(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
2024年2月1日(01.02.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/024572 A1

(51) 国際特許分類:
F25J 1/00 (2006.01) *B01D 53/047* (2006.01)
F25J 3/08 (2006.01) *C01B 32/50* (2017.01)
B01D 53/04 (2006.01) *B01J 20/26* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/026275

(22) 国際出願日： 2023年7月18日(18.07.2023)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

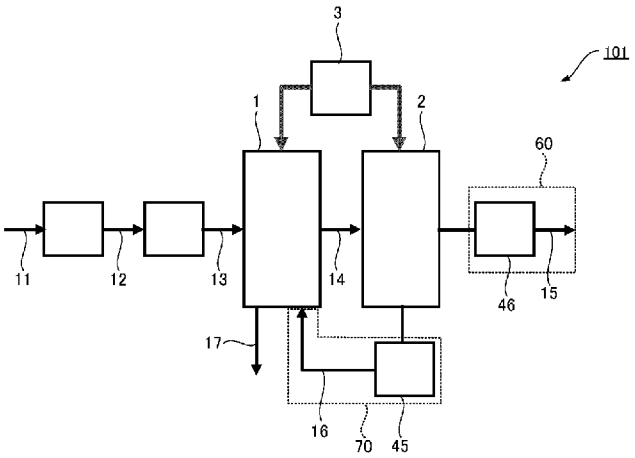
(30) 優先権データ：
特願 2022-118342 2022年7月26日(26.07.2022) JP

(71) 出願人: 国立研究開発法人物質・材料研究機構 (**NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE**) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目２番地１ Ibaraki (JP).

(72) 発明者: 一ノ瀬 泉 (**ICHINOSE Izumi**); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目２番地１ 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). ビン イスマイル イドゥアン (**BIN ISMAIL Edhuan**); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目２番地１ 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 井上 瑞基(**INOUE Mizuki**); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目２番地１ 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP).

(54) **Title:** CO2 SEPARATION SYSTEM

(54) 発明の名称： ＣＯ２分離システム



(57) **Abstract:** A CO_2 separation system having first CO_2 separation equipment 1, second CO_2 separation equipment 2, first piping 14, low-concentration CO_2 gas discharge equipment 60, and gas reflux equipment 70 provided with second piping 16 and a high-concentration CO_2 gas discharge device 45, the first CO_2 separation equipment 1 being configured from a deep-cooling separation device that separates CO_2 from gas being treated through a deep-cooling separation process, the first piping 14 supplying the gas discharged from the first CO_2 separation equipment 1 to the second CO_2 separation equipment 2, the second CO_2 separation equipment 2 being provided with an adsorption separation device in which rubber is provided as a CO_2 adsorption material, the low-concentration CO_2 gas discharge equipment 60 discharging gas that contains a low concentration of CO_2 from the second CO_2 separation equipment 2, the high-concentration CO_2 gas discharge equipment 45 discharging gas that contains a higher concentration of CO_2 than the low concentration from the second CO_2 separation equipment 2, at least some of the gas discharged from the high-concentration CO_2 gas discharge device 45 in the gas reflux equipment 70 being returned to the first CO_2 separation equipment 1 via the second piping 16, and the first CO_2 separation equipment

WO 2024/024572 A1

［続葉有］

(74) 代理人: 小野 悠樹 (ONO Yuki); 〒1020083 東京都千代田区麹町１丁目８－１ 半蔵門ＭＫビル６階 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, 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.

(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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

1 performing the deep-cooling separation process for separating the CO_2 from the gas that is returned by the gas reflux equipment 70.

(57) 要約：第１のＣＯ$_2$分離設備１と、第２のＣＯ$_2$分離設備２と、第１の配管１４と、低濃度ＣＯ$_2$ガス排出設備６０と、第２の配管１６と高濃度ＣＯ$_2$ガス排出装置４５とを具備するガス還流設備７０とを有し、前記第１のＣＯ$_2$分離設備１は、被処理ガスから深冷分離処理によりＣＯ$_2$を分離する深冷分離装置からなり、前記第１の配管１４は、前記第１のＣＯ$_2$分離設備１から排出されるガスを前記第２のＣＯ$_2$分離設備２に供給し、前記第２のＣＯ$_2$分離設備２は、ゴムをＣＯ$_2$吸着材として備える吸着分離装置を備え、前記低濃度ＣＯ$_2$ガス排出設備６０は、前記第２のＣＯ$_2$分離設備２から、低い濃度のＣＯ$_2$を含むガスを排出し、前記高濃度ＣＯ$_2$ガス排出装置４５は、前記第２のＣＯ$_2$分離設備２から、前記低い濃度より高い濃度のＣＯ$_2$を含んだガスを排出し、前記ガス還流設備７０においては、前記高濃度ＣＯ$_2$ガス排出装置４５から排出されるガスの少なくとも一部を前記第２の配管１６を介して前記第１のＣＯ$_2$分離設備１に戻し、前記第１のＣＯ$_2$分離設備１は、前記ガス還流設備７０により戻されたガスから、ＣＯ$_2$を分離する深冷分離処理を行うＣＯ$_2$分離システム。

明　細　書

発明の名称 ： ＣＯ２分離システム

技術分野

[0001] 本発明は、CO_2分離システムに関する。

背景技術

[0002] 脱着エネルギー効率も加味して温室効果ガスの排出を削減する観点から、高濃度のCO_2を含んだ天然ガスや随伴ガスから低エネルギーでCO_2を分離回収することが切望されている。

[0003] 一般に、天然ガスや随伴ガスの分離プロセスは、CO_2濃度によって以下のように分類できる。

（１）CO_2濃度が２％以下の場合

この場合は、必ずしもCO_2を分離する必要がない。CO_2濃度が２％以下であれば、パイプラインの腐食の影響が少ないからである。但し、液化天然ガス（ＬＮＧ）を生産する場合は、深冷分離法の適用の前にＡＧＲ（Ａｃｉｄ　Ｇａｓ　Ｒｅｍｏｖａｌ）プロセスが適用される。

（２）CO_2濃度が３０％前後の場合

古い設備では、溶融炭酸カリウムが用いられていたが、アミン溶媒を用いたＡＧＲプロセスに置き換わりつつある。アミン溶媒は、熱により吸着材が再生でき、設備のメンテナンスが容易である。一方、溶融炭酸カリウムでは、鋼材の腐食がしばしば問題となる。

（３）CO_2濃度が３０～６０％の場合

吸着材（吸収剤）として、プロピレンカーボネート（ＰＣ）などの有機溶媒が用いられる。CO_2濃度が高いとアミン溶媒の再生に大きな熱エネルギーが必要になるため、ＡＧＲプロセスは利用できなくなる。

（４）CO_2濃度が７０％以上の場合

現状、開発に難儀していて、新しいCO_2分離技術への期待が大きい。

[0004] このような状況の下、天然ガスの開発では、３０％以上の高濃度のCO_2を

分離して、２％以下にすることが求められている。また、天然ガスに限らず、高濃度のCO_2を含む混合ガスは、火力発電所やバイオガスの生産などでも発生しており、低コストの回収技術に期待が集まっている。

なお、有機溶媒を吸着材（吸収剤）として用いてCO_2を回収する方法は、混合ガスを高圧のマイクロバブルにして溶かし込む必要があるのでエネルギー損失が大きく、また、有機溶媒の一部が揮発するため、揮発した有機溶媒の回収コストも必要となるという問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：公開実用新案公報　昭６１－１５４８９号

非特許文献

[0006] 非特許文献1：松本　淳、他、石油技術会誌、第７６巻、第６号、５１２頁－５１６頁（平成２３年１１月）

非特許文献2：藤安　善二、低温工学、第５巻、第４号、１８１頁－１８５頁（１９７０年）

非特許文献3：木村　茂、日立評論、第４８巻、第８号、６９頁－７４頁（昭和４１年８月）

非特許文献4：一ノ瀬　泉、他、ＪＡＣＩ　ＧＳＣシンポジウム（２０２２年６月１５－１６日）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の課題は、上記背景を鑑み、高濃度のCO_2を含む天然ガスおよびバイオガスなどから、低エネルギーで効率よくCO_2を分離し、メタンなどの所望のガスを供給するCO_2分離システムを提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の構成を下記に示す。

（構成１）

第１のCO_2分離設備と、第２のCO_2分離設備と、第１の配管と、低濃度CO_2ガス排出設備と、第２の配管と高濃度CO_2ガス排出装置とを具備するガス還流設備とを有し、前記第１のCO_2分離設備は、被処理ガスから深冷分離処理によりCO_2を分離する深冷分離装置からなり、前記第１の配管は、前記第１のCO_2分離設備から排出されるガスを前記第２のCO_2分離設備に供給し、前記第２のCO_2分離設備は、ゴムをCO_2吸着材として備える吸着分離装置を備え、前記低濃度CO_2ガス排出設備は、前記第２のCO_2分離設備から、低い濃度のCO_2を含むガスを排出し、前記高濃度CO_2ガス排出装置は、前記第２のCO_2分離設備から、前記低い濃度より高い濃度のCO_2を含んだガスを排出し、前記ガス還流設備においては、前記高濃度CO_2ガス排出装置から排出されるガスの少なくとも一部を前記第２の配管を介して前記第１のCO_2分離設備に戻し、前記第１のCO_2分離設備は、前記ガス還流設備により戻されたガスから、CO_2を分離する深冷分離処理を行うCO_2分離システム。

（構成２）

前記第２のCO_2分離設備は、１台以上の吸着塔からなる第１の吸着塔群と１台以上の吸着塔からなる第２の吸着塔群を有し、前記吸着塔は、内部にガスを滞留させつつ流す流路、および、前記CO_2吸着材を有し、当該CO_2分離システムは、前記流路と前記CO_2吸着材とを冷却することが可能な冷却手段をさらに具備する、構成１記載のCO_2分離システム。

（構成３）

前記第１の吸着塔群と前記第２の吸着塔群は、同じ構成で対をなす吸着塔群である、構成２記載のCO_2分離システム。

（構成４）

前記第１の吸着塔群および前記第２の吸着塔群を構成する吸着塔の少なくとも一部は、前記第１の吸着塔群および前記第２の吸着塔群の中で直列に配置される、構成２記載のCO_2分離システム。

