

(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
2013 年 11 月 14 日(14.11.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/168588 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 53/14 (2006.01) *B01D 53/62* (2006.01)
B01D 53/34 (2006.01) *B01D 53/77* (2006.01)
B01D 53/52 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/062259
- (22) 国際出願日: 2013 年 4 月 25 日(25.04.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-109948 2012 年 5 月 11 日(11.05.2012) JP
- (71) 出願人: 三菱重工業株式会社 (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号 Tokyo (JP). 関西電力株式会社 (THE KANSAI ELECTRIC POWER CO., INC.) [JP/JP]; 〒5308270 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 6 番 1 6 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 田中 裕士 (TANAKA, Hiroshi); 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 長安 弘貢 (NAGAYASU, Hiromitsu); 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 平田 琢也 (HIRATA, Takuya); 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 大石 剛司 (OISHI, Tsuyoshi); 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 上條 孝 (KAMIJO,

Takashi); 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 酒井 宏明, 外 (SAKAI, Hiroaki et al.); 〒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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, 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))

(54) Title: COMPOSITE AMINE ABSORBING SOLUTION, AND DEVICE AND METHOD FOR REMOVING CO₂, H₂S, OR BOTH

(54) 発明の名称: 複合アミン吸収液、CO₂又はH₂S又はその双方の除去装置及び方法



(57) Abstract: 1) Monoethanol amine (MEA) and 2) a primary amine shown by formula (1) below having high steric hindrance are dissolved in water to form an absorbing solution, whereby CO₂ or H₂S are satisfactorily diffused when the absorbing solution is reclaimed, and the amount of water vapor used in reclaiming the absorbing solution can be reduced in the equipment for recovering the CO₂ or H₂S. R₁-R₃: H or a C₁₋₃ hydrocarbon group, at least one of R₁-R₃ being a hydrocarbon.

(57) 要約: 1) モノエタノールアミン (MEA) と、2) 下記式 (1) で示される立体障害性の高い 1 級アミンとを、水に溶解して吸収液とすることによって、吸収液の再生時における CO₂ 又は H₂S の放散性が良好なものとなり、CO₂ 又は H₂S の回収設備における吸収液再生時に用いる水蒸気量を低減することができる。R₁~R₃: H 又は炭素数 1~3 の炭化水素基であり、R₁~R₃ の少なくとも一つが炭化水素である。



WO 2013/168588 A1

明 細 書

発明の名称：複合アミン吸収液、 CO_2 又は H_2S

S又はその双方の除去装置及び方法

技術分野

[0001] 本発明は、複合アミン吸収液、 CO_2 又は H_2S 又はその双方の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、 CO_2 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。 CO_2 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ミン系 CO_2 吸収液と接触させ、燃焼排ガス中の CO_2 を除去・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。また、前記のような CO_2 吸収液を用い、燃焼排ガスから CO_2 を除去・回収する工程としては、吸収塔において燃焼排ガスと CO_2 吸収液とを接触させる工程、 CO_2 を吸収した吸収液を再生塔において加熱し、 CO_2 を放出させると共に吸収液を再生して再び吸収塔に循環して再使用するものが採用されている（例えば、特許文献1参照）。

[0003] 前記 CO_2 吸収液及び工程を用いて燃焼排ガスのような CO_2 含有ガスから CO_2 を吸収除去・回収する方法においては、これらの工程は燃焼設備に付加して設置されるため、その操業費用もできるだけ低減させなければならない。特に前記工程の内、再生工程は多量の熱エネルギーを消費するので、可能な限り省エネルギープロセスとする必要がある。

[0004] そこで、従来では再生塔からセミリーン溶液の一部を外部へ抜き出し、リーン溶液と熱交換器で熱交換させると共に、次いでスチーム凝縮水と熱交換器で熱交換させ、抜き出し位置より下部側に戻して、再生塔の下部側に供給

するセミリーン溶液の温度を上昇させ、スチーム消費量の低減を図ることが提案されている（例えば、特許文献2（実施例8、図17）参照）。

[0005] 一方、CO₂吸収液もその性能の向上を図るために、吸収性能の向上に寄与する吸収液の提案がある（特許文献3及び4）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平7-51537号公報

特許文献2：特許第4690659号公報

特許文献3：特開2008-13400号公報

特許文献4：特開2008-307519号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] ところで、CO₂吸収液はその吸収性能のみならず、吸収液を再生させる際の放出能力も重要であるが、従来から多く検討されてきた吸収性能の向上に加え、再生性能も良好な吸収液の提案が現状も課題である。

[0008] そこで、排ガスからのCO₂回収にあたり、前記の如く蒸気が必要となるため、運転コスト低減の目的から、少ない蒸気量で所望のCO₂回収量を達成できる省エネルギー性を発現させるため、吸収能力のみならず再生能力も兼ね備えた吸収液の出現が切望されている。

[0009] 本発明は、前記問題に鑑み、吸収能力のみならず再生能力も兼ね備えた複合アミン吸収液、CO₂又はH₂S又はその双方の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

[0010] 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)モノエタノールアミン（MEA）と、2)下記式（1）で示される立体障害性の高い1級アミンとを、水に溶解してなることを特徴とする複合アミン吸収液にある。

[化1]



$\text{R}_1 \sim \text{R}_3$: H又は炭素数1～3の炭化水素基であり、
 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ の少なくとも一つが炭化水素である。

ここで、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は、水素又は炭素数が1～3の炭化水素基であり、且つ $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ の官能基の少なくとも一つが炭化水素である。

[0011] 第2の発明は、第1の発明において、前記立体障害性の高い1級アミンが、2-アミノ-1-プロパノール、2-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-3-メチル-1-ブタノール、1-アミノ-2-プロパノール、1-アミノ-2-ブタノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールのいずれか一つであることを特徴とする複合アミン吸収液にある。

[0012] 第3の発明は、第1又は2の発明において、さらに、1級又は2級直鎖ポリアミン群から選ばれる少なくとも一種のアミン又は、環状ポリアミン群から選ばれる少なくとも一種のアミンのいずれか一つを、さらに含むことを特徴とする複合アミン吸収液にある。

[0013] 第4の発明は、第3の発明において、前記1級又は2級直鎖ポリアミン群が、エチレンジアミン、N、N'-ジメチルエチレンジアミン、N、N'-ジエチルエチレンジアミン、プロパンジアミン、N、N'-ジメチルプロパンジアミンであり、前記環状ポリアミン群が、ピペラジン、1-メチルピペラジン、2-メチルピペラジン、2,5-ジメチルピペラジン、1-(2-アミノエチル)ピペラジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジンであることを特徴とする複合アミン吸収液にある。

[0014] 第5の発明は、第1乃至4のいずれか一つの発明において、ガス中の CO_2 又は H_2S 又はその双方を吸収する吸収塔と、吸収した CO_2 又は H_2S 又はその双方を放出し吸収液を再生する再生塔とからなる吸収除去設備で、循環再利

用してなると共に、前記再生塔内圧力が130～200kPa（絶対圧）であると共に、前記吸収塔の吸収温度が、30～80℃であり、前記再生塔の再生温度が、110℃以上であることを特徴とする複合アミン吸収液にある。

