

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-272143

(P2006-272143A)

(43) 公開日 平成18年10月12日(2006.10.12)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
BO1D 53/14 (2006.01)	BO1D 53/14 ZABC	4D002
CO1B 3/56 (2006.01)	BO1D 53/14 IO2	4D020
CO1B 31/20 (2006.01)	CO1B 3/56 Z	4G140
C1OK 1/10 (2006.01)	CO1B 31/20 Z	4G146
C1OK 1/16 (2006.01)	C1OK 1/10	4H060

審査請求 未請求 請求項の数 21 O L (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-94450 (P2005-94450)
 (22) 出願日 平成17年3月29日 (2005.3.29)

(71) 出願人 000006264
 三菱マテリアル株式会社
 東京都千代田区大手町1丁目5番1号
 (74) 代理人 100085372
 弁理士 須田 正義
 (72) 発明者 戴 文斌
 埼玉県さいたま市大宮区北袋町1丁目29
 7番地 三菱マテリアル株式会社システム
 事業センター内
 (72) 発明者 森 良平
 茨城県那珂市向山1002番地14 三菱
 マテリアル株式会社システム事業センター
 内

最終頁に続く

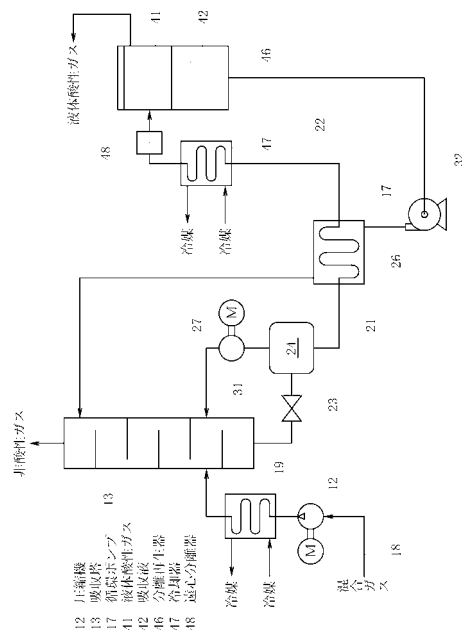
(54) 【発明の名称】 酸性ガスを含む混合ガスの精製方法及びその装置並びにその精製に用いられる酸性ガスの吸収液

(57) 【要約】

【課題】 室温で混合ガスから酸性ガスを吸収し、容易に吸収液の再生と液体酸性ガスの回収を同時に実現し、省エネルギー、低コストで酸性ガスを直接液体状態で分離回収する。

【解決手段】 所定の温度及び所定の圧力に維持した吸収塔13の上部に、有機溶剤又は水を主成分とする吸収液42を供給し、吸収塔13の下部に、酸性ガス及び非酸性ガスを含む混合ガスを供給して、吸収液に混合ガスを接触させる。これにより酸性ガスを吸収液に吸収させて、非酸性ガスを酸性ガスから分離して吸収塔13から回収する。所定の圧力に維持しかつ吸収塔内の温度より低い温度に維持した分離再生器46に、酸性ガスを吸収した吸収液を供給することにより、酸性ガスを液化しこの液体酸性ガス41と吸収液の相互不溶性及び比重差により吸収液から液体酸性ガスを分離して分離再生器から回収するとともに吸収液を再生する。この再生された吸収液を吸収塔の上部に供給する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

所定の温度及び所定の圧力にそれぞれ維持した吸収塔(13)の上部に、有機溶剤又は水のいずれか一方又は双方を主成分とする吸収液(42)を供給し、前記吸収塔(13)の下部に、酸性ガス及び非酸性ガスを含む混合ガスを供給して、前記吸収液(42)に前記混合ガスを接触させることにより、前記酸性ガスを前記吸収液(42)に吸収させて前記非酸性ガスと前記酸性ガスとを分離し前記非酸性ガスを前記吸収塔(13)から回収する工程と、

所定の圧力に維持しかつ前記吸収塔(13)内の温度より低い温度に維持した分離再生器(46)に、前記酸性ガスを吸収した吸収液を供給することにより、前記酸性ガスを液化しこの液体酸性ガス(41)と前記吸収液(42)の相互不溶解性及び比重差により前記吸収液(42)から前記液体酸性ガス(41)を分離して前記分離再生器(46)から回収するとともに前記吸収液(42)を再生する工程と、

10

前記再生された吸収液(42)を前記吸収塔(13)の上部に供給する工程と
を含む酸性ガスを含む混合ガスの精製方法。

【請求項 2】

酸性ガスが CO_2 、 H_2S 、 COS 、 SO_2 、 SO_3 、 NO_2 、 CS_2 、 HCN 、 NH_3 及びメルカプタンからなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上のガスであり、非酸性ガスが H_2 、 CH_4 、 CO 、 O_2 、 N_2 及び炭素数 2 ~ 10 までの炭化水素化合物からなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上のガスである請求項 1 記載の酸性ガスを含む混合ガスの精製方法。

【請求項 3】

吸収液がポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリエーテル、ポリエステル、ポリアルカン及びポリオレフィンイオンからなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上のポリマーである請求項 1 記載の酸性ガスを含む混合ガスの精製方法。

20

【請求項 4】

吸収塔(13)内の圧力を 4 ~ 25 MPa に維持しかつ温度を 0 ~ 100 に維持し、分離再生器(46)内の圧力を 4 ~ 25 MPa に維持した状態で温度を前記吸収塔(13)内の温度より低い -30 ~ 30 に維持する請求項 1 記載の酸性ガスを含む混合ガスの精製方法。

【請求項 5】

吸収塔(13)から排出されかつ前記吸収塔(13)内の温度より低い温度に冷却された酸性ガスを含む吸収液を、分離再生器(46)に供給する前に、遠心分離或いは攪拌する工程を更に含む請求項 1 記載の酸性ガスを含む混合ガスの精製方法。

30

【請求項 6】

吸収液(42)が磁性を有し、分離再生器(46)の下部に磁石(61)を設けた請求項 1 記載の酸性ガスを含む混合ガスの精製方法。

【請求項 7】

水、アルコール類、エーテル類及びフェノール類からなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の添加剤(71)を吸収液(42)に添加する請求項 1 記載の酸性ガスを含む混合ガスの精製方法。

【請求項 8】

水、アルコール類及びエーテル類からなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の添加剤(71)を分離再生器(46)に供給するとともに、前記分離再生器(46)内の圧力及び温度を調整することにより、前記分離再生器(46)内で液体酸性ガス(41)と添加剤含有吸収液(75)とに比重差分離する工程と、前記分離再生器(46)から排出された添加剤含有吸収液(75)を蒸留分離器(83)に供給するとともに、前記蒸留分離器(83)内を所定の温度に加熱することにより、前記添加剤含有吸収液(75)中の添加剤(71)を吸収液(42)から蒸留分離する工程とを更に含む請求項 1 記載の酸性ガスを含む混合ガスの精製方法。

40

【請求項 9】

凝集剤を分離再生器内の液体酸性ガスを含む吸収液に添加する請求項 1 記載の酸性ガスを含む混合ガスの精製方法。

【請求項 10】

50

酸性ガスが CO_2 ガスであり、4～25 MPaの圧力に保った分離再生器(46)内の液体 CO_2 (41)を含む吸収液(42)中に水を供給する請求項1記載の酸性ガスを含む混合ガスの精製方法。

【請求項11】

酸性ガス及び非酸性ガスを含む混合ガスを圧縮する圧縮機(12)と、

下部に前記圧縮された混合ガスが供給されかつ上部に有機溶剤又は水のいずれか一方又は双方を主成分とする吸収液(42)が供給されて前記吸収液(42)に前記混合ガスを接触させることにより前記酸性ガスを前記吸収液(42)に吸収させて前記非酸性ガスを前記酸性ガスから分離し回収する吸収塔(13)と、

前記酸性ガスを吸収した吸収液(42)を冷却する冷却器(47)と、

前記冷却された吸収液(42)が供給され液体酸性ガス(41)と前記吸収液(42)の相互不溶解性及び比重差により前記吸収液(42)から前記液体酸性ガス(41)を分離して回収するとともに前記吸収液(42)を再生し再利用する分離再生器(46)と、

前記分離再生器(46)から排出された前記吸収液(42)を高圧のまま前記吸収塔(13)の上部に供給する循環ポンプ(17)と

を備えた酸性ガスを含む混合ガスの精製装置。

10

【請求項12】

吸収塔(13)と冷却器(47)と分離再生器(46)が一体的に設けられた請求項11記載の酸性ガスを含む混合ガスの精製装置。

【請求項13】

冷却器(47)と分離再生器(46)との間に遠心分離器(48)或いは攪拌機が設けられた請求項11又は12記載の酸性ガスを含む混合ガスの精製装置。

20

【請求項14】

吸収液(42)が磁性を有し、分離再生器(46)の下部に磁石(61)が設けられた請求項11ないし13いずれか1項に記載の酸性ガスを含む混合ガスの精製装置。

【請求項15】

水、アルコール類、エーテル類及びフェノール類からなる群より選ばれた1種又は2種以上の添加剤(71)を添加した吸収液(42)が貯留されこの添加剤含有吸収液(75)を吸収塔(13)に供給するための吸収液貯留槽(81)が設けられた請求項11ないし14いずれか1項に記載の酸性ガスを含む混合ガスの精製装置。

30

【請求項16】

水、アルコール類及びエーテル類からなる群より選ばれた1種又は2種以上の添加剤(71)が貯留され分離再生器(46)の上部に接続された添加剤貯留槽(81)と、前記分離再生器(46)に設けられ前記分離再生器(46)内の圧力を調節する圧力調節手段(82)と、前記分離再生器(46)の下部に接続され前記分離再生器(46)で比重差分離されてその下相に移行した添加剤含有吸収液(75)を貯留する蒸留分離器(83)と、前記蒸留分離器(83)に設けられ前記蒸留分離器(83)内を所定の温度に加熱する加熱手段(84)とを更に備えた請求項11ないし14いずれか1項に記載の酸性ガスを含む混合ガスの精製装置。

【請求項17】

凝集剤を貯留する凝集剤槽が分離再生器に接続された請求項11ないし14いずれか1項に記載の酸性ガスを含む混合ガスの精製装置。

40

【請求項18】

酸性ガスが CO_2 ガスであり、分離再生器(46)内の圧力を4～25 MPaに保つ圧力調整手段(82)が前記分離再生器(46)に設けられ、水が貯留された水貯留槽(91)が前記分離再生器(46)の下部に接続された請求項11ないし14いずれか1項に記載の酸性ガスを含む混合ガスの精製装置。

【請求項19】

請求項1ないし10いずれか1項に記載されたガスの精製方法に用いられ或いは請求項11ないし18いずれか1項に記載されたガスの精製装置に用いられる酸性ガスの吸収液。

50

【請求項 20】

脱硫ガソリン、ナフサ、灯油、メタノール、ジメチルエーテル、液化石油ガス及び天然ガスからなる群より選ばれた1種又は2種以上の燃料を改質、CO変成及びCO除去してH₂及びCO₂の混合ガスとした後に、この混合ガスを請求項1ないし10いずれか1項に記載されたガスの精製方法を用いて或いは請求項11ないし18いずれか1項に記載されたガスの精製装置を用いてH₂及びCO₂に分離回収し、更にこの分離回収されたH₂を水素ステーションに供給するとともに、前記分離回収されたCO₂を断熱膨張させてドライアイスを製造するシステム。

【請求項 21】

燃料電池を駆動源とする車上改質型車両に搭載され、脱硫ガソリン、ナフサ、灯油、メタノール、ジメチルエーテル、液化石油ガス及び天然ガスからなる群より選ばれた1種又は2種以上の燃料を車上で改質、CO変成及びCO除去してH₂及びCO₂の混合ガスとした後に、この混合ガスを請求項1ないし10いずれか1項に記載されたガスの精製方法を用いて或いは請求項11ないし18いずれか1項に記載されたガスの精製装置を用いてH₂及び液体CO₂に分離回収し、更にこの分離回収されたH₂を前記燃料電池に供給するとともに、前記液体CO₂を一時的に前記車両に貯留し後でまとめて降ろすシステム。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機溶剤等からなる吸収液を用いて、CO₂、H₂S、COS、SO₂、SO₃、NO₂、CS₂、HCN、NH₃、メルカプタン等の酸性ガスと、H₂、CH₄、CO、O₂、N₂、炭素数2～10までの炭化水素化合物等の非酸性ガスが含まれる混合ガスから、上記酸性ガスを直接液体状態で分離回収するガスの精製方法及びその装置と、その酸性ガスの分離回収に用いられる酸性ガスの吸収液に関する。更に詳しくは、化石燃料のガス化、改質又は部分酸化による合成ガス、天然ガス等に含まれる酸性ガスや、火力発電所、セメントプラント、鉄鋼プラント、化学プラント等の排ガス中に含まれる酸性ガスを直接液体状態で分離回収するガスの精製方法及びその装置並びにこれに用いられる酸性ガスの吸収液に関する。更に水素ステーションや燃料電池自動車に供給される水素ガスの精製及び液体CO₂の分離回収に関するものである。

