

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2023-514032
(P2023-514032A)

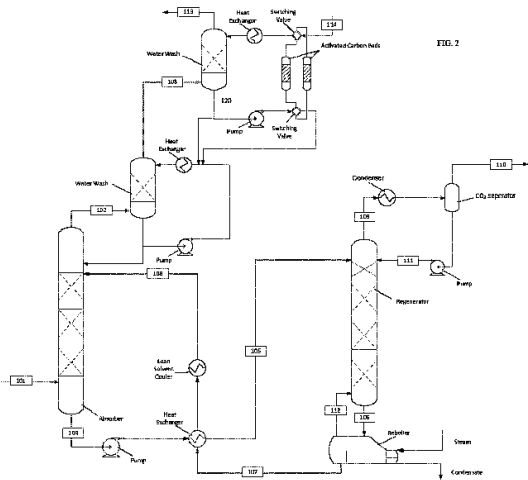
(43)公表日 令和5年4月5日(2023.4.5)

(51)国際特許分類		F I	テーマコード (参考)	
C 0 2 F	1/28 (2023.01)	C 0 2 F	1/28	D 4 D 0 0 2
B 0 1 D	53/62 (2006.01)	B 0 1 D	53/62	4 D 6 2 4
B 0 1 J	20/20 (2006.01)	B 0 1 J	20/20	4 G 0 6 6
B 0 1 J	20/34 (2006.01)	B 0 1 J	20/34	A
		B 0 1 J	20/34	B
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全25頁)				
(21)出願番号	特願2022-541304(P2022-541304)	(71)出願人	507021506	
(86)(22)出願日	令和3年1月26日(2021.1.26)		リサーチ トライアングル インスティテ	
(85)翻訳文提出日	令和4年8月25日(2022.8.25)		ュート	
(86)国際出願番号	PCT/US2021/015050		アメリカ合衆国 ノースカロライナ 2 7	
(87)国際公開番号	WO2021/154704		7 0 9, リサーチ トライアングル パ	
(87)国際公開日	令和3年8月5日(2021.8.5)		ーク, イースト コーンウォリス ロード	
(31)優先権主張番号	62/967,338		3 0 4 0	
(32)優先日	令和2年1月29日(2020.1.29)	(74)代理人	100147485	
(33)優先権主張国・地域又は機関			弁理士 杉村 憲司	
	米国(US)	(74)代理人	230118913	
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA		弁護士 杉村 光嗣	
	,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(	(74)代理人	100179866	
	AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A		弁理士 加藤 正樹	
	T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR	(72)発明者	ポール モブレー	
	,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,		アメリカ合衆国 ノースカロライナ州 2	
	最終頁に続く		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 工業処理で使用される洗浄液中のアミン濃度を低下させるための方法及びシステム

(57)【要約】

酸性ガススクラビングプロセスにおいて洗浄セクション
を
出
る
洗
浄
液
流
中
の
ア
ミ
ン
の
濃
度
を
低
下
さ
せ
る
方
法
は、
酸
性
ガ
ス
ス
ク
ラ
ビ
ン
グ
プ
ロ
セ
ス
の
洗
浄
セ
ク
シ
ョ
ン
を
出
る
洗
浄
液
流
を
吸
着
材
料
に
導
入
す
る
工
程
で
あ
っ
て、洗
浄
液
流
が
第
一
濃
度
の
ア
ミ
ン
を
有
す
る
工
程
を
含
む。第
一
濃
度
の
ア
ミ
ン
を
有
す
る
洗
浄
液
流
は、吸
着
材
料
に
流
さ
れ、吸
着
材
料
は
ア
ミ
ン
の
少
な
く
と
も
一
部
を
保
持
す
る
こ
と
に
よ
り、第
二
の
低
下
し
た
濃
度
の
ア
ミ
ン
を
有
す
る
洗
浄
液
流
を
提
供
す
る。ア
ミ
ン
濃
度
が
低
下
し
た
洗
浄
液
は、再
循
環
さ
れ
洗
浄
セ
ク
シ
ョ
ン
に
戻
り、ス
ク
ラ
ビ
ン
グ
さ
れ
る
酸
性
ガ
ス
か
ら
ア
ミ
ン
が
よ
り
効
果
的
に
除
去
さ
れ
る。吸
着
材
料
は、再
生
し
て
再
利
用
す
る
こ
と
が
で
き
る。再
生
さ
れ
た
吸
着
材
料
か
ら
回
収
さ
れ
た
ア
ミ
ン
は、プ
ロ
セ
ス
へ
再
循
環
し
て
再
利
用
す
る
こ
と
が
で
き
る。



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

酸性ガススクラビングプロセスにおいて洗浄セクションを出る洗浄液流中のアミンの濃度を低下させる方法であって、

前記酸性ガススクラビングプロセスの前記洗浄セクションを出る前記洗浄液流を吸着材料に導入する工程であって、前記洗浄液流が、第一濃度のアミンを有する、導入する工程と、

前記第一濃度のアミンを有する前記洗浄液流を前記吸着材料に流す工程であって、前記吸着材料が前記アミンの少なくとも一部を保持し、それにより、第二の低下した濃度のアミンを有する洗浄液流を提供する、流す工程と、

を含む、方法。

10

【請求項 2】

前記洗浄液が、水である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記洗浄液が、有機溶媒である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

スクラビングされる前記酸性ガスが、CO₂である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記吸着材料が、活性炭である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記活性炭が、石炭系活性炭である、請求項 5 に記載の方法。

20

【請求項 7】

アミンが、疎水性アミンを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記吸着材料が、前記第一濃度のアミンを有する前記洗浄液流が導入される固定吸着床の形態である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記洗浄液流中のアミンの前記第一濃度が、前記流の総重量の約 0.001～約 20 重量%である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

アミンの前記第一濃度が、約 0.001～0.02 重量%である、請求項 9 に記載の方法。

30

【請求項 11】

アミンの前記第一濃度が、約 0.01～0.1 重量%である、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 12】

アミンの前記第一濃度が、約 0.1～1 重量%である、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 13】

アミンの前記第一濃度が、約 1～10 重量%である、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 14】

アミンの前記第二の低下した濃度が、前記流の総重量の 0～約 1 重量%である、請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 15】

アミンの前記第二の低下した濃度が、約 0.～0.1 重量%である、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

アミンの前記第二の低下した濃度が、約 0.001～0.1 重量%である、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 17】

アミンの前記第一濃度が、約 0.001～10 重量%であり、アミンの前記第二の低下した濃度が、0～0.1 重量%である、請求項 1 に記載の方法。

50

【請求項 18】

前記吸着材料が、1 時間～15 時間の運転時間に対して少なくとも 30 % である平均吸着効率を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 19】

前記平均吸着効率が、1 時間～10 時間の運転時間で少なくとも 50 % である、請求項 18 に記載の方法。

【請求項 20】

前記吸着材料が、約 0.015 g - アミン / g - 吸着剤～約 0.5 g - アミン / g - 吸着剤である作業能を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 21】

前記作業能が、約 0.15 ～約 0.25 g アミン / g 吸着剤である、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 22】

前記吸着材料が、第一吸着床としての第一容器に收容され、それにより前記第一濃度のアミンを有する前記洗浄流が前記第一容器に導入されて、前記第一吸着床に流れる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 23】

前記第一容器を、吸着材料の第二床を含む第二容器と交換し、それにより、前記第一濃度のアミンを有する前記洗浄流が前記第二容器に導入されて、前記第二吸着床に流れる、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 24】

前記第一容器が前記第二容器と交換されたときに、前記方法が中断されないように前記方法が継続される、請求項 23 に記載の方法。

【請求項 25】

酸性ガススクラビングプロセスガス流出物中のアミンの濃度を低下させる方法であって、

酸性ガスを含む排ガスを吸収容器に導入する工程であって、前記容器が、50 % 未満の水と 1 つ以上のアミンとを含む溶液を含む溶媒を含む、導入する工程と；

前記排ガスを前記溶媒に流し、それにより前記排ガスからの前記酸性ガスの少なくとも一部を前記溶媒に吸収させ、かつ前記溶媒の少なくとも一部を前記排ガスに吸収させて、これによりアミン濃度が増加し、かつ酸性ガス濃度が低下したガスを形成する工程と；

アミン濃度が増加した前記ガスを洗浄セクションで洗浄液で洗浄し、それにより前記ガスから前記アミンの少なくとも一部を除去し、除去されたアミンを前記洗浄液に吸収させる工程と；

