

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4634384号
(P4634384)

(45) 発行日 平成23年2月16日 (2011.2.16)

(24) 登録日 平成22年11月26日 (2010.11.26)

(51) Int. Cl.

F 1

B O 1 D 53/14 (2006.01)
B O 1 D 53/62 (2006.01)
B O 1 D 53/34 (2006.01)
B O 1 D 53/52 (2006.01)
B O 1 D 53/77 (2006.01)

B O 1 D 53/14 1 O 2
 B O 1 D 53/34 1 3 5 Z
 B O 1 D 53/34 Z A B
 B O 1 D 53/14 1 O 3
 B O 1 D 53/34 1 2 7 B

請求項の数 5 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2006-526455 (P2006-526455)
 (86) (22) 出願日 平成18年4月3日 (2006.4.3)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2006/307054
 (87) 国際公開番号 W02006/107026
 (87) 国際公開日 平成18年10月12日 (2006.10.12)
 審査請求日 平成18年8月21日 (2006.8.21)
 (31) 優先権主張番号 特願2005-107950 (P2005-107950)
 (32) 優先日 平成17年4月4日 (2005.4.4)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000006208
 三菱重工株式会社
 東京都港区港南二丁目16番5号
 (73) 特許権者 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
 (74) 代理人 100089118
 弁理士 酒井 宏明
 (72) 発明者 三村 富雄
 大阪府大阪市北区中之島三丁目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三丁目6番16号
 関西電力株式会社内

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方法及び装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

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、
 2級アミン系複合吸収剤に、3級モノアミンを添加してなり、
 前記2級アミン系複合吸収剤が、2級モノアミンと2級ジアミンとの混合物であり、
 前記2級アミン系複合吸収剤に対して、前記3級モノアミンを1～20重量%添加して
 なることを特徴とする吸収液。

【請求項2】

請求項1において、

前記2級モノアミンが、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-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、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の少なくとも一種から選ばれた化合物であり
 、

前記2級ジアミンが、ピペラジン、2-メチルピペラジン、2,3-ジメチルピペラジン
 、2,5-ジメチルピペラジン、N,N'-ジメチルエタンジアミン、N,N'-ジメチル
 プロパンジアミン、N,N'-ジエチルエチレンジアミン、N,N'-ジエチルプロパンジ
 アミン、N,N'-ジイソプロピルエチレンジアミン、N,N'-ジターシャルブチルエタ
 ンジアミンの少なくとも一種から選ばれた化合物であることを特徴とする吸収液。

【請求項3】

10

20

請求項 1 又は 2 において、

2 級モノアミンに対して、2 級ジアミンを 2.5 ～ 100 重量% 添加してなることを特徴とする吸収液。

【請求項 4】

CO₂ 又は H₂S 又はその双方を含有するガスと吸収液とを接触させて CO₂ 又は H₂S 又はその双方を除去する吸収塔と、CO₂ 又は H₂S 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 CO₂ 又は H₂S 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 CO₂ 又は H₂S 又はその双方の除去装置であって、

請求項 1 乃至 3 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 CO₂ 又は H₂S 又はその双方の除去装置。

10

【請求項 5】

CO₂ 又は H₂S 又はその双方を含有するガスと吸収液とを接触させて CO₂ 又は H₂S 又はその双方を除去する吸収塔と、CO₂ 又は H₂S 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 CO₂ 又は H₂S 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 CO₂ 又は H₂S 又はその双方の除去方法であって、

請求項 1 乃至 3 のいずれか一つの吸収液を用いて CO₂ 又は H₂S 又はその双方を除去することを特徴とする CO₂ 又は H₂S 又はその双方の除去方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明はガス中に含まれる CO₂（二酸化炭素）又は H₂S（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 CO₂ 又は H₂S 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 CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ 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。

30

【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(MEA)、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】

例えば、米国特許明細書には、2 級アミンの混合物や、2 級アミンと 3 級アミンとの混合物による吸収液が開示されており、この混合吸収液では吸収能力や再生エネルギーが MEA 単独吸収液に比べて大幅に改善されており、有利であると提案されている(特許文献 1)。

40

【0005】

また、モノエタノールアミン(MEA) 吸収液を用いた場合、ガス中の酸素等により劣化が大きく進行する問題がある。

このため、従来においては、例えば、トリアルカノールアミンやメチルジエタノールアミン(MDEA) を添加し、吸収液を安定化させる方法が提案されている(特許文献 2、特許文献 3)。