（構成５）

前記吸着塔１台当たりのガスの破過時間は５分以上６０分以下である、構成２記載のCO_2分離システム。

（構成６）

前記第１の吸着塔群および前記第２の吸着塔群に導入されるガス中のCO_2濃度は１０ｍｏｌ％以上４０ｍｏｌ％以下に調整され、前記第１の吸着塔群および前記第２の吸着塔群から排出されるガス中のCO_2濃度は２ｍｏｌ％以上１０ｍｏｌ％以下に調整された、構成２から５の何れか１項に記載のCO_2分離システム。

（構成７）

前記第１の吸着塔群および前記第２の吸着塔群に導入されるガス中のCO_2濃度は５ｍｏｌ％以上１０ｍｏｌ％以下に調整され、前記第１の吸着塔群および前記第２の吸着塔群から排出されるガス中のCO_2濃度は０ｍｏｌ％以上２ｍｏｌ％以下に調整された、構成２から５の何れか１項に記載のCO_2分離システム。

（構成８）

前記吸着塔の吸着圧力が５ＭＰａ以上４５ＭＰａ以下に調整された、構成２から７の何れか１項に記載のCO_2分離システム。

（構成９）

前記冷却の温度は－５０℃以上０℃以下である、構成２記載のCO_2分離システム。

（構成１０）

前記高い濃度のCO_2の濃度は５０ｍｏｌ％以上９９ｍｏｌ％以下である、構成１記載のCO_2分離システム。

（構成１１）

前記ゴムは、ペレット状、粉体状および微粒子状からなる群から選ばれる１以上の状態で備えられる、構成１から１０の何れか１項に記載のCO_2分離システム。

（構成１２）

前記ゴムは、網目状または多孔の袋に詰めて備えられる、構成１１記載のＣＯ$_2$分離システム。

（構成１３）

前記深冷分離装置は、供給されたガスを圧縮する圧縮装置と、前記圧縮装置を介して導入されたガスを冷却する冷却装置と、前記冷却を受けて液化したＣＯ$_2$を排出する装置を備える、構成１記載のＣＯ$_2$分離システム。

（構成１４）

前記被処理ガスが、ガスを減圧して液状ＣＯ$_2$を分離する減圧設備を介して前記深冷分離装置に導入される、構成１記載のＣＯ$_2$分離システム。

（構成１５）

前記被処理ガスが、脱水を行う脱水設備を介して前記深冷分離装置に導入される、構成１から１４の何れか１項に記載のＣＯ$_2$分離システム。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、高濃度のＣＯ$_2$を含む天然ガス、バイオガスなどから低エネルギーで効率よくＣＯ$_2$を分離し、メタンなどの所望のガスを供給するＣＯ$_2$分離システムが提供される。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明のＣＯ$_2$分離システムの全体構成を示すシステム構成図である。

[図2]本発明のＣＯ$_2$分離システムの一部である第１のＣＯ$_2$分離設備の構成を示す構成図である。

[図3]本発明のＣＯ$_2$分離システムの一部である第２のＣＯ$_2$分離設備の構成を示す構成図である。

[図4]吸着塔の構造を示す断面図である。

[図5]吸着塔の構成を説明する説明図である。

[図6]ゴムを用いたＣＯ$_2$の吸着、脱着特性を示す特性図である。

[図7]絶対圧とＣＯ$_2$の吸着量との関係を示す特性図である。

[図8]実施例に係る破過曲線を示す図である。

発明を実施するための形態

[0011] 本実施形態に係るCO_2分離システムについて図１、２および３を用いて説明する。

[0012] 本実施形態のCO_2分離システム１０１は、図１に示すように、深冷分離装置である第１のCO_2分離設備１と、第２のCO_2分離設備２と、配管１４（「第１の配管」の例示）と、低濃度CO_2ガス排出設備６０と、還流配管１６（「第２の配管」の例示）および高濃度CO_2ガス排出装置４５を具備するガス還流設備７０とを有する。図１では、CO_2分離システム１０１がさらに減圧設備４と脱水設備５と配管１１～１３とを備える構成を例示する。

[0013] ただし、CO_2分離システム１０１が減圧設備４および脱水設備５を具備することは必須ではない。CO_2分離システム１０１から減圧設備４および脱水設備５の双方または何れか一方を省略してもよい。以下、CO_2分離システム１０１により、CO_2を分離する対象となるガスを「被処理ガス」と表記する。被処理ガスは、例えば天然ガスまたは随伴ガスであり、所望する成分（例えばメタン）に加えて、CO_2が含まれる。

[0014] ここで、第１のCO_2分離設備１および第２のCO_2分離設備２は、冷却設備３と繋がれている。冷却設備３は、効率よく、かつ精緻に、第１のCO_2分離設備１および第２のCO_2分離設備２の冷却を行うことが可能になっている。冷却設備３としては、特に制約はないが、例えば蒸気圧縮式冷凍機を挙げることができ、冷媒としては、特に制限はないが、CO_2を用いることができる。

被処理ガスは、例えば、減圧設備４および脱水設備５を介して第１のCO_2分離設備１に供給される。まず、被処理ガスが配管１１を介して減圧設備４に供給される。次に、減圧設備４を通過した被処理ガスが配管１２を介して脱水設備５に供給される。そして、脱水設備５を通過した被処理ガスが配管１３を介して第１のCO_2分離設備１に供給される。

第１のCO_2分離設備１は、配管１４を通じて第２の分離設備２に繋がれている。第２の分離設備２で処理されたガスの一部を第１の分離設備１に還流するための還流配管１６が、第２の分離設備２と第１の分離設備１とに接続

されている。さらに、第１のCO_2分離設備１は、当該第１のCO_2分離設備１で処理されて生成された液状のCO_2およびその他の凝縮性ガスの液体を排出する排出配管１７を備える。

[0015] ＜減圧設備４＞

減圧設備４は、６０ＭＰａ以上の高い圧力の被処理ガス（例えば地中深くから湧き上がる高圧ガスなど）を減圧することを目的に備えられる設備であり、例えばチョークおよび温度調製装置からなる。被処理ガスが、例えば初期圧力が１２０ＭＰａ近くあり、水を含んでいる場合には、減圧により急速に冷却すると、メタンハイドレードが形成されてしまうため、これを防止するために温度調製装置が必要となる。通常の減圧操作では、温度を室温以上に保ちながら、例えば、１２０ＭＰａから６０ＭＰａ、１５ＭＰａ、３ＭＰａなどと段階的に減圧することが多い。なお、減圧設備４は、被処理ガスがCO_2を大量に含んでいる場合、適度な減圧により、液状のCO_2が生成されるので、CO_2を排出する配管を備えていても良い。また減圧設備４では、冷却により水やコンデンセート（液状の炭化水素）が生成される場合があり、CO_2を排出する配管からは水やコンデンセートも排出できる。被処理ガスがコンデンセートを含む天然ガスの場合は、有価物であるコンデンセートを排出させた方が望ましい。

[0016] ＜脱水設備５＞

脱水設備５は、被処理ガス中の水分の除去を行うことを目的に備えられる設備である。脱水設備５は、被処理ガス中の水分の除去する除去剤を有する。水の除去剤としては、モレキュラーシーブ（ゼオライト、登録商標）、シリカゲル、活性炭、活性アルミナ、エチレングリコール誘導体などが利用できる。特に、－４０℃程度の露点が実現できるシリカゲルや活性アルミナを用いた脱水設備５が好適に利用できる。被処理ガス中の水は、温度をさげることでほぼ液状になるが、脱水設備５では、室温付近でも凝集しない気相中の水分を除去するために利用される。脱水設備５は、図示はしていないが、水の除去剤を再生するために、ヒーターと脱着蒸気の冷却機とが備えられえ

ている。また、脱水設備５は、ハイドレードの形成を防ぐために０℃以上で運転することが望ましい。また、連続運転の場合は複数の吸着塔を備えた脱水設備５となる。例えば、脱水設備５は、被処理ガスを天然ガスとしたときに備えられる。

[0017] ＜第１のCO_2分離設備１＞

第１のCO_2分離設備１は、被処理ガスからCO_2を分離するための深冷分離処理を行う装置である。第１のCO_2分離設備１は、還流配管１６を通じて還流されたガスの少なくとも一部が第１のCO_2分離設備１で処理される経路とを有することを除いて、通常使用される深冷分離装置を用いることができる。

図２は、本実施形態の第１のCO_2分離設備１の一例に係る構成図である。第１のCO_2分離設備１は、図２に示すように、例えば、圧縮装置２１、脱水装置２２、冷却装置２３および液化CO_2排出装置２４を備える。。

[0018] 圧縮装置２１には、被処理ガスを供給するための配管１３、および第２のCO_2分離設備２から還流されるガスが供給される還流配管１６が接続されている。圧縮装置２１で圧縮処理されたガスは、配管３１を介して脱水装置２２に供給される。ここで、圧縮処理後のガスの圧力は、例えば１０ＭＰａ以上５０ＭＰａ以下である。ガスを圧縮すると温度が上がるため、第１のCO_2分離設備１は冷却装置２３を備えることが好ましい。

脱水装置２２は、圧縮処理後のガスから水分を除去する乾燥ガス化処理（脱水処理）を行う装置である。乾燥ガス化処理の方法としては、シリカゲルやゼオライトを用いる方法が優れている。ここで、乾燥ガス化処理された乾燥ガスに含まれる水の量は、１０ｐｐｍ以下に管理されていることが好ましい。なお、シリカゲルでの脱水は、高温では吸着量が落ちるため、３０℃以下で行うことが望ましい。なお、脱水設備５で十分な脱水が行われている場合には、脱水装置２２は省略することもできる。