20

【背景技術】

30

【0002】

従来、天然ガス、製油所ガス、アンモニア合成ガスなどを精製するときに、CO₂などの酸性ガスが分離回収され、この分離回収方法としては、酸性ガスを吸収する方法、混合ガスを蒸留する方法、酸性ガスを吸着する方法、混合ガスを膜分離により分離する方法及びこれらの方法を組合せた方法が挙げられる。これらのうちレクチゾールプロセスとメチルジエチルアミンプロセス（以下、MDEAプロセスという。）は工業的によく用いられる方法である（例えば、非特許文献1参照。）。

【0003】

レクチゾールプロセスは物理吸収プロセスであり、メタノールを吸収液として用い、化石燃料のガス化、改質又は部分酸化による合成ガス、アンモニア合成ガス、天然ガスなどの各種ガス中に含まれるCO₂などの酸性ガスを吸収分離する方法である。なお、酸性ガスの吸収温度は-10～-75の範囲に設定され、吸収圧力は7～8MPaの範囲に設定される。このレクチゾールプロセス（物理吸収プロセス）はMDEAプロセス（化学吸収プロセス）に比べて吸収液の再生エネルギーが少なく済むという特徴を有する。

40

このレクチゾールプロセスでは、その吸収機構が吸収液へのガスの溶解によるため、酸性ガスの溶解量が吸収塔内の酸性ガス分圧に比例する。このため吸収塔と再生塔内の酸性ガスの分圧の差によって混合ガス中の酸性ガスを分離する。またメタノールが安価でかつ酸性ガスに対する吸収能力が他の物理吸収プロセスにおける酸性ガスに対する吸収能力の3～6倍であり、大量の酸性ガスを物理吸収によって高圧下で処理できるようになっている。

50

【0004】

一方、MDEAプロセスは化学吸収プロセスであり、吸収液として30重量%の三級アミンのメチルジエチルアミン水溶液を単独で或いは活性剤とともに用い、化石燃料の燃焼による排ガス、天然ガスなど各種ガス中に含まれる酸性ガスを吸収分離する方法である。なお、酸性ガスの吸収温度は30～60の範囲に設定され、吸収圧力は2～3MPaの範囲に設定される。

上記MDEAプロセスでは、吸収機構が酸性ガスと吸収液の可逆反応であり、低温かつ高圧で化合物を作り（吸収塔内で吸収液が酸性ガスを吸収する方向に進む。）、高温かつ低圧で酸性ガスと吸収液に分解する（再生塔内で吸収液が酸性ガスを放出する方向に進む。）。MDEAプロセスは、吸収液の再生エネルギーが他の化学吸収プロセスの1/7～1/2と少なく、また酸性ガスの吸収能力が高いという特徴を有する。

10

【非特許文献1】編者：社団法人石油学会，編集：株式会社講談社サイエンティフィック，「石油精製プロセス」，株式会社講談社，1998年5月，p.360-361）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、上記従来の特許文献1に示されたレクチゾールプロセス及びMDEAプロセスでは、吸収液の単位体積当りの酸性ガスの吸収量が少ないため、吸収液の循環量及び循環エネルギーが多く、装置が大型化し、また吸収液の再生に蒸留塔を用いているため、再生工程が複雑となり、更に高温で再生しているため、再生エネルギーを多く使用する不具合があった。

20

また、上記従来の特許文献1に示されたレクチゾールプロセスでは、メタノール損失を抑え、かつ吸収液の単位体積当りの酸性ガスの吸収量を増大するために、吸収温度が低く設定しなければならず、冷凍機を必要とし、吸収液が蒸気圧を有するため、吸収液の蒸発ロスが多く、更に酸性ガスがCO₂である場合、メタノール（吸収液）の比重が液体CO₂の比重と殆ど変わらないため、比重による分相・分離ができず、CO₂を液体の状態では分離回収できない問題点もあった。

また、上記従来の特許文献1に示されたレクチゾールプロセス及びMDEAプロセスでは、分離回収した酸性ガス中に吸収液が少量残ってしまい、例えば、酸性ガスが食品添加用に用いられるCO₂である場合、純度99.99体積%以上の高純度CO₂が得られず、更なる精製が必要となる問題点もあった。

30

更に、上記従来の特許文献1に示されたMDEAプロセスでは、化学吸収であるため、吸収液が劣化することがあり、低圧・高温条件下で吸収液を再生して酸性ガスを分離回収するため、酸性ガスを液体の状態では分離回収できない問題点もあった。

【0006】

本発明の第1の目的は、混合ガスから酸性ガスを直接液体状態で高効率かつ低コストで分離回収でき、また吸収液の単位体積当りの酸性ガス吸収量を増大でき、更に吸収液の循環量を低減できるとともに、循環エネルギーを節約できる、換言すれば、室温近傍で混合ガスから酸性ガスを吸収することにより、吸収液の再生と液体酸性ガスの回収を容易にかつ同時に実現でき、省エネルギーかつ低コストで酸性ガスを直接液体状態で分離回収できる、酸性ガスを含む混合ガスの精製方法及びその装置を提供することにある。

40

本発明の第2の目的は、蒸気圧が低い吸収液を用いることにより、比較的簡単にかつ低コストで吸収液を再生でき、また従来法より低い温度で吸収液を再生でき、吸収液の再生エネルギーを低減できる、酸性ガスを含む混合ガスの精製方法及びその装置を提供することにある。

本発明の第3の目的は、蒸気圧の低い吸収液を用いることにより、吸収液の蒸発ロスを少なくすることができるのと同時に、分離回収したCO₂ガス中に吸収液が残存せず、高純度のCO₂ガスを容易に製造できる、酸性ガスを含む混合ガスの精製方法及びその装置を提供することにある。

本発明の第4の目的は、効率良くCO₂を液体の状態では回収でき、従来より工程を簡略

50

化でき、また全工程中での温度及び圧力の大きな変動がなく、再生された吸収液を高圧のまま吸収塔に戻すことにより、吸収液の循環エネルギーが少なく済み、かつ吸収液を再生するエネルギーを不要にすることにより、省エネルギー化を図ることができる、酸性ガスを含む混合ガスの精製方法及びその装置を提供することにある。

本発明の第5の目的は、室温以上の温度で酸性ガスを吸収することにより、冷凍機や冷凍エネルギーを不要にでき、低コスト化、省エネルギー化及び小型化を図ることができる、酸性ガスを含む混合ガスの精製装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

請求項1に係る発明は、図1に示すように、所定の温度及び所定の圧力にそれぞれ維持した吸収塔13の上部に、有機溶剤又は水のいずれか一方又は双方を主成分とする吸収液42を供給し、吸収塔13の下部に、酸性ガス及び非酸性ガスを含む混合ガスを供給して、吸収液42に混合ガスを接触させることにより、酸性ガスを吸収液42に吸収させて非酸性ガスと酸性ガスとを分離し非酸性ガスを吸収塔13から回収する工程と、所定の圧力に維持しかつ吸収塔13内の温度より低い温度に維持した分離再生器46に、酸性ガスを吸収した吸収液を供給することにより、酸性ガスを液化しこの液体酸性ガス41と吸収液42の相互不溶解性及び比重差により吸収液42から液体酸性ガス41を分離して分離再生器46から回収するとともに吸収液42を再生する工程と、この再生された吸収液42を吸収塔13の上部に供給する工程とを含む、酸性ガスを含む混合ガスの精製方法である。

10

20

この請求項1に記載されたガスの精製方法では、所定の温度及び所定の圧力にそれぞれ維持した吸収塔13の上部に、有機溶剤又は水のいずれか一方又は双方を主成分とする吸収液42を供給し、吸収塔13の下部に、酸性ガス及び非酸性ガスを含む混合ガスを供給すると、吸収液42に混合ガスが接触して酸性ガスが吸収液42に吸収されるので、非酸性ガスと酸性ガスとに分離され非酸性ガスが吸収塔13から回収される。上記吸収塔13内の圧力と同一の圧力、吸収塔13内の圧力より僅かに高い圧力、或いは吸収塔13内の圧力より僅かに低い圧力に維持しかつ吸収塔13内の温度より低い温度に維持した分離再生器46に、酸性ガスを吸収した吸収液42を供給すると、分離再生器46で酸性ガスが液化され、この液体酸性ガス41と吸収液42の相互不溶解性及び比重差により吸収液42から液体酸性ガス41が分離されて分離再生器46から回収されるとともに、吸収液42が再生されて再利用される。即ち、加圧下かつ所定の温度範囲で酸性ガスに対する溶解度が非常に大きくなり、加圧下かつ上記所定の温度範囲より低い温度範囲で酸性ガスが液化され、この液体酸性ガス41と吸収液42の相互不溶解性及び比重差により吸収液42から液体酸性ガス41が分かれるという特性を利用することにより、酸性ガスをガスとして回収した後に加圧冷却して液体にするのではなく、酸性ガスを直接液体状態で回収するので、混合ガスから非酸性ガスと液体酸性ガス41とを効率良く分離回収できる。

30

40

【0008】

請求項5に係る発明は、請求項1に係る発明であって、更に図1に示すように、吸収塔13から排出されかつ吸収塔13内の温度より低い温度に冷却された酸性ガスを含む吸収液42を、分離再生器46に供給する前に、遠心分離或いは攪拌する工程を更に含むことを特徴とする。

この請求項5に記載されたガスの精製方法では、酸性ガスを含む吸収液42を吸収塔13内の温度より低い温度に冷却することにより、吸収液42内の酸性ガスが液化するけれども、この液体酸性ガス41は吸収液42中に分散しているため、分離再生器46に供給する前に遠心分離或いは攪拌することにより、液体酸性ガス41を含む吸収液42が分離再生器46内で速やかに液体酸性ガスと吸収液に相分される。

請求項6に係る発明は、請求項1に係る発明であって、更に図3に示すように、吸収液42が磁性を有し、分離再生器46の下部に磁石61を設けたことを特徴とする。

この請求項6に記載されたガスの精製方法では、吸収塔13内の圧力とほぼ同一の圧力、即ち吸収塔13内の圧力と同一の圧力、吸収塔13内の圧力より僅かに高い圧力、或い

50

は吸収塔 1 3 内の圧力より僅かに低い圧力に維持し、かつ吸収塔 1 3 内の温度より低い温度に維持した分離再生器 4 6 に、液体酸性ガス 4 1 を含む吸収液 4 2 が供給されると、液体酸性ガス 4 1 と吸収液 4 2 の相互不溶解性及び比重差と、磁性を有する吸収液 4 2 の磁石 6 1 による吸引力とにより、吸収液 4 2 と液体酸性ガス 4 1 とに速やかに分離される。

【 0 0 0 9 】

請求項 7 に係る発明は、請求項 1 に係る発明であって、更に図 4 に示すように、水、アルコール類、エーテル類及びフェノール類からなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の添加剤 7 1 を吸収液 4 2 に添加することを特徴とする。

この請求項 7 に記載されたガスの精製方法では、上記添加剤 7 1 を吸収液 4 2 に添加することにより、吸収液 4 2 の粘性を低下させることができる。これにより添加剤含有吸収液 7 5 が吸収塔 1 3 に供給されるので、添加剤含有吸収液 7 5 が酸性ガスを吸収する能力を殆ど低下させずに吸収塔 1 3 で酸性ガスを吸収できるとともに、添加剤含有吸収液 7 5 がスムーズに流れ、添加剤含有吸収液 7 5 の取扱いが容易になる。

10

請求項 8 に係る発明は、請求項 1 に係る発明であって、更に図 5 に示すように、水、アルコール類及びエーテル類からなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の添加剤 7 1 を分離再生器 4 6 に供給するとともに、分離再生器 4 6 内の圧力及び温度を調整することにより、分離再生器 4 6 内で液体酸性ガス 4 1 と添加剤含有吸収液 7 5 とに比重差分離する工程と、分離再生器 4 6 から排出された添加剤含有吸収液 7 5 を蒸留分離器 8 3 に供給するとともに、蒸留分離器 8 3 内を所定の温度に加熱することにより、添加剤含有吸収液 7 5 中の添加剤 7 1 を吸収液 4 2 から蒸留分離する工程とを更に含むことを特徴とする。

