

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5484067号
(P5484067)

(45) 発行日 平成26年5月7日(2014.5.7)

(24) 登録日 平成26年2月28日(2014.2.28)

(51) Int.Cl.	F 1
B01D 53/62	(2006.01)
B01D 53/14	(2006.01)
B01D 53/50	(2006.01)
B01D 53/77	(2006.01)
CO1B 31/20	(2006.01)

B01D	53/34	135Z
B01D	53/14	102
B01D	53/34	125K
CO1B	31/20	ZABB

請求項の数 17 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2009-543312 (P2009-543312)
(86) (22) 出願日	平成19年12月14日 (2007.12.14)
(65) 公表番号	特表2010-514549 (P2010-514549A)
(43) 公表日	平成22年5月6日 (2010.5.6)
(86) 國際出願番号	PCT/CA2007/002341
(87) 國際公開番号	W02008/080221
(87) 國際公開日	平成20年7月10日 (2008.7.10)
審査請求日	平成22年10月27日 (2010.10.27)
(31) 優先権主張番号	11/616,992
(32) 優先日	平成18年12月28日 (2006.12.28)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	509178367 カンソルブ テクノロジーズ インコーポ レーテッド カナダ国 ケベック H2M 2N9 モ ントリオール スイート 2000 アベ ニュー クリストフーコロンブ 8475
(74) 代理人	100070530 弁理士 畑 泰之
(72) 発明者	ウイメント, ミシェル エイ カナダ国 ケベック H1E 6K9 モ ントリオール プレイス ジョセフーミシ ヨー 7105 48

審査官 平塚 政宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ガス流からの二酸化炭素の回収方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

供給ガス流から CO₂ を回収する方法であって、当該方法は、(a) 当該供給ガス流を、以下に示す 2 つの群の中から選択された一つの群に属する、15 センチストークスより低い粘度を有する再生された吸収剤により処理して、使用済吸収剤および CO₂ の少ないガス流を得る工程、(i) 再生された吸収剤が、それぞれの吸収窒素について、25 で 6.0 よりも高い pKa を有する第 3 級アミン官能性を 5 モル% よりも少なく含んでいる場合であって、且つ、当該供給ガス流が、5 容量 ppm より低い SO₂ 濃度を有する場合では、25 で < 10.0 の pKa を有する少なくとも一つの第 1 級アミン官能性を有する少なくとも 1 つのポリアミン、と

(ii) 再生された吸収剤が、それぞれの吸収窒素について、25 で 6.0 よりも高い pKa を有する第 3 級アミン官能性を 5 モル% よりも少なく含んでいる場合には、それぞれの吸収窒素について、25 で < 10.0 の pKa を有する少なくとも 1 つの第 2 級アミン官能性を有するポリアミン、

(b) CO₂ に富んだアミン吸収剤を再生ゾーンへ運ぶ工程、及び

(c) 当該吸収剤を、吸収剤 1 ポンド (約 454 g)あたり 1.0 - 2.0 ポンド (約 454 - 約 908 g) の水蒸気を使用して実行される水蒸気ストリッピングにより、3 バル以下圧力で再生する工程、

とから構成されていることを特徴とする供給ガス流から CO₂ を回収する方法。

10

20

【請求項 2】

吸収剤が、(i)群から選ばれ、供給ガス流が、再生された吸収剤により処理される前にSO₂吸収剤により処理される請求項1の方法。

【請求項 3】

吸収剤が、(i)群から選ばれ、再生された吸収剤が、求電子官能基を有する化合物を0.001モルより少ない濃度で有する水溶液からなる請求項1の方法。

【請求項 4】

求電子官能基がアルキルヒドロキシ基を含む請求項3の方法。

【請求項 5】

求電子官能基を有する化合物が、アルカノールアミン、二酸化硫黄、亜硫酸塩、重亜硫酸塩およびカルボニル化合物を含む請求項3の方法。 10

【請求項 6】

再生された吸収剤および使用済吸収剤の吸収剤1モルあたりのCO₂負荷の差が、4容量%より多いCO₂を含む供給ガスを処理するとき、アミン1モルあたりCO₂ 0.4 - 1.0モルである請求項1の方法。

【請求項 7】

CO₂の少ないガス流が、1容量%より少ないCO₂を含む請求項1の方法。

【請求項 8】

CO₂の少ないガス流が、供給ガス流中のCO₂の10%より少ないCO₂を含む請求項1の方法。 20

【請求項 9】

CO₂の少ないガス流が、供給ガス流中のCO₂の50%より少ないCO₂を含む請求項1の方法。

【請求項 10】

アミンがCO₂と反応してアミン塩を形成する請求項1の方法。

【請求項 11】

吸収剤が(i)群から選ばれ、方法が、吸収剤としてジエチレントリアミン(DETA), トリエチレンテトラミン(TETA)およびテトラエチレンペンタミン(TEPA)またはこれらの混合物の少なくとも1つを選ぶことをさらに含む請求項1の方法。

【請求項 12】

再生された吸収剤が、25で>6.0のpKaを吸収窒素について有する第3級アミン官能性を有しない請求項1の方法。

【請求項 13】

吸収剤が、25で7より大きいpKaを有する第3級アミン官能性を有しない請求項1の方法。

【請求項 14】

吸収剤が、第1級アミンまたは第2級アミンである少なくとも1つのアミンを有しそして各第3級アミン官能性が25で7より小さいpKaを有する少なくとも1つの第3級アミン官能性を有する請求項1の方法。

【請求項 15】

各第3級アミン官能性が25で6より小さいpKaを有する請求項14の方法。

【請求項 16】

吸収剤がN-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジンを含む請求項1の方法。

【請求項 17】

吸収剤がN-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジンから本質的になる請求項1の方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、ガス混合物から二酸化炭素を分離する方法に関し、特に二酸化炭素を1容量%より多く含む使用済ガス流から二酸化炭素を分離する方法に関する。 50

【背景技術】**【0002】**

化石燃料は、典型的な例として、熱および／または電気を得るために産業において燃焼されている。燃焼は、二酸化炭素および他の成分を含む煙道ガスの流れを生ずる。さらに、二酸化炭素を含む使用済ガス流の他の源は、産業活動により生成されるが、埋め立てゴミガス、高炉ガス、および電気アーケーボーキサイト還元炉からの排ガスを含む。

【0003】

二酸化炭素は、温室ガスとして定義されている。従って、工業プラントからの煙道ガスにより排出される二酸化炭素の量は、多くの法律で制限されている。そのため、使用済ガス流は、大気中へ排出される前に、典型的な例として、処理される必要があり、大気中へ排出される二酸化炭素の量はコントロールされる。10

