

(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
2011 年 3 月 31 日(31.03.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/036713 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/JP2009/004833
- (22) 国際出願日: 2009 年 9 月 24 日(24.09.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 東芝(KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA)
[JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 村井伸次(MURAI, Shinji). 斎藤聡(SAITO, Satoshi). 村松武彦(MURAMATSU, Takehiko). 前沢幸繁(MAEZAWA, Yukishige). 久保木貴志(KUBOKI, Takashi). 加藤康博(KATO, Yasuhiro). 吉村玲子(YOSHIMURA, Reiko). 渡戸裕子(WATANABE, Hiroko). 近藤亜里(KONDO, Asato).
- (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, 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, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
- (74) 代理人: 黒田雄一(KURODA, Yuuichi); 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号東芝テクノセンター株式会社内 Tokyo (JP).

(54) Title: CARBON DIOXIDE ABSORBENT SOLUTION

(54) 発明の名称: 二酸化炭素吸収液

(57) Abstract: Disclosed is a carbon dioxide absorbent solution which can absorb carbon dioxide in a large quantity and rarely causes the precipitation of a material produced by the reaction with carbon dioxide. The carbon dioxide absorbent solution is characterized by comprising an aqueous solution and an amino acid salt that has at least one carboxylic acid salt bound to a heterocyclic ring containing at least one nitrogen atom as a ring-forming element and contained in the aqueous solution.

(57) 要約: 二酸化炭素吸収量が多く、二酸化炭素と反応して生じる生成物が沈殿しにくい二酸化炭素吸収液を提供することを目的とする。環を構成する元素に窒素原子を少なくとも 1 個含む複素環にカルボキシル酸塩が少なくとも 1 個結合したアミノ酸塩を水溶液中に含むことを特徴とする。



WO 2011/036713 A1

明 細 書

発明の名称 ： 二酸化炭素吸収液

技術分野

[0001] 本発明は、混合ガスから二酸化炭素を除く二酸化炭素吸収液に関する。

背景技術

[0002] 近年、地球温暖化現象の一因として大気中の二酸化炭素濃度の上昇が指摘され、二酸化炭素排出抑制への機運が高まっている。大気から二酸化炭素を分離する方法としては、二酸化炭素を、吸収剤を含む二酸化炭素吸収液と反応させて生成物を生成させ、その生成物を回収する吸収法が知られている。回収された生成物は、二酸化炭素と吸収剤に分解し吸収剤を二酸化炭素吸収液として再生させる。

[0003] 二酸化炭素吸収液に含まれる吸収剤としてはアルカノールアミンが知られているが、アルカノールアミンは二酸化炭素の吸収放出速度が遅い。そこで、吸収剤として鎖状のアミノ酸塩を用いることとした二酸化炭素分離用の混合吸収剤が開示されている（特許文献1参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2008-136989号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、上述の二酸化炭素分離用の混合吸収剤は二酸化炭素と反応して生じる生成物が沈殿するため、生成物を二酸化炭素と吸収剤に分離させるのが困難であり、吸収剤を二酸化炭素吸収液に再生させることが困難である。

[0006] 従って本発明は、上記問題点を解決するために成されたもので、二酸化炭素吸収量が多く、二酸化炭素と反応して生じる生成物が沈殿しにくい二酸化炭素吸収液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

[0007] 上記目的を達成するために、本発明の二酸化炭素吸収液は、環を構成する元素に窒素原子を少なくとも 1 個含む複素環にカルボキシル酸塩が少なくとも 1 個結合したアミノ酸塩を水溶液中に含むことを特徴としている。

[0008] 本発明の二酸化炭素吸収液は、環を構成する元素に窒素原子を少なくとも 1 個含む複素環にカルボキシル酸塩が少なくとも 1 個結合したアミノ酸塩を吸収剤とするので、二酸化炭素吸収量と二酸化炭素吸収放出速度が大きい。また、本発明による二酸化炭素吸収液は、二酸化炭素と反応して生じる生成物が沈殿しにくい。

