



- a はそれぞれ独立に 0 または 1 であり、  
 m は、1 ~ 3 の数であり、  
 n はそれぞれ独立に、1 ~ 4 の数である ]、および
- 1 - (2 - ヒドロキシエチル) ピペラジン、  
 1 - (2 - アミノエチル) ピペラジン、  
 1, 4 - ビス(3 - アミノプロピル) ピペラジン、  
 N - イソプロピルジエタノールアミン、  
 N - イソプロピルジプロパノールアミン、  
 N - イソプロピルジブタノールアミン、  
 N - イソプロピルジペンタノールアミン、 10  
 N - イソプロピルジヘキサノールアミン、  
 3 - [(2 - ヒドロキシエチル)(プロパン - 2 - イル)アミノ]プロパン - 1 - オール、  
 4 - [(2 - ヒドロキシエチル)(プロパン - 2 - イル)アミノ]ブタン - 1 - オール、  
 5 - [(2 - ヒドロキシエチル)(プロパン - 2 - イル)アミノ]ペンタン - 1 - オール、  
 6 - [(2 - ヒドロキシエチル)(プロパン - 2 - イル)アミノ]ヘキサン - 1 - オール、  
 N - sec - ブチルジエタノールアミン、  
 N - sec - ブチルジプロパノールアミン、  
 N - sec - ブチルジブタノールアミン、  
 N - sec - ブチルジペンタノールアミン、  
 N - sec - ブチルジヘキサノールアミン、 20  
 3 - [(2 - ヒドロキシエチル)(ブタン - 2 - イル)アミノ]プロパン - 1 - オール、  
 4 - [(2 - ヒドロキシエチル)(ブタン - 2 - イル)アミノ]ブタン - 1 - オール、  
 5 - [(2 - ヒドロキシエチル)(ブタン - 2 - イル)アミノ]ペンタン - 1 - オール、  
 6 - [(2 - ヒドロキシエチル)(ブタン - 2 - イル)アミノ]ヘキサン - 1 - オール、  
 N - シクロペンチルジエタノールアミン、  
 N - シクロペンチルジプロパノールアミン、  
 N - シクロペンチルジブタノールアミン、  
 N - シクロペンチルジペンタノールアミン、  
 N - シクロペンチルジヘキサノールアミン、  
 3 - [(2 - ヒドロキシエチル)(シクロペンチル)アミノ]プロパン - 1 - オール、 30  
 4 - [(2 - ヒドロキシエチル)(シクロペンチル)アミノ]ブタン - 1 - オール、  
 5 - [(2 - ヒドロキシエチル)(シクロペンチル)アミノ]ペンタン - 1 - オール、  
 6 - [(2 - ヒドロキシエチル)(シクロペンチル)アミノ]ヘキサン - 1 - オール、  
 2 - アゼチジンメタノール、  
 2 - (2 - アミノエチル)アゼチジン、  
 2 - ピロリジンメタノール、  
 2 - (2 - アミノエチル)ピロリジン、  
 2 - ピペリジンメタノール、  
 3 - ピペリジンエタノール、  
 2 - (2 - アミノエチル)ピロリジン、 40  
 1 - (2 - ヒドロキシエチル)ピペラジン、  
 2 - (ヒドロキシメチル)ピペラジン、3 - ヒドロキシピロリジン、  
 3 - ピロリジンメタノール、  
 2 - (2 - ヒドロキシエチル)ピロリジン、  
 4 - ピペリジンエタノール、  
 3 - ヒドロキシピペリジン、4 - ヒドロキシピペリジン、  
 4 - (ヒドロキシメチル)ピペリジン、および  
 3 - アミノピペリジン
- からなる群から選択される少なくとも一つ以上の追加アミン化合物：  
 を含む、酸性ガス吸収剤であって、 50

前記酸性ガス吸収剤の全量を基準として、前記式(1a)で表されるアミン化合物の含有率が10～60質量%であり、前記追加アミン化合物の含有率が1～50質量%である、酸性ガス吸収剤。

【請求項2】

前記nが、2または3である、請求項1に記載の酸性ガス吸収剤。

【請求項3】

前記mが2である、請求項1または2に記載の酸性ガス吸収剤。

【請求項4】

前記aがすべて1である、請求項1～3のいずれか1項に記載の酸性ガス吸収剤。

【請求項5】

前記追加アミン化合物が、

- 1 - (2 - ヒドロキシエチル) ピペラジン、
  - 1 - (2 - アミノエチル) ピペラジン、
  - 1, 4 - ビス(3 - アミノプロピル) ピペラジン、
  - N - イソプロピルジエタノールアミン、
  - N - イソプロピルジプロパノールアミン、
  - 3 - [(2 - ヒドロキシエチル)(プロパン - 2 - イル)アミノ]プロパン - 1 - オール、
  - N - sec - ブチルジエタノールアミン、
  - N - sec - ブチルジプロパノールアミン、
  - N - sec - ブチルジブタノールアミン、
  - 3 - [(2 - ヒドロキシエチル)(ブタン - 2 - イル)アミノ]プロパン - 1 - オール、
  - N - シクロペンチルジエタノールアミン、
  - N - シクロペンチルジプロパノールアミン、および
  - 3 - [(2 - ヒドロキシエチル)(シクロペンチル)アミノ]プロパン - 1 - オール
- からなる群から選択される少なくとも一つ以上である、請求項1～4のいずれか1項に記載の酸性ガス吸収剤。

【請求項6】

酸化防止剤、pH調整剤、消泡剤、及び防食剤からなる群から選択される添加剤をさらに含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の酸性ガス吸収剤。

【請求項7】

酸性ガスを含むガスと、請求項1～6のいずれか1項に記載の酸性ガス吸収剤とを接触させて、前記の酸性ガスを含むガスから酸性ガスを除去することからなる、酸性ガスの除去方法。

【請求項8】

酸性ガスを含むガスと請求項1～7のいずれか1項に記載の酸性ガス吸収剤との接触によって、この酸性ガス吸収剤に酸性ガスを吸収させることにより酸性ガスを含むガスから酸性ガスを除去する吸収器と、

この酸性ガスを吸収した酸性ガス吸収剤から酸性ガスを脱離させて、この酸性ガス吸収剤を再生する再生器と

を有し、

前記再生器で再生した前記酸性ガス吸収剤を前記吸収器にて再利用する、酸性ガス除去装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の実施形態は、新規アミン化合物、酸性ガス吸収剤、酸性ガスの除去方法および酸性ガス除去装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

10

20

30

40

50

近年、地球の温暖化現象の一因として二酸化炭素（ $\text{CO}_2$ ）濃度の上昇による温室効果が指摘され、地球規模で環境を守る国際的な対策が急務となっている。 $\text{CO}_2$ の発生は産業活動によるところが大きく、その環境への排出抑制の機運が高まっている。

【0003】

$\text{CO}_2$ をはじめとする酸性ガスの濃度の上昇を抑制するための技術として、省エネルギー製品の開発、酸性ガスの資源としての利用や隔離貯留させる技術、酸性ガスを排出しない自然エネルギーや原子力エネルギーなどの代替エネルギーへの転換などがあり、その一つとして、排出される酸性ガスの分離回収技術が知られている。

【0004】

現在までに研究されてきた酸性ガス分離技術としては、吸収法、吸着法、膜分離法、または深冷法などがある。中でも吸収法は、ガスを大量にかつ効率的に処理するのに適している。経済的であり、除去装置の大型化が容易なので工場や発電所への適用が検討されている。

10

【0005】

主に、化石燃料を使用する火力発電所などを対象にした方法として、化石燃料（石炭、石油、天然ガス等）を燃焼する際に発生する排ガスを、化学吸収剤と接触させて、燃焼排ガス中の $\text{CO}_2$ を除去して回収する方法、さらに回収された $\text{CO}_2$ を貯蔵する方法が知られている。また、化学吸収剤を用いて $\text{CO}_2$ 以外に硫化水素（ $\text{H}_2\text{S}$ ）等の酸性ガスを除去することが提案されている。

【0006】

一般に、吸収法において使用される化学吸収剤としてモノエタノールアミン（MEA）に代表されるアルカノールアミン類が知られている。このようなアルカノールアミン類は1930年代ころから開発されており、現在も使用されている。吸収法に使用される一般的なアルカノールアミンとしては、2-アミノ-2-メチルプロパノールアミン、メチルアミノエタノール、エチルアミノエタノール、プロピルアミノエタノール、ジエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、またはジメチルアミノ-1-メチルエタノールなどがある。

20

【0007】

これらの従来用いられていたアルカノールアミンを単独で用いた場合、 $\text{CO}_2$ 吸収速度が十分でない場合があり、通常は反応促進効果のある化合物が併用されることが多い。このような反応促進効果のある化合物として環状のジアミンが知られているが、これは一般に蒸気圧が高くて放散しやすく、取り扱い性が悪い場合があった。また、二酸化炭素の回収には、アミン水溶液への二酸化炭素の吸収工程、及び二酸化炭素を吸収した水溶液からの二酸化炭素の脱離工程が高効率に行われ、その間の二酸化炭素回収に消費される回収エネルギーが低いことも要求されている。この要求に応えるには吸収剤として吸収量の多い吸収剤が有効である。また、同時に大気に放出されるアミンの放散を極力抑制することが環境への影響の観点から求められている。例えば特許文献1には流体から酸性ガスを除去するための吸収剤を開示している。この吸収剤は、第3級アルカノールアミンとヒドロキシエチルピペラジン等との組み合わせを含む。