乾燥ガス化処理されたガスは、配管３２を介して冷却装置２３に供給される。ここで、冷却装置２３としては、特に限定はないが、例えばCO_2を冷媒

として蒸気圧縮式冷凍機を用い、その冷熱を利用することができる。また、CO_2の固化が起こらない範囲で、断熱膨張による冷却も併用できる。

冷却装置２３では、供給されたガスを－４０℃以上０℃以下に冷却する。冷却装置２３に供給されるガスは既に脱水されており、ハイドレートは形成されないので、冷却装置２３の温度は、CO_2の固化が起こらない範囲で、低温であることが望ましい。また、圧力は、１０ＭＰａ以上５０ＭＰａ以下であるが、耐圧容器の安全性が確保できる範囲で高圧であることが望ましい。冷却されたガスは配管３３を介して液化CO_2排出装置２４に運ばれ、冷却によって生成された液状のCO_2などの液状物は排出配管１７を通じて排出される。

液化CO_2排出装置２４は、液体のCO_2を排出するポンプであり、冷却装置２３と同様に冷却設備３で冷却しておく必要がある。

[0019] ＜第２のCO_2分離設備２＞

図３は、本実施形態に係る第２のCO_2分離設備２の一例に係る構成図である。第２のCO_2分離設備２は、第１のCO_2分離設備１における深冷分離処理で分離しきれなかったCO_2を除去するための設備である。図３に示される通り、第２のCO_2分離設備２は、ゴムを吸着材として備える吸着分離装置８０を具備する。

[0020] 吸着分離装置８０は、配管１４から供給されるガス中のCO_2を吸着分離する装置であり、CO_2の脱着を行う。具体的には、吸着分離装置８０は、例えば、後述するゴムをCO_2吸着材として内蔵する２塔の吸着塔４１（吸着塔４１ａ，４１ｂ）を含む。なお、吸着塔４１ａと吸着搭４１ｂとを区別する必要がない場合には、吸着塔４１と表記する。ただし、吸着分離装置８０が有する吸着塔４１の個数は、２塔には限定されず、３塔以上であっても１塔であってもよい。ただし、被処理ガスを連続的に処理する観点からは、吸着塔４１の個数は２塔以上が好ましい。

[0021] 吸着塔４１は、上述した通り、CO_2吸着材であるゴムを内蔵し、CO_2の吸脱着を行う。吸着塔４１ａと吸着搭４１ｂとは、同じものを対にして配置

する。

第１のCO_2分離設備１で処理されたガスは、配管１４およびバルブ５１を介して吸着塔４１ａまたは吸着塔４１ｂの何れかに切り替えて導入される。吸着塔４１ａおよび吸着塔４１ｂは、バルブ５２と高濃度CO_2ガス排出装置４５とを介して還流配管１６に繋がれる。また、吸着塔４１ａおよび吸着塔４１ｂは、バルブ５３と流量調整器４６とを介して配管１５に繋がれる。バルブ５１、５２および５３の切り替えによって、吸着塔４１ａおよび吸着塔４１ｂの一方をCO_2吸着に使用し、他方をCO_2脱着に使用する。すなわち、CO_2吸着とCO_2脱着とが並行して行われる。吸着塔４１ａにおけるCO_2吸着とCO_2脱着とは交互に実行され、吸着塔４１ｂにおけるCO_2吸着とCO_2脱着とは交互に実行される。

[0022] 以下、吸着塔４１におけるCO_2吸脱着の方法を具体的に述べる。バルブ５１を吸着塔４１ａ側に開、吸着塔４１ｂ側に閉、バルブ５２を吸着塔４１ａ側に閉、吸着塔４１ｂ側に開、バルブ５３を吸着塔４１ａ側に開、吸着塔４１ｂ側に閉として、吸着塔４１ａをCO_2吸着に運用し、吸着塔４１ｂをCO_2脱着に運用する。その後、バルブ５１を吸着塔４１ａ側に閉、吸着塔４１ｂ側に開、バルブ５２を吸着塔４１ａ側に開、吸着塔４１ｂ側に閉、バルブ５３を吸着塔４１ａ側に閉、吸着塔４１ｂ側に開として、吸着塔４１ａをCO_2脱着に運用し、吸着塔４１ｂをCO_2吸着に運用する。以後、この処理を繰り返してCO_2の吸脱着を行う。

ここで、吸着および脱着の制御は圧力で行う。吸着塔４１ａおよび吸着塔４１ｂは、断熱仕様とするが、予備冷却と低温での温度維持とのために、冷却設備３を用いる。ここで、吸着時の吸着塔４１ａ，４１ｂ内の温度は－５０℃以上０℃以下が好ましく、－４０℃以上－２０℃以下がより好ましい。冷却設備３は、内部にガスを滞留させつつ流す流路（後述する流路４２）とCO_2吸着材とを冷却することが可能な冷却手段の例示である。

吸着時における吸着搭４１ａ，４１ｂ内をこの範囲の温度に制御することにより、脱着時のCO_2の固化を防ぐことができ、分離効率が向上するという

効果が得られる。なお、第２のCO_2分離設備の吸着塔４１の温度は、第１のCO_2分離設備（深冷分離装置）の温度より低い方が望ましい。これは、第２のCO_2分離設備では、第１のCO_2分離設備と比較して、ガス中のCO_2濃度が下がっており、CO_2の固化が起こりにくく、低温である方が吸着塔４１におけるCO_2分離効率がより高いためである。

[0023] 吸着塔４１ａおよび４１ｂの吸脱着の切り替え（バルブ５１、５２および５３の切り替え）は、図６に示すように、吸着塔４１のCO_2ガスの破過時間特性に基づいて行うのが好ましい。吸着塔４１ａおよび吸着塔４１ｂのうち吸着を行っている吸着塔の出口におけるCO_2の濃度（C/C_0）がおよそ１／３（ただし１／４以上１／２以下の範囲内であればよい）になったタイミングでバルブ５１～５３を切り替えることで、吸着塔４１ａおよび４１ｂの吸着、脱着切り替えを行うのが好ましい。このタイミングで吸着、脱着を切り替えることにより、吸脱着効率を最大化することができる。なお、C_0はその吸着塔におけるCO_2最大吸着量を表す。

[0024] 吸着塔４１ａおよび４１ｂの塔内におけるCO_2吸着時の圧力は、５ＭＰａ以上４５ＭＰａ以下に調整されていることが好ましい。CO_2吸着材のCO_2吸着量は圧力に依存し、高圧になるほど大きくなるが、高圧では、吸着塔の大型化が困難になることから、圧力を、５ＭＰａ以上４５ＭＰａ以下に調整することが好ましい。なお、４５ＭＰａという値は、肉厚２２ｍｍのクロムモリブデン鋼の２５０Ｌの容器の最高充填圧力であり、これ以上の耐圧性をもつ吸着塔は、製造が容易でない。

[0025] 第２のCO_2分離設備２（吸着塔４１）から排出されるガスは、下記に示す低濃度のCO_2に制御された処理ガス（低濃度CO_2ガス）と、それより高いCO_2濃度の高濃度のCO_2ガス（高濃度CO_2ガス）に分けられる。低濃度CO_2ガス（処理ガス）は、低濃度CO_2ガス排出設備６０により排出される。一方で、高濃度CO_2ガスは、ガス還流設備７０（高濃度CO_2ガス排出装置４５，還流配管１６）により第１のCO_2分離設備に還流される。以下、低濃度CO_2ガス排出設備６０と、ガス還流設備７０（高濃度CO_2ガス排出装置

４５，還流配管１６）とについて詳述する。

[0026] ＜低濃度CO_2ガス排出設備＞

低濃度CO_2ガス排出設備６０は、吸着分離装置８０によりCO_2が吸着された後の低濃度CO_2ガスを排出する装置である。すなわち、低濃度CO_2ガス排出設備６０は、配管１４から吸着分離装置８０に供給されたガス中のCO_2の濃度よりも低い濃度でCO_2を含むガス（低濃度CO_2ガス）を排出する。

[0027] 具体的には、低濃度CO_2ガス排出設備６０は、例えば、流量調整器４６と配管１５とを含む装置（処理ガス排出装置）である。第２のCO_2分離設備２から排出される低濃度CO_2ガスは、バルブ５３および低濃度CO_2ガス排出設備６０を介してCO_2分離システム１０１から排出される。流量調整器４６は、配管１５におけるガスの圧力が、吸着塔４１ａおよび４１ｂの塔内におけるCO_2吸着時の圧力より僅かに小さくなるように流量を調製し、吸着塔４１内の圧力とガス滞留時間を確保する。低濃度CO_2ガス排出設備６０から排出される処理ガスは、CO_2の濃度が低いため、例え極地であってもガスが凍って目詰まりを起こすことはなく、パイプラインなどを通じて消費地に届けることが可能である。また、CO_2が除去されると、同じパイプラインで多くの天然ガスを輸送することが可能になり、天然ガス輸送コストを低減できる。

[0028] ここで、吸着塔４１ａおよび４１ｂに導入されるガス（すなわち配管１４を介して供給されるガス）中のCO_2濃度は、第１のCO_2濃分離設備によって、２ｍｏｌ％以上４０ｍｏｌ％以下に調整されることが好ましい。低濃度CO_2ガス排出設備６０から排出される低濃度CO_2ガス中のCO_2の濃度は、０．５ｍｏｌ％以上１０ｍｏｌ％以下に調整されていることが好ましい。

吸着塔４１ａおよび４１ｂに導入されるガス中のCO_2濃度は、第１のCO_2濃分離設備によって、１０ｍｏｌ％以上４０ｍｏｌ％以下に調整されることがより好ましい。低濃度CO_2ガス排出設備６０から排出される低濃度CO_2ガス中のCO_2の濃度は、２ｍｏｌ％以上１０ｍｏｌ％以下に調整されている

ことがより好ましい。吸着塔４１ａおよび４１ｂに導入されるガス中のCO_2濃度と、低濃度CO_2ガス排出設備６０から排出される低濃度CO_2ガス中のCO_2の濃度とが、この範囲の濃度に調整されていると、温室効果ガスの大きな削減効果が得られる。

