

(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
2014年3月27日(27.03.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/045797 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 53/14 (2006.01) *B01D 53/62* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/072496
- (22) 国際出願日: 2013年8月23日(23.08.2013)
- (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:
13/625149 2012年9月24日(24.09.2012) US
- (71) 出願人: 三菱重工業株式会社 (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1088215 東京都港区港南二丁目16番5号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 辻内 達也 (TSUJIUCHI, Tatsuya); 10111 ニューヨーク州ニューヨーク, フィフス アベニュー 630, スイート 2650, 米国三菱重工業株式会社内 New York (US). 本城 新太郎 (HONJO, Shintaro); 10111 ニューヨーク州ニューヨーク, フィフス アベニュー 630, スイート 2650, 米国三菱重工業株式会社内 New York (US). 米川 隆仁 (YONEKAWA, Takahito); 10111 ニューヨーク州ニューヨーク, フィフス アベニュー 630, スイート 2650, 米国三菱重工業株式会社内 New York (US).

式会社内 New York (US). 杉田 寛 (SUGITA, Satoru); 10111 ニューヨーク州ニューヨーク, フィフス アベニュー 630, スイート 2650, 米国三菱重工業株式会社内 New York (US).

(74) 代理人: 奥山 尚一, 外 (OKUYAMA, Shoichi et al.); 〒1000014 東京都千代田区永田町2丁目13番5号赤坂エイトワンビル7階 Tokyo (JP).

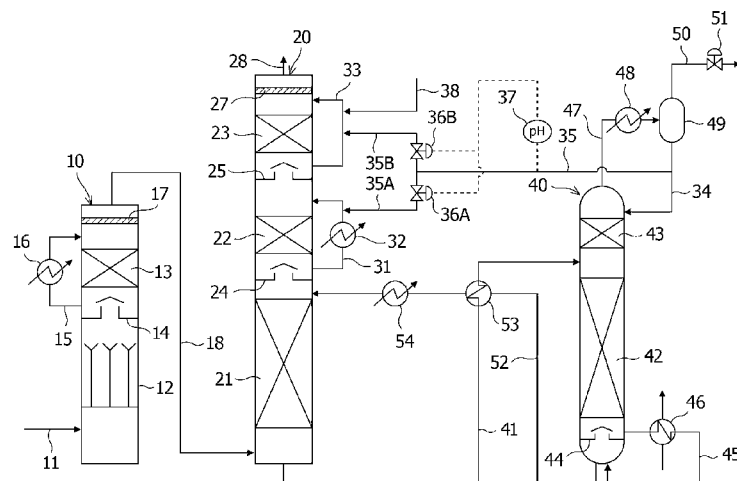
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.

(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 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

[続葉有]

(54) Title: CARBON DIOXIDE RECOVERY SYSTEM AND METHOD

(54) 発明の名称: 二酸化炭素回収システムおよび方法



(57) Abstract: In a method for recovering CO₂ from a CO₂-containing gas to be processed: firstly, in a CO₂ absorption device, a CO₂ absorption solution is brought into contact with the CO₂-containing gas to be processed, CO₂ is absorbed from the gas to be processed, and removed, and, having had the CO₂ removed therefrom, the processed gas is washed at least once using wash water; then, in a reclamation device, the absorption solution having absorbed the CO₂ is heated, the CO₂ gas is separated from the absorption solution and removed, and the absorption solution is reclaimed; then, in a condensing device, the separated CO₂ gas is cooled and moisture in the gas is condensed to obtain a condensate; and then, in a condensate dispensing device, the concentration variation of the CO₂ absorption solution in the condensate is monitored, and the supply of the condensate is controlled, in accordance with the measured values, so as to reuse the condensate as part of the wash water or as part of the CO₂ absorption solution.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/045797 A1



GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, 添付公開書類:

NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,

MR, NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

CO₂を含有する処理対象ガスからCO₂を回収する方法は、まず、CO₂吸収装置で、CO₂を含有する処理対象ガスとCO₂吸収液を接触させて、処理対象ガスからCO₂を吸収、除去するとともに、CO₂が除去された処理ガスを洗浄水で少なくとも一回、洗浄し、次に、再生装置で、CO₂を吸収した吸収液を加熱して、この吸収液からCO₂ガスを分離、除去し、吸収液を再生させ、そして、凝縮装置で、分離されたCO₂ガスを冷却し、ガス中の水分を凝縮して凝縮水を得、さらに、凝縮水分配装置で、凝縮水中のCO₂吸収液の濃度変化を監視し、この測定した値に応じて、洗浄水の一部又はCO₂吸収液の一部として再利用されるように凝縮水の供給を制御する。

明 細 書

発明の名称：二酸化炭素回収システムおよび方法

技術分野

[0001] 本発明は、二酸化炭素（ CO_2 ）を回収するシステムおよび方法に関する。

背景技術

[0002] 地球温暖化現象の原因の一つとして、 CO_2 による温室効果が指摘されており、そのため、 CO_2 を大気へ放出することを防ぐ又は抑える技術について多くの研究、開発が行われている。 CO_2 の発生源は主に化石燃料の燃焼によるものである。よって、化石燃料の燃焼排ガスは、ガス中から CO_2 を減少または除去した後、大気へ排出することが望まれる。

[0003] 特開2011-115724号公報には、化石燃料の燃焼排ガスを、塩基性アミン化合物などの CO_2 吸収液と接触させてガス中の CO_2 を吸収、除去する CO_2 吸収装置と、 CO_2 を吸収した吸収液を再生する再生装置と、再生装置で吸収液から分離した CO_2 を回収する装置とを備えたシステムが記載されている。この公報には、 CO_2 吸収装置の内部に、 CO_2 を除去した処理ガスを洗浄水で洗浄する複数の水洗部を備えることが記載されている。この洗浄水は各水洗部で循環使用されており、そして、洗浄後のガスに含まれる塩基性アミン化合物の濃度を測定し、塩基性アミン化合物を捕集するのに適切な洗浄水の循環流量に調整することが記載されている。

発明の概要

[0004] このような構成の CO_2 吸収装置では、排出されるガスに同伴する CO_2 吸収液の主成分である塩基性アミン化合物の濃度をできるだけ低くすることが求められる。よって、複数の洗浄部において、多量の洗浄水が使用されることになる。この洗浄水として、洗浄部で使用された洗浄水を循環使用するが、これに加えて、本発明者らは、再生装置から排出される CO_2 ガスの凝縮水を利用することを考えた。しかしながら、システムの起動時や停止時などの再生装置の運転状態が不安定な時、この凝縮水の塩基性アミン化合物の濃度

