



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119866240 A

(43) 申请公布日 2025. 04. 22

(21) 申请号 202380059126.3

(22) 申请日 2023.08.29

(30) 优先权数据

2022-139539 2022.09.01 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.02.11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/031181 2023.08.29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/048568 JA 2024.03.07

(71) 申请人 日本碍子株式会社

地址 日本国爱知县

(72) 发明人 安藤淳一 高桥道夫 大熊裕介

菅博史 柴垣行成

(74) 专利代理机构 北京旭知行专利代理事务所

(普通合伙) 11432

专利代理师 王轶 郑雪娜

(51) Int.Cl.

B01D 53/04 (2006.01)

C01B 32/50 (2006.01)

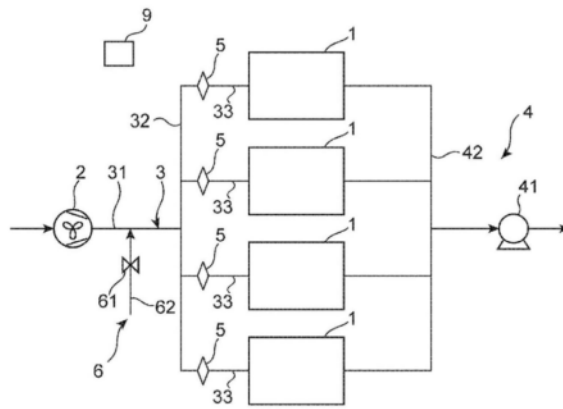
权利要求书1页 说明书12页 附图3页

(54) 发明名称

酸性气体回收系统

(57) 摘要

本发明提供能够提高酸性气体的吸附量且能够抑制酸性气体吸附材料劣化的酸性气体回收系统。本发明的实施方式所涉及的酸性气体回收系统具备：包含酸性气体吸附材料的多个酸性气体吸附装置、以及流体供给线。流体供给线将流体向多个酸性气体吸附装置分别分配而供给。流体供给线具备：分支部、以及多个分流部。多个分流部分别将分支部和各酸性气体吸附装置连接。在多个分流部分别设置有阻力体。



1. 一种酸性气体回收系统,其具备:
多个酸性气体吸附装置,该多个酸性气体吸附装置包含酸性气体吸附材料;以及
流体供给线,该流体供给线将流体向所述多个酸性气体吸附装置分别分配而供给,
所述流体供给线具备:分支部;以及多个分流部,该多个分流部将所述分支部和所述多
个酸性气体吸附装置分别连接,
在所述多个分流部分别设置有阻力体。
2. 根据权利要求1所述的酸性气体回收系统,其中,
所述酸性气体为二氧化碳。
3. 根据权利要求1或2所述的酸性气体回收系统,其能够实施以下工序:
吸附工序,该工序中,向所述多个酸性气体吸附装置供给包含酸性气体的待处理气体,
使酸性气体吸附于所述酸性气体吸附材料;以及脱离工序,该工序中,对所述多个酸性气体
吸附装置进行加热,使酸性气体自所述酸性气体吸附材料脱离,且向所述多个酸性气体吸
附装置供给脱离气体,
所述脱离工序中,所述阻力体的流路阻力大于所述多个酸性气体吸附装置各自的流路
阻力。
4. 根据权利要求3所述的酸性气体回收系统,其中,
所述阻力体能够改变流路阻力,
所述吸附工序中,所述阻力体的流路阻力小于所述多个酸性气体吸附装置各自的流路
阻力。
5. 根据权利要求4所述的酸性气体回收系统,其中,
还具备:能够对所述阻力体的流路阻力进行控制的控制部。
6. 根据权利要求3所述的酸性气体回收系统,其中,
还具备:能够绕过所述阻力体的迂回线。

