

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008 年 12 月 24 日 (24.12.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/156085 A1

(51) 国際特許分類:

B01D 53/62 (2006.01)

B01D 53/52 (2006.01)

B01D 53/14 (2006.01)

B01D 53/77 (2006.01)

5 号 Tokyo (JP). 関西電力株式会社 (THE KANSAI ELECTRIC POWER CO., INC.).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2008/061053

(22) 国際出願日:

2008 年 6 月 17 日 (17.06.2008)

(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2007-160657 2007 年 6 月 18 日 (18.06.2007) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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 1 6 番

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 井上 由起彦 (INOUE, Yukihiko). 吉山 隆士 (YOSHIYAMA, Ryuji). 大石 剛司 (OISHI, Tsuyoshi). 飯嶋 正樹 (IJIMA, Masaki). 田浦 昌純 (TANOURA, Masazumi). 三村 富雄 (MIMURA, Tomio). 八木 靖幸 (YAGI, Yasuyuki).

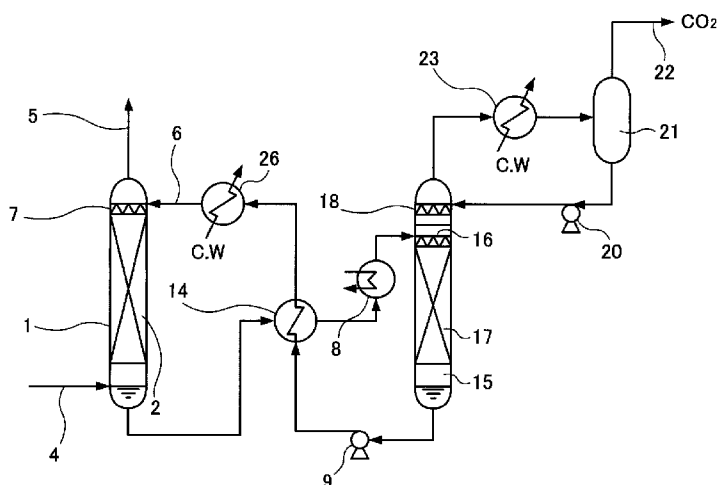
(74) 代理人: 酒井 宏明 (SAKAI, Hiroaki); 〒1006020 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号 霞が関ビルディング 酒井国際特許事務所 Tokyo (JP).

(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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,

[続葉有]

(54) Title: ABSORBING LIQUID AND APPARATUS AND METHOD FOR REMOVING CO₂ OR H₂S WITH ABSORBING LIQUID(54) 発明の名称: 吸収液、吸収液を用いた CO₂ 又は H₂S 除去装置及び方法

[図1]

(57) Abstract: An absorbing liquid for absorbing the CO₂ or H₂S contained in a discharge gas discharged from, e.g., power generation facilities in a thermal power station or the like. It contains three or more amine compounds selected among linear or cyclic amine compounds each having a primary amino group and linear or cyclic amine compounds each having a secondary amino group. By the synergistic effect of the combination of these, the rate of absorbing CO₂ or H₂S is improved. The CO₂ contained in a slight amount in a large amount of a gas discharged from a boiler can be efficiently absorbed.(57) 要約: 本発明にかかる吸収液は、例えば火力発電所等の動力発生設備から排出される排ガス中の CO₂ 又は H₂S を吸収する吸収液が、1 級のアミノ基を持つ直鎖又は環状のアミン化合物、2 級のアミノ基を持つ直鎖又は環状のアミン化合物

[続葉有]

WO 2008/156085 A1



GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, 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, LS, MW, MZ, NA, SD,

添付公開書類:
— 国際調査報告書

物の内から選択される三種以上のアミン化合物を含むものであり、これらの混合による相乗効果によってCO₂又はH₂Sを吸収する吸収速度の向上を図る。大量のボイラ排ガス中に微量に含まれるCO₂を効率良く吸収することができる。

明 細 書

吸収液、吸収液を用いたCO₂又はH₂S除去装置及び方法

技術分野

[0001] 本発明は燃焼排ガス等のガス中に含まれるCO₂ (二酸化炭素) 又はH₂S (硫化水素) を除去する吸収液、該吸収液を用いたCO₂ 又はH₂S除去装置及び方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、地球の温暖化現象の原因の一つとして、CO₂による温室効果が指摘され、地球環境を守る上で国際的にもその対策が急務となってきた。CO₂の発生源としては、化石燃料を燃焼させるあらゆる人間の活動分野に及び、その排出抑制への要求が一層強まる傾向にある。これに伴い大量の化石燃料を使用する火力発電所などの動力発生設備を対象に、ボイラの燃焼排ガスをアルカノールアミン水溶液等と接触させ、燃焼排ガス中のCO₂を除去し、回収する方法、及び回収されたCO₂を大気へ放出することなく貯蔵する方法が精力的に研究されている。また、前記アルカノールアミン水溶液はCO₂ (二酸化炭素) 以外にH₂S (硫化水素) 等の酸性ガスを除去することが提案されている。

[0003] 前記アルカノールアミンとしては、モノエタノールアミン(MEA)、トリエタノールアミン(TEA)、N-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)などを挙げることができるが、通常モノエタノールアミン(MEA)が好んで用いられる。また、これらのアルカノールアミンに吸収助剤として例えばピペラジン等の環状アミンを用いることも提案されている(特許文献1)。

[0004] 特許文献1:特許第3233809号公報

特許文献2:特開平06-343858号公報

特許文献3:特開平08-257354号公報

特許文献4:特開平08-252430号公報

特許文献5:特開平06-343858号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、例えば大型タービン設備等のボイラからの大量に排出される排ガス中に存在する CO_2 又は H_2S を効率良く回収する場合には、できるだけ CO_2 又は H_2S の吸収速度が大きな吸収液が望まれている。