前記洗浄セクションを出た前記洗浄流を吸着材料に導入する工程であって、前記洗浄流が、第一濃度のアミンを有する、導入する工程と；

前記第一濃度のアミンを有する前記洗浄流を前記吸着材料に流し、前記吸着材料が前記アミンの少なくとも一部を保持し、それにより、第二の低下した濃度のアミンを有する洗浄流を提供する工程と；

前記第二の低下した濃度のアミンを有する前記洗浄流を、前記洗浄セクションで再使用するために前記洗浄セクションに再循環させ、それによって比較的低濃度のアミンを含む再循環洗浄流を前記洗浄セクションに提供し、前記洗浄セクションにおけるアミン除去の効果を向上させ、それにより前記酸性ガススクラビングプロセスガス流出物中のアミンの前記濃度を低下させる工程と、

を含む、方法。

【請求項 26】

前記洗浄液が、水である、請求項 25 に記載の方法。

【請求項 27】

前記洗浄液が、有機溶媒である、請求項 25 に記載の方法。

【請求項 28】

スクラビングされる前記酸性ガスが、 CO_2 である、請求項 25 に記載の方法。

【請求項 29】

前記吸着材料が、活性炭である、請求項 25 に記載の方法。

【請求項 30】

アミンが、疎水性アミンを含む、請求項 25 に記載の方法。

【請求項 31】

再利用のために吸着材料を再生する方法であって、

初期濃度のアミンが付着している前記吸着材料に蒸気又は有機溶媒を導入する工程と；

前記蒸気又は前記有機溶媒を流すことによって前記吸着材料を処理し、これにより、付着した前記アミンの少なくとも一部が前記吸着材料から脱離し、蒸気又は有機溶媒による処理後には前記吸着材料に付着したアミンが第二の低下した濃度のアミンを有し、それにより前記吸着材料の再利用が可能になるようにする工程と、

を含む、方法。

【請求項 32】

前記吸着剤を蒸気で処理する、請求項 31 に記載の方法。

【請求項 33】

前記吸着剤を有機溶媒で処理する、請求項 31 に記載の方法。

【請求項 34】

前記アミンが、疎水性アミンを含む、請求項 31 に記載の方法。

【請求項 35】

脱離した前記アミンを、蒸気及び／又は凝縮水と脱離したアミンとを含む流れの形態で回収する工程をさらに含む、請求項 31 に記載の方法。

【請求項 36】

脱離した前記アミンを、有機溶媒と脱離したアミンとを含む流れの形態で回収する工程をさらに含む、請求項 31 に記載の方法。

【請求項 37】

前記吸着材料が、活性炭である、請求項 31 に記載の方法。

【請求項 38】

前記活性炭が、石炭系活性炭である、請求項 37 に記載の方法。

【請求項 39】

前記アミンが、 $0.005 \text{ g アミン} / \text{g - 炭素 - 分} \sim 0.025 \text{ g アミン} / \text{g - 炭素 - 分}$ の速度で脱離する、請求項 31 に記載の方法。

【請求項 40】

前記吸着材料が、5分～30分の時間で再生される、請求項 31 に記載の方法。

【請求項 41】

前記蒸気の温度が、 $100 \sim 150^\circ\text{C}$ である、請求項 31 に記載の方法。

【請求項 42】

アミンの前記第一濃度が、 $0.5 \sim 1 \text{ g - アミン} / \text{g - 炭素}$ である、請求項 31 に記載の方法。

【請求項 43】

アミンの前記第二濃度が、 $0.2 \sim 0.7 \text{ g - アミン} / \text{g - 炭素}$ である、請求項 31 に記載の方法。

【請求項 44】

CO_2 スクラビングプロセスで再利用するためにアミンを回収する方法であって、

CO_2 を含む排ガスを吸収容器に導入する工程であって、前記容器が、50%未満の水と1つ以上のアミンとを含む溶液を含む溶媒を含む、導入する工程と；

前記排ガスを前記溶媒に流し、これにより前記ガスからの前記 CO_2 の少なくとも一部を前記溶媒に吸収させ、かつ前記溶媒の少なくとも一部を前記ガスに吸収させて、これによりアミン濃度が増加し、かつ CO_2 濃度が低下したガスを形成する工程と；

アミン濃度が増加した前記ガスを洗浄水で洗浄し、これにより前記ガスから前記アミン

10

20

30

40

50

の少なくとも一部を除去し、除去された前記アミンを前記洗浄水に吸収させる工程と；

吸収された前記アミンを有する前記洗浄水を吸着材料に導入する工程と；

吸収された前記アミンを含む前記洗浄水を前記吸着材料に流す工程であって、前記吸着材料が前記アミンの少なくとも一部を保持し、これにより、低下したアミン濃度を有する洗浄水を提供する、流す工程と；

保持された前記アミンが付着した前記吸着材料に蒸気又は有機溶媒を導入して流すことによって前記吸着材料を処理し、それによって保持された前記アミンの少なくとも一部を除去する工程と；

蒸気又は有機溶媒及び／又は凝縮水と、前記吸着材料から除去されたアミンとを含む回収されたアミン流を形成する工程と；

前記回収されたアミン流をCO₂スクラビングプロセスに再導入する工程と、
を含む、方法。

【請求項 45】

CO₂濃度が低下した前記ガスを洗浄するために使用される前記洗浄水が、約20℃～約45℃の温度を有する、請求項44に記載の方法。

【請求項 46】

前記洗浄水が、約20℃～約30℃の温度を有する、請求項45に記載の方法。

【請求項 47】

前記洗浄水が、約30℃～約45℃の温度を有する、請求項45に記載の方法。

【請求項 48】

前記回収されたアミン流を蒸留して精製アミンを生成する工程をさらに含む、請求項44に記載の方法。

【請求項 49】

前記アミンが、N-メチルベンジルアミンと、ジ-エチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジブチルエーテル及びテトラエチレングリコールジブチルエーテルの混合物とを含む疎水性溶媒に由来する、請求項1、25、31又は44のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 50】

前記アミンが、N-メチルベンジルアミンと、ジ-エチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジブチルエーテル及びテトラエチレングリコールジブチルエーテルの混合物とを含む疎水性溶媒に由来する、請求項50に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【連邦政府資金による研究開発の記載】

【0001】

この発明は、米国エネルギー省から授与されたDE-FE0031660の政府支援を受けて行われたものである。政府はこの発明に一定の権利を有する。

【0002】

（関連出願の相互参照）

本出願は、2020年1月29日に出願された米国仮特許出願第62／967,338号の優先権を主張し、その全体が参照により本明細書に組み込まれるものとする。

【0003】

（発明の分野）

本発明は、工業プロセスで使用される洗浄液からのアミン除去に関するものである。例えば、アミン製造施設からの廃水からのアミン除去又はCO₂捕捉プロセスで使用される洗浄水からのアミン除去である。

【背景技術】

【0004】

（背景の考察）

工業プロセスでは、効率を高め、コスト及び環境への影響を削減するために、材料を回収して再利用することが望まれる。アミンは、例えば、アミン製造及びプロセスガス流が

10

20

30

40

50

ら CO_2 などの酸性ガスを除去するためのアミン-溶媒ベースのプロセスなど、工業プロセスで広く使用されている。その結果、アミンが工業用水流に含まれることが多い。アミン及び水を再循環して再利用するために、洗浄液流、例えば CO_2 スクラビングプロセスの水流からアミンを除去する方法を見つけ出すことが望まれる。

【0005】

燃焼後の CO_2 捕捉のための溶媒ベースのプロセスは、通常、吸収カラムにおいて煙道ガスを CO_2 スクラビング溶媒と接触させることを伴う。本出願の文脈において、スクラビング溶媒はアミンベースのスクラビング溶媒である。溶媒は、煙道ガスから CO_2 を吸収し、煙道ガス流は、 CO_2 含有量が減少した状態で吸収カラムから排出される。煙道ガスは、ガス吸収カラムから排出される蒸気及びエアロゾルの形で溶媒からアミンも収集する。炭素捕捉操作からの排出を減らし、大気中に失われるアミンを減らすために、同伴アミンを回収することが望まれる。

10

【0006】

アミン蒸気を含む処理済煙道ガスは、通常水洗浄カラムでスクラビングされ、アミン排出及びアミン損失が低減される。あるいは、有機溶媒を使用して、処理済み煙道ガスからアミン蒸気をスクラビングすることもできる。洗浄後、処理済ガスはベントに送られる。捕捉したアミンを洗浄水から除去し、回収したアミンを吸収器に戻し、溶媒を再利用することが望ましい。また、浄化した水を洗浄水サイクルで再利用することが望ましい。浄化した洗浄水は、水洗浄からのアミン排出量を低下させる能力も有するため、洗浄水からアミンを除去することにより、処理済煙道ガスから除去されるアミンが増加する。当業者であれば理解できるように、浄化した洗浄水中のアミン濃度が低いほど、浄化した洗浄水は、処理済煙道ガスからアミンを除去するのに効果的である。