発明の効果

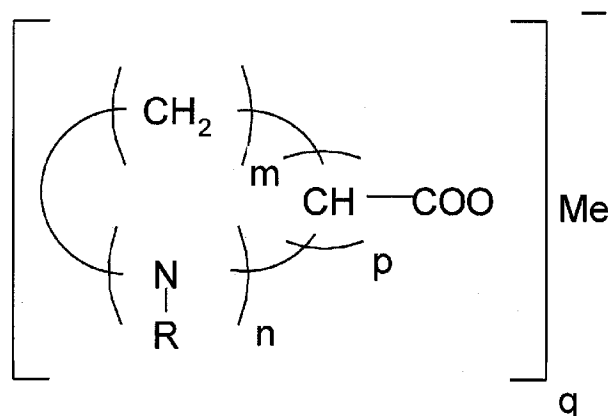
[0009] 本発明によれば二酸化炭素吸収量が多く、二酸化炭素と反応して生じる生成物が沈殿しにくい、二酸化炭素吸収液を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明の一実施形態に係る二酸化炭素吸収液について説明する。二酸化炭素吸収液は、二酸化炭素と反応する吸収剤を含む水溶液である。本実施例における二酸化炭素吸収液は、塩基性である。二酸化炭素吸収液は、二酸化炭素を吸収する吸収塔と、二酸化炭素を吸収して生じた生成物から吸収剤を分離する再生塔の間を循環する。吸収塔と再生塔との間には、吸収塔から再生塔へ二酸化炭素吸収液を送るパイプと再生塔から吸収塔へ二酸化炭素吸収液を送るパイプが設けられている。吸収塔においては、吸収剤は常温で工場や発電所で排出されたガスに含まれる二酸化炭素と反応して生成物を生じる。再生塔においては、高温で生成物から二酸化炭素が分離されることによって二酸化炭素吸収液が再生され、吸収塔で使用される。

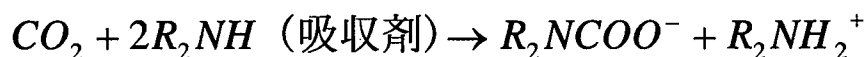
[0011] 化 1 は、本発明の実施例 1 に係る二酸化炭素吸収液に含まれる吸収剤の分子の一例である。

[化1]



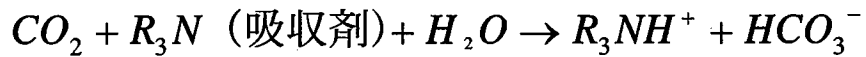
- [0012] 化1で表される吸収剤は、 $m + p$ 個の炭素原子と n 個の窒素原子で構成される複素環を有し、複素環を構成する $m + p$ 個の炭素原子のうち p 個の炭素分子にはカルボキシル酸塩が結合した、アミノ酸塩である。RはHあるいは炭素数1～18の置換非置換のアルキル基あるいは芳香族基である。 m と n と p は、いずれも1以上の整数を表す値である。
- [0013] 複素環を構成する炭素原子と窒素原子は、炭素原子同士が連続し窒素原子同士が連続して結合していても良いし、炭素原子と窒素原子が規則的に、または不規則的に結合していても良い。
- [0014] 複素環を構成する窒素は、水素が1つ結合した第2級アミノ基か、あるいは水素以外の官能基が結合した第3級アミノ基である。
- [0015] 分子構造が化1で表わされる吸収剤を含んだ二酸化炭素吸収液に二酸化炭素が接触すると、複素環を構成する窒素が第2級アミノ基 (R_2NH) である場合、次のように反応する。

[数1]



- [0016] 一方、複素環を構成する窒素が第3級アミノ基 (R_3N) である場合、次のように反応する。

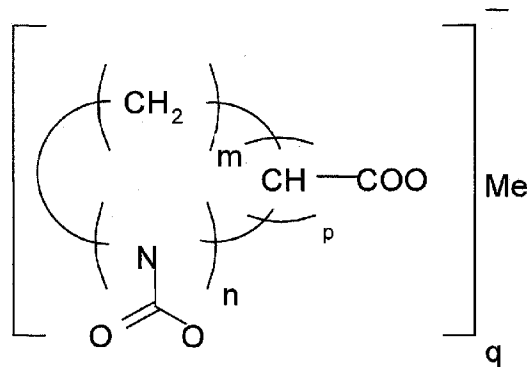
[数2]



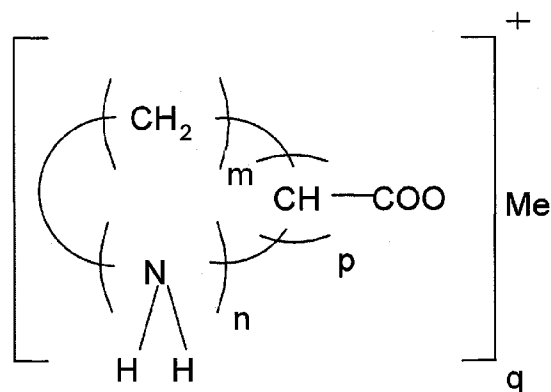
[0017] 化1で表わされる吸収剤は環状構造を有するが、この環状構造によって分子の分極率が高まる。つまり、アミノ基は求核性が高く、カルボキシル酸塩は求電子性が高くなる。

