

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年8月15日(15.08.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/118819 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 53/14 (2006.01) C01B 31/20 (2006.01)
B01D 53/62 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/052860
- (22) 国際出願日: 2013年2月7日(07.02.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-025170 2012年2月8日(08.02.2012) JP
- (71) 出願人: 公益財団法人地球環境産業技術研究機構 (RESEARCH INSTITUTE OF INNOVATIVE TECHNOLOGY FOR THE EARTH) [JP/JP]; 〒6190292 京都府木津川市木津川台9丁目2番地 Kyoto (JP). 新日鐵住金株式会社(NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 東井 隆行(HIGASHII, Takayuki); 〒6190292 京都府木津川市木津川台9丁目2番地 公益財団法人地球環境産業技術研究機構内

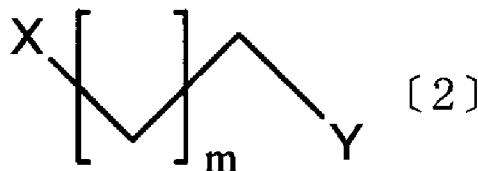
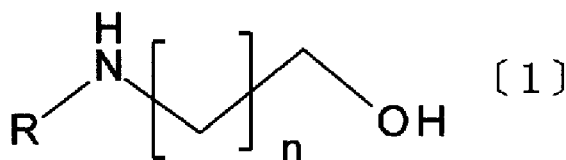
Kyoto (JP). チョウドリ フィロツ アラム (CHOWDHURY, Firoz Alam); 〒6190292 京都府木津川市木津川台9丁目2番地 公益財団法人地球環境産業技術研究機構内 Kyoto (JP). 後藤 和也(GOTO, Kazuya); 〒6190292 京都府木津川市木津川台9丁目2番地 公益財団法人地球環境産業技術研究機構内 Kyoto (JP). 小野田 正巳(ONODA, Masami); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP). 松崎 洋市(MATSUZAKI, Yoichi); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所(SAE-GUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜TNKビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,

[続葉有]

(54) Title: AQUEOUS SOLUTION WHICH EFFICIENTLY ABSORBS AND RECOVERS CARBON DIOXIDE IN EXHAUST GAS, AND METHOD FOR RECOVERING CARBON DIOXIDE USING SAME

(54) 発明の名称: 排ガス中の二酸化炭素を効率的に吸収及び回収する水溶液、及びそれを用いた二酸化炭素の回収方法



(57) Abstract: Disclosed is an aqueous solution for absorbing and recovering carbon dioxide from a gas that contains the carbon dioxide, said aqueous solution containing an amino alcohol compound represented by general formula [1] and an amine compound represented by general formula [2]. (In general formula [1], R represents an alkyl group having 1-5 carbon atoms; and n represents 1 or 2.) (In general formula [2], X represents -NR1R2; Y represents -NR3R4; R1, R2, R3 and R4 may be the same or different, and each represents an alkyl group having 1-3 carbon atoms; and m represents an integer of 3-7.)

(57) 要約: 開示されているのは、二酸化炭素を含むガスから二酸化炭素を吸収及び回収するための水溶液であって、一般式〔1〕で表されるアミノアルコール化合物と一般式〔2〕で表されるアミン化合物を含む、水溶液である。(式〔1〕中、Rは炭素数1~5のアルキル基を表し、nは1又は2を表す。)(式〔2〕中、Xは-NR1R2を表し、Yは-NR3R4を表し、R1、R2、R3及びR4は、同一又は異なって、炭素数1~3のアルキル基を表し、mは3~7の整数を表す。)

WO 2013/118819 A1



MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

パ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

排ガス中の二酸化炭素を効率的に吸収及び回収する水溶液、及びそれを用いた二酸化炭素の回収方法

技術分野

[0001] 本発明は、ガス中に含まれる二酸化炭素を吸収及び回収するための水溶液、及び当該水溶液を用いたガス中の二酸化炭素を効率的に吸収及び回収する方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、地球温暖化に起因すると考えられる気候変動や自然災害の頻発が、農業生産、住環境、エネルギー消費等に多大の影響を及ぼしている。この地球温暖化は、人類の産業活動が活発になることに伴って増大する二酸化炭素に代表される温室効果ガスが大気中に増大するためであると考えられており、その大気中濃度の削減に向けての対策が緊急に必要となっている。