【0004】

ガス混合物から二酸化炭素を分離する技術は周知である。これらは、再生可能な吸収剤、超低温技術および膜技術の使用を含む。しかし、これらの技術のそれぞれは、ガス混合物から二酸化炭素を捕捉するのに適用されるとき、徹底的にエネルギーを必要とする。従って、化石燃料を燃焼させることから得られる追加のエネルギーが、二酸化炭素捕捉プロセスの操業に必要となる。従って、二酸化炭素捕捉プロセスの操業は、処理されねばならない追加の煙道ガスの発生を生ずることになる。

【0005】

種々のアミン吸収剤は、ときには溶媒とよばれるが、煙道ガスからの二酸化炭素の除去の使用に周知である。アミンに基づく溶媒を利用する二酸化炭素捕捉プロセスの経済性に影響するファクターは、液体対ガスの比（L/G）、再生流の要求度およびアミンの損失率を含む。液体対ガスの比は、液体の流速（すなわち、例えば吸収カラムを通る吸収剤の流速）対ガスの流速（例えば、吸収剤に対して向流的に吸収カラムを通るガスの流速）の比である。従って、L/G比は、流入ガス流中の二酸化炭素の1モルあたりの循環するアミノのモルの目安である。それゆえ、L/G比は、特定のレベルの二酸化炭素の除去を得るために必要な、液体側の装置およびポンプ力のサイズを決定する。再生流の要求度は、アミン吸収剤の再生に必要な流れの量に関する。L/G比およびCO₂に富む吸収剤の単位体積あたりに必要な流れが多ければ多いほど、プロセスを操作し特定のレベルの二酸化炭素の除去を得るために、より多くのエネルギーが用意されねばならない。アミン損失率は、アミンが劣化または揮発により処理ガス流中へ失われそして置換を必要とする程度に関する。そのため、種々の異なる吸収剤および吸収剤の組み合わせが提案されてきている。2030

【0006】

第1級および第2級のアミン、例えばモノエタノールアミン（MEA）およびジエタノールアミン（DEA）は、CO₂と非常に反応性が強く、それゆえ早い速度で大量の二酸化炭素の除去を行うことができる。しかし、第1級および第2級のアミンは、それらの最大二酸化炭素負荷容量が、化学量論に基づいて、アミン官能性（functionalinity）1モルあたりせいぜい約0.5モルのCO₂であることから、制限がある。さらに、安定なカルバメートを形成するアミン例えば強い第1級アミンは、量の少ないアミンで低CO₂含量に再生するのが困難でありかつエネルギー的に高価であって、デルタ負荷が、アミン官能性あたり、しばしば望ましくないほどに小さい。MEAは、例えば、アミン1モルあたり約0.25モルのCO₂のデルタ負荷を有する。しかし、第3級アミン例えばメチルジエタノールアミン（MDA）は、熱的かつ化学的に一層安定であり、1.0モルCO₂/モルアミンに近い平衡二酸化炭素負荷容量を有する。その上、中程度のpK_a例えばpK_a=8.0-9.5の第3級アミンからの二酸化炭素の取り出しあは、典型的な例では、第1級および第2級のアミン例えばMEAまたはDEAから二酸化炭素を取り出すのに必要なエネルギー入力よりも実質的に低いエネルギー入力ですむ。40

【0007】

従って、第1級および第2級のアミンの両者並びに第3級アミンは、それらを酸ガス捕捉に使用するのに望ましいものとする性質を有する。しかし、それらは、それぞれ、不利50

な点を有する。従って、CO₂との遅い反応性というそれらの主な不利益を克服するためには、第3級アミン用の活性剤として第1級および第2級のアミンを用いることが開示されてきた（例えば、特許文献1，2および3参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】米国特許5700437

【特許文献2】米国特許5277885

【特許文献3】WO 2005/087349

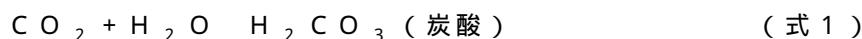
【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

二酸化炭素を含むガス流がアミン水溶液と接触するとき、酸ガスはアミンと反応して、吸收溶液または溶媒中に可溶性の酸に基づく複合体を形成する。二酸化炭素の吸收は、2つの異なる反応機構により生ずる。第1の機構によれば、二酸化炭素は加水分解して炭酸を形成する（式1）

【0010】



【0011】

炭酸は、次に解離して水素イオンと重炭酸イオンになる（式2）。

【0012】



【0013】

重炭酸イオンは、さらにイオン化されて他の水素イオンと炭酸イオンになる（式3）。

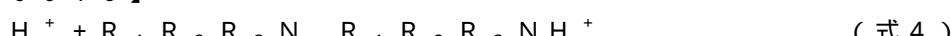
【0014】



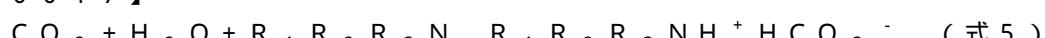
【0015】

水素イオンは次にアミンと酸・塩基反応（式4）を行って式5に示される全体の反応を生ずる。

【0016】



【0017】



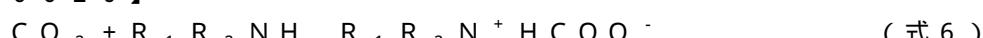
【0018】

二酸化炭素の水和（式1）は、その反応速度が遅い。しかし、残りの反応は比較的早く、第3級アミンを用いる式4の反応は本質的に瞬間的である。それゆえ、式1である二酸化炭素の水和は、律速反応である。

【0019】

第2の反応機構は、式6から式8に示され、アミンの窒素原子へ結合した水素原子の存在を要する。この第2の反応機構は、置換炭酸のアミン塩の形成を生ずる（式8）。この反応の連続は、第1級および第2級のアミンによってのみ生ずる。事実、二酸化炭素は、1つの第1級または第2級のアミンの分子と反応してカルバミン酸中間体を形成する（式6）。

【0020】



【0021】

カルバミン酸中間体は、次に第2のアミン分子と反応してアミン塩を形成する。

【0022】



10

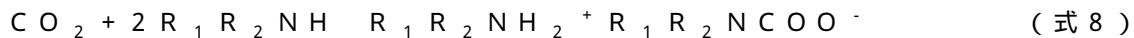
20

30

40

50

【0023】



【0024】

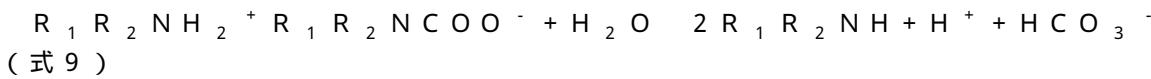
炭酸イオン反応による二酸化炭素吸収の速度は早く、二酸化炭素加水分解反応よりも早い。