[0015] 第6の発明は、CO₂又はH₂S又はその双方を含有するガスと吸収液とを接触させてCO₂又はH₂S又はその双方を除去する吸収塔と、CO₂又はH₂S又はその双方を吸収した溶液を再生する再生塔を有し、再生塔でCO₂又はH₂S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、CO₂又はH₂S又はその双方の除去装置であって、第1乃至5のいずれか一つの複合アミン吸収液を用いてなることを特徴とするCO₂又はH₂S又はその双方の除去装置にある。

[0016] 第7の発明は、CO₂又はH₂S又はその双方を含有するガスと吸収液とを接触させてCO₂又はH₂S又はその双方を除去し、CO₂又はH₂S又はその双方を吸収した溶液を再生し、再生塔でCO₂又はH₂S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、CO₂又はH₂S又はその双方の除去方法であって、第1乃至5のいずれか一つの複合アミン吸収液を用いてCO₂又はH₂S又はその双方を除去することを特徴とするCO₂又はH₂S又はその双方の除去方法にある。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、1)モノエタノールアミン(MEA)と、2)下記式(1)で示される立体障害性の高い1級アミンとを、水に溶解して吸収液とすることによって、吸収液の再生時におけるCO₂又はH₂Sの放散性が良好なものとなり、CO₂又はH₂Sの回収設備における吸収液再生時に用いる水蒸気量を低減することができる。

[化2]



$\text{R}_1 \sim \text{R}_3$: H又は炭素数1～3の炭化水素基であり、
 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ の少なくとも一つが炭化水素である。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]図1は、実施例1に係るCO₂回収装置の構成を示す概略図である。

[図2]図2は、試験例1の全アミン濃度が4.5重量%における1級立体障害性アミン／MEA重量比と、飽和CO₂吸収容量相対比との関係図である。

[図3]図3は、試験例1の全アミン濃度が3.5重量%における1級立体障害性アミン／MEA重量比と、飽和CO₂吸収容量相対比との関係図である。

[図4]図4は、試験例2の全アミン濃度が3.5重量%におけるAMP／MEA重量比と、飽和CO₂濃度差相対比との関係図である。

[図5]図5は、試験例2の全アミン濃度が4.0重量%におけるAMP／MEA重量比と、飽和CO₂濃度差相対比との関係図である。

[図6]図6は、試験例2の全アミン濃度が4.5重量%におけるAMP／MEA重量比と、飽和CO₂濃度差相対比との関係図である。

[図7]図7は、試験例3のポリアミン／1級アミン重量比と、反応速度指標との関係図である。

発明を実施するための形態

[0019] 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、この実施例により本発明が限定されるものではなく、また、実施例が複数ある場合には、各実施例を組み合わせるものも含むものである。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。

実施例

[0020] 本発明による実施例に係る複合アミン吸収液は、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)モノエタノールアミン(MEA)と、2)下記式(1)で示される立体障害性の高い1級アミンとを、水に溶解してなるものである。

[化3]



$\text{R}_1 \sim \text{R}_3$: H又は炭素数1～3の炭化水素基であり、
 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ の少なくとも一つが炭化水素である。

ここで、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は、水素又は炭素数が1～3の炭化水素基であり、且つ $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ の官能基の少なくとも一つが炭化水素である。

[0021] また、複合アミン吸収液中の全アミン吸収液の濃度が30～70重量%、より好ましくは40～70重量%とするのが好ましい。

[0022] 本発明では、1)モノエタノールアミン(MEA)と、2)前記式(1)で示される立体障害性の高い1級アミンとを、水に溶解して吸収液とすることによって、複合的に絡み合い、これらの相乗効果により、 CO_2 又は H_2S 又はその双方の吸収性が良好であると共に、吸収液の再生時における吸収した CO_2 又は H_2S の放散性が良好なものとなり、 CO_2 回収設備における吸収液再生時に用いる水蒸気量を低減することができる。

[0023] ここで、2)前記式(1)で示される立体障害性の高い1級アミンとしては、例えば2-アミノ-1-プロパノール(2A1P)、2-アミノ-1-ブタノール(2A1B)、2-アミノ-3-メチル-1-ブタノール(AMB)、1-アミノ-2-プロパノール(1A2P)、1-アミノ-2-ブタノール(1A2B)、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール(AMP)のいずれか一つを挙げることができる。

なお、これらを組み合わせるようにしてもよい。

また、組み合わせる場合には、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール（AMP）を基準として、他を添加した吸収液とするのが望ましい。

[0024] 複合アミン吸収液中の全アミン濃度は、30～70重量%とするのが好ましい。この範囲外であると吸収液として良好に機能しないからである。

[0025] また、2)の立体障害性の高い1級アミンと、1)のモノエタノールアミン（MEA）との重量比は、0.3～2.5の範囲、好ましくは0.3～1.2の範囲、さらに好ましくは0.3～0.7の範囲とするのが好ましい。

これは、後述する試験例に示すように、従来一般的に用いられるMEAの濃度として30重量%を吸収性能の基準とした場合よりも吸収性能が低下するからである。

なお、この割合は、全アミン濃度に応じて変更され、全アミン濃度が30重量%の場合には、0.3に近づく値となる。

[0026] また、助剤として、1級又は2級直鎖ポリアミン群から選ばれる少なくとも一種のアミン又は、環状ポリアミン群から選ばれる少なくとも一種のアミンのいずれか一つを、さらに含むようにしてもよい。

この助剤の添加により、反応速度が向上し、省エネルギー化を図ることができる。

[0027] また、前記1級又は2級直鎖ポリアミン群が、エチレンジアミン（EDA）、N、N'-ジメチルエチレンジアミン（DMEDA）、N、N'-ジエチルエチレンジアミン（DEEDA）、プロパンジアミン（PDA）、N、N'-ジメチルプロパンジアミン（DMPDA）であり、前記環状ポリアミン群が、ピペラジン（PZ）、1-メチルピペラジン（1MPZ）、2-メチルピペラジン（2MPZ）、2,5-ジメチルピペラジン（DMPZ）、1-（2-アミノエチル）ピペラジン（AEPZ）、1-（2-ヒドロキシエチル）ピペラジン（HEP）であることが好ましい。

[0028] ここで、「1級又は2級直鎖ポリアミン群から選ばれる少なくとも一種のアミン又は、環状ポリアミン群から選ばれる少なくとも一種のアミン」と、

「モノエタノールアミンと、立体障害性の高い１級アミン群から選ばれる少なくとも一種のアミンとを含有する１級複合アミン吸収液」との重量比（ポリアミン／１級複合アミン重量比）が１以下とするのが好ましい。

[0029] 本発明において、 CO_2 等を含有する排ガスとの接触時の吸収塔の吸収温度は、通常 $30\sim 80^\circ\text{C}$ の範囲とするのが好ましい。また本発明で用いる吸収液には、必要に応じて腐食防止剤、劣化防止剤などが加えられる。

[0030] 本発明において、 CO_2 等を吸収した吸収液から、 CO_2 等を放出する再生塔での再生温度は、再生塔内圧力が $130\sim 200\text{ kPa}$ （絶対圧）の場合、 110°C 以上であることが好ましい。これは、 110°C 未満での再生では、システム内での吸収液の循環量を多くすることが必要となり、再生効率の点から好ましくないからである。

より好適には 120°C 以上での再生が好ましい。

[0031] 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 や 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。