[0003] 二酸化炭素の主な発生源は、石炭、重油、天然ガス等を燃料とする火力発電所、製造所のボイラー又はセメント工場のキルン、コークスで酸化鉄を還元する製鉄所の高炉、ガソリン、重油、軽油等を燃料とする自動車、船舶、航空機等の輸送機器などである。これらのうち輸送機器を除くものについては固定的な設備であり、二酸化炭素の大気放散を削減する対策を施しやすい設備として期待されている。

[0004] 上記で例示される発生源からの排ガス中の二酸化炭素を回収する方法について、現在広く種々の方法が研究されているが、これまでにいくつかの方法が知られている。

[0005] 例えば、二酸化炭素を含むガスを吸収塔内でアルカノールアミンの水溶液と接触させて二酸化炭素を吸収させる方法がよく知られている。ここでアルカノールアミンとしては、モノエタノールアミン(以下、MEAと示すこともある)、ジエタノールアミン(DEA)、トリエタノールアミン(TEA)、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(DIPA)、ジグリコールアミン(DGA)等が知られているが、通常MEAが用いられている。

[0006] しかし、これらのアルカノールアミンの水溶液を二酸化炭素の吸収液として用いる場合、MEAのような一級アミンは装置の材質の腐食性が高いため、高価な耐食鋼を用いる必要があったり、吸収液中のアミン濃度を低くする必要がある。また、吸収した二酸化炭素の脱離は、一般的には再生塔内で約120°Cに加熱して二酸化炭素を脱離及び回収するが、前記のアルカノールアミンでは、吸収塔内における二酸化炭素の吸収量と再生塔内での二酸化炭素の脱離量が十分でないため、結果的に二酸化炭素単位重量当たりの回収に大きなエネルギーを必要とする。

[0007] 二酸化炭素の発生の削減、省エネルギー及び省資源が求められる時代において、二酸化炭素吸収及び回収における大量のエネルギー消費は、当該技術の実用化を阻む大きな要因となっており、より少ないエネルギーでの二酸化炭素の分離回収技術が求められている。

[0008] そのため、より少ないエネルギーでの二酸化炭素の分離回収のための従来技術として、例えば、特許文献1には、アミノ基周辺にアルキル基等の立体障害を有する所謂ヒンダードアミンの水溶液と大気圧下の燃焼排ガスとを接触させ、二酸化炭素を吸収させる方法による燃料排ガス中の二酸化炭素の除去方法が記載されている。

[0009] ここで、ヒンダードアミンとして2-メチルアミノエタノール(以下、MAEと示すこともある)及び2-エチルアミノエタノール(以下、EAEと示すこともある)の実施例が記され、MAE及びEAEの30重量%の水溶液が実施例で使用されている。その他のヒンダードアミンとしては、実施例はないものの、2-(イソプロピルアミノ)エタノール(以下、IPAЕと示すこともある)等のアミンが記載されている。

[0010] 特許文献2~6には、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 3-ブタンジアミンやN, N, N', N'-テトラメチルヘキサン-1, 6-ジアミンを含有する吸収溶液及びこれを用いた二酸化炭素を除去する方法が記載さ

れている。

先行技術文献

特許文献

- [0011] 特許文献1：特許第2871334号明細書
特許文献2：特表2009-529420号公報
特許文献3：特開2010-110749号公報
特許文献4：特開2010-188336号公報
特許文献5：特開2010-201422号公報
特許文献6：特表2011-528993号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0012] このように、二酸化炭素の分離回収においては、エネルギー消費量が低く、低腐食性である二酸化炭素の吸収液が求められている。
- [0013] そこで、本発明は、ガス中の二酸化炭素を高効率に吸収するだけでなく、高効率な二酸化炭素の脱離を実現し、低いエネルギー消費量で高純度の二酸化炭素を回収できる水溶液及び方法を提供することを目的とする。具体的には、本発明は、水溶液単位量当たりの二酸化炭素吸収及び脱離量が大きく且つ二酸化炭素脱離に必要なエネルギーが低く、効率的に二酸化炭素を吸収し且つ脱離して高純度の二酸化炭素を回収できる水溶液、及び当該水溶液を用いた二酸化炭素の吸収及び回収方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