20

【0007】

図1に、水洗浄を伴う従来の燃焼後 CO_2 捕捉プロセスの概略を示す。例えば、 H_2S 、 SO_2 及び HCl などの他の酸性ガスも、酸性ガススクラビングプロセスで除去できることが理解されよう。米国特許第9,155,990号（その内容全体が参照により本明細書に組み込まれる）には、 CO_2 捕捉プロセスが記載されている。このプロセスで、図1を参照すると、炭素質燃料の燃焼からの排ガスは、ライン101を通して CO_2 捕捉プラントに入る。

【0008】

CO_2 捕捉プラントに入る排ガスの温度は、通常、約 25°C ～約 60°C である。排ガス（ライン101から入る）は、 CO_2 吸収器の下部に導入され、そこで排ガスは、吸収器の下部から上部へ、貧液体吸収溶媒、すなわち CO_2 を吸収し、貧吸収ライン108を通じて吸収器の上部に導入される溶媒に対して向流に流れる。 CO_2 貧ガス、すなわち CO_2 の相当部分が除去された吸収器排ガスは、吸収器の上部（流れ102）を通過して除去され、水洗浄セクションに入り、洗浄セクションの循環水によって溶媒の蒸気が除去される。その後、低 CO_2 の処理済ガス（流れ103）は、ベントに放出される。富溶媒、すなわち CO_2 の大部分を吸収した溶媒は、吸収器の底にある富吸収ライン104を通過して吸収器から除去される。

30

【0009】

富溶媒はルーティングされ、熱交換器で吸収塔に戻される貧溶媒に対して、通常 $90\sim 110^\circ\text{C}$ の範囲の温度に加熱された後、富溶媒（ライン105）は再生カラムに導入される。再生カラムでは、富溶媒は、再生再沸器で溶媒の一部を加熱して発生した蒸気に対向して下向きに流れる。貧溶媒は、ライン106で再生カラムの底部にある再生器から出る。貧溶媒は、ライン106を介して再生再沸器に導入され、ここで貧溶媒は、通常 $110\sim 130^\circ\text{C}$ の範囲の温度に加熱され、高温溶媒から CO_2 をさらに除去して CO_2 と水とを含む蒸気流を生成し、これはライン112で再生器に入れられる。

40

【0010】

貧溶媒は再沸器から引き出され（ライン107）、再循環され吸収器に戻る（ライン108経由）。溶媒から放出された CO_2 、水蒸気及び少量の溶媒は、再生器の上部にある

50

ガス取出ライン（ライン１０９）を通して再生器から取り出される。ガス取出ライン１０９のガスは、凝縮器で冷却され、主にＣＯ₂を含む残りのガスから水と少量の溶媒が凝縮される。ＣＯ₂ガス及び一部の残留水蒸気は、乾燥、圧縮及び隔離などのさらなる処理又は別のプロセスでの利用（ライン１１０経由）のために、ＣＯ₂分離器から取り出される。ＣＯ₂分離器内の凝縮水及び溶媒は、（ライン１１１経由で）取り出され、再生器の上部にポンプで戻される。

【００１１】

ＣＯ₂の除去に用いられる典型的な溶媒は、アミン（モノエタノールアミン（ＭＥＡ）、ジエタノールアミン（ＤＥＡ）、メチルジエタノールアミン（ＭＤＥＡ）、２－アミノ１－プロパノール（ＡＭＰ）など）の水溶液又はアミンの混合物である。これらの溶媒は、（図１に示すように）水洗浄又は有機溶媒洗浄を伴う排出規制の対象となる。捕捉したアミンを洗浄水又は有機溶媒から除去し、回収したアミンを吸収器に戻して溶媒を再利用することが望まれる。また、浄化した水又は浄化した有機溶媒を洗浄サイクルで再利用して洗浄効果を高めることが望ましい。捕捉したアミンが比較的多く除去された浄化した洗浄流は、洗浄サイクルでアミンを除去するのにより効果的である。

10

【発明の概要】

【００１２】

本発明の第一の態様では、酸性ガススクラビングプロセスにおいて洗浄セクションを出る洗浄液流中のアミン濃度を低下させる方法は、酸性ガススクラビングプロセスの洗浄セクションを出る洗浄液流を吸着材料に導入することを含み、ここで洗浄液流は第一濃度のアミンを有し、第一濃度のアミンを有する洗浄液流を吸着材料に流し、吸着材料がアミンの少なくとも一部を保持して、それによって第二の低下した濃度のアミンを含む洗浄液流を与えることを含む。洗浄液は、水、有機溶媒又はそれらの組み合わせであり得る。吸着材料は、活性炭、例えば、石炭系活性炭であり得る。アミンは、疎水性アミンを含み得る。

20

【００１３】

本発明の第二の態様では、酸性ガススクラビングプロセスガス流出物中のアミンの濃度を低下させる方法は、酸性ガスを含む排ガスを吸収容器に導入する工程であって、溶媒を含む容器が、５０％未満の水と１つ以上のアミンとを含む溶液を含むものである工程と；排ガスを溶媒に流し、それにより排ガスからの酸性ガスの少なくとも一部を溶媒に吸収させ、溶媒の少なくとも一部を排ガスに吸収させて、これによりアミン濃度が増加し、酸性ガス濃度が低下したガスを形成する工程と；アミン濃度が上昇したガスを洗浄セクションで洗浄液により洗浄し、それによりガスからアミンの少なくとも一部を除去し、除去されたアミンを洗浄液に吸収させる工程と；洗浄セクションを出た洗浄流を吸着材料に導入する工程であって、洗浄流が第一濃度のアミンを有する工程と、第一濃度のアミンを有する洗浄流を吸着材料に流し、吸着材料がアミンの少なくとも一部を保持することにより、第二の低下した濃度のアミンを有する洗浄流を提供する工程と、第二の低下した濃度のアミンを有する洗浄流を、洗浄セクションで再使用するために洗浄セクションに再循環させ、それによって比較的低濃度のアミンを含む再循環洗浄流を洗浄セクションに供給し、洗浄セクションにおけるアミン除去の効果を向上させ、それにより酸性ガススクラビングプロセスガス流出物中のアミン濃度を低下させる工程とを含む。洗浄液は、水、有機溶媒又はそれらの組み合わせであり得る。吸着材料は、活性炭、例えば石炭系活性炭であり得る。アミンは、疎水性アミンを含み得る。

30

40

【００１４】

本発明の第三の態様では、再利用のために吸着材料を再生する方法は、初期濃度のアミンが付着している吸着材料に蒸気を導入する工程と、蒸気を流すことによって吸着材料を処理し、これにより、付着したアミンの少なくとも一部が吸着材料から脱離し、蒸気処理後には吸着材料に付着したアミンは第二の低下した濃度を有し、それにより吸収材料の再利用が可能になるようにする工程とを含む。

【００１５】

50

本発明の第四の態様では、CO₂スクラビングプロセスで再利用するためにアミンを回収する方法は、CO₂を含むガスを吸収容器に導入する工程であって、溶媒を含む容器が、50%未満の水と1つ以上のアミンとを有する溶液を含む工程と；ガスを溶媒に流し、それによりガスからのCO₂の少なくとも一部が溶媒に吸収され、溶媒の少なくとも一部がガスに吸収され、それによって、アミン濃度が増加したガスが形成される工程と；アミン濃度が増加したガスを洗浄水で洗浄することにより、ガスからアミンの少なくとも一部を除去し、除去されたアミンを洗浄水に吸収させる工程と；吸収されたアミンを有する洗浄水を吸着材料に導入する工程と；吸収されたアミンを含む洗浄水を吸着材料に流す工程であって、吸着材料がアミンの少なくとも一部を保持することにより、アミン濃度が低下した洗浄水を提供する工程と；保持されたアミンが付着した吸着材料に蒸気を導入して流すことによって吸着材料を処理し、それによって保持されたアミンの少なくとも一部を除去する工程と；蒸気及び／又は凝縮水と、吸着材料から除去されたアミンとを含む回収されたアミン流を形成する工程と；回収したアミン流をCO₂スクラビングプロセスに再導入する工程とを含む。

10

【0016】

本発明の前述の一般的な説明及び以下の詳細な説明はいずれも例示的なものであるが、本発明を限定するものではないことを理解されたい。

【図面の簡単な説明】

【0017】

本発明のより完全な理解及びそれに付随する利点の多くは、添付の図面と関連して考慮される場合、以下の詳細な説明を参照することによってより良く理解されるにつれて、容易に得られるであろう。