【0025】

炭酸イオン反応の化学量論は、 CO_2 に関するアミン溶液の容量が、もし唯一の反応生成物がアミンカルバメートであるならば、アミン1モルあたり0.5モルの CO_2 に制限されることを示している。しかし、カルバメートは部分的な加水分解を行って重炭酸イオンを形成し、遊離のアミンを再生する(式9)。

10

【0026】



【0027】

式9で生成した水素イオンは、次に単一のアミン分子と、すなわちアミン1モルあたり1モルの CO_2 の反応比で反応する。

【0028】

従って、いくつかのDEAの応用で経験するような、0.5モル/モルを超える多量のアミン CO_2 付加は、重炭酸イオンへのカルバメート中間体の加水分解により可能である。

20

【0029】

再生反応中、発熱反応である吸収プロセスは、逆転しなければならない。もし好ましい水蒸気ストリッピングが利用されるならば、十分量の水蒸気が生成されてエネルギーの必要な入力をもたらして、反応全体(式5および/または8)を本質的に逆に進めさせる。イオン化定数の負の対数である pK_a は、塩基および共役酸の濃度が等しい溶液 pH に数字的に等しい。一般に、塩基が強ければ、二酸化炭素との反応の熱は高くなる。一方、二酸化炭素を吸収するために、塩基は、望ましい処理ガス二酸化炭素濃度を満足させるに足る低い値へ、吸収剤溶液上の二酸化炭素蒸気圧を減らす pH 範囲に緩衝できるほど十分に強くなければならない。実際では、これは、式3の pH 範囲で作業することを意味し、式1および2の平衡値は、二酸化炭素濃度を最小にするために、右側へ十分にシフトする。

30

【0030】

米国特許7056482に開示されているように、煙道ガスからの二酸化炭素の除去の最も成功した工業的プロセスの1つは、水性モノエタノールアミン(MEA)の使用である。MEAは25で9.5の pK_a を有する。そのため、MEAは比較的強い塩基である。MEAの二酸化炭素捕捉プロセスは、ガス洗浄プロセスの構成およびエネルギーの統合に応じて、化石燃料の燃焼により加熱されるボイラーデ発生する水蒸気の30%以内を再生工程で消費する。

【0031】

それゆえ、第1級および第2級のアミンは、第3級アミンより安定ではなく、そしてそれらが再生のためにより多くの水蒸気を要するため、第1級および第2級のアミンは、第3級アミンによる CO_2 の捕捉を加速する活性剤としてそれらを使用することを主な目的にしている。従って、第1級および第2級のアミンは、二酸化炭素の水和の律速工程を克服するのに使用されている。第1級および第2級のアミンが第3級アミンの活性剤として使用されるとき操作される順序は、式6, 7, 9および4の連続する操作により示される。

40

【課題を解決するための手段】

【0032】

本発明によれば、選択されたアミンを用いることにより、 CO_2 捕捉プロセスが、実質的に減少したエネルギー入力を用いて行うことができることを、驚くべきことに見いだした。特に、90%の CO_2 捕捉のために約50の吸収器温度で12容量%の CO_2 供給

50

ガスを処理するとき、再生反応は、本発明によるアミンを利用して、再生されたCO₂ 1ポンドあたり1 - 2ポンドの水蒸気、好ましくは再生されたCO₂ 1ポンドあたり1 - 1.5ポンドの水蒸気を利用して行われるが、一方例えば30%のMEA溶液は、CO₂ 1ポンドあたり約2ポンドの水蒸気を必要とする。もし低いCO₂濃度の供給ガスが加熱されるか、またはガスがより高い吸収器温度で処理されるならば、水蒸気の消費は、CO₂ 1ポンドあたり2ポンドまたはそれより多い水蒸気になる。

【0033】

従って、本発明の1つの局面によれば、供給ガス流からCO₂を回収する方法が提供され、それは、

(a) 当該供給ガス流を、以下に示す2つの群の中から選択された一つの群に属する、10
5センチストークスより低い粘度を有する再生された吸収剤により処理して、使用済吸収剤およびCO₂の少ないガス流を得る工程、

(i) 再生された吸収剤が、それぞれの吸収窒素について、25で6.0よりも高いp
Kaを有する第3級アミン官能性を5モル%よりも少なく含んでいる場合であって、且つ、当該供給ガス流が、5容量ppmより低いSO₂濃度を有する場合では、25で<1
0.0のpKaを有する少なくとも一つの第1級アミン官能性を有する少なくとも1つの
ポリアミン、と

(ii) 再生された吸収剤が、それぞれの吸収窒素について、25で6.0よりも高い
pKaを有する第3級アミン官能性を5モル%よりも少なく含んでいる場合には、それ
ぞれの吸収窒素について、25で<10.0のpKaを有する少なくとも1つの第2級ア
ミン官能性を有するポリアミン、

(b) CO₂に富んだアミン吸収剤を再生ゾーンへ運ぶ工程、及び

(c) 当該吸収剤を、吸収剤1ポンド(約454g)あたり1.0 - 2.0ポンド(約4
54 - 約908g)の水蒸気を使用して実行される水蒸気ストリッピングにより、3バー
ル以下の圧力で再生する工程、

とから構成されていることを特徴とする供給ガス流からCO₂を回収する方法、
である。

【0034】

従って、本発明者は、第1級および第2級のアミンを利用してCO₂を可逆的に捕捉するプロセスを開発した。これらの吸収剤はCO₂と急速に反応するので、吸収塔のサイズを小さくすることができる。過去においては、第1級アミンは急速に劣化しそして高い再生エネルギーを必要とすること、および第2級アミンは一般に第3級アミンがCO₂を早く吸収するのを助ける活性剤として使用されていることが認められてきた。ジエタノールアミン(第2級アミン)は、CO₂吸収に広く使用されてきたが、それは比較的高い再生エネルギーを必要とし、そして特にCO₂との接触では急速に劣化する。驚くべきことに、従来技術に反して、第1級および第2級のアミンのこれら周知の欠陥を排除または避けるプロセスが見いだされた。