よって、吸収速度が大きな1級アミンを用い、これに他の成分を添加した二成分系の吸収液とすることが提案されているが(特許文献2及び3)、また2級アミンと3級アミンとの二成分系の吸収液とすることも提案されているが(特許文献4)、いずれもいまだ実用化に達していないのが現状である。

[0006] また、三成分系の吸収液としては、3級アミンを用いたものが提案されているが(特許文献5)、天然ガス、重油合成ガス、石油精製ガス中に比較的多量に含まれている CO_2 又は H_2S を吸収除去するものであり、また3級アミンはその CO_2 吸収速度が小さいので、例えば大型タービン設備等のボイラからの大量に排出される排ガス中に低濃度で存在する CO_2 又は H_2S を効率良く除去するには実用性に問題がある。

[0007] 本発明は、前記問題に鑑み、燃焼排ガス中の CO_2 又は H_2S の除去速度が飛躍的に向上させて、除去効率を向上させることができる吸収液、該吸収液を用いた CO_2 又は H_2S 除去装置及び方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 上述した課題を解決するための本発明の第1の発明は、ガス中の CO_2 又は H_2S を吸収する吸収液が、1級のアミノ基を持つ直鎖又は環状のアミン化合物、2級のアミノ基を持つ直鎖又は環状のアミン化合物の内から選択される三種以上のアミン化合物を含むことを特徴とする吸収液にある。

[0009] 第2の発明は、第1の発明において、三種のアミン化合物が、1級のアミノ基を持つ直鎖のアミン化合物又は2級のアミノ基を持つ直鎖のアミン化合物から選ばれる二種のアミン化合物と、1級又は2級のアミノ基を持つ環状のアミン化合物とを含むことを特徴とする吸収液にある。

[0010] 第3の発明は、第1の発明において、三種のアミン化合物が、1級のアミノ基を持つ直鎖のアミン化合物から選ばれる一つの化合物、2級のアミノ基を持つ直鎖のアミン化合物から選ばれる一つの化合物からなる二種のアミン化合物と、1級又は2級のアミノ基を持つ環状のアミン化合物とを含むことを特徴とする吸収液にある。

- [0011] 第4の発明は、第1の発明において、三種のアミン化合物が、2級のアミノ基を持つ直鎖のアミン化合物とから選ばれる二種のアミン化合物と、1級又は2級のアミノ基を持つ環状のアミン化合物とを含むことを特徴とする吸収液にある。
- [0012] 第5の発明は、第1の発明において、三種のアミン化合物の配合割合が、主成分として2-n-ブチルアミノエタノール(n-BAE)又は2-エチルアミノエタノール(EAE)を用い、その割合が30～55重量%、副成分として1級のアミノ基を持つ直鎖又は環状のアミン化合物、2級のアミノ基を持つ直鎖又は環状のアミン化合物から選ばれる二種のアミン化合物を用い、その割合が1～30重量%、残りが水であることを特徴とする吸収液にある。
- [0013] 第6の発明は、第1の発明において、三種のアミン化合物の配合割合が、主成分として2-n-ブチルアミノエタノール(n-BAE)又は2-エチルアミノエタノール(EAE)を用い、その割合が30～55重量%、副成分として1級のアミノ基を持つ直鎖又は環状のアミン化合物、2級のアミノ基を持つ直鎖又は環状のアミン化合物から選ばれる二種のアミン化合物を用い、その割合が1～30重量%、残りが水であると共に、二種のアミン化合物が、第1の副成分として1級のアミノ基を持つ直鎖又は環状のアミン化合物を用い、その割合が15～5重量%、第2の副成分として2級のアミノ基を持つ直鎖又は環状のアミン化合物から選ばれる二種のアミン化合物を用い、その割合が10～1重量%、残りが水であることを特徴とする吸収液にある。
- [0014] 第7の発明は、第1の発明において、三種のアミン化合物の配合割合が、主成分として2-n-ブチルアミノエタノール(n-BAE)又は2-エチルアミノエタノール(EAE)を用い、その割合が30～55重量%、副成分として1級のアミノ基を持つ直鎖又は環状のアミン化合物、2級のアミノ基を持つ直鎖又は環状のアミン化合物から選ばれる二種のアミン化合物を用い、その割合が1～30重量%、残りが水であると共に、二種のアミン化合物が、ピペラジン(P)、メチルピペラジン(MP)、ヒドロキシエチルピペラジン(HEP)、モノエタノールアミン(MEA)、ジエタノールアミン(DEA)、ジイソプロパノールアミン(DIPA)、ジグリコールアミン(DGA)、3-アミノ-1-プロパノール(AP)、2-アミノ-2-メチルプロパノール(AMP)、2-メチルアミノエタノール(MAE)、2-エチルアミノエタノール(EAE)、2-n-プロピルアミノエタノール(n-PAE)、

2-n-ブチルアミノエタノール(n-BAE)、2-イソプロピルアミノエタノール(i-PAE)、2-イソブチルアミノエタノール(i-BAE)、1-(2-アミノエチル)ピペラジン(AEPRZ)、ピペリジノール(PDN)のいずれかより選ばれる二種であることを特徴とする吸収液にある。