20

【図1】水洗浄を伴う従来のCO₂捕捉システムの概略図である。

【図2】本明細書に記載の方法を用いたプロセスフロー図の例示的な実施形態を示す概略図である。

【図3】吸着セクション及び脱着セクションを含む2システム方式の概略図である。

【図4】貧アミン及び富アミンを含む0～3重量%のアミン濃度対導電率のグラフである。

【図5】様々なサイクル中の吸着剤の吸着効率を経時的に示すグラフである。

【図6】様々なサイクル中の脱着速度対時間を比較したグラフである。

30

【図7】各吸着及び脱着工程後の推定累積負荷と、様々なサイクル中の作業能を示すグラフである。

【図8】パーセント単位の吸着効率対分単位の時間を示すグラフである。

【図9】各吸着工程及び脱着工程後の累積負荷と、様々なサイクル中の作業能とを示すグラフである。

【図10】選択したサイクルにおける各吸着剤の効率をパーセントで示すチャートである。

【図11】吸着剤1及び吸着剤2の相対的な作業能を比較するチャートである。

【図12】モデルによって作成された、流出アミン対導入アミン及び洗浄温度のプロットである。

40

【図13】捕捉率対導入アミン及び洗浄温度のプロットである。

【図14】第二水洗浄用出口流のアミン排出濃度を経時的に示す折れ線グラフである。

【図15】第二水洗浄のサンプ水流及びトップ水流におけるアミン排出濃度を経時的に示す折れ線グラフである。

【発明を実施するための形態】

【0018】

本明細書には、洗浄液中のアミンの濃度を低下させる方法が記載されている。本明細書に記載される例示的な実施形態は、洗浄液中のアミンの濃度を低下させることに関するものである。しかしながら、当業者であれば、洗浄液が有機溶媒を含み得ることを理解するであろう。アミンは、多くの工業プロセスにおいて水流中に存在する。例えば、アミンは

50

、アミン製造施設から排出される廃水中に存在し得る。さらに、上述したように、アミンは、CO₂スクラビングプロセスなどの酸性ガススクラビングプロセスで使用される洗浄水中に見出すことができる。水中のアミン濃度を低下させるための本明細書に記載の方法は、多くの異なる用途において効果的に使用することができる。水からアミンを除去することは、本出願では、CO₂スクラビングプロセスにおける洗浄水の文脈で説明されるであろう。しかしながら、当業者であれば、アミン除去プロセスが他の産業状況でも適用可能であることを理解するであろう。

【0019】

CO₂スクラビングプロセスでは、炭素質燃料の燃焼からの排ガス中に存在するCO₂が、吸収カラム内の液体吸収溶媒（例えば、アミンの水溶液）に吸収される。CO₂貧ガス（すなわち、CO₂の大部分が除去された吸収カラム排ガス）は、吸収カラムの上部から出て洗浄セクションに入り、洗浄セクションの循環する液体洗浄によってアミン溶媒に由来するアミンが除去される。洗浄液は、水、有機溶媒又はそれらの組み合わせであり得る。洗浄液として使用される有機溶媒の例としては、トリエチレングリコールジブチルエーテル、Genosorb（登録商標）1843が挙げられる。トリエチレングリコールジブチルエーテル及びGenosorb（登録商標）1843などの溶媒の疎水性は、多くの疎水性アミンの疎水性と同様であるため、それらのアミンに対して高い溶解度を有し、洗浄液としての役割も果たし、さらに蒸気圧が低いため、プロセスからの排出に寄与しない。他の例示的な有機溶媒には、プロパノール、ブタノール、ジクロロメタン、ジエチレングリコールジブチルエーテル、テトラエチレングリコールジブチルエーテル又はこれらの組み合わせが含まれるが、これらに限定されるものではない。洗浄セクションを出る洗浄流中のアミンの濃度を低下させる方法は、CO₂スクラビングプロセスの洗浄セクションを出る洗浄流を吸着材料に導入することを含み、洗浄流は第一の比較的高い濃度のアミンを有する。第一濃度のアミンを有する洗浄流は、吸着材料がアミンの少なくとも一部を保持するように、吸着材料に流される。吸着材料を通過した後の洗浄水は、第二の低下した濃度のアミンを有する。吸着とは、気体、液体又は溶解した固体から、原子、イオン又は分子が表面に付着することである。吸着は吸収とは異なり、液体又は気体（被吸収物）が液体又は固体（吸収剤）にそれぞれ溶解又は浸透することである。

【0020】

吸着剤は、例えば粉末状、顆粒状及び押し出し成形など、様々な物理的形態であり得る。各形態は多くのサイズで提供される。使用される形態やサイズは、一般に用途に依存する。吸着剤は一般に、高い耐摩耗性、高い熱安定性、及び小さな孔径を有し、これにより高い露出表面積、ひいては高い吸着容量が提供される。実施形態において、吸着材料は、1時間～15時間の運転時間に対して少なくとも30%である平均吸着効率を有し得る。他の実施形態では、吸着材料は、1時間～10時間の運転時間に対して少なくとも50%の平均吸着効率を有し得る。

【0021】

本明細書に記載のプロセスの実施形態において、洗浄流からアミンを除去するために使用される吸着材料は、活性炭である。活性炭は、主に炭素原子で構成された複雑な構造を有する炭素質で高多孔性の吸着媒体である。活性炭は一般に、炭素層間に隅、割れ目、亀裂及び隙間のある高多孔質構造を有する。活性炭は、ヤシ殻、泥炭、硬質及び軟質の木材、褐炭、瀝青炭、オリブの種及び様々な炭素質の特殊材料から製造することができる。

【0022】

活性炭の構造に固有の細孔ネットワークにより、活性炭は効果的な吸着剤となる。場合によっては、吸着する分子よりわずかに大きな細孔で吸着することもあり、そのため、吸着する分子と活性炭の細孔径を一致させることが重要である。理論にとらわれることなく、分子はファンデルワールス力又は他の引力結合によって炭素の内部細孔構造内に捕捉され、固体表面に蓄積されると考えられている。

【0023】

一般的に活性炭は、内部表面積が大きいほど炭素の効果が高いとされている。活性炭の

表面積は大きい。500～1500 m²/g 以上の場合がある。活性炭の全細孔容積は、活性炭の粒子内部のすべての細孔空間を指す。一般に、細孔容積が大きいほど効果は高い。しかし、吸着する分子のサイズが細孔サイズとうまく一致しない場合、細孔容積の一部が利用されないことになる。

【0024】

記載されたプロセスの一実施形態において、活性炭は石炭系活性炭である。石炭系活性炭は、比較的高濃度のアミン、例えば、比較的高濃度の疎水性アミンを吸着するのに使用するのに有益であり得る。石炭系活性炭は、パーセントレベルの量のアミン、例えば、パーセントレベルの量の疎水性アミンを吸着するために使用することができる。

【0025】

別の実施形態では、吸着剤は、固定吸着床の形態の石炭系活性炭であり、これを介して、第一濃度のアミンを有する水が、固定吸着床を流れる流れとして導入される。プロセスは、1つの床が吸着容量に近づくか、又は到達したときに互いに切り替えることができる複数の固定吸着床を含み得る。

【0026】

水から除去されるアミンは、適用可能な工業プロセスでの使用に適した任意のアミンであり得る。例示的なアミンには、第一級アミン、第二級アミン、ジアミン、トリアミン、テトラアミン、ペンタミン、環状アミン、環状ジアミン、アミンオリゴマー、ポリアミン、アルカノールアミン又はそれらの混合物が含まれ得る。一実施形態において、アミンは、約8～約15のpKaを有する。別の実施形態では、アミンは、第一級アミン、第二級アミン、ジアミン、トリアミン、テトラアミン、ペンタミン、環状アミン、環状ジアミン、アミンオリゴマー、ポリアミン、アルコールアミン、グアニジン、アミジン及びこれらの混合物からなる群から選択される。考えられる適切なアミンとしては、これらに限定されないが、1,4-ジアザビシクロウンデカ-7-エン(「DBU」)；1,4-ジアザビシクロ-2,2,2-オクタン；ピペラジン(「PZ」)；トリエチルアミン(「TEA」)；1,1,3,3-テトラメチルグアニジン(「TMG」)；1,8-ジアザビシクロウンデカ-7-エン；モノエタノールアミン(「MEA」)；ジエチルアミン(「DEA」)；エチレンジアミン(「EDA」)；1,3-ジアミノプロパン；1,4-ジアミノブタン；ヘキサメチレンジアミン；1,7-ジアミノヘプタン；ジエタノールアミン；ジイソプロピルアミン(「DIPA」)；4-アミノピリジン；ペンチルアミン；ヘキシルアミン；ヘプチルアミン；オクチルアミン；ノニルアミン；デシルアミン；tert-オクチルアミン；ジオクチルアミン；ジヘキシルアミン；2-エチル-1-ヘキシルアミン；2-フルオロフェネチルアミン；3-フルオロフェネチルアミン；3,5-ジフルオロベンジルアミン；3-フルオロ-N-メチルベンジルアミン；4-フルオロ-N-メチルベンジルアミン；N-メチルベンジルアミン；イミダゾール；ベンズイミダゾール；N-メチルイミダゾール；1-トリフルオロアセチルイミダゾール；1,2,3-トリアゾール；1,2,4-トリアゾール；及びこれらの混合物が含まれる。一実施形態では、アミンは、N-メチルベンジルアミン、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジブチルエーテル、テトラエチレングリコールジブチルエーテル又はこれらの組み合わせを含み得る。さらに、アミンは、N-メチルベンジルアミンと、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジブチルエーテル及びテトラエチレングリコールジブチルエーテルの混合物から構成され得る。