【0035】

本発明により使用される第1級アミンは、CO₂と可逆的に反応するポリアミンであり、そのため高いサイクル性のCO₂容量を有しつつ、全理論的吸収サイクルの低いエネルギー部分のみが利用される必要がある。これらのポリアミンは、好ましくは、100より小さい低い当量重量を有し、好ましくは100で20mmHgより低い純粋化合物の蒸気圧を有し、好ましくは25%/年より低い劣化速度を有し、そして第1級アミン官能性は10より小さいpKaを有する。より好ましくは、第1級アミン官能性は、10 - 8、最も好ましくは9.5 - 8.5の範囲のpKaを有する。これらの第1級アミンは、好ましくは、5ppmより多いSO₂の不存在下で、アミンと反応できる求電子官能基の不存在下で、そして7より大きいそしてより好ましくは6より大きい第3級アミン官能性の不存在下で使用される。

【0036】

本発明で使用される第2級アミンは、CO₂と可逆的に反応し、そして好ましくはポリ

10

20

30

40

50

アミンであり、好ましくは 150 より小さい低い当量重量を有し、好ましくは 100 で 20 mmHg より低い純粋化合物の蒸気圧を有し、好ましくは 25% / 年より低い劣化速度を有する。これらの第 2 級アミンは、好ましくは、7 より大きいそしてより好ましくは 6 より大きい pK_a を有する第 3 級アミン官能性の不存在下で使用される。より好ましくは、第 2 級アミン官能性は、10 - 8、最も好ましくは 9.5 - 8.5 の範囲の pK_a を有する。

【0037】

従って、1つの態様では、アミン吸収剤は、好ましくはエチレンアミン化合物そして任意にそれらの複数を含む少なくとも1つの第1級または第2級のアミン官能性を含む。これらのアミンは、それぞれの吸収窒素について好ましくは 25 で 7 より大きいそしてより好ましくは 6 より大きい pK_a を有する第 3 級アミン官能性の有効量が存在しない場合に使用される。そのため、第 3 級アミン官能性の量を制限することにより、そして好ましくは第 3 級アミン官能性を全く含まない吸収剤を使用することにより、第 1 級および第 2 級のアミンの官能性は、吸収器で急速な CO_2 吸収をもたらし、そしてまた吸収ゾーンから再生ゾーンへ二酸化炭素を運ぶ道具として働く。もし第 3 級アミン官能性がカルバミン酸を中和するのに不十分な好ましくは 7 より小さくそしてより好ましくは 6 より小さい pK_a を有するならば、アミン吸収剤が第 3 級アミン官能性を含むことができることが理解されるだろう。

【0038】

「有効量がない状態」は、存在する第 3 級アミン官能性の量が、吸収ゾーンへの物体輸送媒体をもたらすには十分ではない事を意味する。例えば、吸収剤は、それぞれの吸収窒素について 25 で 6.0 より高い pK_a を有する第 3 級アミン官能性を、好ましくは 5 モル% より少なく含み、より好ましくは 5 モル% より少なく含み、そして最も好ましくは全く含まない。

【0039】

「吸収窒素」は、二酸化炭素または水素イオンと反応してアミン塩を形成する窒素を意味する。それゆえ、第 1 級および第 2 級のアミンの窒素の少なくとも 1 つは、二酸化炭素と反応してアミン塩を形成する。任意に、各窒素原子はそのように反応する。

【0040】

好ましくは、ポリエチレンアミンは、ジエチレントリアミン (DETA)、トリエチレンテトラミン (TETA)、およびテトラエチレンペンタミン (TEPA) またはこれらの混合物の少なくとも 1 つ、そしてより好ましくは、DETA および TETA またはこれらの混合物の少なくとも 1 つを含む。

【0041】

他の態様では、再生された吸収剤には、吸収窒素について 25 で 7 より大きくそして好ましくは 6 より大きい pK_a を有する任意の第 3 級アミン官能性が存在しない。

【0042】

他の態様では、吸収剤は、第 1 級アミンおよび第 2 級アミンである少なくとも 1 つのアミンを有し、そして各第 3 級アミン官能性が 25 で 7 より小さいそして好ましくは 6 より小さい pK_a を有する少なくとも 1 つの第 3 級アミン官能性を有する。

【0043】

他の態様では、吸収剤は N-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジンを含み、そして好ましくは N-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジンから本質的になる。

【0044】

もしアミンが、(i) 群から選ばれるならば(好ましくはポリエチレンアミン)、供給ガス流は、5 容量 ppm より少ない二酸化硫黄濃度を有する(すなわち、百万部あたり容量部は、ガスにとり同じモル ppm である百万部あたりの部で測定された供給物中に含まれる純粋な SO_2 の体積を意味する)。従って、供給ガス流は、予備処理段階にかけられ、その場合、供給ガス流は、 SO_2 吸収剤と接触してその中の二酸化硫黄の濃度を或るレ

10

20

30

40

50

ベル例えば 5 容量 ppm へ減らす。

【 0 0 4 5 】

別にまたは加えて、もし吸収剤が (i) 群から選ばれるならば、再生した吸収剤は、好みしくは、求電子官能基を有する化合物を 1 モル % より少なく、好みしくは 0 . 1 モル % より少なく、そして最も好みしくは 0 . 0 1 モル % より少なく有する水溶液からなる。求電子官能基は、アルキルヒドロキシ基を含む。求電子化合物の例は、アルカノールアミン、二酸化硫黄、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、カルボニル化合物例えばケトン、アルデヒドおよびカルボン酸またはこれらの塩を含む。

【 0 0 4 6 】

別に、もしアミンが (i i) 群から選ばれるならば、それは、N - (2 - ヒドロキシエチル) ピペラジン (HEP) を含むかまたはそれから本質的になる。HEP は、25 で < 10 . 0 の pKa (すなわち 9 . 0 の pKa) を有する第 2 級アミン官能性、およびカルバミン酸を中和するには不十分な pKa (すなわち 4 . 3 の pKa) を有する第 3 級アミン官能性の両者を有する。従って、吸収剤として使用される化合物は、(1) 第 1 級アミンおよび / または第 2 級アミンの官能性、および (2) 第 3 級アミン官能性を有し、ただし第 3 級アミン官能性は 25 で 7 、好みしくは 6 より低い pKa を有する。

