. 4. 18)		弁理士 酒井 宏明
		(74) 代理人	100118762
			弁理士 高村 順
		(72) 発明者	市原 太郎
			東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 吸収液、吸収液を用いたガス中のCO<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>S除去装置及び方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ガス中のCO<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>S又はその双方を吸収する吸収液であって、  
モノエタノールアミン(MEA)からなる第1の化合物成分と、  
1-(2-アミノエチル)ピペラジン(AEPZ)からなる第2の化合物成分とを含み

第1の化合物成分が15重量%以上、45重量%以下の範囲で含むと共に、第2の化合物成分が15重量%以上、45重量%以下の範囲で含み、且つ全体で30重量%を超え、90重量%以下であることを特徴とする吸収液。

【請求項2】

CO<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>S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<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>S又はその双方を除去する吸収塔と、CO<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>S又はその双方を吸収した溶液を再生する再生塔と、前記再生塔でCO<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>S又はその双方を除去して再生した溶液を、前記吸収塔に戻して再利用するCO<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>S又はその双方の除去装置であって、請求項1の吸収液を用いてなることを特徴とするCO<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>S又はその双方の除去装置。

【請求項3】

CO<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>S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<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>S又はその双方を除去する吸収塔と、CO<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>S又はその双方を吸収した溶液を再生する再生塔と、前記再生塔でCO<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>S又はその双方を除去して再生した溶液を、前記吸収塔に戻して再利用するCO<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>S又はその双方の除去方法であって、請求項1の吸

収液を用いてCO<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>S又はその双方を除去することを特徴とするCO<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>S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<sub>2</sub>（二酸化炭素）又はH<sub>2</sub>S（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<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>S又はその双方の除去装置及び方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、地球の温暖化現象の原因の一つとして、CO<sub>2</sub>による温室効果が指摘され、地球環境を守る上で国際的にもその対策が急務となってきた。CO<sub>2</sub>の発生源としては、化石燃料を燃焼させるあらゆる人間の活動分野に及び、その排出抑制への要求が一層強まる傾向にある。これに伴い大量の化石燃料を使用する火力発電所などの動力発生設備を対象に、ボイラの燃焼排ガスをアルカノールアミン水溶液等と接触させ、ガス中のCO<sub>2</sub>を除去し、回収する方法、及び回収されたCO<sub>2</sub>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。また、アルカノールアミン水溶液はCO<sub>2</sub>（二酸化炭素）以外にH<sub>2</sub>S（硫化水素）等の酸性ガスとも反応する為、化学工業においては、酸性ガス全般の除去・回収を目的として、各種ガスの精製プロセスにおいて広く用いられている。

【0003】

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（MEA）、エチルアミノエタノール（EAE）、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン（MDEA）、ジイソプロパノールアミン、ジグリコールアミンなどを挙げることができるが、通常モノエタノールアミン（MEA）が好んで用いられる。

【0004】

さらに、前記アルカノールアミンを複数種混合させることにより、それら単独では達成できない性能を具備出来る効果が開示されている（例えば、MEAとAMPの混合液の性能が開示されている。特許文献1）。また、アルカノールアミンの吸収性能向上のため、吸収助剤としてピペラジン等の環状アミン、エチレンジアミン等の直鎖状アミンを用いることが提案されている（特許文献2、特許文献3、特許文献4、特許文献5）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開平6-343858号公報

【特許文献2】米国特許第4336233号明細書

【特許文献3】特開平1-231921号公報

【特許文献4】特公昭61-19286号公報

【特許文献5】米国特許第6436174号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

大規模プラントにおいて大量のCO<sub>2</sub>を回収する場合には、できるだけ少ないエネルギーで回収できる装置が、望まれている。これを可能とする為には、吸収液循環量の低減と、吸収したCO<sub>2</sub>を解離させるのに必要な熱量の低減が必要である。吸収液循環量の低減の為には、吸収液の単位吸収液量あたりの吸収容量を増加させる必要があり、このためしばしば吸収液は、アミン化合物の高濃度化が図られる。

【0007】

しかしながら、アミン化合物の高濃度化においては、粘度および腐食性が上昇するという問題点が指摘されている（特許文献4）。このうち、腐食性に関しては、腐食防止剤の添加や配管材の選定により回避可能であるが、粘度に関しては通常のプロセス上、容易に

10

20

30

40

50

は回避できない問題となる。

【0008】

また、アミン化合物の種類によっては、溶媒に対する溶解度が低い為に高濃度化が困難なものもある。例えば特許文献3に記されるピペラジンは、水への溶解度が低い上、それがCO<sub>2</sub>との反応により生成するピペラジンカルバメートの液への溶解度が低い為、添加レベルは0、8モル/リットル以下の濃度に制限されている。

【0009】

また特許文献5には、さらに環内に窒素原子を含み分岐ヒドロキシル基あるいは分岐アルキル基を有する化合物を広い濃度範囲(0.1~50%)で用いる吸収液が有用であることが示されているが、アルコール類の添加が必須条件となっている。

【0010】

前記MEA、などの公知のアルカノールアミンは、水と任意の比率で混合が可能であるため高濃度化が容易なものが多い。しかしながらそれら1種類のみを含む水溶液においては、濃度を増加させた際に、吸収容量性能が濃度に比例しない場合がある。従ってアミンの種類によっては、高濃度化を図っても、期待された吸収液循環量の低減の効果が得られない場合がある。従って、CO<sub>2</sub>回収エネルギーの低減の為には、含窒素化合物の高濃度化によって、粘度の上昇が抑えられ、なおかつ、吸収容量性能・吸収反応熱性能が効果的に向上する、吸収液の開発が課題となっていた。