【0027】

一実施形態において、潜在的なアミンには、疎水性アミンが含まれる。疎水性アミンは、水貧溶媒、すなわち、水が50%未満の溶媒においてよく使用される。水分含有量が減少するため、水貧溶媒中のアミンの濃度は比較的高くなる。あるいは、多くのCO₂捕捉プロセスでは、水系溶媒中の親水性アミンが使用される。水系溶媒中の水の量は、水貧溶媒に含まれる水の量よりも相対的に多い。その結果、水系溶媒中の親水性アミンの濃度は、水貧溶媒中の疎水性アミンの濃度より相対的に低い。したがって、各溶媒中のアミンの蒸気圧によっては、洗浄液から除去される疎水性アミンの量が、親水性アミンを有する水

10

20

30

40

50

系溶媒を使用する対応する系よりも相対的に多くなる場合がある。また、疎水性アミンの疎水性により、親水性アミンと比較して、洗浄液に吸収されるアミンへの親和性が低下し、吸収のための駆動力が低くなる。その結果、一般に疎水性アミンは親水性アミンと比較して洗浄セクションの効果が低下する。ここで詳述する方法を使用して、疎水性アミンを含むガスの洗浄効果を向上させることができる。

【0028】

本明細書に記載の方法は、アミンがそれに吸着された後、再利用のために吸着材料を再生する方法も含む。当業者であれば理解できるように、効率を高め、コスト及び環境への影響を低減するために、工業プロセスにおいて材料を再利用することが望まれる。吸着剤は、それに吸着したアミンを除去又は脱離することによって再生することができる。実施形態において、アミンは、蒸気又は有機溶媒を用いて脱離することができる。吸着材料からアミンを脱離するために使用される例示的な有機溶媒は、活性炭をメタノールで処理することを含む。得られたメタノールとアミンの溶液を蒸留して、再利用のための精製アミンを生成することができる。その他の例示的な有機溶媒としては、エタノール、イソプロパノール、アセトン、酢酸エチル、テトラヒドロフランが含まれるが、これらに限定されるものではない。

【0029】

例示的な実施形態では、アミンが吸着された吸着材料に蒸気を導入し、その蒸気を流すことによって吸着材料を処理する。アミンが吸着された吸着材料に蒸気を接触させることにより、付着したアミンの少なくとも一部を吸着材料から脱離させ、吸着材料上のアミン濃度を低下させ、吸着材料の再利用を可能にすることができる。様々な流量の蒸気を使用することができる。例えば、蒸気の表面速度が2～20 m/分となるような流量を用いることができる。様々な温度の蒸気を使用することができる。例えば、約100～180℃の温度の水蒸気を使用することができる。水蒸気は、1～10 barの圧力であり得る。吸着剤は、除去されるアミンの種類、除去されるアミンの総体積、再生される吸着剤の種類、再生される吸着剤の量、再生に用いられる処理条件等に応じて、様々な時間、蒸気で処理され得る。例えば、蒸気による再生処理は、5分～60分程度の時間で行われ得る。例えば、蒸気再生は、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55又は60分間実行され得る。実施形態において、吸着床を含む複数の容器は、別の床がアミンの吸着に使用されている間に1つの床を再生することができるように、交換可能に使用することができる。1つの床がその吸着飽和限界又は容量に達したとき、又はプロセスの最適化のために、それは再生された床と切り替えられるか、又は交換され得る。

【0030】

本明細書に記載の方法は、再生された吸着材料から回収されたアミンをCO₂スクラビングプロセスで再利用することを含む。蒸気処理で吸着材料から脱離されたアミンは、蒸気又は蒸気から形成された凝縮水と結合し、回収流の形態で適切な場所でプロセスに戻すことができる。回収されたアミンは、凝縮水流中で比較的希薄であり得る。例えば、アミンは、流れ中1～10重量%であり得る。回収されたアミンを含む流れは、最初の水洗浄でシステムに再導入され得るか、又は吸収カラムで溶媒とともに再導入され得る。あるいは、用途に応じて、アミンを分離又は濃縮してさらに使用することができる。

【0031】

記載されたプロセスは、発電ユニットからのCO₂捕捉ユニットを含むプロセスガス流に由来するアミン、特に疎水性アミンを除去するための洗浄セクションの効率を向上させることが可能である。洗浄液、例えば洗浄水は、洗浄水からアミンを吸着する活性炭の切替可能な固定床を通して循環させることができる。活性炭床がアミンで飽和する前に、流れを別の炭素床に切り替え、最初の床を蒸気で再生することができる。このプロセスでは、吸着と再生を交互に行い、床を交換することができる。

【0032】

洗浄液中のアミンをより効果的に除去することで、洗浄液中のアミン濃度が低下し、浄化した洗浄液にアミンが吸着する駆動力が高まる。その結果、洗浄効率が向上し、洗浄液

10

20

30

40

50

からのアミン排出量を低減することができる。このプロセスにより、浄化した洗浄液中のアミンの重量分率が2桁減少し、処理済ガス中のアミンの平衡分圧も同様に減少することが、モデリングにより確認されている。

【0033】

図2は、本明細書に記載された方法を使用するプロセスフロー図の例示的な実施形態を示す概略図である。図2における番号付けは、両図に共通する処理ユニットについて、図1における番号付けと同じである。図2は、2つの水洗浄ユニット、第一水洗浄及び第二水洗浄を含む。流れ103は、第一水洗浄に導入され、流れ103は、第二水洗浄に導入される。水洗浄流出流れ120は、第二水洗浄を出て、アミン除去のための活性炭床に導入される。図2に見られるように、流れ120は、他の床がライン114を介して提供される蒸気で再生されている間、1つの吸着床を通してルーティングされ得る。吸着に使用される床は、切替弁を使用して再生される床と切り替えることができる。吸着床から出た洗浄水は第二水洗に再循環することができ、再生された吸着床から出た再生アミンは第一水洗に再循環することができ、回収したアミンは、既知の方法、例えば蒸留などを用いてさらに分離及び濃縮することができる。さらに、回収したアミンは、第一水洗浄ではなく、直接吸収カラムに戻すことができる。

【実施例】

【0034】

(実施例1)

吸着性能及び再生性能を評価するための試験を実施した。

【0035】

吸着剤のアミン捕捉特性を解析するために、着脱可能な固定吸着床を使用する2システムアプローチを使用した。図3は、吸着セクションと脱着セクションを含む2システムアプローチの概略図である。吸着システムは、アミンと水の溶液を入れた容器、固定吸着床及び回収容器から構成されている。床の吸着剤は、石炭系活性炭であった。再生システムは、蒸気源、同じ固定吸着床、凝縮器コイル及び回収容器が含まれていた。再生プロセスでは、固定吸着床の後にある温度プローブを使用して、蒸気が床を通過するタイミングを決定した。

【0036】

実験では、約6gの吸着剤にアミン溶液をポンプで通すことから1サイクルを始めた。一定時間吸着した後、床を切り離して蒸気発生装置に移し、2mL/分の蒸気でアミンを吸着剤から外した。床は8サイクルの試験を経た。表1に各サイクルの操作条件を示す。

【表1】

表1: 操作条件

	吸着	再生
試験長さ	65 分	65 分
サンプリング	4分サンプル、10分毎	4～6分サンプル、サンプル間2分
流量	～4g/分 1重量%アミンゾル	1～2g/分 蒸気

