

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6655877号
(P6655877)

(45) 発行日 令和2年3月4日 (2020. 3. 4)

(24) 登録日 令和2年2月6日 (2020. 2. 6)

(51) Int. Cl.	F I
B O 1 D 53/14 (2006. 01)	B O 1 D 53/14 2 1 O
B O 1 D 53/52 (2006. 01)	B O 1 D 53/52 2 2 O
B O 1 D 53/62 (2006. 01)	B O 1 D 53/62
C O 1 B 32/50 (2017. 01)	C O 1 B 32/50
B O 1 D 53/78 (2006. 01)	B O 1 D 53/78
請求項の数 13 (全 14 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2015-12480 (P2015-12480)	(73) 特許権者	518018986 三菱重工エンジニアリング株式会社 神奈川県横浜市西区みなとみらい三丁目3番1号
(22) 出願日	平成27年1月26日 (2015. 1. 26)	(73) 特許権者	000156938 関西電力株式会社 大阪府大阪市北区中之島三丁目6番16号
(65) 公開番号	特開2016-137422 (P2016-137422A)	(74) 代理人	110002147 特許業務法人酒井国際特許事務所
(43) 公開日	平成28年8月4日 (2016. 8. 4)	(72) 発明者	田中 裕士 東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工株式会社内
審査請求日	平成29年11月29日 (2017. 11. 29)	(72) 発明者	平田 琢也 東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 吸収液及び吸収液の調整方法、CO₂又はH₂S又はその双方の除去方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ガス中のCO₂又はH₂S又はその双方を吸収する吸収液であって、
1) 3級モノアミン群から選ばれる少なくとも一種の3級モノアミンの主剤化合物と、
2) 2級ジアミン群から選ばれる少なくとも一種の2級ジアミンの第1助剤化合物と、
3) 2級モノアミン群から選ばれる少なくとも一種の2級モノアミンの第2助剤化合物と、
を含有すると共に、
2級ジアミンの濃度が、数式(Ⅰ)で表される助剤濃度指標として0.05～0.5の範囲内から定めてなることを特徴とする吸収液。

助剤濃度指標＝[2級ジアミン酸解離指数(pKa)／3級モノアミン酸解離指数(pKa)] 指数比×[2級ジアミンモル濃度(モル／L)／3級モノアミンモル濃度(モル／L)] モル比・・・(Ⅰ)

【請求項2】

請求項1において、
3級モノアミンと2級ジアミンと2級モノアミンとの総和が、吸収液全体に対して10～70重量％であることを特徴とする吸収液。

【請求項3】

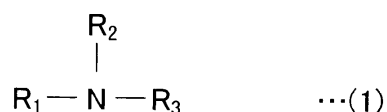
請求項1において、
2級モノアミンが、3級モノアミンと2級ジアミンとの総和(重量％)に対して、その重量比が0.05～0.6の範囲であることを特徴とする吸収液。

【請求項 4】

請求項 1 において、

3 級モノアミンが、下記化学式 (1) で表される化合物であることを特徴とする吸収液。

【化 1】



ここで、 R_1 が炭素数 1 ～ 4 の炭化水素基であり、 R_2 が炭素数 1 ～ 4 の炭化水素基又はヒドロキシアルキル基であり、 R_3 が炭素数 1 ～ 4 の炭化水素基、ヒドロキシアルキル基である。

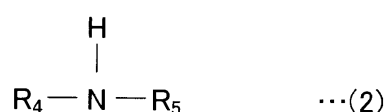
10

【請求項 5】

請求項 1 において、

2 級モノアミンが、下記化学式 (2) で表される化合物であることを特徴とする吸収液。

【化 2】



20

ここで、 R_4 が炭素数 1 ～ 4 の炭化水素基であり、 R_5 が炭素数 1 ～ 4 のヒドロキシアルキル基である。

【請求項 6】

ガス中の CO_2 又は H_2S 又はその双方を吸収する吸収液の調整方法であって、

- 1) 3 級モノアミン群から選ばれる少なくとも一種の 3 級モノアミンの主剤化合物と、
- 2) 2 級ジアミン群から選ばれる少なくとも一種の 2 級ジアミンの第 1 助剤化合物を用い、

3 級モノアミン濃度を所定濃度 (好適な範囲 1 ～ 5.5 モル/L) に特定する 3 級モノアミン濃度特定工程と、

30

特定した 3 級モノアミン濃度における 2 級ジアミン濃度を、数式 (I) で表される助剤濃度指標として 0.05 ～ 0.5 の範囲内において定める 2 級ジアミン濃度確定工程と、を有することを特徴とする吸収液の調整方法。

助剤濃度指標 = [2 級ジアミン酸解離指数 (pKa) / 3 級モノアミン酸解離指数 (pKa)] 指数比 × [2 級ジアミンモル濃度 (モル/L) / 3 級モノアミンモル濃度 (モル/L)] モル比・・・(I)