[0018] 化1で表される吸収剤は、複素環を構成する窒素が第2級アミノ基である場合は数1のように二酸化炭素と反応して化2で表される生成物と化3で表される生成物を、複素環を構成する窒素が第3級のアミノ基である場合は数2のように二酸化炭素と反応して化4で表される生成物と炭酸水素イオン (HCO_3^-) を生じる。

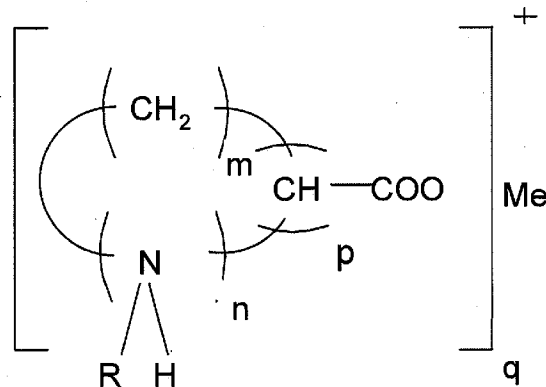
[化2]



[化3]



[化4]



[0019] 数1と数2に示すように、二酸化炭素は吸収剤のアミノ基に引き寄せられて吸収剤と反応するので、アミノ基の求核性が高いほど二酸化炭素を引き寄せる力が強い。従って、化1で表される吸収剤は二酸化炭素と反応しやすいため、二酸化炭素吸収速度が大きい。

[0020] また、化1で表される吸収剤と二酸化炭素が反応して得られた生成物を加熱すると、数1または数2の逆反応が生じ、生成物から二酸化炭素が取り出され、吸収剤が再生される。この逆反応は再生塔において行われる。環状アミノ酸は、加熱されると非加熱状態に比べて分極率が大きく低減する。従って、加熱された化1で表される吸収剤のアミノ基は二酸化炭素を引き寄せる力が相対的に弱いので、二酸化炭素放出量が大きい。

[0021] また、二酸化炭素吸収液は水溶液であるため、吸収剤は、極性が高いほど二酸化炭素吸収液に多く溶解することができる。二酸化炭素吸収液中の吸収剤の量が増えると、二酸化炭素吸収液の単位体積あたりの二酸化炭素吸収量が増える。二酸化炭素吸収液の二酸化炭素吸収量が多く、また二酸化炭素吸収速度が大きいと、短時間で大量の二酸化炭素を吸収することができる。また二酸化炭素を吸収した二酸化炭素吸収液の二酸化炭素放出量が多いと、二酸化炭素吸収液を繰り返し使用することが可能である。

[0022] また、化1で表される吸収剤が二酸化炭素と反応して生じる化2で表される生成物、化3で表される生成物および化4で表される生成物も環状構造を有するので、分極率が高く、水溶性が高いので、沈殿を生じにくい。

- [0023] また、環状構造は鎖状構造よりも構成原子同士の結合が強いので、本発明による二酸化炭素吸収液の吸収剤は繰り返し再生させても分解しにくい。
- [0024] さらに、本発明による二酸化炭素吸収液は、塩であるために、揮発しにくい。塩は蒸気圧がきわめて小さい。本発明による二酸化炭素吸収液の吸収剤は、カルボキシル酸塩であるため、揮発しにくく、繰り返し使用しても二酸化炭素吸収液の二酸化炭素吸収量が減少しにくい。
- [0025] 複素環を構成する窒素が第2級アミノ基である場合には、二酸化炭素分子1つを回収するのに吸収剤分子を2つ要するが、複素環を構成する窒素が第3級アミノ基である場合には、二酸化炭素分子1つを回収するのに吸収剤分子1つで足りる。したがって、複素環を構成する窒素分子は第3級アミノ基であるときの方が、二酸化炭素を回収する効率が高い。
- [0026] 複素環の炭素に結合したp個のカルボキシル基は任意の金属原子M e と塩を形成する。特にK、NaまたはCsなどのアルカリ金属が好ましい。アルカリ金属は分子内の分極を大きくする。
- [0027] 本発明による二酸化炭素吸収液に含まれる吸収剤はカルボキシル酸塩を有するので、二酸化炭素吸収量が減少する虞がない。カルボキシル酸塩がカルボキシル基の場合、二酸化炭素吸収液は塩基性であるため、カルボキシル基は、酸素原子が負の電荷を持ったカルボキシル基イオンとして存在する。一方アミノ基には窒素原子に水素原子が1つ結合してアミノ基イオンとして二酸化炭素吸収液中で存在し、アミノ基の窒素は正の電荷を持つ。従って、カルボキシル基イオンの負の電荷を持った酸素は、アミノ基の窒素と結合しやすい。カルボキシル基イオンの酸素とアミノ基の窒素が結合すると、二酸化炭素が吸収剤のアミノ基に結合することができず、結果として二酸化炭素吸収液の二酸化炭素吸収量が減少する。しかし、本発明における吸収剤は、カルボキシル基でなくカルボキシル酸塩を有するため、塩基性の二酸化炭素吸収液中でもカルボキシル基イオンを生じにくいので、二酸化炭素吸収量が減少する虞がない。
- [0028] 化1で表わされる、環を構成する元素に窒素原子を少なくとも1個含む複