【0006】

【特許文献 1】 米国特許第 5618506 号明細書

【特許文献 2】 米国特許第 3535260 号明細書

50

【特許文献3】米国特許第4840777号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、前記特許文献においては、2級アミンの混合物吸収液については、吸収能力等の実証は開示されているものの、ガス中の酸素等による吸収液の劣化防止方法については、開示されておらず、吸収液の更なる劣化抑制が課題として残っている。

【0008】

本発明は、前記問題に鑑み、ガス中の酸素等による吸収液の劣化防止を図ることができる吸収液、 CO_2 又は H_2S 又はその双方の除去方法及び装置を提供することを課題とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0009】

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 CO_2 又は H_2S 又はその双方を吸収する吸収液であって、2級アミン系複合吸収剤に、3級モノアミンを添加してなり、前記2級アミン系複合吸収剤が、2級モノアミンと2級ジアミンとの混合物であり、前記2級アミン系複合吸収剤に対して、前記3級モノアミンを1～20重量%添加してなることを特徴とする吸収液にある。

【0010】

第2の発明は、第1の発明において、前記2級モノアミンが、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-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、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の少なくとも一種から選ばれた化合物であり、前記2級ジアミンが、ピペラジン、2-メチルピペラジン、2,3-ジメチルピペラジン、2,5-ジメチルピペラジン、N,N'-ジメチルエタンジアミン、N,N'-ジメチルプロパンジアミン、N,N'-ジエチルエチレンジアミン、N,N'-ジエチルプロパンジアミン、N,N'-ジイソプロピルエチレンジアミン、N,N'-ジターシャールブチルエタンジアミンの少なくとも一種から選ばれた化合物であることを特徴とする吸収液にある。

20

【0011】

第3の発明は、第1又は2の発明において、2級モノアミンに対して、2級ジアミンを2.5～100重量%添加してなることを特徴とする吸収液にある。

30

【0012】

第4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3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。

【0013】

40

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方法であって、第1乃至3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】

【0014】

本発明によれば、吸収液として用いるアミンの劣化による吸収液損失の低減、性能低下の防止、及びコストの低減が図れる。

50

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

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。

【0016】

[発明の実施形態]

本実施形態にかかる吸収液は、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、2級アミン系複合吸収剤に、3級モノアミンを添加してなるものである。これにより、ガス中の酸素等による吸収液アミンの劣化を抑制することができる。

10

【0017】

ここで、前記2級アミン系複合吸収剤は、2級モノアミンと2級ジアミンとの混合物であることが好ましい。

【0018】

前記2級モノアミンとしては、下記(1)式で示されるアミン化合物とする。



ここで、式中、 R^1 は水素または炭素数1～4の低級アルキル基、 R^2 は水素またはメチル基である。

【0019】

具体的には、前記2級モノアミンとしては、例えば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-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、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の少なくとも一種から選ばれた化合物を挙げることができるが本発明はこれに限定されるものではない。

20

【0020】

また、前記2級ジアミンとしては、例えばピペラジン、2-メチルピペラジン、2,3-ジメチルピペラジン、2,5-ジメチルピペラジン、N,N'-ジメチルエタンジアミン、N,N'-ジメチルプロパンジアミン、N,N'-ジエチルエチレンジアミン、N,N'-ジエチルプロパンジアミン、N,N'-ジイソプロピルエチレンジアミン、N,N'-ジターシャールブチルエタンジアミンの少なくとも一種から選ばれた化合物を挙げることができるが、本発明はこれに限定されるものではない。

30

【0021】

前記3級モノアミンは、下記(2)式で示されるアミン化合物とする。



ここで、 R^3 は炭素数1～4の低級アルキル基であり、 R^4 は炭素数1～4の低級アルキル基又はヒドロキシエチル基であり、 R^5 は炭素数2～4の低級アルキル基である。

前記式(2)で示される3級モノアミンとしては、例えばN-メチルジエタノールアミン(MDEA)、N-エチルジエタノールアミン、N-ブチルジエタノールアミン、2-ジメチルアミノエタノール、2-ジエチルアミノエタノール、2-ジ-n-ブチルアミノエタノール、N-エチル-N-メチルエタノールアミン、3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、2-ジメチルアミノ-2-メチル-1-プロパノール、4-ジメチルアミノ-1-ブタノール等を用いることが好ましいが、本発明はこれに限定されるものではない。

40

【0022】

また、2級アミン系複合吸収剤に、3級モノアミンを添加する割合としては、1～20重量%とするのが好ましい。

【0023】

これは、下記「表1」に示すように、20重量%を超えると吸収容量の低下が大きくなり、好ましくないからである。

一方、1重量%未満であると夾雑物の影響を排除できず、好ましくないからである。

【0024】

50

【表 1】

表1

(50°C、10mol%dryCO₂条件)