【請求項 7】

請求項 6 において、

3 級モノアミンと 2 級ジアミンとの総和が、吸収液全体に対して 10 ～ 70 重量%であることを特徴とする吸収液の調整方法。

40

【請求項 8】

請求項 6 において、

さらに、2 級モノアミン群から選ばれる少なくとも一種の 2 級モノアミンの第 2 助剤化合物を含有することを特徴とする吸収液の調整方法。

【請求項 9】

請求項 8 において、

3 級モノアミンと 2 級ジアミンと 2 級モノアミンとの総和が、吸収液全体に対して 10 ～ 70 重量%であることを特徴とする吸収液の調整方法。

【請求項 10】

請求項 8 において、

50

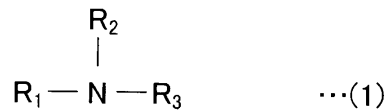
2級モノアミンが、3級モノアミンと2級ジアミンとの総和（重量％）に対して、その重量比が0.05～0.6の範囲であることを特徴とする吸収液の調整方法。

【請求項11】

請求項6において、

3級モノアミンが、下記化学式（1）で表される化合物であることを特徴とする吸収液の調整方法。

【化3】



10

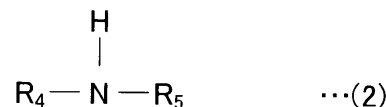
ここで、 R_1 ：炭素数1～4の炭化水素基であり、 R_2 ：炭素数1～4の炭化水素基又はヒドロキシアルキル基であり、 R_3 ：炭素数1～4の炭化水素基、ヒドロキシアルキル基である。

【請求項12】

請求項8において、

2級モノアミンが、下記化学式（2）で表される化合物であることを特徴とする吸収液の調整方法。

【化4】



20

ここで、 R_4 が炭素数1～4の炭化水素基であり、 R_5 が炭素数1～4のヒドロキシアルキル基である。

【請求項13】

CO_2 又は H_2S 又はその双方を含有するガスと吸収液とを接触させて CO_2 又は H_2S 又はその双方を除去する吸収塔と、 CO_2 又は H_2S 又はその双方を吸収した溶液を再生する再生塔と、再生塔で CO_2 又は H_2S 又はその双方を除去して再生した溶液を吸収塔で再利用する CO_2 又は H_2S 又はその双方の除去方法であって、

30

請求項1乃至5のいずれか一つの吸収液を用いて CO_2 又は H_2S 又はその双方を除去することを特徴とする CO_2 又は H_2S 又はその双方の除去方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はガス中に含まれる CO_2 （二酸化炭素）又は H_2S （硫化水素）又はその双方を除去する吸収液及び吸収液の調整方法、 CO_2 又は H_2S 又はその双方の除去方法に関する。

【背景技術】

【0002】

40

従来より、天然ガス、合成ガスなどの化学プラントで製造される各種産業ガス、燃焼排ガスなどのガス（処理対象ガス）中に含まれる酸性ガス、特に CO_2 を回収・除去する方法が研究され、種々の方法が提案されてきた。

燃焼排ガスを例にとると、燃焼排ガス中の CO_2 をアルカノールアミン水溶液等と接触させて除去し、回収する方法及び回収された CO_2 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。

【0003】

ここで、前記アルカノールアミンとしては、例えばモノエタノールアミン（MEA）、ジエタノールアミン（DEA）、トリエタノールアミン（TEA）、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール（AMP）、ジイソプロパノールアミン、2-メチルアミノエタ

50

ノール、2-エチルアミノエタノール、2-プロピルアミノエタノール、n-ブチルアミノエタノール、2-(イソプロピルアミノ)エタノール、3-エチルアミノプロパノールを用いることが可能である。

【0004】

例えば、米国特許明細書には、2級アミンの混合物や、2級アミンと3級アミンとの混合物による吸収液が開示されており、この混合吸収液では吸収能力や再生エネルギーがMEA単独吸収液に比べて大幅に改善されており、有利であると提案されている（特許文献1）。

【0005】

また、モノエタノールアミン（MEA）吸収液を用いた場合、ガス中の酸素等により劣化が大きく進行する問題がある。

このため、従来においては、例えば、トリアルカノールアミンやメチルジエタノールアミン(MDEA)を添加し、吸収液を安定化させる方法が提案されている（特許文献2、特許文献3）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】 米国特許第5618506号明細書

【特許文献2】 米国特許第3535260号明細書

【特許文献3】 米国特許第4840777号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、前記特許文献においては、2級アミンと3級アミンとの混合物吸収液については、吸収能力等の実証は開示されているものの、閉鎖系で用いる吸収液を吸収液再生塔で再生する際に、再生エネルギーの観点からその混合割合を求めることについては、開示されておらず、吸収液を再生利用する際のいわゆるリボイラ熱量の低減を図れる技術の出現が切望されている。

【0008】

本発明は、前記問題に鑑み、吸収液を再生利用する際のいわゆるリボイラ熱量の低減を図ることができる吸収液及び吸収液の調整方法、CO₂又はH₂S又はその双方の除去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】

【0009】

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CO₂又はH₂S又はその双方を吸収する吸収液であって、1) 3級モノアミン群から選ばれる少なくとも一種の3級モノアミンの主剤化合物と、2) 2級ジアミン群から選ばれる少なくとも一種の2級ジアミンの第1助剤化合物とを含有すると共に、2級ジアミンの濃度が、数式(I)で表される助剤濃度指標として0.05~0.5の範囲内から定めてなることを特徴とする吸収液にある。