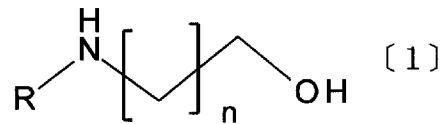
- [0014] 本発明者らは、効率的に二酸化炭素を吸収し且つ脱離して高純度の二酸化炭素を回収できる吸収液について鋭意検討した。その結果、一般式〔1〕で表されるアミノアルコール化合物と一般式〔2〕で表されるアミン化合物を含む水溶液が、高い二酸化炭素の吸収及び脱離量、並びに良好な吸収速度を有することで、単位吸収液量における吸収及び脱離の1サイクルでの二酸化炭素回収量が大きく向上し、その結果、二酸化炭素をより低いエネルギー消費

量で回収できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0015] 即ち、本発明は以下の項1から項5の構成を成すものである。

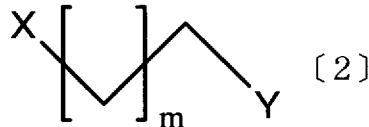
[0016] 項1. 二酸化炭素を含むガスから二酸化炭素を吸収及び回収するための水溶液であって、一般式〔1〕で表されるアミノアルコール化合物と一般式〔2〕で表されるアミン化合物を含む、水溶液。

[0017] [化1]



[0018] (式中、Rは炭素数1～5のアルキル基を表し、nは1又は2を表す。)

[0019] [化2]



[0020] (式中、Xは-NR₁R₂を表し、Yは-NR₃R₄を表し、R₁、R₂、R₃及びR₄は、同一又は異なって、炭素数1～3のアルキル基を表し、mは3～7の整数を表す。)

[0021] 項2. 前記アミノアルコール化合物と前記アミン化合物の合計の重量濃度が20～80%であり、前記アミノアルコール化合物の重量濃度が10～70%であり、前記アミン化合物の重量濃度が1～50%であることを特徴とする、項1に記載の水溶液。

[0022] 項3. 前記アミノアルコール化合物の重量濃度が30～60%であり、前記アミン化合物の重量濃度が1～40%であることを特徴とする、項2に記載の水溶液。

[0023] 項4. 前記アミノアルコール化合物におけるRが炭素数2～4のアルキル基であり、且つ前記アミン化合物におけるmが5～7の整数であることを特徴とする、項1～3のいずれか一項に記載の水溶液。

- [0024] 項5. (1) 項1～4のいずれか一項に記載の水溶液を二酸化炭素を含むガスと接触させ、ガスから二酸化炭素を吸収する工程、及び
- (2) 上記(1)で得られた二酸化炭素が吸収された水溶液を加熱して、二酸化炭素を脱離して回収する工程、
- を含む二酸化炭素の吸収及び回収方法。

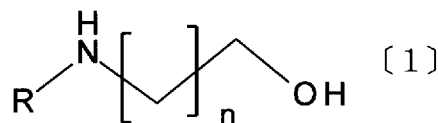
発明の効果

- [0025] 本発明による水溶液を用いた二酸化炭素の分離回収では、二酸化炭素の吸収及び脱離の1サイクル当たりの二酸化炭素回収量が増加し、水溶液単位重量あたりの二酸化炭素の分離回収エネルギーは低くなり、効率的且つ低エネルギー消費量で高純度の二酸化炭素を回収することができる。更には、吸収及び脱離サイクルにおける循環流量の低減に繋がり、吸収塔、脱離塔及びこれらに付随する装置の小型化が可能となる。
- [0026] また、一般に広く用いられるMEAは、炭素鋼に対して高い腐食性を示し、特に高濃度において腐食性が増大するとされているが、本発明で用いる水溶液の腐食性は低く、高価な高級耐食鋼を用いる必要がない点で有利である。

発明を実施するための形態

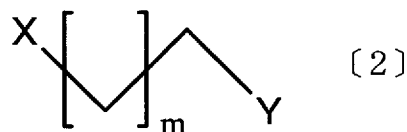
- [0027] 以下、本発明を詳述する。
- [0028] 二酸化炭素を吸収及び回収するための水溶液
- 本発明の二酸化炭素を含むガスから二酸化炭素を吸収及び回収するための水溶液は、一般式〔1〕で表されるアミノアルコール化合物と一般式〔2〕で表されるアミン化合物を含むことを特徴とする。