【 0 0 4 7 】

供給ガス流は、好みしくは、1 容量 % より多い、より好みしくは 4 容量 % より多い二酸化炭素を含む。好みしくは、プロセスは、二酸化炭素の少ないガス流 (すなわち処理されたガス流) が、供給ガス流中の 50 % より少ない、より好みしくは 10 % よりすくない、そして最も好みしくは 1 % より少ない二酸化炭素を含むように行われる。従って、プロセスは、50 % より多い、好みしくは 90 % より多いそして最も好みしくは 99 % より多い供給ガス流中の二酸化炭素を捕捉することになる。従って、たとえもし供給ガス流が 4 % 以上の二酸化炭素を含むとしても、処理された供給ガス流は、1 容量 % より少ない二酸化炭素を含む。

【 0 0 4 8 】

吸収プロセスは、4 容量 % より多い CO₂ を含む供給ガスを処理するとき、デルタ負荷 (すなわち、再生された吸収剤 (すなわち再生後) と使用済吸収剤 (すなわち吸収後) との間の吸収剤 1 モルあたりの CO₂ 負荷の相違) が、アミン 1 モルあたり 0 . 4 - 1 モルの CO₂ 、好みしくは可能な限り高いものであるように操作される。

【 0 0 4 9 】

吸収剤の粘度が上昇するとき、液体側の境界層の厚さは、より粘度の高い液体における反応物の拡散の低い速度により、減少する。これは、吸収剤へのガスからの成分の全物質移動係数を低下させる。従って、CO₂ の少ない再生された吸収剤は、50 で 15 c s t より低い、好みしくは 10 c s t より低いそしてより好みしくは 7 c s t より低い粘度を有する。

【 0 0 5 0 】

典型的な例では、本発明で利用されるポリアミンは、水溶液で提供される。従って、水中のアミンの濃度は、再生された吸収剤が必要な粘度を有するように調節される。

【 0 0 5 1 】

それゆえ、本発明の利点の 1 つは、流れの要件従ってプロセスを操作するのに必要な全エネルギー入力が、MEA を利用するプロセスに比べて実質的に減り、そして現在のMEA 二酸化炭素捕捉操作に比べて約 35 % 以上の水蒸気の利用の減少を生ずることである。

【 0 0 5 2 】

CO₂ 捕捉プロセスの操作では、汚染物として処理されるガス中またはその純度を減らす CO₂ 副生物中への化学品の損失を最低にするために、吸収剤アミンが低い揮発性を有することが望ましい。それゆえ、100 で純粋な化合物について測定して 20 mmHg より低い蒸気圧を有するアミン溶媒が好みしい。

【 0 0 5 3 】

本発明のこれらおよび他の利点は、本発明の好みしい態様の以下の記述に従ってより十

10

20

30

40

50

分にかつ完全に理解されるだろう。

【図面の簡単な説明】

【0054】

【図1】本発明の第1の態様に従って供給ガス流からCO₂を捕捉するプロセスの概略図である。

【図2】本発明の第2の態様に従って、それぞれの連続する段階で、1つの吸収剤によりCO₂およびSO₂(任意にプラスNO_x)を捕捉するプロセスの概略図である。

【図3】吸収剤の種々の粘度に関するCO₂除去%のグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0055】

本発明によるCO₂を捕捉するプロセスの1つの態様に関するプロセスの例示の流れ図は、図1に示される。図1について、二酸化炭素含有供給ガス流1は、処理されてCO₂に富む流れ8を得る。供給ガス流1は、ガスが大気中に放出される前にCO₂除去の処理を必要とするレベルでCO₂を含み、そして好ましくは使用済ガス流、例えば煙道ガス流、キルンガス、反射炉ガス、流動床接触分解器(FCC)、再生器放出ガスなどである任意の流れである。

【0056】

CO₂に富む流れ8は、供給ガス流1と本明細書で教示されたCO₂吸収剤の任意のものとを接触させることにより製造される。図1に示されているように、供給ガス流1は、ガス・液体接触装置2に流れ込み、そこで供給ガス流1とCO₂の少ない吸収剤の流れ7との間の緊密な接触が生ずる。装置2は、当業者に周知の任意のガス・液体接触器または吸収塔、例えば噴霧または充填塔である。図1は充填塔を示しており、そこでガス液体接觸は、カラム中の不規則な組織的な好適な充填物3により促進される。CO₂は、CO₂の少ない吸収剤7中に吸収され、CO₂に富む吸収剤を生成し、それはCO₂に富む流れ8として装置から出る。

【0057】

CO₂を除いた供給ガス流1は、任意に例えば他の充填した部分4の水(流れ6)により洗浄されて吸収剤を除き、その場合、吸収剤は、装置2を上方に移動する処理されたガス流中に飛沫として飛び散るかまたは揮発する。流れ6中の水は、凝縮流33の一部であるか、またはプロセスへ導入されるメイキャップ水である。全プロセスの水のバランスは、例えば流れ6による水の添加、または例えば流れ33の一部を使用済棄へ導くことによるプロセスからの水の取り出しによって維持できる。ガスは、次に、大気中への放出またはさらなる処理または使用的何れかのために、処理された供給ガス流5として装置2から離れる。

【0058】

エネルギーを保存するために、加熱された流れは、次にプロセス装置へ供給される冷却流を予め加熱するのに使用できる。例えば、図1に示されるように、CO₂に富む流れ8は、直交流式熱交換器9を流れ通り、そこでそれは流れ34(CO₂を吸収するために再循環される加熱されたCO₂の少ないアミン流)により間接的に加熱され、次に流れ10として再生塔20中に導入される。

【0059】

CO₂に富む流れ8は、次に装置2内で吸収温度より高い温度で加熱されて吸収剤を再生する。この段階で、下方に移動する吸収剤中のCO₂は、上方に移動するストリッピングガスまたは流れにより除去されてCO₂に富む生成物の流れ28および再生された吸収剤(CO₂の少ない吸収剤流22)を生ずる。不活性ガスストリッピングは、また塔20中のCO₂に富む流れからCO₂をストリッピングするために行われる。吸収剤は、当業者に周知の任意の手段により加熱される。好ましくは、吸収剤は、例えば水蒸気ストリッピング塔20におけるように、水蒸気の手段により再加熱されるが、他の熱源例えば加熱ガス、熱移動液体および直接加熱も使用できる。