は変動することから、塩基性アミン化合物の濃度が高い凝縮水を、 CO_2 吸収装置の洗浄部に供給すると、洗浄効果が低下し、排出されるガスに同伴する塩基性アミン化合物の量も増加するという問題がある。

[0005] そこで、本発明の目的は、 CO_2 吸収液の再生装置から排出される CO_2 ガスの凝縮水を、 CO_2 吸収装置の洗浄部の洗浄水として利用しても、 CO_2 吸収装置から排出されるガスに同伴する塩基性アミン化合物の量が増加するのを防ぐことができる CO_2 回収システムおよび方法を提供することである。

[0006] 本発明は、その一態様として、 CO_2 を含有する処理対象ガスから CO_2 を回収するシステムであって、 CO_2 を含有する処理対象ガスと CO_2 吸収液を接触させて、処理対象ガスから CO_2 を吸収、除去する吸収部と、この吸収部で CO_2 が除去された処理ガスを洗浄水で洗浄する少なくとも1つの洗浄部とを備える CO_2 吸収装置と、 CO_2 を吸収した吸収液を加熱して、この吸収液から CO_2 を分離、除去し、 CO_2 ガスを排出するとともに、吸収液を再生する再生装置と、前記再生装置から排出された CO_2 ガスを冷却し、ガス中の水分を凝縮する凝縮装置と、前記凝縮装置で得られた凝縮水中の前記 CO_2 吸収液の濃度変化を監視し、測定した値に応じて、前記 CO_2 吸収装置の前記洗浄部の洗浄水の一部または前記吸収部の CO_2 吸収液の一部として、前記凝縮水を供給する凝縮水分配装置とを備える。前記凝縮水中の CO_2 吸収液の濃度変化を監視する機器として、pH計または電気伝導度計、比抵抗計を使用してもよい。

[0007] 前記 CO_2 吸収装置は、前記吸収部で CO_2 が除去された処理ガスの流れに対して、複数の前記洗浄部を直列的な配置で備えてもよい。この場合、前記凝縮水分配装置は、前記測定したpHの値が第1の閾値よりも高い場合に、前記複数の洗浄部のうち、前記処理ガスの流れに対して上流側の洗浄部に供給し、第1の閾値よりも低い場合に、下流側の洗浄部に供給するように制御するように構成されてもよい。又は、この場合、前記凝縮水分配装置は、前記測定したpHの値が第1の閾値および第2の閾値よりも高い場合に、前記吸収部に供給し、前記測定したpHの値が第1の閾値よりも高く、第2の閾

値よりも低い場合に、前記複数の洗浄部のうち、前記処理ガスの流れに対して上流側の洗浄部に供給し、第1の閾値および第2の閾値よりも低い場合に、下流側の洗浄部に供給するように制御するように構成されてもよい。

[0008] 本発明は、別の態様として、 CO_2 を含有する処理対象ガスから CO_2 を回収する方法であって、 CO_2 を含有する処理対象ガスと CO_2 吸収液を接触させて、処理対象ガスから CO_2 を吸収、除去するステップと、 CO_2 が除去された処理ガスを洗浄水で少なくとも一回、洗浄するステップと、 CO_2 を吸収した吸収液を加熱して、この吸収液から CO_2 ガスを分離、除去し、吸収液を再生するステップと、分離された CO_2 ガスを冷却し、ガス中の水分を凝縮し、凝縮水を得るステップと、前記凝縮水中の前記 CO_2 吸収液の濃度変化を監視し、この測定した値に応じて、前記洗浄水の一部又は前記 CO_2 吸収液の一部として再利用されるように、前記凝縮水の供給を制御するステップとを含む。前記凝縮水中の CO_2 吸収液の濃度変化を監視するために、前記凝縮水のpHまたは電気伝導度または比抵抗率を測定してもよい。

[0009] 前記処理ガスの洗浄ステップは、洗浄水で複数回、洗浄することを含んでもよい。この場合、前記制御ステップは、前記測定したpHの値が第1の閾値よりも高い場合に、前記複数回の洗浄のうち、前記処理ガスの流れに対して上流側の洗浄（すなわち、最初の洗浄）の洗浄水の一部として再利用されるように、前記凝縮水を供給し、第1の閾値よりも低い場合に、下流側の洗浄（すなわち、二回目の洗浄）の洗浄水の一部として再利用されるように供給してもよい。又は、この場合、前記制御ステップは、前記測定したpHの値が第1の閾値および第2の閾値よりも高い場合に、前記吸収部の一部として再利用されるように前記凝縮水を供給し、前記測定したpHの値が第1の閾値よりも高く、第2の閾値よりも低い場合に、前記複数回の洗浄のうち、前記処理ガスの流れに対して上流側の洗浄（すなわち、最初の洗浄）の洗浄水の一部として再利用されるように、前記凝縮水を供給し、第1の閾値および第2の閾値よりも低い場合に、二回目の洗浄の洗浄水の一部として再利用されるように供給してもよい。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図 1 は、本発明に係る CO_2 回収システムの一実施の形態を概略的に示す模式図である。

[図2]図 2 は、図 1 に示す実施の形態の改良例を概略的に示す模式図である。

[図3]図 3 は、本発明に係る CO_2 回収システムの別の実施の形態を概略的に示す模式図である。

[図4]図 4 は、図 2 に示す実施の形態の改良例を概略的に示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、図面を参照して、本発明に係る CO_2 を回収するシステムおよび方法の一実施の形態について説明する。

[0012] 図 1 に示すように、本実施の形態の CO_2 回収システムは、化石燃料の燃焼排ガスなどの硫黄酸化物や二酸化炭素を含有する処理対象ガスに対し、ガス中の硫黄酸化物を除去する脱硫塔 10 と、この脱硫塔で硫黄酸化物が除去された脱硫ガスから、 CO_2 吸収液を用いて CO_2 を除去する CO_2 吸収塔 20 と、 CO_2 を吸収した CO_2 吸収液（リッチ吸収液という）から CO_2 を脱離して CO_2 吸収液を再生する（リーン吸収液という）再生塔 40 とを主に備える。

[0013] 脱硫塔 10 は、塔の中央部に設けたチムニートレイ 14 を境に、塔の下部に、処理対象ガス中の硫黄酸化物を高度に除去する脱硫部 12 を備え、塔の上部に、この脱硫部を通過した脱硫ガスを、例えば約 50°C 以下に冷却する脱硫ガス冷却部 13 を備える。これは、高度脱硫冷却塔とも呼ばれる。また、冷却部 13 の更に塔頂側に位置し、通過するガスに同伴する液滴を除去するデミスタ 17 を更に備える。