30

【0008】

一方、上記の $\text{CO}_2$ 回収システムにおいて、排ガス（酸性ガス）中には酸素が含まれ、酸性ガスを吸収した吸収剤からの $\text{CO}_2$ 放出（回収）には100以上で加熱される場合が多い。このような環境下では、吸収剤中のアミンが酸素により酸化され、加熱温度が高くなるほど劣化することが知られている。

40

【0009】

例えば、酸性ガス吸収工程におけるアルカノールアミンの酸化、及び加熱温度上昇による劣化増大が報告されている。

【0010】

このように、これまでの吸収剤は、耐久性（耐酸化）が低いため、時間とともに吸収特性が低下していく課題があった。そこで、酸性ガスの吸収剤として、耐久性と酸性ガス吸

50

収量を同時に満足する新しい吸収剤が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【文献】特表2006-518662号公報

【非特許文献】

【0012】

【文献】Alexander K. Voice et al., Energy Procedia 37(2013)2118-2132

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

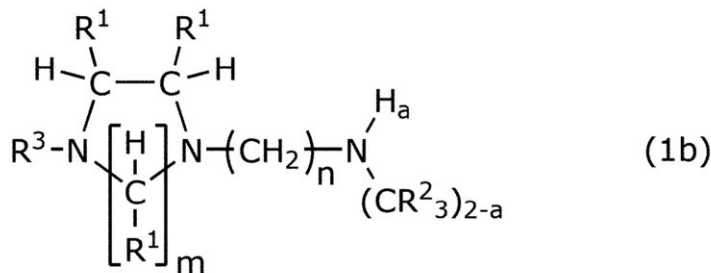
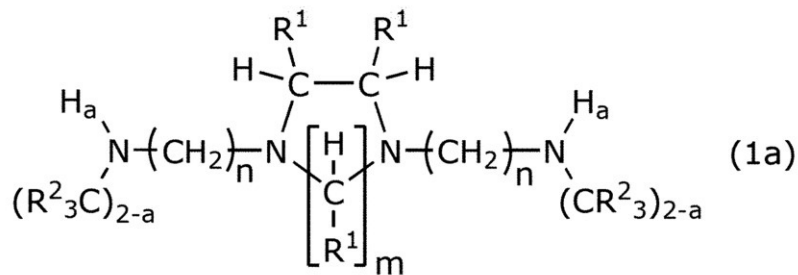
本実施形態は、耐酸化性の高いアミン化合物とそれを用いた耐久性の高い酸性ガス吸収剤、およびこれを用いた酸性ガスの除去方法ならびに酸性ガス除去装置を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0014】

実施形態による酸性ガス吸収剤は、溶媒、および、式(1a)および式(1b)で表されるアミン化合物からなる群から選択される少なくとも一つ以上のアミン化合物を含むものである。

【化1】



[式中、

$\text{R}^1$  はそれぞれ独立に、水素、炭素数3以下の、非置換または置換アルキル基であり、 $\text{R}^2$  はそれぞれ独立に、水素または炭素数3以下の、非置換または置換アルキル基であり、ひとつの  $-\text{CR}^2_3$  に含まれる  $\text{R}^2$  のうち、少なくとも2つは水素ではない) で表される置換基であり、

$\text{R}^3$  は、水素、炭素数4以下の、非置換または置換アルキル基であり、

$a$  はそれぞれ独立に0または1であり、

$m$  は、1~3の数であり、

$n$  はそれぞれ独立に、1~4の数である]

【0015】

また、実施形態による酸性ガスの除去方法は、酸性ガスを含むガスと、前記酸性ガス吸収剤とを接触させて、前記の酸性ガスを含むガスから酸性ガスを除去することからな

るものである。

【0016】

また、実施形態による酸性ガス除去装置は、酸性ガスを含有するガスと前記酸性ガス吸収剤との接触によって、この酸性ガス吸収剤に酸性ガスを吸収させることにより酸性ガスを含有するガスから酸性ガスを除去する吸収器と、

この酸性ガスを吸収した酸性ガス吸収剤から酸性ガスを脱離させて、この酸性ガス吸収剤を再生する再生器と

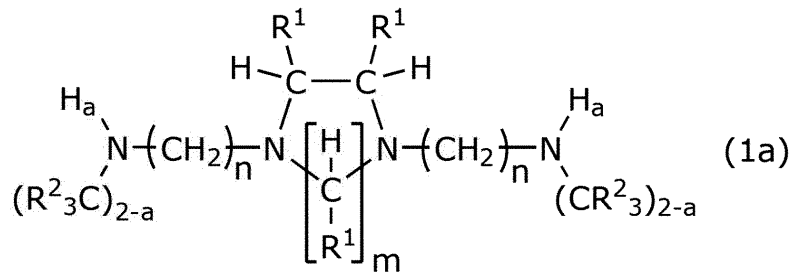
を有し、

前記再生器で再生した前記酸性ガス吸収剤を前記吸収器にて再利用するものである。

【0017】

さらに、実施形態によるアミン化合物は、式(1a)で表されるものである。

【化2】



[式中、

R<sup>1</sup>はそれぞれ独立に、水素、炭素数3以下の、非置換または置換アルキル基であり、  
R<sup>2</sup>はそれぞれ独立に、水素または炭素数3以下の、非置換または置換アルキル基であり、  
ひとつの-CR<sup>2</sup><sub>3</sub>に含まれるR<sup>2</sup>のうち、少なくとも2つは水素ではない)で表される置換基であり、

aはそれぞれ独立に0または1であり、

mは、1～3の数であり、

nはそれぞれ独立に、1～4の数である]

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】実施形態の酸性ガス除去装置の概略図。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。以下の実施態様では、酸性ガスが二酸化炭素である場合を例に説明するが、本発明の実施形態に係る酸性ガス吸収剤は、硫化水素等、その他の酸性ガスに関しても同様の効果を得ることができる。実施態様による酸性ガス吸収剤は、二酸化炭素、硫化水素等の酸性性ガスの吸収に特に適している。

【0020】

実施形態による酸性ガス吸収剤は、溶媒と、特定のアミン化合物とを含むものである。この特定のアミン化合物として用いることができる環状ジアミン化合物のひとつは、式(1a)で表されるものである。

10

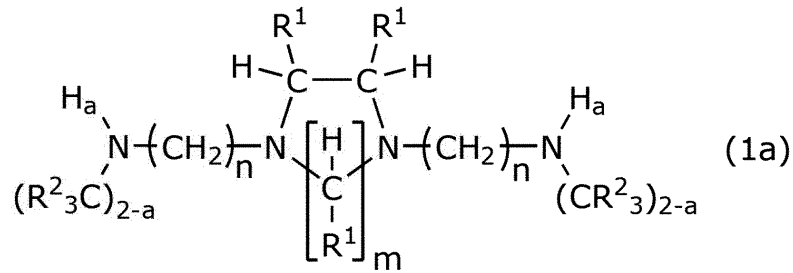
20

30

40

50

## 【化 3】



10

[ 式中、

$R^1$  はそれぞれ独立に、水素、炭素数 3 以下の、非置換または置換アルキル基であり、  
 $R^2$  はそれぞれ独立に、水素または炭素数 3 以下の、非置換または置換アルキル基であり、  
 ひとつの  $-\text{CR}^2_3$  に含まれる  $R^2$  のうち、少なくとも 2 つは水素ではない) で表される  
 置換基であり、

$a$  はそれぞれ独立に 0 または 1 であり、

$m$  は、1 ~ 3 の数であり、

$n$  はそれぞれ独立に、1 ~ 4 の数である ]

## 【 0 0 2 1】

より具体的には、 $R^1$  は、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、またはイソプロピル基であり、 $R^2$  は、水素、メチル基、またはエチル基である。また、 $n$  は 1 ~ 4 であり、  
 2 ~ 3 が好ましく、 $m$  は 1 ~ 3 であり、2 が好ましい。

20

このような式 (1a) で表されるアミン化合物は、従来知られていなかったものである。  
 その具体的な例として、以下のものが挙げられる。

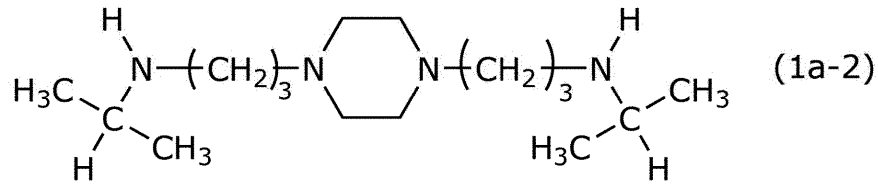
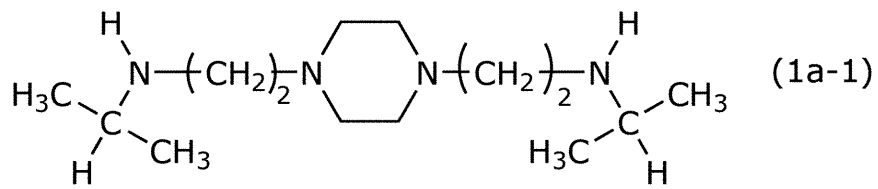
## 【 0 0 2 2】