または、吸着塔４１ａおよび４１ｂに導入されるガス中のCO_2濃度は、第１のCO_2濃分離設備によって、２ｍｏｌ％以上１０ｍｏｌ％以下に調整されることがより好ましい。低濃度CO_2ガス排出設備６０から排出される低濃度CO_2ガス中のCO_2の濃度は、０ｍｏｌ％以上２ｍｏｌ％以下に調整されていることがより好ましいが、０．５ｍｏｌ％以上２ｍｏｌ％以下になる場合もある。吸着塔４１ａおよび４１ｂに導入されるガス中のCO_2濃度と、低濃度CO_2ガス排出設備６０から排出される低濃度CO_2ガス中のCO_2の濃度とが、この範囲の濃度に調整されていると、パイプラインの腐食防止効果が得られる。

[0029] ＜ガス還流設備＞

ガス還流設備７０は、上述した通り、高濃度CO_2ガス排出装置４５と還流配管１６とを含む。なお、還流配管１６には、ガスの搬送に一般的に用いられる配管が使用される。具体的には、ガス還流設備７０は、高濃度CO_2ガス排出装置４５から排出されるガスの少なくとも一部を還流配管１６を介して第１のCO_2分離設備１に戻す要素として機能する。

[0030] 高濃度CO_2ガス排出装置４５は、CO_2を吸着させた後の吸着分離装置８０（吸着搭４１）からCO_2を脱着させ、排出する装置である。すなわち、高濃度CO_2ガス排出装置４５は、低濃度CO_2ガス排出設備６０が排出する低濃度CO_2ガス中のCO_2の濃度よりも高い濃度のCO_2を含んだガス（高濃度CO_2ガス）を排出する。本実施形態では、減圧により吸着分離装置８０からCO_2を脱着させるポンプを高濃度CO_2ガス排出装置４５として例示する。

[0031] 高濃度CO_2ガスは、バルブ５２およびガス還流設備７０（高濃度CO_2ガス排出装置４５および還流配管１６）を通じて第１のCO_2分離設備１に還流されて、再処理（すなわち深冷分離処理）が行われる。高濃度CO_2ガスのC

O_2の濃度は、５０ｍｏｌ％以上９９ｍｏｌ％以下が好ましく、５０ｍｏｌ％以上９０ｍｏｌ％以下がより好ましい。高濃度CO_2ガス中のCO_2の濃度がこの範囲に調整されていると、CO_2分離システムの効率が良くなる。高濃度CO_2ガス中のCO_2の濃度の調整は、吸着塔４１ａおよび４１ｂの塔内におけるCO_2吸着時の温度と圧力、およびCO_2吸着材であるゴムの充填率によって調整できる。

ここで高濃度CO_2ガスを第１のCO_2分離設備１に還流することは、メタンの回収率を上げるために極めて重要となる。というのも、本発明では、ペレット状、粉体状および微粒子状のゴムをCO_2吸着材として用いており、これらのCO_2吸着材の周りには高圧のガス状のメタンが存在している。従って、高濃度CO_2ガスの排出時にはメタンも一緒に排出されてしまい、これを廃棄するとメタンのロスにつながる。しかし、この高濃度CO_2ガスに含まれるメタンは、第１のCO_2分離設備１に還流され、再び第２のCO_2分離設備２に戻ってくるため、実質的なメタンのロスがなくなるのである。

[0032] 吸着塔４１は、CO_2吸着量および吸脱着効率を向上させるため、図４に示すように、吸着塔４１の内部に長い流路４２を設けて滞留時間を確保し、流路４２中の空間４３にCO_2吸着材であるゴムが配置されていることが好ましい。

[0033] CO_2吸着材として用いるゴムとしては、ＰＤＭＳ（ＰｏｌｙＤｉＭｅｔｈｙｌＳｉｌｏｘａｎｅ）の架橋体が望ましい。架橋方法としては、ラジカル架橋剤を用いる方法や両ＰＤＭＳの分子内の複数のビニル基をヒドロシレーションにより架橋する方法が好適に用いられる。後者の方法では、通常、白金触媒が利用される。また、コストと資源再活用化を鑑みると、CO_2吸着材用のゴムとして廃タイヤなどの回収ゴムを使用することも好ましい。また、ゴムのガラス転移温度は－１５０℃以上－１０℃以下、室温におけるＳＰ値は７．０（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{0.5}$以上１０．０（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{0.5}$以下が望ましい。そして２５℃での弾性率が０．０３ＭＰａ以上８ＭＰａ以下が好ましい。これらの条件のゴムは高いCO_2吸着量と吸脱着効率を有する。

ＰＤＭＳゴムを用いたときの温度２４５Ｋにおける絶対圧とCO_2吸着量の関係を図７に示す。このゴムのガラス転移温度は－１５０℃、室温でのＳＰ値は７．５（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{0.5}$、そして２５℃での弾性率は約４ＭＰａである。良好なCO_2吸着特性を有していることがわかる。

[0034] 室温でのＳＰ値が１０．５（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{0.5}$以下のゴムは一般に疎水性であるが、中には水が吸着しやすいものも存在する。このような場合は、ゴムを疎水性とすることにより氷点下でCO_2を多量に吸収することが可能になる。氷点下では水がゴムの界面や空隙部に吸着しやすく、僅かな水の混入で吸着性能を落としやすい。このような場合は、ゴムにデカンなどの疎水性分子を吸着させるとよい。このことにより水の吸着が抑えられて、CO_2の高い吸着力を維持しやすくなる。なお、CO_2吸着材の表面の水の接触角は、８０°以上１５０°以下であればよい。

室温でのゴムのＳＰ値は、CO_2のＳＰ値と近いことが重要であるが、CO_2のＳＰ値は温度の低下とともに大きくなることが知られている。ゴムのＳＰ値も温度の低下とともに増加するが、ＰＤＭＳゴムのＳＰ値の増加はCO_2のＳＰの増加と比較してやや低調である。このため、－２０℃から－４０℃の範囲では、ＰＤＭＳゴムよりややＳＰ値が大きなゴムが望ましい。このようなゴムとして、ＰＤＭＳゴムの分子内のメチル基をフェニル基などで置換したものが挙げられる。

[0035] また、上記ゴムは粉末状または微粒子状にすることにより、表面積が増えて、CO_2を迅速に吸収することが可能になる。

CO_2の吸着速度、脱着速度の観点から、例えば５００μｍ以下のサイズに粉末化、微粒子化したＰＤＭＳなどのゴムを好んで用いることができる。

[0036] また、ペレット状のゴムは、交換作業等取り扱いが容易で好んで用いることができる。

さらに、ペレット状のゴムへのCO_2の吸着は、ゴム表層近傍部から始まるが、表層から２．５ｍｍ以上の深さになると、吸着速度がかなり遅くなる。このため、CO_2の吸着速度の観点から、ペレット状のゴムの厚さは５ｍｍ以

下が好ましい。ゴムの厚さの下限は特に限定はないが、取り扱いの容易さや品質の安定性から０．１ｍｍ以上が好ましい。したがって、ゴムをペレット状とするときはその厚さは０．１ｍｍ以上５ｍｍ以下が好ましい。

ゴムを用いたCO_2の脱着は、減圧することで達成でき、加熱の必要がないことからエネルギーの消費が少ないという特徴をもつ。

[0037] ここで、ゴムの交換を容易にするため、ゴムは網目状または多孔の袋に詰めて吸着塔４１に備えられることが好ましい。

[0038] 吸着分離装置８０は、複数の吸着塔４１ａからなる第１の吸着塔群と、複数の吸着塔４１ｂからなる第２の吸着塔群とを有してもよい。第１の吸着塔群は、例えば、複数の吸着塔４１ａが直列に配列される。同様に、第２の吸着塔群は、例えば、複数の吸着塔４１ｂが直列に配列される。第１の吸着塔群と第２の吸着塔群とを吸着分離装置８０が具備することで、CO_2の吸着量および吸着効率が向上する。図５では、３台の吸着塔４１＿１、４１＿２および４１＿３を直列に配列した吸着搭群（第１の吸着塔群，第２の吸着塔群）を例示する。なお、各吸着搭群（第１の吸着塔群，第２の吸着塔群）が３個以上の吸着塔４１から成る場合には、３個以上の吸着塔４１の全てを直接に接続しなくてもよく、一部の吸着塔４１（すなわち２個以上の吸着搭４１）を直列に接続してもよい。また、第１の吸着塔群と第２の吸着塔群とは、同じ構成で対をなす吸着塔群であることが好ましい。すなわち、第１の吸着塔群と第２の吸着塔群とは、各吸着搭の内部の構成はもちろんのこと、吸着搭の個数および吸着搭の配列が同じであることが好ましい。

[0039] 色々な実験を行って調べたところ、吸着塔（４１）１台当たりの破過時間は、５分以上６０分以下がCO_2吸着量および吸脱着効率向上に最適であった。

[0040] 本発明では、CO_2吸着材としてゴムを用いており、さらに吸着量と吸着効率との向上のために粉末状や微粒子状を好んで用いている。

この場合、ゴム間の隙間領域が大きく、吸着時の圧力が５ＭＰａ以上４５ＭＰａ以下という高圧下であるため、そこにメタンなどの所望のガスがトラ

ップされやすい。即ち、所望のガスの回収率が下がりやすいという問題が起こる。

この問題を解決するため、本発明では、高濃度CO_2ガス排出装置４５と還流配管１６を含むガス還流設備７０を設け、高濃度のCO_2を含んだガスを第１のCO_2分離設備１である深冷分離装置を用いて再処理を行い、所望のガスの回収率を高めている。この処理により、所望のガスの回収率は９０％以上となる。

[0041] なお、ガス還流設備７０には、還流配管１６が含まれることが不可欠である。上述の形態では、高濃度CO_2ガス排出装置４５としてポンプを利用したが高濃度CO_2ガス排出装置４５には、様々なものが利用できる。例えば、高濃度CO_2ガス排出装置４５としてコンプレッサー（ポンプの一種）を利用すると、高濃度のCO_2を含んだガスを加圧することで、強制的に第１のCO_2分離設備１に送り出すことができる。一方、高濃度CO_2ガス排出装置４５としてポンプを利用すると、熱媒体を第２のCO_2分離設備２に送り込むことでも、吸着塔の温度が上がり、これにより脱着したCO_2が第１のCO_2分離設備１に送り込まれる。即ちガス還流設備７０には、還流配管１６に加えて、例えば、ポンプ（コンプレッサー）、加熱装置、または、ポンプ（コンプレッサー）と加熱装置の両方を備えていてもよい。加熱装置により吸着分離装置８０に熱を与えることでもガスの還流が可能である。大量のCO_2を脱着させる場合は、第２のCO_2分離設備２の吸着塔の内部の圧力を減圧可能なコンプレッサーが好適に用いられる。