[0014] さらに、脱硫塔 10 は、塔内に処理対象ガスを導入するために、脱硫部 12 の下側に設けられたガス導入ライン 11 と、チムニートレイ 14 に溜まった冷却液を冷却部 13 に循環供給するために、冷却部 13 の上下側をつなぐ冷却液循環ライン 16 と、この冷却液循環ラインにおいて冷却液を冷却する冷却器 16 と、脱硫部 12 および冷却部 17 を通過した脱硫ガスを塔外に排出するために、塔頂部に設けられたガス排出ライン 18 とを備える。

- [0015] 脱硫部 12 で使用される脱硫吸収液としては、例えば、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化ナトリウムなどのうちの 1 つの化合物または 2 つ以上の化合物の混合物を含むものが好ましい。脱硫吸収液における当該化合物の濃度は、例えば、0.1～30 重量%が好ましい。
- [0016] CO₂ 吸収塔 20 は、塔の下部に CO₂ 吸収部 21 を備え、塔の上部に複数の洗浄部 22、23 を備える。複数の洗浄部 22、23 は、下部の CO₂ 吸収部で CO₂ が除去された脱炭酸ガスの流れに対して、直列的に配置されている。また、CO₂ 吸収塔 20 は、CO₂ 吸収部 21 および複数の洗浄部 22、23 のそれぞれの間には、チムニートレイ 24、25 を備えるとともに、各洗浄部 22、23 の塔頂側には、通過するガスに同伴する液滴を除去するデミスタ 27 を備える。CO₂ 吸収部 21 の下側には、塔内に脱炭酸ガスを導入するためのガス導入ライン 18 を設ける。
- [0017] さらに、CO₂ 吸収塔 20 は、CO₂ 吸収液を CO₂ 吸収部 21 に供給するために、CO₂ 吸収部 21 の上側に設けられたリーン吸収液ライン 52 と、CO₂ を吸収したリッチ吸収液を排出するために、塔底部に設けられたリッチ吸収液ライン 41 とを備える。さらに、CO₂ 吸収塔 20 は、各チムニートレイ 24、25 に溜まった洗浄水を各洗浄部 22、23 に循環供給するために、各洗浄部 22、23 の上下側をつなぐ洗浄水循環ライン 31、33 と、CO₂ 吸収部 21 および洗浄部 22、23 を通過したガスを塔外に排出するために、塔頂部に設けられたガス排出ライン 28 とを備える。CO₂ 吸収部 21 側の洗浄水循環ライン 31 には、循環供給する洗浄水を冷却する冷却器 32 を設ける。
- [0018] CO₂ 吸収液としては、特に限定されないが、塩基性アミン化合物を主成分とする CO₂ 吸収液が好ましい。塩基性アミン化合物としては、例えば、モノエタノールアミン、2-アミノ-2-メチン-1-プロパノールなどのアルコール性水酸基含有 1 級アミン類、ジエタノールアミン、2-メチルアミノエタノール、2-エチルアミノエタノールなどのアルコール性水酸基含有 2

級アミン類、トリエタノールアミン、N-メ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などのアルコール性水酸基含有3級アミン類、エチレンジアミン、トリエチレンジアミン、ジエチレントリアミンなどのポリエチレンポリアミン類、ピペラジン類、ペリジン類、ピロリジン類などの環状アミン類、キシリレンジアミンなどのポリアミン類、メチルアミリカルボン酸などのアミノ酸類がある。CO₂吸収液は、これらの1つの化合物または複数の化合物を含有してもよい。塩基性アミン化合物の濃度は10~70重量%としてもよい。CO₂吸収液は、二酸化炭素吸収促進剤や、腐食防止剤を含有してもよく、また、その他の媒体として、メタノール、ポリエチレングリコール、スルフォラン等を含有してもよい。

[0019] 洗浄部23の洗浄水循環ライン33には、循環する洗浄水に加えて、新鮮な洗浄水を供給する洗浄水補給ライン38を設ける。洗浄部22、23の洗浄水としては、特に限定されないが、水道水または工業用水などを用いることが好ましい。

[0020] 再生塔40は、塔の中央部から下部にかけてCO₂脱離部42を備え、このCO₂脱離部42の上方に洗浄部43と、下方にチムニートレイ44とを備える。再生塔40には、CO₂吸収塔20でCO₂を吸収したリッチ吸収液を再生塔40に導入するためのリッチ吸収液ライン41が、CO₂脱離部42と洗浄部43との間に設けられている。また、再生塔40には、再生処理されたリーン吸収液をCO₂吸収塔20に供給するためのリーン吸収液ライン52が、塔底部に設けられている。そして、リッチ吸収液ライン41とリーン吸収液ライン52との間で熱交換を行う熱交換器53が設けられている。さらに、リーン吸収液ライン52には、熱交換器53とCO₂吸収塔20との間にリーン吸収液の熱を更に回収するための熱交換器54が設けられている。

[0021] 再生塔40は、塔底部からリーン吸収液の一部を抜き出してチムニートレイ44の上方に供給する吸収液再生ライン45を備え、この吸収液再生ライン45にはリーン吸収液を加熱するリボイラ46を備える。また、再生塔4

Oは、リッチ吸収液から脱離したCO₂ガスを塔頂部から排出するCO₂ガス排出ライン47を備え、このCO₂ガス排出ライン47には、CO₂ガスに同伴する水蒸気を凝縮するコンデンサ48と、これにより生じた凝縮水をガスから分離する分離ドラム49とを備える。コンデンサ48では、例えば、冷却水を用いてガスを冷却してもよい。分離ドラム49には、分離した凝縮水を再生塔40の洗浄部43の洗浄水として供給するための凝縮水返送ライン34が設けられている。そして、この凝縮水返送ライン34には、凝縮水の一部をCO₂吸収塔20の洗浄部22、23に洗浄水として供給するための凝縮水移送ライン35が設けられている。

[0022] この凝縮水移送ライン35には、ライン内の凝縮水のpHを測定するpH計37を設ける。また、凝縮水移送ライン35は、CO₂吸収塔20内の脱炭酸ガスの流れに対して上流側、すなわち塔底側の第一の洗浄部22に凝縮水を供給する第一分岐ライン35Aと、脱炭酸ガスの流れに対して下流側、すなわち塔頂側の第二の洗浄部23に凝縮水を供給する第二分岐ライン35Bに分岐している。具体的には、分岐ライン35A、35Bは、洗浄水循環ライン31、33に接続する。第一の洗浄部22のように、洗浄水循環ライン31に冷却器32が設けられている場合、分岐ライン35Aは冷却器32の出口側に接続する。各分岐ライン35A、35Bには、凝縮水の流量を調整するバルブ36A、36Bを設ける。なお、図1では、2つの洗浄部22、23を示したが、本発明はこれに限定されず、CO₂吸収塔20は3以上の洗浄部を備えることができ、その場合、第一の洗浄部22の構成が繰り返し設けることができる。

