

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5215595号
(P5215595)

(45) 発行日 平成25年6月19日(2013.6.19)

(24) 登録日 平成25年3月8日(2013.3.8)

(51) Int.Cl.

F 1

B01D 53/62	(2006.01)	B01D 53/34	135Z
B01D 53/34	(2006.01)	B01D 53/34	ZAB
B01D 53/52	(2006.01)	B01D 53/34	127B
B01D 53/77	(2006.01)	B01D 53/14	102
B01D 53/14	(2006.01)		

請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願2007-160657 (P2007-160657)

(22) 出願日

平成19年6月18日 (2007.6.18)

(65) 公開番号

特開2008-307519 (P2008-307519A)

(43) 公開日

平成20年12月25日 (2008.12.25)

審査請求日

平成21年10月7日 (2009.10.7)

(73) 特許権者 000006208

三菱重工業株式会社

東京都港区港南二丁目16番5号

(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

(74) 代理人 100089118

弁理士 酒井 宏明

(72) 発明者 井上 由起彦

横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1 三菱重

工業株式会社 先進技術研究センター内

(72) 発明者 田浦 昌純

横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1 三菱重

工業株式会社 先進技術研究センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 吸収液、吸収液を用いたCO₂又はH₂S除去装置及び方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ガス中のCO₂又はH₂Sを吸収する吸収液であって、

吸収液が主成分と副成分とから構成され、

前記主成分が、2-n-ブチルアミノエタノール(n-BAE)又は2-エチルアミノエタノール(EAE)であり、その配合が30~55重量%であると共に、

副成分が、ピペラジン(P)、1-(2-アミノエチル)ピペラジン(AEPHZ)、メチルピペラジン(MP)、2-アミノ2-メチルプロパノール(AMP)、ピペリジノール(PDN)のいずれか2種から選ばれ、その配合が20~1重量%、残りが水であることを特徴とする吸収液。

【請求項2】

CO₂又はH₂Sを含有するガスと吸収液とを接触させて前記CO₂又はH₂Sを除去する吸収塔と、CO₂又はH₂Sを吸収した溶液を再生する再生塔と、前記再生塔でCO₂又はH₂Sを除去して再生した溶液を前記吸収塔で再利用するガス中のCO₂又はH₂S除去装置であって、請求項1の吸収液を用いてなることを特徴とするCO₂又はH₂S除去装置。

【請求項3】

CO₂又はH₂Sを含有するガスと吸収液とを接触させて前記CO₂又はH₂Sを除去し、CO₂又はH₂Sを吸収した溶液を再生した溶液を再利用するガス中のCO₂又はH₂S除 20

去方法であって、

請求項 1 の吸収液を用いることを特徴とする CO₂ 又は H₂S 除去方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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

【背景技術】

【0002】

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

【0003】

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

【0004】

【特許文献 1】特許第 3233809 号公報

【特許文献 2】特開平 06-343858 号公報

【特許文献 3】特開平 08-257354 号公報

【特許文献 4】特開平 08-252430 号公報

【特許文献 5】特開平 06-343858 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、例えば大型タービン設備等のボイラから大量に排出される排ガス中に存在する CO₂ 又は H₂S を効率良く回収する場合には、できるだけ CO₂ 又は H₂S の吸収速度が大きな吸収液が望まれている。

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

【0006】

また、三成分系の吸収液としては、3 級アミンを用いたものが提案されているが（特許文献 5）、天然ガス、重油合成ガス、石油精製ガス中に比較的多量に含まれている CO₂ 又は H₂S を吸収除去するものであり、また 3 級アミンはその CO₂ 吸収速度が小さいので、例えば大型タービン設備等のボイラからの大量に排出される排ガス中に低濃度で存在する CO₂ 又は H₂S を効率良く除去するには実用性に問題がある。

【0007】

本発明は、前記問題に鑑み、燃焼排ガス中の CO₂ 又は H₂S の除去速度が飛躍的に向上させて、除去効率を向上させることができる吸収液、該吸収液を用いた CO₂ 又は H₂S 除去装置及び方法を提供することを課題とする。

10

20

30

40

50

【課題を解決するための手段】

【0008】

上述した課題を解決するための本発明の第1の発明は、ガス中のCO₂又はH₂Sを吸収する吸収液であって、吸収液が主成分と副成分とから構成され、前記主成分が、2-n-ブチルアミノエタノール(n-BAE)又は2-エチルアミノエタノール(EEA)であり、その配合が30~55重量%であると共に、副成分が、ピペラジン(P)、1-(2-アミノエチル)ピペラジン(AEPHZ)、メチルピペラジン(MP)、2-アミノ2-メチルプロパノール(AMP)、ピペリジノール(PDN)のいずれか2種から選ばれ、その配合が20~1重量%、残りが水であることを特徴とする吸収液にある。