30

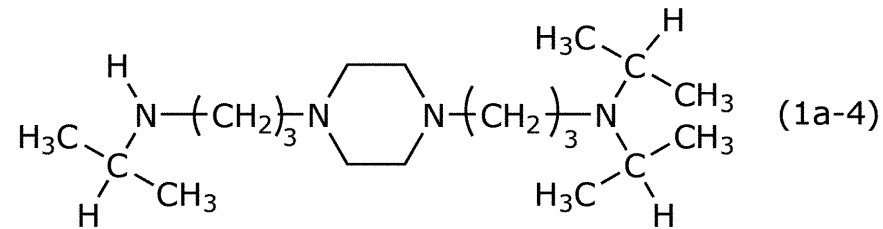
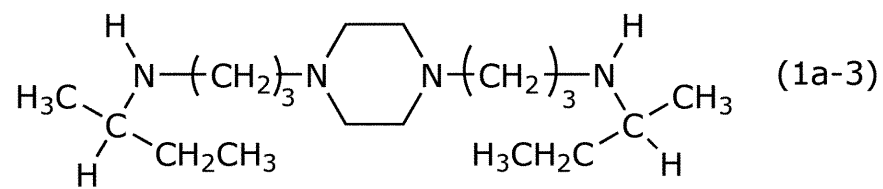
40

50

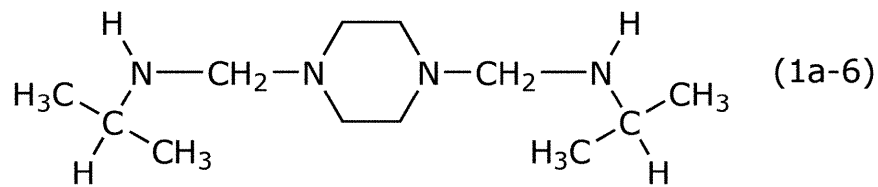
【化 4 - 1】



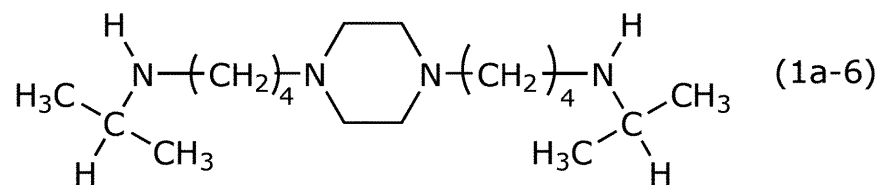
10



20



30

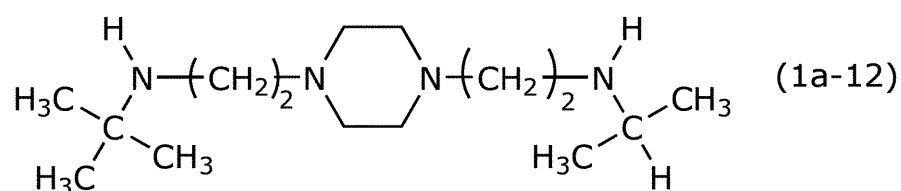
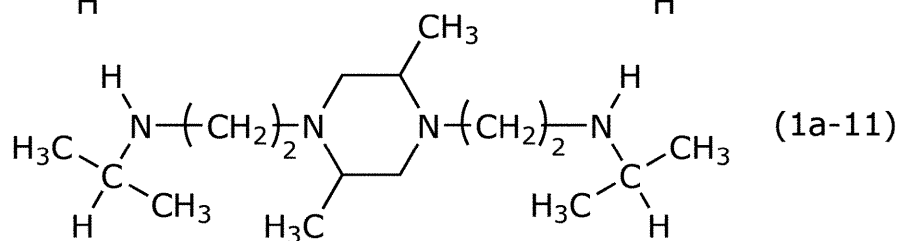
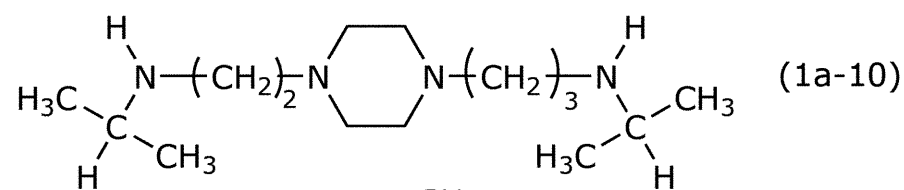
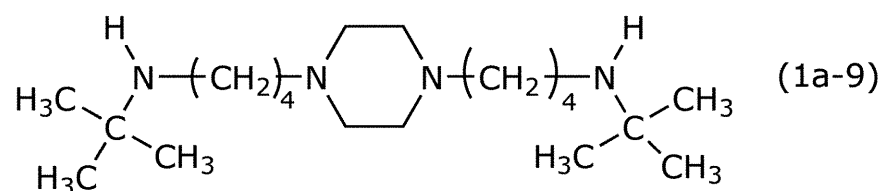
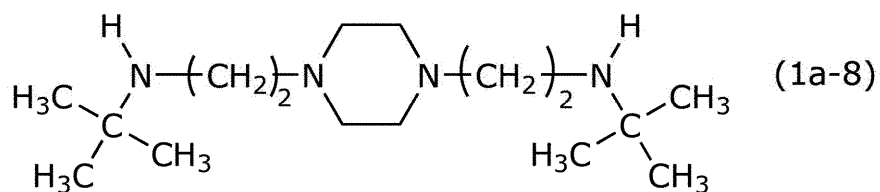
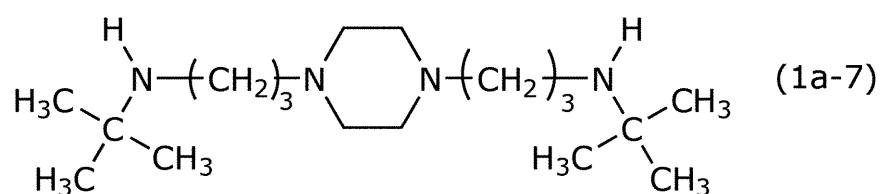


【 0 0 2 3】

40

50

## 【化4-2】



## 【0024】

実施形態による酸性ガス吸収剤に用いることができる環状ジアミン化合物のもうひとつは、式(1b)で表されるものである。

## 【0025】

10

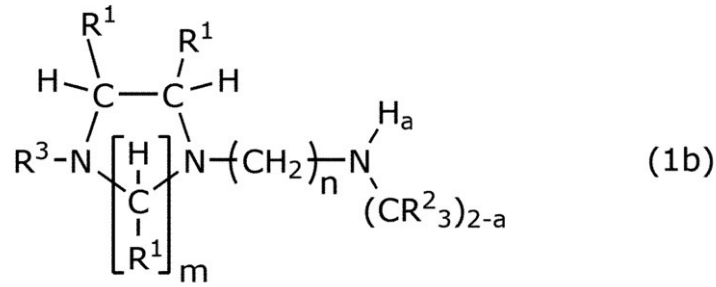
20

30

40

50

## 【化5】



10

[ 式中、

$R^1$  はそれぞれ独立に、水素、炭素数 3 以下の、非置換または置換アルキル基であり、 $R^2$  はそれぞれ独立に、水素または炭素数 3 以下の、非置換または置換アルキル基であり、ひとつの  $-CR^2_3$  に含まれる  $R^2$  のうち、少なくとも 2 つは水素ではない) で表される置換基であり、

$R^3$  は、水素、炭素数 4 以下の、非置換または置換アルキル基であり、

$a$  はそれぞれ独立に 0 または 1 であり、

$m$  は、1 ~ 3 の数であり、

$n$  はそれぞれ独立に、1 ~ 4 の数である ]

20

## 【0026】

より具体的には、 $R^1$  は、水素、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、またはイソプロピル基であり、 $R^2$  は、水素、メチル基、またはエチル基であり、 $R^3$  は、水素、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、または  $tert$ -ブチル基である。また、 $n$  は 1 ~ 4 であり、2 ~ 3 が好ましく、 $m$  は 1 ~ 3 であり、2 が好ましい。

## 【0027】

このような式 (1b) で表されるアミン化合物の具体的な例として、以下のものが挙げられる。

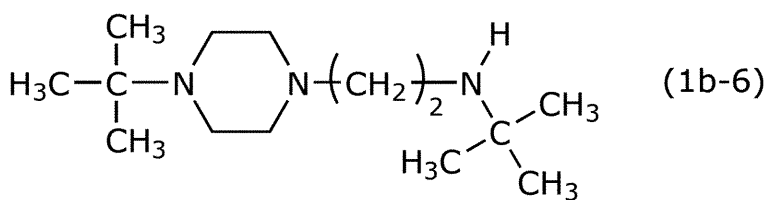
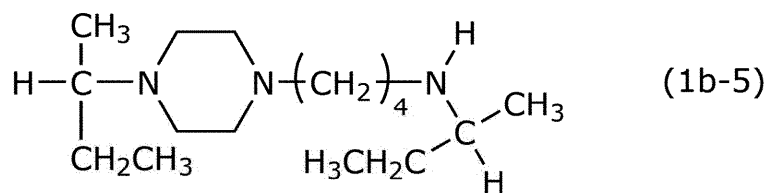
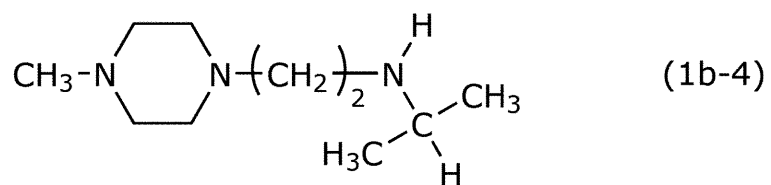
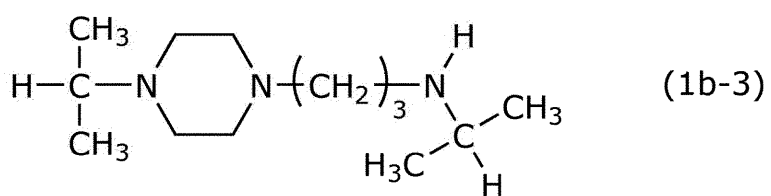
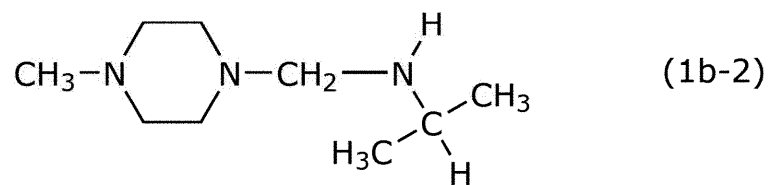
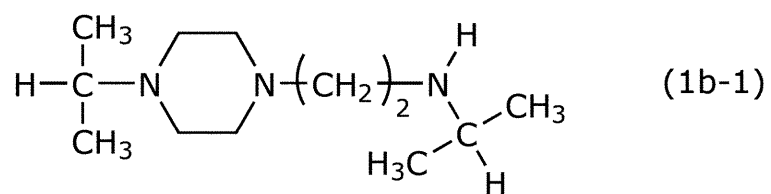
## 【0028】