【0011】

本発明は、前記問題に鑑み、含窒素化合物の高濃度化によっても、粘度の上昇が抑えられると共に、吸収容量性能・吸収反応熱性能が効果的に向上する吸収液、吸収液を用いたCO<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>S又はその双方の除去装置及び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】

【0012】

本発明者らは前記課題に鑑み、ガス中のCO<sub>2</sub>を除去する際に用いられる吸収液について鋭意検討した結果、アルカノールアミンと特定の構造を有する含窒素化合物の混合水溶液が、高濃度領域においても粘度上昇が抑えられ、同重量%濃度のアルカノールアミンおよび含窒素化合物単独の水溶液に比べて優れたCO<sub>2</sub>吸収容量性能・吸収反応熱性能を示すことを見出し、ガス中のCO<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>Sの除去を少ないエネルギーで除去できる、吸収液及び該吸収液を用いたCO<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>S除去装置及び方法を提供する本発明を完成させることが出来た。

【0013】

上述の課題を解決するための本発明の第1の発明は、ガス中のCO<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>S又はその双方を吸収する吸収液であって、モノエタノールアミン(MEA)からなる第1の化合物成分と、1-(2-アミノエチル)ピペラジン(AEPZ)からなる第2の化合物成分とを含み、第1の化合物成分が15重量%以上、45重量%以下の範囲で含むと共に、第2の化合物成分が15重量%以上、45重量%以下の範囲で含む、且つ全体で30重量%を超え、90重量%以下であることを特徴とする吸収液にある。

【0014】

第2の発明は、CO<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>S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<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>S又はその双方を除去する吸収塔と、CO<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>S又はその双方を吸収した溶液を再生する再生塔と、前記再生塔でCO<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>S又はその双方を除去して再生した溶液を、前記吸収塔に戻して再利用するCO<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>S又はその双方の除去装置であって、請求項1の吸収液を用いてなることを特徴とするCO<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>S又はその双方の除去装置にある。

【0015】

第3の発明は、CO<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>S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<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>S又はその双方を除去する吸収塔と、CO<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>S又はその双方を吸収した溶液を再生する再生塔と、前記再生塔でCO<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>S又はその双方を除去して再生した溶液を、前記吸収塔に戻して再利用するCO<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>S又はその双方の除去方法であって

10

20

30

40

50

、請求項 1 の吸収液を用いて  $\text{CO}_2$  又は  $\text{H}_2\text{S}$  又はその双方を除去することを特徴とする  $\text{CO}_2$  又は  $\text{H}_2\text{S}$  又はその双方の除去方法にある。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、ガス中の  $\text{CO}_2$  又は  $\text{H}_2\text{S}$  又はその双方を吸収する第 1 の含窒素化合物成分であるアルカノールアミンと、分子内に 1 級、2 級、3 級の窒素を 2 つ以上有する含窒素化合物、又は全て有する含窒素化合物からなる第 2 の成分とを含む吸収液を用いることにより、高濃度領域においても粘度の上昇を抑ええることができると共に、同重量%濃度のアルカノールアミンおよび含窒素化合物単独の水溶液に比べて優れた  $\text{CO}_2$  又は  $\text{H}_2\text{S}$  除去性能を有し、しかも吸収反応熱性能に優れたものを提供できる。

10

【0017】

また、アミン濃度 30 重量%以上の高濃度の吸収液を用いる際、同濃度のアミン単独の使用に比べて優れた吸収容量性能・吸収反応熱性能を有する吸収液が提供される為、アミン単独の使用に比べて吸収液循環量の低減と、吸収した  $\text{CO}_2$  又は  $\text{H}_2\text{S}$  又はその双方を解離させるのに必要な熱量の低減が図れる。吸収液循環量が低減できると、措置がコンパクトになるだけでなく、解離させるのに必要な熱量が少なくて済み、また、解離熱そのものが低減できると、少ないエネルギーで回収が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図 1】図 1 は、 $\text{CO}_2$  除去装置の概略図である。

20

【発明を実施するための形態】

【0019】

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、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、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。

【0020】

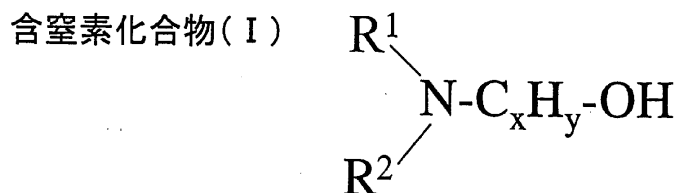
[発明の実施形態]

本発明にかかる吸収液は、ガス中の  $\text{CO}_2$  又は  $\text{H}_2\text{S}$  又はその双方を吸収する吸収液であって、第 1 の化合物成分と、分子内に 1 級、2 級、3 級の窒素を少なくとも 2 種類以上有する含窒素化合物、又は全て有する含窒素化合物からなる第 2 の化合物成分とを含むものである。

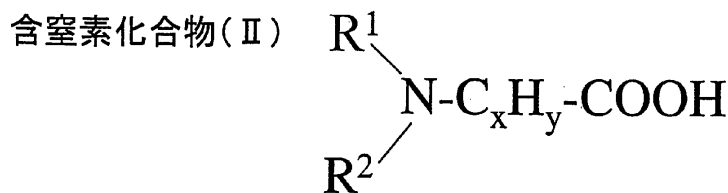
30

ここで、前記第 1 の化合物成分は、下記化合物または、これらの混合物である。

【化 1】

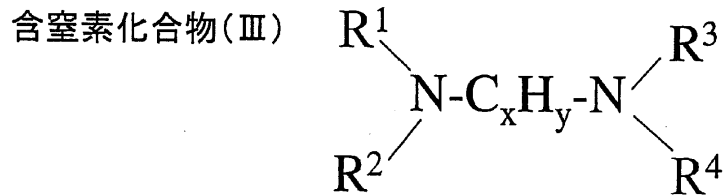


【化 2】



40

## 【化3】



ここで、式(I)~(III)中、

x、yは、 $1 \leq x \leq 5$ 、 $2 \leq y \leq 10$ であり、

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ は、 $-C_iH_jO_kN_l$  (ここで、 $i = 0 \sim 10$ 、 $j = 1 \sim 21$ 、 $k = 0 \sim 5$ 、 $l = 0 \sim 5$ である。)である。 10