【0037】

最初の3サイクル中は、採取したサンプルを自動滴定装置で分析し、各サンプルのアミン重量%を決定した。3サイクルの後、導電率とアミン重量%の相関を示す検量線が、アミン重量%を決定する正確かつ効率的な手段であると判断された。図4は、貧アミン及び富アミンで0～3重量%のアミン濃度対導電率のグラフを示したものである。この校正は、0～3重量%の間で、既知の、調製アミン重量%標準の導電率を測定することによって作成された。この関係はべき乗則に非常によく適合することがわかり、 $\log - \log$

プロットにプロットして示している。1重量%を超える濃度では、非水系溶媒のアミンと水が二相になる可能性があるため、CO₂でバブリングして一相にした後のアミン重量%と導電率を比較する校正も作成した。濁った二相系を示したサンプルは、一相溶液が得られるまでCO₂で約1分間バブリングした。

【0038】

図5は、様々なサイクル中の吸着剤の吸着効率を経時的に示したものである。床の完全な破過は、4サイクル目まで起こらなかった。しかし、この破過プロファイルは、その後の試験で再現可能であった。

【0039】

吸着剤は、蒸気を用いて各サイクル中に再生され、脱着は高速で、ほとんどの脱着は蒸気曝露の最初の20分で起こることが分かった。図6は、様々なサイクル中の脱着速度対時間を比較したグラフである。図6は、ほとんどのサイクルについて、脱着速度を経時的に示している。温度プローブは、蒸気が平均10分で床を通過することを示し、それは凝縮液の最初の滴が床を離れてからわずか数分後のことであった。最初の3サイクルでは、吸着剤が床を通過するまで、最小限の脱着が行われた。このことは、吸着剤に捕捉したほぼすべての最初のアミンが吸着剤に強固に結合していることを示しているが、吸着剤にアミンが完全に負荷された後、アミンの一部が吸着剤から脱着される可能性があることを示している。

【0040】

各吸着及び脱着サイクル後のサンプルから、吸着剤へのアミンの累積負荷量を推定した。図7は、各吸着及び脱着工程後の推定累積負荷と、様々なサイクル中の作業能とを示すグラフである。図7は、吸着剤が全能力に達している間の最初の3サイクル中、脱着がないことを示す。4サイクル目から8サイクル目までは、約0.2~0.25g-アミン/g-吸着剤のより安定した作業能が測定された。累積負荷量の減少傾向は、最初の3サイクルでの測定性能から累積脱着負荷量はほぼ一定であると予想されるため、吸着量の過小評価が行われた可能性があることを示している。

【0041】

(実施例2)

2つの例示的な吸着剤について、吸着性能を評価するための試験を実施した。

【0042】

試験では、吸着剤1は石炭系活性炭であり、吸着剤2はヤシ殻系活性炭であった。試験では、吸着剤1は吸着剤2よりも効率的であることがわかった。

【0043】

実施例1で使用したのと同じ吸着設定を、実施例2の吸着剤1にも使用した。6グラムの吸着剤1の床で、4セットの試験条件を実施した。これらのセットは、濃度及び流量がアミン捕捉性能に与える影響を分析するために実施した。表2に、4セットの操作条件の概要を示す。

10

20

30

40

50

【表 2】

表2: 操作条件

サイクル#	アミン濃度 (重量%)	流量 (g/分)
1-8	1	~3.5
9	1	4
10-11	.02	50
12	1	3.75

10

【0044】

図8は、吸着効率(%)対時間(分)を示すグラフである。図8は、様々なサイクル中の経時的な吸着剤の吸着効率を示す。吸着床の破過は、サイクル10及び11の流量が高く、濃度が非常に低いため全体的な効率が低下したことを除いて、サイクル4で床が完全に負荷された後、再現性のあるパターンに従っていた。

20

【0045】

各吸着及び脱着サイクル中に出口で採取したサンプルから、吸着剤へのアミンの累積負荷量を推定した。図9は、各吸着及び脱着工程後の累積負荷と、様々なサイクル中の作業能とを示すグラフである。図9は、実施例1に実施例2の5回の運転を追加した場合の推定負荷及びその結果としての作業能を示す。サイクル10及び11の高流量により、より低い作業能が達成されたが、サイクル12による通常の実験条件では、0.15~0.2 g-アミン/g-吸着剤のより安定した作業能に戻ることがわかる。累積負荷量の減少傾向から、吸着の過小評価及び脱着の過大評価が考えられ、これは、どちらの要因も、サンプルが瞬間的ではなく、5~10分間のサンプル蓄積によるものであり、実験終了時に試験システム内に保持される液体を考慮していないためである。

30

【0046】

吸着剤2のアミン捕捉性能を吸着剤1と比較するために、5.3グラムの吸着剤2の床を新たに設置した。全5サイクルのうち3サイクルでは、アミン濃度を4 g/分の流量で1%に維持し、吸着剤2と吸着剤1を比較した。

【0047】

図10は、選択されたサイクルに対する各吸着剤の効率をパーセントで示すチャートである。図10は、吸着剤1と吸着剤2との間の各サイクルに対する全体的な吸着効率を比較する。図10に示されるサイクルは、1%のアミン濃度で~4 g/分で試験した。図10が示すように、平均して、吸着剤1は、吸着剤2よりも5~10%パーセント優れた効率を有していた。

40

【0048】

図11は、吸着剤1と吸着剤2との相対的な作業能を比較したチャートである。図11は、吸着剤1が吸着剤2よりも優れた性能を有することを示している。比較可能な吸着剤1サイクル4~8から、約0.2~0.25 g-アミン/g-吸着剤のより安定した作業能が測定された。吸着剤2サイクル1~4からは、約0.075~0.1 g-アミン/g-吸着剤の作業能が測定され、吸着剤1の性能の半分以下であった。

【0049】

(実施例3)

50

吸着床を使用しない疎水性アミンを用いた水洗浄性能を評価する試験を実施した。吸着床を使用することで、性能を向上させることができた。

【0050】

最適な操作条件を決定するために、様々な水洗浄のパラメータを調査した。温水洗浄を50℃で試験し、～1200ppmのアミンを洗浄液に入れ、～600ppmのアミンが吸着器から排出した。この結果は、疎水性アミンを使用した水洗浄の温度依存性を明らかにするものである。

【0051】

実験では、洗浄水へのアミン排出量、洗浄水温度、洗浄流量、ガス流量、吸収器への湿度レベルの影響を調査した。洗浄水中のアミン排出量及び洗浄水の温度が最も大きな影響を与えることがわかった。

10

【0052】

吸収器の入口ガスを加湿するためにオリフィス板を通して加える蒸気が、エアロゾル形成の核生成サイトとして機能するかどうかを確認するために、吸収器の湿度レベルを含めたが、洗浄カラムからのアミン排出量に統計的に有意な影響を与えることは確認されなかった。洗浄カラムへのアミン排出量を50～1050ppmの範囲で変化させた。洗浄カラムの温度を20℃～30℃の間で変化させ、冷洗浄段階の有効性を確認した。

【0053】

水洗浄からのアミン排出に最も大きな影響を与えるのは、導入アミン及び洗浄温度であった。図12は、モデルによって作成された流出アミン対導入アミン及び洗浄温度のプロットである。図12は、2段階の30℃での洗浄により、アミン排出量を1050ppmから約20～25ppmに低減できること、一方、2段階の20℃での水洗浄により、アミン排出量を1050ppmから10ppm未満に低減できることを示している。

20

【0054】

評価された別の指標は、洗浄水中に捕捉したアミンのパーセントと、洗浄水中へのアミンの変化及び洗浄水の温度との関係であった。図13は、捕捉率対アミン含有量及び洗浄温度のプロットである。これは、捕捉率が60%から90%台後半まで変化していることを示している。このセクションで説明した最初の試験でも、50℃、1000ppm以上のinでは、捕捉パーセントは約50%に減少することが示された。

【0055】

ガスと液体の流量の他の変数は、洗浄セクションからのアミン流出に対して、小さいながらも統計的に有意な影響を与えた。試験では、ガス速度を上げると、予想通りアミン濃度が高くなることが分かった。洗浄流量の影響は小さく、明確な傾向は見られなかった。流出アミンは液体流量を上げると減少し、導入アミンは1000ppmに固定されたが、液体流量を上げると増加し、導入アミンは50ppmとなった。

30

【0056】

(実施例4)

CO₂捕捉プロセスに活性炭吸着床を使用した場合の蒸気排出量を評価するための試験を実施した。

【0057】

図2に示すようなCO₂捕捉システムを2つの活性炭床を交互に稼働させて、蒸気排出を評価した。第二水洗浄からの出口流中のアミン放出濃度を測定した。経時的な出口流のアミン排出濃度(ppm)を、図14に示す。