- [0029] [化3]



- [0030] (式中、Rは炭素数1～5のアルキル基を表し、nは1又は2を表す。)

[0031] [化4]



[0032] (式中、Xは-NR₁R₂を表し、Yは-NR₃R₄を表し、R₁、R₂、R₃及びR₄は、同一又は異なって、炭素数1~3のアルキル基を表し、mは3~7の整数を表す。)

[0033] 炭素数1~5のアルキル基は、直鎖状又は分枝鎖状のいずれでもよく、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、n-ペンチル、イソペンチルなどが挙げられる。Rとしては、好ましくは炭素数2~4のアルキル基、例えば、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル及びイソブチルであり、より好ましくはイソプロピル、n-ブチル及びイソブチルである。

[0034] 炭素数1~3のアルキル基は、直鎖状又は分枝鎖状のいずれでもよく、例えば、メチル、エチル、n-プロピル及びイソプロピルが挙げられる。R₁、R₂、R₃及びR₄としては、好ましくはメチル及びエチルである。

[0035] mとしては、好ましくは5~7であり、更に好ましくは5である。

[0036] 一般式〔1〕で表されるアミノアルコール化合物の具体例としては、N-エチルエタノールアミン、N-n-プロピルエタノールアミン、N-イソプロピルエタノールアミン、N-n-ブチルエタノールアミン、N-イソブチルエタノールアミン、3-エチルアミノ-1-プロパノール、3-n-プロピルアミノ-1-プロパノール、3-イソプロピルアミノ-1-プロパノール、3-n-ブチルアミノ-1-プロパノール、3-イソブチルアミノ-1-プロパノールなどが挙げられ、これらは工業的に使用することができる。

[0037] 一般式〔2〕で表されるアミン化合物の具体例としては、N, N, N', N'-テトラメチル-1,4-ブタンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1,5-ペンタンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1,6-ヘキサンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1,8-オク

タンジアミン、N, N, N', N' -テトラエチル-1, 4-ブタンジアミン、N, N, N', N' -テトラエチル-1, 5-ペンタンジアミン、N, N, N', N' -テトラエチル-1, 6-ヘキサタンジアミン、N, N, N', N' -テトラエチル-1, 8-オクタンジアミンなどが挙げられ、これらは工業的に使用することができる。

[0038] 本発明の水溶液の濃度は、好ましくは一般式〔1〕で表されるアミノアルコール化合物と一般式〔2〕で表されるアミン化合物の総重量濃度が20~80%、一般式〔1〕で表されるアミノアルコール化合物の重量濃度が10~70%、一般式〔2〕で表されるアミン化合物の重量濃度が1~50%であり、より好ましくは一般式〔1〕で表されるアミノアルコール化合物の重量濃度が30~60%、一般式〔2〕で表されるアミン化合物の重量濃度が1~40%である。

[0039] 本発明の水溶液には、必要に応じて、水溶液の化学的又は物理的安定性を確保するための安定剤(酸化防止剤等)や本発明の水溶液を用いる装置や設備の材質の劣化を防ぐための防止剤(腐食防止剤等)を加えてもよい。

[0040] 一般式〔1〕で表されるアミノアルコール化合物及び一般式〔2〕で表されるアミン化合物は、市販品を入手できるか又は公知の方法により製造できる。

[0041] 二酸化炭素を含むガスとしては、例えば、石炭、重油、天然ガス等を燃料とする火力発電所、製造所のボイラー、セメント工場のキルン、コークスで酸化鉄を還元する製鉄所の高炉、銑鉄中の炭素を燃焼して製鋼する同じく製鉄所の転炉、石炭ガス化複合発電設備等からの排ガス、採掘時天然ガス、改質ガスなどが挙げられ、該ガス中の二酸化炭素濃度は、通常5~30体積%程度、特に6~25体積%程度であればよい。かかる二酸化炭素濃度範囲では、本発明の作用効果が好適に発揮される。なお、二酸化炭素を含むガスには、二酸化炭素以外に水蒸気、CO、H₂S、COS、SO₂、NO₂、水素等のガスが含まれていてもよい。