## 【0021】

ここで、本発明で用いられる式(I)にかかる吸収液は、例えばモノエタノールアミン(MEA)、メチルジエタノールアミン(MDEA)、ジエタノールアミン(DEA)、トリエタノールアミン(TEA)、ジイソプロパノールアミン(DIPA)、3-アミノ-1-プロパノール(AP)、2-アミノ-2-メチルプロパノール(AMP)、エチルジエタノールアミン(EDEA)、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(EAE)、2-n-プロピルアミノエタノール、2-n-ブチルアミノエタノール(n-BAE)、2-n-ペン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、2-sec-ブチルアミノエタノール、2-イソブチルアミノエタノール(IBAЕ)、2-ジメチルアミノエタノール(DMAE)、2-ジエチルアミノエタノール(DEAE)等を例示することができる。 20

## 【0022】

ここで、本発明で用いられる式(II)にかかる吸収液は、例えば2、3-ジアミノプロピオン酸(DAPA)、グリシン等を例示することができる。

## 【0023】

ここで、本発明で用いられる下記式(III)にかかる吸収液は、例えば1，2-エチレンジアミン等を例示することができる。

なお、これら含窒素化合物は、2種以上を混合して用いてもよい。

## 【0024】

また、本発明において、前記第2の化合物成分としては、1)環内に2級又は3級の窒素有する含窒素化合物、2)環内に2級及び3級の窒素有する含窒素化合物、3)前記2)又は3)において、環から分岐する置換基のいずれかに窒素有する含窒素化合物、4)前記3)において、前記環から分岐する置換基に1級の窒素有する含窒素化合物、5)前記第2の化合物成分が、分子内に少なくとも3つ以上の窒素有する含窒素化合物、6)前記5)において、分子内に少なくとも異なる等級の窒素有する含窒素化合物のいずれかを用いることができる。 30

## 【0025】

以下、前記1)乃至6)の含窒素化合物の一例を下記式(III)乃至式(XX)に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。 40

ここで、式(IV)及び(V)で示される含窒素化合物は、式中に直鎖含窒素化合物で、1級、2級、3級の窒素有するものである。

## 【0026】

また、式(VI)乃至(XIII)で示される含窒素化合物は、環状含窒素化合物で、1級、2級、3級の窒素有するものである。

## 【0027】

また、式(XIV)乃至(XIX)で示される含窒素化合物は、環状含窒素化合物であると共に、環状部分と分岐部分に窒素有する等級が異なるものを有するものである。

## 【0028】

また、式(XX)で示される含窒素化合物は、環状含窒素化合物であると共に、少なく 50

とも3以上の窒素を含み、しかも分子内に少なくとも窒素の等級が異なるものを有するものである。

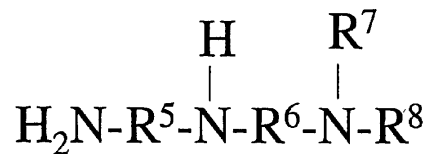
【0029】

ここで、本発明で用いられる下記式(IV)にかかる吸収液は、例えば4,7-ジアザ-2-アミノ-2-エチル-7-メチルオクタン等を例示することができる。

【0030】

【化4】

含窒素化合物(IV)



10

ここで、式(IV)中、

$\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ は、 $-\text{C}_i\text{H}_j\text{O}_k\text{N}_l$  (ここで、 $i = 0 \sim 10$ 、 $j = 0 \sim 26$ 、 $k = 0 \sim 5$ 、 $l = 0 \sim 5$ である。)である。

$\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ は、 $-\text{C}_i\text{H}_j\text{O}_k\text{N}_l$  (ここで、 $i = 1 \sim 10$ 、 $j = 0 \sim 26$ 、 $k = 0 \sim 5$ 、 $l = 0 \sim 5$ である。)である。

【0031】

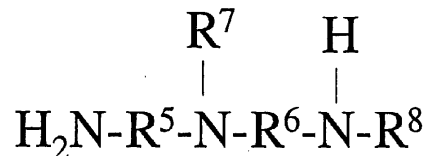
ここで、本発明で用いられる下記式(V)にかかる吸収液は、例えば4,7-ジアザ-2-アミノ-2,4-ジエチルオクタン等を例示することができる。

20

【0032】

【化5】

含窒素化合物(V)



ここで、式(V)中、

$\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ は、 $-\text{C}_i\text{H}_j\text{O}_k\text{N}_l$  (ここで、 $i = 0 \sim 10$ 、 $j = 0 \sim 26$ 、 $k = 0 \sim 5$ 、 $l = 0 \sim 5$ である。)である。

30

$\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ は、 $-\text{C}_i\text{H}_j\text{O}_k\text{N}_l$  (ここで、 $i = 1 \sim 10$ 、 $j = 0 \sim 26$ 、 $k = 0 \sim 5$ 、 $l = 0 \sim 5$ である。)である。