2級モノアミンと2級ジアミン混合物に 対する3級アミン濃度(重量%)	吸収容量比
0	1(基準)
10	0.99
20	0.96
30	0.93

【0025】

また、2級モノアミンに2級ジアミンを添加する割合としては、特に限定されるものではないが、好適には2.5～100重量%添加するのが好ましい。

【0026】

本発明の燃焼排ガス中のCO₂又はH₂S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、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塔燃焼排ガス供給口、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ア、27は冷却器、28は再生塔還流水供給口である。

【0027】

図1において、燃焼排ガスは燃焼排ガス供給ブロアにより燃焼排ガス冷却器8に押込まれ、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。

【0028】

脱CO₂塔1に押込められた燃焼排ガスは、ノズル7から供給される一定濃度の吸収液と下部充填部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。

【0029】

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

10

30

40

50

、熱交換器 14 により冷却され脱 CO_2 塔 1 へ戻される。吸収液再生塔 15 の上部において、吸収液から分離された CO_2 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、 CO_2 分離器 21 にて CO_2 に同伴した水蒸気が凝縮した還流水と分離され、回収 CO_2 排出ライン 22 より CO_2 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 CO_2 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 CO_2 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 CO_2 の除去に貢献する。

【実施例】

【0030】

本発明による実施例について説明する。

実施例においては、温度を 60°C 、ガス中の酸素濃度を $20\text{mol}\%$ とした。

また、配合比は、2 級モノアミンと 2 級ジアミン混合物に対する 3 級アミンの濃度は 2 重量%とした。

本実施例では、2 級モノアミンを用い、2 級ジアミンとしてピペラジン系化合物を用いて 2 級アミン系複合吸収剤とし、これに 3 級モノアミンとしてメチルジエタノールアミン (MDEA) を 2 級アミン系複合吸収剤に対して 2 重量%添加した。その後所定量の水を添加して CO_2 吸収液とした。この得られた CO_2 吸収液での分解生成物 (蒸気状塩基性化合物) 濃度は、 8ppm であった。

【0031】

これに対し、3 級モノアミンとしてメチルジエタノールアミン (MDEA) を 2 級アミン系複合吸収剤に対して 2 重量%添加しない比較例である 2 級モノアミンとピペラジン系化合物からなる CO_2 吸収液での分解生成物 (蒸気状塩基性化合物) 濃度は、 15ppm であった。

【0032】

よって、2 級アミン系複合吸収剤に、3 級モノアミンを添加した場合には、排ガス中の酸素による劣化を抑制することができることが判明した。

【産業上の利用可能性】

【0033】

以上のように、本発明にかかる吸収液は、吸収液アミンの劣化による吸収液損失の低減、性能低下の防止、及びコストの低減が図れる燃焼排ガス中の CO_2 又は H_2S 又はその双方を除去する設備に用いて適している。

【図面の簡単な説明】

【0034】

【図 1】 図 1 は、本発明で採用できる工程の一例の説明図である。

【符号の説明】

【0035】

1 脱 CO_2 塔

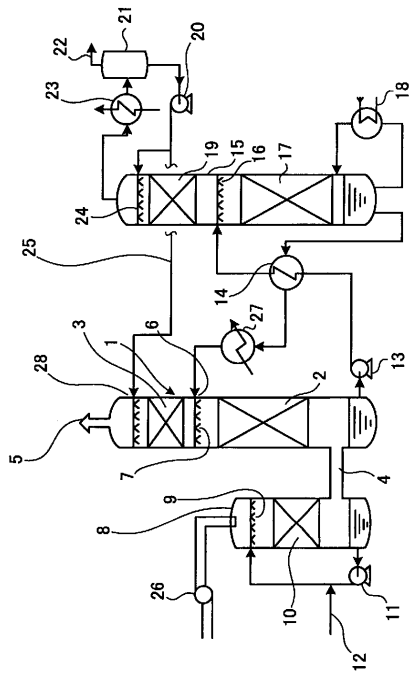
15 吸収再生塔

10

20

30

【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 小椋 幸喜
大阪府大阪市北区中之島三丁目6番16号 関西電力株式会社内
- (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
- (72)発明者 高品 徹
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 田中 裕士
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 平田 琢也
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

審査官 神田 和輝

- (56)参考文献 特開平08-252430 (JP, A)
特開2001-025627 (JP, A)
米国特許第4840777 (US, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01D 53/14-53/18
B01D 53/34-53/85