助剤濃度指標 = [2級ジアミン酸解離指数(pKa) / 3級モノアミン酸解離指数(pKa)] 指数比 × [2級ジアミンモル濃度(モル/L) / 3級モノアミンモル濃度(モル/L)] モル比・・・(I)

【0010】

第2の発明は、第1の発明において、3級モノアミンと2級ジアミンとの総和が、吸収液全体に対して10~70重量%であることを特徴とする吸収液にある。

【0011】

第3の発明は、第1の発明において、さらに、2級モノアミン群から選ばれる少なくとも一種の2級モノアミンの第2助剤化合物を含有することを特徴とする吸収液にある。

【0012】

10

20

30

40

50

第４の発明は、第２又は３の発明において、３級モノアミンと２級ジアミンと２級モノアミンとの総和が、吸収液全体に対して１０～７０重量％であることを特徴とする吸収液にある。

【００１３】

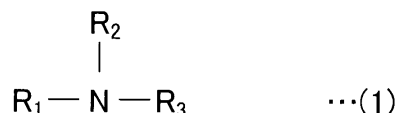
第５の発明は、第３の発明において、２級モノアミンが、３級モノアミンと２級ジアミンとの総和（重量％）に対して、その重量比が０．０５～０．６の範囲であることを特徴とする吸収液にある。

【００１４】

第６の発明は、第１の発明において、３級モノアミンが、下記化学式（１）で表される化合物であることを特徴とする吸収液にある。

10

【化１】



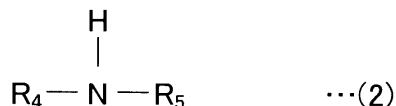
ここで、 R_1 が炭素数１～４の炭化水素基であり、 R_2 が炭素数１～４の炭化水素基又はヒドロキシアルキル基であり、 R_3 が炭素数１～４の炭化水素基、ヒドロキシアルキル基である。

【００１５】

第７の発明は、第３の発明において、２級モノアミンが、下記化学式（２）で表される化合物であることを特徴とする吸収液にある。

20

【化２】



ここで、 R_4 が炭素数１～４の炭化水素基であり、 R_5 が炭素数１～４のヒドロキシアルキル基である。

【００１６】

第８の発明は、ガス中の CO_2 又は H_2S 又はその双方を吸収する吸収液の調整方法であって、１）３級モノアミン群から選ばれる少なくとも一種の３級モノアミンの主剤化合物と、２）２級ジアミン群から選ばれる少なくとも一種の２級ジアミンの第１助剤化合物とを用い、３級モノアミン濃度を所定濃度（好適な範囲１～５．５モル／Ｌ）に特定する３級モノアミン濃度特定工程と、特定した３級モノアミン濃度における２級ジアミン濃度を、数式（Ｉ）で表される助剤濃度指標として０．０５～０．５の範囲内において定める２級ジアミン濃度確定工程と、を有することを特徴とする吸収液の調整方法にある。

30

助剤濃度指標＝〔２級ジアミン酸解離指数（ pK_a ）／３級モノアミン酸解離指数（ pK_a ）〕指数比×〔２級ジアミンモル濃度（モル／Ｌ）／３級モノアミンモル濃度（モル／Ｌ）〕モル比・・・（Ｉ）

【００１７】

第９の発明は、第８の発明において、３級モノアミンと２級ジアミンとの総和が、吸収液全体に対して１０～７０重量％であることを特徴とする吸収液の調整方法にある。

40

【００１８】

第１０の発明は、第８の発明において、さらに、２級モノアミン群から選ばれる少なくとも一種の２級モノアミンの第２助剤化合物を含有することを特徴とする吸収液の調整方法にある。

【００１９】

第１１の発明は、第８又は９の発明において、３級モノアミンと２級ジアミンと２級モノアミンとの総和が、吸収液全体に対して１０～７０重量％であることを特徴とする吸収液の調整方法にある。

【００２０】

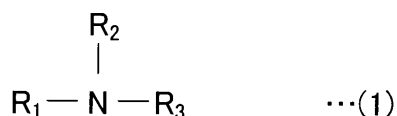
50

第12の発明は、第10の発明において、2級モノアミンが、3級モノアミンと2級ジアミンとの総和（重量%）に対して、その重量比が0.05～0.6の範囲であることを特徴とする吸収液の調整方法にある。

【0021】

第13の発明は、第8の発明において、3級モノアミンが、下記化学式（1）で表される化合物であることを特徴とする吸収液の調整方法にある。

【化3】



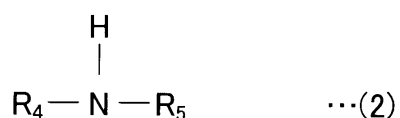
10

ここで、 R_1 ：炭素数1～4の炭化水素基であり、 R_2 ：炭素数1～4の炭化水素基又はヒドロキシアルキル基であり、 R_3 ：炭素数1～4の炭化水素基、ヒドロキシアルキル基である。