40

【0058】

アミン排出量は、吸収器及び第一水洗浄の出口でも測定した。この値は、運転期間中一貫して、第一水洗浄の出口で約30ppm、吸収器の出口で約150ppmであった。表6は、図14に示される時間との調整により、各活性炭床の運転時間を提供する。表7は、吸収器及び第一水洗浄の出口におけるアミン排出量の測定値を提供する。

50

【表 3】

表6: 試験中の炭素床の運転時間

吸着床	開始時間	終了時間
床1	33	40
床2	40	82
床1	82	90
床2	90	116

10

【表 4】

表7: 試験中の吸収器及び第一水洗浄の出口でのアミン排出量

時間	吸収器出口 (ppm)	第一水洗浄出口 (ppm)
58	146.7	32.2
63	150.2	29.8
81	143.7	29.9
88	145.9	31.8
106	161.8	33.7

20

30

【0059】

運転開始時の第二水洗浄出口流のアミン排出濃度は10ppm近辺であり、活性炭床を用いた運転開始から数時間かけて1ppm未満まで低下した。第二洗浄水出口流のアミン排出濃度は、炭素吸着床の除去効率が低下し、洗浄水のアミン濃度が上昇するにつれて徐々に増加した。吸着床を交換した後、炭素床の再生量に応じて出口流のアミン濃度は再び減少した。

40

【0060】

両吸着床は、運転開始時に蒸気で部分的に再生された。床2は、82時間で運転から外された後、より完全に再生された。床1は、85時間目に完全に再生された。再生中、1つの床への蒸気は第二水洗浄の温度を一時的に上昇させ、排出の増加につながった。この影響は87時間に見られ、初期に排出が急上昇し、その後上昇した。110時間での床1の再生の影響も、図14に見られる。

【0061】

50

試験期間中の第二水洗浄のサンプ水流及びトップ水流中のアミン濃度を、図 15 に示す。サンプ水流の濃度は 0.0 重量% から始まり、システムが床 2 で吸着している間にゆっくりと増加した。洗浄水からの活性炭床のアミン除去は、82 時間で切り替える前の床後の水サンプルでアミン濃度が増加するのに伴って減少していることが分かる。洗浄水中のアミン濃度は、床 1 に切り替えた後に低下し、最後の 26 時間の試験では床 2 で再び上昇した。床を切り替える頻度又は交互に行う頻度及び再生の程度を最適化して、第二洗浄水中の所望の低アミン濃度を維持することができる。

【0062】

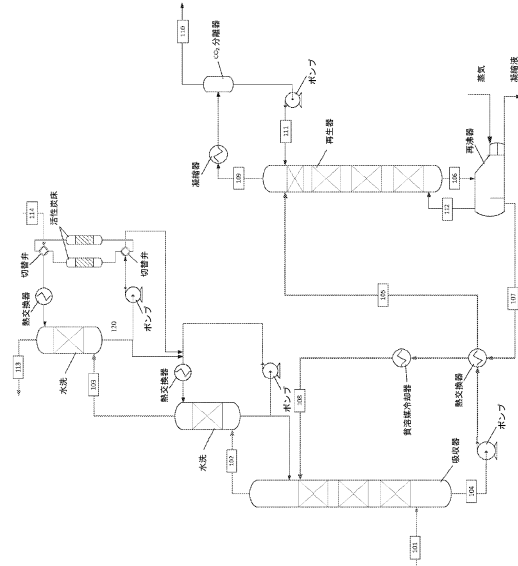
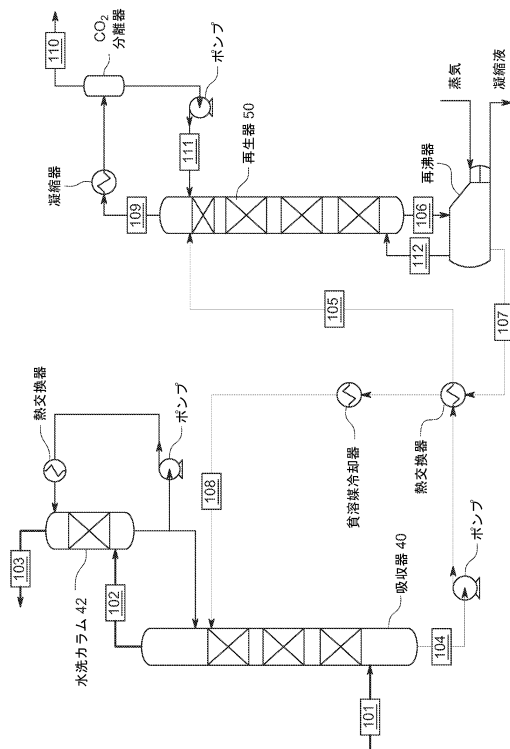
上記の教示を考慮して、本発明の多数の修正及び変形が可能である。したがって、添付の特許請求の範囲内で、本発明は、本明細書に具体的に記載された以外の方法で実施され得ることを理解されたい。