酸性气体回收系统

技术领域

[0001] 本发明涉及酸性气体回收系统。

背景技术

[0002] 近年来,为了减少环境负荷,努力对大气中所含的酸性气体进行分离、回收。作为该酸性气体,主要可以举出导致全球变暖的二氧化碳(以下有时称为CO₂)。作为上述努力的代表例,已知有二氧化碳回收·利用·储存(Carbon dioxide Capture,Utilization and Storage:CCUS)循环。作为像这样的二氧化碳的分离·回收中使用的二氧化碳吸附装置,提出了气体分离单元,该气体分离单元具备填充有颗粒状的二氧化碳吸附材料的吸附材料层(例如参见专利文献1)。气体分离单元中,颗粒状的二氧化碳吸附材料于规定的吸附温度自从吸附材料层通过的气体流体中吸附CO₂,当被加热到超过吸附温度的脱离温度时,将所吸附的CO₂脱离。为了便宜地提供CO₂回收系统,考虑减少CO₂供给用送风机的设备数并将脱离气体向多个CO₂吸附装置分别分配而供给的情形。然而,多个CO₂吸附装置的流路阻力(压力损失)有时彼此不同。这种情况下,脱离工序中,针对于流路阻力相对小的CO₂吸附装置的脱离气体的流量相对变多,针对于流路阻力相对大的CO₂吸附装置的脱离气体的流量相对变少。于是,与脱离气体的流量相应地在多个CO₂吸附装置之间产生温度不均,流路阻力相对小的CO₂吸附装置的温度有可能过度上升。如果CO₂吸附装置的温度过度上升,则因CO₂吸附材料的挥发及热分解等而劣化,CO₂的吸附容量降低。另外,流路阻力相对大的CO₂吸附装置具有如下问题:温度较低,达不到CO₂脱离所需要的温度,CO₂的吸附容量降低。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:国际公开第2014/170184号

发明内容

[0006] 本发明的主要目的在于,提供能够提高酸性气体的吸附量且能够抑制酸性气体吸附材料劣化的酸性气体回收系统。

[0007] [1]本发明的实施方式所涉及的酸性气体回收系统具备:多个酸性气体吸附装置、以及流体供给线。多个酸性气体吸附装置分别包含酸性气体吸附材料。流体供给线将流体向多个酸性气体吸附装置分别分配而供给。流体供给线具备:分支部、以及多个分流部。多个分流部分别将分支部和多个酸性气体吸附装置分别连接。在多个分流部分别设置有阻力体。

[0008] [2]上述[1]所述的酸性气体回收系统中,上述酸性气体可以为二氧化碳。

[0009] [3]上述[1]或[2]所述的酸性气体回收系统中,可以为能够实施以下工序:吸附工序,该工序中,向上述多个酸性气体吸附装置供给包含酸性气体的待处理气体,使酸性气体吸附于上述酸性气体吸附材料;以及脱离工序,该工序中,对上述多个酸性气体吸附装置进行加热,使酸性气体自上述酸性气体吸附材料脱离,且向上述多个酸性气体吸附装置供给

脱离气体。上述脱离工序中,上述阻力体的流路阻力大于上述多个酸性气体吸附装置各自的流路阻力。

[0010] [4]上述[3]所述的酸性气体回收系统中,上述阻力体可以为能够改变流路阻力。上述吸附工序中,上述阻力体的流路阻力小于上述多个酸性气体吸附装置各自的流路阻力。

[0011] [5]上述[4]所述的酸性气体回收系统可以进一步具备控制部。控制部能够对上述阻力体的流路阻力进行控制。

[0012] [6]上述[3]至[5]中的任一项所述的酸性气体回收系统可以进一步具备:能够绕过上述阻力体的迂回线。

[0013] 发明效果

[0014] 根据本发明的实施方式,可以实现能够提高酸性气体的吸附量且能够抑制酸性气体吸附材料劣化的酸性气体回收系统。

附图说明

[0015] 图1是本发明的1个实施方式所涉及的酸性气体回收系统的概要构成图。

[0016] 图2是图1的酸性气体回收系统具备的酸性气体吸附装置的一个实施方式的概要构成图。

[0017] 图3是图1的酸性气体回收系统具备的酸性气体吸附装置的另一实施方式的概要立体图。

[0018] 图4是图3的酸性气体吸附装置的概要截面图。

[0019] 图5是本发明的另一实施方式所涉及的酸性气体回收系统的概要构成图。

具体实施方式

[0020] 以下,参照附图,对本发明的实施方式进行说明,不过,本发明不限于这些实施方式。另外,为了使说明更加明确,与实施方式相比,附图有时示意性地表示各部分的宽度、厚度、形状等,不过,只不过是一例,并不限定本发明的解释。

[0021] A.酸性气体回收系统的概要

[0022] 图1是本发明的1个实施方式所涉及的酸性气体回收系统的概要构成图。

[0023] 图示例的酸性气体回收系统100具备:多个酸性气体吸附装置1、以及流体供给线3。多个酸性气体吸附装置1分别包含酸性气体吸附材料。流体供给线3将流体向多个酸性气体吸附装置1分别分配而供给。流体供给线3具备:分支部32、以及多个分流部33。多个分流部33分别将分支部32和多个酸性气体吸附装置1分别连接。在多个分流部33分别设置有阻力体5。