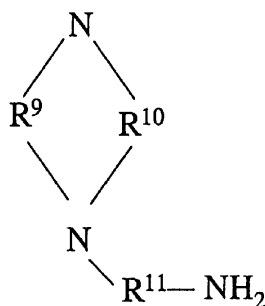
【0033】

ここで、本発明で用いられる下記式(VI)にかかる吸収液は、例えば1-(2-アミノエチル)ピペラジン(AEPZ)などを例示することができる。

【0034】

【化6】

含窒素化合物(VI)



40

ここで、式(VI)中、

$\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{11}$ は、 $-\text{C}_i\text{H}_j\text{O}_k\text{N}_l$  (ここで、 $i = 0 \sim 10$ 、 $j = 0 \sim 26$ 、 $k = 0 \sim 5$ 、 $l = 0 \sim 5$ である。)である。

$\text{R}^{10}$ は、 $-\text{C}_i\text{H}_j\text{O}_k\text{N}_l$  (ここで、 $i = 1 \sim 10$ 、 $j = 0 \sim 26$ 、 $k = 0 \sim 5$ 、 $l = 0$

50

~ 5である。)である。

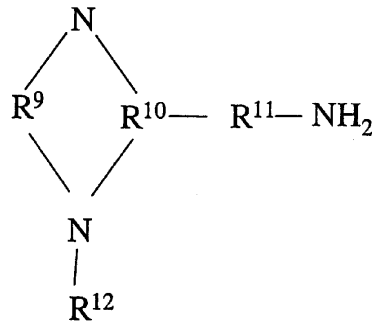
【0035】

ここで、本発明で用いられる下記式(VII)にかかる吸収液は、例えば1-メチル-2-アミノメチルピペラジン等を例示することができる。

【0036】

【化7】

含窒素化合物(VII)



10

ここで、式(VII)中、

$\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{11}$ は、 $-\text{C}_i\text{H}_j\text{O}_k\text{N}_l$  (ここで、 $i = 0 \sim 10$ 、 $j = 0 \sim 26$ 、 $k = 0 \sim 5$ 、 $l = 0 \sim 5$ である。)である。

$\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{12}$ は、 $-\text{C}_i\text{H}_j\text{O}_k\text{N}_l$  (ここで、 $i = 1 \sim 10$ 、 $j = 0 \sim 26$ 、 $k = 0 \sim 5$ 、 $l = 0 \sim 5$ である。)である。

20

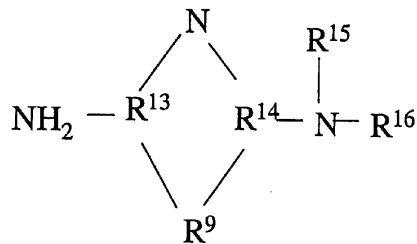
【0037】

ここで、本発明で用いられる下記式(VIII)にかかる吸収液は、例えば(2-アミノ)-(5ジメチルアミノ)ピロリジン等を例示することができる。

【0038】

【化8】

含窒素化合物(VIII)



30

ここで、式(VIII)中、

$\text{R}^9$ は、 $-\text{C}_i\text{H}_j\text{O}_k\text{N}_l$  (ここで、 $i = 0 \sim 10$ 、 $j = 0 \sim 26$ 、 $k = 0 \sim 5$ 、 $l = 0 \sim 5$ である。)である。

$\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$ は、 $-\text{C}_i\text{H}_j\text{O}_k\text{N}_l$  (ここで、 $i = 1 \sim 10$ 、 $j = 0 \sim 26$ 、 $k = 0 \sim 5$ 、 $l = 0 \sim 5$ である。)である。

【0039】

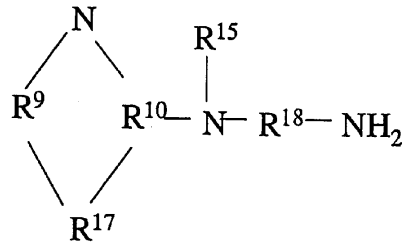
ここで、本発明で用いられる下記式(IX)にかかる吸収液は、例えば2-(アミノエチル(メチルアミノ))ピロリジン等を例示することができる。

40

【0040】

【化9】

## 含窒素化合物(IX)



ここで、式(IX)中、

$R^9$ 、 $R^{18}$ は、 $-C_iH_jO_kN_l$  (ここで、 $i = 0 \sim 10$ 、 $j = 0 \sim 26$ 、 $k = 0 \sim 5$ 、 $l = 0 \sim 5$ である。)である。

$R^{10}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{17}$ は、 $-C_iH_jO_kN_l$  (ここで、 $i = 1 \sim 10$ 、 $j = 0 \sim 26$ 、 $k = 0 \sim 5$ 、 $l = 0 \sim 5$ である。)である。

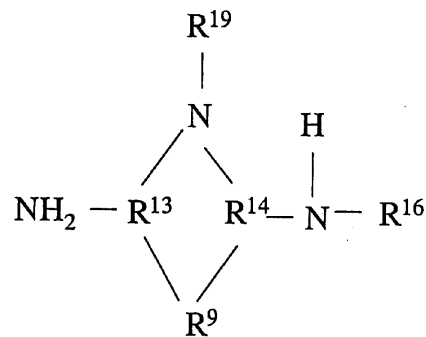
【0041】

ここで、本発明で用いられる下記式(X)にかかる吸収液は、例えば(1-メチル)(2-アミノ)-(5メチルアミノ)ピロリジン等を例示することができる。

【0042】

【化10】

## 含窒素化合物(X)



ここで、式(X)中、

$R^9$ は、 $-C_iH_jO_kN_l$  (ここで、 $i = 0 \sim 10$ 、 $j = 0 \sim 26$ 、 $k = 0 \sim 5$ 、 $l = 0 \sim 5$ である。)である。