30

40

50

【化 6 - 1】



【 0 0 2 9】

10

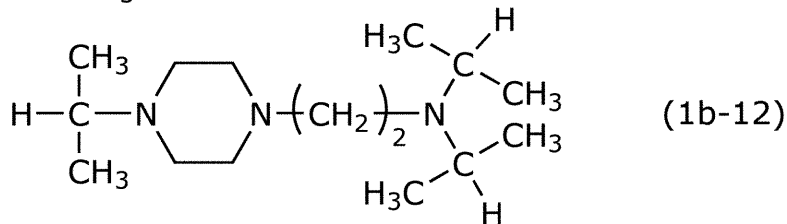
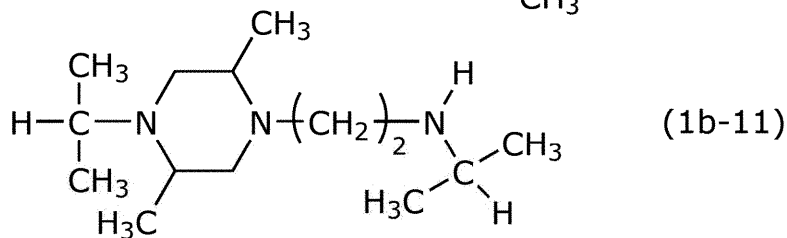
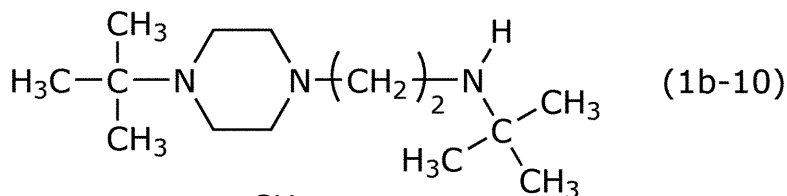
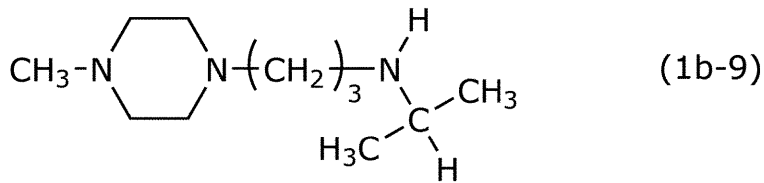
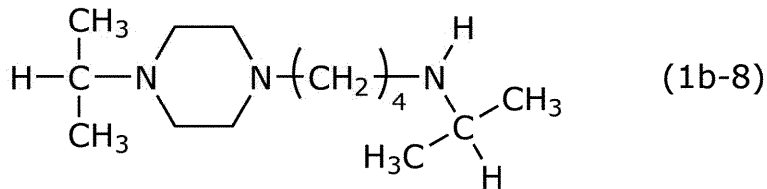
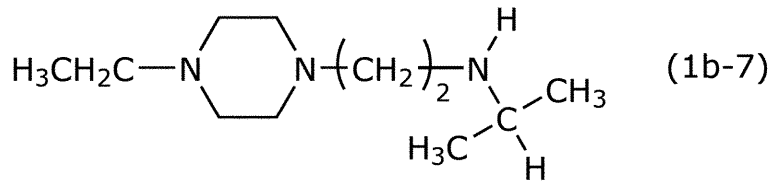
20

30

40

50

## 【化6-2】



## 【0030】

実施形態による酸性ガス吸収剤は、式(1b)または(1b)のいずれかを含むものである。ここで、式(1a)で表される化合物を2種類以上組み合わせてもよく、式(1b)で表される化合物を2種類以上組み合わせてもよく、さらには、式(1a)と式(1b)の化合物を組み合わせてもよい。なお、式(1a)または(1b)の化合物の製造方法は後述するが、それらの製造過程においては式中のaが1のものと、aが0のものとが混在した混合物となることがある。そのような場合、それを分離せずに混合物のまま、実施形態による酸性ガス吸収剤に用いることもできる。

## 【0031】

実施形態による酸性ガス吸収剤に含まれる式(1a)または式(1b)で表される環状ジアミン化合物の含有率は、その合計が、酸性ガス吸収剤の総質量を基準として10~60質量%であることが好ましく、20~50質量%であることがより好ましい。一般に、

10

20

30

40

50

アミン化合物の含有率が高い方が単位容量当たりの二酸化炭素の吸収量、脱離量が多く、また二酸化炭素の吸収速度、脱離速度が速いため、エネルギー消費量や処理効率の面においては好ましい。なお、一般的に酸性ガス吸収剤中のアミン化合物の含有率が高すぎると、吸収剤の粘度の上昇などが起こりやすい。しかしながら、実施形態において、式(1a)または式(1b)のアミン化合物の含有率が60質量%以下であれば、そのような傾向は見られない。また、式(1a)または(1b)のアミン化合物の含有率を10質量%以上とすることで、十分な二酸化炭素の吸収量、吸収速度を得ることができ、優れた処理効率を得ることができる。式(1a)または(1b)のアミン化合物の含有率が上記の範囲にある酸性ガス吸収剤は、二酸化炭素回収用として用いた場合、二酸化炭素吸収量が高いだけでなく、酸化耐久性が高いため長期運転で有利である。

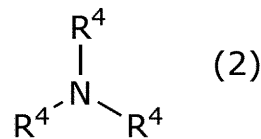
10

## 【0032】

実施形態による酸性ガス吸収剤は、前記の環状ジアミン化合物のほかに、下記の式(2)で表される追加アミン化合物を含むことができる

## 【0033】

## 【化7】



20

[式中、 $\text{R}^4$ はそれぞれ独立に、水素または非置換または置換アルキル基であり、3つの $\text{R}^4$ のうち少なくとも一つが水素ではなく、また2つの $\text{R}^4$ が相互に連結した環状構造をとってもよい。]

## 【0034】

$\text{R}^4$ の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、sec-ブチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシペンチル基、ヒドロキシヘキシル基、ヒドロキシヘプチル基、またはヒドロキシオクチル基、アミノプロピル基、アミノベンチル基、アミノヘキシル基、アミノヘプチル基、またはアミノシオクチル基などが挙げられる。また、ふたつの $\text{R}^4$ が相互に連結して、ピペラジン環、ピロリジン環、モルホリン環、ピペリジン環などを形成することもできる。

30

## 【0035】

式(2)で表されるアミン化合物の具体例としては、

- 1 - (2 - ヒドロキシエチル)ピペラジン、
- 1 - (2 - アミノエチル)ピペラジン、
- 1, 4 - ビス[3 - アミノプロピル]ピペラジン、
- N - イソプロピルジエタノールアミン、
- N - イソプロピルジプロパノールアミン、
- N - イソプロピルジブタノールアミン、
- N - イソプロピルジペンタノールアミン、
- N - イソプロピルジヘキサノールアミン、
- 3 - [(2 - ヒドロキシエチル)(プロパン - 2 - イル)アミノ]プロパン - 1 - オール、
- 4 - [(2 - ヒドロキシエチル)(プロパン - 2 - イル)アミノ]ブタン - 1 - オール、
- 5 - [(2 - ヒドロキシエチル)(プロパン - 2 - イル)アミノ]ペンタン - 1 - オール、
- 6 - [(2 - ヒドロキシエチル)(プロパン - 2 - イル)アミノ]ヘキサン - 1 - オール、
- N - sec - ブチルジエタノールアミン、
- N - sec - ブチルジプロパノールアミン、
- N - sec - ブチルジブタノールアミン、
- N - sec - ブチルジペンタノールアミン、
- N - sec - ブチルジヘキサノールアミン、

40

50

3 - [ ( 2 - ヒドロキシエチル ) ( ブタン - 2 - イル ) アミノ ] プロパン - 1 - オール、  
 4 - [ ( 2 - ヒドロキシエチル ) ( ブタン - 2 - イル ) アミノ ] ブタン - 1 - オール、  
 5 - [ ( 2 - ヒドロキシエチル ) ( ブタン - 2 - イル ) アミノ ] ペンタン - 1 - オール、  
 6 - [ ( 2 - ヒドロキシエチル ) ( ブタン - 2 - イル ) アミノ ] ヘキサン - 1 - オール、  
 N - シクロペンチルジエタノールアミン、  
 N - シクロペンチルジプロパノールアミン、  
 N - シクロペンチルジブタノールアミン、  
 N - シクロペンチルジペンタノールアミン、  
 N - シクロペンチルジヘキサノールアミン、