20

この請求項 8 に記載されたガスの精製方法では、分離再生器 4 6 内の圧力及び温度が調整された状態で、液体酸性ガス 4 1 を含む吸収液 4 2 とともに添加剤 7 1 を分離再生器 4 6 に供給すると、液体酸性ガス 4 1 と吸収液 4 2 の相互不溶解性及び比重差と、吸収液 4 2 に対して相互溶解性を有しかつ液体酸性ガス 4 1 に対して相互不溶解性を有する添加剤 7 1 の添加による吸収液 4 2 中に分散する液体酸性ガス 4 1 の添加剤 7 1 への置換とにより、液体酸性ガス 4 1 と添加剤含有吸収液 7 5 とが速やかに分離される。次に蒸留分離器 8 3 内を所定の温度に加熱した状態で、分離再生器 4 6 から排出された添加剤含有吸収液 7 5 を蒸留分離器 8 3 に供給すると、添加剤含有吸収液 7 5 中の添加剤 7 1 が吸収液 4 2 から蒸留分離される。これにより添加剤 7 1 が除去された吸収液 4 2 が吸収塔 1 3 に供給されるので、吸収液 4 2 が酸性ガスを吸収する能力を全く低下させずに吸収塔 1 3 で酸性ガスを吸収できる。

30

【 0 0 1 0 】

請求項 9 に係る発明は、請求項 1 に係る発明であって、更に凝集剤を分離再生器内の液体酸性ガスを含む吸収液に添加することを特徴とする。

この請求項 9 に記載されたガスの精製方法では、凝集剤を分離再生器内の液体酸性ガスを含む吸収液に添加することにより、吸収液中に分散している液体酸性ガス（分散液体）を凝集させることができるので、分離再生器内で凝集剤含有吸収液と液体酸性ガスとの比重差により凝集剤含有吸収液と液体酸性ガスとに速やかに分離される。その後、凝集剤含有吸収液を蒸留分離すれば、凝集剤と吸収液とに更に分離される。

請求項 10 に係る発明は、請求項 2 に係る発明であって、更に図 8 に示すように、酸性ガスが CO_2 ガスであり、4 ~ 25 MPa の圧力に保った分離再生器 4 6 内の液体 CO_2 4 1 を含む吸収液 4 2 中に水を供給することを特徴とする。

40

この請求項 10 に記載されたガスの精製方法では、分離再生器 4 6 内を 4 ~ 25 MPa という高压に保った状態で、分離再生器 4 6 内の液体 CO_2 4 1 を含む吸収液 4 2 中に水を供給すると、液体 CO_2 4 1 の一部がハイドレート化（雪状又はシャーベット状に固化）するため、分離再生器 4 6 内で液体 CO_2 4 1 と CO_2 ハイドレートと吸収液 4 2 とに分離する。

【 0 0 1 1 】

請求項 11 に係る発明は、図 1 に示すように、酸性ガス及び非酸性ガスを含む混合ガスを圧縮する圧縮機 1 2 と、下部に圧縮された混合ガスが供給されかつ上部に有機溶剤又は

50

水のいずれか一方又は双方を主成分とする吸収液 4 2 が供給されて吸収液 4 2 に混合ガスを接触させることにより酸性ガスを吸収液 4 2 に吸収させて非酸性ガスを酸性ガスから分離し回収する吸収塔 1 3 と、酸性ガスを吸収した吸収液を冷却する冷却器 4 7 と、冷却されかつ酸性ガスを吸収した吸収液が供給され液体酸性ガス 4 1 と吸収液 4 2 の相互不溶解性及び比重差により吸収液 4 2 から液体酸性ガス 4 1 を分離して回収するとともに吸収液 4 2 を再生し再利用する分離再生器 4 6 と、分離再生器 4 6 から排出された吸収液 4 2 を高圧のまま吸収塔 1 3 の上部に供給する循環ポンプ 1 7 とを備えた、酸性ガスを含む混合ガスの精製装置である。

この請求項 1 1 に記載されたガスの精製装置では、所定の温度及び所定の圧力にそれぞれ維持した吸収塔 1 3 の上部に、有機溶剤又は水のいずれか一方又は双方を主成分とする吸収液 4 2 を供給し、吸収塔 1 3 の下部に、酸性ガス及び非酸性ガスを含む混合ガスを圧縮機 1 2 で圧縮して供給すると、吸収液 4 2 に混合ガスが接触して酸性ガスが吸収液 4 2 に吸収されるので、非酸性ガスが酸性ガスから分離して吸収塔 1 3 から回収される。上記吸収塔 1 3 内の圧力と同一の圧力、吸収塔 1 3 内の圧力より僅かに低い圧力、或いは吸収塔 1 3 内の圧力より僅かに高い圧力に維持した分離再生器 4 6 に、酸性ガスを吸収した吸収液を冷却器 4 7 で冷却した後に供給すると、分離再生器 4 6 で酸性ガスが液化され、この液体酸性ガス 4 1 と吸収液 4 2 の相互不溶解性及び比重差より吸収液 4 2 から液体酸性ガス 4 1 が分離されて分離再生器 4 6 から回収される。また液体酸性ガスが取除かれて再生された吸収液 4 2 は循環ポンプ 1 7 により吸収塔 1 3 の上部に供給されて再利用される。

請求項 1 2 に係る発明は、請求項 1 1 に係る発明であって、更に図 2 に示すように、吸収塔 1 3 と冷却器 4 7 と分離再生器 4 6 が一体的に設けられたことを特徴とする。

この請求項 1 2 に記載されたガスの精製装置では、吸収塔 1 3 と冷却器 4 7 と分離再生器 4 6 を一体的に設けたので、装置を小型化できる。

【0012】

請求項 1 3 に係る発明は、請求項 1 1 又は 1 2 に係る発明であって、更に図 1 に示すように、冷却器 4 7 と分離再生器 4 6 との間に遠心分離器 4 8 或いは攪拌機が設けられたことを特徴とする。

この請求項 1 3 に記載されたガスの精製装置では、酸性ガスを含む吸収液を冷却器 4 7 にて吸収塔 1 3 内の温度より低い温度に冷却することにより、吸収液 4 2 内の酸性ガスが液化するけれども、この液体酸性ガス 4 1 は吸収液中に分散しているため、分離再生器 4 6 に供給する前に遠心分離器 4 8 或いは攪拌機により遠心分離或いは攪拌することにより、液体酸性ガス 4 1 が含む吸収液 4 2 が分離再生器 4 6 内で速やかに液体酸性ガス 4 1 と吸収液 4 2 に分相される。

請求項 1 4 に係る発明は、請求項 1 1 ないし 1 3 いずれか 1 項に係る発明であって、更に図 5 に示すように、吸収液 4 2 が磁性を有し、分離再生器 4 6 の下部に磁石 6 1 が設けられたことを特徴とする。

この請求項 1 4 に記載されたガスの精製装置では、吸収塔 1 3 内の圧力とほぼ同一の圧力、即ち吸収塔 1 3 内の圧力と同一の圧力、吸収塔 1 3 内の圧力より僅かに高い圧力、或いは吸収塔 1 3 内の圧力より僅かに低い圧力に維持し、かつ吸収塔 1 3 内の温度より低い温度に維持した分離再生器 4 6 に、液体酸性ガス 4 1 を含む吸収液 4 2 が供給されると、液体酸性ガス 4 1 と吸収液 4 2 の相互不溶解性及び比重差と、磁性を有する吸収液 4 2 の磁石 6 1 による吸引力とにより、吸収液 4 2 と液体酸性ガス 4 1 とに速やかに分離される。

【0013】

請求項 1 5 に係る発明は、請求項 1 1 ないし 1 4 いずれか 1 項に係る発明であって、更に図 4 に示すように、水、アルコール類、エーテル類及びフェノール類からなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の添加剤 7 1 を添加した吸収液 4 2 が貯留されこの添加剤含有吸収液 7 5 を吸収塔 1 3 に供給するための吸収液貯留槽 7 2 が設けられたことを特徴とする。

10

20

30

40

50

この請求項 15 に記載されたガスの精製装置では、吸収液貯留槽 72 内で吸収液 42 に添加剤 71 を添加すると、吸収液 42 の粘性を低下させることができる。これにより添加剤含有吸収液 75 が吸収塔 13 に供給されるので、添加剤含有吸収液 75 が酸性ガスを吸収する能力を殆ど低下させずに吸収塔 13 で酸性ガスを吸収できるとともに、添加剤含有吸収液 75 がスムーズに流れ、添加剤含有吸収液 75 の取扱いが容易になる。

請求項 16 に係る発明は、請求項 11 ないし 14 いずれか 1 項に係る発明であって、更に図 5 に示すように、水、アルコール類及びエーテル類からなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の添加剤 71 が貯留され分離再生器 46 の上部に接続された添加剤貯留槽 81 と、分離再生器 46 に設けられ分離再生器 46 内の圧力を調節する圧力調節手段 82 と、分離再生器 46 の下部に接続され分離再生器 46 で比重差分離されてその下相に移行した添加剤含有吸収液 75 を貯留する蒸留分離器 83 と、蒸留分離器 83 に設けられ蒸留分離器 83 内を所定の温度に加熱する加熱手段 84 とを更に備えたことを特徴とする。

この請求項 16 に記載されたガスの精製装置では、冷却器 47 及び圧力調整手段 82 により分離再生器 46 内の温度及び圧力を調整した状態で、液体酸性ガス 41 を含む吸収液 42 とともに添加剤 71 を分離再生器 46 に供給すると、液体酸性ガス 41 と吸収液 42 の相互不溶解性及び比重差と、吸収液 42 に対して相互溶解性を有しかつ液体酸性ガス 41 に対して相互不溶解性を有する添加剤 71 の添加による吸収液 42 中に分散する液体酸性ガス 41 の添加剤 71 への置換とにより、分離再生器 46 の上相に液体酸性ガス 41 が移行しかつ分離再生器 46 の下相に添加剤含有吸収液 75 が移行して、液体酸性ガス 41 と添加剤含有吸収液 75 とが速やかに分離される。次に加熱手段 84 により蒸留分離器 83 内を所定の温度に加熱した状態で、分離再生器 46 の下部から排出された添加剤含有吸収液 75 を蒸留分離器 83 に供給すると、添加剤含有吸収液 75 中の添加剤 71 が吸収液 42 から蒸留分離される。これにより添加剤 71 が除去された吸収液 42 が吸収塔 13 に供給されるので、吸収液 42 が酸性ガスを吸収する能力を全く低下させずに吸収塔 13 で酸性ガスを吸収できる。

【0014】

請求項 17 に係る発明は、請求項 11 ないし 14 いずれか 1 項に係る発明であって、更に凝集剤を貯留する凝集剤槽が分離再生器に接続されたことを特徴とする。

この請求項 17 に記載されたガスの精製装置では、凝集剤槽に貯留された凝集剤を分離再生器内の液体酸性ガスを含む吸収液に添加することにより、吸収液中に分散している液体酸性ガス（分散液体）を凝集させることができるので、分離再生器内で凝集剤含有吸収液と液体酸性ガスとの比重差により凝集剤含有吸収液と液体酸性ガスとに速やかに分離される。その後、凝集剤含有吸収液を蒸留分離すれば、凝集剤と吸収液とに更に分離される。

請求項 18 に係る発明は、請求項 11 ないし 14 いずれか 1 項に係る発明であって、更に図 6 に示すように、酸性ガスが CO_2 ガスであり、分離再生器 46 内の圧力を 4 ~ 25 MPa に保つ圧力調整手段 82 が分離再生器 46 に設けられ、水が貯留された水貯留槽 91 が分離再生器 46 の下部に接続されたことを特徴とする。

この請求項 18 に記載されたガスの精製装置では、圧力調整手段 82 により分離再生器 46 内を 4 ~ 25 MPa という高压に保った状態で、水貯留槽 91 から水を分離再生器 46 内の液体 CO_2 41 を含む吸収液 42 中に供給すると、液体 CO_2 41 の一部がハイドレート化（雪状又はシャーベット状に固化）するので、分離再生器 46 内で液体 CO_2 41 と CO_2 ハイドレートと吸収液 42 とに分離する。

【0015】

請求項 20 に係る発明は、図 7 に示すように、脱硫ガソリン、ナフサ、灯油、メタノール、ジメチルエーテル、液化石油ガス及び天然ガスからなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の燃料を改質、CO 変成及び CO 除去して H_2 及び CO_2 の混合ガスとした後に、この混合ガスを請求項 11 ないし 10 いずれか 1 項に記載されたガスの精製方法を用いて或いは請求項 11 ないし 18 いずれか 1 項に記載されたガスの精製装置を用いて H_2 及び CO_2 に分離回収し、更にこの分離回収された H_2 を水素ステーションに供給するとともに、分離

回収されたCO₂を断熱膨張させてドライアイスを製造するシステムである。

この請求項20に記載されたシステムでは、種々の燃料から高圧のH₂を製造しながら、CO₂を効率良く回収できる。

【0016】

請求項21に係る発明は、図8に示すように、燃料電池を駆動源とする車上改質型車両に搭載され、脱硫ガソリン、ナフサ、灯油、メタノール、ジメチルエーテル、液化石油ガス及び天然ガスからなる群より選ばれた1種又は2種以上の燃料を車上で改質、CO変成及びCO除去してH₂及びCO₂の混合ガスとした後に、この混合ガスを請求項1ないし10いずれか1項に記載されたガスの精製方法或いは請求項11ないし18いずれか1項に記載されたガスの精製装置を用いてH₂及び液体CO₂に分離回収し、更にこの分離回収されたH₂を燃料電池に供給するとともに、液体CO₂を一時的に上記車両に貯留し後でまとめて降ろすシステムである。