[0042] ゴムを吸着材として用いたCO_2分離システムは、高濃度のCO_2を分離することができるとともに、その分離に必要なエネルギーがアミン溶媒を用いた化学吸収法より少ないという特徴をもつ。さらに上記の高濃度のCO_2を含んだガスの還流により所望のガスの回収率が高い。

[0043] 本実施の形態の設備を用いてCO_2濃度が約７０％のメタンを主成分とする混合ガスを処理したところ、低エネルギーで効率よくCO_2を分離することができ、CO_2が２％以下のメタンガスを効率よく供給できることを確認した。

本発明のCO_2分離システムは、極地でとれる天然ガスを安価にパイプラインで輸送することを可能にするものといえる。バイオガスも、一般に、高濃度のCO_2を含むので、本発明のCO_2分離システムは、バイオガスの処理にも有効である。

実施例

[0044] 本発明を実施例とともに詳述する。ただし、本発明は実施例には限定されない。

[0045] ＜CO_2分離システム＞

[0046] 被処理ガスとして、CO_2およびN_2の混合ガスを用いて、以下のCO_2分離システムにより、被処理ガスとからCO_2を分離した。

実施例に係るCO_2分離システムは、以下の要素で構成した。以下の各要素は、配管を通して接続されている。

被処理ガスボンベ（CO_2ガスボンベおよびN_2ガスボンベ）

CO_2ガスボンベの流量を調整するガス流量計

N_2ガスボンベの流量を調整するガス流量計

被処理ガス中の一部のCO_2と不純物として含有される水分を除去する第１冷却装置

CO_2吸着材となるゴム(信越化学工業社製ＫＭＰ－６０２（真比重０．９８、粒子径分布４－６０ｕｍ）または十川ゴム社製Ｋ－１２５の粉砕品（真比重１．２０、粒子径分布３５０－１０００ｕｍ）)が充填されたカラム(カラム体積：２２．６ｃｍ^3、ゴム充填率：７６．７％（ＫＭＰ－６０２）、７７．０（Ｋ－１２５））

カラム温度を制御する第２冷却装置

カラムおよびCO_2回収容器の圧力を測定する圧力計

カラム圧力を制御するカラム流量計

カラムから排出されるガス中の成分の濃度を測定するガスクロマトグラフ

ゴムに吸着したCO_2を回収するCO_2回収容器

CO_2回収容器の温度を制御する第３冷却装置

なお、上記の第１冷却装置と第３冷却装置とCO_2回収容器とが第１のCO_2分離設備（深冷分離装置）の例示であり、上記のカラムが第２のCO_2分離設備の例示である。

[0047] 以上のCO_2分離システムを用いて、CO_2吸着試験とCO_2脱着回収試験とを行った。カラム以降の配管接続は、CO_2吸着試験とCO_2脱着回収試験とで異なり、カラム直後の配管に設置されているバルブにより切り替えられる。具体的には、カラムは、CO_2吸着試験時においては、カラム圧力を制御する流量計を介してガスクロマトグラフに接続され、CO_2脱着回収時においては、CO_2回収容器に接続される。

[0048] 被処理ガスの圧力は、レギュレーターの２次側圧力計で調節した。被処理ガスは、水分を除去する第１冷却装置を通して、水分を除去した後のガスをカラムに供給した。

[0049] ＜CO_2吸着量の算出方法＞

CO_2吸着量は、図６のゴムを用いたCO_2の吸着、脱着特性を示す特性図（CO_2ガスの破過時間特性）において、吸脱着効率を最大化することができる吸着塔の出口濃度の時間変化がC/C_0＝１／３となった時点でのCO_2吸着量を採用した。CO_2吸着量は、図中の斜線部分の面積であり、「吸着量＝CO_2濃度(C/C_0)×時間(C/C_0＝１／３となった時間)×流量」から算出した。

[0050] ［実施例１］

CO_2吸着材として信越化学工業社製ＫＭＰ－６０２を用いた。被処理ガスは、CO_2を２０ｍｏｌ％、N_2を８０ｍｏｌ％とした。カラム圧力は、６ＭＰａ、カラム温度は、－３０℃とした。具体的には、まず第２冷却装置でカラム温度を－３０℃に保ち、N_2のみをカラムに流し込み、カラム圧力を制御するカラム流量計の流速をゼロとすることで、カラム圧力を６ＭＰａまで昇圧させた。

その後、CO_2ガスボンベおよびN_2ガスボンベに接続されたガス流量計で

それぞれの供給ガス流速を４０ｓｃｃｍ、１２０ｓｃｃｍに調節して、これらを混合した被処理ガスを、カラムに流し込むと同時に、カラム圧力を制御するカラム流量計の流速を２００ｓｃｃｍに調節することにより、CO_2吸着試験を開始し、クロマトグラフで所定時間のCO_2濃度を測定し、CO_2吸着量を算出した。

[0051] ゴム吸着材に対するCO_2吸着量が飽和（$C/C_0=1$）に達した後、被処理ガスの供給を停止し、カラム直後のバルブをCO_2回収容器に接続することで、CO_2脱着回収試験を開始し、CO_2脱着回収量を測定した。CO_2脱着回収時のカラム温度は２３℃、回収容器の温度は－４０℃とし、カラム及びCO_2回収容器間の圧力が一定になった段階で、CO_2脱着回収試験を終了した。CO_2脱着回収量は、試験前後のCO_2回収容器の重量変化から算出した。なお、本発明の分離システムの構成では、ガス還流設備の構成要素である高濃度CO_2ガス排出装置としてポンプ、より詳しくはコンプレッサーを用いて、カラムから排出される高濃度CO_2ガスを深冷分離装置に強制的に移動させることが望ましい。しかし、CO_2回収量が１ｋｇ以下の実験では、コンプレッサーで加圧して安定的にガスを移動させることができないため、本実施例では、コンプレッサーと同様の圧力駆動の物質移動（ガス移動）を実現するために、CO_2吸着塔の温度を上げることで、深冷分離装置に還流させている。

[0052] 図８は、実施例１における破過曲線である。CO_2吸着量は、図８の斜線部の面積から、１．８ｇであり、破過時間は５～６０分の目標値に対して２３分で良好な吸着特性を示した。表１は、CO_2吸着試験とCO_2脱着回収試験との結果を示す。

[0053] CO_2脱着回収時のカラム及び回収容器の圧力は、２．９ＭＰａで、CO_2脱着回収量は１．３ｇであり、回収率は７２ｍｏｌ％であることから十分に高い濃度のCO_2が回収されたことが示された。また、CO_2は－４０℃および１ＭＰａで液化するため、脱着回収したCO_2は液状化CO_2であると考えられる。

[0054] 以上により、実施例１は吸着圧力が６ＭＰａ、被処理ガスのCO_2濃度が２

０ｍｏｌ％の条件下、破過時間が２３分で、吸着量１．８gの良好な吸着特性を示した。また脱着回収時の温度が－４０℃で、液化CO_2回収率が７２％であり良好な脱着回収特性を示した。

[0055] [表1]

項目	CO_2吸着量 (g)	CO_2回収量 (g)	CO_2回収率 (mol%)
目標値	-	-	50~99
実施例１	1.8	1.3	72

[0056] ［実施例２］

CO_2吸着材として十川ゴム社製Ｋ－１２５の粉砕品を用い。実施例１と同様な装置を用いて吸着させた１．８gのCO_2の脱着実験を行った。表２は、CO_2吸着試験とCO_2脱着回収試験と結果を示す。CO_2脱着回収時のカラム及び回収容器の圧力は、１．０ＭＰａで、CO_2脱着回収量は１．７ｇであり、回収率は９４ｍｏｌ％であることから非常に高い濃度のCO_2が回収されたことが示された。

[0057] [表2]

項目	CO_2吸着量 (g)	CO_2回収量 (g)	CO_2回収率 (mol%)
目標値	-	-	50~99
実施例２	1.8	1.7	94

産業上の利用可能性

[0058] 本発明により、CO_2を大量に含む天然ガス、バイオガス等から効率よくCO_2を除くことが可能になる。このことにより、例えば、高濃度のCO_2を含む天然ガス等を低コストで処理して安価にパイプライン供給することが可能になる。このように、本発明は、これまで活用が難しかったガスの有効利用

を可能にするものであり、産業や社会の発展に大いに寄与するものと考える。

[0059] 天然ガスの開発の場合で例示をすると、３０％以上の高濃度のCO_2を含む天然ガスからCO_2を分離して、CO_2を２％以下にして供給するCO_2分離システムが提供される。

CO_2を大量に含む天然ガスは、極地等低温地帯では、凍結の問題が起こる。また、２％以上のCO_2を含む天然ガスがパイプラインを腐食する。しかし、本発明のCO_2分離システムを用いると、高濃度のCO_2を含む天然ガスを低コストで効率的に処理して、安価にパイプライン輸送することが可能になる。