[0023] 分離ドラム49には、分離したCO₂ガスをCO₂ガス圧縮系（図示省略）へ供給するためのCO₂ガスライン50を設け、このCO₂ガスライン50には、CO₂ガスの流量を調整するバルブ51を設ける。CO₂ガス圧縮系は、図示省略したが、複数のコンプレッサによってCO₂ガスを所定の圧力まで圧縮する装置である。

[0024] このような構成によれば、まず、硫黄酸化物および二酸化炭素を含有する

処理対象ガスを、ガス導入ライン 11 を介して脱硫塔 10 に導入する。脱硫部 12 は、このガスを脱硫吸収液に接触させてガス中の硫黄酸化物を吸収して除去することで、硫黄酸化物の濃度を 5 ppm 以下、好ましくは 1 ppm 以下になるように高度脱硫処理することができる。ガス中の硫黄酸化物濃度が 5 ppm を超えると、CO₂ 吸収塔 20 で使用する CO₂ 吸収液に硫黄酸化物が蓄積し、CO₂ 吸収液をリクレーミングする頻度が増加するという問題があるためである。

[0025] 脱硫ガスは、チムニートレイ 14 を超えて、塔上部の脱硫ガス冷却部 13 に流れ、脱硫ガスの温度を 50℃ 以下、好ましくは 45℃ 以下、より好ましくは 30～45℃ の範囲に冷却する。ガス温度が 50℃ を超えると、その後の CO₂ 吸収塔 20 にて、ガスに同伴する CO₂ 吸収液の主成分である塩基性アミン化合物の量が増加し、塩基性アミン化合物が無駄に消費されるという問題があるからである。このように、CO₂ 吸収塔 20 の処理対象ガスの前流側に高度脱硫冷却装置を設置することで、CO₂ 吸収塔 20 にて容易に且つ低コストでガス中の CO₂ を除去、回収することができる。

[0026] 次に、脱硫塔 10 からの CO₂ を含有する脱硫ガスを、ガス排出ライン 18 を介して CO₂ 吸収塔 20 に導入する。また、CO₂ 吸収塔 20 にはリーン吸収液ライン 52 から CO₂ 吸収液を供給し、CO₂ 吸収部 21 において脱硫ガスと CO₂ 吸収液を気液接触させ、脱硫ガス中の CO₂ を CO₂ 吸収液に吸収し、除去する。CO₂ が除去されたガスは、チムニートレイ 24 を超えて第一の洗浄部 22 へ流れ、洗浄水で洗浄した後、チムニートレイ 25 を通過して第二の洗浄部 23 へ流れ、更に洗浄水で洗浄する。そして、第二の洗浄部 23 で洗浄された脱炭酸ガスは、デミスタ 27 を通過して、塔頂部のガス排出ライン 28 から排出する。第一および第二の洗浄部 22、23 で使用された洗浄水は、各チムニートレイ 24、25 に溜まり、CO₂ 吸収部 21 へは流下しない。ここに溜まった洗浄水は、洗浄液循環ライン 31、33 を介して洗浄部 22、23 で洗浄水として循環利用する。

[0027] CO₂ 吸収塔 20 で CO₂ を吸収したリッチ吸収液は、塔底からリッチ吸収

液ライン 41 を介して排出し、熱交換器 53 で加熱した後、再生塔 40 へ送る。再生塔 40 では、リッチ吸収液ライン 41 からリッチ吸収液を CO_2 脱離部 42 に散布する。リッチ吸収液は、 CO_2 脱離部 42 内を加熱されながら流下する。そして、大部分の CO_2 を放出して塔底付近のチムニートレイ 44 まで流下する。チムニートレイ 44 に溜まった吸収液は、吸収液再生ライン 45 を介してリボイラ 46 でスチームによって加熱し、残った CO_2 を放出して吸収液を再生し、再生塔 40 の塔底に戻す。再生したリーン吸収液は、塔底のリーン吸収液ライン 52 を介して、熱交換器 53 でリッチ吸収液を加熱し、熱交換器 54 で更に熱を回収した後、 CO_2 吸収塔 20 へ供給する。

[0028] リッチ吸収液から脱離した CO_2 ガスは、チムニートレイ 44 および CO_2 脱離部 42 を通過して洗浄部 43 へと上昇する。洗浄部 43 では、凝縮水返送ライン 34 から洗浄水を散布し、 CO_2 ガスに同伴する CO_2 吸収液を除去する。洗浄部 43 で洗浄した CO_2 ガスは、再生塔の塔頂の CO_2 ガス排出ライン 47 から排出する。再生塔 40 から排出された CO_2 ガスは、同伴する水蒸気をコンデンサ 48 で凝縮し、さらに分離ドラム 49 でこの凝縮水を分離する。凝縮水を除いた CO_2 ガスは、 CO_2 ガスライン 50 を介して CO_2 ガス圧縮系（図示省略）へ供給し、所定の圧力まで圧縮して回収する。

[0029] 分離した凝縮水は、その一部を、凝縮水返送ライン 34 を介して再生塔 40 へ供給、再利用し、その一部を、凝縮水移送ライン 35 を介して洗浄部 22、23 の洗浄水循環ライン 31、33 へ供給、再利用する。凝縮水移送ライン 35 を通過する凝縮水は、pH 計 37 で pH を測定する。そして、この測定した pH 値が、第 1 の閾値よりも高い場合に、バルブ 36 を開閉して塔下方側に位置する第一の洗浄部 22 に供給し、第 1 の閾値よりも低い場合に、バルブ 36 を開閉して塔上方側の第二の洗浄部 23 に供給するように制御する。この場合の第 1 の閾値としては、洗浄部での洗浄効果維持の観点から、例えば、6～10 の範囲が好ましく、7～9 の範囲がより好ましい。

[0030] 本システムの起動時や停止時などの再生塔 40 の運転状態が不安定な時、分離ドラム 49 から得られる凝縮水の塩基性アミン化合物の濃度は変動する

ことがある。塩基性アミン化合物の濃度が高い凝縮水を、 CO_2 吸収塔20の塔上方側の第二の洗浄部23に供給すると、ガス排出ライン28から排出されるガスに同伴する塩基性アミン化合物が増加し、塩基性アミン化合物の放散量が増える。よって、上述したように、凝縮水移送ライン35の洗浄水のpH値が第1の閾値よりも高い、すなわち、塩基性アミン化合物の濃度が高い場合に、塔頂のガス排出ライン28から遠く位置する第一の洗浄部22に供給することで、塩基性アミン化合物の放散量を抑えることができる。