【0022】

第14の発明は、第10の発明において、2級モノアミンが、下記化学式（2）で表される化合物であることを特徴とする吸収液の調整方法にある。

【化4】



20

ここで、 R_4 が炭素数1～4の炭化水素基であり、 R_5 が炭素数1～4のヒドロキシアルキル基である。

【発明の効果】

【0023】

本発明によれば、数式（1）で表される助剤濃度指標を用いることによって、主剤アミン化合物の3級モノアミン各濃度に対する第1助剤化合物の2級ジアミンの好適な濃度範囲を指定することができる。この結果、 CO_2 回収熱量である吸収液再生塔のリボイラ熱量の低減（従来比約10%減）を図る吸収液の選定が容易となる。

【図面の簡単な説明】

30

【0024】

【図1】図1は、助剤濃度指標と、リボイラ熱量比との関係を示す図である。

【図2】図2は、3級モノアミンモル濃度と、2級ジアミンモル濃度との助剤濃度指標における関係図である。

【図3】図3は、3成分系の助剤濃度指標と、リボイラ熱量比との関係を示す図である。

【図4】図4は、図1に示す2成分の底辺を基準（1）とした場合の、2級モノアミン／（3級モノアミン＋2級ジアミン）（重量濃度比）と、リボイラ熱量比との関係を示す図である。

【図5】図5は、本発明で採用できる工程の一例の説明図である。

【発明を実施するための形態】

40

【0025】

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、この実施形態及び実施例によりこの発明が限定されるものではない。また、下記実施形態及び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。

【0026】

〔発明の実施形態〕

本実施形態にかかる吸収液は、ガス中の CO_2 又は H_2S 又はその双方を吸収する吸収液であって、1）3級モノアミン群から選ばれる少なくとも一種の3級モノアミンの主剤化合物と、2）2級ジアミン群から選ばれる少なくとも一種の2級ジアミンの第1助剤化合物とを含有すると共に、2級ジアミンの濃度が、下記数式（1）で表される助剤濃度指標

50

として0.05～0.5の範囲内から定めてなるものである。

助剤濃度指標＝〔2級ジアミン酸解離指数(pKa)／3級モノアミン酸解離指数(pKa)〕指数比×〔〔2級ジアミンモル濃度(モル／L)／3級モノアミンモル濃度(モル／L)〕モル比・・・(I)

【0027】

ここで、酸解離指数とは、酸の強さを定量的に表すための指標のひとつであり、酸解離定数又は酸性度定数ともいう。酸から水素イオンが放出される解離反応を考え、その平衡定数「Ka」またはその負の常用対数「pKa」によって表される。

酸解離指数は、物質特有の数値である。一例として、2級ジアミンのピペラジンの酸解離指数は、9.9である(溶媒を水として、温度20℃で計測)。また、3級モノアミンのN-メチルジエタノールアミン(MDEA)の酸解離指数は、8.8である(溶媒を水として、温度20℃で計測した場合)。

10

【0028】

次に、数式(I)の助剤濃度指標についてさらに説明する。

ここで、助剤濃度指標は、数式(I)のとおり、2級ジアミンの酸解離指数と3級モノアミンの酸解離指数との指数比と、2級ジアミンのモル濃度と3級モノアミンのモル濃度とのモル比との積と定義する。

ここで、数式(I)中、

助剤濃度指標を「α」とし、

「2級ジアミン酸解離指数(pKa)」／「3級モノアミン酸解離指数(pKa)」の指数比を「β」とし、

20

2級ジアミンモル濃度を「x」(モル／L)とし、

3級モノアミンモル濃度を「y」(モル／L)とする。

【0029】

これを数式(I)に当てはめると、下記数(II)となる。

助剤濃度指標(α)＝β×(x／y)・・・(II)

【0030】

ここで、図1は、助剤濃度指標と、リボイラ熱量比との関係を示す図である。図1中、従来の吸収液のモノエタノールアミン(MEA)のリボイラ熱量を基準の1とした。

【0031】

30

図1においては、吸収液として3級モノアミンを主剤化合物とし、2級ジアミンを第1助剤化合物とした場合における、助剤濃度指標とリボイラ熱量比との関係を示している。ここで、吸収塔の条件は40℃で排ガス中のCO₂を吸収液で吸収させ、吸収液再生塔において、120℃においてCO₂を放出させた。なお、燃焼排ガス中のCO₂分圧は0.1atmとした。

【0032】

図1に示すように、リボイラ熱量低減に好適な助剤濃度指標(α)は、0.05～0.5、好ましくは0.1～0.45、より好ましくは0.15～0.4、さらに好ましくは0.2～0.35の範囲である。

【0033】

40

よって、この好適な助剤濃度指標(α)の範囲に基づいて、3級モノアミン各濃度におけるリボイラ熱量低減に好ましい2級ジアミン助剤濃度の範囲が、上記の2級ジアミンのモル濃度と3級モノアミンのモル濃度のとの比(x／y)＝助剤濃度指標(α)÷2級ジアミンの酸解離指数と3級モノアミンの酸解離指数との比(β)の関係から、下記数式(III)のとおり定まる。

(2級ジアミンモル濃度／3級モノアミンモル濃度)のモル比(x／y)＝助剤濃度指標(α)／(2級ジアミン酸解離指数／3級モノアミン酸解離指数)の指数比(β)・・・(III)