【0060】

10

20

30

40

50

塔 2 0 は、充填のデザインのものかまたはトレイのデザインのものかの何れかである。充填部分 2 1 を有する充填塔は、CO₂ の多い溶媒供給レベルの下で図 1 に示される（流れ 1 0）。CO₂ の多い溶媒は、それが塔中を下方に流れリボイラー 2 3 中に入るととき、CO₂ を除く。リボイラーは、当業者に周知の任意の手段により加熱される。好ましくは、リボイラー 2 3 は、流れ 2 4（水蒸気でもよく、そして任意の源から得ることができる）により例えば熱伝達管の束を通って間接的に加熱されて、水蒸気凝縮物の流れ 2 5 を生成し、それは再循環されて追加の水蒸気を生成するか、またはプラントの任意の場所で使用される。リボイラー 2 3 中の水性溶媒（吸収剤）の煮沸は、再生塔 2 0 への水蒸気流 2 6 を生成する。水蒸気はカラム中を上昇し、下方に流れる溶媒を加熱しそして溶媒から発生する CO₂ を上方に運ぶ。水蒸気および CO₂ の混合物は、流れ 2 8 として塔を出る。

10

【 0 0 6 1 】

好ましくは、流れ 2 8 は、その中に含まれる過剰の水の蒸気を除くように処理される。好ましくは、水の蒸気は、凝縮（例えば、冷却用液体による冷却による）によって除かれる。図 1 に示されるように、塔頂凝縮器 2 9 中への冷却用水 3 0 の流れは、流れ 2 8 中の水蒸気のほとんどを凝縮し、2 相の混合物を生成し、それは凝縮物アキュムレーター 3 1 中に流れる。CO₂ により飽和した水であるガス相は、使用されるために生成物流 3 2 として離れる。凝縮された水は、流れ 3 3 として塔 2 0 へ戻り、そこでそれは任意の充填部分 2 7 を通って下方へ流れる。流れ 3 3 の冷えた凝縮物は、蒸気が流れ 2 8 として塔 2 0 を離れる前に、蒸気から揮発された吸収剤を洗うのに役立つ。これはガス状 CO₂ 流 3 2 による吸収用化学品の損失を減らすのを助ける。追加の処理工程が使用されてプロセスからの吸収剤の損失をさらに制限することは、理解されるだろう。

20

【 0 0 6 2 】

好ましくは、加熱された CO₂ の少ないアミン流 3 4 は、CO₂ に富む流れ 8 を予熱するのに使用される。しかし、流れ 8 は、他の手段（例えば、それをリボイラー 2 3 へ通過させることにより、または塔 2 0 へ入るときに流れ 8 を加熱することにより、またはこれらの任意の組み合わせにより）によって加熱される。図 1 に示されているように、CO₂ の少ないアミンは、流れ 2 2 として再生塔 2 0 を離れ、リボイラー 2 3 へ入る。溶媒は、次に加熱された CO₂ の少ない吸収剤の流れ 3 4 として、せき（堰）をオーバーフローすることによりリボイラー 2 3 を離れ、直交流式熱交換器 9 を通過して流れ 8 を予熱する。CO₂ の少ない溶媒は、冷たい CO₂ の少ない吸収剤の流れ 1 1 として熱交換器 9 を離れ、任意に、CO₂ の少ない溶媒トリムクーラー（図示せず）によりさらに冷却される。

30

【 0 0 6 3 】

流れ 1 1 からの流れの後流 1 2 は、処理されて熱安定性塩（HSS）を除き、そして例えば流れ 1 1 へ戻される。HSS の除去は、当業者に周知の任意の方法、例えば電気透析またはイオン交換により行うことができる。流れ 7 は、供給流 1 から CO₂ を捕捉するために吸収塔 2 に入る。

【 0 0 6 4 】

プロセスは、吸収剤 2 における任意の都合の良い圧で操作される。もし供給ガス流 1 が、通常ほぼ大気圧で操作されるボイラーからの煙道ガスであるならば、塔 2 は、塔 2 中への供給ガスの流れ 1 を有利にするように、ほぼ大気圧または供給流 1 の圧のわずか下で操作される。再生塔 2 0 は、しばしば、大気圧より僅かに高い圧で操作され、一般に 3 絶対バールを越えない。副生する CO₂ は、より高い圧により、ファンまたは圧縮機の助けを要しないところまで、下方に流れることを助ける。

40

【 0 0 6 5 】

本発明の他の態様によれば、例えばもし吸収剤が第 1 級エチレンアミンであるならば、プロセスは、CO₂ 除去工程前に供給ガスから SO₂ を除くのに使用される。当業者に周知の任意のプロセスが使用できる。

【 0 0 6 6 】

装置の単純化した図である図 2 に例示されているように、このプロセスは以下のように

50

操作される。SO₂およびCO₂の両者を含む供給ガスの流れ50は、任意のプレスクラバー51に入り、そこでそれはポンプ52により供給される水の噴霧によって飽和され、それにより例えばその断熱飽和温度に冷却される。水の噴霧は、また少なくともいくらかの粒状物および強酸例えば塩酸および硫酸を供給ガスから除く。予備処理されたガスは、プレスクラバー51から、例えば煙突トレイ53(SO₂に富む流れ60)がプレスクラバー51に入るのを防ぐように働く)を通って塔54のSO₂除去部分へ流れる。任意に、もしガスがあまりにも熱いおよび/または汚いことがないならば、冷却および水の飽和は、また所望ならば、充填塔部分55中のSO₂除去と同時に行われる。

【0067】

任意に予め処理されたガスは、例えば煙突トレイ53を通って充填した塔部分55を有する塔のSO₂除去回路に流れ、塔部分55ではガスはCO₂の少ないジアミン吸収剤流れ76に向かって向流的に流れ、ジアミン吸収剤は、米国特許5019361に記載されているように、いわゆる「半塩(half salt)」の形にある。好ましくは、供給ガス中のSO₂の大部分は除かれそしてSO₂に富む溶媒流60で塔から離れる。SO₂に富む流れ60は、処理されて第1の再生された吸収剤流れ61が得られ、それはSO₂ガス洗浄ループ(すなわち充填された塔の部分55)で使用される。SO₂に富む流れ60は、当業者に周知の任意の手段例えば水蒸気ストリッピングにより再生できる。図2に示されるように、再生塔68は、図1の再生塔20と同様に機能し、そしてCO₂の少ない半塩アミン溶液61の流れおよび副生SO₂流64を生成する。周辺装置、リボイラー、塔頂凝縮器および還流ドラムは、図2に示されていないが、好ましくは図1に示されるように配置される。当業者に周知の任意のSO₂吸収剤が使用され、たとえ再生ができない吸収剤例えばアルカリでも使用され、その場合、再生装置68は必要とされない。

【0068】

好ましくは、第1の再生された吸収剤流れ61は、処理されて熱安定性塩を除く。好ましくは、第1の再生された吸収剤流れ61の一部のみが、より多くのSO₂を吸収する充填された塔部分55へ戻される残りも、そのように処理される。