素環にカルボキシル酸塩が少なくとも 1 個結合したアミノ酸塩としては、化 3 で表される吸収剤 1 または化 5 で表わされる吸収剤 2 の他に、例えば次のようなものがある。アザシクロプロピル-2-カルボン酸塩、アザシクロプロパン-1, 2-ジカルボン酸塩、アゼチジン-2-カルボン酸塩、アゼチジン-3-カルボン酸塩、アゼチジン-2, 3-ジカルボン酸塩、アゼチジン-2, 4-ジカルボン酸塩、アゼチジン-2, 3, 4-トリカルボン酸塩、ピロリジン-2-カルボン酸塩（プロリン塩）、ピロリジン-3-カルボン酸塩、ピロリジン-2, 3-ジカルボン酸塩、ピロリジン-2, 4-ジカルボン酸塩、ピロリジン-2, 5-ジカルボン酸塩、ピロリジン-2, 3, 4-トリカルボン酸塩、ピロリジン-2, 3, 5-トリカルボン酸塩、ピロリジン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸塩、ピペリジン-2-カルボン酸塩（ピペコリン酸塩）、ピペリジン-3-カルボン酸塩、ピペリジン-4-カルボン酸塩、ピペリジン-2, 3-ジカルボン酸塩、ピペリジン-2, 4-ジカルボン酸塩、ピペリジン-2, 5-ジカルボン酸塩、ピペリジン-2, 6-ジカルボン酸塩、ピペリジン-3, 4-ジカルボン酸塩、ピペリジン-3, 5-ジカルボン酸塩、ピペリジン-2, 3, 4-トリカルボン酸塩、ピペリジン-2, 3, 4-トリカルボン酸塩、ピペリジン-2, 3, 5-トリカルボン酸塩、ピペリジン-2, 3, 6-トリカルボン酸塩、ピペリジン-3, 4, 5-トリカルボン酸塩、ヘキサヒドロ-1H-アゼピン-2-カルボン酸塩などである。

[0029] これらの吸収剤も、吸収剤 1 または吸収剤 2 と同様に、環を構成する元素に窒素原子を含む複素環を有するので二酸化炭素吸収量と二酸化炭素放出量が多く、また二酸化炭素吸収速度が高い。

[0030] 本発明による二酸化炭素吸収液に含まれる吸収剤の環を構成する原子の数は、3 個以上 8 個以下であることが望ましい。環を構成する原子の数が 8 個以上であると分子量が大きすぎて、水溶性が低くなる場合がある。

[0031] 環を構成する窒素原子の数は、複数個あってもよいが、その窒素原子が第 2 級アミノ基である場合には窒素の数は最大 4 個以下であることが好ましい

。第2級のアミノ基が5個以上あると分子内の窒素原子同士が引き合うことにより、分子全体として分極率が小さくなるので、二酸化炭素の吸収量が低下する。

[0032] また、環状構造を構成する炭素原子に結合するカルボキシル酸塩は4個以下であることが好ましい。カルボキシル酸塩が5個以上あると、1分子あたりのアミノ基の存在比が小さくなり、分子の分極率が小さくなる結果、二酸化炭素の吸収量が低下する恐れがあるためである。

[0033] この他、本発明による二酸化炭素吸収液に含まれる吸収剤の環を構成する原子は、炭素と窒素を少なくとも1つずつ含んでいれば、他の原子も含んでいても良い。

[0034] また、環を構成する炭素原子に水酸基や、第1級または第2級または第3級アミノ基や、スルホン酸基や、炭素数1～18個の置換非置換の鎖あるいは分岐のアルキル基や、置換非置換の芳香族などが結合していてもよい。

[0035] 本発明による二酸化炭素吸収液中の吸収剤の割合は、1～50重量%の範囲内にあることが好ましい。吸収剤の濃度が1%以下である場合には、二酸化炭素吸収液の体積に対する二酸化炭素吸収量が少なくなる。吸収剤の濃度が50%以上である場合には、吸収液の粘度が高すぎて吸収液の流速が遅くなり、吸収塔と再生塔との間を循環させるのが困難になる。