【0034】

よって、(2級ジアミン酸解離指数／3級モノアミン酸解離指数)の指数比(β)は、

50

酸解離指数が化合物に特有の物性値であることから、各々のアミン化合物を選定することにより、リボイラ熱量低減に好適な助剤指標範囲と、数式 (III) から選定した 3 級モノアミン各濃度において、選定した 2 級ジアミンについて、リボイラ熱量低減が図れる好適なモル濃度範囲が定まる。

【0035】

ここで、助剤濃度指標 (α) を、図 1 の曲線の底辺部分に相当する例えば「0.3」と特定し、3 級モノアミンモル濃度の「y」を「3 モル/L」と特定する。 β は酸解離指数の固有定数の比であり、別途求まる。

【0036】

これを数式 (I) に代入すると、 $(x/y=3) = (\alpha=0.3)/\beta$ となり、x に展開すると、下記数式 (IV) となる。

$$x = [\text{助剤濃度指標} (\alpha=0.3) \times (y=3)] / \beta \cdots (IV)$$

【0037】

この結果、主剤の 3 級モノアミン濃度を、例えば $y=3$ モルと特定した場合、助剤濃度指標 ($\alpha=0.05 \sim 0.5$) の範囲におけるリボイラ熱量低減に寄与する 2 級ジアミン濃度の好適な範囲が求まることとなる。

【0038】

具体的には、3 級モノアミンを N-メチルジエタノールアミン (MDEA) とし、2 級ジアミンをピペラジン (PZ) とした場合について、説明する。

【0039】

まず、N-メチルジエタノールアミン (MDEA) の酸解離指数 (pK_a) は 8.8 であり、ピペラジンの酸解離指数 (pK_a) は、9.9 である (なお、水を溶媒とした 20℃ にて測定した)。

【0040】

よって、ピペラジン酸解離指数 ($pK_a=9.9$) / MDEA 酸解離指数 ($pK_a=8.8$) の指数比「 β 」は、1.1 となる。

【0041】

これを助剤濃度指標 (α) が 0.05 ~ 0.5 の範囲内とする場合、主剤化合物の N-メチルジエタノールアミン (MDEA) のモル濃度 (y) を 3 モル/L とすると、x (モル濃度) は以下ようになる。

α が 0.05 のときは x が 0.14 となり、 α が 0.1 のときは x が 0.27 となり、 α が 0.2 のときは x が 0.55 となり、 α が 0.3 のときは x が 0.82 となり、 α が 0.4 のときは x が 1.1 となり、 α が 0.5 のときは x が 1.36 となる。

【0042】

特に、図 1 における関係曲線の底部近傍 ($\alpha=0.3$) あたりがリボイラ熱量の低減が好適となる。このときの x の値は、0.82 であるので、2 級ジアミン (ピペラジン) の濃度を 0.82 モル/L とすると良いこととなる。

【0043】

図 2 は、3 級モノアミンモル濃度と、2 級ジアミンモル濃度との助剤濃度指標における関係図である。図 2 中、最上段の一点鎖線は、助剤濃度指標 (α) が 0.5 の場合であり、最下段の破線は助剤濃度指標 (α) が 0.05 の場合であり、その間に助剤濃度指標 (α) が 0.45、0.35、0.2 の場合をそれぞれ示している。そして、3 級モノアミンモル濃度を特定すると、特定したモル濃度の縦軸の両者間の範囲において、好適な 2 級ジアミンモル濃度が求まることとなる。

【0044】

以上により、従来技術においては、主剤化合物である 3 級モノアミンと、第 1 助剤化合物である 2 級ジアミンの濃度とを別々に定めていた方法に対し、数式 (I) で表される助剤濃度指標 (α) を用いることによって、3 級モノアミン各濃度に対する 2 級ジアミンの好適な濃度範囲を指定することができる。この結果、前述した試験例に示すように、CO₂ 回収熱量である吸収液再生塔のリボイラ熱量の低減 (従来比約 10% 減) を図る吸収液

10

20

30

40

50

の選定が容易となる。

【0045】

また、本発明の吸収液の調整方法は、ガス中の CO_2 又は H_2S 又はその双方を吸収する吸収液の調整方法であって、1) 3級モノアミン群から選ばれる少なくとも一種の3級モノアミンの主剤化合物と、2) 2級ジアミン群から選ばれる少なくとも一種の2級ジアミンの第1助剤化合物とを用い、3級モノアミン濃度を所定濃度(好適な範囲1~5.5モル/L)に特定する3級モノアミン濃度特定工程と、特定した3級モノアミン濃度における2級ジアミン濃度を、数式(I)で表される助剤濃度指標として0.05~0.5の範囲内において定める2級ジアミン濃度確定工程と、を有するものである。

助剤濃度指標 = [2級ジアミン酸解離指数(pKa)/3級モノアミン酸解離指数(pKa)] 指数比 × ([2級ジアミンモル濃度(モル/L)/3級モノアミンモル濃度(モル/L)] モル比・・・(I)