この請求項21に記載されたシステムでは、車両に搭載できる程度に小型化でき、種々の燃料から高圧のH₂を製造しながら、液体CO₂を効率良く回収できる。即ち、CO₂を液状で回収し、一時的に車上に貯留することにより、CO₂ゼロエミッション自動車を実現できる。

【発明の効果】

【0017】

以上述べたように、本発明によれば、所定の温度及び所定の圧力にそれぞれ維持した吸収塔の上部に、有機溶剤又は水のいずれか一方又は双方を主成分とする吸収液を供給し、吸収塔の下部に、酸性ガス及び非酸性ガスを含む混合ガスを供給して、吸収液に混合ガスを接触させて酸性ガスを吸収液に吸収させ、所定の圧力に維持しかつ吸収塔内の温度より低い温度に維持した分離再生器に、酸性ガスを吸収した吸収液を供給したので、吸収塔で非酸性ガスを酸性ガスから分離して吸収塔から回収でき、分離再生器で液体酸性ガスと吸収液の相互不溶解性及び比重差により吸収液から液体酸性ガスを分離して分離再生器から回収できるとともに、吸収液を再生でき、この再生された吸収液を高圧のまま吸収塔の上部に供給することにより、吸収液を再利用できる。即ち、加圧下かつ所定の温度範囲で酸性ガスに対する溶解度が非常に大きくなり、加圧下かつ上記所定の温度範囲より低い温度範囲で酸性ガスが液化され、この液体酸性ガスと吸収液の相互不溶解性及び比重差により吸収液から液体酸性ガスが分かれるという特性を利用することにより、酸性ガスをガスとして回収した後に加圧冷却して液体にするのではなく、酸性ガスを直接液体状態で回収するので、混合ガスから非酸性ガスと液体酸性ガスとを効率良くかつ低コストで分離回収することができる。また従来より工程を簡略化でき、全工程中での温度及び圧力の大きな変動がなく、かつ吸収液の再生エネルギーや再生した吸収液を吸収塔に戻すときの再圧縮エネルギーを不要にすることにより、省エネルギー化を図ることができる。

【0018】

また吸収塔から排出されかつ吸収塔内の温度より低い温度に冷却された酸性ガスを含む吸収液を、分離再生器に供給する前に、遠心分離或いは攪拌すれば、吸収液中に分散している液体酸性ガスが分離再生器に供給される前に液体酸性ガスと吸収液にほぼ分離されるので、分離再生器内で速やかに液体酸性ガスと吸収液に分相できる。この結果、液体酸性ガスと吸収液との分相時間を短縮でき、効率良く液体酸性ガスを回収できる。

また吸収液が磁性を有し、分離再生器の下部に磁石を設ければ、吸収塔内の圧力とほぼ同一の圧力に維持しかつ吸収塔内の温度より低い温度に維持した分離再生器に、液体酸性ガスを含む吸収液を供給すると、液体酸性ガスと吸収液の相互不溶解性及び比重差と、磁性を有する吸収液の磁石による吸引力とにより、吸収液と液体酸性ガスとに速やかに分離される。この結果、液体酸性ガスを分離再生器から速やかに回収できるとともに、吸収液を速やかに再生して再利用できる。

また水、アルコール類、エーテル類及びフェノール類からなる群より選ばれた1種又は2種以上の添加剤を吸収液に添加すれば、吸収液の粘性を低下させることができる。この結果、添加剤含有吸収液が吸収塔に供給されるので、添加剤含有吸収液が酸性ガスを吸収

10

20

30

40

50

する能力を殆ど低下させずに吸収塔で酸性ガスを吸収できるとともに、添加剤含有吸収液がスムーズに流れ、添加剤含有吸収液の取扱いが容易になる。

【0019】

また上記添加剤を分離再生器に供給するとともに、分離再生器内の圧力及び温度を調整することにより、分離再生器内で液体酸性ガスと添加剤含有吸収液とに比重差分離すれば、吸収液に対して相互溶解性を有しかつ液体酸性ガスに対して相互不溶解性を有する添加剤の添加による吸収液中に分散する液体酸性ガスの添加剤への置換により、分離再生器の上相に液体酸性ガスが移行しかつ分離再生器の下相に添加剤含有吸収液が移行して、液体酸性ガスと添加剤含有吸収液とが速やかに分離される。そして蒸留分離器内を所定の温度に加熱した状態で、分離再生器から排出された添加剤含有吸収液を蒸留分離器に供給することにより、添加剤含有吸収液中の添加剤を吸収液から蒸留分離すれば、添加剤と吸収液を分離した状態で回収することができる。この結果、添加剤が除去された吸収液が吸収塔に供給され、吸収液が除去された添加剤が添加剤貯留槽に供給されるので、吸収液及び添加剤をそれぞれ直ぐに再利用できるとともに、吸収液が酸性ガスを吸収する能力を全く低下させずに吸収塔で酸性ガスを吸収できる。

10

また凝集剤を分離再生器内の液体酸性ガスを含む吸収液に添加すれば、吸収液中に分散している液体酸性ガス（分散液体）を凝集させることができる。この結果、分離再生器内で液体酸性ガスと凝集剤含有吸収液との比重差分離を速やかに進行させることができ、その後、凝集剤含有吸収液を蒸留分離すれば、凝集剤と吸収液とに更に分離できる。

また酸性ガスがCO₂ガスであり、4～25MPaの圧力に保った分離再生器内の液体CO₂を含む吸収液中に水を供給すれば、液体CO₂の一部がハイドレート化（雪状又はシャーベット状に固化）するので、分離再生器内で液体CO₂とCO₂ハイドレートと吸収液とに分離する。この結果、固液分離及び比重差分離の操作により、液体CO₂とCO₂ハイドレートと吸収液をそれぞれ分離して回収できる。従って、より速やかに液体CO₂を吸収液から分離できる。

20

【0020】

また上記混合ガスを圧縮機で圧縮して吸収塔の下部に供給し、かつ吸収塔の上部から有機溶剤又は水のいずれか一方又は双方を主成分とする吸収液を供給して、吸収液に混合ガスを接触させることにより酸性ガスを吸収液に吸収させ、この酸性ガスを吸収した吸収液を冷却器で冷却して分離再生器に供給すれば、吸収塔で非酸性ガスを酸性ガスから分離して吸収塔から回収でき、分離再生器で酸性ガスを液化した状態で吸収液から分離して分離再生器から回収できるとともに、吸収液を再生して再利用でき、室温以上の温度で酸性ガスを吸収すれば、冷凍機を不要にできる。

30

また吸収塔と冷却器と分離再生器を一体的に設ければ、装置を小型化できる。

また冷却器と分離再生器との間に遠心分離器或いは攪拌機を設ければ、酸性ガスを含む吸収液を冷却器にて吸収塔内の温度より低い温度に冷却することにより、吸収液中の酸性ガスが液化して吸収液中に分散するので、この液体酸性ガスを含む吸収液を遠心分離器或いは攪拌機により遠心分離或いは攪拌することにより、分離再生器に供給される前に液体酸性ガスと吸収液にほぼ分離される。この結果、分離再生器内で速やかに液体酸性ガスと吸収液に分相できるので、液体酸性ガスと吸収液との分相時間を短縮でき、効率良く液体酸性ガスを回収できる。

40

【0021】

また吸収液が磁性を有し、分離再生器の下部に磁石を設ければ、吸収塔内の圧力とほぼ同一の圧力に維持しかつ吸収塔内の温度より低い温度に維持した分離再生器に、液体酸性ガスを含む吸収液を供給すると、液体酸性ガスと吸収液の相互不溶解性及び比重差と、磁性を有する吸収液の磁石による吸引力とにより、吸収液と液体酸性ガスとに速やかに分離される。この結果、液体酸性ガスを分離再生器から速やかに回収できるとともに、液体酸性ガスが取除かれて再生された吸収液が循環ポンプにより吸収塔の上部に供給されて速やかに再利用できる。

また水、アルコール類、エーテル類及びフェノール類からなる群より選ばれた1種又は

50

2種以上の添加剤を添加した吸収液が貯留されこの添加剤含有吸収液を吸収塔に供給するための吸収液槽を設ければ、吸収液槽内で吸収液に添加剤を添加することにより、吸収液の粘性を低下させることができる。この結果、添加剤含有吸収液が酸性ガスを吸収する能力を殆ど低下させずに吸収塔で酸性ガスを吸収できるとともに、添加剤含有吸収液がスムーズに流れ、添加剤含有吸収液の取扱いが容易になる。

【0022】

また上記添加剤が貯留された添加剤貯留槽を分離再生器の上部に接続し、分離再生器内の圧力を調節する圧力調節手段を分離再生器に設け、分離再生器で比重差分離されてその下相に移行した液体を貯留する蒸留分離器を分離再生器の下部に接続し、蒸留分離器内を所定の温度に加熱する加熱手段を蒸留分離器に設ければ、冷却器及び圧力調整手段により分離再生器内の温度及び圧力を調整した状態で、液体酸性ガスを含む吸収液とともに添加剤を分離再生器に供給すると、液体酸性ガスと吸収液の相互不溶解性及び比重差と、吸収液に対して相互溶解性を有しかつ液体酸性ガスに対して相互不溶解性を有する添加剤の添加による吸収液中に分散する液体酸性ガスの添加剤への置換とにより、分離再生器の上相に液体酸性ガスが移行しかつ分離再生器の下相に添加剤含有吸収液が移行して、液体酸性ガスと添加剤含有吸収液とが速やかに分離される。そして加熱手段により蒸留分離器内を所定の温度に加熱した状態で、分離再生器の下部から排出された添加剤含有吸収液を蒸留分離器に供給すると、添加剤含有吸収液中の添加剤が吸収液から蒸留分離される。この結果、添加剤と吸収液を分離した状態で回収することができるので、添加剤が除去された吸収液が吸収塔に供給され、吸収液が除去された添加剤が添加剤貯留槽に供給されて、吸収液及び添加剤をそれぞれ直ぐに再利用できるとともに、吸収液が酸性ガスを吸収する能力を全く低下させずに吸収塔で酸性ガスを吸収できる。

10

20

【0023】

また凝集剤を貯留する凝集剤槽を分離再生器に接続すれば、凝集剤槽に貯留された凝集剤を分離再生器内の液体酸性ガスを含む吸収液に添加することにより、吸収液中に分散している液体酸性ガス（分散液体）を凝集させることができる。この結果、分離再生器内で液体酸性ガスと凝集剤含有吸収液との比重差分離を速やかに進行させることができ、その後、凝集剤含有吸収液を蒸留分離すれば、凝集剤と吸収液とに更に分離できる。

また酸性ガスが CO_2 ガスであり、分離再生器内の圧力を4～25MPaに保つ圧力調整手段を分離再生器に設け、水が貯留された水貯留槽を分離再生器の下部に接続すれば、圧力調整手段により分離再生器内を4～25MPaという高圧に保った状態で、水貯留槽から水を分離再生器内の液体 CO_2 を含む吸収液中に供給すると、液体 CO_2 の一部がハイドレート化（雪状又はシャーベット状に固化）する。この結果、固液分離及び比重差分離の操作により、液体 CO_2 と CO_2 ハイドレートと吸収液をそれぞれ分離して回収できる。従って、より速やかに液体 CO_2 を吸収液から分離できる。

30

【0024】

また燃料を改質、 CO 変成及び CO 除去して H_2 及び CO_2 の混合ガスとした後に、この混合ガスを上記ガスの精製方法或いはガスの精製装置を用いて H_2 及び CO_2 に分離回収し、更にこの分離回収された H_2 を水素ステーションに供給するとともに、分離回収された CO_2 を断熱膨張させてドライアイスを製造すれば、種々の燃料から高圧の H_2 を製造しながら、 CO_2 を効率良く回収できる。

40

更に燃料電池を駆動源とする車上改質型車両に搭載されたシステムであって、燃料を車上で改質、 CO 変成及び CO 除去して H_2 及び CO_2 の混合ガスとした後に、この混合ガスを上記ガスの精製方法或いはガスの精製装置を用いて H_2 及び液体 CO_2 に分離回収し、更にこの分離回収された H_2 を燃料電池に供給するとともに、液体 CO_2 を一時的に車両に貯留し後でまとめて降ろせば、車両に搭載できる程度に小型化でき、種々の燃料から高圧の H_2 を製造しながら、 CO_2 を効率良く回収できる。即ち、 CO_2 を液状で回収し、一時的に車上に貯留することにより、 CO_2 ゼロエミッション自動車を実現できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