【0069】

図2に示されるように、2つの吸収ループは、供給ガス流れ50に続いて行われる。充填塔部分55におけるSO₂除去のためのガスの処理は、SO₂の少ない流れを生じさせる。SO₂の少ない流れは、次に第2の吸収剤の流れ77とCO₂ガス洗浄ループで処理されて、CO₂に富む流れ70を得る。CO₂に富む流れ70は、次に処理されて第2の再生された吸収剤の流れ72が得られ、それはCO₂ガス洗浄ループで使用される。CO₂スクリビングループは、SO₂ガス洗浄ループとは異なる塔で操作される。図2で例示される本発明の好ましい態様によれば、CO₂ガス洗浄ループは、SO₂ガス洗浄ループと同じ塔で操作される。この態様によれば、充填された塔部分55におけるSO₂除去のために処理されたガスは、次に例えば煙突トレイ57を通って流れ、そして充填された部分56でCO₂吸収剤流れ77と向流的に洗われる。CO₂に富む吸収剤の流れ70は、再生器例えば再生塔71へ流れ、その再生塔は、好ましくは、図1に示された再生塔20と同じデザインのものである。塔71を出るCO₂生成物流は、処理されて例えば還流アキュムレーター(図示せず)の手段によって、過剰の吸収剤または水を除かれて、CO₂生成物流73およびCO₂の少ない吸収剤流れ72(流れ77として吸収塔へ流れる)を生成する。

【0070】

好ましくは、第2の再生された吸収剤の流れ72は、処理されて熱安定性塩を除く。好ましくは、第2の再生された吸収剤の流れ72の一部のみが、より多くのCO₂を吸収するために充填された塔部分56へ戻される残りにより、そのように処理される。

【0071】

処理された供給ガス流れ50は、SO₂およびCO_wを減らされて、さらなる処理、使用または大気中への放出のために、流れ58として吸収塔54の外へ流れる。

【実施例1】

10

20

30

40

50

【0072】

種々のアミン吸収剤の最大の負荷容量を決めるために、アミン類の水溶液を、サンプルの重量が一定になるまで、焼結したガラス気泡器を用いて CO_2 含有ガスと 50°で噴霧した。表1に示すアミン1モルあたりの CO_2 のモル数の負荷容量の結果が得られた。

【0073】

【表1】

表1

アミン	pKa	濃度 重量%	CO_2 容積%	静的負荷 50°C モル CO_2 / モルアミン	
ピペラジン MW 86	9.5 5.6	20	100	0.91	10
		50	20	0.75	
		20	12	0.66	
モノエタノールアミン MW 61	9.5	25	12	0.46	
トリエチルエチレンアミン MW 144	9.9 6.8	20	12	0.7	
N,N'-ビス(2-ヒドロキシエチル) エチレンジアミン MW 146	9.2 6.3	20	12	0.6	20
N-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン HEP MW 130	8.9 4.3	40	12	0.55	
ジ-イソプロパノールアミン	8.7	20	12	0.38	
トリエチルテトラミン TETA MW 146	9.9 9.2 6.7 3.3	30	12	1.84	
トリメチレンジピペリジン TMP MW 210	10.9 10.9	10	発砲	発砲	
1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン MW 142	10.2 10.2	30	12	0.85	30
N,N'-ビス(第3級ブチル) エチレンジアミン MW 172	10.4 7.5	不溶			
ジエチレントリアミン (DETA) MW103	9.9 9.1 4.3	30	12	1.01	
テトラエチレンペンタミン TEPA MW 189	9.9 9.1 7.9 4.3 2.7	30	12	2.45	

【0074】

表1の結果に基づいて、平衡の条件で、高い負荷は、吸収剤のいくつかについて得られた。吸収剤のいくつかが、他のものより早く十分な負荷を達成し、吸収の動力学が変化したことを示すことに注目したい。

【実施例2】

【0075】

ベンチスケールのパイロットユニットを操作して、種々のアミン水溶液の動的性能を測定した。空気、窒素および二酸化炭素のガスシリンダーから 2 L / 分の速度で原料ガスの供給を制御して、12%の二酸化炭素を含むガス混合物を生成した。供給ガスは、中心の口に設けられた直径 1 インチのガラス吸収カラムを備えた 3 口フラスコ中に流された。フ

10

20

30

40

50

ラスコは、磁気攪拌棒を含み、そして攪拌ホットプレート上の油浴に漬けられた。油浴は、50に維持された。外径1インチのガラス吸収カラムに、0.16インチの316SS Porapak(商標)サドル充填物を12インチの高さに満たした。カラムの頂部は、ガス洗浄したガス出口およびCO₂の少ない溶媒の入口を有した。3口フラスコからの富んだ溶媒をポンプで、可変速ポンプにより再生カラムの頂部へ送った。5つのふるいトレイを有する再生カラムは、頂部付近に富んだ吸収剤の入口を有し、そしてその上に出るガスの出口を有する還流凝縮器を有した。

【0076】

油浴を140-150に維持するように、攪拌ホットプレート上に置かれた油浴中に漬けられた3口フラスコの中心の口に、再生カラムが付けられた。フラスコは、磁気攪拌棒を含んだ。再生された吸収剤(CO₂の少ない溶媒)は、可変速ポンプによりポンプでフラスコからクーラーを通って吸収カラムへ送られた。

10

【0077】

装置中の吸収剤の全体積は600mLであった。使用された吸収剤の流速は5mL/分であった。実験は、一連の異なる吸収剤により繰り返された。吸収剤のデルタ負荷(吸収剤1モルあたりのCO₂のモル)は、アミンのモル流速により除された捕捉されたCO₂のモルの速度から計算された。供給物および処理されたガス中のCO₂濃度は、Horiba PG-250分析器により測定された。これらの実験における液体対ガスの比は、供給ガス1000立方フィートあたり17ガロンであった。結果は表2に示される。データは、第1級アミンおよび第2級アミンがCO₂を急速に吸収するが、第3級アミンは、たとえ物質移動添加物(すなわち「活性剤」)を添加しても、より遅く反応することを示している。