$R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{19}$ は、 $-C_iH_jO_kN_l$  (ここで、 $i = 1 \sim 10$ 、 $j = 0 \sim 26$ 、 $k = 0 \sim 5$ 、 $l = 0 \sim 5$ である。)である。

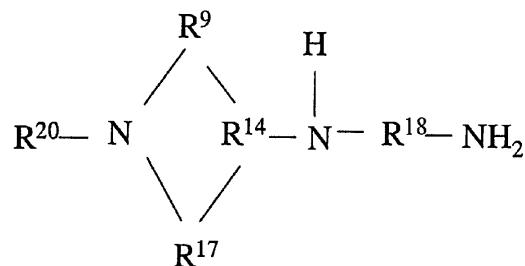
【0043】

ここで、本発明で用いられる下記式(XI)にかかる吸収液は、例えば(1-メチル)(2-アミノエチルアミノ)ピロリジン等を例示することができる。

【0044】

【化11】

## 含窒素化合物(XI)



ここで、式(XI)中、

$R^9$ 、 $R^{18}$ は、 $-C_iH_jO_kN_l$  (ここで、 $i = 0 \sim 10$ 、 $j = 0 \sim 26$ 、 $k = 0 \sim 5$ 、 $l = 0 \sim 5$ である。)である。

10

20

30

40

50



$R^{14}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{20}$ は、 $-C_iH_jO_kN_l$  (ここで、 $i = 1 \sim 10$ 、 $j = 0 \sim 26$ 、 $k = 0 \sim 5$ 、 $l = 0 \sim 5$ である。)である。

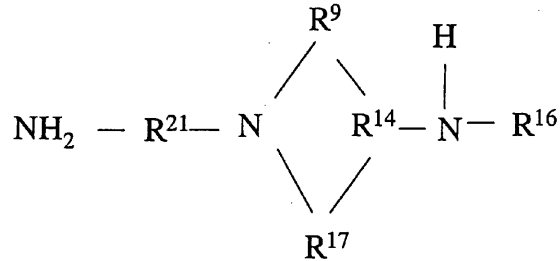
【0045】

ここで、本発明で用いられる下記式(XII)にかかる吸収液は、例えば(1-アミノメチル)(4-メチルアミノ)ピペリジン等を例示することができる。

【0046】

【化12】

### 含窒素化合物(XII)



10

ここで、式(XII)中、

$R^9$ 、 $R^{21}$ は、 $-C_iH_jO_kN_l$  (ここで、 $i = 0 \sim 10$ 、 $j = 0 \sim 26$ 、 $k = 0 \sim 5$ 、 $l = 0 \sim 5$ である。)である。

$R^{14}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ は、 $-C_iH_jO_kN_l$  (ここで、 $i = 1 \sim 10$ 、 $j = 0 \sim 26$ 、 $k = 0 \sim 5$ 、 $l = 0 \sim 5$ である。)である。

20

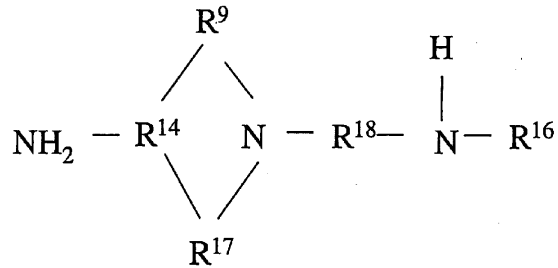
【0047】

ここで、本発明で用いられる下記式(XIII)にかかる吸収液は、例えば(1-メチルアミノエチル)4-アミノピペリジン等を例示することができる。

【0048】

【化13】

### 含窒素化合物(XIII)



30

ここで、式(XIII)中、

$R^9$ 、 $R^{18}$ は、 $-C_iH_jO_kN_l$  (ここで、 $i = 0 \sim 10$ 、 $j = 0 \sim 26$ 、 $k = 0 \sim 5$ 、 $l = 0 \sim 5$ である。)である。

$R^{14}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ は、 $-C_iH_jO_kN_l$  (ここで、 $i = 1 \sim 10$ 、 $j = 0 \sim 26$ 、 $k = 0 \sim 5$ 、 $l = 0 \sim 5$ である。)である。

【0049】

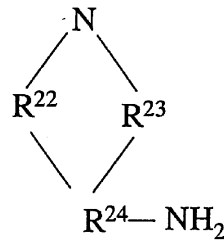
ここで、本発明で用いられる下記式(XIV)にかかる吸収液は、例えば4-アミノピペリジン等を例示することができる。

40

【0050】

【化14】

含窒素化合物(XIV)



ここで、式(XIV)中、

$R^{22}$ は、 $-C_iH_jO_kN_l$  (ここで、 $i = 0 \sim 10$ 、 $j = 0 \sim 26$ 、 $k = 0 \sim 5$ 、 $l = 0 \sim 5$ である。)である。

$R^{23}$ 、 $R^{24}$ は、 $-C_iH_jO_kN_l$  (ここで、 $i = 1 \sim 10$ 、 $j = 0 \sim 26$ 、 $k = 0 \sim 5$ 、 $l = 0 \sim 5$ である。)である。

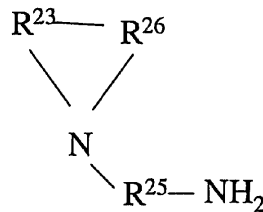
【0051】

ここで、本発明で用いられる下記式(XV)にかかる吸収液は、例えば(1-アミノメチル)ピペリジン等を例示することができる。

【0052】

【化15】

含窒素化合物(XV)