[0015] 第8の発明は、第1の発明において、三種のアミン化合物の配合割合が、主成分として2-n-ブチルアミノエタノール(n-BAE)又は2-エチルアミノエタノール(EAE)を用い、その割合が30～55重量%、副成分として1級のアミノ基を持つ直鎖又は環状のアミン化合物、2級のアミノ基を持つ直鎖又は環状のアミン化合物から選ばれる二種のアミン化合物を用い、その割合が1～30重量%、残りが水であると共に、二種のアミン化合物が、第1の副成分として1級のアミノ基を持つ直鎖又は環状のアミン化合物を用い、その割合が15～5重量%、第2の副成分として2級のアミノ基を持つ直鎖又は環状のアミン化合物から選ばれる二種のアミン化合物を用い、その割合が10～1重量%、残りが水であり、且つ二種のアミン化合物が、ピペラジン(P)、メチルピペラジン(MP)、ヒドロキシエチルピペラジン(HEP)、モノエタノールアミン(MEA)、ジエタノールアミン(DEA)、ジイソプロパノールアミン(DIPA)、ジグリコールアミン(DGA)、3-アミノ-1-プロパノール(AP)、2-アミノ-2-メチルプロパノール(AMP)、2-メチルアミノエタノール(MAE)、2-エチルアミノエタノール(EAE)、2-n-プロピルアミノエタノール(n-PAE)、2-n-ブチルアミノエタノール(n-BAE)、2-イソプロピルアミノエタノール(i-PAE)、2-イソブチルアミノエタノール(i-BAE)、1-(2-アミノエチル)ピペラジン(AEPRZ)、ピペリジノール(PDN)のいずれかより選ばれる二種であることを特徴とする吸収液にある。

[0016] 第9の発明は、 CO_2 又は H_2S を含有するガスと吸収液とを接触させて前記 CO_2 又は H_2S を除去する吸収塔と、 CO_2 又は H_2S を吸収した溶液を再生する再生塔と、前記再生塔で CO_2 又は H_2S を除去して再生した溶液を前記吸収塔で再利用するガス中の CO_2 又は H_2S 除去装置であつて、第1乃至8のいずれか一つの吸収液を用いてなることを特徴とする CO_2 又は H_2S 除去装置にある。

[0017] 第10の発明は、 CO_2 又は H_2S を含有するガスと吸収液とを接触させて前記 CO_2 又は H_2S を除去する吸収塔と、 CO_2 又は H_2S を吸収した溶液を再生する再生塔と、

前記再生塔で CO_2 又は H_2S を除去して再生した溶液を前記吸収塔で再利用するガス中の CO_2 又は H_2S 除去方法であって、第1乃至8のいずれか一つの吸収液を用いてなることを特徴とする CO_2 又は H_2S 除去方法にある。

[0018] ここで、前記 CO_2 又は H_2S を含有するガスは燃焼設備(例えばボイラ等)の燃焼排ガスとするのが特に好ましい。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、ガス中の CO_2 又は H_2S 又はその双方を吸収するアミン化合物として、1級のアミノ基を持つ直鎖又は環状のアミン化合物、2級のアミノ基を持つ直鎖又は環状のアミン化合物の内から選択される三種以上のアミン化合物を含むものとすることにより、優れた CO_2 又は H_2S 除去性能を有するものとなる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]図1は、 CO_2 除去装置の概略図である。

符号の説明

[0021] 1 吸収塔
15 再生塔

発明を実施するための最良の形態

[0022] 以下、この発明につき図面を参照しつつ詳細に説明する。なお、この実施例によりこの発明が限定されるものではない。また、下記実施例における構成要素には、当業者が容易に想定できるもの、あるいは実質的に同一のものが含まれる。

[0023] [発明の実施形態]

本発明にかかる吸収液は、例えば火力発電所等の動力発生設備から排出される排ガス(以下、「ガス」という)中の CO_2 又は H_2S を吸収する吸収液が、1級のアミノ基を持つ直鎖又は環状のアミン化合物、2級のアミノ基を持つ直鎖又は環状のアミン化合物の内から選択される三種以上のアミン化合物を含むものである。

ここで、前記1級のアミノ基を持つ直鎖又は環状のアミン化合物としては、例えばモノ n -ブチルアミン(MBA)、モノエチルアミン(MEA)、 n -プロパノールアミン(NPA)、2-アミノ2-メチルプロパノール(AMP)、ジグリコールアミン(DGA)等を例示する

ことができる。

[0024] また、前記2級のアミノ基を持つ直鎖又は環状のアミン化合物としては、例えば2-メチルアミノエタノール(MAE)、2-エチルアミノエタノール(EAE)、2-n-プロピルアミノエタノール(n-PAE)、2-n-ブチルアミノエタノール(n-BAE)、2-イソプロピルアミノエタノール(i-PAE)、2-イソブチルアミノエタノール(i-BAE)、ピペラジン(P)、2-メチルピペラジン(MP)、1-(2-アミノエチル)ピペラジン(AEPRZ)、ピペリジノール(PDN)を例示することができる。

[0025] ここで、前記三種のアミン化合物としては、1級のアミノ基を持つ直鎖のアミン化合物、2級のアミノ基を持つ直鎖のアミン化合物から選ばれる二種のアミン化合物と、1級又は2級のアミノ基を持つ環状のアミン化合物とを含むことがより好ましい。

また、更には1級のアミノ基を持つ直鎖のアミン化合物から選ばれる一つの化合物、2級のアミノ基を持つ直鎖のアミン化合物から選ばれる一つの化合物からなる二種のアミン化合物と、1級又は2級のアミノ基を持つ環状のアミン化合物とを含むことがより好ましい。

[0026] また、前記三種のアミン化合物としては、更に、更に2級のアミノ基を持つ直鎖のアミン化合物とから選ばれる二種のアミン化合物と、1級又は2級のアミノ基を持つ環状のアミン化合物とを含むものとすることがより好ましい。

[0027] ここで、特に好ましい組み合わせとしては、1級のアミノ基を持つ直鎖のアミン化合物としてMEAとAMP、2級のアミノ基を持つ直鎖のアミン化合物として、MAEとEAEとBAE、1級又は2級のアミノ基を持つ環状のアミン化合物としてPとMPとAEPRZから選ばれる組合せが好ましい。