[0032] 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。

[0033] 図１は、実施例１に係る CO_2 回収装置の構成を示す概略図である。図１に示すように、実施例１に係る CO_2 回収装置１２は、ボイラやガスタービン等の産業燃焼設備１３から排出された CO_2 と O_2 とを含有する排ガス１４を冷却水１５によって冷却する排ガス冷却装置１６と、冷却された CO_2 を含有する排ガス１４と CO_2 を吸収する CO_2 吸収液（以下、「吸収液」ともいう。）１７とを接触させて排ガス１４から CO_2 を除去する CO_2 回収部１８Ａを有する CO_2 吸収塔１８と、 CO_2 を吸収した CO_2 吸収液（以下、「リッチ溶液」ともいう。）１９から CO_2 を放出させて CO_2 吸収液を再生する吸収液再生塔２０とを有する。そして、この CO_2 回収装置１２では、吸収液再生塔２０で CO_2

を除去した再生 CO_2 吸収液（以下、「リーン溶液」ともいう。）17は CO_2 吸収塔18で CO_2 吸収液として再利用する。

[0034] なお、図1中、符号13aは煙道、13bは煙突、34はスチーム凝縮水である。前記 CO_2 回収装置は、既設の排ガス源から CO_2 を回収するために後付で設けられる場合と、新設排ガス源に同時付設される場合とがある。なお、排ガス14のラインには開閉可能なダンパを設置し、 CO_2 回収装置12の運転時は開放する。また排ガス源は稼動しているが、 CO_2 回収装置12の運転を停止した際は閉止するように設定する。

[0035] この CO_2 回収装置12を用いた CO_2 回収方法では、まず、 CO_2 を含んだボイラやガスタービン等の産業燃焼設備13からの排ガス14は、排ガス送風機22により昇圧された後、排ガス冷却装置16に送られ、ここで冷却水15により冷却され、 CO_2 吸収塔18に送られる。

[0036] 前記 CO_2 吸収塔18において、排ガス14は本実施例に係るアミン吸収液である CO_2 吸収液17と向流接触し、排ガス14中の CO_2 は、化学反応により CO_2 吸収液17に吸収される。

CO_2 回収部18Aで CO_2 が除去された後の CO_2 除去排ガスは、 CO_2 吸収塔18内の水洗部18Bでノズルから供給される CO_2 吸収液を含む循環する洗浄水21と気液接触して、 CO_2 除去排ガスに同伴する CO_2 吸収液17が回収され、その後 CO_2 が除去された排ガス23は系外に放出される。

また、 CO_2 を吸収した CO_2 吸収液19であるリッチ溶液は、リッチ溶液ポンプ24により昇圧され、リッチ・リーン溶液熱交換器25において、吸収液再生塔20で再生された CO_2 吸収液17であるリーン溶液により加熱され、吸収液再生塔20に供給される。

[0037] 吸収液再生塔20の上部から内部に放出されたリッチ溶液19は、底部から供給される水蒸気により吸熱反応を生じて、大部分の CO_2 を放出する。吸収液再生塔20内で一部または大部分の CO_2 を放出した CO_2 吸収液はセミリーン溶液と呼称される。このセミリーン溶液は、吸収液再生塔20の底部に至る頃には、ほぼ全ての CO_2 が除去された CO_2 吸収液（リーン溶液）17と

なる。このリーン溶液 17 はその一部が再生過熱器 26 で水蒸気 27 により過熱され、再生塔 20 内部に水蒸気を供給している。

[0038] 一方、吸収液再生塔 20 の頭頂部からは、塔内においてリッチ溶液 19 およびセミリーン溶液から放出された水蒸気を伴った CO_2 同伴ガス 28 が導出され、コンデンサ 29 により水蒸気が凝縮され、分離ドラム 30 にて水が分離され、 CO_2 ガス 40 が系外に放出されて、別途圧縮器 41 により圧縮され、回収される。この圧縮・回収された CO_2 ガス 42 は、分離ドラム 43 を経由した後、石油増進回収法（EOR: Enhanced Oil Recovery）を用いて油田中に圧入するか、帯水層へ貯留し、温暖化対策を図っている。

水蒸気を伴った CO_2 同伴ガス 28 から分離ドラム 30 にて分離・還流された還流水 31 は還流水循環ポンプ 35 にて吸収液再生塔 20 の上部と循環洗浄水 21 側に各々供給される。

再生された CO_2 吸収液（リーン溶液）17 は、リッチ・リーン溶液熱交換器 25 にて、リッチ溶液 19 により冷却され、つづいてリーン溶液ポンプ 32 にて昇圧され、さらにリーン溶液クーラ 33 にて冷却された後、 CO_2 吸収塔 18 内に供給される。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] 以下、本発明の効果を示す好適な試験例について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0040] [試験例 1]

図示しない吸収装置を用いて、 CO_2 の吸収を行った。図 2 及び 3 は、試験例 1 における 1 級立体障害性アミン／MEA 重量比と、飽和 CO_2 吸収容量相対比との関係図である。

[0041] <比較例（基準）>

ここで、比較例としては従来から用いられているモノエタノールアミン（MEA）単独のものである。

この MEA の 30 重量％濃度の吸収液を基準とし、飽和 CO_2 吸収容量相対

比で示した。

ここで、飽和CO₂吸収容量相対比は以下のようにして求める。

飽和CO₂吸収容量比＝本願吸収液（試験例での濃度）の飽和CO₂吸収容量
／MEA吸収液（30wt%）の飽和CO₂吸収容量

[0042] ＜試験例1＞

これに対し、試験例1では、立体障害性の高い1級アミンとして、2-アミノ-1-プロパノール（2A1P）、2-アミノ-1-ブタノール（2A1B）、2-アミノ-3-メチル-1-ブタノール（AMB）、1-アミノ-2-プロパノール（1A2P）、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール（AMP）を用い、図2の下段に示すような配合比で配合し、水に溶解混合させて各々の吸収液とした。

試験例1における全アミン濃度は45重量%とした。

この試験における吸収条件は、40℃、10kPaCO₂とした。

[0043] その結果を図2に示す。

図2においては、MEAの30重量%濃度の吸収液を基準の「1」とし、各吸収液における飽和CO₂吸収容量相対比で示した。

図2に示すように、4つの全ての立体障害性の高い1級アミン（2-アミノ-1-プロパノール（2A1P）、2-アミノ-1-ブタノール（2A1B）、2-アミノ-3-メチル-1-ブタノール（AMB）、1-アミノ-2-プロパノール（1A2P）、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール（AMP））において、基準の「1」を上回り、吸収性能が良好であることが判明した。

これらの中でも、特に2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール（AMP）が吸収性能において極めて高い値を示した。

[0044] また、全アミン濃度を45重量%から35重量%とした場合においても、図3に示すように、モノエタノールアミン（MEA）と2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール（AMP）を組み合わせたアミン溶液は、基準の「1」を上回り、吸収性能が良好であることが判明した。

[0045] [試験例 2]

<比較例 (基準)>

ここで、比較例としては従来から用いられているモノエタノールアミン (MEA) 単独のものである。

このMEAの30重量%濃度の吸収液を基準とし、飽和CO₂濃度差相対比で示した。

ここで、飽和CO₂濃度差相対比は以下のようにして求める。

飽和CO₂濃度相対比 = 本願吸収液 (試験例での濃度) の飽和CO₂濃度差 / MEA吸収液 (30重量%) の飽和CO₂濃度差

この飽和CO₂濃度差は以下のようにして求める。

飽和CO₂濃度差 = 吸収条件における飽和CO₂濃度 - 再生条件における飽和CO₂濃度

[0046] <試験例 2>

試験例 2 では、立体障害性の高い 1 級アミンとして、2-アミノ-2-メチルー1-プロパノール (AMP) を用い、図 3 及び 4 の下段に示すような配合比で配合し、水に溶解混合させて各々の吸収液とした。

