

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3626796号
(P3626796)

(45) 発行日 平成17年3月9日(2005.3.9)

(24) 登録日 平成16年12月10日(2004.12.10)

(51) Int. Cl.⁷C10L 3/10
B01D 53/62

F1

C10L 3/00 B
B01D 53/34 135Z

請求項の数 1 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平7-256174	(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
(22) 出願日	平成7年10月3日(1995.10.3)	(74) 代理人	100072844 弁理士 萩原 亮一
(65) 公開番号	特開平9-100478	(74) 代理人	100092004 弁理士 安西 篤夫
(43) 公開日	平成9年4月15日(1997.4.15)	(72) 発明者	飯島 正樹 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三 菱重工業株式会社本社内
審査請求日	平成12年5月24日(2000.5.24)	(72) 発明者	光岡 薫明 広島県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
		審査官	近藤 政克

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高圧天然ガス中の高濃度炭酸ガスを除去する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

炭酸ガスの分圧が $2 \text{ kg} / \text{cm}^2$ (絶対圧) のときの温度 40 と 120 における飽和炭酸ガス吸収量の差が $30 \text{ Nm}^3 / \text{溶媒 (トン)}$ 以上である炭酸ガス吸収液の再生された炭酸ガスリッチ吸収液を用いて、気液接触による吸収工程により炭酸ガス分圧が $2 \text{ kg} / \text{cm}^2$ (絶対圧) 以上で、かつ圧力 $30 \text{ kg} / \text{cm}^2$ (絶対圧) 以上の高圧天然ガス中の高濃度炭酸ガスを吸収させて炭酸ガス含量を低下させた精製天然ガスを得ると共に炭酸ガスリッチ吸収液を生成させ、次いで再生工程において前記炭酸ガスリッチ吸収液を脱圧させることなく加熱して圧力が $10 \text{ kg} / \text{cm}^2$ (絶対圧) 以上の高圧炭酸ガスを遊離させると共に炭酸ガスリッチ吸収液を再生させて前記吸収工程に循環させて再使用することを特徴とする高圧天然ガス中の高濃度炭酸ガスを除去する方法。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は高圧天然ガス中の高濃度炭酸ガス (CO_2) を除去する方法に関する。さらに詳しくは、天然ガス生産現場などにおいて、得られた圧力 (絶対圧、以下同様。) $30 \text{ kg} / \text{cm}^2$ 以上の高圧天然ガス中の CO_2 を分離・除去して精製天然ガスとすると共に、分離された CO_2 を原油の3次回収としての利用する際や地中の帯水層に永久保存する際の圧入に有利な比較的高圧の状態を得ることのできる高圧天然ガス中の高濃度 CO_2 を除去する方法に関する。

20

【 0 0 0 2 】

【 従来 の 技 術 】

ガス田で生産される天然ガスには、通常、相当量の CO_2 が含まれている場合がある。このような天然ガスを生産現場から遠隔の消費地に輸送する際の、輸送コストを削減したり、燃焼発熱量を消費地の規格に合わせる必要などから、ある程度の CO_2 を予め除去して、精製天然ガス中の CO_2 を2～3vol%～十数vol%としている。このようにして天然ガス生産現場またはその近くにおける1次的精製により分離された CO_2 は従来殆ど利用されておらず、そのまま大気中に廃棄されるか、油田の原油3次回収のための圧入ガスとして僅かに使用されていたに過ぎない。従って、前記精製により分離されて得られる CO_2 の圧力は殆ど考慮されていなかった。

10

【 0 0 0 3 】

【 発 明 が 解 決 し よ う と す る 課 題 】

しかし、近年の大気中の CO_2 増加による地球温暖化が問題視されるようになり、前記のように分離された CO_2 を昇圧して地中の帯水層に圧入して永久保存したり、原油の3次回収に積極的に使用しなければならない状況になっている。しかし、従来採用されていた天然ガスからの CO_2 の除去方法では高圧の天然ガスを処理するにもかかわらず、分離されて得られる CO_2 は大気圧に近い低圧であり、前記のような永久保存や原油の3次回収に際しては大気圧に近い低圧から圧入に必要な 150kg/cm^2 程度まで CO_2 を昇圧しなければならないという問題があった。