[0028] ここで、前記三種のアミン化合物の配合割合としては、主成分として2-n-ブチルアミノエタノール(n-BAE)又は2-エチルアミノエタノール(EAE)を用い、その割合が30～55重量%、副成分として1級のアミノ基を持つ直鎖又は環状のアミン化合物、2級のアミノ基を持つ直鎖又は環状のアミン化合物から選ばれる二種のアミン化合物を用い、その割合が1～30重量%、残りが水であることが好ましい。

また、主成分として例えばMEA(1級アミン化合物)、AMP(1級アミン化合物)とMAE(2級アミン化合物)を用いてもよい。また、副成分としてもMEA、AMP等を用い

るようにするのが好ましい。

[0029] また、前記副成分の二種のアミン化合物が、第1の副成分と第2の副成分とからなり、第1の副成分として1級のアミノ基を持つ直鎖又は環状のアミン化合物を用い、その割合が15～5重量%、第2の副成分として2級のアミノ基を持つ直鎖又は環状のアミン化合物から選ばれる二種のアミン化合物を用い、その割合が10～1重量%、残りが水であることが好ましい。

[0030] ここで、前記二種のアミン化合物としては、例えば二種のアミン化合物が、ピペラジン(P)、メチルピペラジン(MP)、ヒドロキシエチルピペラジン(HEP)、モノエタノールアミン(MEA)、ジエタノールアミン(DEA)、ジイソプロパノールアミン(DIPA)、ジグリコールアミン(DGA)、3-アミノ-1-プロパノール(AP)、2-アミノ-2-メチルプロパノール(AMP)、2-メチルアミノエタノール(MAE)、2-エチルアミノエタノール(EAE)、2-n-プロピルアミノエタノール(n-PAE)、2-n-ブチルアミノエタノール(n-BAE)、2-イソプロピルアミノエタノール(i-PAE)、2-イソブチルアミノエタノール(i-BAE)、1-(2-アミノエチル)ピペラジン(AEPRZ)、ピペリジノール(PDN)のいずれかより選ばれる二種であることが好ましい。

[0031] ここで、主成分として、2-エチルアミノエタノール(EAE)を用いた場合に、副成分としてピペラジン(P)、1-(2-アミノエチル)ピペラジン(AEPRZ)、メチルピペラジン(MP)、2-アミノ-2-メチルプロパノール(AMP)、ピペリジノール(PDN)のいずれか2種とすることが特に好ましい。

[0032] ここで、主成分として、2-エチルアミノエタノール(EAE)を用いた場合に、副成分としてピペラジン(P)、1-(2-アミノエチル)ピペラジン(AEPRZ)、2-アミノ-2-メチルプロパノール(AMP)のいずれか2種とすることが特に好ましい。

[0033] 一方、アミン以外の成分は、通常、水であるが、他の溶媒でも良く、またそれらの混合物でも良い。さらに、必要に応じて腐食防止剤、劣化防止剤などが加えられる。

[0034] 本発明において、ガスとの接触時の吸収液の温度は、通常30～70℃の範囲である。

[0035] 本発明が適用できるガス条件は、全圧が大気圧近傍でCO₂濃度が10%のものに代表されるが、これに限定されるものではない。

- [0036] 本発明により処理されるガスとしては、例えば石炭ガス化ガス、合成ガス、コークス炉ガス、石油ガス、天然ガス等を挙げることができるが、これらに限定されるものではなく、 CO_2 又は H_2S 等の酸性ガスを含むガスであれば、いずれのガスでもよい。
- [0037] 本発明のガス中の CO_2 又は H_2S 又はその双方を除去する方法で採用できるプロセスは、特に限定されないが、 CO_2 を除去する除去装置の一例について図1を参照しつつ説明する。
- [0038] 図1は CO_2 除去装置の概略図である。図1に示すように、ガスは、 CO_2 含有ガス供給口4を通して、吸収塔1へ導かれる。吸収塔1に押し込められた該ガスは、ノズル7から供給される CO_2 吸収液と充填部2で向流接触させられ、ガス中の CO_2 は、吸収液により吸収除去され、ガスは、脱 CO_2 ガス排出口5から排出される。吸収塔1に供給される吸収液は、 CO_2 を吸収し、熱交換器14、加熱器8に送られ、加熱されて再生塔15に送られる。該再生塔15では、吸収液は、ノズル16より充填部17を経て、下部に流れる。この間に CO_2 が脱離して吸収液が再生する。再生した吸収液は、ポンプ9によって熱交換器14、吸収液冷却器26を経て、吸収液供給口6から吸収塔1に戻される。一方、再生塔15の上部において、吸収液から分離された CO_2 は、ノズル18から供給される還流水と接触し、再生塔還流冷却器23により冷却され、還流ドラム21にて CO_2 に同伴した水蒸気が凝縮した還流水と分離し、回収 CO_2 ライン22より CO_2 回収工程に導かれる。還流水は、還流水ポンプ20で再生塔15に送られる。なお、この実施の形態では、あくまでその概要を説明するものであり、付属する機器を一部省略して説明している。
- [0039] 本発明にかかる吸収液を上述した CO_2 除去装置の吸収液として用いることにより、効率的な CO_2 の吸収除去を行うことができる。

実施例

- [0040] 以下、実施例に基づき、本発明についてさらに詳細に説明する。

本実施例では、表1に示すように、主成分として、2-n-ブチルアミノエタノール(n-BAE)を用いた場合には、副成分としてピペラジン(P)、1-(2-アミノエチル)ピペラジン(AEPRZ)、メチルピペラジン(MP)、2-アミノ2-メチルプロパノール(AMP)、ピペリジノール(PDN)のいずれか2種として吸収液を各々作成した。