【0009】

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

【0015】

第2の発明は、CO₂又はH₂Sを含有するガスと吸収液とを接触させて前記CO₂又はH₂Sを除去する吸収塔と、CO₂又はH₂Sを吸収した溶液を再生する再生塔と、前記再生塔でCO₂又はH₂Sを除去して再生した溶液を前記吸収塔で再利用するガス中のCO₂又はH₂S除去装置であって、請求項1の吸収液を用いてなることを特徴とするCO₂又はH₂S除去装置にある。

【0016】

第3の発明は、CO₂又はH₂Sを含有するガスと吸収液とを接触させて前記CO₂又はH₂Sを除去し、CO₂又はH₂Sを吸収した溶液を再生した溶液を再利用するガス中のCO₂又はH₂S除去方法であって、請求項1の吸収液を用いることを特徴とするCO₂又はH₂S除去方法にある。

【0017】

ここで、前記CO₂又はH₂Sを含有するガスは燃焼設備(例えばボイラ等)の燃焼排ガスとするのが特に好ましい。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、ガス中のCO₂又はH₂S又は双方を吸収するアミン化合物として、1級のアミノ基を持つ直鎖又は環状のアミン化合物、2級のアミノ基を持つ直鎖又は環状のアミン化合物の内から選択される三種以上のアミン化合物を含むものとすることにより、優れたCO₂又はH₂S除去性能を有するものとなる。

【発明を実施するための最良の形態】

【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、この実施例によりこの発明が限定されるものではない。また、下記実施例における構成要素には、当業者が容易に想定できるもの、あるいは実質的に同一のものが含まれる。

【0020】

【発明の実施形態】

本発明にかかる吸収液は、例えば火力発電所等の動力発生設備から排出される排ガス(以下、「ガス」という)中のCO₂又はH₂Sを吸収する吸収液が、1級のアミノ基を持つ直鎖又は環状のアミン化合物、2級のアミノ基を持つ直鎖又は環状のアミン化合物の内から選択される三種以上のアミン化合物を含むものである。

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

【0021】

10

20

30

40

50

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

【0022】

ここで、前記三種のアミン化合物としては、1級のアミノ基を持つ直鎖のアミン化合物、2級のアミノ基を持つ直鎖のアミン化合物から選ばれる二種のアミン化合物と、1級又は2級のアミノ基を持つ環状のアミン化合物とを含むことがより好ましい。 10

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

【0023】

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

【0024】

ここで、特に好ましい組み合わせとしては、1級のアミノ基を持つ直鎖のアミン化合物としてMEAとAMP、2級のアミノ基を持つ直鎖のアミン化合物として、MAEとEAEとBAE、1級又は2級のアミノ基を持つ環状のアミン化合物としてPとMPとAEPHZから選ばれる組合せが好ましい。 20

【0025】

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

また、主成分として例えばMEA(1級アミン化合物)、AMP(1級アミン化合物)とMAE(2級アミン化合物)を用いてもよい。また、副成分としてもMEA、AMP等を用いるようにするのが好ましい。 30

【0026】

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

【0027】

ここで、前記二種のアミン化合物としては、例えば二種のアミン化合物が、ピペラジン(P)、メチルピペラジン(MP)、ヒドロキシエチルピペラジン(HEP)、モノエタノールアミン(MEA)、ジエタノールアミン(DEA)、ジイソプロパノールアミン(DIPA)、ジグリコールアミン(DGA)、3-アミノ-1-プロパノール(AP)、2-アミノ2-メチルプロパノール(AMP)、2-メチルアミノエタノール(MAE)、2-エチルアミノエタノール(EAE)、2-n-ブロピルアミノエタノール(n-PAE)、2-イソプロピルアミノエタノール(i-PAE)、2-イソブチルアミノエタノール(i-BAE)、1-(2-アミノエチル)ピペラジン(AEPHZ)、ピペリジノール(PDN)のいずれかより選ばれる二種であることが好ましい。 40

【0028】

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

【 0 0 2 9 】

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

【 0 0 3 0 】

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

【 0 0 3 1 】

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

【 0 0 3 2 】

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

【 0 0 3 3 】

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、CO₂又はH₂S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。

【 0 0 3 4 】

本発明のガス中の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、CO₂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。