50

次に本発明を実施するための最良の形態を図面に基づいて説明する。

< 第 1 の実施の形態 >

図 1 に示すように、精製装置は、酸性ガス及び非酸性ガスを含む混合ガスを圧縮する圧縮機 1 2 と、鉛直方向に延びて設けられ下部に圧縮された混合ガスが供給されかつ上部に吸収液 4 2 が供給されて吸収液 4 2 に混合ガスを接触させることにより酸性ガスを吸収液 4 2 に吸収させて非酸性ガスを酸性ガスから分離し回収する吸収塔 1 3 と、酸性ガスを吸収した吸収液 4 2 を冷却する冷却器 4 7 と、この冷却された吸収液 4 2 が供給され液体酸性ガス 4 1 と吸収液 4 2 の相互不溶解性及び比重差により吸収液 4 2 から液体酸性ガス 4 1 を分離して回収するとともに吸収液 4 2 を再生し再利用する分離再生器 4 6 と、この再生された吸収液 4 2 を高圧のまま吸収塔 1 3 の上部に供給する循環ポンプ 1 7 とを備える。

【 0 0 2 6 】

混合ガスは、化石燃料のガス化、改質又は部分酸化による合成ガス、天然ガス等の燃料ガスや、火力発電所、セメントプラント、鉄鋼プラント、化学プラント等から排出される排ガスである。酸性ガスは CO_2 、 H_2S 、 COS 、 SO_2 、 SO_3 、 NO_2 、 CS_2 、 HCN 、 NH_3 及びメルカプタンからなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上のガスであり、非酸性ガスは H_2 、 CH_4 、 CO 、 O_2 、 N_2 及び炭素数 2 ~ 10 までの炭化水素化合物からなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上のガスである。ここで、炭素数 2 ~ 10 までの炭化水素化合物としては、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 C_3H_6 、 C_3H_8 、 C_4H_8 、 C_4H_{10} などが挙げられる。また吸収液は、イオン性液体を除く液体であり、具体的には、有機溶剤又は水のいずれか一方又は双方の液体である。有機溶剤としては、酸性ガスに対して大きな吸収能力を有し、密度が大きく、蒸気圧が低く、液体酸性ガス（液体 CO_2 等）とあまり相互溶解しない極性有機溶剤を用いることが好ましい。具体的には、有機溶剤は、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリエーテル、ポリエステル、ポリアルカン及びポリオレフィンイオンからなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上のポリマーであることが好ましい。一方、水は、酸性ガスに対して比較的大きな吸収能力を有し、密度が比較的大きく、蒸気圧が比較的低く、液体酸性ガス（液体 CO_2 等）とあまり相互溶解しない。

【 0 0 2 7 】

圧縮機 1 2 と吸収塔 1 3 を連通接続するガス供給管 1 8 にはプリ冷却器 1 9 が設けられ、上記圧縮機 1 2 及びプリ冷却器 1 9 により、混合ガスが所定の温度及び所定の圧力にそれぞれ維持された状態で吸収塔 1 3 の下部に供給される。具体的には、吸収塔 1 3 に供給される混合ガスの温度、即ち吸収塔 1 3 内の温度は 0 ~ 100、好ましくは 30 ~ 50 に設定され、吸収塔 1 3 に供給される混合ガスの圧力、即ち吸収塔 1 3 内の圧力は 4 ~ 25 MPa、好ましくは 6 ~ 10 MPa に設定される。ここで、吸収塔 1 3 内の温度を 0 ~ 100 の範囲に限定したのは、0 未満では冷凍機が必要になり、100 を越えると昇温に必要なエネルギーが増大し酸性ガスの吸収液による吸収量が少なくなるからである。また吸収塔 1 3 内の圧力を 4 ~ 25 MPa の範囲に限定したのは、4 MPa 未満では酸性ガスの吸収液による吸収量が少なくなり、25 MPa を越えると耐圧性の高い吸収塔 1 3 が必要になり設備費が増大するからである。吸収塔 1 3 は吸収ドラム缶でもよいが、酸性ガスの吸収効率を向上するために、多段の吸収塔 1 3 を用いることが望ましい。

【 0 0 2 8 】

吸収塔 1 3 の下端と冷却器 4 7 とを連通接続する第 1 連通管 2 1 には、吸収塔 1 3 側から順に減圧弁 2 3、フラッシュドラム 2 4 及び熱交換器 2 6 が設けられる。減圧弁 2 3 及びフラッシュドラム 2 4 により吸収塔 1 3 の下端から排出された酸性ガスを含む吸収液が所定の圧力だけ、例えば吸収塔 1 3 内の圧力より 0.1 ~ 0.5 MPa だけ減圧される。これは吸収液に含まれる H_2 、 CH_4 、 CO 、 O_2 、 N_2 、炭素数 2 ~ 10 までの炭化水素化合物などの非酸性ガスのみを放散して吸収塔 1 3 に戻すためである。フラッシュドラム 2 4 の上端と吸収塔 1 3 の下部とは第 1 戻り管 3 1 により連通接続され、この第 1 戻り管 3 1 には補助圧縮機 2 7 が設けられる。また熱交換器 2 6 は、フラッシュドラム 2 4 の下端から排出された酸性ガスを含む低温の吸収液に、分離再生器 4 6 の下端から排出された高

温の吸収液が熱を与えるように構成される。即ち、熱交換器 26 は、上記フラッシュドラム 24 の下端から排出された酸性ガスを含む吸収液を加熱し、かつ分離再生器 46 の下端から排出された高温の吸収液を冷却するように構成される。

【0029】

一方、冷却器 47 により、酸性ガスを含む吸収液 42 が吸収塔 13 内の圧力とほぼ同一に保ちつつ吸収塔 13 内の温度より低い温度に冷却した状態で分離再生器 46 に供給される。具体的には、分離再生器 46 に供給される吸収液 42 の圧力、即ち分離再生器 46 内の圧力は吸収塔 13 内の圧力と同一の圧力、吸収塔 13 内の圧力より僅かに高い圧力、或いは吸収塔 13 内の圧力より僅かに低い圧力の $4 \sim 25 \text{ MPa}$ 、好ましくは $6 \sim 10 \text{ MPa}$ に設定され、分離再生器 46 に供給される吸収液 42 の温度、即ち分離再生器 46 内の温度は吸収塔 13 内の温度より低い $-30 \sim 30$ 、好ましくは $0 \sim 20$ に設定される。ここで、分離再生器 46 内の圧力を吸収塔 13 内の圧力と同一の圧力、吸収塔 13 内の圧力より僅かに高い圧力、或いは吸収塔 13 内の圧力より僅かに低い圧力の $4 \sim 25 \text{ MPa}$ の範囲に限定したのは、酸性ガスを液化するためと吸収液の循環エネルギーの消費を低減するためである。また分離再生器 46 内の温度を $-30 \sim 30$ の範囲に限定したのは、 -30 未満では冷却エネルギーが増大し、 30 を越えると CO_2 などの酸性ガスが液化し難くなるからである。なお、分離再生器 46 内の圧力を吸収塔 13 内の圧力より高くする場合、その圧力差は上記温度低下により酸性ガスを液化できる $0.1 \sim 3 \text{ MPa}$ の範囲内であることが好ましく、分離再生器 46 内の圧力を吸収塔 13 内の圧力より低くする場合、その圧力差は上記温度低下により酸性ガスを液化できる $0.1 \sim 3 \text{ MPa}$ の範囲内であることが好ましい。

10

20

【0030】

このように分離再生器 46 内の圧力及び温度を調整することにより、分離再生器 46 内で液体酸性ガス 41 と吸収液 42 の相互不溶解性及び比重差により吸収液 42 から液体酸性ガス 41 が分離される。具体的には、液体酸性ガス 41 が液体 CO_2 であり、分離再生器 46 内の圧力が 8 MPa である場合、液体 CO_2 が吸収液に対して不溶性となるとともに、吸収液の比重が $1.2 \sim 1.6$ であり、液体 CO_2 の比重が 0.8 であるため、液体 CO_2 及び吸収液の相互不溶解性及び比重差により吸収液が沈み液体 CO_2 が浮いて分離される。また熱交換器 26 は、フラッシュドラム 24 の下端から排出された酸性ガスを含む低温の吸収液から、分離再生器 46 の下端から排出された更に低温の吸収液 42 が熱を奪うように構成される。即ち、熱交換器 26 は、上記フラッシュドラム 24 の下端から排出された酸性ガスを含む吸収液 42 を更に冷却し、かつ分離再生器 46 の下端から排出された更に低温の吸収液 42 を加熱するように構成される。また冷却器 47 と分離再生器 46 との間の第 2 連通管 22 には遠心分離器 48 が設けられる。更に分離再生器 46 の下端は第 2 戻り管 32 により吸収塔 13 の上部に接続され、上記循環ポンプ 17 は第 2 戻り管 32 に設けられる。なお、遠心分離器ではなく、攪拌機を設けてもよい。

30

【0031】

このように構成された精製装置を用いてガスを精製する方法を説明する。

混合ガスを吸収塔 13 に供給する前に、予め循環ポンプ 17 及び補助圧縮機 27 を作動させ、プリ冷却器 19 及び冷却器 47 に水や空気やアンモニアなどの冷媒を流し、遠心分離器 48 を回転させて、吸収液を循環させるとともに、吸収塔 13 及び分離再生器 46 に供給される吸収液 42 の温度をそれぞれ所定の温度にしておく。先ず混合ガスは圧縮機 12 及びプリ冷却器 19 により所定の温度に加熱又は冷却されかつ所定の圧力に昇圧された状態で吸収塔 13 の下部に供給される。これにより吸収液 42 に混合ガスが接触して酸性ガスが吸収液 42 に吸収されるので、非酸性ガスが酸性ガスから分離されて吸収塔 13 の上端から回収される。この回収された非酸性ガスの圧力がユーザ側に必要な圧力より高い場合、例えば上記非酸性ガス (H_2 , CH_4 , CO , O_2 , N_2 , 炭素数 $2 \sim 10$ までの炭化水素化合物等の混合ガス) をガスタービンに用いる場合、現状では 3 MPa 程度の低圧であるため、上記非酸性ガスを一旦膨張タービン又は断熱膨張弁を用いて減圧する。このとき減圧後の非酸性ガスの温度は低くなるので、この低温の非酸性ガスをプリ冷却器 19 及

40

50

び冷却器 47 の冷媒として用いることができる。なお、上記非酸性ガスの減圧に膨張タービンを用いた場合、この膨張タービンで発電できるので、その電力はこの実施の形態の精製装置の設置されている所内の消費に用いることができる。

【0032】

一方、吸収塔 13 の下端から排出された多量の酸性ガスと微量の非酸性ガスを含む吸収液は減圧弁 23 及びフラッシュドラム 24 で所定の圧力だけ減圧される。これにより吸収液に含まれる H_2 、 CH_4 、 CO 、 O_2 、 N_2 、炭素数 2 ~ 10 までの炭化水素化合物などの非酸性ガスのみが放散されて、酸性ガスを含む吸収液と分離される。この放散された非酸性ガスはフラッシュドラム 24 の上端から排出され更に補助圧縮機 27 により加圧されて再び吸収塔 13 に戻される。フラッシュドラム 24 の下端から排出された酸性ガスを含む吸収液 42 は熱交換器 26 で再生吸収液により冷却された後に、冷却器 47 で更に冷却される。このとき吸収液中の酸性ガスが液化して吸収液 42 中に分散する。この液体酸性ガス 41 を含む吸収液 42 は遠心分離器 48 で液体酸性ガス 41 と吸収液 42 との比重差により液体酸性ガス 41 と吸収液 42 にほぼ分離された後に、分離再生器 46 に供給される。通常、吸収液 42 より液体酸性ガス 41 の方が比重が小さいので、液体酸性ガス 41 が遠心分離器 48 の回転中心から離れる方向に移動し、吸収液 42 が遠心分離器 48 の回転中心に近づく方向に移動する。即ち、吸収液 42 は、熱交換器 26 及び冷却器 47 で吸収塔 13 内の圧力とほぼ同一に保たれかつ吸収塔 13 内の温度より低くされることにより吸収液 42 中のガスが液化され、更に遠心分離器 48 で液体酸性ガス 41 と吸収液 42 にほぼ分離された状態で、分離再生器 46 に供給される。液体酸性ガス 41 と吸収液 42 にほぼ分離された状態で分離再生器 46 に供給された液体酸性ガス 41 を含む吸収液 42 は、液体酸性ガス 41 と吸収液 42 との相互不溶解性及び比重差により液体酸性ガス 41 と吸収液 42 に速やかに分相される。通常、吸収液 42 より液体酸性ガス 41 の方が比重が小さいので、液体酸性ガス 41 が速やかに浮いて上相に移行し、吸収液 42 が速やかに沈んで下相に移行する。これにより液体酸性ガス 41 が吸収液 42 から分離されて分離再生器 46 の上部から比較的短時間に効率良く回収される。また分離再生器 46 の下端から排出された酸性ガスを含まない再生された吸収液 42 は、循環ポンプ 17 により搬送され、熱交換器 26 で所定の温度に加熱された後に、吸収塔 13 の上部に供給されて再利用される。なお、液体酸性ガス 41 が液体 CO_2 である場合、回収された液体 CO_2 の一部或いは全部を減圧弁の開放にて断熱膨張させることにより、製品として販売可能なドライアイス（固体 CO_2 ）を製造できる。