[0041] また、表1に示すように、主成分として、2-エチルアミノエタノール(EAE)を用いた場合には、副成分としてピペラジン(P)、1-(2-アミノエチル)ピペラジン(AEPRZ)、2-アミノ2-メチルプロパノール(AMP)のいずれか2種として各々吸収液を作成した。

[0042] 比較例としては、2成分系の2-エチルアミノエタノール(EAE)と1-(2-アミノエチル)ピペラジン(AEPRZ)との組合せ(比較例1)、ジエタノールアミン(DEA)とピペラジン(P)との組合せ(比較例2)及び3級アミンを用いて3成分系としたヒドロキシエチルピペラジン(HEP)とピペラジン(P)とメチルジエタノールアミン(MDEA)との組合せ(比較例3)として吸収液を作成した。

表中の括弧書きの数字は重量%である。

[0043] また、表中、第2欄の「1.4Mあたりのモル含有量」を、重量%の比率をM(モル/リットル)換算したものであり、各成分を合計すると1.4Mとなるようにした。

また、表中、第3欄の「含有量相当分の単体性能」は、1.4Mの単体性能÷1.4×モル含有量である。

また、表中、第4欄の「線形予測」は各成分の含有量相当分の単体性能の和であり、相互作用がない場合である。

また、表中、第6欄の「相乗効果」は、混合液の実測—線形予測を量的な相乗効果とし、相乗効果量÷線形予測×100を相乗効果(%)とした。

[0044] <試験の内容>

吸収液とCO₂との正確な反応速度を求めるために、槽内に攪拌羽根を設けた平面接触攪拌型試験装置(内径:11.5cm、気体接触面積:91.61cm²、湯浴温度:25℃)を用い、各吸収液について、一定速度の一定のアミン濃度における各々気相CO₂分圧を変化させた場合の吸収速度について測定を行なった。

CO₂濃度分析は赤外線型CO₂分析装置を用いた。

その結果を反応速度定数(m³/kmol.s)の平方根でみた混合系の相乗効果として表1に示す。

[0045] [表1]

	1.4Mあたりモル含有量 *1	含有量相当分の単体性能 *2	線形予測 *3	混合液 実測	相乗効果 量 *4 % *5
試-1	n-BAE(40)+P(9)+AEPRZ(3) n-BAE 1.019 P 0.312 AEPRZ 0.069	n-BAE 46.1 P 24.5 AEPRZ 4.7	75.3	92.8	17.5 23.3
試-2	n-BAE(40)+P(9)+MP(6) n-BAE 0.945 P 0.289 MP 0.166	n-BAE 42.7 P 22.7 MP 11.1	76.5	90.4	13.9 18.1
試-3	n-BAE(40)+P(9)+AMP(6) n-BAE 0.931 P 0.285 AMP 0.184	n-BAE 42.1 P 22.4 AMP 2.7	67.2	89.8	22.6 33.5
試-4	n-BAE(40)+P(9)+PDN(6) n-BAE 0.946 P 0.290 PDN 0.164	n-BAE 42.8 P 22.8 PDN 11.3	76.9	86.7	9.8 12.8
試-5	EAE(40)+P(9)+AEPRZ(3) EAE 1.090 P 0.254 AEPRZ 0.056	EAE 53.6 P 19.9 AEPRZ 3.8	77.4	84.8	7.4 9.6
試-6	EAE(40)+AMP(10)+P(3) EAE 1.055 AMP 0.264 P 0.082	EAE 51.9 AMP 3.9 P 6.4	62.3	71.3	9.0 14.5
試-7	EAE(40)+AMP(10)+AEPRZ(3) EAE 1.075 AMP 0.269 AEPRZ 0.056	EAE 52.9 AMP 4.0 AEPRZ 3.8	60.7	65.8	5.1 8.4
試-8	n-BAE(40)+AMP(10)+AEPRZ(3) n-BAE 1.002 AMP 0.329 AEPRZ 0.068	n-BAE 45.3 AMP 4.9 AEPRZ 4.6	54.9	63.9	9.0 16.5
試-9	n-BAE(40)+AMP(10)+P(3) n-BAE 0.979 AMP 0.322 P 0.100	n-BAE 44.2 AMP 4.8 P 7.8	56.9	60.9	4.0 7.0
比-1	EAE(50)+AEPRZ(3) EAE 1.344 AEPRZ 0.056	EAE 66.2 AEPRZ 3.8	69.9	68.9	-1.0 -1.5
比-2	DEA(50)+P(3) DEA 1.283 P 0.117	DEA 20.2 P 9.2	29.5	-	- -
比-3	HEP(50)-P(5)+MDEA(30) HEP 0.154 P 0.233 MDEA 1.012	HEP 7.9 P 18.3 MDEA 3.2	29.5	-	- -

*1 重量%の比率をM(モル/リットル)換算(各成分を合計すると1.4M)
 *2 1.4Mの単体性能 $\div 1.4 \times$ モル含有量
 *3 各成分の含有量相当分の単体性能の和(相互作用なし)
 *4 混合液実測-線形予測
 *5 相乗効果量 $\div$ 線形予測 $\times 100$

[0046] 表1に示すように、試験例1～9のいずれも線形予測では約55以上であり、混合液の実測は全てにおいて線形予測を大幅な向上となり、三成分系とした相乗効果を確認することができた。

一方、比較例1については線形予測が約70であったが、混合液実績が伸びず、相乗効果を得ることができなかった。

また、比較例2及び比較例3は線形予測が30以下であるので、相乗効果が期待で

きなかった。

- [0047] 表1中、特に試験例3のn-BAEとPとAMPとの組合せからなる3成分系の吸収液に大幅な相乗効果が発揮できることが確認された。また、Pの代わりにMP又はAEP RZを用いる場合も良好であった。