【0046】

本吸収液の調整方法を行うことにより、従来技術においては、主剤化合物である3級モノアミンと、第1助剤化合物である2級ジアミンの濃度を別々に定めていたので、リボイラ量の低減を図るためには、試行錯誤を繰り返して、配合を決めていたのに対し、数式(I)で表される助剤濃度指標(α)を用いることによって、主剤アミン化合物の3級モノアミン各濃度に対する第1助剤化合物の2級ジアミンの好適な濃度範囲を指定することができる。この結果、前述した試験例に示すように、 CO_2 回収熱量である吸収液再生塔のリボイラ熱量の低減(従来比約10%減)を図る吸収液の選定が容易となる。

【0047】

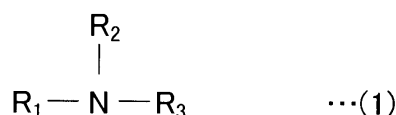
ここで、3級モノアミンと2級ジアミンとの総和は、吸収液全体に対して10~70重量%であることが好ましい。

これは、アミン濃度が10重量%未満のような低濃度の場合、吸収液の大部分が水のためアミン吸収剤による CO_2 吸収効果が小さく吸収液流量が多大となり、また、アミン濃度が70重量%を超えるような高濃度の場合も、再生性能低下等のため吸収液流量が多大となり、いずれの場合も省エネ性が悪化するからである。

【0048】

ここで、3級モノアミンとしては、下記化学式(1)で表される化合物であることが好ましい。

【化5】



ここで、 R_1 が炭素数1~4の炭化水素基であり、 R_2 が炭素数1~4の炭化水素基又はヒドロキシアルキル基であり、 R_3 が炭素数1~4の炭化水素基、ヒドロキシアルキル基である。

【0049】

具体的には、前記3級モノアミンとしては、例えばN-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-ブチルジエタノールアミン、4-ジメチルアミノ-1-ブタノール、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、2-ジ-n-ブチルアミノエタノール、N-エチル-N-メチルエタノールアミン、3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、2-ジメチルアミノ-2-メチル-1-プロパノール等の少なくとも一種から選ばれた化合物を挙げることができるが本発明はこれに限定されるものではない。

【0050】

前記2級ジアミンとしては、例えばピペラジン誘導体、2-メチルピペラジン、2,3-ジメチルピペラジン、2,5-ジメチルピペラジン、N,N'-ジメチルエタンジアミン、N,N'-ジメチルプロパンジアミン、N,N'-ジエチルエチレンジアミン、N,N'

10

20

30

40

50

1'-ジエチルプロパンジアミン、N, N'-ジイソプロピルエチレンジアミン、N, N'-ジターシャルブチルエタレンジアミン等の少なくとも一種から選ばれた化合物を挙げることができるが、本発明はこれに限定されるものではない。

これらの中でも、ピペラジン誘導体であることが好ましい。

【0051】

具体的には、ピペラジン誘導体が、例えばピペラジン、2-メチルピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジンの少なくとも一種から選ばれた化合物を挙げることができるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0052】

また、本発明の吸収液は、主剤化合物と助剤化合物の2成分系の複合アミン吸収液に限定されず、助剤化合物を第1助剤化合物と第2助剤化合物とした3成分系の複合アミン吸収液としてもよい。

【0053】

具体的には、前記2成分系の吸収剤に追加する第2助剤化合物成分としては、2級モノアミンを挙げることができる。

ここで、図3は、3成分系の助剤濃度指標と、リボイラ熱量比との関係を示す図である。ここで、図3中、従来の吸収液のモノエタノールアミン(MEA)のリボイラ熱量を基準の1とした。

【0054】

図3においては、吸収液として3級モノアミンを主剤化合物とし、2級ジアミンを第1助剤化合物、2級モノアミンを第2助剤とした場合における、助剤濃度指標とリボイラ熱量比との関係を示している。ここで、吸収塔の条件は40℃で排ガス中のCO₂を吸収液で吸収させ、吸収液再生塔において、120℃においてCO₂を放出させた。なお、燃焼排ガス中のCO₂分圧は0.1atmとした。

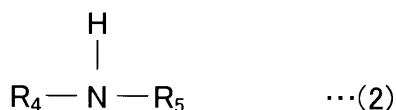
【0055】

図3に示すように、リボイラ熱量低減に好適な助剤濃度指標(α)は、0.05~0.5、好ましくは0.1~0.45、より好ましくは0.15~0.4の範囲となる。

【0056】

ここで、前記2級モノアミンとしては、下記化学式(2)で表される化合物であることが好ましい。

【化6】



ここで、R₄が炭素数1~4の炭化水素基であり、R₅が炭素数1~4のヒドロキシアルキル基である。

【0057】

具体的には、前記2級モノアミンとしては、例えば2-メチルアミノエタノール、2-エチルアミノエタノール、2-n-プロピルアミノエタノール、2-n-ブチルアミノエタノール、2-n-ペンチルアミノエタノール、2-イソプロピルアミノエタノール、2-sec-ブチルアミノエタノール、2-イソブチルアミノエタノール等の少なくとも一種から選ばれた化合物を挙げることができるが本発明はこれに限定されるものではない。