[0036] 二酸化炭素吸収液に、化1で表される吸収剤に加えて、アミン化合物を1種類、または複数種類加えても良い。アミン化合物としては、例えば、第1級のアミノ基を持つ鎖状又は環状のアルカノールアミン、第2級のアミノ基を持つ鎖状又は環状のアルカノールアミン、第3級のアミノ基を持つ鎖状又は環状のアルカノールアミン、環を構成する元素に窒素を含む複素環アミン化合物などがある。

[0037] 各級のアミン化合物は以下のような特性を有する。第1級アミノ基の窒素原子は、二酸化炭素が二酸化炭素吸収液に接触した直後の二酸化炭素吸収速度を向上させる。また、第2級アミノ基の窒素原子は、二酸化炭素吸収量が飽和点に達する直前の二酸化炭素吸収速度を向上させる。第3級アミノ基の

窒素原子は、二酸化炭素吸収容量を増大させる。また、第3級アミノ基によると、二酸化炭素の吸収と放出をバランスよく再現させることができるので、生成物から吸収剤を分離するのに要するエネルギーが小さい。

[0038] 二酸化炭素吸収液から吸収剤を分離する工程で消費するエネルギーは、二酸化炭素吸収液が吸収塔と再生塔の間を循環する全工程で消費するエネルギーのうちの約50～80%を占める。すなわち、吸収剤を分離する工程で消費されるエネルギーを小さくすることより、全工程の消費エネルギーを小さくすることができる。

[0039] このようなアミン化合物を本発明による二酸化炭素吸収液に加えると、本発明による二酸化炭素吸収液の効果にアミン化合物の効果が加わり、二酸化炭素吸収速度をさらに大きくしたり、二酸化炭素吸収量をさらに増やしたり、または、二酸化炭素吸収液を再生させるエネルギーを小さくしたりすることができる。

[0040] 具体的な鎖状のアミン化合物の例としては、モノエタノールアミン、2-メチルアミノエタノール、2-エチルアミノエタノール、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、トリエタノールアミン、ジエタノールアミンなどが挙げられる。

[0041] また、環状のアミン化合物としては、ピペラジン、2-メチルピペラジン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、ヘキサメチレンテトラミン、ピロリジン、ピペリジン、アゼチジン、オクタヒドロアゾシン、ヘキサヒドロ-1H-アゼピンなどが挙げられる。

[0042] 二酸化炭素吸収液中にアミン化合物を加える場合には、アミン化合物は本発明による二酸化炭素吸収液の吸収剤に対する重量比を10倍以下とするのが好ましい。アミン化合物は揮発や分解や析出を生じやすいので、アミン化合物が本発明による二酸化炭素吸収液に含まれる吸収剤に対して10倍より多いと、揮発や分解や析出が顕著に現れる場合がある。

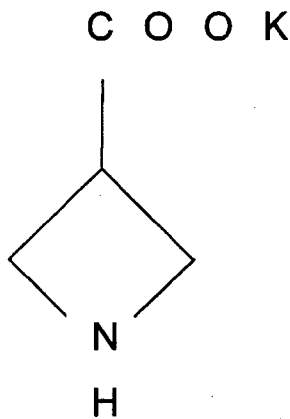
[0043] また、本発明による二酸化炭素吸収液は、上記化合物と水の他に、吸収性

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。

[0044] (実施例 1)

化 1 に示す吸収剤の具体的な例としては、化 5 で表される吸収剤 1 が挙げられる。

[化5]

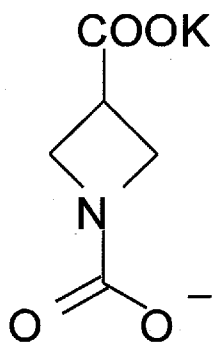


[0045] 吸収剤 1 は、1-アザアゼチジン-3-カルボン酸カリウム塩である。炭素原子 3 つと窒素原子 1 つから構成される 4 員環とカルボキシル酸カリウム塩を有する。4 員環を構成する炭素原子のうち、窒素原子と対向する炭素にはカルボキシル酸塩カリウム塩が結合している。

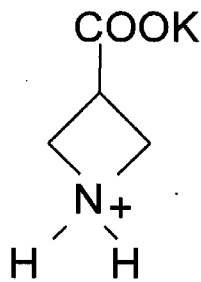
[0046] またカルボキシル基は、カリウムと塩を形成している。

[0047] 吸収剤 1 は、二酸化炭素と数 1 で表される反応を経て、化 6 で表される生成物と化 7 で表される生成物を生じる。

[化6]

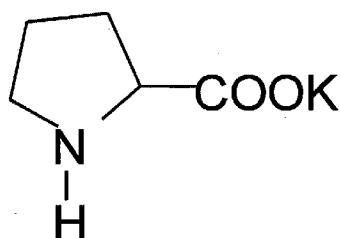


[化7]