産業上の利用可能性

- [0048] 以上のように、本発明にかかる吸収液によれば、 CO_2 の吸収速度の向上を図ることができ、大量のボイラ排ガス中に微量に含まれる CO_2 を効率良く吸収することができ、各種ボイラ等のプラント設備の排ガス処理に用いて適している。

請求の範囲

- [1] ガス中の CO_2 又は H_2S を吸収する吸収液が、1級のアミノ基を持つ直鎖又は環状のアミン化合物、2級のアミノ基を持つ直鎖又は環状のアミン化合物の内から選択される三種以上のアミン化合物を含むことを特徴とする吸収液。
- [2] 請求項1において、
三種のアミン化合物が、1級のアミノ基を持つ直鎖のアミン化合物又は2級のアミノ基を持つ直鎖のアミン化合物から選ばれる二種のアミン化合物と、1級又は2級のアミノ基を持つ環状のアミン化合物とを含むことを特徴とする吸収液。
- [3] 請求項1において、
三種のアミン化合物が、1級のアミノ基を持つ直鎖のアミン化合物から選ばれる一つの化合物、2級のアミノ基を持つ直鎖のアミン化合物から選ばれる一つの化合物からなる二種のアミン化合物と、1級又は2級のアミノ基を持つ環状のアミン化合物とを含むことを特徴とする吸収液。
- [4] 請求項1において、
三種のアミン化合物が、2級のアミノ基を持つ直鎖のアミン化合物とから選ばれる二種のアミン化合物と、1級又は2級のアミノ基を持つ環状のアミン化合物とを含むことを特徴とする吸収液。
- [5] 請求項1において、
三種のアミン化合物の配合割合が、
主成分として2-n-ブチルアミノエタノール(n-BAE)又は2-エチルアミノエタノール(EAE)を用い、その割合が30～55重量%、
副成分として1級のアミノ基を持つ直鎖又は環状のアミン化合物、2級のアミノ基を持つ直鎖又は環状のアミン化合物から選ばれる二種のアミン化合物を用い、その割合が1～30重量%、残りが水であることを特徴とする吸収液。
- [6] 請求項1において、
三種のアミン化合物の配合割合が、
主成分として2-n-ブチルアミノエタノール(n-BAE)又は2-エチルアミノエタノール(EAE)を用い、その割合が30～55重量%、

副成分として1級のアミノ基を持つ直鎖又は環状のアミン化合物、2級のアミノ基を持つ直鎖又は環状のアミン化合物から選ばれる二種のアミン化合物を用い、その割合が1～30重量%、残りが水であると共に、

二種のアミン化合物が、

第1の副成分として1級のアミノ基を持つ直鎖又は環状のアミン化合物を用い、その割合が15～5重量%、

第2の副成分として2級のアミノ基を持つ直鎖又は環状のアミン化合物から選ばれる二種のアミン化合物を用い、その割合が10～1重量%、残りが水であることを特徴とする吸収液。

[7] 請求項1において、

三種のアミン化合物の配合割合が、

主成分として2-n-ブチルアミノエタノール(n-BAE)又は2-エチルアミノエタノール(EAE)を用い、その割合が30～55重量%、

副成分として1級のアミノ基を持つ直鎖又は環状のアミン化合物、2級のアミノ基を持つ直鎖又は環状のアミン化合物から選ばれる二種のアミン化合物を用い、その割合が1～30重量%、残りが水であると共に、

二種のアミン化合物が、ピペラジン(P)、メチルピペラジン(MP)、ヒドロキシエチルピペラジン(HEP)、モノエタノールアミン(MEA)、ジエタノールアミン(DEA)、ジイソプロパノールアミン(DIPA)、ジグリコールアミン(DGA)、3-アミノ-1-プロパノール(AP)、2-アミノ-2-メチルプロパノール(AMP)、2-メチルアミノエタノール(MAE)、2-エチルアミノエタノール(EAE)、2-n-プロピルアミノエタノール(n-PAE)、2-n-ブチルアミノエタノール(n-BAE)、2-イソプロピルアミノエタノール(i-PAE)、2-イソブチルアミノエタノール(i-BAE)、1-(2-アミノエチル)ピペラジン(AEPRZ)、ピペリジノール(PDN)のいずれかより選ばれる二種であることを特徴とする吸収液。

[8] 請求項1において、

三種のアミン化合物の配合割合が、

主成分として2-n-ブチルアミノエタノール(n-BAE)又は2-エチルアミノエタノール

ール(EAE)を用い、その割合が30～55重量%、

副成分として1級のアミノ基を持つ直鎖又は環状のアミン化合物、2級のアミノ基を持つ直鎖又は環状のアミン化合物から選ばれる二種のアミン化合物を用い、その割合が1～30重量%、残りが水であると共に、

二種のアミン化合物が、

第1の副成分として1級のアミノ基を持つ直鎖又は環状のアミン化合物を用い、その割合が15～5重量%、

第2の副成分として2級のアミノ基を持つ直鎖又は環状のアミン化合物から選ばれる二種のアミン化合物を用い、その割合が10～1重量%、残りが水であり、且つ

二種のアミン化合物が、ピペラジン(P)、メチルピペラジン(MP)、ヒドロキシエチルピペラジン(HEP)、モノエタノールアミン(MEA)、ジエタノールアミン(DEA)、ジイソプロパノールアミン(DIPA)、ジグリコールアミン(DGA)、3-アミノ-1-プロパノール(AP)、2-アミノ-2-メチルプロパノール(AMP)、2-メチルアミノエタノール(MAE)、2-エチルアミノエタノール(EAE)、2-n-プロピルアミノエタノール(n-PAE)、2-n-ブチルアミノエタノール(n-BAE)、2-イソプロピルアミノエタノール(i-PAE)、2-イソブチルアミノエタノール(i-BAE)、1-(2-アミノエチル)ピペラジン(AEPRZ)、ピペリジノール(PDN)のいずれかより選ばれる二種であることを特徴とする吸収液。