【0058】

ここで、3級モノアミンと2級ジアミンと2級モノアミンとの総和は、吸収液全体に対して10~70重量%であることが好ましい。

これは、アミン濃度が10重量%未満のような低濃度の場合、吸収液の大部分が水のためアミン吸収剤によるCO₂吸収効果が小さく吸収液流量が多量となり、また、アミン濃度が70重量%を超えるような高濃度の場合も、再生性能低下等のため吸収液流量が多量となり、いずれの場合も省エネ性が悪化するからである。

【0059】

図4は、図1に示す2成分の底辺を基準(1)とした場合の、2級モノアミン/(3級モノアミン+2級ジアミン)(重量濃度比)と、リボイラ熱量比との関係を示す図である。

【0060】

図4に示すように、2級モノアミン/(3級モノアミン+2級ジアミン)(重量濃度比)は、0.05~0.6、好ましくは0.1~0.5、より好ましくは0.15~0.45の範囲となる。

この結果、2級モノアミンが、3級モノアミンと2級ジアミンとの総和(重量%)に対して、その重量比が0.05~0.6の範囲であることが好ましい。

【0061】

2級モノアミンを添加する場合は、先ず2成分系の吸収液と同様に、主剤化合物の3級モノアミンのモル濃度を特定し、次に、助剤濃度指標(α)を用いて、リボイラ熱量の低減に寄与する2級ジアミンモル濃度を決定する。その後、2級モノアミンが、3級モノアミンと2級ジアミンとの総和(重量%)に対して、その重量比が0.05~0.6の範囲となるように、その添加の量を決定する。

【0062】

これにより、従来のように3成分系の吸収液のモル濃度を種々選定し、試行錯誤を繰り返して、配合を決めていたのに対し、数式(I)で表される助剤濃度指標(α)を用いることによって、主剤アミン化合物の3級モノアミン各濃度に対する第1助剤化合物の2級ジアミンの好適な濃度範囲を指定することができ、さらに第2助剤化合物の2級モノアミンの好適な添加範囲を指定することができる。この結果、CO₂回収熱量である吸収液再生塔のリボイラ熱量の低減を図る吸収液の選定が容易となる。

【0063】

本発明の吸収液は、燃焼排ガス中のCO₂又はH₂S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、その一例について図5を参照して説明する。本例では、除去する対象として燃焼排ガス中のCO₂を例示している。

【0064】

図5では主要設備のみ示し、付属設備は省略した。図5において、符号1はCO₂吸収塔、2は下部充填部、3は上部充填部またはトレイ、4はCO₂吸収塔1の燃焼排ガス供給口、5は脱CO₂燃焼排ガス排出口、6は吸収液供給口、7は液分散器、8は必要に応じて設けられる燃焼排ガス冷却器、9は液分散器、10は充填部、11は冷却水循環ポンプ、12Aは補給水供給ライン、12Bは排水排出ライン、13はCO₂を吸収した吸収液排出ポンプ、14は熱交換器、15は吸収液再生塔、16は液分散器、17は下部充填部、18は再生加熱器(リボイラー)、19は上部充填部、20は還流水ポンプ、21はCO₂分離器、22は回収CO₂排出ライン、23は再生塔還流冷却器、24は液分散器、25は再生塔還流水供給ライン、26は燃焼排ガス供給ブローア、27は冷却器、28は再生塔還流水供給口、30は燃焼排ガスである。

【0065】

図5において、燃焼排ガス30は燃焼排ガス供給ブローア26により燃焼排ガス冷却器8に押込まれ、液分散器9からの冷却水と充填部10で接触し、冷却され、CO₂吸収塔1の燃焼排ガス供給口4を通してCO₂吸収塔1へ導かれる。燃焼排ガス30と接触した冷却水は燃焼排ガス冷却器8の下部に溜まり、ポンプ11により液分散器9へ循環使用される。ここで、燃焼排ガス30中の水分量が少ない場合、冷却水は燃焼排ガスを加湿冷却することにより徐々に失われるので、補給水供給ライン12Aにより冷却水が補充される。燃焼排ガス30中の水分量が多い場合には、冷却水との接触により燃焼排ガス中の水分が凝縮して冷却水量が増加するため、排水排出ライン12Bにより余剰排水が排出される。

【0066】

次いで、CO₂吸収塔1に押込められた燃焼排ガス30は、ノズル7から供給される一定濃度の吸収液と下部充填部2で向流接触させられ、CO₂燃焼排ガス30中のCO₂は吸収液に吸収除去され、脱CO₂燃焼排ガス31は上部充填部3へと向かう。CO₂吸収塔1

10

20

30

40

50

に供給される吸収液は CO_2 を吸収し、その吸収による反応熱のため、通常供給口6における温度よりも高温となり、 CO_2 を吸収した吸収液排出ポンプ13により熱交換器14に送られ、加熱され、吸収液再生塔5へ導かれる。再生された吸収液の温度調節は熱交換器14あるいは必要に応じて熱交換器14と供給液供給口6の間に設けられる冷却器27により行う事ができる。