[0048] また、化1に示す吸収剤の他の具体的な例としては、化8で表される吸収剤2が挙げられる。

[化8]



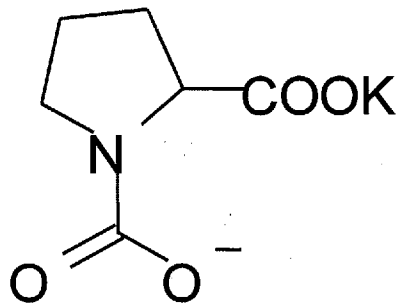
[0049] 吸収剤2は、ピロリジン-2-カルボン酸塩である。炭素原子4つと窒素原子1つから構成される5員環とカルボキシル酸塩を有する。5員環を構成する炭素原子の一つには、同じ5員環を構成する窒素原子と、カルボキシル酸塩とが結合している。つまり、吸収剤2は1つの炭素原子にアミノ基とカルボキシル基が結合した α アミノ酸である。

[0050] アミノ基とカルボキシル基が同じ炭素に結合している場合、アミノ基とカルボキシル基がそれぞれ別の炭素に結合している場合と比べてアミノ基とカルボキシル基の距離が近いので、分子の分極率が大きい。つまり、吸収剤1は分子内の分極率が大きいので水溶性が高く、吸収剤1を含む二酸化炭素吸収液は多量の二酸化炭素を回収することができる。

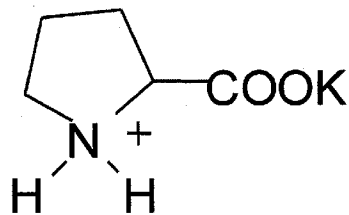
[0051] カルボキシル基は、カリウムと塩を形成している。

吸収剤2は、二酸化炭素と数1で表される反応を経て、化9で表される生成物と化10で表される生成物を生じる。

[化9]



[化10]



[0052] 吸収剤 1 と吸収剤 2 それぞれについて、二酸化炭素吸収液の単位体積あたりの二酸化炭素吸収量と、二酸化炭素吸収速度と、二酸化炭素放出量、及び、吸収剤の蒸気圧と、水溶性について、測定した結果を表 1 に示す。

[0053] 測定は、次のように行った。

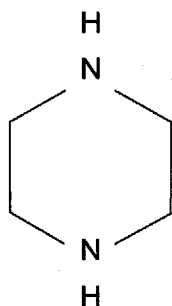
[0054] 1-アザアゼチジン-3-カルボン酸と水を加えて攪拌し均一な溶液を作った。これに水酸化カリウム水溶液を加え、室温下で反応させた後、水を留去して 1-アゼチジン-3-カルボン酸カリウム塩（吸収剤 1）を得た。

[0055] 40℃の環境において、20wt%の吸収剤 1 水溶液（二酸化炭素吸収液 1）50ml に 20%二酸化炭素ガスを 60 分間吹き込み、水溶液中の二酸化炭素濃度を測定して単位体積あたりの二酸化炭素吸収量を得た。また、最大値の 75%の二酸化炭素吸収量と、二酸化炭素を吹き込み始めてから最大値の 75%の二酸化炭素吸収量に到達するまでの時間から、二酸化炭素吸収速度を得た。

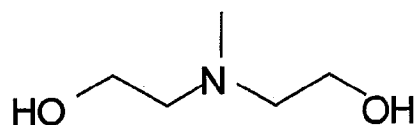
[0056] 二酸化炭素の吹き込みを終えた後、吸収剤 1 水溶液を 70℃の環境において静置し、吸収剤 1 水溶液中の二酸化炭素濃度を測定し、二酸化炭素放出量を得た。

- [0057] 1wt%のメチルスルホン酸ナトリウムを含む1wt%の吸収剤1溶液（50ml）を140℃の環境で60分浸漬させた後、吸収剤1の濃度を¹H-NMRで測定し、吸収剤1の減少量を揮発性として表した。吸収剤1の減少量が少ない方が揮発しにくいことを示す。吸収剤が揮発しにくいと、二酸化炭素吸収液を繰り返し再生させるうちに、二酸化炭素吸収液中の吸収剤の濃度が減少しにくい。
- [0058] また、水100mlに吸収剤1を溶解させ、吸収剤1が100g以上溶解した場合を○、100g以下であった場合を×として表した。
- [0059] 20wt%の吸収剤2水溶液（二酸化炭素吸収液2）についても同様に測定を行った。
- [0060] また、15wt%の吸収剤2とともに反応促進剤として5wt%のピペラジンを加えた水溶液（二酸化炭素吸収液3）と、15wt%の吸収剤2とともに反応促進剤として5wt%のメチルジエタノールアミンを加えた水溶液（二酸化炭素吸収液4）についても同様に測定を行った。水溶性の測定は、吸収剤2とピペラジンを4対1で混合した粉末と吸収剤2とメチルジエタノールアミンを4対1で混合した粉末について測定した。
- [0061] ピペラジンは化10で表され、メチルジエタノールアミンは化11で表される。ピペラジンもメチルジエタノールアミンも、水溶性が低いので単独で使用すると二酸化炭素吸収液の二酸化炭素吸収量が少ないが、二酸化炭素との反応性が高いので、吸収剤2と共に使用すると吸収剤2のみで使用する場合よりも二酸化炭素吸収量を増加させることができる。