[0031] 図1に示した実施の形態の改良例を図2に示す。図1の実施の形態と同様の構成については同一の符号を付し、その説明は省略する。

[0032] 図2に示すように、再生塔40からの凝縮水移送ライン35には、ライン内の凝縮水のpHを測定するpH計37Aを設ける。また、 CO_2 吸収塔20の第二の洗浄部23の洗浄水循環ライン33には、ライン内を流れる洗浄水のpHを測定するpH計37Bを設ける。そして、これらpH計37A、37Bは、pH計37A、37Bで測定したpHに基づいてバルブ36A、36Bの流量を制御する制御器30と通信可能に接続している。

[0033] このような構成によれば、分離タンク49で分離した凝縮水は、その一部を、凝縮水返送ライン34を介して再生塔40へ供給、再利用する一方、その一部を、凝縮水移送ライン35を介して第一及び第二の洗浄部22、23へ供給、再利用する。凝縮水移送ライン35を通過する凝縮水は、pH計37AでpHを測定する。そして、制御器30により、pH計37A、37Bで測定したpH値に基づき、凝縮水移送ライン35の第一および第二分岐ライン35A、35Bに設けた各バルブ36A、36Bの開閉を行う。具体的には、pH計37Aで測定する凝縮水移送ライン35の凝縮水のpH値をpH1とし、pH計37Bで測定する第二の洗浄部23の洗浄水循環ライン33の洗浄水のpH値をpH2とすると、 $\text{pH1} / \text{pH2}$ が第1の閾値である1を超える条件の場合（すなわち、 $\text{pH1} / \text{pH2} > 1$ ）、バルブ36Aを開けて、バルブ36Bを閉めて、塔下方側に位置する第一の洗浄部22に供給するように制御する。一方、第1の閾値未満、すなわち、 $\text{pH1} / \text{pH2}$

< 1 の条件の場合は、バルブ 3 6 A を閉めて、バルブ 3 6 B を開けて、塔上方側に位置する第二の洗浄部 2 3 に供給するように制御する。

[0034] このようにして、第二の洗浄部 2 3 の洗浄水循環ライン 3 3 の洗浄水の pH 値 (pH 2) を基準とし、凝縮水移送ライン 3 5 の凝縮水の pH 値 (pH 1) が高い、すなわち、塩基性アミン化合物の濃度が高い場合に、塔頂のガス排出ライン 2 8 から遠く位置する第一の洗浄部 2 2 に供給することで、塩基性アミン化合物の放散量を抑えることができる。

[0035] なお、 $\text{pH } 1 / \text{pH } 2 = 1$ を基準と設定して制御する場合について説明したが、 $\text{pH } 1 / \text{pH } 2$ の第 1 の閾値は、1 に限定されず、0.9 ~ 1 の範囲で設定することができる。

[0036] 本発明に係る CO₂ 回収システムの別の実施の形態を図 3 に示す。図 1 の実施の形態と同様の構成については同一の符号を付し、その説明は省略する。

[0037] 図 3 に示すように、凝縮水移送ライン 3 5 は、第一の洗浄部 2 2 の洗浄水循環ライン 3 1 に凝縮水を供給する第一分岐ライン 3 5 A と、第二の洗浄部 2 3 の洗浄水循環ライン 3 3 に凝縮水を供給する第二分岐ライン 3 5 B と、CO₂ 吸収部 2 1 のリッチ吸収液ライン 4 1 に凝縮水を供給する第三分岐ライン 3 5 C とに分岐している。各分岐ライン 3 5 A、3 5 B、3 5 C には、凝縮水の流量を調整するバルブ 3 6 A、3 6 B、3 6 C を設ける。

[0038] このような構成によれば、分離タンク 4 9 で分離した凝縮水は、その一部を、凝縮水返送ライン 3 4 を介して再生塔 4 0 へ供給、再利用する一方、その一部を、凝縮水移送ライン 3 5 を介して第一及び第二の洗浄部 2 2、2 3 並びに CO₂ 吸収部 2 1 へ供給、再利用する。凝縮水移送ライン 3 5 を通過する凝縮水は、pH 計 3 7 で pH を測定する。そして、測定した pH 値が、第 1 の閾値および第 2 の閾値よりも高い場合に、バルブ 3 6 を開閉して CO₂ 吸収部 2 1 に供給し、第 1 の閾値よりも高く、第 2 の閾値よりも低い場合に、バルブ 3 6 を開閉して第一の洗浄部 2 2 に供給し、第 1 の閾値および第 2 の閾値よりも低い場合に、バルブ 3 6 を開閉して第二の洗浄部 2 3 に供給するように制御することもできる。この場合の第 1 の閾値としては上述した範囲

と同様でよく、この第2の閾値としては、洗浄部での洗浄効果維持の観点から、例えば、9～11の範囲が好ましく、10～11の範囲がより好ましい。

[0039] 図3に示した実施の形態の改良例を図4に示す。図3の実施の形態と同様の構成については同一の符号を付し、その説明は省略する。

[0040] 図4に示すように、再生塔40からの凝縮水移送ライン35には、ライン内の凝縮水のpHを測定するpH計37Aを設ける。CO₂吸収塔20の第二の洗浄部23の洗浄水循環ライン33には、ライン内を流れる洗浄水のpHを測定するpH計37Bを設ける。第一の洗浄部22の洗浄水循環ライン31には、第一分岐ライン35Aの後流側に、ライン内の凝縮水のpHを測定するpH計37Cを設ける。そして、これらバルブ36A～36CおよびpH計37A～37Cは、pH計37A～37Cで測定したpHに基づいてバルブ36A～36Cの流量を制御する制御器30と通信可能に接続している。

[0041] このような構成によれば、分離タンク49で分離した凝縮水は、その一部を、凝縮水返送ライン34を介して再生塔40へ供給、再利用する一方、その一部を、凝縮水移送ライン35を介して第一及び第二の洗浄部22、23並びにCO₂吸収部21へ供給、再利用する。凝縮水移送ライン35を通過する凝縮水は、pH計37AでpHを測定する。第一及び第二の洗浄部22、23の洗浄水循環ライン31、33内を流れる洗浄水の各pHは、pH計37C、37Bで測定する。そして、制御器30により、pH計37A～37Cで測定したpH値に基づき、凝縮水移送ライン35の第一、第二および第三分岐ライン35A～35Cに設けた各バルブ36A～36Cの開閉を行う。