3 - [ ( 2 - ヒドロキシエチル ) ( シクロペンチル ) アミノ ] プロパン - 1 - オール、  
 4 - [ ( 2 - ヒドロキシエチル ) ( シクロペンチル ) アミノ ] ブタン - 1 - オール、  
 5 - [ ( 2 - ヒドロキシエチル ) ( シクロペンチル ) アミノ ] ペンタン - 1 - オール、  
 6 - [ ( 2 - ヒドロキシエチル ) ( シクロペンチル ) アミノ ] ヘキサン - 1 - オール、

10

2 - アゼチジンメタノール、  
 2 - ( 2 - アミノエチル ) アゼチジン、  
 2 - ピロリジンメタノール、  
 2 - ( 2 - アミノエチル ) ピロリジン、  
 2 - ピペリジンメタノール、  
 3 - ピペリジンエタノール、

2 - ( 2 - アミノエチル ) ピロリジン、  
 1 - ( 2 - ヒドロキシエチル ) ピペラジン、  
 2 - ( ヒドロキシメチル ) ピペラジン、 3 - ヒドロキシピロリジン、  
 3 - ピロリジンメタノール、  
 2 - ( 2 - ヒドロキシエチル ) ピロリジン、  
 4 - ピペリジンエタノール、  
 3 - ヒドロキシピペリジン、 4 - ヒドロキシピペリジン、  
 4 - ( ヒドロキシメチル ) ピペリジン、 および  
 3 - アミノピペリジン

20

など挙げられる。なお、追加アミン化合物はこれらに限定されるわけではない。

【 0 0 3 6 】

30

これらのうち、

1 - ( 2 - ヒドロキシエチル ) ピペラジン、  
 1 - ( 2 - アミノエチル ) ピペラジン、  
 1 , 4 - ビス [ 3 - アミノプロピル ] ピペラジン、  
 N - イソプロピルジエタノールアミン、  
 N - イソプロピルジプロパノールアミン、  
 3 - [ ( 2 - ヒドロキシエチル ) ( プロパン - 2 - イル ) アミノ ] プロパン - 1 - オール、  
 N - s e c - ブチルジエタノールアミン、  
 N - s e c - ブチルジプロパノールアミン、  
 N - s e c - ブチルジブタノールアミン、  
 3 - [ ( 2 - ヒドロキシエチル ) ( ブタン - 2 - イル ) アミノ ] プロパン - 1 - オール、  
 N - シクロペンチルジエタノールアミン、  
 N - シクロペンチルジプロパノールアミン、 および  
 3 - [ ( 2 - ヒドロキシエチル ) ( シクロペンチル ) アミノ ] プロパン - 1 - オール、  
 が好ましい。

40

【 0 0 3 7 】

酸性ガス吸収剤に含まれる式 ( 1 a ) または ( 1 b ) で表される環状ジアミン化合物と式 ( 2 ) で表される追加アミン化合物のアミン総含有率は、 1 0 ~ 6 0 質量%であることが好ましく、 2 0 ~ 5 0 質量%であることがより好ましい。また、式 ( 2 ) で表される化合物の、酸性ガス吸収剤の総質量を基準とした含有率は、好ましくは 1 ~ 4 0 質量%、よ

50

り好ましくは5～30質量%、である。酸性ガス吸収剤に含まれる式(2)で表される化合物の含有率が1質量%未満であると、酸性ガスの吸収速度を向上させる効果を十分に得られないおそれがある。上記の含有率が30質量%を超えると、吸収剤の酸化耐久性が、大きく低下するおそれがある。

**【0038】**

実施形態による酸性ガス吸収剤は、溶媒を含み、前記したアミン化合物が溶解または分散されている。溶媒としては、水、有機溶媒、またはそれらの混合溶媒、例えば水性溶媒を用いることができる。安全性やコストの観点から、溶媒として水または水性溶媒を用いることが好ましい。しかしながら、アミン化合物などの溶解性を改善するために、有機溶媒や、比較的有機溶媒の含有量が多い混合溶媒を用いることもできる。水性溶媒は、主として水を含んでなり、少量の有機溶媒を含むものである。ただし、有機溶媒の沸点が低いと、酸性ガス吸収装置内において揮発して、装置の損傷の原因となるおそれもある。このため、有機溶媒は、水の沸点、すなわち100以上である。溶媒として水を用いる時、その含有率は、酸性ガス吸収剤の総質量を基準として、好ましくは40～90質量%、特に好ましくは50～80質量%、である。水の含有率がこの範囲内である場合、吸収剤の粘度の上昇を抑制し、また二酸化炭素を吸収する際における泡立ちを抑制する点で好ましい。また、水性溶媒は少量の有機溶媒を含むが、その含有率は酸性ガス吸収剤を基準として1質量%以下であることが好ましい。

10

**【0039】**

また、任意成分には、例えば、酸化防止剤、pH調整剤、消泡剤、防食剤等が包含される。

20

**【0040】**

酸化防止剤の好ましい具体例としては、例えばジブチルヒドロキシルエン(BHT)、ブチルヒドロキシアニソール(BHA)、エリソルピン酸ナトリウム、亜硝酸ナトリウム、二酸化硫黄、2-メルカプトイミダゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール等を挙げることができる。酸化防止剤を用いる場合、酸性ガス吸収剤の総質量を基準とした含有率は、好ましくは0.01～1質量%、特に好ましくは0.1～0.5質量%、である。

**【0041】**

酸化防止剤は、酸性ガス吸収剤の劣化を防止し、その寿命を向上させることができる。消泡剤の好ましい具体例としては、例えばシリコン系消泡剤、有機系消泡剤を挙げることができる。消泡剤を用いる場合、酸性ガス吸収剤の総質量を基準とした含有率は、好ましくは0.00001～0.001質量%、特に好ましくは0.0005～0.001質量%、である。消泡剤は、酸性ガス吸収剤の泡立ちを防止し、酸性ガスの吸収効率や離脱効率の低下を抑制し、酸性ガス吸収剤の流動性ないし循環効率の低下等を防止することができる。

30

**【0042】**

防食剤の好ましい具体例としては、例えばリン酸エステル類、トリルトリアゾール類、ベンゾトリアゾール類を挙げることができる。防食剤を用いる場合、酸性ガス吸収剤の総質量を基準とした含有率は、好ましくは0.00003～0.0008質量%、特に好ましくは0.00005～0.005質量%、である。このような防食剤は、プラント設備の腐蝕を防止し、その寿命を向上させることができる。

40

**【0043】**

なお、実施形態による酸性ガス吸収剤は、低沸点の材料、具体的には沸点が100未満の化合物を含まないことが好ましい。酸性ガス吸収剤は、酸性ガスの除去、または酸性ガスの回収の過程において加熱されるため、低沸点の材料は蒸発して大気中に放出されたり、その濃度が低下して酸性ガスの除去効率に変化してしまうためである。具体的には、沸点が100未満の材料の含有率は、酸性ガス吸収剤の総質量を基準として1質量%以下であることが好ましく、0.1質量%以下であることがより好ましい。

**【0044】**

以上のとおり、本実施形態の酸性ガス吸収剤によれば、二酸化炭素等の酸性ガスの吸収

50

量を高くすることができ、また反応促進剤の放散性を小さくすることができる。そして、酸性ガスの回収に必要とするエネルギーが少ない。さらに、極性基である水酸基を分子中に複数個有するアミン化合物を用いており、放散性が抑制されているので、反応装置外への放散が抑制されている。このことから、蒸気圧が低い反応促進剤を組み合わせる用いた際にも、長期間にわたって安定的に酸性ガスの処理を行うことができる。そして、酸性ガス（例えば、二酸化炭素（ $\text{CO}_2$ ）、硫化水素（ $\text{H}_2\text{S}$ ）、硫化カルボニル（ $\text{COS}$ ））に対して高い反応性を有しており、かつ水に対する溶解性に優れていることから、酸性ガス吸収時に析出しにくい。化合物と含む本発明の実施形態の酸性ガス吸収剤は、単位モル当たり酸性ガス（特に、二酸化炭素）の吸収量や、酸性ガス吸収剤の単位体積当たりの酸性ガス吸収量および酸性ガス吸収速度がより一層向上したものである。かつ、吸収塔や再生塔から放出されるアミンの量を少なくすることができる。

10

## 【0045】

## &lt;酸性ガスの除去方法&gt;

本発明の実施形態による酸性ガスの除去方法は、酸性ガスを含むガスと、前記の第一または第二の酸性ガス吸収剤とを接触させ、前記の酸性ガスを含むガスから酸性ガスを除去するもの、である。

## 【0046】

本発明の実施形態による酸性ガスの除去方法は、上述の本発明の実施形態による酸性ガス吸収剤へ対して酸性ガスを吸収させる工程（吸収工程）、およびこの酸性ガスを吸収した上述の本発明の実施形態による酸性ガス吸収剤から酸性ガスを脱離させる工程を、基本的な構成とする。即ち、本発明の実施形態による酸性ガスの除去方法の基本的な構成は、酸性ガス吸収剤に、酸性ガスを含むガス（例えば、排ガス等）を接触させて、酸性ガス吸収剤に、酸性ガスを吸収させる工程（酸性ガス吸収工程）と、上記の酸性ガス吸収工程で得られた、酸性ガスが吸収された酸性ガス吸収剤を加熱して、酸性ガスを脱離して、除去する工程（酸性ガス分離工程）とを含む。