ここで、式(XV)中、

$R^{25}$ は、 $-C_iH_jO_kN_l$  (ここで、 $i = 0 \sim 10$ 、 $j = 0 \sim 26$ 、 $k = 0 \sim 5$ 、 $l = 0 \sim 5$ である。)である。

$R^{23}$ 、 $R^{26}$ は、 $-C_iH_jO_kN_l$  (ここで、 $i = 1 \sim 10$ 、 $j = 0 \sim 26$ 、 $k = 0 \sim 5$ 、 $l = 0 \sim 5$ である。)である。

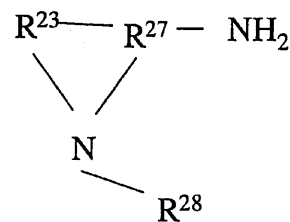
【0053】

ここで、本発明で用いられる下記式(XV1)にかかる吸収液は、例えばN-メチル-2-アミノピペリジン等を例示することができる。

【0054】

【化16】

含窒素化合物(XVI)



ここで、式(XVI)中、

$R^{23}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{28}$ は、 $-C_iH_jO_kN_l$  (ここで、 $i = 1 \sim 10$ 、 $j = 0 \sim 26$ 、 $k = 0 \sim 5$ 、 $l = 0 \sim 5$ である。)である。

【0055】

ここで、本発明で用いられる下記式(XVII)にかかる吸収液は、例えばN,Nジアルキル-4-アミノピペリジン等を例示することができる。

10

20

30

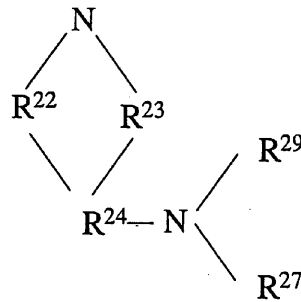
40

50

【0056】

【化17】

含窒素化合物(XVI I)



10

ここで、式(XVII)中、

$R^{22}$ は、 $-C_iH_jO_kN_l$  (ここで、 $i = 0 \sim 10$ 、 $j = 0 \sim 26$ 、 $k = 0 \sim 5$ 、 $l = 0 \sim 5$ である。)である。

$R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{29}$ は、 $-C_iH_jO_kN_l$  (ここで、 $i = 1 \sim 10$ 、 $j = 0 \sim 26$ 、 $k = 0 \sim 5$ 、 $l = 0 \sim 5$ である。)である。

【0057】

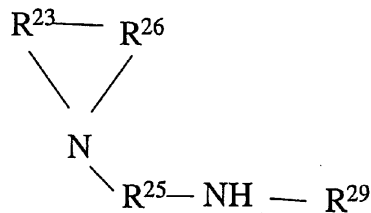
ここで、本発明で用いられる下記式(XVIII)にかかる吸収液は、例えば(Nアルキルアミノメチル)ピペリジン等を例示することができる。

【0058】

20

【化18】

含窒素化合物(XVI II)



ここで、式(XVIII)中、

$R^{25}$ は、 $-C_iH_jO_kN_l$  (ここで、 $i = 0 \sim 10$ 、 $j = 0 \sim 26$ 、 $k = 0 \sim 5$ 、 $l = 0 \sim 5$ である。)である。

$R^{23}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{29}$ は、 $-C_iH_jO_kN_l$  (ここで、 $i = 1 \sim 10$ 、 $j = 0 \sim 26$ 、 $k = 0 \sim 5$ 、 $l = 0 \sim 5$ である。)である。

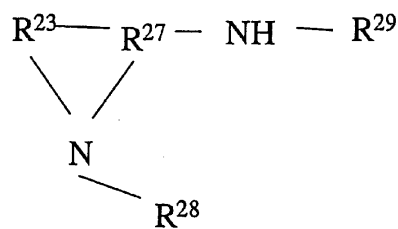
【0059】

ここで、本発明で用いられる下記式(XIX)にかかる吸収液は、例えば(Nアルキル-4アミノアルキル)ピペリジン等を例示することができる。

【0060】

【化19】

含窒素化合物(XIX)



40

ここで、式(XIX)中、

$R^{23}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$ は、 $-C_iH_jO_kN_l$  (ここで、 $i = 1 \sim 10$ 、 $j = 0 \sim 26$ 、 $k = 0 \sim 5$ 、 $l = 0 \sim 5$ である。)である。

【0061】

ここで、本発明で用いられる下記式(XX)にかかる吸収液は、例えば(1-メチル-ア

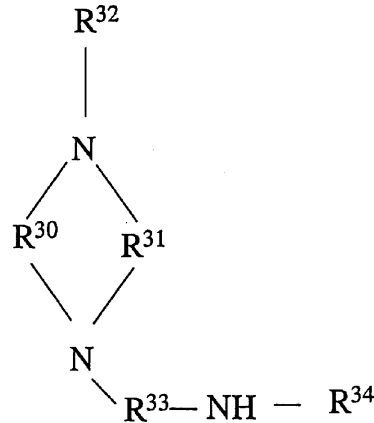
50

ミノエチル)(4-メチル)ピペラジン等を例示することができる。

【0062】

【化20】

含窒素化合物(XX)



10

ここで、式(XX)中、

$R^{30}$ 、 $R^{32}$ 、 $R^{33}$ 、 $R^{34}$ は、 $-C_iH_jO_kN_l$  (ここで、 $i = 0 \sim 10$ 、 $j = 0 \sim 26$ 、 $k = 0 \sim 5$ 、 $l = 0 \sim 5$ である。)である。

$R^{31}$ は、 $-C_iH_jO_kN_l$  (ここで、 $i = 1 \sim 10$ 、 $j = 0 \sim 26$ 、 $k = 0 \sim 5$ 、 $l = 0 \sim 5$ である。)である。