[0042] 二酸化炭素の吸収及び回収方法

本発明の二酸化炭素の吸収及び回収方法は、以下の工程を含むことを特徴

とする：

(1) 上記水溶液を二酸化炭素を含むガスと接触させ、ガスから二酸化炭素を吸収する工程、

(2) 上記(1)で得られた二酸化炭素が吸収された水溶液を加熱して、二酸化炭素を脱離して回収する工程。

[0043] ・二酸化炭素吸収工程

本発明の方法は、上記水溶液を二酸化炭素を含むガスと接触させ、ガスから二酸化炭素を吸収する工程を含むが、二酸化炭素を含むガスを本発明の水溶液に接触吸収させる方法は特に限定されない。例えば、該水溶液中に二酸化炭素を含むガスをバブリングさせて吸収する方法、二酸化炭素を含むガス気流中に該水溶液を霧状に降らす方法(噴霧乃至スプレー方式)、或いは磁製や金属網製の充填材の入った吸収塔内で二酸化炭素を含むガスと該水溶液を向流接触させる方法などによって行われる。

[0044] 二酸化炭素を含むガスを水溶液に吸収させる時の温度は、通常室温から60℃以下で行われ、好ましくは50℃以下、より好ましくは20~45℃程度で行われる。温度が低いほど吸収量は増加するが、どこまで温度を下げるかは排ガスのガス温度や熱回収目標等によって決定される。二酸化炭素吸収時の圧力は通常ほぼ大気圧で行われる。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。

[0045] 二酸化炭素を含むガスについては前述するものと同じである。

[0046] ・二酸化炭素脱離工程

本発明の方法は、二酸化炭素吸収工程で得られた水溶液を加熱して二酸化炭素を脱離して回収する工程を含む。

[0047] 二酸化炭素を吸収した水溶液から二酸化炭素を脱離し、純粋な或いは高濃度の二酸化炭素を回収する方法としては、蒸留と同じく水溶液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脱離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、重炭酸イオンから二酸化炭素が遊離して放出される。

[0048] 二酸化炭素脱離時の液温度は通常70℃以上で行われ、好ましくは80℃以上、より好ましくは90～120℃程度で行われる。温度が高いほど吸収量は増加するが、温度を上げると吸収液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される。二酸化炭素を脱離した後のアミン水溶液は、再び二酸化炭素吸収工程に送られ循環使用(リサイクル)される。この間、二酸化炭素脱離工程で加えられた熱は、循環過程においてこれから二酸化炭素脱離工程に向かう水溶液との熱交換により当該水溶液の昇温に有効に利用されて回収工程全体のエネルギーの低減が計られ得る。

[0049] このようにして回収された二酸化炭素の純度は、通常99体積%以上と極めて純度が高いものであり、化学産業或いは食品産業に用いることができる。また、回収された二酸化炭素は、現在実用化が検討されているEOR(Enhanced Oil Recovery)やCCSにおける地下隔離に供することも可能である。

実施例

[0050] 次に、本発明について実施例を用いて詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0051] 実施例 1

液の温度が40℃になるように設定した恒温水槽内に、ガラス製のガス洗浄ビンを浸し、これに2-(イソプロピルアミノ)エタノール(IPAE、東京化成工業社製)50重量%、N,N,N',N'-テトラメチル-1,6-ヘキサンジアミン(TMHA、東京化成工業社製)10重量%を含む水溶液50gを充填した。この水溶液の中に、大気圧下0.7リットル/分で二酸化炭素20体積%及び窒素80体積%を含む混合ガスを、目の粗さが100μm、直径が13mmのガラスフィルターを通して泡状に分散させて60分間吸収させた。

[0052] 吸入口及び吸収液出口のガス中の二酸化炭素濃度を、赤外線式の二酸化炭素計(HORIBA GAS ANALYZER VA-3000)で連続的に測定して、入口及び出口の二酸化炭素流量の差から二酸化炭素吸収量を測定した。必要により吸収

液中の無機炭素量をガスクロマトグラフ式の全有機炭素計(SHIMADZU TOC-VC SH)で測定し赤外線式二酸化炭素計から算出される値と比較した。飽和吸収量は吸収液出口の二酸化炭素濃度が入口の二酸化炭素濃度に一致する時点における量とした。吸収速度は吸収量に応じて変化するが、飽和吸収量の1/2を吸収した時点の吸収速度を基準として測定して比較した。次いで同じガス気流中で液温を数分にて70℃に上昇させ、60分間同条件にて二酸化炭素の脱離量を測定した。