20

## 【0047】

酸性ガスを含むガスを、上記の酸性ガス吸収剤を含む水溶液に接触させる方法は、特に限定されないが、例えば、酸性ガス吸収剤中に酸性ガスを含むガスをバブリングさせて、吸収剤に酸性ガスを吸収させる方法、酸性ガスを含むガス気流中に酸性ガス吸収剤を霧状に降らす方法（噴霧ないしスプレー方式）、あるいは磁製や金属網製の充填材の入った吸収器内で酸性ガスを含むガスと酸性ガス吸収剤とを向流接触させる方法などによって行うことができる。

30

## 【0048】

酸性ガスを含むガスを水溶液に吸収させる時の酸性ガス吸収剤の温度は、通常、室温から60以下が好ましい。より好ましくは50以下、特に好ましくは20~45、である。低温度で行うほど、酸性ガスの吸収量は増加するが、処理温度の下限値は、プロセス上のガス温度や熱回収目標等によって決定することができる。

## 【0049】

酸性ガス吸収時の圧力は、通常、ほぼ大気圧である。吸収性能を高めるためより高い圧力まで加圧することもできるが、圧縮のために要するエネルギー消費を抑えるため大気圧下で行うのが好ましい。

40

## 【0050】

酸性ガスを吸収した酸性ガス吸収剤から酸性ガスを分離し、純粋なあるいは高濃度の二酸化炭素を回収する方法としては、蒸留と同じく酸性ガス吸収剤を加熱して釜で泡立てて脱離する方法、棚段塔、スプレー塔、磁製や金属網製の充填材の入った再生塔内で液界面を広げて加熱する方法などが挙げられる。これにより、カルバミン酸アニオンや重炭酸イオンから酸性ガスが遊離して放出される。

## 【0051】

酸性ガス分離時の酸性ガス吸収剤の温度は、通常70以上であり、好ましくは80以上、より好ましくは90~120、である。温度が高いほど、酸性ガスの脱離量は増

50

加するが、温度を上げると吸収剤の加熱に要するエネルギーが増すため、その温度はプロセス上のガス温度や熱回収目標等によって決定することができる。

【0052】

酸性ガス分離時の圧力は、通常、1～3気圧程度とすることができる。分離性能を高めるためより低い圧力まで減圧することもできるが、減圧のために要するエネルギー消費を抑えるためこの範囲で行うのが好ましい。酸性ガスを分離した後の酸性ガス吸収剤は、再び酸性ガス吸収工程に送られて循環使用（リサイクル）することができる。また、酸性ガス吸収の際に生じた熱は、一般的には水溶液のリサイクル過程において再生器に注入される水溶液の予熱のために熱交換器で熱交換されて冷却される。

【0053】

このようにして回収された酸性ガスの純度は、通常、95～99体積%程度と極めて純度が高いものである。この純粋な酸性ガスあるいは高濃度の酸性ガスは、化学品、あるいは高分子物質の合成原料、食品冷凍用の冷剤等として用いることができる。その他、回収した酸性ガスを、現在技術開発されつつある地下等へ隔離貯蔵することも可能である。

【0054】

上述した工程のうち、酸性ガス吸収剤から酸性ガスを分離して酸性ガス吸収剤を再生する工程が最も多量のエネルギーを消費する部分であり、この工程で、全体工程の約50～80%程度のエネルギーが消費されることがある。従って、酸性ガス吸収剤の再生工程における消費エネルギーを低減することにより、酸性ガスの吸収分離工程のコストを低減でき、排気ガスからの酸性ガス除去を、経済的に有利に効率良く行うことができる。本実施形態によれば、上記の実施形態の酸性ガス吸収剤を用いることで、酸性ガス分離（再生工程）のために必要なエネルギーを低減することができる。このため、二酸化炭素の吸収分離工程を、経済的に有利な条件で効率良く行うことができる。

【0055】

また、上述した実施形態に係るアミン化合物は、従来より酸性ガス吸収剤として用いられてきた2-アミノエタノール等のアルカノールアミン類と比較して、炭素鋼などの金属材料に対し、著しく高い腐食防止性を有している。したがって、このような酸性ガス吸収剤を用いた酸性ガス除去方法とすることで、例えばプラント建設において、高コストの高級耐食鋼を用いる必要がなくなり、コスト面で有利である。

【0056】

<酸性ガス除去装置>

本発明の実施形態による酸性ガス除去装置は、酸性ガスを含むガスと、前記の第一または第二の酸性ガス吸収剤とを接触させ、この酸性ガス吸収剤に酸性ガスを吸収させることにより前記の酸性ガスを含むガスから酸性ガスを除去する吸収器と、この酸性ガスを吸収した酸性ガス吸収剤から酸性ガスを脱離させて、この酸性ガス吸収剤を再生する再生器とを有し、前記の再生器で再生した前記の酸性ガス吸収剤を前記の吸収器にて再利用する酸性ガス除去装置である。図1は、実施形態の酸性ガス除去装置の概略図である。

【0057】

この酸性ガス除去装置1は、酸性ガスを含むガス（例えば、排気ガス）と酸性ガス吸収剤とを接触させ、この酸性ガスを含むガスから酸性ガスを吸収させて除去する吸収器2と、酸性ガスを吸収した酸性ガス吸収剤から酸性ガスを分離し、酸性ガス吸収剤を再生する再生器3と、を備えている。以下、酸性ガスが二酸化炭素である場合を例に説明する。

【0058】

図1は、実施形態の酸性ガス除去装置の概略図である。

この酸性ガス除去装置1は、酸性ガスを含むガス（例えば、排気ガス）と酸性ガス吸収剤とを接触させ、この酸性ガスを含むガスから酸性ガスを吸収させて除去する吸収器2と、酸性ガスを吸収した酸性ガス吸収剤から酸性ガスを分離し、酸性ガス吸収剤を再生する再生器3と、を備えている。以下、酸性ガスが二酸化炭素である場合を例に説明する。

【0059】

図 1 に示すように、火力発電所等から排出される燃焼排ガス等の、二酸化炭素を含む排気ガスが、ガス供給口 4 を通って吸収器 2 下部へ導かれる。この排気ガスは、吸収器 2 に押し込められ、吸収器 2 上部の酸性ガス吸収剤供給口 5 から供給された酸性ガス吸収剤と接触する。酸性ガス吸収剤としては、上述した実施形態に係る酸性ガス吸収剤を使用する。

【 0 0 6 0 】

また、この酸性ガス吸収剤には、上記のアミン系化合物、および水などの溶媒の他に、二酸化炭素の吸収性能を向上させる含窒素化合物、酸化防止剤、pH調整剤等、その他化合物を任意の割合で含有していてもよい。

【 0 0 6 1 】

このように、排気ガスが酸性ガス吸収剤と接触することで、この排気ガス中の二酸化炭素が酸性ガス吸収剤に吸収され除去される。二酸化炭素が除去された後の排気ガスは、ガス排出口 6 から吸収器 2 外部に排出される。

10

【 0 0 6 2 】

二酸化炭素を吸収した酸性ガス吸収剤は、リッチ液ポンプ 8 により熱交換器 7 に送液され、さらに再生器 3 に送液される。再生器 3 内部に送液された酸性ガス吸収剤は、再生器 3 の上部から下部に移動し、この間に、酸性ガス吸収剤中の酸性ガスが脱離し、酸性ガス吸収剤が再生される。

【 0 0 6 3 】

再生器 3 で再生した酸性ガス吸収剤は、リーン液ポンプ 9 によって熱交換器 7、吸収剤冷却器 10 に送液され、酸性ガス吸収剤供給口 5 から吸収器 2 に戻される。

20

【 0 0 6 4 】

一方、酸性ガス吸収剤から分離された酸性ガスは、再生器 3 上部において、還流ドラム 11 から供給された還流水と接触し、再生器 3 外部に排出される。

【 0 0 6 5 】

二酸化炭素が溶解した還流水は、還流冷却器 12 で冷却された後、還流ドラム 11 において、二酸化炭素を伴う水蒸気が凝縮した液体成分と分離される。この液体成分は、回収酸性ガスライン 13 により酸性ガス回収工程に導かれる。一方、酸性ガスが分離された還流水は再生器 3 に送液される。

【 0 0 6 6 】

本実施形態の酸性ガス除去装置 1 によれば、酸性ガスの吸収特性および脱離特性に優れた酸性ガス吸収剤を用いることで、効率の高い酸性ガスの吸収除去を行うことが可能となる。

30

【 0 0 6 7 】

また、酸性ガスが分離された還流水は、還流水ポンプ 14 で再生器 3 に送液される。本実施形態の酸性ガス除去装置 1 によれば、酸性ガスの吸収特性および脱離特性に優れた酸性ガス吸収剤を用いることで、効率の高い酸性ガスの吸収除去を行うことが可能となる。

【 0 0 6 8 】

以下、本発明の実施形態について例を用いて更に詳細に説明する。

【 0 0 6 9 】

[合成例] 1, 4 - ビス(2 - イソプロピルアミノエチル)ピペラジン(1a - 1)の合成 (i) 1 - クロロ - 2 - (N - イソプロピル)アミノ)エタン(M1)の合成