符号の説明

[0060] １：第１のCO_2分離設備（深冷分離装置）

２：第２のCO_2分離設備

３：冷却設備

４：減圧設備

５：脱水設備

１１：配管

１２：配管

１３：配管

１４：配管（第１の配管）

１５：配管

１６：還流配管（第２の配管）

１７：排出配管

２１：圧縮装置

２２：脱水装置

２３：冷却装置

２４：液化CO_2排出装置

３１：配管

３２：配管

３３：配管

４１：吸着塔

４１ａ：吸着塔

４１ｂ：吸着塔

４１＿１：吸着塔

４１＿２：吸着塔

４１＿３：吸着塔

４２：流路

４３：空間

４５：高濃度CO_2ガス排出装置

４６：流量調整器

５１：切り替えバルブ

５２：切り替えバルブ

５３：切り替えバルブ

６０：低濃度CO_2ガス排出設備

７０：ガス還流設備

８０：吸着分離装置

１０１：CO_2分離システム

請求の範囲

[請求項1] 第１のＣＯ$_2$分離設備と、

第２のＣＯ$_2$分離設備と、

第１の配管と、

低濃度ＣＯ$_2$ガス排出設備と、

第２の配管と高濃度ＣＯ$_2$ガス排出装置とを具備するガス還流設備とを有し、

前記第１のＣＯ$_2$分離設備は、被処理ガスから深冷分離処理によりＣＯ$_2$を分離する深冷分離装置からなり、

前記第１の配管は、前記第１のＣＯ$_2$分離設備から排出されるガスを前記第２のＣＯ$_2$分離設備に供給し、

前記第２のＣＯ$_2$分離設備は、ゴムをＣＯ$_2$吸着材として備える吸着分離装置を備え、

前記低濃度ＣＯ$_2$ガス排出設備は、前記第２のＣＯ$_2$分離設備から、低い濃度のＣＯ$_2$を含むガスを排出し、

前記高濃度ＣＯ$_2$ガス排出装置は、前記第２のＣＯ$_2$分離設備から、前記低い濃度より高い濃度のＣＯ$_2$を含んだガスを排出し、

前記ガス還流設備においては、前記高濃度ＣＯ$_2$ガス排出装置から排出されるガスの少なくとも一部を前記第２の配管を介して前記第１のＣＯ$_2$分離設備に戻し、

前記第１のＣＯ$_2$分離設備は、前記ガス還流設備により戻されたガスから、ＣＯ$_2$を分離する深冷分離処理を行う

ＣＯ$_2$分離システム。

[請求項2] 前記吸着分離装置は、１台以上の吸着塔からなる第１の吸着塔群と１台以上の吸着塔からなる第２の吸着塔群とを有し、

前記吸着塔は、内部にガスを滞留させつつ流す流路、および、前記ＣＯ$_2$吸着材を有し、

当該ＣＯ$_2$分離システムは、前記流路と前記ＣＯ$_2$吸着材とを冷却

することが可能な冷却手段をさらに具備する

請求項１に記載のＣＯ$_2$分離システム。

[請求項3] 前記第１の吸着塔群と前記第２の吸着塔群とは、同じ構成で対をなす吸着塔群である、

請求項２に記載のＣＯ$_2$分離システム。

[請求項4] 前記第１の吸着塔群および前記第２の吸着塔群を構成する吸着塔の少なくとも一部は、前記第１の吸着塔群および前記第２の吸着塔群の中で直列に配置される、

請求項２に記載のＣＯ$_2$分離システム。

[請求項5] 前記吸着塔１台当たりのガスの破過時間は５分以上６０分以下である、請求項２に記載のＣＯ$_2$分離システム。

[請求項6] 前記第１の吸着塔群および前記第２の吸着塔群に導入されるガス中のＣＯ$_2$濃度は、１０ｍｏｌ％以上４０ｍｏｌ％以下に調整され、

前記第１の吸着塔群および前記第２の吸着塔群から排出されるガス中のＣＯ$_2$濃度は２ｍｏｌ％以上１０ｍｏｌ％以下に調整された、

請求項２から５の何れか１項に記載のＣＯ$_2$分離システム。

[請求項7] 前記第１の吸着塔群および前記第２の吸着塔群に導入されるガス中のＣＯ$_2$濃度は５ｍｏｌ％以上１０ｍｏｌ％以下に調整され、

前記第１の吸着塔群および前記第２の吸着塔群から排出されるガス中のＣＯ$_2$濃度は０ｍｏｌ％以上２ｍｏｌ％以下に調整された、

請求項２から５の何れか１項に記載のＣＯ$_2$分離システム。

[請求項8] 前記吸着塔の吸着圧力が５ＭＰａ以上４５ＭＰａ以下に調整された、

請求項２から７の何れか１項に記載のＣＯ$_2$分離システム。

[請求項9] 前記冷却の温度は－５０℃以上０℃以下である、

請求項２の記載のＣＯ$_2$分離システム。

[請求項10] 前記高い濃度のＣＯ$_2$の濃度は５０ｍｏｌ％以上９９ｍｏｌ％以下である、

請求項１に記載のＣＯ$_2$分離システム。

[請求項11] 前記ゴムは、ペレット状、粉体状および微粒子状からなる群から選ばれる１以上の状態で備えられる、

請求項１から１０の何れか１項に記載のＣＯ$_2$分離システム。

[請求項12] 前記ゴムは、網目状または多孔の袋に詰めて備えられる、

請求項１１の記載のＣＯ$_2$分離システム。

[請求項13] 前記深冷分離装置は、供給されたガスを圧縮する圧縮装置と、前記圧縮装置を介して導入されたガスを冷却する冷却装置と、前記冷却を受けて液化したＣＯ$_2$を排出する装置とを備える、

請求項１の記載のＣＯ$_2$分離システム。

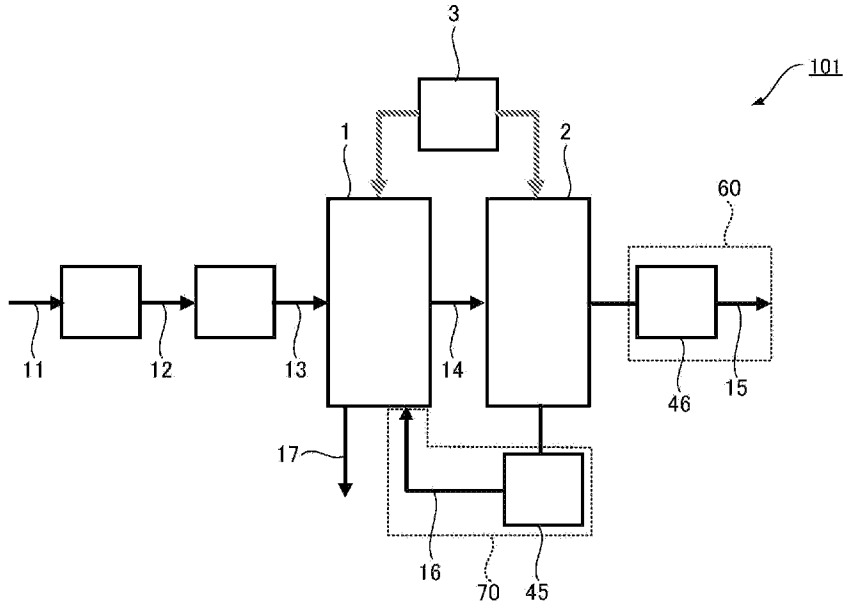
[請求項14] 前記被処理ガスが、ガスを減圧して液状ＣＯ$_2$を分離する減圧設備を介して前記深冷分離装置に導入される、

請求項１に記載のＣＯ$_2$分離システム。

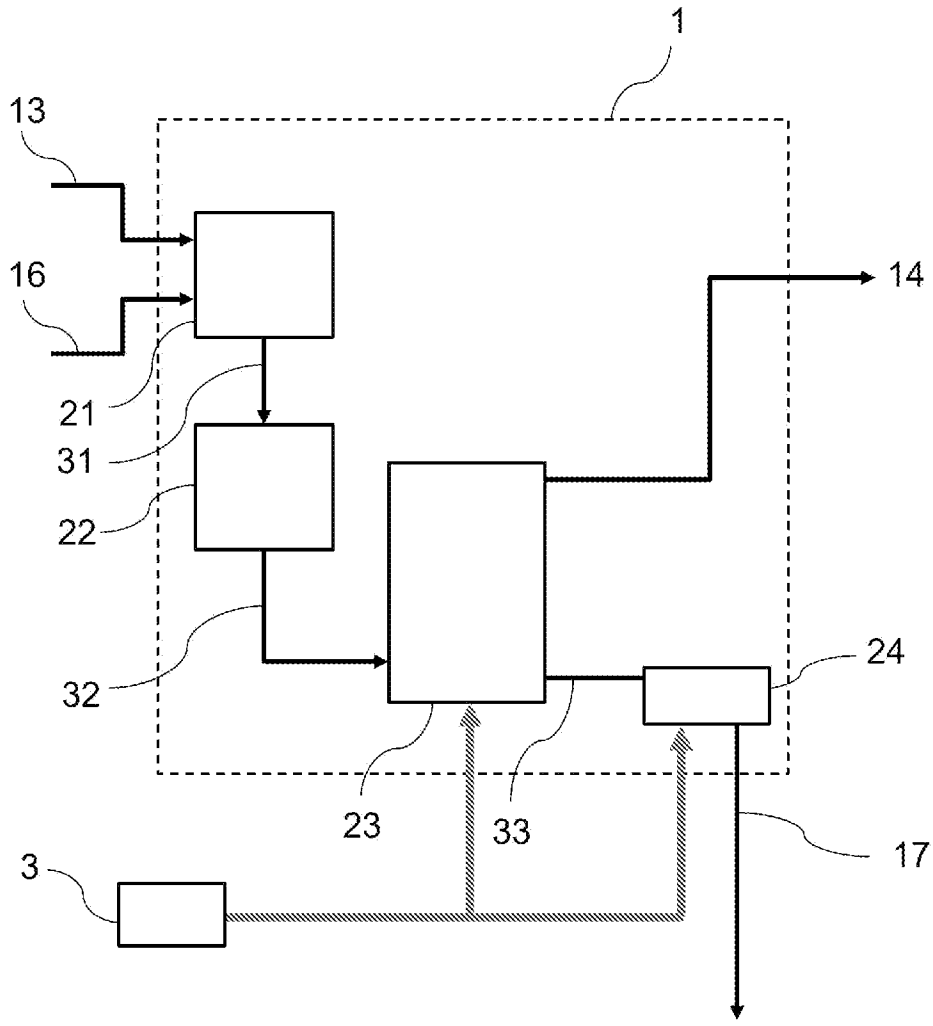
[請求項15] 前記被処理ガスが、脱水を行う脱水設備を介して前記深冷分離装置に導入される、