- [9] CO_2 又は H_2S を含有するガスと吸収液とを接触させて前記 CO_2 又は H_2S を除去する吸収塔と、

CO_2 又は H_2S を吸収した溶液を再生する再生塔と、

前記再生塔で CO_2 又は H_2S を除去して再生した溶液を前記吸収塔で再利用するガス中の CO_2 又は H_2S 除去装置であつて、

請求項1乃至8のいずれか一つの吸収液を用いてなることを特徴とする CO_2 又は H_2S 除去装置。

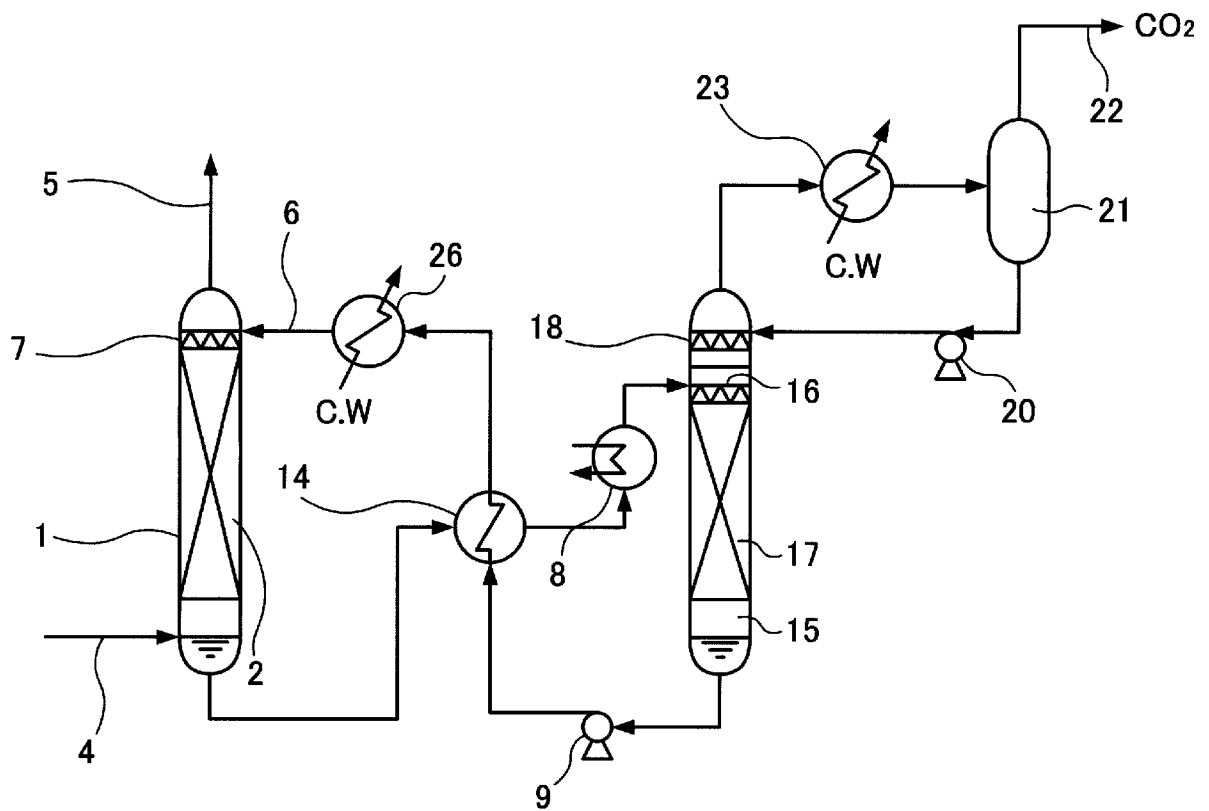
- [10] CO_2 又は H_2S を含有するガスと吸収液とを接触させて前記 CO_2 又は H_2S を除去する吸収塔と、

CO_2 又は H_2S を吸収した溶液を再生する再生塔と、

前記再生塔で CO_2 又は H_2S を除去して再生した溶液を前記吸収塔で再利用する
ガス中の CO_2 又は H_2S 除去方法であつて、

請求項1乃至8のいずれか一つの吸収液を用いてなることを特徴とする CO_2 又は H_2S 除去方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/061053

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D53/62(2006.01) i, B01D53/14(2006.01) i, B01D53/52(2006.01) i, B01D53/77(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, B01D53/34

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	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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

Caplus (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-257354 A (The Kansai Electric Power Co., Inc., Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 08 October, 1996 (08.10.96), Full text	1-10
A	JP 5-123535 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 21 May, 1993 (21.05.93), Full text	1-10
E, A	JP 2008-168227 A (Research Institute of Innovative Technology for the Earth), 24 July, 2008 (24.07.08), Table 1	1-10

☐ 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
22 September, 2008 (22.09.08)

Date of mailing of the international search report
07 October, 2008 (07.10.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2008/061053

JP 8-257354 A 1996.10.08

US 5618506 A
EP 705637 A1
EP 879631 A1
EP 880990 A1
EP 880991 A1
DE 69522837 T
DE 69522772 T
DE 69526525 T
DE 69526874 T
NO 953103 A
NO 20022033 A
CN 1127156 A
NO 953103 A0

JP 5-123535 A 1993.05.21

(Family: none)

JP 2008-168227 A 2008.07.24

(Family: none)

Claims 1-10 relate to a liquid for absorbing/separating CO₂ and H₂S. However, the absorption of CO₂ only is described in the description. Although CO₂ and H₂S are alike partly, they often show different behaviors with respect to absorption into an absorbing liquid. Consequently, it is considered that the specific statements on CO₂ are difficult to extend to the case of H₂S.