40

ビーカーに水位酸化ナトリウム 36.4 g (0.91 mol) を測りとり、水で溶解させ、溶液を 300 ml とし、その中に上記の方法で合成した 1 - クロロ - 2 - (N - イソプロピル)アミノ)エタン・塩酸塩(2 · HCl) 0.6 mol を加えてよく攪拌し溶解させたのち、エーテルで 3 回抽出し、エーテル相を無水硫酸ナトリウムで乾燥したのち、エーテルが少し残った状態まで濃縮して、1 - クロロ - 2 - (N - イソプロピル)アミノ)エタン(M1)を得た。(ただし、エーテルをすべて除くと化合物 2 が徐々に自己分解反応を起こす。)

【 0 0 7 0 】

合成した化合物については、400 MHz NMR 装置は、JEOL 社製の機種 JMT

50

C O - 4 0 0 / 5 4 / S S、J E L O 型 式 N M - S C M 4 0 S S / A L ) を 用 い て 測 定 を 行 い、化 合 物 を 同 定 し た。

【 0 0 7 1 】

M 1 の N M R ス ペ ク ト ル

$^1\text{H}$ -NMR, (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 1.08 (d, 6H, J = 6.4 Hz)、2.84 (m, 1H)、2.95 (t, 2H, J = 5.7 Hz)、3.66 (t, 2H, J = 5.7 Hz)、

$^{13}\text{C}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 22.95、45.12、48.02、48.45

【 0 0 7 2 】

( i i ) 1, 4 - ビ ス ( 2 - イ ソ プ ロ ピ ル ア ミ ノ エ チ ル ) ピ ペ ラ ジ ン ( 1 a - 1 ) の 合 成 次 に、還 流 冷 却 管、機 械 的 攪 拌 器、温 度 計、滴 下 ロ ー ト を 取 り つ け た 4 口 フ ラ ス コ に ピ ペ ラ ジ ン 5 1 . 7 1 g ( 0 . 6 0 m o l )、ト リ エ チ ル ア ミ ン 7 2 . 8 8 g ( 0 . 7 2 m o l ) と ア セ ト ニ ト リ ル 2 0 0 m l を 加 え、加 熱 し て 7 0 ℃ に し た。そ こ に、滴 下 ロ ー ト か ら 上 記 の 方 法 で 合 成 し た 1 - ク ロ ロ - 2 - ( N - イ ソ プ ロ ピ ル ) ア ミ ノ ) エ タ ン ( M 1 ) 0 . 6 m o l の エ ー テ ル 溶 液 に ア セ ト ニ ト リ ル 1 0 0 m l を 加 え エ ー テ ル 除 い て と 溶 媒 交 換 を 行 っ た も の を 加 え た。滴 下 後、7 0 ℃ で 1 3 時 間 反 応 さ せ た の ち、室 温 に 冷 却 し た。反 応 混 合 物 か ら 沈 殿 物 を 濾 過 し 取 り 除 き、ろ 液 を 濃 縮 し た の ち、濃 縮 物 を エ ー テ ル に 再 溶 解 さ せ、沈 殿 物 を さ ら に 濾 過 し た。ろ 液 を 無 水 硫 酸 ナ ト リ ウ ム で 乾 燥 し た の ち、濃 縮 し て 反 応 混 合 物 ( 橙 色 液 体 ) を 3 7 . 4 9 g 得 た。こ の 反 応 生 成 物 を カ ラ ム ク ロ マ ト グ ラ フ ( 活 性 ア ル ミ ナ、展 開 溶 媒 体 積 比 で ク ロ ロ ホ ル ム : ヘ キ サ ン = 8 5 : 1 5 ) で 精 製 し て、目 的 化 合 物 ( 1 a - 1 ) を 黄 色 透 明 液 体 1 5 . 6 2 g ( 原 料 2 を 基 準 で 1 9 . 8 % ) と、1 - ( 2 - イ ソ プ ロ ピ ル ア ミ ノ エ チ ル ) ピ ペ ラ ジ ン ( M 2 ) を 黄 色 透 明 液 体 9 . 7 5 g ( 9 . 5 % ) を 得 た。

【 0 0 7 3 】

1 a - 1 の N M R ス ペ ク ト ル

$^1\text{H}$ -NMR, (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 1.06 (d, 12H, J = 5.9 Hz)、2.49 (t, 4H, J = 6.4 Hz)、2.4 ~ 2.7 (m, 8H)、2.69 (t, 4H, J = 6.4 Hz)、2.76 (m, 2H)

$^{13}\text{C}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 23.03、44.13、48.90、53.30、58.04

【 0 0 7 4 】

M 2 の N M R ス ペ ク ト ル

$^1\text{H}$ -NMR, (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 1.07 (d, 6H, J = 6.4 Hz)、2.48 (t, 2H, J = 6.4 Hz)、2.3 ~ 2.6 (m, 4H)、2.70 (t, 2H, J = 6.4 Hz)、2.78 (m, 1H)、2.89 (t, J = 6.4 Hz, 4H)、

$^{13}\text{C}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 23.07、44.97、46.20、48.92、54.69、58.72

【 0 0 7 5 】

・ 1, 4 - ビ ス [ 3 - ( N - イ ソ プ ロ ピ ル ア ミ ノ ) プ ロ ピ ル ] ピ ペ ラ ジ ン ( 1 a - 2 ) の 合 成

アルゴン導入管をつけた還流冷却管、機械的攪拌器、温度計、滴下ロートを取りつけた4口フラスコにアルゴン雰囲気下で1, 4 - ビ ス ( 3 - ア ミ ノ プ ロ ピ ル ) ピ ペ ラ ジ ン 1 0 0 . 3 3 g ( 0 . 5 0 0 m o l )、炭 酸 カ リ ウ ム 1 6 5 . 9 g ( 1 . 2 0 m o l )、無 水 ア セ ト ニ ト リ ル 2 0 0 m l を 加 え た。約 7 0 ℃ に 加 熱 し た。そ こ に、滴 下 ロ ー ト か ら 2 - プ ロ モ プ ロ パ ン 1 4 7 . 7 g ( 1 . 1 8 m o l ) を 無 水 ア セ ト ニ ト リ ル 5 0 m l に 溶 か し た 溶 液 を 滴 下 す る。滴 下 後、7 0 ℃ で 8 h 反 応 さ せ た の ち、2 - プ ロ モ プ ロ パ ン 3 6 . 9 4 g ( 0 . 3 0 m o l ) を 無 水 ア セ ト ニ ト リ ル 5 0 m l に 溶 解 さ せ た 溶 液 を さ ら に 追 加 滴 下 し た。さ ら に、7 0 ℃ で 1 2 時 間 反 応 さ せ、室 温 に 冷 却 し た。反 応 混 合 物 か ら 沈 殿 物 を 濾 過 し 取 り 除 き、ろ 液 を 濃 縮 し た の ち、濃 縮 物 を エ ー テ ル に 再 溶 解 さ せ、沈 殿 物 を さ ら に

10

20

30

40

50

濾過した。ろ液を無水硫酸ナトリウムで乾燥したのち、濃縮して1,4-ビス[3-(N-イソプロピルアミノ)プロピル]ピペラジン(1a-2)の淡黄色透明液体を120.7g(収率84.7%)得た。

【0076】

1a-2のNMRスペクトル

$^1\text{H-NMR}$ , ( $\text{CDCl}_3$ , ppm) : 1.05 (d, 6H,  $J = 6.4\text{ Hz}$ ), 1.67 (m, 4H), 2.39 (t, 2H,  $J = 7.3\text{ Hz}$ ), 2.3~2.6 (m, 8H), 2.63 (t, 2H,  $J = 7.1\text{ Hz}$ ), 2.78 (m, H)

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm) : 22.88, 27.27, 46.31, 48.63, 55.22, 57.08

10

【0077】

1,4-ビス[3-(N-sec-ブチルアミノ)プロピル]ピペラジン(1a-3)の合成

アルゴン導入管をつけた還流冷却管、機械的攪拌器、温度計、滴下ロートを取りつけた4口フラスコにアルゴン雰囲気下で1,4-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン100.33g(0.500mol)、炭酸カリウム165.8g(1.20mol)、無水アセトニトリル200mlを加えた。約70℃に加熱した。そこに、滴下ロートから2-ブロモブタン164.54g(1.18mol)を無水アセトニトリル50mlに溶かした溶液を滴下する。滴下後、70℃で24h反応させたのち、室温に冷却した。反応混合物から沈殿物を濾過し取り除き、沈殿物をクロロホルムで洗浄した後ろ液を濃縮した。その濃縮物をヘキサンに再溶解させ沈殿物を濾過し取り除き、ろ液を無水硫酸ナトリウムで乾燥したのち、ろ液を濃縮した。この反応生成物をカラムクロマトグラフ(シリカ、展開溶媒体積比ヘキサン)で分離し、濃縮して1,4-ビス[3-(N-sec-ブチルアミノ)プロピル]ピペラジン(1a-3)の淡黄色透明液体を95.2g(収率%)得た。化合物は、NMRによって同定した。

20

【0078】

1a-3のNMRスペクトル

$^1\text{H-NMR}$ , ( $\text{CDCl}_3$ , ppm) : 0.88 (t, 6H,  $J = 7.3\text{ Hz}$ ), 1.02 (d, 6H,  $J = 6.9\text{ Hz}$ ), 1.30 (m, 2H), 1.47 (m, 2H), 1.67 (m, 4H), 2.2~2.9 (m, 14H), 2.39 (t, 4H,  $J = 7.3\text{ Hz}$ ),

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm) : 10.34, 19.83, 27.36, 29.53, 46.21, 53.33, 54.74, 57.21