【0033】

< 第 2 の実施の形態 >

図 2 は第 2 の実施の形態を示す。図 2 において図 1 と同一符号は同一部品を示す。

この実施の形態では、第 1 の実施の形態の減圧弁、フラッシュドラム、補助圧縮機及び熱交換器が用いられず、吸収塔 13、冷却器 47、遠心分離器 48 及び分離再生器 46 がこの順に上方から下方に向って鉛直方向に並んだ状態で一体的に設けられる。上記以外は第 1 の実施の形態と同一に構成される。

このように構成された精製装置では、吸収塔 13 と冷却器 47 と遠心分離器 48 と分離再生器 46 を一体的に設けたので、装置を小型化できることを除いて、動作は第 1 の実施の形態と略同様であるので、繰返しの説明を省略する。なお、液体酸性ガス 41 が液体 CO_2 である場合、回収された液体 CO_2 の一部或いは全部を減圧弁の開放にて断熱膨張させることにより、製品として販売可能なドライアイス（固体 CO_2 ）を製造できる。

【0034】

< 第 3 の実施の形態 >

図 3 は第 3 の実施の形態を示す。図 3 において図 1 と同一符号は同一部品を示す。

この実施の形態では、有機溶剤を主成分とする吸収液 42 が磁性を有し、分離再生器 46 の下部に磁石 61 が設けられる。磁性を有する吸収液 42 としては、アニオン中に Fe 元素を含む低温溶融塩（常温溶融塩）が挙げられる。また磁石 61 は分離再生器 46 の下部内面に設けることが好ましく、分離再生器 46 は磁石 61 の影響を受けないように非磁

性材料で形成されることが好ましい。上記以外は第1の実施の形態と同一に構成される。

このように構成された精製装置を用いてガスを精製する方法を説明する。

吸収塔13内における動作と、液体酸性ガス41を含む吸収液42が吸収塔13から分離再生器46に供給されるまでの動作は、第1の実施の形態と略同様であるので、繰返しの説明を省略する。吸収塔13内の圧力とほぼ同一の圧力に維持しかつ吸収塔13内の温度より低い温度に維持した分離再生器46に、液体酸性ガス41を含む吸収液42が供給されると、吸収液42より液体酸性ガス41の方が比重が小さいので、液体酸性ガス41と吸収液42の相互不溶解性及び比重差と、磁性を有する吸収液42の磁石61による吸引力とにより、吸収液42と液体酸性ガス41とに速やかに分離される。即ち、液体酸性ガス41が速やかに上相に移行し、吸収液42が速やかに下相に移行する。この結果、液体酸性ガス41を分離再生器46から速やかに回収できるとともに、液体酸性ガス41が取除かれて再生された吸収液42が循環ポンプ17により吸収塔13の上部に供給されて速やかに再利用できる。

10

20

30

40

50

【0035】

<第4の実施の形態>

図4は第4の実施の形態を示す。図4において図1と同一符号は同一部品を示す。

この実施の形態では、添加剤71を添加した吸収液42が貯留された吸収液貯留槽72が設けられる。吸収液として有機溶剤を用いる場合には、添加剤71としては、水、アルコール類、エーテル類及びフェノール類からなる群より選ばれた1種又は2種以上の添加剤が挙げられる。一方、吸収液として水を用いる場合には、添加剤71としては、アルコール類、エーテル類及びフェノール類からなる群より選ばれた1種又は2種以上の添加剤が挙げられる。具体的には、アルコール類としては、メタノール、エタノール等が例示され、エーテル類としては、ジメチルエーテル、エチルエーテル等が例示され、フェノール類としては、フェノール等が例示される。これらの添加剤71は吸収液42の酸性ガスを吸収する能力を殆ど妨げない。また吸収液貯留槽72内の吸収液42には、吸収液100重量%に対して添加剤が1~50重量%、好ましくは5~10重量%添加される。ここで添加剤を1~50重量%の範囲に限定したのは、1重量%未満では吸収液42の粘性を低減する効果あまり得られず、50重量%を越えると吸収液42による酸性ガスの吸収性能に悪影響を及ぼすからである。吸収液貯留槽72には、添加剤71を吸収液42に均一に分散させるために攪拌機73が設けられる。また吸収液貯留槽72の下部は吸収液供給管74により吸収塔13の上部に接続される。更に吸収液供給管74には、吸収液貯留槽72内の添加剤含有吸収液75を吸収塔13の上部に供給する吸収液供給ポンプ76と、吸収液供給管74を開閉する開閉弁77とが設けられる。上記以外は第1の実施の形態と同一に構成される。

このように構成された精製装置を用いてガスを精製する方法を説明する。

先ず吸収液貯留槽72内で吸収液42に添加剤71を添加して攪拌機73により混合すると、吸収液42に添加剤71が分散されて、吸収液42の粘性が低下する。次に開閉弁77を開いて添加剤含有吸収液75を吸収液供給ポンプ76により吸収塔13の上部に所定量だけ供給した後に、開閉弁77を閉じる。更に循環ポンプ17により、第2の実施の形態の吸収液に代えて、添加剤含有吸収液75を吸収塔13と分離再生器46との間を循環させる。この結果、添加剤含有吸収液75が酸性ガスを吸収する能力を殆ど低下させずに吸収塔13で酸性ガスを吸収することができる。また粘度の低い添加剤含有吸収液75が吸収塔13と分離再生器46との間をスムーズに循環するので、吸収液の取扱いが容易になる。上記以外の動作は第1の実施の形態の動作と略同様であるので、繰返しの説明を省略する。

【0036】

<第5の実施の形態>

図5は第5の実施の形態を示す。図5において図4と同一符号は同一部品を示す。

この実施の形態では、添加剤71が貯留された添加剤貯留槽81が分離再生器46の上部に接続され、分離再生器46に圧力調整手段82が設けられ、分離再生器82の下部に

蒸留分離器 8 3 が接続され、蒸留分離器 8 3 に加熱手段 8 4 が設けられる。吸収液として有機溶剤を用いる場合には、添加剤 7 1 としては、水、アルコール類及びエーテル類からなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の添加剤が挙げられ、吸収液として水を用いる場合には、添加剤 7 1 としては、アルコール類又はエーテル類のいずれか一方又は双方の添加剤が挙げられる。また蒸留分離器 8 3 の下部は第 2 戻り管 3 2 により循環ポンプ 1 7 の吸入口に接続される。圧力調整手段 8 2 により分離再生器 4 6 内の圧力が 4 ~ 2 5 M P a、好ましくは 6 ~ 1 0 M P a に調整される。また加熱手段 8 4 により蒸留分離器 8 3 内の温度が 5 0 ~ 2 5 0、好ましくは 1 0 0 ~ 1 5 0 に調整される。ここで、圧力調整手段 8 2 により調整される分離再生器 4 6 内の圧力を 4 ~ 2 5 M P a の範囲に限定したのは、4 M P a 未満では気相が生成されるおそれがあり、2 5 M P a を越えると設備コストが高くなり液体酸性ガス 4 1 の密度が吸収液 4 2 の密度に近づいてしまうからである。また加熱手段 8 4 により調整される蒸留分離器 8 3 内の温度を 5 0 ~ 2 5 0 の範囲に限定したのは、5 0 未満では添加剤 7 1 の完全分離が難しく、2 5 0 を越えると多くのエネルギーが必要となるからである。更に遠心分離器 4 8 と分離再生器 4 6 との間の第 2 連通管 2 2 には逆止弁 8 6 が設けられる。この逆止弁 8 6 は、添加剤含有吸収液 7 5 の遠心分離器 4 8 から分離再生器 4 6 への流れを許容し、添加剤含有吸収液 7 5 の分離再生器 4 6 から遠心分離器 4 8 への流れを阻止するように構成される。なお、第 6 の実施の形態のフェノール類がこの第 7 の実施の形態の添加剤から除かれているのは、フェノール類の沸点が高く、蒸留操作で分離する場合、かなりの高温 (2 5 0 程度) に加熱しないと完全に分離できないからである。上記以外は第 4 の実施の形態と同一に構成される。

このように構成された精製装置を用いてガスを精製する方法を説明する。

冷却器 4 7 により分離再生器 4 6 内の温度を 0 ~ 3 0 の範囲に調整し、圧力調整手段 8 2 により分離再生器 4 6 内の圧力を 4 ~ 2 5 M P a の範囲に調整した状態で、液体酸性ガス 4 1 を含む吸収液 4 2 とともに添加剤 7 1 を分離再生器 4 6 に供給すると、液体酸性ガス 4 1 と添加剤含有吸収液 7 5 の相互不溶解性及び比重差と、吸収液 4 2 に対して相互溶解性を有しかつ液体酸性ガス 4 1 に対して相互不溶解性を有する添加剤 7 1 の添加による吸収液 4 2 中に分散する液体酸性ガス 4 1 の添加剤 7 1 への置換とにより、分離再生器 4 6 の上相に液体酸性ガス 4 1 が移行しかつ分離再生器 4 6 の下相に添加剤含有吸収液 7 5 が移行して、液体酸性ガス 4 1 と添加剤含有吸収液 7 5 とが速やかに分離される。次に加熱手段 8 4 により蒸留分離器 8 3 内を 5 0 ~ 2 5 0、好ましくは 1 0 0 ~ 1 5 0 の温度に加熱した状態で、分離再生器 4 6 の下部から排出された添加剤含有吸収液 7 5 を蒸留分離器 8 3 に供給すると、添加剤含有吸収液 7 5 中の添加剤 7 1 が吸収液 4 2 から蒸留分離される。この結果、添加剤 7 1 と吸収液 4 2 を分離した状態で回収できるので、添加剤 7 1 の除去された吸収液 4 2 が吸収塔 1 3 に供給され、吸収液 4 2 が除去された添加剤 7 1 が添加剤貯留槽 8 1 に供給されて、吸収液 4 2 及び添加剤 7 1 をそれぞれ直ぐに再利用できるとともに、吸収液 4 2 が酸性ガスを吸収する能力を全く低下させずに吸収塔 1 3 で酸性ガスを吸収することができる。上記以外の動作は第 1 の実施の形態の動作と略同様であるので、繰返しの説明を省略する。

【 0 0 3 7 】

< 第 6 の実施の形態 >

図 6 は第 6 の実施の形態を示す。図 6 において図 5 と同一符号は同一部品を示す。

この実施の形態では、酸性ガスが CO_2 ガスであり、分離再生器 4 6 内の圧力を 4 ~ 2 5 M P a、好ましくは 6 ~ 1 0 M P a に保つ圧力調整手段 8 2 が分離再生器 4 6 に設けられ、水が貯留された水貯留槽 9 1 が分離再生器 4 6 の下部に接続される。また分離再生器 4 6 には固液分離器 9 2 が接続され、固液分離器 9 2 の上部にはサブ分離再生器 9 3 が接続される。サブ分離再生器 9 3 の下部は第 2 戻り管 3 2 により循環ポンプ 1 7 の吸入口に接続される。ここで、圧力調整手段 8 2 により調整される分離再生器 4 6 内の圧力を 4 ~ 2 5 M P a の範囲に限定したのは、4 M P a 未満では CO_2 ハイドレートを生成し難しく、2 5 M P a を越えると設備コストが高くなり液体 CO_2 4 1 の密度が吸収液 4 2 の密度に近づいてしまうからである。また固液分離器 9 2 としては、フィルタ、遠心分離器等が挙

げられる。上記以外は第5の実施の形態と同一に構成される。

このように構成された精製装置を用いてガスを精製する方法を説明する。

圧力調整手段82により分離再生器46内を4~25MPaという高圧に保った状態で、水貯留槽91から水を分離再生器46内の液体CO₂を含む吸収液中に供給すると、液体CO₂の一部がハイドレート化する、即ち雪状又はシャーベット状に固化する。このCO₂ハイドレート及び液体CO₂を含む吸収液を固液分離器92に供給すると、CO₂ハイドレートと液体CO₂と吸収液とに分離され、CO₂ハイドレートは固液分離器92の下部から排出される。一方、固液分離器92内の液体CO₂と吸収液をサブ分離再生器93に供給すると、液体CO₂41と吸収液42の相互不溶解性及び比重差により、液体CO₂41と吸収液42とに分離される。このようにCO₂ハイドレートを生成させることにより、より速やかに液体CO₂41を吸収液42から分離することができる。上記以外の動作は第1の実施の形態の動作と略同様であるので、繰返しの説明を省略する。