【 0 0 0 4 】

【 課 題 を 解 決 す る た め の 手 段 】

本発明者らは天然ガスからの CO_2 の除去と分離される CO_2 の処分や利用に関する前記問題点を鋭意検討した結果、 CO_2 吸収能を有する吸収液の中で、飽和吸収量の温度依存性が高い、いわゆる物理的吸収性能を有する吸収液を用いる特定の方法を採用することにより、従来プロセスに比べ遙かに簡略化された低設備コストで、しかも従来の方法に比べ遙かに高圧の分離 CO_2 が低エネルギーコストで得られることに想到し、本発明を完成させることができた。

20

【 0 0 0 5 】

すなわち本発明によれば、 CO_2 の分圧が 2kg/cm^2 のときの温度 40 と 120 における飽和 CO_2 吸収量の差が 30Nm^3 /溶媒(トン)以上である CO_2 吸収液の再生された CO_2 リーチ吸収液を用いて、気液接触による吸収工程により CO_2 分圧が 2kg/cm^2 以上で、かつ圧力 30kg/cm^2 以上の高圧天然ガス中の高濃度 CO_2 を吸収させて CO_2 含量を低下させた精製天然ガスを得ると共に CO_2 リッチ吸収液を生成させ、次いで再生工程において前記 CO_2 リッチ吸収液を脱圧させることなく加熱して圧力が 10kg/cm^2 以上の高圧 CO_2 を遊離させると共に CO_2 リーチ吸収液を再生させて前記吸収工程に循環させて再使用することを特徴とする高圧天然ガス中の高濃度 CO_2 を除去する方法が提供される。

30

【 0 0 0 6 】

本発明に使用される CO_2 吸収液は CO_2 を吸収させた後、大部分の CO_2 を遊離させる再生工程で再生して吸収工程にて循環使用される。本発明においては、前記 CO_2 吸収液の CO_2 吸収性能として、 CO_2 の分圧が 2kg/cm^2 のとき、温度 40 と 120 における飽和 CO_2 吸収量の差が 30Nm^3 /溶媒(トン)以上であることが必要であり、好ましくは 40Nm^3 /溶媒(トン)以上である。通常、吸収液は温度および CO_2 の分圧が特定されれば、その特定吸収液に対する CO_2 吸収飽和曲線に従い飽和 CO_2 吸収量は CO_2 混合気体の種類に殆ど左右されずに特定の値となる。本発明においては、後記のように圧力 30kg/cm^2 以上の高圧の天然ガスから後工程の CO_2 吸収液の再生によって得られる CO_2 リーチ吸収液を用いて CO_2 を吸収・除去し、得られる CO_2 リッチ吸収液を再生工程において、実質的に脱圧させることなく加熱により CO_2 を遊離させる。従って、比較的低温かつ再生工程に比べ低 CO_2 分圧下で容易に CO_2 を吸収することができ、再生工程において加熱により

40

50

CO₂ が遊離しやすい吸収液ほど、すなわち比較的高温でかつ比較的高CO₂ 分圧下でCO₂ が遊離しやすい吸収液ほど好ましいこととなる。

【0007】

吸収液の飽和CO₂ 吸収量の温度依存性は吸収液を構成する化学薬剤や溶媒の種類に大きく依存する。本発明では吸収液の有する吸収工程におけるCO₂ の吸収能と再生工程における加熱によるCO₂ の遊離能の指標として、一定のCO₂ の分圧下、すなわちCO₂ の分圧が2 kg/cm² のときの温度40 と120 における飽和CO₂ 吸収量の差で表すこととし、それが30 Nm³ /溶媒(トン)以上、特に好ましくは40 Nm³ /溶媒(トン)以上となる吸収液を用いる。よって、前記CO₂ 分圧下における飽和CO₂ 吸収量の差が30 Nm³ /溶媒(トン)以上であり、再生加熱温度で安定であれば特に吸収液の種類は限定されない。また前記CO₂ の分圧が2 kg/cm² のときの温度40 における飽和CO₂ 吸収量はCO₂ リーン吸収液のCO₂ 吸収量の吸収能の指標にもなるものであり、本発明では、この吸収量が好ましくは30 Nm³ /溶媒(トン)以上、特に40 Nm³ /溶媒(トン)以上である吸収液を用いることが好ましい。

10

前記吸収液の具体例としては、N-メチル-ジエタノールアミン(MDEA)水溶液、トリエタノールアミン水溶液、炭酸カリウム水溶液などまたはそれらにピペラジンなどのCO₂ 吸収促進剤を添加したものをあげることができる。