[0053] 発熱量は、示差熱式熱量計(SETARAM社 DRC Evolution)により2個の同一形状の攪拌機付き吸収装置で40℃において一方の反応器のみに二酸化炭素を所定量吹き込み、この間の2個の反応器内の発熱量の差により測定した。

[0054] 実施例 2～5

IPAE 50重量%とTMHA 10重量%を含む水溶液に代えて、IPAE及びTMHAをそれぞれ表1に示す濃度で含む水溶液を使用した以外は実施例1と同様にして、二酸化炭素の飽和吸収量、吸収速度、発熱量及び脱離量の測定を行った。

[0055] 実施例 6

IPAE 50重量%とTMHA 10重量%を含む水溶液に代えて、3-イソプロピルアミノ-1-プロパノール(IPAP)及びTMHAをそれぞれ表1に示す濃度で含む水溶液を使用した以外は実施例1と同様にして、二酸化炭素の飽和吸収量、吸収速度、発熱量及び脱離量の測定を行った。

[0056] 実施例 7～9

IPAE 50重量%とTMHA 10重量%を含む水溶液に代えて、IPAP及びTMHAをそれぞれ表1に示す濃度で含む水溶液を使用した以外は実施例1と同様にして、二酸化炭素の飽和吸収量、吸収速度及び脱離量の測定を行った。

[0057] 実施例10～12

IPAE 50重量%とTMHA 10重量%を含む水溶液に代えて、2-エチルアミノ-1-エタノール(EAE)及びTMHAをそれぞれ表1に示す濃度で含む水溶液を使用した以外は実施例1と同様にして、二酸化炭素の飽和吸収量、吸収速度及び脱離量の測定を行った。

[0058] EAEは、IPAEに比べて工業的な調達が容易でありまた安価であることから、吸収液のコストの点からはEAEが有利である。比較例8～9との比較から明らかのように、EAEを選択する場合でも本発明のアミン化合物を加えることにより、吸収液の性能として非常に重要な二酸化炭素の脱離量は大幅に向上する。

[0059] 実施例13～15

IPAEとTMHAを含む水溶液に代えて、IPAE及びN, N, N', N' -テトラメチルー1,4-ブタンジアミン(TMBA、東京化成工業社製)を含む水溶液を使用した以外は実施例1と同様にして、二酸化炭素の飽和吸収量及び脱離量の測定を行った。その結果、IPAEのみからなる水溶液を用いるより二酸化炭素の単位吸収液当たりの飽和吸収量及び脱離量が向上した。

[0060] 比較例1～3

IPAE 50重量%とTMHA 10重量%を含む水溶液に代えて、IPAE 30、55、60重量%のみを含む水溶液を使用した以外は実施例1と同様にして、二酸化炭素の飽和吸収量、吸収速度、発熱量及び脱離量の測定を行った。

[0061] 比較例4

IPAE 50重量%とTMHA 10重量%を含む水溶液に代えて、IPAEを52重量%、ピペラジン(PZ)を3重量%含む水溶液を使用した以外は実施例1と同様にして、二酸化炭素の飽和吸収量、吸収速度、発熱量及び脱離量の測定を行った。

[0062] 比較例5～6

IPAE 50重量%とTMHA 10重量%を含む水溶液に代えて、TMHAを30重量%又は50重量%含む水溶液を使用した以外は実施例1と同様にして、二酸化炭素の飽和吸収量、吸収速度、発熱量及び脱離量の測定を行った。

[0063] 比較例7

IPAP 50重量%とTMHA 10重量%を含む水溶液に代えて、IPAPを30重量%含む水溶液を使用した以外は実施例1と同様にして、二酸化炭素の飽和吸収量及び脱離量の測定を行った。

[0064] 比較例8～9

EAE 50重量%とTMHA 10重量%を含む水溶液に代えて、EAEを30重量%又は54重量%含む水溶液を使用した以外は実施例1と同様にして、二酸化炭素の飽和吸収量及び脱離量の測定を行った。

[0065] 実施例1～15及び比較例1～9で得られた結果を表1に示す。なお、表中の%は重量%を表す。

[0066] [表1]