10

【0038】

<第7の実施の形態>

図7は第7の実施の形態を示す。

この実施の形態では、燃料を改質、CO変成及びCO除去してH₂及びCO₂の混合ガスとした後に、この混合ガスを上記第1~第6の実施の形態のガスの精製方法又はガスの精製装置のいずれかを用いてH₂及びCO₂に分離回収し、更にこの分離回収されたH₂を水素ステーションに供給するとともに、分離回収されたCO₂を断熱膨張させてドライアイス(固体CO₂)を製造するように構成される。燃料としては、脱硫ガソリン、ナフサ、灯油、メタノール、ジメチルエーテル、液化石油ガス及び天然ガスからなる群より選ばれた1種又は2種以上の燃料が挙げられる。この燃料の改質はスチーム改質、部分酸化、或いは超臨界水改質であり、上記改質により燃料がH₂及びCOに改質される。またCO変成により大部分のCOがCO₂に変成され、CO除去により僅かに残ったCOが除去される。そして残ったH₂及びCO₂の混合ガスは上記第1~第6の実施の形態のガスの精製方法又はガスの精製装置のいずれかを用いて高圧H₂及び気体状態又は液体状態のCO₂に分離される。更に高圧H₂は水素ステーションに供給され、水素燃料電池自動車の燃料となる。一方、CO₂を液体状態で回収する場合、この回収された液体CO₂の一部或いは全部を減圧弁の開放にて断熱膨張させることにより、製品として販売可能なドライアイスを製造できる。またCO₂を気体状態で回収する場合、この回収されたCO₂ガスを加圧して液体CO₂にした後に、この液体CO₂の一部或いは全部を減圧弁の開放にて断熱膨張させることにより、製品として販売可能なドライアイス(固体CO₂)を製造できる。

20

30

【0039】

<第8の実施の形態>

図8は第8の実施の形態を示す。

この実施の形態では、燃料を車上で改質、CO変成及びCO除去してH₂及びCO₂の混合ガスとした後に、この混合ガスを上記第1~第6の実施の形態のガスの精製方法又はガスの精製装置のいずれかを用いてH₂及びCO₂に分離回収し、更にこの分離回収されたH₂を燃料電池に供給するシステムが、燃料電池を駆動源とする車上改質型車両に搭載される。燃料としては、脱硫ガソリン、ナフサ、灯油、メタノール、ジメチルエーテル、液化石油ガス及び天然ガスからなる群より選ばれた1種又は2種以上の燃料が挙げられる。この燃料の改質はスチーム改質であり、このスチーム改質により燃料がH₂及びCOに改質される。またCO変成により大部分のCOがCO₂に変成され、CO除去により僅かに残ったCOが除去される。そして残ったH₂及びCO₂の混合ガスは上記第1~第6の実施の形態のガスの精製方法又はガスの精製装置のいずれかを用いて高圧H₂及び液体CO₂に分離される。更に高圧H₂は燃料電池に供給されるとともに、液体CO₂は一時的に車両に貯留され後でまとめて降ろされる。この結果、種々の燃料から高圧のH₂を製造しながら、液体CO₂を効率良く回収できる。即ち、CO₂を液状で回収し、一時的に車上に貯留することにより、CO₂ゼロエミッション自動車を実現できる。

40

【0040】

50

なお、凝集剤を分離再生器内の液体酸性ガスを含む吸収液に添加してもよい。この場合、凝集剤を貯留する凝集剤槽を分離再生器に接続する。凝集剤槽に貯留された凝集剤を分離再生器内の液体酸性ガスを含む吸収液に添加することにより、吸収液中に分散している液体酸性ガス（分散液体）を凝集させることができる。このため、分離再生器の下部を循環ポンプの吸入口に接続し、分離再生器内の圧力を4～25 MPaに設定し、かつ温度を0～30に設定すれば、分離再生器内で液体酸性ガスと凝集剤含有吸収液との比重差分離が速やかに進行するので、液体酸性ガスと凝集剤含有吸収液とに速やかに分離され、凝集剤含有吸収液が蒸留分離器に供給される。一方、分離再生器の下部を加熱手段付きの蒸留分離器に接続し、蒸留分離器の下部を循環ポンプの吸入口に接続し、更に蒸留分離器の上部を凝集剤槽に接続すれば、分離再生器内で液体酸性ガスと凝集剤含有吸収液との比重差分離が速やかに進行するとともに、蒸留分離器内の凝集剤が吸収液から蒸留分離されるので、液体酸性ガスと凝集剤と吸収液とに速やかに分離され、吸収液のみが吸収塔に供給される。

10

また、上記第1～6の実施の形態の精製方法又は精製装置を、石油精製プラントやアンモニアプラントから排出される高圧ガス源、CO₂の高い鉄鋼排ガス（CO₂濃度：約27%）や発酵ガス（CO₂濃度：約30～40%）等の低圧ガス源に適用して、即ち、これらのガス源を上記第1～6の実施の形態の精製方法又は精製装置の吸収塔に供給して、液体CO₂又はドライアイスを製造してもよい。上記第1～6の実施の形態の精製方法又は精製装置は、基本的には物理吸収法を用いているため、従来（既存）の液体CO₂生産プラントのランニングコストの70～80%を占めている再生エネルギーコスト、再生ガス（CO₂）圧縮コスト、再生ガス（CO₂）の冷凍コスト及び再生吸収液の再圧縮コスト等をほぼ不要にできる。この結果、減価償却がある程度済んだ液体CO₂製造設備に対しては、このまま現有設備を運転し続けるより、上記第1～6の実施の形態の精製方法又は精製装置を採用した設備に置き換えた方がコストの上でメリットがある。

20

【実施例】

【0041】

次に本発明の実施例を詳しく説明する。

<実施例1>

平均分子量200の市販の一級ポリエチレングリコールを吸収液として用いた。この吸収液を実施例1とした。

30

<試験1及び評価>

実施例1の吸収液に純度99.99体積%の高純度のCO₂ガスを接触させた。具体的には、気液平衡測定装置を用いて、CO₂ガスの吸収液への溶解度を測定した。測定温度は35に一定にし、圧力は大気圧～0.5 MPaまで段階的に変化させた。原料ガスであるCO₂ガスの総量や吸収されなかったCO₂ガスの量から、CO₂ガスの吸収液への溶解度を算出し、その結果を図9に示す。

図9から明らかなように、CO₂ガスの吸収液への溶解度は大きく、かつ圧力が上昇するに従って増大することが分かった。

【0042】

<試験2及び評価>

40

実施例1の吸収液を用いて、H₂Sガス及びCOSガスの各種ガス（酸性ガス）との気液平衡試験を、各種ガスの種類毎にそれぞれ別々に行った。上記H₂Sガス及びCOSガスの純度はそれぞれ99.9体積%と高純度であった。具体的には、高圧気液平衡測定装置を用いて、上記H₂Sガス及びCOSガスの各種ガスの吸収液への溶解度をそれぞれ測定した。測定温度は35に一定にし、圧力は大気圧～0.25 MPaに段階的に変化させた。各種ガスの量や吸収されなかった各種ガスの量から、H₂Sガス及びCOSガスの各種ガスの吸収液への溶解度をそれぞれ算出し、その結果を図10に示す。

図10から明らかなように、H₂Sガス及びCOSガスの各種ガスの吸収液への溶解度は非常に大きく、かつ圧力が上昇するに従って増大することが分かった。

【0043】

50

< 試験 3 及び評価 >

実施例 1 の吸収液を用いて、 H_2 ガス、 CH_4 ガス、 CO ガス及び N_2 ガスの各種ガス（非酸性ガス）との気液平衡試験を、各種ガスの種類毎にそれぞれ別々に行った。上記 H_2 ガスの純度は 99.99 体積% 以上であり、 CH_4 ガスの純度は 99.97 体積% 以上であり、 CO ガスの純度は 99.97 体積% 以上であり、 N_2 ガスの純度は 99.999 体積% 以上であった。具体的には、高圧気液平衡測定装置を用いて、上記 H_2 ガス、 CH_4 ガス、 CO ガス及び N_2 ガスの各種ガスの吸収液への溶解度をそれぞれ測定した。測定温度は 35 に一定にし、圧力は大気圧 ~ 0.5 MPa に段階的に変化させた。各種ガスの量や吸収されなかった各種ガスの量から、 H_2 ガス、 CH_4 ガス、 CO ガス及び N_2 ガスの各種ガスの吸収液への溶解度をそれぞれ算出し、その結果を図 11 に示す。

10

図 11 から明らかなように、 H_2 ガス、 CH_4 ガス、 CO ガス及び N_2 ガスの各種ガスの吸収液への溶解度は非常に小さく、殆ど吸収されないことが分かった。

【0044】

< 試験 4 及び評価 >

実施例 1 の吸収液を用いて、液体 CO_2 との相互不溶解性及び比重差による相分離の度合いを確認するために、温度 20 で圧力 7 MPa に設定した高圧容器（外部から視認可能な透明部材により形成される。）に、上記吸収液と液体 CO_2 をそれぞれ注入した。注入した吸収液（比重 1.13）と液体 CO_2 （比重 0.81）は相互不溶解性及び比重差により 2 相になっていた。次に上記高圧容器内の吸収液と液体 CO_2 を、攪拌機により 5 分間攪拌し、均一相になった後に、攪拌機を停止し、10 分間静置した。この静置した後の高圧容器内の吸収液と液体 CO_2 の様子を図 12 に示す。

20

図 12 から明らかなように、攪拌した後に静置することにより、吸収液と液体 CO_2 は再び分相することが分かった。これは、吸収液と液体 CO_2 が、相互に不溶解でありかつ比重差が大きいために、速やかに 2 相に分離されたものと考えられる。また攪拌する前の 2 相の液面と、攪拌して静置した後の 2 相の液面はそれぞれ全く同じレベルであった。

【図面の簡単な説明】

【0045】

【図 1】本発明第 1 実施形態のガスの精製方法及びその装置の断面構成図である。

【図 2】本発明の第 2 実施形態を示す図 1 に対応する断面構成図である。

【図 3】本発明の第 3 実施形態を示す図 1 に対応する断面構成図である。

30

【図 4】本発明の第 4 実施形態を示す図 1 に対応する断面構成図である。

【図 5】本発明の第 5 実施形態を示す図 1 に対応する断面構成図である。

【図 6】本発明の第 6 実施形態を示す図 1 に対応する断面構成図である。

【図 7】本発明の第 7 実施形態のシステムを示す構成図である。

【図 8】本発明の第 8 実施形態のシステムを示す構成図である。

【図 9】測定温度 35 における実施例 1 の吸収液中への CO_2 ガスの溶解度の圧力変化に伴う変化を示す図である。

【図 10】測定温度 35 における実施例 1 の吸収液中への H_2S ガス及び CO_2S ガスの溶解度の圧力変化に伴う変化を示す図である。

【図 11】測定温度 35 における実施例 1 の吸収液中への H_2 ガス、 CH_4 ガス、 CO ガス及び N_2 ガスの溶解度の圧力変化に伴う変化を示す図である。

40

【図 12】吸収液（ポリエチレングリコール）と液体 CO_2 との相分離の様子を示す写真図である。

【符号の説明】

【0046】

12 圧縮機

13 吸収塔

17 循環ポンプ

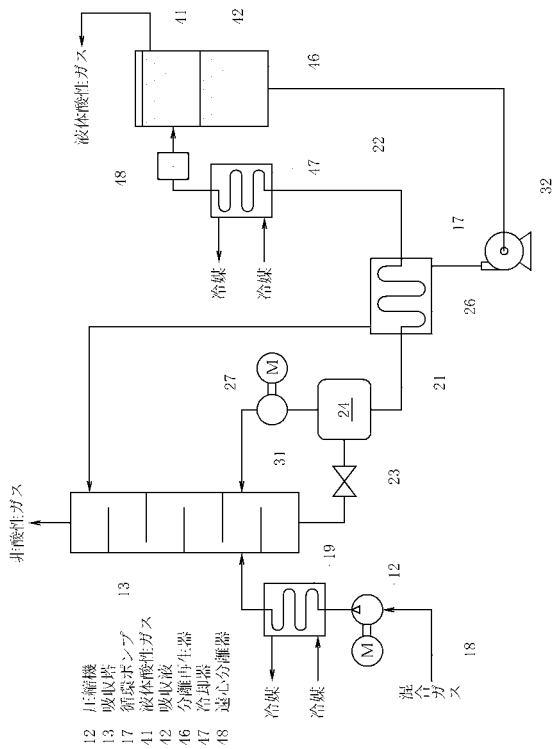
41 液体酸性ガス、液体 CO_2

42 吸収液

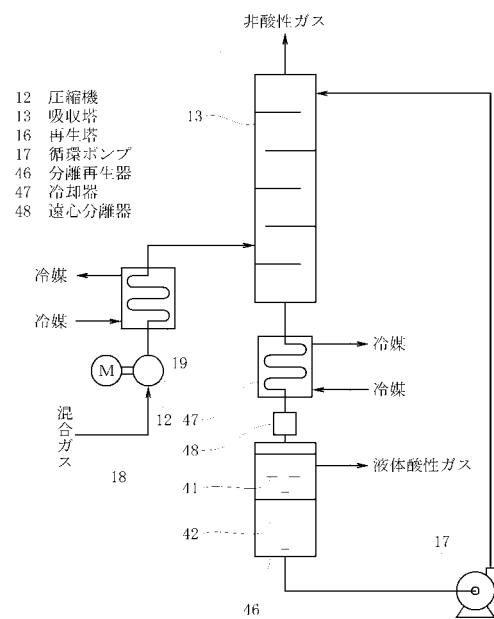
50

- 4 6 分離再生器
- 4 7 冷却器
- 4 8 遠心分離器
- 6 1 磁石
- 7 1 添加剤
- 7 2 吸収液貯留槽
- 7 5 添加剤含有吸収液
- 8 1 添加剤貯留槽
- 8 2 圧力調整手段
- 8 3 蒸留分離器
- 8 4 加熱手段
- 9 1 水貯留槽