Therefore, claims 1-10 lack a support by the description with respect to the part concerning the absorption of H₂S. In this search report, a search was hence made only for the part concerning the absorption of CO₂.

The description discloses the following as embodiments of the subject matters of claims 1-10:

1. an absorbing liquid which comprises 2-n-butylaminoethanol (n-BAE) as a main component, piperazine (P) as a secondary component (1), one member selected among 1-(2-aminoethyl)piperazine (AEPRZ), methylpiperazine (MP), 2-amino-2-methylpropanol (AMP), and piperidinol (PDN) as a secondary component (2), and water as the remaining component;
2. an absorbing liquid which comprises 2-n-butylaminoethanol (n-BAE) as a main component, 2-amino-2-methylpropanol (AMP) as a secondary component (1), 1-(2-aminoethyl)piperazine (AEPRZ) as a secondary component (2), and water as the remaining component; and
3. an absorbing liquid which contains 2-ethylaminoethanol (EAE) and further contains any two of piperazine (P), 1-(2-aminoethyl)piperazine (AEPRZ), and 2-amino-2-methylpropanol (AMP) as secondary components, with the remaining component being water.

The subject matters of claims 1-10 are considered to have absorbing ability improved by an interaction among the amines mixed. However, the linear amine compounds having a secondary amino group, cyclic amine compounds having a primary amino group, and cyclic amine compounds having a secondary amino group involve ones of various structures which differ in property. Furthermore, the effect is produced by an interaction among the compounds. When these matters are taken into account, that the same effect as in the embodiments is produced in all of claims 1-10 is difficult to consider. In addition, the description includes no statement at all on any reason why the embodiments can be extended to the whole range of the subject matters of claims 1-10.

It is considered from the above that the subject matters of claims 1-10 other than those embodiments lack a support by the description. In this search report, a search was hence made only for those embodiments.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01D53/62 (2006.01)i, B01D53/14 (2006.01)i, B01D53/52 (2006.01)i, B01D53/77 (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, B01D53/34

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 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 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 (STN)

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 請求の範囲の番号
A	JP 8-257354 A (関西電力株式会社, 三菱重工業株式会社) 1996. 10. 08, 全文	1-10
A	JP 5-123535 A (三菱重工業株式会社) 1993. 05. 21, 全文	1-10
E, A	JP 2008-168227 A (財団法人地球環境産業技術研究機構) 2008. 07. 24, 表 1	1-10

☐ 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

2 2 . 0 9 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

0 7 . 1 0 . 2 0 0 8

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 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

山本 吾一

4 Q

3 1 2 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 8

JP 8-257354 A	1996. 10. 08	US 5618506 A EP 705637 A1 EP 879631 A1 EP 880990 A1 EP 880991 A1 DE 69522837 T DE 69522772 T DE 69526525 T DE 69526874 T NO 953103 A NO 20022033 A CN 1127156 A NO 953103 A0
JP 5-123535 A	1993. 05. 21	ファミリーなし
JP 2008-168227 A	2008. 07. 24	ファミリーなし

請求の範囲1-10に係る発明は、 CO_2 と H_2S の吸収分離液に関するものである。しかしながら、明細書中には CO_2 の吸収のみについて具体的に記載されており、 CO_2 と H_2S は、類似する部分はあるものの、吸収液への吸収については異なった挙動を示すことも多いことから、上記 CO_2 についての具体的な記載を H_2S を対象とした場合まで拡張することは困難と認められる。

したがって、請求の範囲1-10に係る発明は、 H_2S を吸収対象とする部分について明細書の裏付けを欠くため、本調査報告においては CO_2 を吸収対象とするもののみにについて調査を行った。

また、明細書には、請求の範囲1-10に記載された発明の具体的な例として、

1. 主成分として、2-n-ブチルアミノエタノール (n-BAE) を用い、副成分1としてピペラジン (P) を用い、副成分2として1-(2-アミノエチル) ピペラジン (AEPRZ)、メチルピペラジン (MP)、2-アミノ2-メチルプロパノール (AMP)、ピペリジノール (PDN) から選ばれる1種を用い、残りの成分を水とした吸収液
2. 主成分として、2-n-ブチルアミノエタノール (n-BAE) を用い、副成分1として2-アミノ2-メチルプロパノール (AMP) を用い、副成分2として1-(2-アミノエチル) ピペラジン (AEPRZ) を用い、残りの成分を水とした吸収液
3. 2-エチルアミノエタノール (EAE) を用い、副成分としてピペラジン (P)、1-(2-アミノエチル) ピペラジン (AEPRZ)、2-アミノ2-メチルプロパノール (AMP) のいずれか2種を用い、残りの成分を水とした吸収液

が開示されている。

ところで、請求の範囲1-10に記載された発明は、混合された各アミンの相互作用により吸収能を向上させるものと認められるが、2級アミノ基を持つ直鎖アミン化合物、1級アミノ基を持つ環状アミン化合物、2級アミノ基を持つ環状アミン化合物には、様々な構造のものがああり、それぞれが異なる性質を有すること、また、効果が化合物間の相互作用によって奏されるものであることをそれぞれ考慮すると、上記具体的な例と同様の効果が、請求の範囲1-10に記載された発明全てにおいて奏されるとは考えにくい。また、明細書には、上記具体的な例を請求の範囲1-10に記載された発明の全範囲まで拡張することができることを示す理由も何ら記載されていない。

したがって、請求の範囲1-10に記載された発明のうち、上記具体的な例以外の部分については明細書の裏付けを欠いていると考えられるため、本調査報告においては、上記具体的な例のみにについて調査を行った。