【0008】

【発明の実施の形態】

20

以下、本発明の方法で採用できるプロセスの一例を図1により具体的に説明する。また、比較のため従来採用されていたプロセスの一例を図2に示す。

【0009】

図1において、1は天然ガス、2は吸収塔、3は精製天然ガス、4はCO₂ リッチ吸収液、5は熱交換器、6は加熱器、7は再生塔、8はCO₂ リーン吸収液、9は冷却器、10はオーバヘッドコンデンサ、11は分離ドラム、12は圧縮機(コンプレッサ)、13は高圧CO₂ である。図1のプロセスを用いて、本発明の方法による天然ガス中のCO₂ を吸収液として45 wt% MDEA水溶液を用いて除去する場合の条件の一例を説明する。CO₂ 含量26 vol%の天然ガス1は圧力58 kg/cm²、25 の条件で吸収塔2の下部に供給される。吸収塔2では上方に供給されたCO₂ リーン吸収液と上昇する天然ガスが効率よく気液接触できるように、例えば不規則充填物などが充填されている。CO₂ リーン吸収液との接触によりCO₂ が除去された精製天然ガス3はCO₂ 含量2 vol%、温度50、圧力58 kg/cm² となって吸収塔2の上部から塔外に取出される。一方、CO₂ を吸収したCO₂ リーン吸収液はCO₂ リッチ吸収液4となり、ポンプにより再生工程に供給され再生される。

30

【0010】

再生工程は主に熱交換器5、加熱器6および再生塔7からなり、後記高温CO₂ リーン吸収液8との熱交換器5による熱交換で加熱され、次いでスチームを熱源とする加熱器6によりさらに加熱されて再生塔7に供給される。再生塔7は前記加熱により遊離状態になったCO₂ と吸収液とを分離し、CO₂ リーン吸収液とする目的で設置されたものであり、特にリボイラなどの加熱器は不要であるが必要に応じて設置してもよい。遊離されたCO₂ はオーバヘッドコンデンサ10で冷却されて分離ドラム11により同伴吸収液と分離される。このCO₂ は約40 で圧力55 kg/cm² と比較的高圧であり、圧縮機12により圧縮されて圧力150 kg/cm² の高圧CO₂ とされ、原油の3次回収に使用されたり地中保存される。

40

【0011】

一方、再生塔7の塔底から拔出されるCO₂ リーン吸収液8は温度約140 であり、前記のように熱交換器5によりCO₂ リッチ吸収液4を加熱して冷却され、更に冷却器9により冷却水や海水などにより冷却されて吸収塔2上部に循環供給される。

【0012】

50

前記本発明の高圧天然ガス中の CO_2 の除去方法を、従来プロセスを採用した図2と比較する。図2においては、図1と同様の目的で設置された設備や同様の内容物は同じ番号を用いている。図2のプロセスにおいて、図1と同様に供給された天然ガス1は図1と同様の条件で CO_2 を吸収・除去され、吸収塔2の上部から精製天然ガス3として取出される。一方、 CO_2 リッチ吸収液4はポンプにより拔出され、第1フラッシュドラム21においてフラッシュされ、符号32で示す遊離 CO_2 と CO_2 含量が低下した吸収液とする。後者は更に加熱器22で加熱され、次いで第2フラッシュドラム23に供給され、再度フラッシュさせられ、オーバヘッドコンデンサ24および第1分離ドラム25を経て符号33で示す遊離 CO_2 を回収する。第2のフラッシュドラム23により遊離された CO_2 はほぼ常圧で得られるので、これを第1圧縮機26で圧縮して前記の符号32で示す遊離 CO_2 と合わせ、第2分離ドラム27を経て第2圧縮機28、第3分離ドラム29、第3圧縮機30により圧縮し、圧力約 150 kg/cm^2 の符号31で示す高圧 CO_2 を得る。またほぼ常圧で得られる CO_2 リーン吸収液8は昇圧ポンプにより昇圧され、冷却器34により冷却されて CO_2 リーン吸収液8とされ吸収塔2の上部に供給される。

10

【0013】

図1および図2の比較から明らかなように、同じ圧力 150 kg/cm^2 の遊離 CO_2 を得るのに、図1の本発明の方法を用いることにより、遙かに設備が簡略化されることが分かる。特に運転操業管理が煩雑な回転駆動を含む圧縮機が大幅に削減できることが分かる。また前記MDEAの水溶液を吸収液として用いる場合、その吸収液の CO_2 飽和吸収曲線から両プロセスに必要なエネルギーを計算し、表1にまとめた。なお、動力機器の熱効率を25%とした。