試験例 2-1 における全アミン濃度は 35 重量%とした (図 4 参照)。

試験例 2-2 における全アミン濃度は 40 重量%とした (図 5 参照)。

試験例 2-3 における全アミン濃度は 45 重量%とした (図 6 参照)。

この試験における吸収条件は、40℃、10kPa CO₂とした。

また再生条件は 120℃、10kPa CO₂とした。

[0047] その結果を図 4 乃至 6 に示す。図 4 は、試験例 2-1 の全アミン濃度が 35 重量%における AMP / MEA 重量比と、飽和CO₂濃度差相対比との関係図である。図 5 は、試験例 2-2 の全アミン濃度が 40 重量%における AMP / MEA 重量比と、飽和CO₂濃度差相対比との関係図である。図 6 は、試験例 2-3 の全アミン濃度が 45 重量%における AMP / MEA 重量比と、飽和CO₂濃度差相対比との関係図である。

[0048] 図 4 乃至図 6 においては、MEA の 30 重量%濃度の吸収液を基準の「1

」とし、各吸収液における飽和 CO_2 吸収容量相対比で示した。

[0049] 図4に示すように、試験例2-1では、立体障害性の高い1級アミンである2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール（AMP）において、重量比が約0.5以下において、基準の「1」を上回り、吸収性能が良好であることが判明した。

[0050] 図5に示すように、試験例2-2では、立体障害性の高い1級アミンである2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール（AMP）において、重量比が約1.2以下において、基準の「1」を上回り、吸収性能が良好であることが判明した。

また、重量比が約0.7以下において、基準の「1」を大幅に上回り（約1割の向上）、吸収性能がさらに良好であることが判明した。

[0051] 図6に示すように、試験例2-3では、立体障害性の高い1級アミンである2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール（AMP）において、重量比が約2.5以下において、基準の「1」を上回り、吸収性能が良好であることが判明した。

[0052] [試験例3]

＜比較例（基準）＞

ここで、比較例としては従来から用いられているモノエタノールアミン（MEA）単独のものである。

このMEAの30重量%濃度の吸収液を基準とし、反応速度指標で示した。

ここで、反応速度指標は以下のようにして求める。

反応速度指標＝本願吸収液（試験例での濃度）の反応速度指数／MEA吸収液（30重量%）の反応速度指数

この反応速度指数は以下のようにして求める。

反応速度指数＝（反応速度定数×アミン濃度× CO_2 拡散係数）の0.5乗

[0053] ＜試験例3＞

試験例3では、立体障害性の高い1級アミンとして、2-アミノ-2-メ

チルー 1-プロパノール (AMP) を用い、これに助剤としてポリアミンを図 7 の下段に示すような配合比で配合し、水に溶解混合させて各々の吸収液とした。

添加助剤としては、エチレンジアミン (EDA)、N、N'-ジメチルエチレンジアミン (DMEDA)、N、N'-ジエチルエチレンジアミン (DEEDA)、プロパンジアミン (PDA)、N、N'-ジメチルプロパンジアミン (DMPDA)、ピペラジン (PZ)、1-メチルピペラジン (1MPZ)、2-メチルピペラジン (2MPZ)、2, 5-ジメチルピペラジン (DMPZ)、1-(2-アミノエチル) ピペラジン (AEPRZ)、1-(2-ヒドロキシエチル) ピペラジン (HEP) を用いた。

[0054] 試験例 3 における全アミン濃度は 40 重量%とした。

この試験における吸収条件は、40℃、10 kPa CO₂とした。

[0055] その結果を図 7 に示す。図 7 は、試験例 3 のポリアミン／1級アミン重量比と、反応速度指標との関係図である。

図 7 においては、MEA の 30 重量%濃度の吸収液を基準の「1」とし、各吸収液における反応速度指標で示した。

[0056] 図 7 に示すように、モノエタノールアミン (MEA) と立体障害性の高い 1 級アミン (2-アミノ-2-メチルー 1-プロパノール (AMP)) との 1 級複合アミンに対して、各助剤 (エチレンジアミン (EDA)、N、N'-ジメチルエチレンジアミン (DMEDA)、N、N'-ジエチルエチレンジアミン (DEEDA)、プロパンジアミン (PDA)、N、N'-ジメチルプロパンジアミン (DMPDA)、ピペラジン (PZ)、1-メチルピペラジン (1MPZ)、2-メチルピペラジン (2MPZ)、2, 5-ジメチルピペラジン (DMPZ)、1-(2-アミノエチル) ピペラジン (AEPRZ)、1-(2-ヒドロキシエチル) ピペラジン (HEP)) を添加した場合において、基準の「1」を上回り、吸収性能が良好であることが判明した。

これらの中でも、特に N、N'-ジメチルエチレンジアミン (DMEDA)、N、N'-ジメチルプロパンジアミン (DMPDA) の反応速度が高い値を

示した。

符号の説明

- [0057] 1 2 C O₂回収装置
- 1 3 産業燃焼設備
- 1 4 排ガス
- 1 6 排ガス冷却装置
- 1 7 C O₂吸収液（リーン溶液）
- 1 8 C O₂吸収塔
- 1 9 C O₂を吸収したC O₂吸収液（リッチ溶液）
- 2 0 吸収液再生塔
- 2 1 洗浄水

請求の範囲

- [請求項1] 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) モノエタノールアミン (MEA) と、
 - 2) 下記式 (1) で示される立体障害性の高い 1 級アミンとを、
- 水に溶解してなることを特徴とする複合アミン吸収液。

[化1]



$\text{R}_1 \sim \text{R}_3$: H又は炭素数1～3の炭化水素基であり、
 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ の少なくとも一つが炭化水素である。

ここで、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は、水素又は炭素数が 1 ～ 3 の炭化水素基であり、
 、且つ $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ の官能基の少なくとも一つが炭化水素である。

- [請求項2] 請求項 1 において、
- 前記立体障害性の高い 1 級アミンが、2-アミノ-1-プロパノール、2-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-3-メチル-1-ブタノール、1-アミノ-2-プロパノール、1-アミノ-2-ブタノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールのいずれか一つであることを特徴とする複合アミン吸収液。

- [請求項3] 請求項 1 又は 2 において、
- さらに、1 級又は 2 級直鎖ポリアミン群から選ばれる少なくとも一種のアミン又は、環状ポリアミン群から選ばれる少なくとも一種のアミンのいずれか一つを、さらに含むことを特徴とする複合アミン吸収液。

- [請求項4] 請求項 3 において、
- 前記 1 級又は 2 級直鎖ポリアミン群が、エチレンジアミン、N、N'-ジメチルエチレンジアミン、N、N'-ジエチルエチレンジアミ

ン、プロパンジアミン、N、N' ジメチルプロパンジアミンであり、
前記環状ポリアミン群が、ピペラジン、1-メチルピペラジン、2-
メチルピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、1-(2-アミノエチル)ピペラジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジンであることを特徴とする複合アミン吸収液。