20

【0078】

【表2】

表2

アミン	アミン官能性	重量%	モル濃度 モル L ⁻¹	CO ₂ デルタ負荷 モル/モル	CO ₂ 除去 %	粘度 50°C, Cst
DETA	2第1級	30	2.9	0.6	90	1.98
	1第2級	40	3.88	0.5	87	3.27
TETA	2第1級	23.2	1.59	1.10	80	1.9
	2第2級	40.7	2.7	0.65	79	6.88
	47	3.22	0.35	50	10.7	
	51.8	3.54	0.23	25	17	
	62.7	4.29	0.15	23	23.32	
TEPA	2第1級	20.0	1.06	1.6	75	2.21
	3第2級	52.5	2.9	0.07	9	41.22
MEA	1第1級	21.4	3.5	0.32	38	1.11
ピペラジン	2第2級				結晶	
HEP	1第2級	38	2.9	0.56	80	3.07
	1第3級	50	3.85	0.40	68	6.66
DEA	1第2級	30.5	2.9	0.43	55	1.98
30%MDEA +6%ピペラジン		40	3.6	0.22	47	3.68

30

【実施例3】

【0079】

第1級アミン溶液の安定性に対する二酸化硫黄由来種の効果は、添加物なしで安定なCO₂除去性能を示したDETA第1級アミンCO₂除去溶液への1重量%のNa₂SO₃および0.2%のNa₂S₂O₃⁻の添加によりテストされた。添加物とともに、実施例

40

50

2で使用されたのと同様なテスト条件下のCO₂除去は、47時間の操作後、開始時の74%から53%への減少を示した。

【実施例4】

【0080】

二酸化炭素除去に対する粘度の変化の効果は、12%の二酸化炭素を含む供給ガスを利用して測定された。吸収剤は、1.08から3.0へ変化するモル濃度を有する水中のTE TAからなった。テストは、実施例2に記載した実験パイロットプラントを使用して50で行われた。溶液の粘度は、Ubbelohde(商標)粘度計管を使用して測定された。結果は、図3にグラフで示されている。理論により限定されることなく、或る値を越えて溶媒粘度が低下するとき、CO₂吸収能率における低下は、次第に厚くなる液体側境界層の拡散速度が限定的になることによるものと思われる。

10

【符号の説明】

【0081】

1	供給ガス流	
2	ガス・液体接触装置	
3	充填物	
4	充填部分	
6	水の流れ	
7	CO ₂ の少ない吸収剤の流れ	
8	CO ₂ に富む流れ	20
9	直交流式熱交換器	
10	CO ₂ に富む流れ	
11	冷却したCO ₂ の少ない吸収剤の流れ	
12	後流	
20	再生塔	
21	充填部分	
22	CO ₂ の少ない吸収剤の流れ	
23	リボイラー	
24	水蒸気	
25	水蒸気凝縮物の流れ	30
28	CO ₂ に富む生成物の流れ	
29	塔頂凝縮器	
30	冷却用水	
31	凝縮物アキュムレーター	
32	ガス状CO ₂ の流れ	
33	凝縮物の流れ	
34	加熱されたCO ₂ の少ないアミンの流れ	
50	供給ガス流	
51	プレスクラバー	
52	ポンプ	40
53	煙突トレイ	
54	塔	
60	SO ₂ に富む溶媒の流れ	
61	第1の再生された吸収剤の流れ	
64	副生SO ₂ 流	
68	再生塔	
70	CO ₂ に富む吸収剤の流れ	
71	再生塔	
72	第2の再生された吸収剤の流れ	
76	CO ₂ の少ないジアミン吸収剤の流れ	50

77 CO₂ 吸収剤の流れ

【図1】

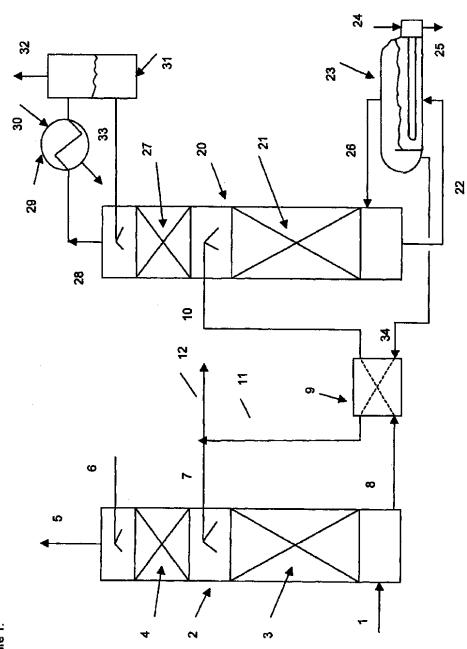


Figure 1.

【図2】

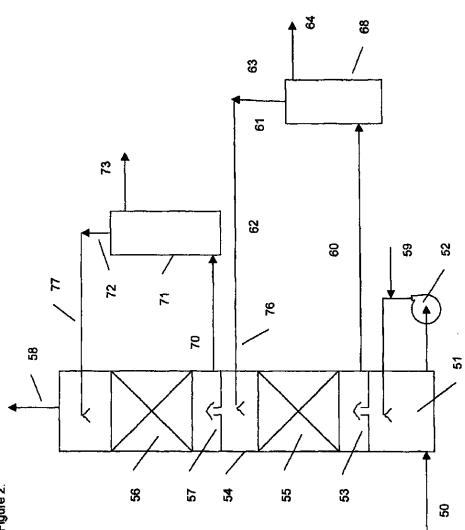
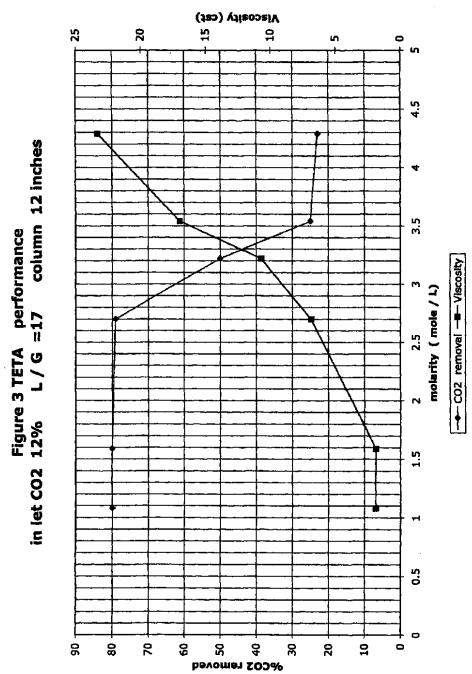


Figure 2.

【図3】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2006-218415(JP,A)
特表2006-521928(JP,A)
特開2006-150298(JP,A)
特開平05-237341(JP,A)
特開2007-245011(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01D 53/14
B01D 53/50
B01D 53/62
B01D 53/77
C01B 31/20