[0042] 具体的には、pH計37Aで測定する凝縮水移送ライン35の凝縮水のpH値をpH1とし、pH計37Bで測定する第二の洗浄部23の洗浄水循環ライン33の洗浄水のpH値をpH2とし、pH計37Cで測定する第一の洗浄部22の洗浄水循環ライン31の洗浄水のpH値をpH3とすると、p

$\text{pH} 1 / \text{pH} 3 > 1$ の条件の場合、バルブ 36 A、36 B を閉めて、バルブ 36 C を開けて、 CO_2 吸収部 21 に供給するように制御する。また、 $\text{pH} 1 / \text{pH} 3 < 1$ 、且つ $\text{pH} 1 / \text{pH} 2 > 1$ の条件の場合、バルブ 36 A を開けて、バルブ 36 B、36 C を閉めて、塔下方側に位置する第一の洗浄部 22 に供給するように制御する。更に、 $\text{pH} 1 / \text{pH} 2 < 1$ の条件の場合は、バルブ 36 A、36 C を閉めて、バルブ 36 B を開けて、塔上方側に位置する第二の洗浄部 23 に供給するように制御する。このような制御を行うことで、凝縮水の pH が非常に高い場合でも、塔頂のガス排出ライン 28 から塩基性アミン化合物の放散量を抑えることができる。

[0043] なお、 $\text{pH} 1 / \text{pH} 2 = 1$ および $\text{pH} 1 / \text{pH} 3 = 1$ を基準とする場合の制御について説明したが、 $\text{pH} 1 / \text{pH} 2$ の第 1 の閾値は、1 に限定されず、0.9～1 の範囲、 $\text{pH} 1 / \text{pH} 3$ の第 2 の閾値は、1 に限定されず、0.9～1 で設定することができる。

[0044] なお、図 1～図 4 では pH 計 37 を示したが、凝縮水中の塩基アミン化合物、すなわち、 CO_2 吸収液の濃度変化を監視できる機器であれば、本発明はこれに限定されず、 pH の他、例えば、電気伝導度計もしくは比抵抗計を設置してもよい。

[0045] 以上、本発明を好ましい実施の形態を用いて説明してきたが、本発明の範囲を既述した特定の形態に限定することを意図したものでなく、それどころか、添付の特許請求の範囲で規定する本発明の精神および範囲を逸脱することなく種々の変形例、改変例および均等例が行い得ることを意図するものである。

請求の範囲

- [請求項1] CO_2 を含有する処理対象ガスから CO_2 を回収するシステムであつて、
- CO_2 を含有する処理対象ガスと CO_2 吸収液を接触させて、処理対象ガスから CO_2 を吸収、除去する吸収部と、この吸収部で CO_2 が除去された処理ガスを洗浄水で洗浄する少なくとも1つの洗浄部とを備える CO_2 吸収装置と、
- CO_2 を吸収した吸収液を加熱して、この吸収液から CO_2 を分離、除去し、 CO_2 ガスを排出するとともに、吸収液を再生する再生装置と、
- 前記再生装置から排出された CO_2 ガスを冷却し、ガス中の水分を凝縮する凝縮装置と、
- 前記凝縮装置で得られた凝縮水中の前記 CO_2 吸収液の濃度変化を監視し、測定した濃度の値に応じて、前記 CO_2 吸収装置の前記洗浄部の洗浄水の一部または前記吸収部の CO_2 吸収液の一部として、前記凝縮水を供給する凝縮水分配装置と
- を備えるシステム。
- [請求項2] 前記凝縮水中の CO_2 吸収液の濃度変化を監視する機器が、pH計または電気伝導度計または比抵抗計である請求項1に記載のシステム。
- [請求項3] 前記 CO_2 吸収装置が、前記吸収部で CO_2 が除去された処理ガスに対して、複数の前記洗浄部を直列的な配置で備えており、
- 前記凝縮水分配装置が、前記測定した値が第1の閾値よりも高い場合に、前記複数の洗浄部のうち、前記処理ガスの流れに対して上流側の洗浄部に供給し、第1の閾値よりも低い場合に、下流側の洗浄部に供給するように制御する請求項1に記載の装置。
- [請求項4] 前記 CO_2 吸収装置が、前記吸収部で CO_2 が除去された処理ガスに対して、複数の前記洗浄部を直列的な配置で備えており、
- 前記凝縮水分配装置が、前記測定した値が第1の閾値および第2の

閾値よりも高い場合に、前記吸収部に供給し、第1の閾値よりも高く、第2の閾値よりも低い場合に、前記複数の洗浄部のうち、前記処理ガスの流れに対して上流側の洗浄部に供給し、第1の閾値および第2の閾値よりも低い場合に、下流側の洗浄部に供給するように制御する請求項1に記載の装置。

[請求項5] 前記CO₂吸収装置が、前記吸収部でCO₂が除去された処理ガスに対して、複数の前記洗浄部を直列的な配置で備えており、

前記凝縮水分配装置が、前記処理ガスの流れに対して下流側の洗浄部に供給される洗浄水中の前記CO₂吸収液の濃度変化を更に監視し、この下流側の洗浄部の洗浄水で測定した濃度の値に対しての前記凝縮装置で得られた凝縮水で測定した濃度の値の比が、第1の閾値よりも低い場合に、前記複数の洗浄部のうち、前記下流側の洗浄部に供給し、第1の閾値よりも高い場合に、前記上流側の洗浄部に供給するように制御する請求項1に記載の装置。

[請求項6] 前記CO₂吸収装置が、前記吸収部でCO₂が除去された処理ガスに対して、複数の前記洗浄部を直列的な配置で備えており、

前記凝縮水分配装置が、前記処理ガスの流れに対して上流側および下流側の洗浄部に供給される各洗浄水中の前記CO₂吸収液の濃度変化を更に監視し、前記下流側の洗浄部の洗浄水で測定した濃度の値に対しての前記凝縮装置で得られた凝縮水で測定した濃度の値の比が、第1の閾値よりも低い場合に、前記複数の洗浄部のうち、前記下流側の洗浄部に供給し、この比が、第1の閾値よりも高く、且つ前記上流側の洗浄部の洗浄水で測定した濃度の値に対しての前記凝縮装置で得られた凝縮水で測定した濃度の値の比が、第2の閾値よりも低い場合に、前記複数の洗浄部のうち、前記下流側の洗浄部に供給し、後者の比が、第2の閾値よりも高い場合に、前記吸収部に供給するように制御する請求項1に記載の装置。