20

【0063】

ここで、本発明のガスとの接触に用いる吸収液中のアミン成分の濃度としては、第1の化合物成分が15重量%以上、45重量%以下の範囲で含むと共に、第2の化合物成分が15重量%以上、45重量%以下の範囲で含み、且つ全体で30重量%を超え、90重量%以下とするのが好ましい。また、両者の配合量は、より好ましくは40~70重量%の範囲とするのが好ましい。

【0064】

これは、後述する実施例に示すように、これらの範囲外であると、粘度の上昇が抑えられないからである。また、吸収容量性能・吸収反応熱性能における飛躍的な向上に寄与しないからである。

30

【0065】

一方、アミン以外の成分は、通常、水であるが、他の溶媒でも良く、またそれらの混合物でも良い。さらに、必要に応じて腐食防止剤、劣化防止剤などが加えられる。

【0066】

本発明において、ガスとの接触時の吸収液の温度は、通常30~70の範囲である。

【0067】

本発明が適用できるガス条件は、全圧が大気圧近傍で $CO_2$ 濃度が10%のものに代表されるが、これに限定されるものではない。

【0068】

本発明により処理されるガスとしては、例えば石炭ガス化ガス、合成ガス、コークス炉ガス、石油ガス、天然ガス等を挙げることができるが、これらの限定されるものではなく、 $CO_2$ 又は $H_2S$ 等の酸性ガスを含むガスであれば、いずれのガスでもよい。

40

【0069】

本発明のガス中の $CO_2$ 又は $H_2S$ 又はその双方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、 $CO_2$ を除去する除去装置の一例について図1を参照しつつ説明する。

【0070】

図1は $CO_2$ 除去装置の概略図である。図1に示すように、ガスは、 $CO_2$ 含有ガス供給口4を通して、吸収塔1へ導かれる。吸収塔1に押し込められた該ガスは、ノズル7から

50

供給されるCO<sub>2</sub>吸収液と充填部2で向流接触させられ、ガス中のCO<sub>2</sub>は、吸収液により吸収除去され、ガスは、脱CO<sub>2</sub>ガス排出口5から排出される。吸収塔1に供給される吸収液は、CO<sub>2</sub>を吸収し、熱交換器14、加熱器8に送られ、加熱されて再生塔15に送られる。該再生塔15では、吸収液は、ノズル16より充填部17を経て、下部に流れる。この間にCO<sub>2</sub>が脱離して吸収液が再生する。再生した吸収液は、ポンプ9によって熱交換器14、吸収液冷却器26を経て、吸収液供給口6から吸収塔1に戻される。一方、再生塔15の上部において、吸収液から分離されたCO<sub>2</sub>は、ノズル18から供給される還流水と接触し、再生塔還流冷却器23により冷却され、還流ドラム21にてCO<sub>2</sub>に同伴した水蒸気が凝縮した還流水と分離し、回収CO<sub>2</sub>ライン22よりCO<sub>2</sub>回収工程に導かれる。還流水は、還流水ポンプ20で再生塔15に送られる。なお、この実施の形態では、あくまでその概要を説明するものであり、付随する機器を一部省略して説明している。

10

## 【0071】

本発明にかかる吸収液を上述したCO<sub>2</sub>除去装置の吸収液として用いることにより、効率的なCO<sub>2</sub>の吸収除去を行うことができる。

## 【実施例】

## 【0072】

以下、実施例に基づき、本発明についてさらに詳細に説明する。

## 【0073】

反応熱計測装置(カルベ型熱量計)のサンプル側、参照側の各ガラス製反応容器に、第1の化合物成分として1級アミノ基を有するモノエタノールアミン(MEA)を30重量%、並びに第2の化合物成分として、1級、2級、3級アミノ基を有する1-(2-アミノエチル)ピペラジン(AEPZ)を30重量%含む水溶液を混合して吸収液とした(実施例1)。

20

## 【0074】

また、第1の化合物成分として、2級アミノ基を有する2-エチルアミノエタノール(EAE)を30重量%、並びに第2の化合物成分としてAEPZを30重量%含む水溶液を混合して吸収液とした(実施例2)。

## 【0075】

また、第1の化合物成分として、3級アミノ基を有するメチルジエタノールアミン(MDEA)を30重量%、並びに第2の化合物成分としてAEPZを30重量%含む水溶液を混合して吸収液とした(実施例3)。

30

## 【0076】

これらの実施例1乃至3にかかる吸収液を各々5g入れ、恒温槽温度を40℃に設定した。そして温度を40℃に保持しながら、試験ガスを大気圧下で50ml/分の流速でサンプル側、参照側の吸収液にバブリングにより接触させた。

ここで、試験ガスとしては、サンプル側にはCO<sub>2</sub>:10モル%、N<sub>2</sub>:90モル%の組成を有する40℃のモデルガスを、参照側にはN<sub>2</sub>:100モル%の40℃のガスを用いた。

## 【0077】

試験ガスを通気し続け、サンプル側と参照側で発生する熱量の時間微分値(W)を測定し、それらの差(ヒートフロー)の時間変化からCO<sub>2</sub>吸収反応に伴う発熱量(kJ)を算出した。ヒートフロー値がピークの2%以下の値まで収束した時点からCO<sub>2</sub>吸収反応の終了(飽和)点と判断し、通気開始から終了までの時間を反応時間(分)とした。反応終了後のCO<sub>2</sub>吸収液に含まれるCO<sub>2</sub>について、CO<sub>2</sub>分析計(全有機体炭素計)を用いて測定し、吸収液のCO<sub>2</sub>飽和吸収量(molCO<sub>2</sub>/kg吸収液)を算出した。