[請求項5]

請求項1乃至4のいずれか一つにおいて、

ガス中の CO_2 又は H_2S 又はその双方を吸収する吸収塔と、吸収した CO_2 又は H_2S 又はその双方を放出し吸収液を再生する再生塔とからなる吸収除去設備で、循環再利用してなると共に、

前記再生塔内圧力が130～200kPa（絶対圧）であると共に、

前記吸収塔の吸収温度が、30～80℃であり、

前記再生塔の再生温度が、110℃以上であることを特徴とする複合アミン吸収液。

[請求項6]

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を有し、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装置であって、

請求項1乃至5のいずれか一つの複合アミン吸収液を用いてなることを特徴とする CO_2 又は H_2S 又はその双方の除去装置。

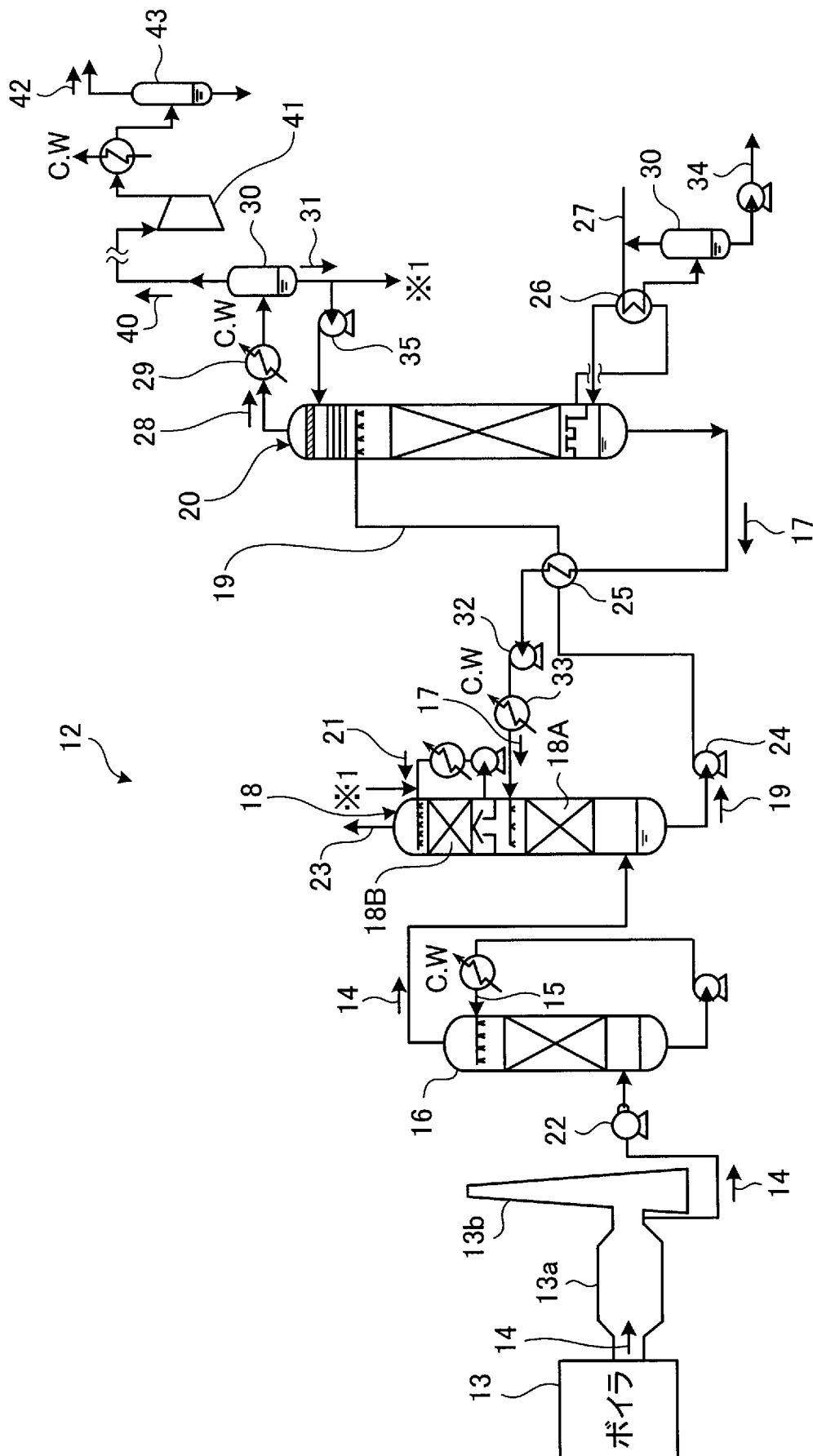
[請求項7]

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し、 CO_2 又は H_2S 又はその双方を吸収した溶液を再生し、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、

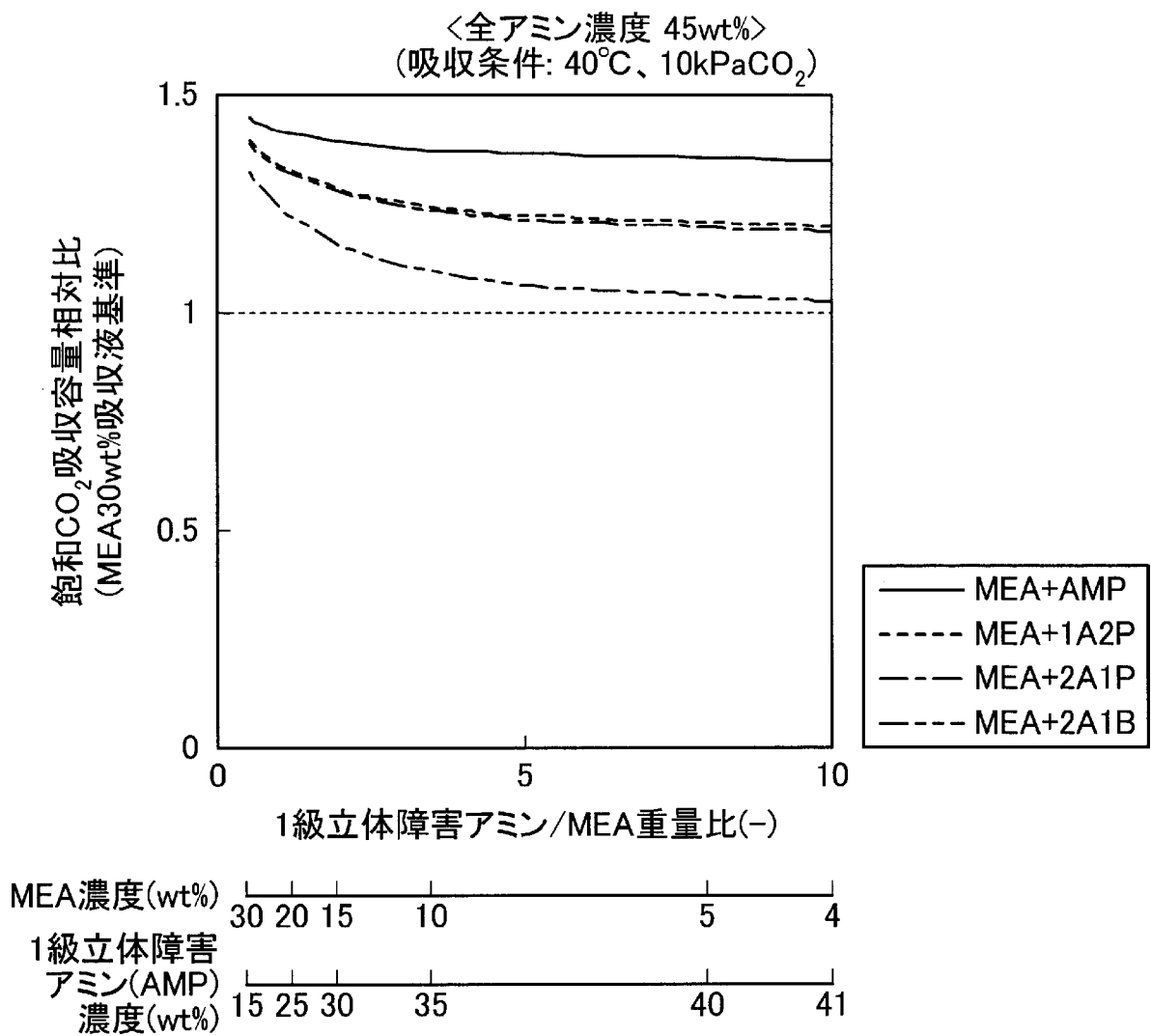
請求項1乃至5のいずれか一つの複合アミン吸収液を用いて CO_2 又は H_2S 又はその双方を除去することを特徴とする CO_2 又は H_2S 又