[請求項7] CO₂を含有する処理対象ガスからCO₂を回収する方法であって、

CO₂を含有する処理対象ガスとCO₂吸収液を接触させて、処理対象ガスからCO₂を吸収、除去するステップと、

CO₂が除去された処理ガスを洗浄水で少なくとも一回、洗浄するステップと、

CO₂を吸収した吸収液を加熱して、この吸収液からCO₂ガスを分離、除去し、吸収液を再生するステップと、

分離されたCO₂ガスを冷却し、ガス中の水分を凝縮し、凝縮水を得るステップと、

前記凝縮水中の前記CO₂吸収液の濃度を監視し、この測定した値に応じて、前記洗浄水の一部又は前記CO₂吸収液の一部として再利用されるように、前記凝縮水の供給を制御するステップと

を含む方法。

[請求項8] 前記凝縮水中のCO₂吸収液の濃度変化を監視するために、前記凝縮水のpHまたは電気伝導度または比抵抗率を測定する請求項7に記載の方法。

[請求項9] 前記処理ガスの洗浄ステップが、洗浄水で複数回、洗浄することを含み、

前記制御ステップが、前記測定した値が第1の閾値よりも高い場合に、前記複数回の洗浄のうち、前記処理ガスの流れに対して上流側の洗浄の洗浄水の一部として再利用されるように、前記凝縮水を供給し、第1の閾値よりも低い場合に、下流側の洗浄の洗浄水の一部として再利用されるように供給する請求項7に記載の方法。

[請求項10] 前記処理ガスの洗浄ステップが、洗浄水で複数回、洗浄することを含み、

前記制御ステップが、前記測定した値が第1の閾値および第2の閾値よりも高い場合に、前記吸収部の一部として再利用されるように前記凝縮水を供給し、第1の閾値よりも高く、第2の閾値よりも低い場合に、前記複数回の洗浄のうち、前記処理ガスの流れに対して上流側

の洗浄の洗浄水の一部として再利用されるように、前記凝縮水を供給し、第1の閾値および第2の閾値よりも低い場合に、下流側の洗浄の洗浄水の一部として再利用されるように供給する請求項7に記載の方法。

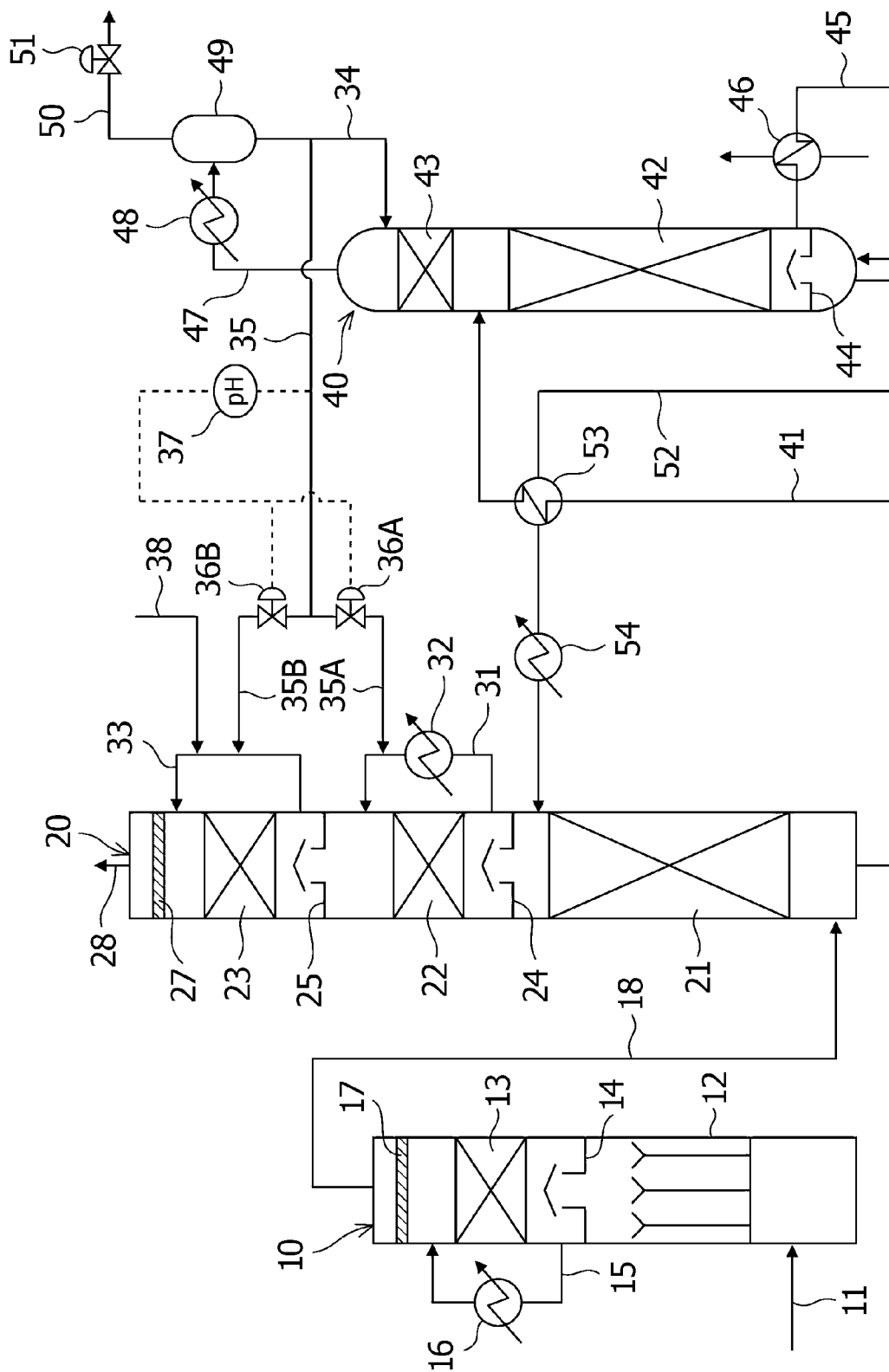
[請求項11] 前記処理ガスの洗浄ステップが、洗浄水で複数回、洗浄することを含み、

前記制御ステップが、前記複数回の洗浄のうち、前記処理ガスの流れに対して下流側の洗浄の洗浄水中の前記CO₂吸収液の濃度を更に監視し、この下流側の洗浄の洗浄水で測定した濃度の値に対しての凝縮水で測定した濃度の値の比が、第1の閾値よりも低い場合に、前記複数回の洗浄のうち、前記下流側の洗浄の洗浄水の一部として再利用されるように、前記凝縮水を供給し、第1の閾値よりも高い場合に、上流側の洗浄の洗浄水の一部として再利用されるように供給する請求項7に記載の方法。