[0024] 代表性地,酸性气体回收系统100能够实施吸附工序和脱离工序。下文中详细说明,吸附工序中,向多个酸性气体吸附装置1供给包含酸性气体的待处理气体,使酸性气体吸附于酸性气体吸附材料。脱离工序中,对多个酸性气体吸附装置1进行加热,使酸性气体自酸性气体吸附材料脱离,且向多个酸性气体吸附装置1供给脱离气体。

[0025] 根据本发明的1个实施方式,多个酸性气体吸附装置1以它们并列的方式与流体供给线3连接。流体供给线3能够在吸附工序中将待处理气体向多个酸性气体吸附装置1分别

分配而供给。结果,能够使酸性气体一并吸附于多个酸性气体吸附装置1的酸性气体吸附材料,从而能够减少酸性气体供给用送风机的设备数,因此,能够便宜地提供酸性气体回收系统。另外,脱离工序中,多个酸性气体吸附装置1被加热,且流体供给线3将脱离气体向多个酸性气体吸附装置1分别分配而供给。

[0026] 然而,多个酸性气体吸附装置的流路阻力(压力损失)有时彼此不同。这种情况下,脱离工序中,针对于流路阻力相对小的酸性气体吸附装置的脱离气体的流量相对变多,针对于流路阻力相对大的酸性气体吸附装置的脱离气体的流量相对变少。于是,与脱离气体的流量相应地在多个酸性气体吸附装置之间产生温度不均,流路阻力相对小的酸性气体吸附装置的温度有可能过度上升。如果酸性气体吸附装置的温度过度上升,则因酸性气体吸附材料的挥发及热分解等而劣化,酸性气体的吸附容量降低。另外,流路阻力相对大的酸性气体吸附装置中,温度较低,达不到酸性气体脱离所需要的温度,酸性气体的吸附容量降低。

[0027] 就这一点而言,本发明的1个实施方式中,在将分支部32和各酸性气体吸附装置1连接的分流部33设置有阻力体5。因此,与多个酸性气体吸附装置1的流路阻力(压力损失)相比,流通于各酸性气体吸附装置1的脱离气体的流量更依赖于阻力体5的流路阻力。结果,脱离工序中,能够使流通于各酸性气体吸附装置1的脱离气体的流量均匀化,从而能够抑制酸性气体吸附装置1的温度过度上升、甚至酸性气体吸附材料的劣化。

[0028] 1个实施方式中,脱离工序中的阻力体5的流路阻力大于多个酸性气体吸附装置1各自的流路阻力。脱离工序中的阻力体5的流路阻力例如为0.001kPaG(表压)以上,优选为0.1kPaG以上,例如为5kPaG以下,优选为1kPaG以下。流路阻力为压损阻力,例如可以通过在阻力体前后及酸性气体吸附装置的前后设置的差压计来测定。阻力体5的流路阻力与酸性气体吸附装置1的流路阻力之差例如为0.01kPaG(表压)以上,优选为0.1kPaG以上,例如为4.5kPaG以下,优选为0.9kPaG以下。

[0029] 如果脱离工序中的阻力体的流路阻力和/或阻力体与酸性气体吸附装置的流路阻力之差为上述下限以上,则能够稳定地抑制酸性气体吸附装置的流路阻力对脱离气体的流量造成影响。如果脱离工序中的阻力体的流路阻力和/或阻力体与酸性气体吸附装置的流路阻力之差为上述上限以下,则能够在脱离工序中将脱离气体以能量可行的范围供给到酸性气体吸附装置。

[0030] 脱离工序中,供脱离气体通过的阻力体5的摩擦损失系数例如为0.020~2.000,优选为0.023~1.500。代表性地,由科尔布鲁克公式或穆迪图求出摩擦损失系数。

[0031] 脱离工序中,供脱离气体通过的酸性气体吸附装置1的摩擦损失系数例如为0.010~0.500,优选为0.015~0.350。

[0032] 1个实施方式中,阻力体5能够改变流路阻力。吸附工序中的阻力体5的流路阻力越低越理想,代表性地,小于脱离工序中的阻力体5的流路阻力。吸附工序中的阻力体5的流路阻力例如为20kPaG(表压)以下,优选为1kPaG以下,更优选为0.1kPaG以下,进一步优选为0.08kPaG以下,特别优选为0.0008kPaG以下。如果吸附工序中的阻力体的流路阻力为上述上限以下,则能够在吸附工序中向各酸性气体吸附装置高效地供给待处理气体。应予说明,吸附工序中的阻力体的流路阻力的下限例如为0.0001kPaG以上,另外例如为0.01kPaG以上。