40

## 【0078】

反応終了までの発熱量、反応時間、CO<sub>2</sub>飽和吸収量から、CO<sub>2</sub>吸収反応速度(molCO<sub>2</sub>/min)、CO<sub>2</sub>吸収反応熱(kJ/molCO<sub>2</sub>)を算出した。

## 【0079】

また、上記の複数アミン混合液のほか、比較例としてMEA、EAE、MDEA、AE

50

PZの各30重量%及び60重量%水溶液に対しても同様の試験を行った。

【0080】

前記実施例及び比較例にかかるCO<sub>2</sub>飽和吸収量、CO<sub>2</sub>吸収反応速度、CO<sub>2</sub>吸収反応熱の結果を、下記「表1」に示す。

【0081】

【表1】

	アミン種及び濃度	CO <sub>2</sub> 飽和吸収量 [molCO <sub>2</sub> /kg吸収液]	CO <sub>2</sub> 吸収反応速度 [×10 <sup>-5</sup> molCO <sub>2</sub> /min]	CO <sub>2</sub> 吸収反応熱 [kJ/molCO <sub>2</sub> ]
実施例1	MEA 30wt.% + AEPZ 30wt.%	4.7	8.8	77.8
実施例2	EAE 30wt.% + AEPZ 30wt.%	4.1	11.3	73.5
実施例3	MDEA 30wt.% + AEPZ 30wt.%	3.8	7.6	55.1
比較例1-1	MEA 30wt.%	2.6	10.1	77.7
比較例1-2	MEA 60wt.%	4.7	9.3	83.6
比較例2-1	EAE 30wt.%	2.2	6.2	69.7
比較例2-2	EAE 60wt.%	3.3	7.4	82.2
比較例3-1	MDEA 30wt.%	1.1	0.9	26.6
比較例3-2	MDEA 60wt.%	0.3	0.3	96.1
比較例4-1	AEPZ 30wt.%	2.4	10.0	67.7
比較例4-2	AEPZ 60wt.%	3.5	11.7	79.3

【0082】

「表1」に示すように、MEA、EAE、MDEA、AEPZ各々の30重量%の吸収液（比較例1-1、2-1、3-1、4-1）と60重量%の吸収液（比較例1-2、2-2、3-2、4-2）の性能を比較すると、CO<sub>2</sub>飽和吸収量性能およびCO<sub>2</sub>反応熱性能はアミン濃度に比例しておらず、アミン1種類のみを含む水溶液では、アミン濃度増加による性能向上は十分には見込めないことが明らかである。

【0083】

一方、MEAとAEPZとの混合吸収液（実施例1）、EAEとAEPZとの混合吸収液（実施例2）、及びMDEAとAEPZとの吸収液（実施例3）では、同重量%濃度のアルカノールアミンおよびアミン化合物単独の水溶液（比較例1-2、2-2、3-2、4-2）に比べてCO<sub>2</sub>吸収容量性能・CO<sub>2</sub>吸収反応熱性能ともに優れた結果を示した。

【0084】

例えば、実施例2のEAE30重量%+AMPZ30重量%は、その構成成分単独から成る比較例2-2のEAE60重量%に対してCO<sub>2</sub>吸収容量が20%増でかつCO<sub>2</sub>吸収反応熱が10%減であり、比較例4-2のAEPZ60重量%に対してCO<sub>2</sub>吸収容量が15%増でかつCO<sub>2</sub>吸収反応熱が7%減と、混合効果による顕著な性能向上を実現した。

【0085】

CO<sub>2</sub>の回収に要するエネルギーの大部分は、CO<sub>2</sub>吸収容量性能が寄与する因子とCO<sub>2</sub>吸収反応熱性能が寄与する因子に支配されるため、本発明による上記の性能向上により

、大幅な省エネルギーが可能となる。

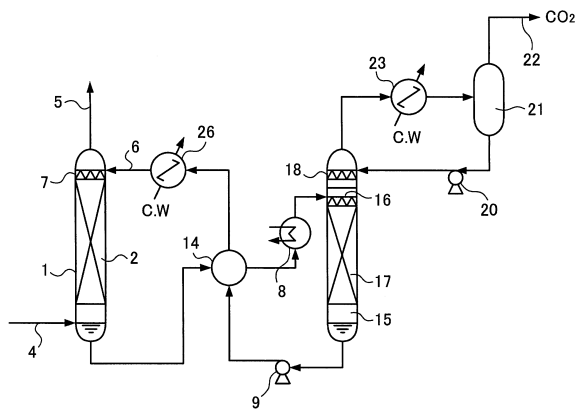
【符号の説明】

【 0 0 8 6 】

1 吸収塔

15 再生塔

【 図 1 】



## フロントページの続き

- (72)発明者 田浦 昌純  
東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内
- (72)発明者 亘 紀子  
東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内
- (72)発明者 藤井 秀治  
東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内
- (72)発明者 井上 由起彦  
東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内
- (72)発明者 坂野 充  
東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内
- (72)発明者 三村 富雄  
兵庫県尼崎市若王寺3丁目11番20号 関西電力株式会社 研究開発室 電力技術研究所内
- (72)発明者 八木 靖幸  
兵庫県尼崎市若王寺3丁目11番20号 関西電力株式会社 研究開発室 電力技術研究所内

審査官 小久保 勝伊

- (56)参考文献 特表平02-504367(JP,A)  
特開平07-246314(JP,A)  
特開2002-126439(JP,A)  
特開平07-100334(JP,A)  
特表2004-504131(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B01D 53/00-53/96