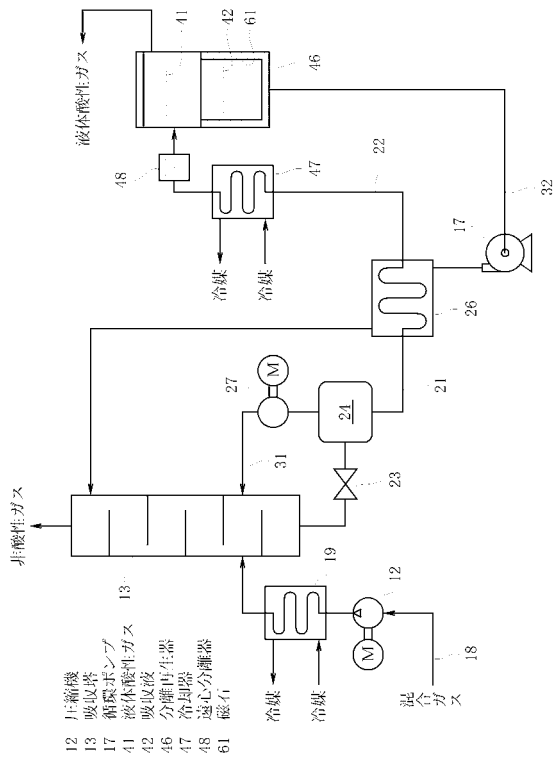
【 図 1 】



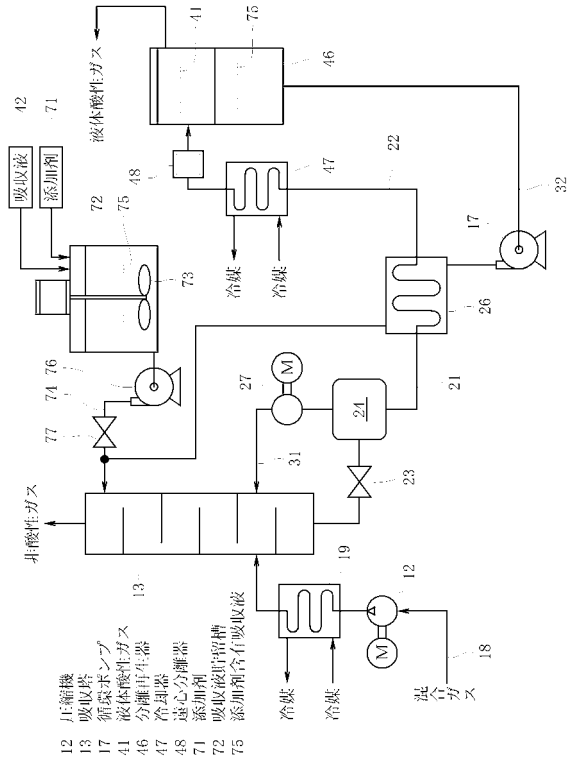
【 図 2 】



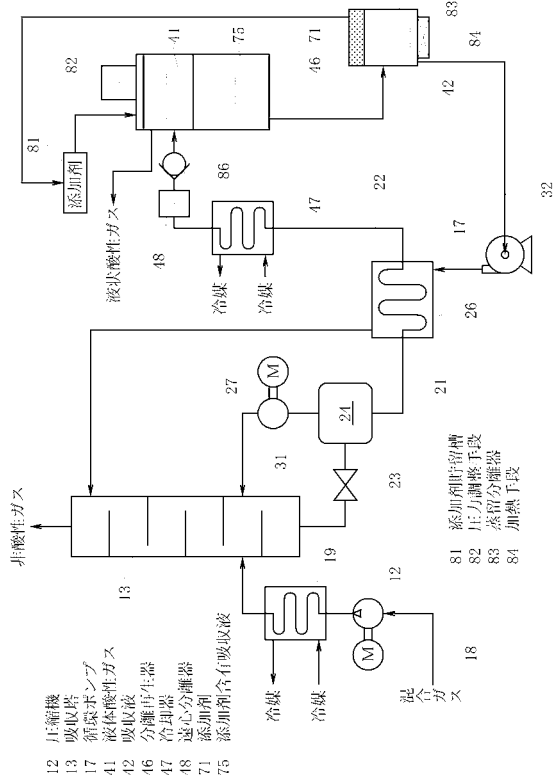
【図 3】



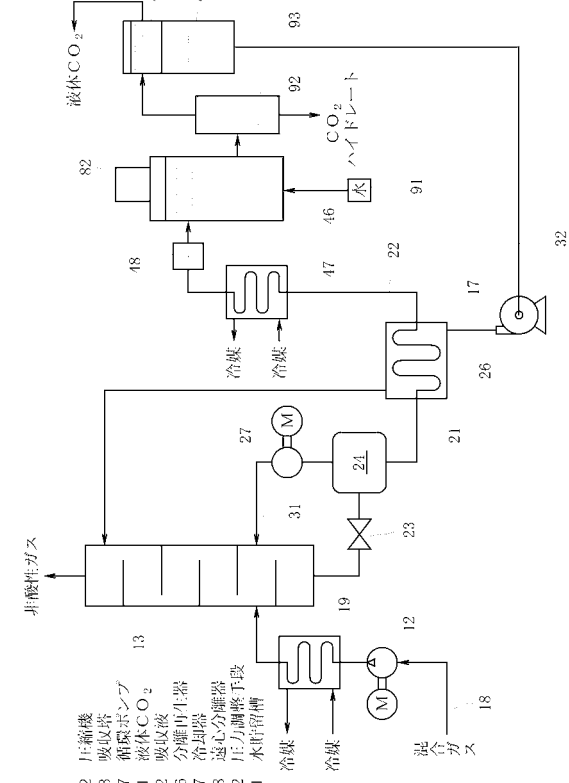
【図 4】



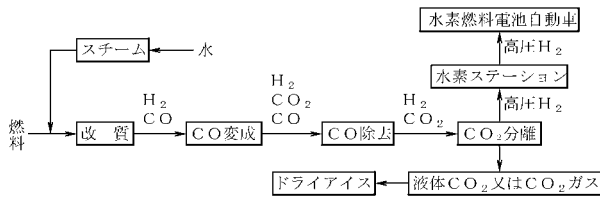
【図 5】



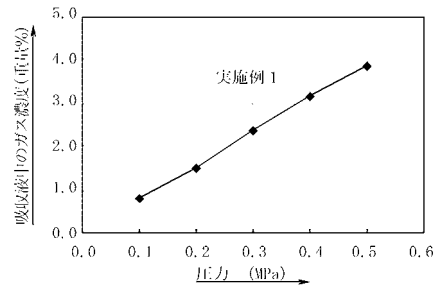
【図 6】



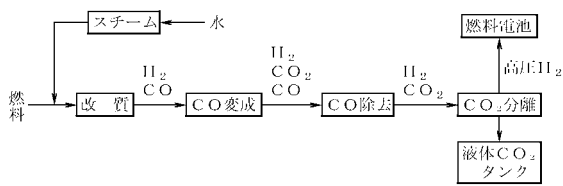
【 図 7 】



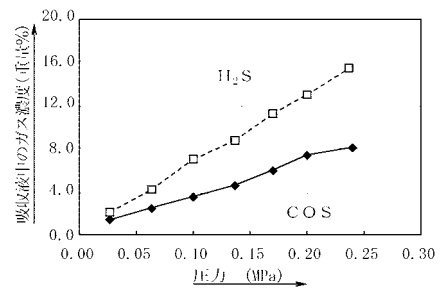
【 図 9 】



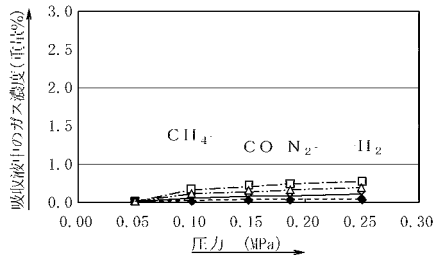
【 図 8 】



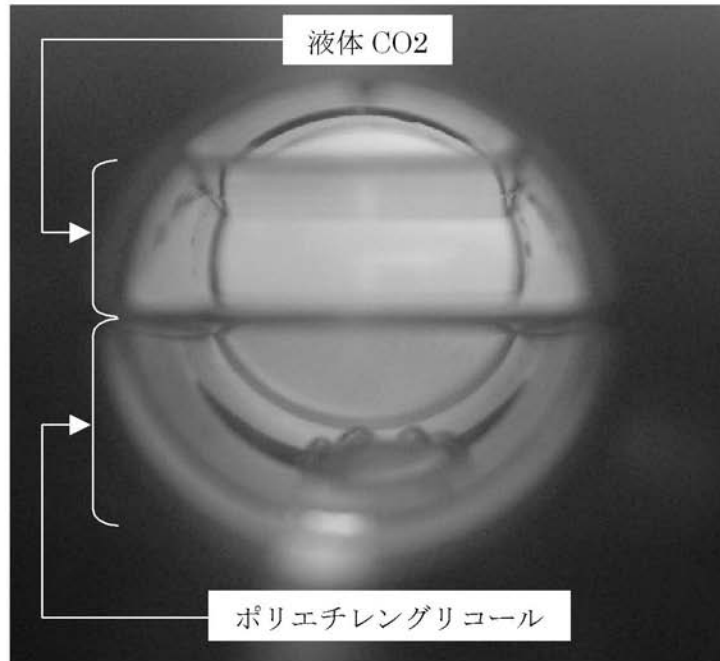
【 図 10 】



【 図 11 】



【 図 1 2 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード(参考)
B 0 1 D 53/40 (2006.01)		C 1 0 K 1/16	5 H 0 2 7
B 0 1 D 53/77 (2006.01)		B 0 1 D 53/34	1 1 8 E
B 0 1 D 53/50 (2006.01)		B 0 1 D 53/34	1 2 5 N
B 0 1 D 53/52 (2006.01)		B 0 1 D 53/34	1 2 7 B
B 0 1 D 53/56 (2006.01)		B 0 1 D 53/34	1 3 0 D
B 0 1 D 53/58 (2006.01)		B 0 1 D 53/34	1 3 1
B 0 1 D 53/60 (2006.01)		B 0 1 D 53/34	1 3 3
B 0 1 D 53/62 (2006.01)		B 0 1 D 53/34	1 3 5 Z
B 0 1 D 53/48 (2006.01)		B 0 1 D 53/34	1 2 1 B
B 0 1 D 53/54 (2006.01)		B 0 1 D 53/34	1 2 1 C
C 1 0 L 3/10 (2006.01)		B 0 1 D 53/34	1 2 1 E
H 0 1 M 8/06 (2006.01)		B 0 1 D 53/34	1 2 0 F
		C 1 0 L 3/00	B
		H 0 1 M 8/06	G

(72)発明者 梅村 昭男

埼玉県さいたま市大宮区北袋町1丁目297番地 三菱マテリアル株式会社システム事業センター内

(72)発明者 太田 和明

埼玉県さいたま市大宮区北袋町1丁目297番地 三菱マテリアル株式会社システム事業センター内

(72)発明者 傳 建順

茨城県那珂市向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社エネルギー事業センター那珂エネルギー開発研究所内

Fターム(参考) 4D002 AA02 AA03 AA04 AA06 AA09 AA12 AA13 AA15 AB01 AC05
AC07 AC10 BA02 BA13 CA02 DA34 DA35 DA70 EA07 FA01
GA01 GA03 GB03 GB04 HA01 HA08
4D020 AA03 AA04 AA05 AA06 AA08 AA10 BA21 BA23 BB03 BB04
CB18 CC09 CC10 CC12 CD10 DA03 DB02 DB04
4G140 FA01 FB04 FC04 FE01
4G146 JA02 JB04 JC05 JD01
4H060 AA01 AA02 BB04 BB08 BB23 DD12 DD14 DD21 FF04 FF13
GG02
5H027 AA02 BA16 DD09