[化11]

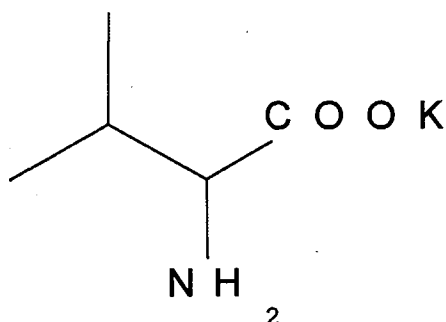


[化12]

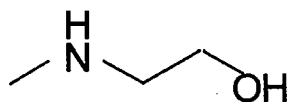


[0062] また、比較のために、鎖状のアミノ酸塩と比較するために20wt%のバリンカリウム塩水溶液（比較液1）と20wt%のメチルアミノエタノール水溶液（比較液2）についても同様に測定を行った。バリンカリウム塩水を化12で、メチルアミノエタノール水溶液を化13で表す。

[化13]



[化14]



[表1]

	吸収量 (g/L)	吸収速度 (g/L・min)	放出量 (g/L)	揮発性 (%)	溶解性
二酸化炭素吸収液1	65	6	6	0	○
二酸化炭素吸収液2	70	6.5	7	0	○
二酸化炭素吸収液3	75	7	7	10	○
二酸化炭素吸収液4	60	4	7	3	○
比較液1	30	3	3	0	×
比較液2	60	5	3	30	○

- [0063] 二酸化炭素吸収量について、比較液 1 は 30 g/L、比較液 2 は 60 g/L であるのに対し、二酸化炭素吸収液 1 は 65 g/L、二酸化炭素吸収液 2 は 70 g/L、二酸化炭素吸収液 3 は 75 g/L、二酸化炭素吸収液 4 は 60 g/L であり、環状構造を有する吸収剤が含まれているほうが、二酸化炭素吸収量が多い。
- [0064] 二酸化炭素吸収速度は、比較液 1 は 3 g/ (L・min)、比較液 2 は 5 g/ (L・min) であるのに対し、二酸化炭素吸収液 1 は 6 g/ (L・min)、二酸化炭素吸収液 2 は 6.5 g/ (L・min)、二酸化炭素吸収液 3 は 7 g/ (L・min)、二酸化炭素吸収液 4 は 4 g/ (L・min) であり、二酸化炭素吸収液 4 を除いて、環状構造を有する吸収剤が含まれているほうが、二酸化炭素吸収速度が大きい傾向にある。
- [0065] 二酸化炭素放出速度は、比較液 1 は 3 g/ (L・min)、比較液 2 は 3 g/ (L・min) であるのに対し、二酸化炭素吸収液 1 は 6 g/ (L・min)、二酸化炭素吸収液 2 は 7 g/ (L・min)、二酸化炭素吸収液 3 は 7 g/ (L・min)、二酸化炭素吸収液 4 は 7 g/ (L・min) であり、環状構造を有する吸収剤が含まれているほうが、二酸化炭素放出速度が大きい。
- [0066] 揮発性（吸収剤の減少量）について、比較液 1 は 0%、比較液 2 は 30% であるのに対し、二酸化炭素吸収液 1 は 0%、二酸化炭素吸収液 2 は 0%、二酸化炭素吸収液 3 は 10%、二酸化炭素吸収液 4 は 3% である。二酸化炭素吸収液 1 と二酸化炭素吸収液 2 では、吸収剤は揮発していない。二酸化炭素吸収液 3 と二酸化炭素吸収液 4 については、吸収剤が揮発しているが、これはピペラジンやメチルジエタノールアミンの揮発によると考えられる。比較液 1 においては、吸収剤は揮発していないが、比較液 2 は吸収剤の揮発量が多い。以上のことから吸収剤 1 と吸収剤 2 は揮発しないことが分かる。
- [0067] 水溶性については、比較液 2 以外は、水 100 ml に対して 100 g 以上溶解しており水溶性が高かった。
- [0068] そして、吸収剤 1 と吸収剤 2 は、二酸化炭素を吸収して生成物を生じても、二酸化炭素吸収液中で沈殿を生じないことを確認した。
- [0069] このように、化 1 で表される吸収剤、特に化 8 で表される α アミノ酸であ