	水溶液組成 (重量)		40℃におけるCO ₂ 吸収性能			70℃におけるCO ₂ 脱離性能
	化合物〔1〕	化合物〔2〕	CO ₂ 飽和吸収量 (g/kg水溶液)	CO ₂ 吸収速度 (g/kg/min)	発熱量 (kJ/molCO ₂)	脱離量 (g/kg水溶液)
実施例1	IPAE 50%	TMHA 10%	156	4.6	65.0	91
実施例2	IPAE 55%	TMHA 15%	132	4.0	—	91
実施例3	IPAE 40%	TMHA 5%	146	5.0	67.6	68
実施例4	IPAE 20%	TMHA 30%	121	4.5	—	77
実施例5	IPAE 53%	TMHA 2%	154	4.1	76.6	84
実施例6	IPAP 50%	TMHA 1%	146	5.0	70.8	54
実施例7	IPAP 50%	TMHA 10%	148	3.2	—	56
実施例8	IPAP 45%	TMHA 7.5%	147	3.0	—	55
実施例9	IPAP 35%	TMHA 20%	138	4.3	—	63
実施例10	EAE 50%	TMHA 10%	157	5.2	—	30
実施例11	EAE 45%	TMHA 7.5%	149	5.3	—	34
実施例12	EAE 35%	TMHA 20%	156	5.1	—	42
実施例13	IPAE 60%	TMBA 10%	150	3.5	—	85
実施例14	IPAE 45%	TMBA 7.5%	148	4.2	—	80
実施例15	IPAE 40%	TMBA 5%	143	4.8	—	69
比較例1	IPAE 30%	—	98.6	5.0	76.6	35
比較例2	IPAE 55%	—	100.0	3.2	72.8	32
比較例3	IPAE 60%	—	100.6	2.9	71.5	29
比較例4	IPAE 52%	PZ 3%	136.2	4.6	76.2	48
比較例5	—	TMHA 30%	73	3.8	67.2	13
比較例6	—	TMHA 50%	102	2.2	—	36
比較例7	IPAP 30%	—	98	—	—	19
比較例8	EAE 30%	—	102	—	—	21
比較例9	EAE 54%	—	150	—	—	23

[0067] (実施例1)

40℃の二酸化炭素飽和吸収量は水溶液kg当たり156 gであった。70℃での二酸化炭素脱離は吸収液kg当たり91 gであった。また、回収された二酸化炭素の純度は99.8%であった。これらの結果より、比較例1と比較して単位吸収液当たりの飽和吸収量及び脱離量は非常に大きく、本発明の吸収液の性能が確認された。

[0068] (比較例1～3)

低濃度の30重量%では吸収速度は速いが、60重量%では吸収速度の大幅な低下が観察され、結果として、いずれの場合においても飽和吸収量及び脱離量は、実施例1～5と比較して低い値を示した。

[0069] (比較例4)

ピペラジンは、アルカノールアミン類水溶液での二酸化炭素の吸収において反応活性剤として知られており、飽和吸収量及び吸収速度を向上させる効果がある。表1の結果から、実施例1～5の方が脱離量の点において有利であることが分かる。

[0070] (比較例5～6)

TMHAのみの水溶液においては、30重量%では脱離量の点において十分な効果は見られず、また50重量%では吸収速度が非常に低下した。表1の結果から、実施例の方が有利であることが分かる。

[0071] (比較例7)

脱離量は、実施例6～9と比較して低い値を示した。

[0072] (比較例8～9)

いずれの場合においても脱離量は、実施例10～12と比較して低い値を示した。

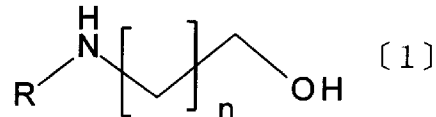
[0073] 試験例1

実施例1の水溶液に対して、SS400金属テストピースへの腐食性試験を行った。試験は、ハステロイ製オートクレーブを用いて、二酸化炭素飽和雰囲気下、130℃、48時間の条件で実施した。その結果、実施例1の水溶液に対するSS400への腐食は全面腐食であり、腐食速度は0.13 mm/年と算出された。この結果から、わずかな腐食性を有すると判断された。