請求項１から１４の何れか１項に記載のＣＯ$_2$分離システム。

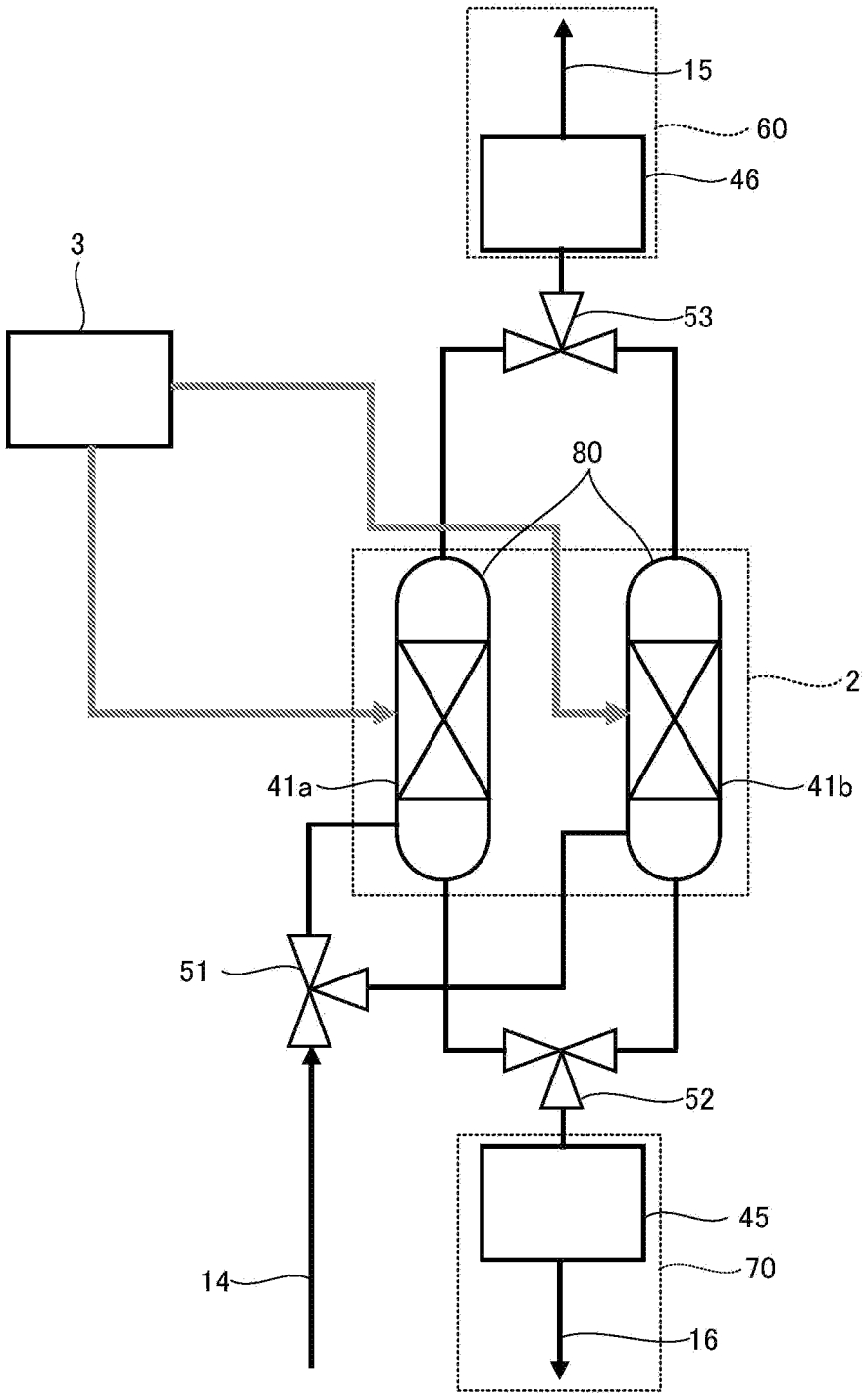
[図1]


3
101
1
2
60
11
12
13
14
46
15
17
16
70
45

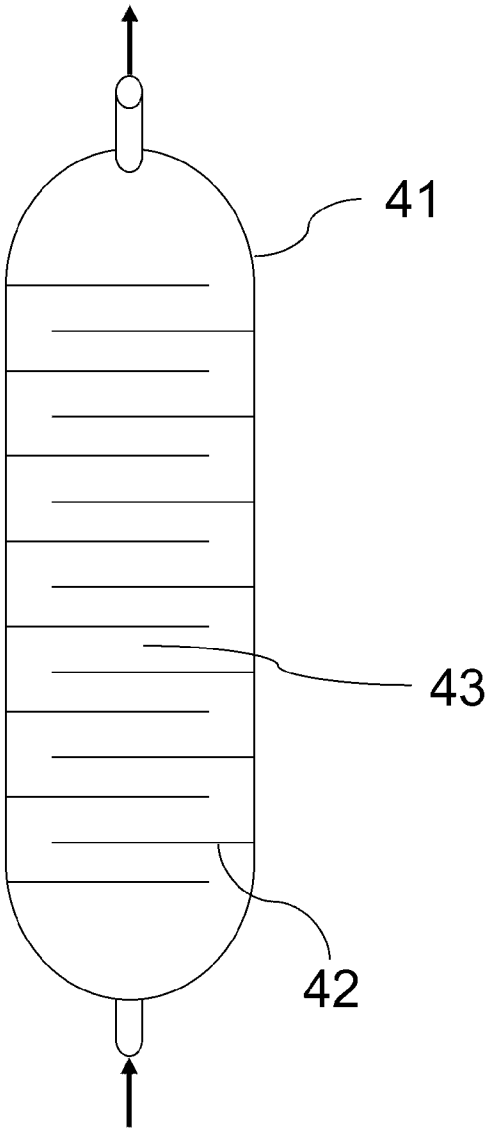
[図2]


1
13
16
14
21
31
22
24
32
23
33
17
3

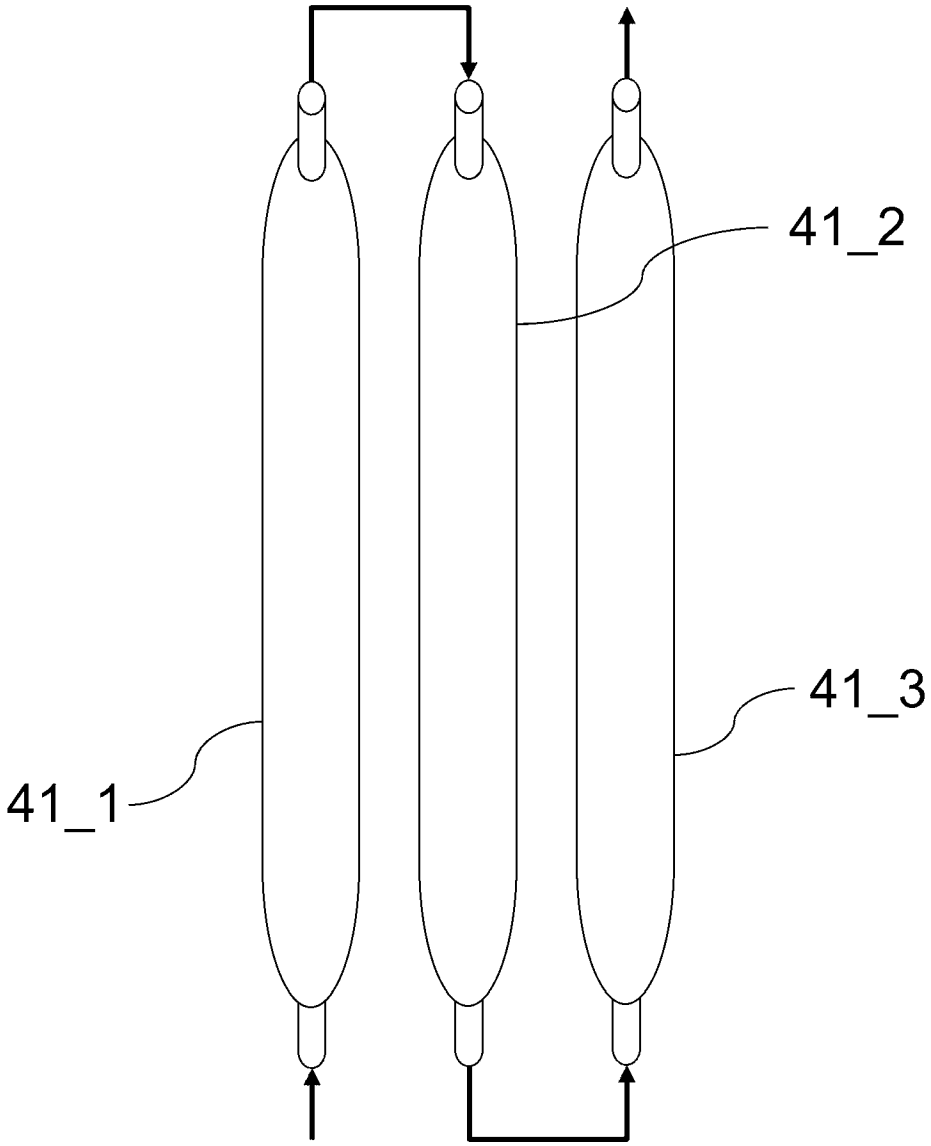
[図3]