はその双方の除去方法。

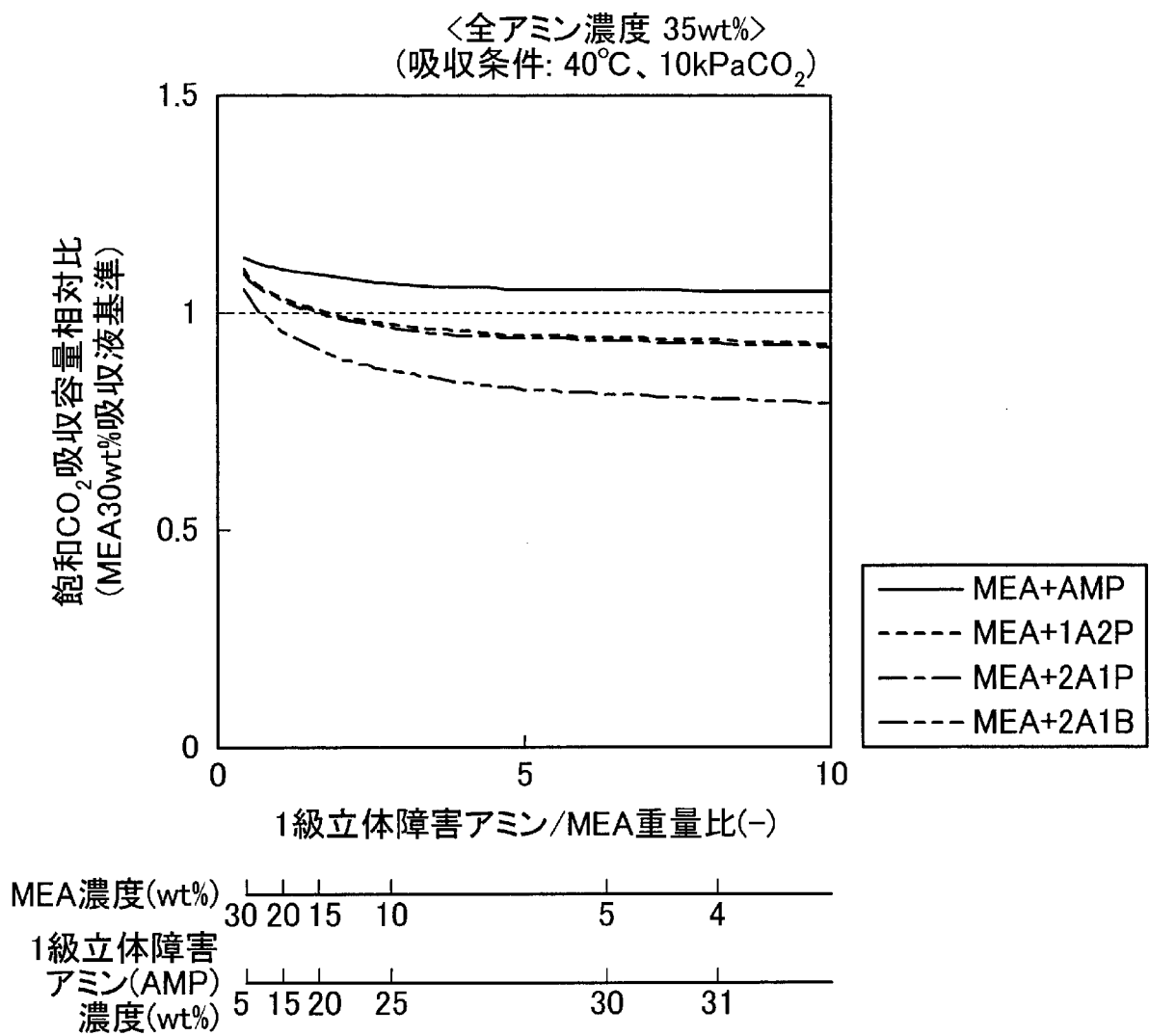
[図1]



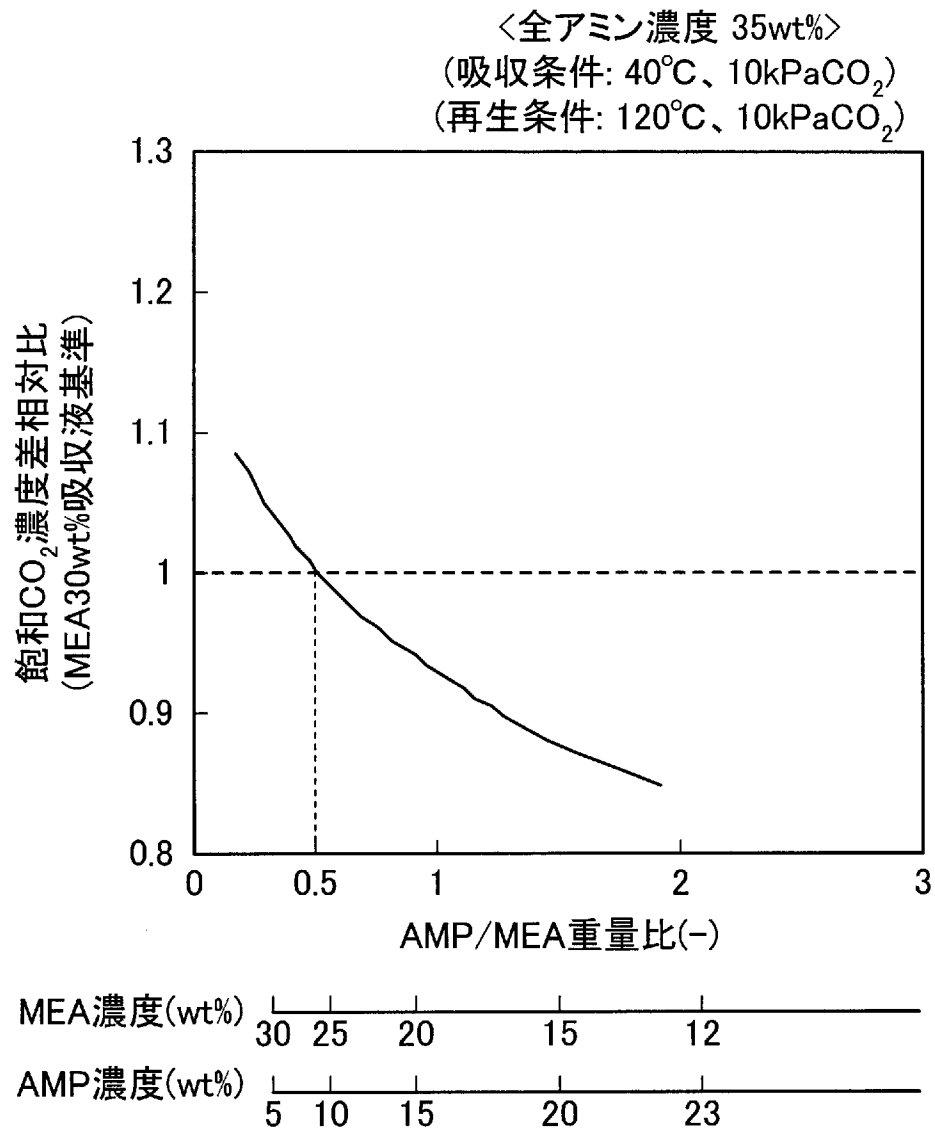
[図2]