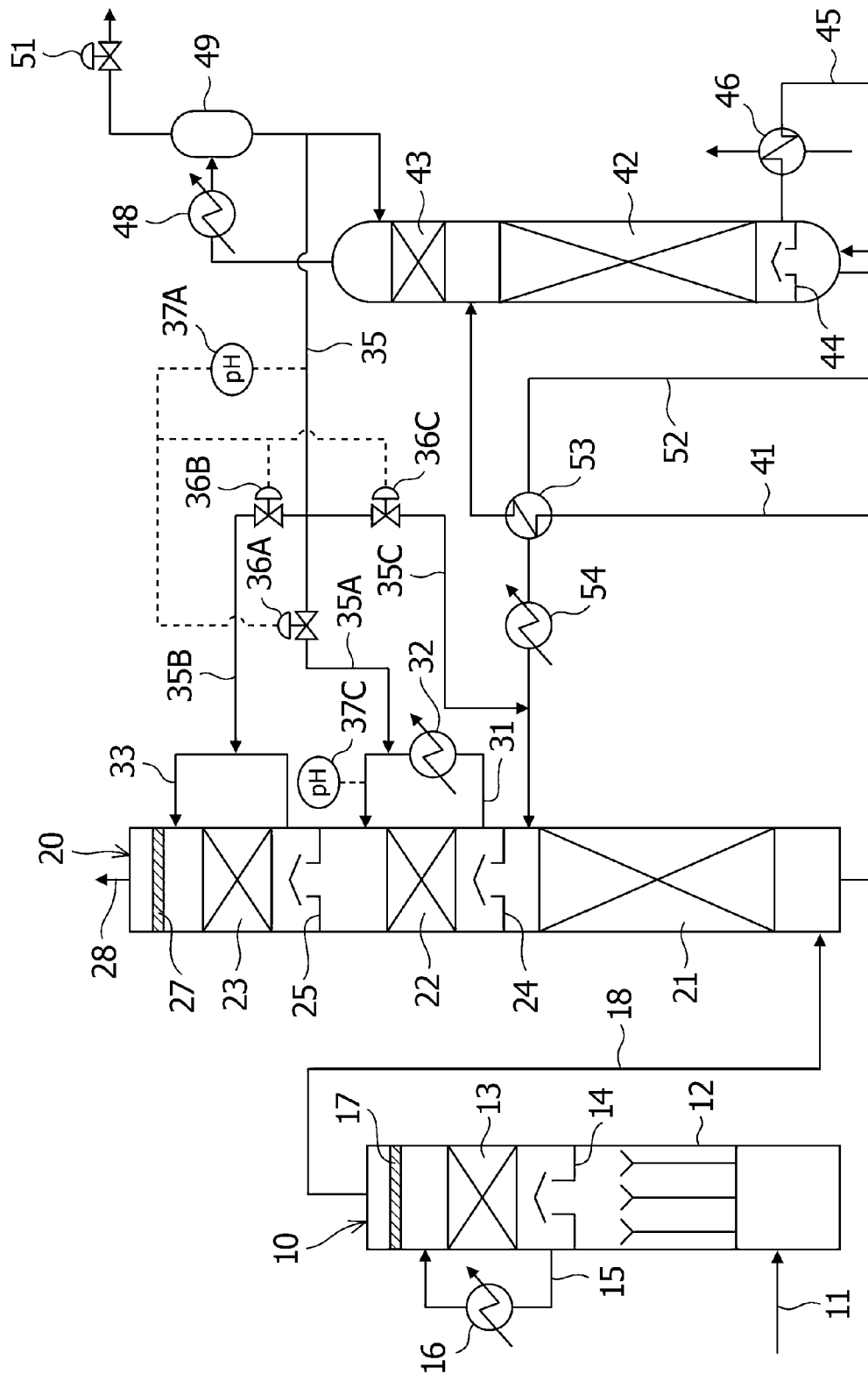
[請求項12] 前記処理ガスの洗浄ステップが、洗浄水で複数回、洗浄することを含み、

前記制御ステップが、前記複数回の洗浄の各洗浄水中の前記CO₂吸収液の濃度を更に監視し、前記下流側の洗浄の洗浄水で測定した濃度の値に対しての凝縮水で測定した濃度の値の比が、第1の閾値よりも低い場合に、前記複数回の洗浄のうち、前記下流側の洗浄の洗浄水の一部として再利用されるように、前記凝縮水を供給し、この比が、第1の閾値よりも高く、且つ前記上流側の洗浄の洗浄水で測定した濃度の値に対しての凝縮水で測定した濃度の値の比が、第2の閾値よりも低い場合に、上流側の洗浄の洗浄水の一部として再利用されるように供給し、後者の比が、第2の閾値よりも高い場合に、前記吸収部の一部として再利用されるように供給する請求項7に記載の方法。

[図1]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/072496

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/070523 A1 (Babcock-Hitachi Kabushiki Kaisha), 31 May 2012 (31.05.2012), claims; paragraphs [0003] to [0004], [0013] to [0019]; fig. 1, 2 & CA 2819272 A	1-12
A	JP 05-184866 A (The Kansai Electric Power Co., Inc.), 27 July 1993 (27.07.1993), claims; paragraphs [0015] to [0026]; fig. 1 & US 5318758 A & EP 0502596 A1	1-12
A	JP 2012-152731 A (Toshiba Corp.), 16 August 2012 (16.08.2012), claims; paragraphs [0072] to [0118]; fig. 3, 5 & US 2012/0167760 A1 & EP 2474348 A2	1-12



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
11 November, 2013 (11.11.13)

Date of mailing of the international search report
19 November, 2013 (19.11.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01D53/14(2006.01)i, B01D53/62(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（I P C））

Int.Cl. B01D53/14-53/18, B01D53/34-53/85

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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）

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	WO 2012/070523 A1（バブコック日立株式会社）2012.05.31, 請求の範囲, [0003]-[0004]、[0013]-[0019]、図1, 2 & CA 2819272 A	1-12
A	JP 05-184866 A（関西電力株式会社）1993.07.27, 特許請求の範囲, 【0015】-【0026】, 図1 & US 5318758 A & EP 0502596 A1	1-12
A	JP 2012-152731 A（株式会社東芝）2012.08.16, 特許請求の範囲, 【0072】-【0118】, 図3、5 & US 2012/0167760 A1 & EP 2474348 A2	1-12

☐ 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

の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

1 1 . 1 1 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 9 . 1 1 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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）

神田 和輝

4 Q

3 4 3 9

電話番号 03-3581-1101 内線 3468