[0033] 1个实施方式中,吸附工序中的阻力体5的流路阻力小于多个酸性气体吸附装置1各自的流路阻力。由此,能够向酸性气体吸附装置更高效地供给待处理气体。

[0034] 吸附工序中,供待处理气体通过的阻力体5的摩擦损失系数例如为0.010~0.050,优选为0.015~0.045。

[0035] 吸附工序中,供待处理气体通过的酸性气体吸附装置1的摩擦损失系数例如为0.010~0.050,优选为0.013~0.045。

[0036] 另外,如图5所示,酸性气体回收系统100可以进一步具备绕过阻力体5的迂回线34。由此,如果切换流路,则能够绕过阻力体5。因此,吸附工序中,能够经由迂回线而向各酸性气体吸附装置高效地供给待处理气体。这种情况下,阻力体5的流路阻力(压力损失)可以在吸附工序及脱离工序中恒定。阻力体5的流路阻力恒定的情况下,其范围例如与上述脱离工序中的阻力体5的流路阻力的范围相同。

[0037] 作为待处理气体包含的酸性气体,例如可以举出:二氧化碳(CO₂)、硫化氢、二氧化硫、二氧化氮、二甲基硫醚(DMS)、氯化氢等。1个实施方式中,酸性气体为二氧化碳(CO₂),待处理气体为含CO₂气体。含CO₂气体可以除了含有CO₂以外,还含有氮。关于含CO₂气体,代表性地为空气(大气)。含CO₂气体中的CO₂浓度例如为100ppm(体积基准)以上且2体积%以下。

[0038] 以下,对酸性气体为二氧化碳(CO₂)的情形进行详细说明。

[0039] B.酸性气体回收系统的详细情况

[0040] 接下来,参照图1,对酸性气体回收系统100的详细情况进行说明。

[0041] 图示例的酸性气体回收系统100除了具备上述的多个酸性气体吸附装置1、流体供给线3以及多个阻力体5以外,还具备:酸性气体供给用送风机2、脱离气体供给单元6、以及回收单元4。酸性气体吸附装置的待处理气体为含CO₂气体的情况下,酸性气体吸附装置1为二氧化碳吸附装置1a。

[0042] 图示例的酸性气体回收系统100中,具备4个酸性气体吸附装置1,不过,酸性气体吸附装置1的个数不限定于此。酸性气体吸附装置1的个数例如为2以上,优选为4以上,例如为10以下。

[0043] B-1.酸性气体吸附装置的第一实施方式

[0044] 1个实施方式中,如图2所示,酸性气体吸附装置1具备多个吸附材料层71。

[0045] 多个吸附材料层71在它们的厚度方向上彼此空开间隔地被层叠。图示例中,并列配置有5个吸附材料层71,不过,吸附材料层71的个数不限制于此。吸附材料层71的个数例如为5以上,优选为10以上,更优选为20以上。多个吸附材料层71中的彼此相邻的吸附材料层71之间的间隔例如为0.5cm以上且1.5cm以下。

[0046] 多个吸附材料层71分别具备:柔性纤维部件73、以及多个颗粒状吸附材料72。

[0047] 柔性纤维部件73容许气体的通过且限制颗粒状吸附材料的通过。代表性地,柔性纤维部件73形成为能够对多个颗粒状吸附材料72进行收纳的中空形状(袋形)。柔性纤维部件73可以为织物,也可以为无纺布。作为柔性纤维部件73的材料,例如可以举出有机纤维、天然纤维,优选可以举出:聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维、聚乙烯纤维、纤维素系纤维。柔性纤维部件73的厚度例如为25 μ m以上且500 μ m以下。

[0048] 多个颗粒状吸附材料72被填充于具有中空形状(袋形)的柔性纤维部件73的内部。颗粒状吸附材料72作为酸性气体吸附材料而发挥功能,代表性地,作为二氧化碳吸附材料

而发挥功能。作为颗粒状吸附材料72的材料,例如可以举出胺修饰材料,优选可以举出胺修饰纤维素,更优选可以举出胺修饰纳米纤维化纤维素。颗粒状吸附材料72的平均一次粒径例如为60 μm 以上且1200 μm 以下。吸附材料层71中的颗粒状吸附材料72的填充比例可以采用任意的适当值。

[0049] 图示例的酸性气体吸附装置1还具备多个间隔物74。间隔物74夹于多个吸附材料层71中的彼此相邻的吸附材料层71之间。由此,能够稳定地确保彼此相邻的吸附材料层之间的间隔。1个实施方式中,多个吸附材料层71和多个间隔物74配置为:从与吸附材料层71的厚度方向正交的方向(图1中的纸面进深方向)观察,成为大致Z字形状。