請求の範囲

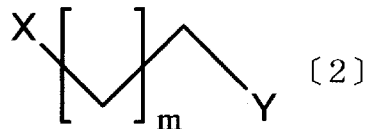
[請求項1] 二酸化炭素を含むガスから二酸化炭素を吸収及び回収するための水溶液であって、一般式〔1〕で表されるアミノアルコール化合物と一般式〔2〕で表されるアミン化合物を含む、水溶液。

[化1]



(式中、Rは炭素数1～5のアルキル基を表し、nは1又は2を表す。)

[化2]



(式中、Xは-NR₁R₂を表し、Yは-NR₃R₄を表し、R₁、R₂、R₃及びR₄は、同一又は異なって、炭素数1～3のアルキル基を表し、mは3～7の整数を表す。)

[請求項2] 前記アミノアルコール化合物と前記アミン化合物の合計の重量濃度が20～80%であり、前記アミノアルコール化合物の重量濃度が10～70%であり、前記アミン化合物の重量濃度が1～50%であることを特徴とする、請求項1に記載の水溶液。

[請求項3] 前記アミノアルコール化合物の重量濃度が30～60%であり、前記アミン化合物の重量濃度が1～40%であることを特徴とする、請求項2に記載の水溶液。

[請求項4] 前記アミノアルコール化合物におけるRが炭素数2～4のアルキル基であり、且つ前記アミン化合物におけるmが5～7の整数であることを

特徴とする、請求項 1 に記載の水溶液。

[請求項5]

(1) 請求項 1 に記載の水溶液を二酸化炭素を含むガスと接触させ、ガスから二酸化炭素を吸収する工程、及び

(2) 上記 (1) で得られた二酸化炭素が吸収された水溶液を加熱して、二酸化炭素を脱離して回収する工程、を含む二酸化炭素の吸収及び回収方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/052860

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D53/14(2006.01)i, B01D53/62(2006.01)i, C01B31/20(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D53/14-53/18, B01D53/34-53/85, C01B31/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY (STN), JSTPlus (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	LEPAUMIER, H. et al, Degradation study of new solvents for CO2 capture in post-combustion, Energy Procedia, 2009, Vol.1, No.1, p.893-900	1-5
A	JP 2010-536573 A (Shell Internationale Research Maatschappij B.V.), 02 December 2010 (02.12.2010), paragraphs [0020], [0029], [0030] & US 2010/0310439 A1 & EP 2188040 A1 & WO 2009/027491 A1	1-5
A	JP 2009-529420 A (IFP), 20 August 2009 (20.08.2009), paragraph [0060] & US 2009/0199709 A1 & EP 1996313 A1 & WO 2007/104856 A1	1-5

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 May, 2013 (02.05.13)Date of mailing of the international search report
14 May, 2013 (14.05.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/052860

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2012-143745 A (Toshiba Corp.), 02 August 2012 (02.08.2012), paragraphs [0078] to [0082] & US 2012/0161071 A1 & EP 2468385 A2	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. B01D53/14(2006.01)i, B01D53/62(2006.01)i, C01B31/20(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. B01D53/14-53/18, B01D53/34-53/85, C01B31/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2013年
 日本国実用新案登録公報 1996-2013年
 日本国登録実用新案公報 1994-2013年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 CAplus/REGISTRY (STN), JSTPlus (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	LEPAUMIER, H. et al, Degradation study of new solvents for CO2 capture in post-combustion, Energy Procedia, 2009, Vol.1, No.1, p. 893-900	1-5
A	JP 2010-536573 A (シエル・インターナショナル・リサーチ・マーカーチャツピイ・ベー・ウイ) 2010.12.02, 【0020】, 【0029】, 【0030】 & US 2010/0310439 A1 & EP 2188040 A1 & WO 2009/027491 A1	1-5

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 02.05.2013	国際調査報告の発送日 14.05.2013
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 松本 瞳 4Q 4435 電話番号 03-3581-1101 内線 3468

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-529420 A (イエフペ) 2009.08.20, 【0060】 & US 2009/0199709 A1 & EP 1996313 A1 & WO 2007/104856 A1	1-5
P, A	JP 2012-143745 A (株式会社東芝) 2012.08.02, 【0078】 - 【0082】 & US 2012/0161071 A1 & EP 2468385 A2	1-5