【 0 0 3 5 】

図1はCO₂除去装置の概略図である。図1に示すように、ガスは、CO₂含有ガス供給口4を通って、吸収塔1へ導かれる。吸収塔1に押し込められた該ガスは、ノズル7から供給されるCO₂吸収液と充填部2で向流接触させられ、ガス中のCO₂は、吸収液により吸収除去され、ガスは、脱CO₂ガス排出口5から排出される。吸収塔1に供給される吸収液は、CO₂を吸収し、熱交換器14、加熱器8に送られ、加熱されて再生塔15に送られる。該再生塔15では、吸収液は、ノズル16より充填部17を経て、下部に流れる。この間にCO₂が脱離して吸収液が再生する。再生した吸収液は、ポンプ9によって熱交換器14、吸収液冷却器26を経て、吸収液供給口6から吸収塔1に戻される。一方、再生塔15の上部において、吸収液から分離されたCO₂は、ノズル18から供給される還流水と接触し、再生塔還流冷却器23により冷却され、還流ドラム21にてCO₂に同伴した水蒸気が凝縮した還流水と分離し、回収CO₂ライン22よりCO₂回収工程に導かれる。還流水は、還流水ポンプ20で再生塔15に送られる。なお、この実施の形態では、あくまでその概要を説明するものであり、付属する機器を一部省略して説明している。

【 0 0 3 6 】

本発明にかかる吸収液を上述したCO₂除去装置の吸収液として用いることにより、効率的なCO₂の吸収除去を行うことができる。

【 実施例 】

【 0 0 3 7 】

以下、実施例に基づき、本発明についてさらに詳細に説明する。

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

【 0 0 3 8 】

10

20

30

40

50

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

【 0 0 3 9 】

比較例としては、2成分系の2-エチルアミノエタノール(E A E)と1-(2 - アミノエチル)ピペラジン(A E P R Z)との組合せ(比較例1)、ジエタノールアミン(D E A)とピペラジン(P)との組合せ(比較例2)及び3級アミンを用いて3成分系としたヒドロキシエチルピペラジン(H E P)とピペラジン(P)とメチルジエタノールアミン(M D E A)との組合せ(比較例3)として吸収液を作成した。 10

表中の括弧書きの数字は重量%である。

【 0 0 4 0 】

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

また、表中、第3欄の「含有量相当分の単体性能」は、 $1.4M \text{の単体性能} \div 1.4 \times \text{モル含有量}$ である。

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

また、表中、第6欄の「相乗効果」は、混合液の実測-線形予測を量的な相乗効果とし、 $\text{相乗効果量} \div \text{線形予測} \times 100$ を相乗効果(%)とした。 20

【 0 0 4 1 】

< 試験の内容 >

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

CO₂濃度分析は赤外線型CO₂分析装置を用いた。

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

【 0 0 4 2 】

30

【表1】

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

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

【0043】

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

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

また、比較例2及び比較例3は線形予測が30以下であるので、相乗効果が期待できなかつた。

【0044】

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

【産業上の利用可能性】

【0045】

以上のように、本発明にかかる吸収液によれば、CO₂の吸収速度の向上を図ることができ、大量のボイラ排ガス中に微量に含まれるCO₂を効率良く吸収することができ、各種ボイラ等のプラント設備の排ガス処理に用いて適している。

【図面の簡単な説明】

【0046】

【図1】CO₂除去装置の概略図である。

【符号の説明】

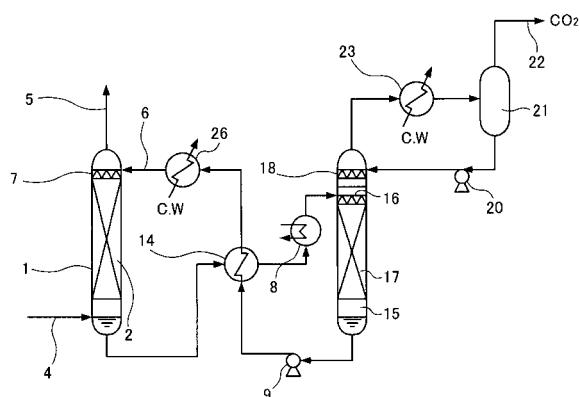
【0047】

1 吸収塔

15 再生塔

10

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 吉山 隆士
広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社 広島研究所内

(72)発明者 大石 剛司
広島県三原市糸崎南一丁目1番1号 三菱重工業株式会社 プラント・交通システム事業センター内

(72)発明者 飯嶋 正樹
広島県三原市糸崎南一丁目1番1号 三菱重工業株式会社 プラント・交通システム事業センター内

(72)発明者 三村 富雄
兵庫県尼崎市若王寺3丁目11番20号 関西電力株式会社 研究開発室 電力技術研究所内

(72)発明者 八木 靖幸
兵庫県尼崎市若王寺3丁目11番20号 関西電力株式会社 研究開発室 電力技術研究所内

審査官 岡谷 祐哉

(56)参考文献 特許第3233809(JP, B2)
特開平05-301024(JP, A)
特開2006-167520(JP, A)
特開平08-257354(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01D 53/14 - 53/18
B01D 53/34