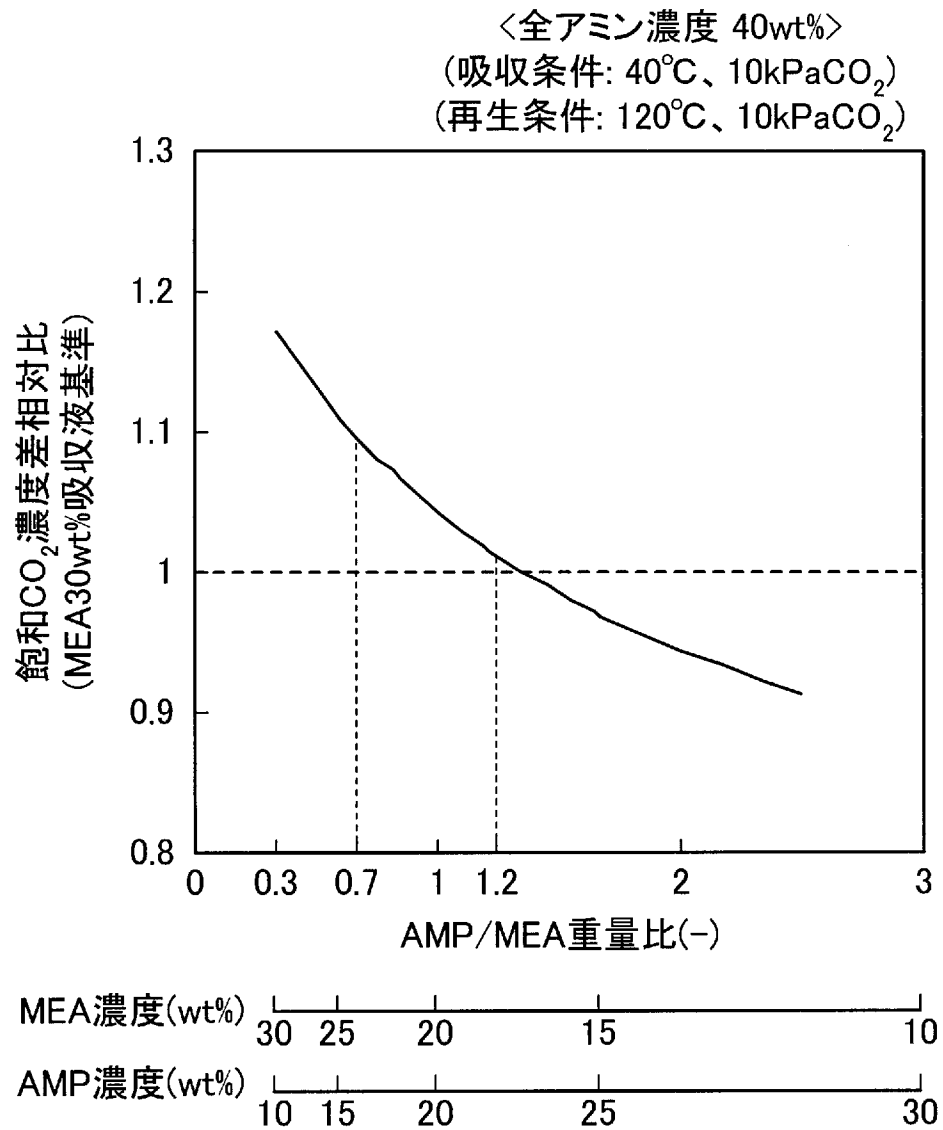
[図3]



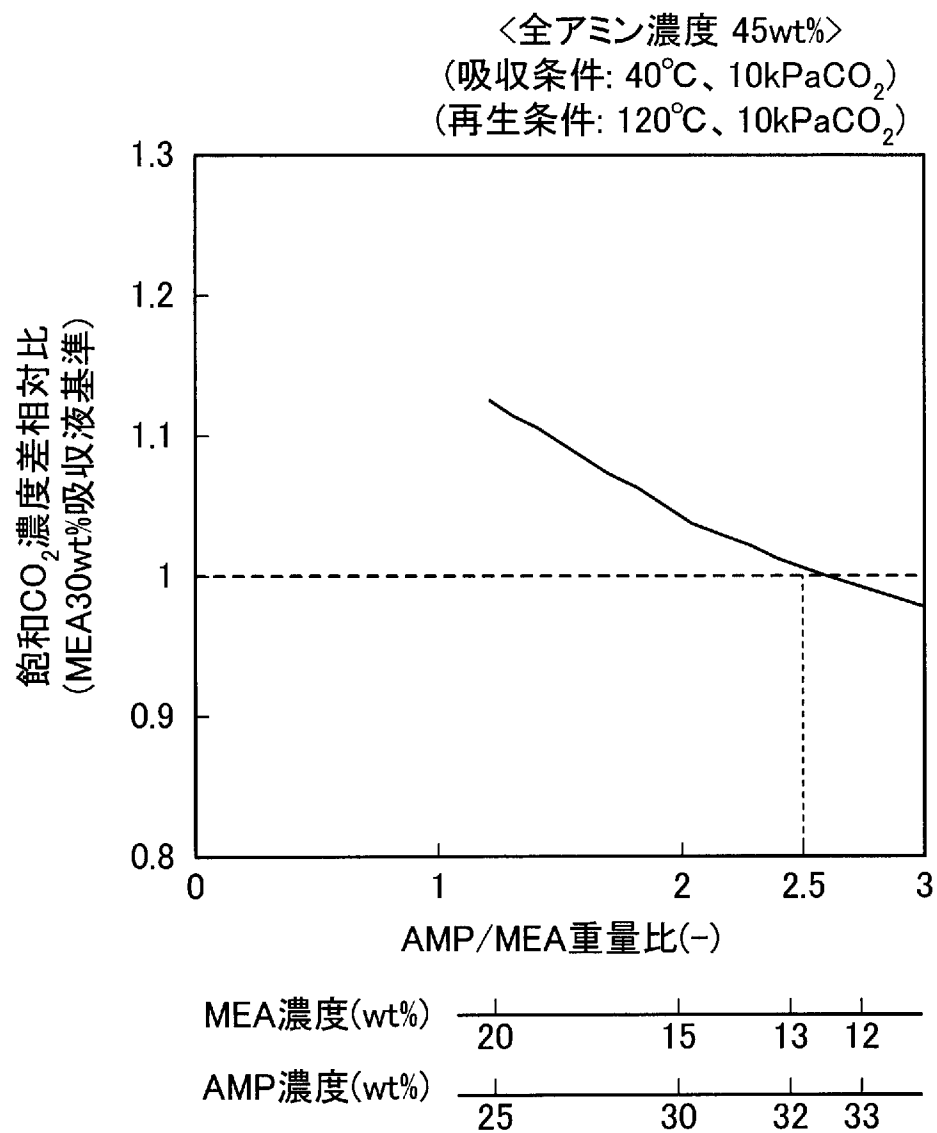
[図4]