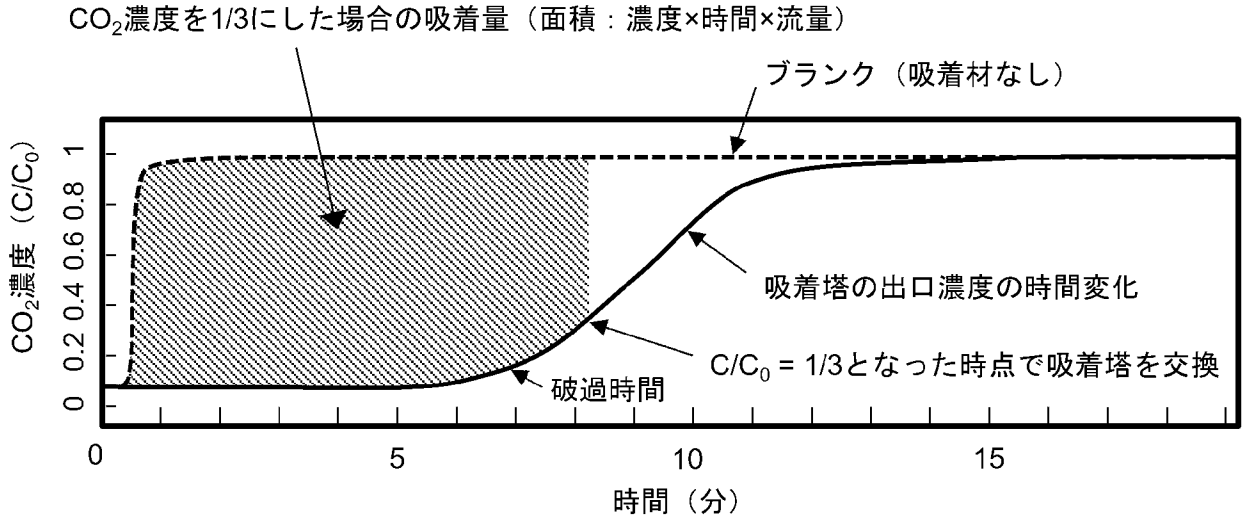
[図4]



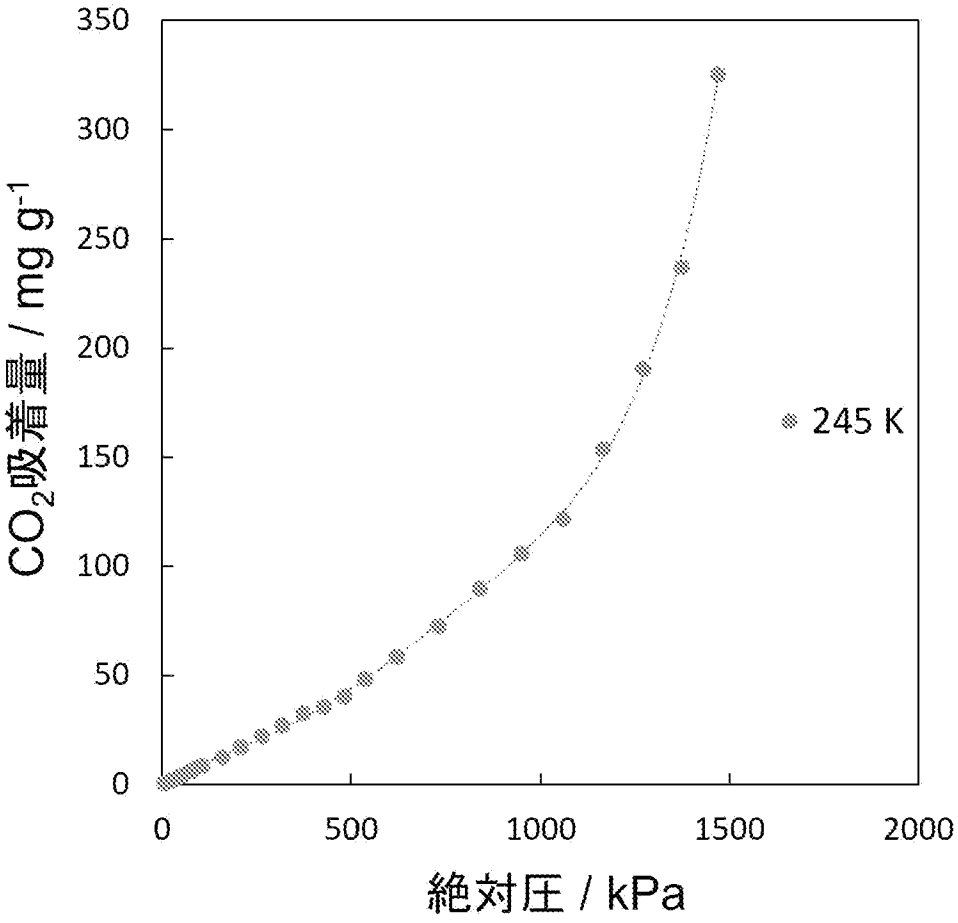
[図5]


41_2
41_3
41_1

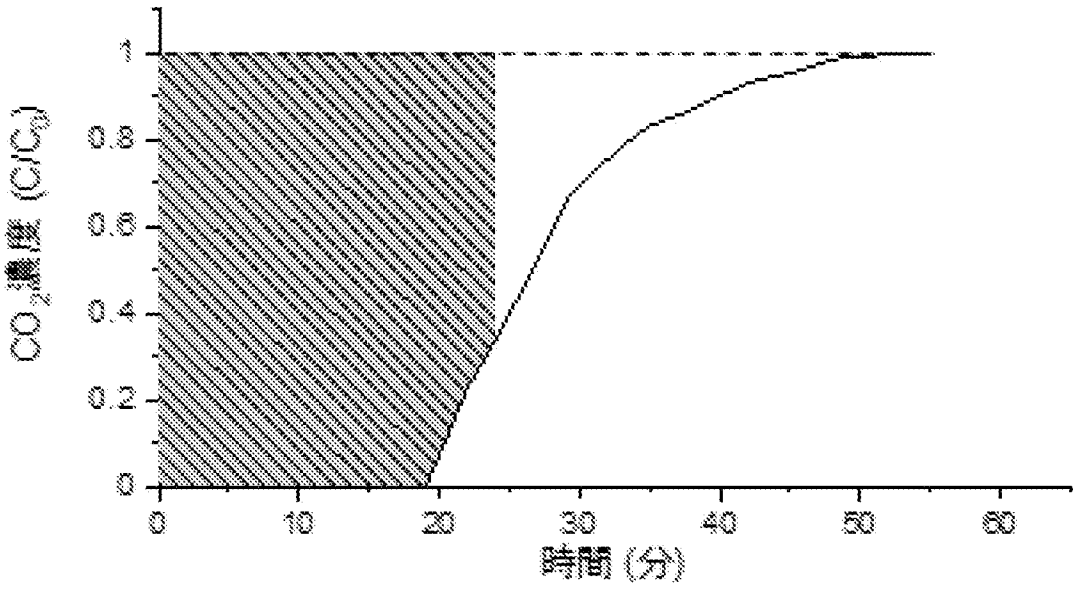
[図6]


CO2濃度を1/3にした場合の吸着量（面積：濃度×時間×流量）
ブランク（吸着材なし）
CO2濃度（C/C0）
0 0.2 0.4 0.6 0.8 1
吸着塔の出口濃度の時間変化
C/C0 = 1/3となった時点で吸着塔を交換
破過時間
0
5
10
15
時間（分）

[図7]


350
300
250
200
150
100
50
0
0
500
1000
1500
2000
CO_2吸着量 / mg g^{-1}
絶対圧 / kPa
245 K

[図8]


1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
0
10
20
30
40
50
60
CO_2濃度 (C/C_0)
時間 (分)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/026275

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

F25J 1/00(2006.01)i; ***F25J 3/08***(2006.01)i; ***B01D 53/04***(2006.01)i; ***B01D 53/047***(2006.01)i; ***C01B 32/50***(2017.01)i; ***B01J 20/26***(2006.01)i
FI: B01D53/047; F25J1/00 D; F25J3/08; B01D53/04 110; B01J20/26 A; C01B32/50

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)

B01D53/02-53/12; F25J1/00-5/00; B01J20/00-20/28; B01J20/30-20/34; C01B32/00-32/991

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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.
A	JP 2018-115828 A (IHI CORP) 26 July 2018 (2018-07-26) entire text, all drawings	1-15
A	JP 2004-232967 A (HITACHI LTD) 19 August 2004 (2004-08-19) entire text, all drawings	1-15
A	JP 2016-040025 A (IHI CORP) 24 March 2016 (2016-03-24) entire text, all drawings	1-15
A	JP 2007-245111 A (TAIYO NIPPON SANSO CORP) 27 September 2007 (2007-09-27) entire text, all drawings	1-15
A	JP 2004-209474 A (AIR WATER INC) 29 July 2004 (2004-07-29) entire text, all drawings	1-15

☐ 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	Date of mailing of the international search report
11 September 2023	**26 September 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/026275

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2018-115828 A	26 July 2018	US 2019/0178574 A1 the whole document	
JP 2004-232967 A	19 August 2004	(Family: none)	
JP 2016-040025 A	24 March 2016	(Family: none)	
JP 2007-245111 A	27 September 2007	(Family: none)	
JP 2004-209474 A	29 July 2004	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/026275

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

F25J 1/00(2006.01)i; F25J 3/08(2006.01)i; B01D 53/04(2006.01)i; B01D 53/047(2006.01)i;
C01B 32/50(2017.01)i; B01J 20/26(2006.01)i
FI: B01D53/047; F25J1/00 D; F25J3/08; B01D53/04 110; B01J20/26 A; C01B32/50

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（ＩＰＣ））

B01D53/02-53/12; F25J1/00-5/00; B01J20/00-20/28; B01J20/30-20/34; C01B32/00-32/991

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３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
A	JP 2018-115828 A (株式会社ＩＨＩ) 26.07.2018 (2018-07-26) 全文、全図	1-15
A	JP 2004-232967 A (株式会社日立製作所) 19.08.2004 (2004-08-19) 全文、全図	1-15
A	JP 2016-040025 A (株式会社ＩＨＩ) 24.03.2016 (2016-03-24) 全文、全図	1-15
A	JP 2007-245111 A (大陽日酸株式会社) 27.09.2007 (2007-09-27) 全文、全図	1-15
A	JP 2004-209474 A (エア・ウォーター株式会社) 29.07.2004 (2004-07-29) 全文、全図	1-15

☐ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
11.09.2023	26.09.2023

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
太田　一平 4Q 3841

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2023/026275

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2018-115828 A	26.07.2018	US 2019/0178574 A1 the whole document	
JP 2004-232967 A	19.08.2004	（ファミリーなし）	
JP 2016-040025 A	24.03.2016	（ファミリーなし）	
JP 2007-245111 A	27.09.2007	（ファミリーなし）	
JP 2004-209474 A	29.07.2004	（ファミリーなし）	