10

【図面】

【図 1】

【図 2】



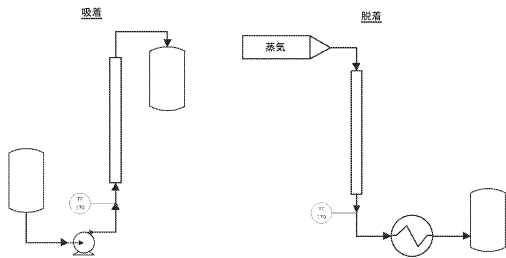
20

30

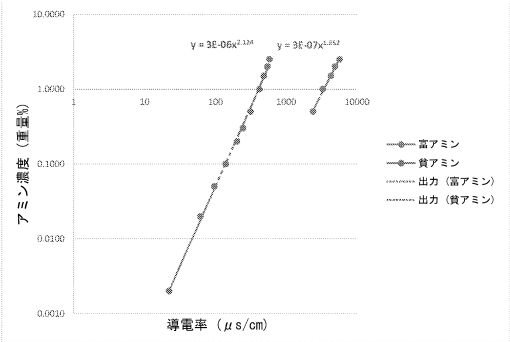
40

50

【図 3】

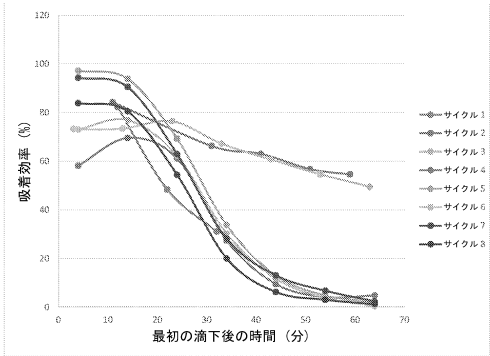


【図 4】

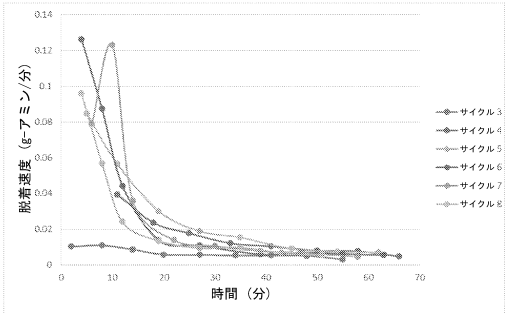


10

【図 5】



【図 6】

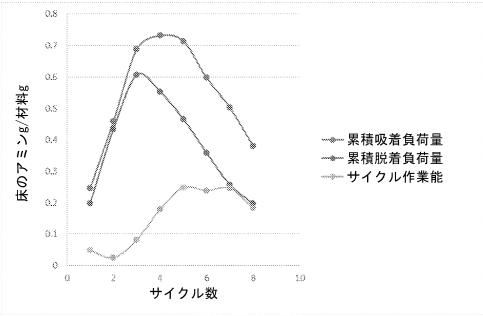


30

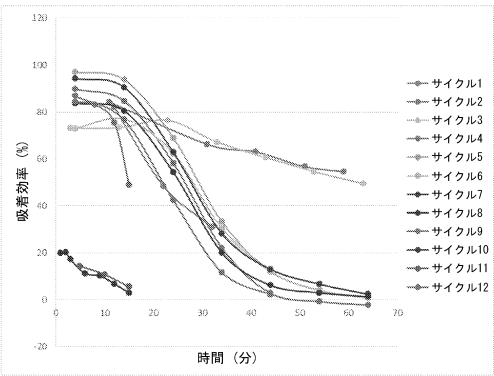
40

50

【図 7】



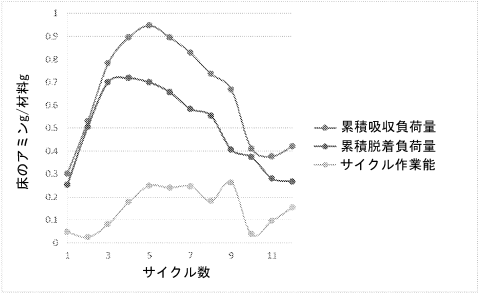
【図 8】



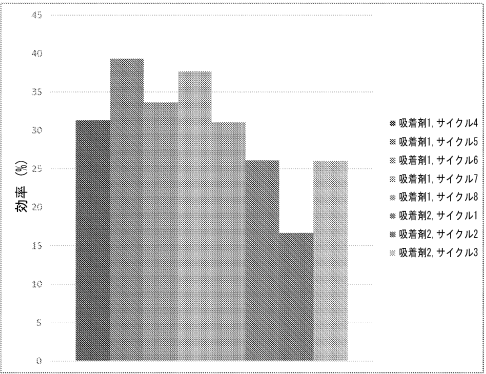
10

20

【図 9】



【図 10】

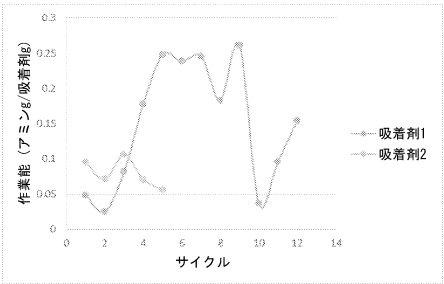


30

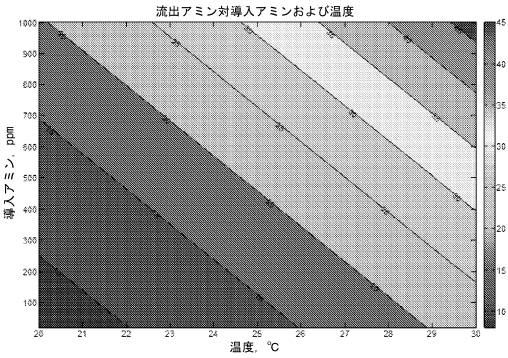
40

50

【図 1 1】



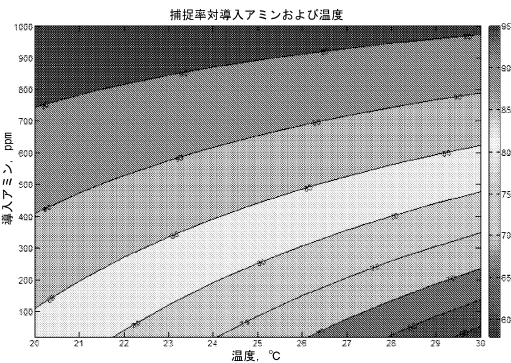
【図 1 2】



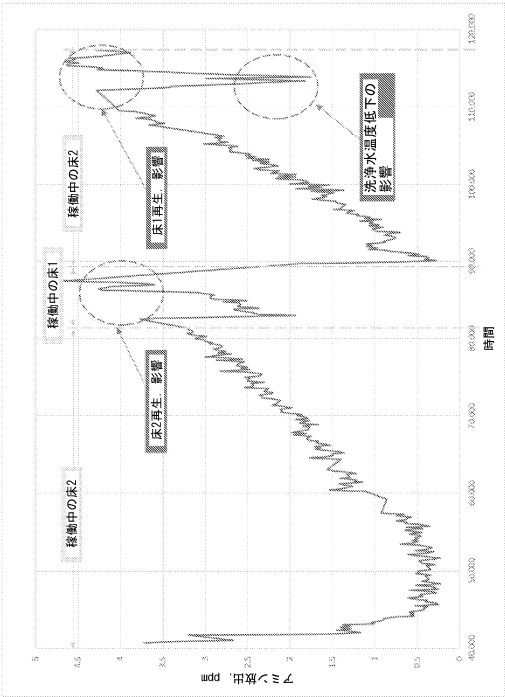
10

20

【図 1 3】



【図 1 4】

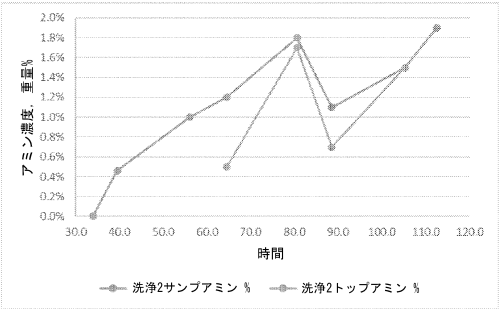


30

40

50

【図 15】



10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2021/015050
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C02F 1/28(2006.01)i; C02F 1/58(2006.01)i; B01D 53/14(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) C02F 1/28(2006.01); B01D 53/14(2006.01); B01D 53/54(2006.01); B01D 53/62(2006.01); C07C 213/10(2006.01); G01N 30/96(2006.01) Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: exhaust gas, amine, scrubber, wash, adsorb, recycle		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2014-0024127 A1 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) 23 January 2014 (2014-01-23) claims 1, 8; paragraphs [0004]-[0008], [0022]-[0039], [0064]	1-24,31-43
Y		25-30,44-49
Y	JP 2014-042904 A (BABCOCK-HITACHI CO., LTD.) 13 March 2014 (2014-03-13) abstract; paragraphs [0025], [0032]; figure 5	25-30,44-49
A	JP 2001-252524 A (MITSUBISHI HEAVY IND. LTD.) 18 September 2001 (2001-09-18) abstract; claim 1; figure 1	1-49
A	JP 2012-091083 A (BABCOCK HITACHI KK) 17 May 2012 (2012-05-17) paragraph [0016]; figures 1-2	1-49
A	WO 2007-092264 A2 (VAIDYA, N. A.) 16 August 2007 (2007-08-16) the entire document	1-49
☐ 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 20 July 2021		Date of mailing of the international search report 20 July 2021
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Jung, Da Won Telephone No. +82-42-481-5373

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2019)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2021/015050

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☒ Claims Nos.: **50**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

Claim 50 refers to itself. Therefore, claim 50 does not comply with PCT Article 6 because the claim 50 does not clearly define the matter to which protection is sought.
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/US2021/015050

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2014-0024127	A1	23 January 2014	EP	2687278	A1	22 January 2014
				EP	2687278	B1	30 May 2018
				JP	2014-020912	A	03 February 2014
				JP	6110611	B2	05 April 2017
				US	10119945	B2	06 November 2018
JP	2014-042904	A	13 March 2014	None			
JP	2001-252524	A	18 September 2001	AU	2001-23232	A1	13 September 2001
				AU	775772	B2	12 August 2004
				CA	2339507	A1	10 September 2001
				CA	2339507	C	05 July 2005
				EP	1132125	A1	12 September 2001
				EP	1132125	B1	02 June 2004
				JP	4523691	B2	11 August 2010
				US	2001-0021362	A1	13 September 2001
				US	6579508	B2	17 June 2003
JP	2012-091083	A	17 May 2012	JP	5525992	B2	18 June 2014
WO	2007-092264	A2	16 August 2007	EP	1981831	A2	22 October 2008
				US	2007-0185346	A1	09 August 2007
				US	2012-0041225	A1	16 February 2012
				WO	2007-092264	A3	16 August 2007
				WO	2007-092264	B1	31 January 2008

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2019)

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,N
E,SN,TD,TG),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,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,IT,JO,JP,K
E,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,N
G,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,
TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

7 6 1 5 ローリー ブリスベン サークル 2 2 8 1

(72)発明者 シャオジュン ジェームス ジョウ

アメリカ合衆国 ノースカロライナ州 2 7 5 1 9 ケーリー フォレスト ブルック ドライブ 1 0 9

(72)発明者 サミュエル ジョン トンプソン

アメリカ合衆国 ノースカロライナ州 2 7 5 1 7 チャペル ヒル セント トーマス ドライブ 3 0 5

(72)発明者 ジャク タンツナ

アメリカ合衆国 ノースカロライナ州 2 7 7 1 3 ダーラム オーバーン ヴィレッジ ドライブ 1
3 1 0

(72)発明者 アラヴィンド ヴィラヴァ レイヤー ラビンドラン

アメリカ合衆国 ノースカロライナ州 2 7 5 6 0 モリスヴィル シグナル クリーク レーン 1 0 1 2

(72)発明者 マーティ ライル

アメリカ合衆国 ノースカロライナ州 2 7 6 1 3 ローリー ラボール ドライブ 2 0 1 6

F ターム (参考) 4D002 AA09 AB01 BA02 CA07 DA32 EA14 FA01

4D624 AA04 AA10 AB04 BA02 BB01 BC01 CA05 DA07 DB00

4G066 AA05B CA27 DA08 GA01 GA06 GA11 GA32 GA35