20

【0014】**【表1】**

表 1

	図 1 (実施例)	図 2 (比較例)
天然ガス供給量 (Nm ³ /H) (25°C、58kg/cm ² 、CO ₂ 含量26vol%)	37,852	37,852
精製天然ガス排出量 (Nm ³ /H) (50°C、57.9kg/cm ² 、CO 含量2vol%)	28,310	28,310
吸収液の循環量 (T/H)	555	555
遊離CO ₂ 総流量 (Nm ³ /H)	9542	9542
第1圧縮機出口CO ₂ 圧力 (kg/cm ²) (圧縮機動力kW)		4.8 (450)
第2圧縮機出口CO ₂ 圧力 (kg/cm ²) (圧縮機動力kW)		30 (937)
第3圧縮機出口CO ₂ 圧力 (kg/cm ²) (圧縮機動力kW)		150 (695)
圧縮機12出口CO ₂ 圧力 (kg/cm ²) (圧縮機動力kW)	150 (181)	
CO ₂ の圧縮機以外の動力 (kW)	80	1159
合計動力 (kW)	261	3241
CO ₂ リッチ吸収液の加熱熱量合計 (Kcal/H)	10.5×10 ⁶	1.07×10 ⁶
熱量を動力に換算した総動力 (kW) (熱効率η=25%)	3313	3552

【0015】

【発明の効果】

以上のように、天然ガスに含まれる高濃度CO₂を吸収・除去し、原油の3次回収やCO₂の地中保存に適した高圧分離CO₂を得る場合、本発明の方法によれば、設備が簡略化され、またエネルギー的にも有利である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の高圧天然ガス中のCO₂を除去する方法で採用できるプロセスの一例を示す図。

【図2】高圧天然ガス中のCO₂を除去する従来の方法で採用できるプロセスの一例を示す図。

10

20

30

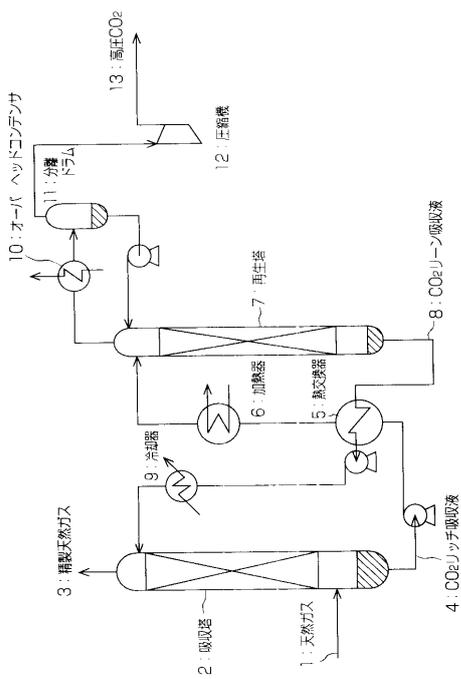
40

50

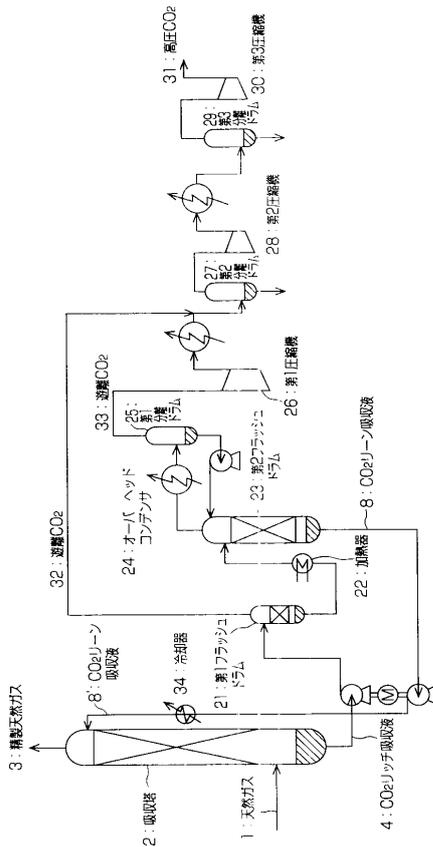
【符号の説明】

1：天然ガス、2：吸収塔、3：精製天然ガス、4：CO₂ リッチ吸収液、5：熱交換器、7：再生塔、8：CO₂ リーン吸収液、12：圧縮機、13：高圧CO₂

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭60-220121(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C10L 3/10

B01D 53/62

BEILSTEIN(STN)

REGISTRY(STN)