【0067】

吸収液再生塔15では、再生加熱器（リボイラ）18による加熱により下部充填部17で吸収液が再生され、熱交換器14により冷却され CO_2 吸収塔1へ戻される。吸収液再生塔15の上部において、吸収液から分離された CO_2 はノズル24より供給される還流水と上部充填部19で接触し、再生塔還流冷却器23により冷却され、 CO_2 分離器21にて CO_2 に同伴した水蒸気が凝縮した還流水と分離され、回収 CO_2 排出ライン22より CO_2 回収工程へ導かれる。

10

還流水の一部は還流水ポンプ20で、吸収液再生塔15へ還流され、一部は再生塔還流水供給ライン25を経て CO_2 吸収塔1の再生塔還流水供給口28に供給される。この再生還流水に含まれている吸収液は微量であるので、 CO_2 吸収塔1の上部充填部3で排ガスと接触し、脱 CO_2 燃焼排ガス31中に含まれる微量の吸収剤の回収に貢献する。

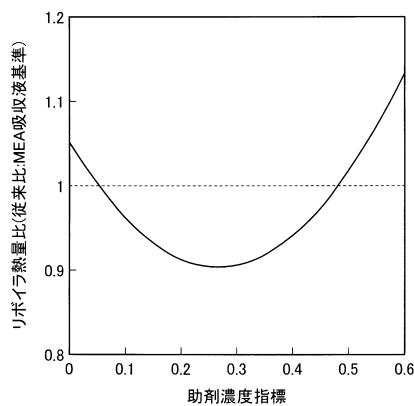
【符号の説明】

【0068】

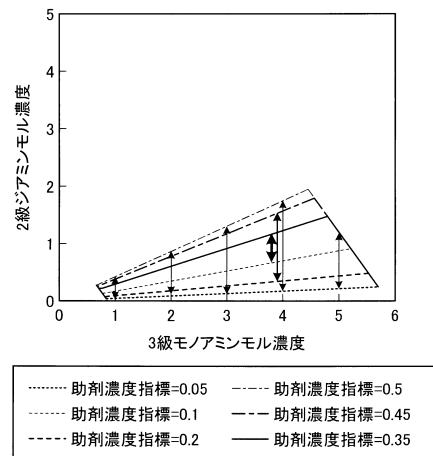
- 1 CO_2 吸収塔
- 15 吸収液再生塔

20

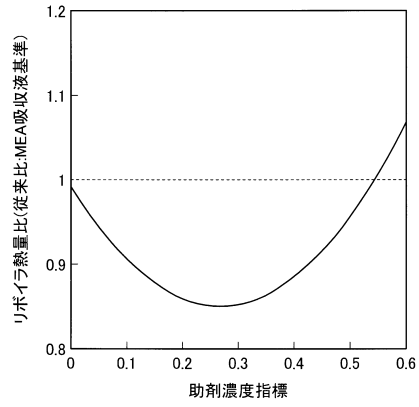
【図1】



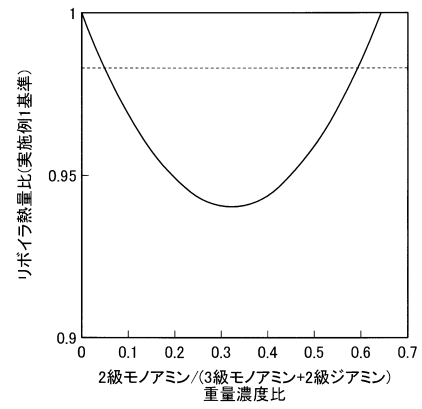
【図2】



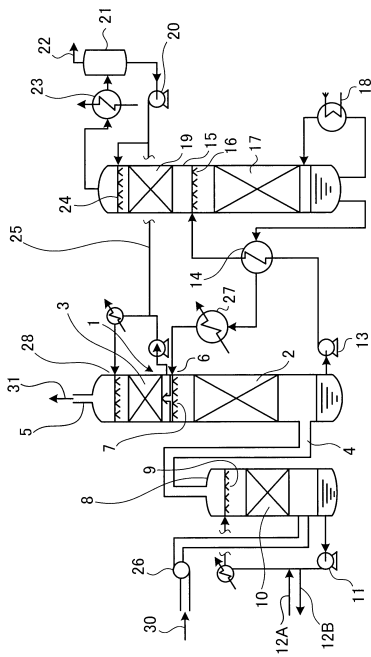
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 0 1 D 53/96 (2006.01) B 0 1 D 53/96

- (72)発明者 行本 敦弘
東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内
- (72)発明者 大石 剛司
東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内
- (72)発明者 遠藤 崇彦
東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内
- (72)発明者 辻内 達也
東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内

審査官 岡田 三恵

- (56)参考文献 国際公開第2012/169634 (WO, A1)
特開2012-245483 (JP, A)
国際公開第2009/001804 (WO, A1)
国際公開第2006/107026 (WO, A1)
特開平08-252430 (JP, A)
特表2007-527790 (JP, A)
国際公開第99/051326 (WO, A1)
特開2008-183537 (JP, A)
特表2005-523800 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|---------|-------|
| B 0 1 D | 53/14 |
| B 0 1 D | 53/52 |
| B 0 1 D | 53/62 |
| B 0 1 D | 53/78 |
| B 0 1 D | 53/96 |
| C 0 1 B | 32/50 |