る吸収剤 2 を含む二酸化炭素吸収液は、二酸化炭素吸収量と二酸化炭素放出量が多く、二酸化炭素吸収速度が大きいので、多量の二酸化炭素を短時間で回収することができる。また、水溶性が高く二酸化炭素吸収液から蒸発しにくいいため、繰り返し使用するうちに二酸化炭素吸収液の二酸化炭素吸収速度や二酸化炭素吸収量が低下する虞がない。

[0070] 本発明による環を構成する元素に窒素原子を少なくとも 1 個含む複素環にカルボン酸塩を付加されたアミノ酸塩の吸収剤の製造は以下のようにして行う。つまり、環を構成する元素に窒素原子を少なくとも 1 個含む複素環にカルボン酸塩を付加されたアミノ酸に、モル比がこのアミノ酸に対してわずかに少ない金属水酸化物と反応させて中和することによって本発明による吸収剤を得る。具体的には、脱イオン水に環を構成する元素に窒素原子を少なくとも 1 個含む複素環にカルボン酸塩を付加されたアミノ酸を 1 ～ 100 : 1 の重量比になるように添加し、このアミノ酸に対するモル比が 0.97 ～ 0.99 の金属水酸化物が含有された 10 ～ 90 重量%の濃度の金属水酸化物水溶液を 1 ～ 60 分にかけて滴加し、最大で 12 時間を攪拌させ、十分に反応させてアミノ酸塩を製造する。

[0071] このように、本発明の一態様による二酸化炭素吸収液に含まれる吸収剤は環状構造を有することにより、鎖状構造の吸収剤よりも二酸化炭素吸収量と二酸化炭素放出量が多い。また、本発明による二酸化炭素吸収液によれば、二酸化炭素吸収速度を大きくすることができる。さらに、本発明による二酸化炭素吸収液を用いると、二酸化炭素と反応して生じる生成物が沈殿しにくい。本発明による二酸化炭素吸収液の吸収剤は分解しにくく、共に加えるアミン化合物の種類と量によっては揮発性を低くすることができるので、二酸化炭素吸収液を繰り返し使用することが可能である。

請求の範囲

- [請求項1] 環を構成する元素に窒素原子を少なくとも1個含む複素環にカルボキシル酸塩が少なくとも1個結合したアミノ酸塩を水溶液中に含むことを特徴とする二酸化炭素吸収液。
- [請求項2] 前記アミノ酸塩が、環状の α アミノ酸塩であることを特徴とする請求項1に記載の二酸化炭素吸収液。
- [請求項3] 前記アミノ酸塩がアミノ酸アルカリ塩であることを特徴とする請求項2に記載の二酸化炭素吸収液。
- [請求項4] さらにアミン化合物を含むことを特徴とする請求項3に記載の二酸化炭素吸収液。
- [請求項5] 前記アミン化合物がアルカノールアミンであることを特徴とする請求項4に記載の二酸化炭素吸収液。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/004833

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)

B01D53/14-18, 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 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

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

CA/REGISTRY (STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/135028 A1 (BASF AG.), 29 November 2007 (29.11.2007), page 3, line 18 to page 7, line 19 & EP 2024059 A1	1-5
A	JP 7-246315 A (The Kansai Electric Power Co., Inc.), 26 September 1995 (26.09.1995), claim 1 & US 5744110 A & EP 0671200 A2	1-5
A	JP 2000-229219 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 22 August 2000 (22.08.2000), paragraph [0006] (Family: none)	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

21 January, 2010 (21.01.10)

Date of mailing of the international search report

02 February, 2010 (02.02.10)

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, 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（I P C）） Int.Cl. B01D53/14-18, 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 日本国公開実用新案公報 日本国実用新案登録公報 日本国登録実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 1 9 7 1 - 2 0 1 0 年 1 9 9 6 - 2 0 1 0 年 1 9 9 4 - 2 0 1 0 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） CA/REGISTRY(STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)			
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 2007/135028 A1 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 2007.11.29, 第3 頁第18行-第7頁第19行 & EP 2024059 A1	1 - 5	
A	JP 7-246315 A (関西電力株式会社) 1995.09.26, 請求項1 & US 5744110 A & EP 0671200 A2	1 - 5	
A	JP 2000-229219 A (工業技術院長) 2000.08.22, 【0006】 (フ ァミリーなし)	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 1 . 0 1 . 2 0 1 0		国際調査報告の発送日 0 2 . 0 2 . 2 0 1 0	
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） 齊藤 光子 電話番号 03-3581-1101 内線 3468	4 Q 4 4 3 5