30

【0079】

1-[3-(N-イソプロピルアミノ)プロピル]-4-[3-(N-ジイソプロピルアミノ)プロピル]ピペラジン(1a-4)の合成

アルゴン導入管をつけた還流冷却管、機械的攪拌器、温度計、滴下ロートを取りつけた4口フラスコにアルゴン雰囲気下で化合物1a-2 10.1g(0.0355mol)、炭酸カリウム11.77g(0.0852mol)と2-ブロモプロパン20.2g(0.164mmol)を無水アセトニトリル10mlを加えて還流温度で16h反応させ、室温に冷却した。反応混合物から沈殿物を濾過し取り除き、ろ液を濃縮したのち、濃縮物をヘキサンに再溶解させ、沈殿物をさらに濾過した。濃縮して。この反応生成物をカラムクロマトグラフ(シリカ、展開溶媒体積比ヘキサン)で分離し、濃縮して1-[3-(N-イソプロピルアミノ)プロピル]-4-[3-(N-ジイソプロピルアミノ)プロピル]ピペラジン(1a-4)の淡黄色透明液体を5.21g(収率45%)得た。化合物は、NMRによって同定した。

40

【0080】

1a-4のNMRスペクトル

$^1\text{H-NMR}$ , ( $\text{CDCl}_3$ , ppm) : 0.99 (d, 12H,  $J = 6.4\text{ Hz}$ ), 1.05 (d, 6H,  $J = 6.4\text{ Hz}$ ), 1.58 (m, 4H), 1.67 (m, 2H)

50

、 2.32 (t, 2H, J = 7.3 Hz)、2.39 (t, 1H, J = 7.3 Hz)、  
2.3 ~ 2.7 (m, 8H)、2.63 (t, 2H, J = 7.1 Hz)、2.78 (m,  
1H)、3.0 (m, 2H)

$^{13}\text{C}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 20.67、22.96、27.34、28.  
.46、43.15、46.37、48.32、48.87、53.35、56.70、  
57.15

【0081】

1-イソプロピル-4-[2-(N-イソプロピルアミノ)エチル]ピペラジン(1b-  
1)の合成

アルゴン導入管をつけた還流冷却管、温度計、敵下ロート及び機械的攪拌器を取り付け  
た4口フラスコに1-(2-アミノエチル)ピペラジン38.76g(0.300mol)  
を加え、無水アセトニトリル150mlを加えて溶解させる。その中に炭酸カリウム(  
K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)99.59g(0.720mol)を加える。アルゴン雰囲気下、室温で無  
水アセトニトリル40mlに溶解させた2-プロモプロパン49.29g(0.401m  
ol)を敵下ロートで徐々に加えた。滴下終了後、オイルバスで加熱し65で4時間反  
応させが、反応溶液をほとんど進行していないことが室温に冷却した後、沈殿物をろ過し  
、沈殿物はクロロホルムで洗浄して、洗浄液は先ほどのろ液と合わせ、そのろ液をエバポ  
レータで溶媒を濃縮した。その残留物にジエチルエールを加えて溶解させ、ろ過した。ろ  
液を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、エバポレータで溶媒を濃縮し、生成物として薄い  
黄色透明の液体51.17gを得た。さらに、減圧蒸留により精製し、蒸留成分(蒸留温  
度85-89(220Pa))で生成物(15.6g)を得た。

【0082】

$^1\text{H}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 1.06 (d, J = 6.7 Hz, 6H)、1.  
.09 (d, J = 6.2 Hz, 6H)、2.4 ~ 2.8 (m, 14H)

$^{13}\text{C}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 18.62、22.84、44.07、48.  
.67、48.82、53.34、54.34、58.03

【0083】

[実施例1~10、比較例1~6]

合成例で示したとおり合成したアミン(1a-1~1a-4)、1-イソプロピル-  
4-[2-(N-イソプロピルアミノ)エチル]ピペラジン(1b-1)、2-(N-メ  
チルアミノ)エタノール(MEA)、メチルジエタノールアミン(MDEA)、2-メチ  
ル-2-アミノ-1-プロパノール(AMP)、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジ  
ン(HEPZ)、1-(2-アミノエチル)ピペラジン(AEPZ)を用いて、表1に示  
すと通りの濃度で水に溶解させ、酸性ガス吸収剤とした。また、1a-2と1-(2ヒド  
ロキシエチル)ピペラジン(HEPZ)及び1-(2-アミノエチル)ピペラジン(H  
EPZ)、1,4-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン(bisAPPZ)との混合  
物をいて30~50質量%となるように水に溶解させ、水溶液(以下、吸収剤と示す。)  
とした。

【0084】

[二酸化炭素の吸収量の評価]

これらの酸性ガス吸収剤を試験管に充填して40に加熱し、その酸性ガス吸収剤に二  
酸化炭素(CO<sub>2</sub>)10体積%、窒素(N<sub>2</sub>)ガス90体積%含む混合ガスを流速400  
mL/minで通気した。試験管出口でのガス中の二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)濃度を赤外線式  
ガス濃度測定装置(株式会社島津製作所製、商品名「CGT-700」)を用いて測定し  
、吸収性能を評価した。得られた結果は、表1に示したとおりである。

【0085】

[加速劣化試験(耐酸化性試験)]

再生塔で通常想定される温度120に対して、より高い温度で酸性ガス吸収剤の劣化  
試験を行った。容積50mlの耐圧密閉容器内に、上記の例においてCO<sub>2</sub>を吸収させた  
酸性ガス吸収剤20mlと酸素ガスを封入し、140、酸素雰囲気での密閉条件で一週間

10

20

30

40

50

静置し、アミンの残存状況を調べた。GC/M Sを用いて劣化試験前後の吸収剤を分析し、クロマトグラムの積分値の減少から、消失量を吸収剤 1 kg 当たりのアミン消失重量 (k / k g ) を算出した。選られた結果は表 1 に示したとおりである。

【 0 0 8 6 】

【表 1】

表 1

		アミン化合物	濃度 (質量%)	アミン化合物	濃度 (質量%)	CO <sub>2</sub> 吸収量 (NL/kg)	アミン化合物 消失重量 (g/kg)
実施例	1	1a-1	50	—	—	30	0
	2	1a-2	50	—	—	39	0
	3	1a-3	50	—	—	32	0
	4	1a-2	45	1a-4	5	39	0
	5	1a-2	20	HEPZ	30	47	0
	6	1a-2	16	HEPZ	24	39	0
	7	1a-2	12	HEPZ	18	32	0
	8	1a-2	30	AEPZ	10	50	3
	9	1a-2	30	bisAPPZ	10	40	4
	10	1b-1	50	—	—	27	0
比較例	1	MEA	30	—	—	61	48
	2	MDEA	45	—	—	8	49
	3	AMP	30	—	—	43	87
	4	HEPZ	50	—	—	50	25
	5	AEPZ	50	—	—	80	30
	6	bisAPPZ	50	—	—	65	40

【 0 0 8 7 】

[ 結果 ]

以上の結果から明らかのように、従来の酸性ガス吸収剤に比べて、実施形態による酸性ガス吸収剤は、二酸化炭素の吸収量も同程度を示し、かつ明らかに実施形態による吸収剤のアミン消失重量が非常に低く、酸素存在下での熱サイクルに対する劣化に非常に強いことが明らかとなった。

【 0 0 8 8 】

以上の通り、いくつかの実施形態を説明したが、これらの実施形態は、例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。これら新規な実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の組み合わせ、省略、置き換え、変更などを行うことが可能である。これら実施形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれるとともに、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれる。

【符号の説明】

【 0 0 8 9 】

1 ... 酸性ガス除去装置、2 ... 吸収器、3 ... 再生器、4 ... ガス供給口、5 ... 酸性ガス吸収剤供給口、6 ... ガス排出口、7 ... 熱交換器、8 ... リッチ液ポンプ、9 ... リーン液ポンプ、10 ... 吸収剤冷却器、11 ... 還流ドラム、12 ... 還流冷却器、13 ... 回収酸性ガス炭素ライン

10

20

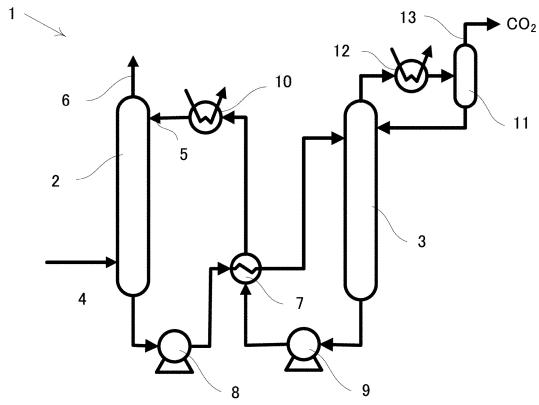
30

40

50

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

## フロントページの続き

- 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内  
(72)発明者 鈴木 昭子  
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内  
(72)発明者 吉村 玲子  
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内  
(72)発明者 近藤 亜里  
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内  
(72)発明者 村井 伸次  
神奈川県川崎市幸区堀川町7番地34 東芝エネルギーシステムズ株式会社内  
(72)発明者 半田 優介  
神奈川県川崎市幸区堀川町7番地34 東芝エネルギーシステムズ株式会社内  
審査官 中村 泰三  
(56)参考文献 国際公開第2020/169477(WO, A1)  
特表2012-533414(JP, A)  
米国特許出願公開第2009/0149464(US, A1)  
米国特許第4770791(US, A)  
Archives Internationales de Pharmacodynamie et de Therapie, 1957年, Vol.109, p.191-202  
(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
B01D 53/14-18  
B01D 53/34-80  
C07D 295/00-04