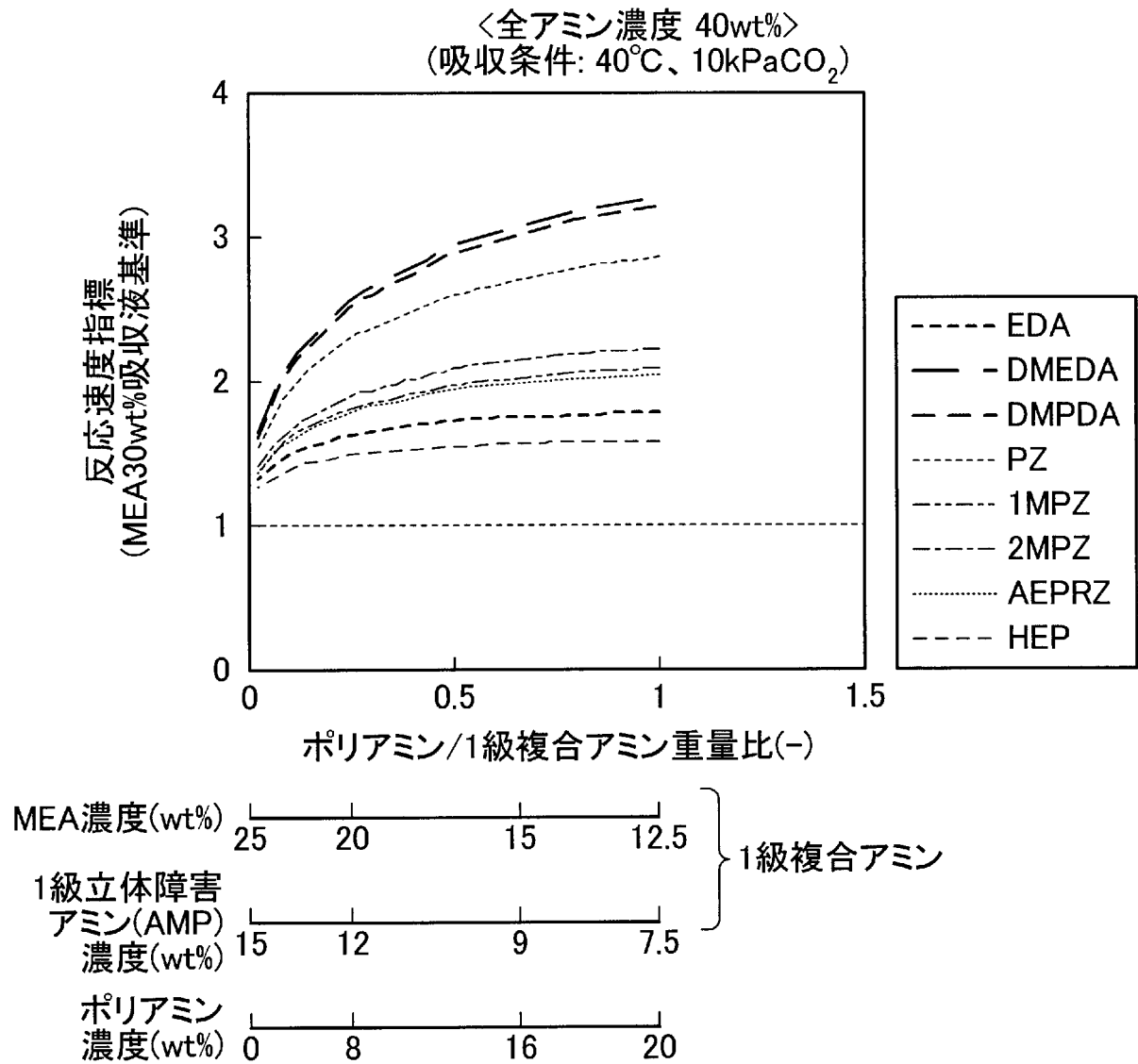
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/062259

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

B01D53/14-53/18, 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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 6-343858 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 20 December 1994 (20.12.1994), paragraphs [0002], [0012]; fig. 3 (Family: none)	1, 2, 5-7 3, 4
Y	JP 2007-325996 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 20 December 2007 (20.12.2007), paragraph [0004] & US 2009/0277330 A1 & US 2010/0282081 A1 & EP 2036602 A1 & WO 2007/141884 A1	3, 4

☒ 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
03 July, 2013 (03.07.13)

Date of mailing of the international search report
16 July, 2013 (16.07.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/062259

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/136425 A1 (BASF SE), 02 December 2010 (02.12.2010), page 8, lines 10 to 15 & JP 2012-527992 A & US 2012/0067059 A1 & EP 2435540 A1 & WO 2010/136425 A1	1-7
A	JP 4-349921 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 04 December 1992 (04.12.1992), claims (Family: none)	1-7
A	JP 61-19286 B2 (BASF AG.), 16 May 1986 (16.05.1986), claims & US 4336233 A & GB 1560905 A & DE 2551717 A & FR 2332049 A	1-7

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, B01D53/34(2006.01)i, B01D53/52(2006.01)i, B01D53/62(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. B01D53/14-53/18, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 6-343858 A（三菱重工業株式会社）1994. 12. 20, 【0 0 0 2】, 【0 0 1 2】, 図3（ファミリーなし）	1, 2, 5-7 3, 4
Y	JP 2007-325996 A（三菱重工業株式会社）2007. 12. 20, 【0 0 0 4】 & US 2009/0277330 A1 & US 2010/0282081 A1 & EP 2036602 A1 & WO 2007/141884 A1	3, 4
A	WO 2010/136425 A1（B A S F S E）2010. 12. 02, 第8頁第10 - 15行 & JP 2012-527992 A & US 2012/0067059 A1 & EP 2435540 A1	1-7

☒ 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

0 3 . 0 7 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 7 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

松本 瞳

4 Q

4 4 3 5

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

C (続き) . 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
	& WO 2010/136425 A1	
A	JP 4-349921 A (三菱重工業株式会社) 1992. 12. 04, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 61-19286 B2 (バスフ アクチエンゲゼルシャフト) 1986. 05. 16, 特許請求の範囲 & US 4336233 A & GB 1560905 A & DE 2551717 A & FR 2332049 A	1-7