[0050] 作为像这样的酸性气体吸附装置1,例如可以举出国际公开第2014/170184号中记载的气体分离单元。该公报整体的记载作为参考而被援引到本说明书。

[0051] B—2.酸性气体吸附装置的第二实施方式

[0052] 另一实施方式中,如图3及图4所示,酸性气体吸附装置1具备:基材10、以及酸性气体吸附层15。

[0053] 基材10的结构没有特别限制,例如可以举出:蜂窝状、滤布等过滤结构;颗粒结构等。酸性气体吸附层15配置于上述基材10的表面即可,没有特别限制。

[0054] B—2—1.基材(蜂窝状基材)

[0055] 1个实施方式中,基材10为蜂窝状基材10a。蜂窝状基材10a具备规定出多个隔室14的隔壁13。

[0056] 隔室14在蜂窝状基材10a的长度方向(轴线方向)上从蜂窝状基材10a的第一端面E1(流入端面)延伸至第二端面E2(流出端面)(参照图4)。隔室14在蜂窝状基材10a的与长度方向正交的方向上的截面中具有任意的适当形状。作为隔室的截面形状,例如可以举出:三角形、四边形、五边形、六边形以上的多边形、圆形、椭圆形。关于隔室的截面形状及尺寸,可以全部相同,也可以至少一部分不同。像这样的隔室的截面形状中,优选可以举出六边形、四边形,更优选可以举出正方形、长方形或六边形。

[0057] 蜂窝状基材的与长度方向正交的方向上的截面中的隔室密度(即,每单位面积的隔室14的数量)可以根据目的而适当设定。隔室密度可以例如为4隔室/ cm^2 ~320隔室/ cm^2 。如果隔室密度为像这样的范围,则能够充分确保蜂窝状基材的强度及有效GSA(几何学表面积)。

[0058] 蜂窝状基材10a具有任意的适当形状(整体形状)。作为蜂窝状基材的形状,例如可以举出:底面为圆形的圆柱状、底面为椭圆形的椭圆柱状、底面为多边形的棱柱状、底面为不规则形状的柱状。图示例的蜂窝状基材10a具有圆柱形状。蜂窝状基材的外径及长度可以根据目的而适当设定。虽未图示,不过,蜂窝状基材可以在与长度方向正交的方向上的截面的中心部具有中空区域。

[0059] 代表性地,蜂窝状基材10a具备:外周壁11、以及位于外周壁11内侧的隔壁13。图示例中,外周壁11和隔壁13一体地形成。外周壁11和隔壁13也可以为分体。

[0060] 外周壁11具有圆筒形状。外周壁11的厚度可以任意且适当地设定。外周壁11的厚度例如为0.1mm~10mm。

[0061] 隔壁13规定出多个隔室14。更详细而言,隔壁13具有彼此正交的第一隔壁13a和第二隔壁13b,第一隔壁13a及第二隔壁13b规定出多个隔室14。关于隔室14的截面形状,除第

一隔壁13a及第二隔壁13b与外周壁11接触的部分以外,呈四边形。应予说明,隔壁的构成不限定于上述的隔壁13。隔壁可以具有:沿放射方向延伸的第一隔壁、以及沿周向延伸的第二隔壁,它们规定出多个隔室。

[0062] 隔壁13的厚度可以根据蜂窝状基材的用途而适当地设定。代表性地,隔壁13的厚度比外周壁11的厚度薄。隔壁13的厚度例如为0.03mm~0.6mm。通过例如基于SEM(扫描型电子显微镜)的截面观察来测定隔壁的厚度。如果隔壁的厚度为像这样的范围,则能够使蜂窝状基材的机械强度充分,且能够使开口面积(截面中的隔室的总面积)充分。

[0063] 隔壁13的气孔率可以根据目的而适当设定。隔壁13的气孔率例如为15%以上,优选为20%以上,例如为70%以下,优选为45%以下。应予说明,可以利用例如水银压入法来测定气孔率。

[0064] 隔壁13的体积密度可以根据目的而适当设定。它们的体积密度例如为0.10g/cm³以上,优选为0.20g/cm³以上,例如为0.60g/cm³以下,优选为0.50g/cm³以下。应予说明,可以利用例如水银压入法来测定体积密度。

[0065] 作为构成隔壁13的材料,代表性地,可以举出陶瓷。作为陶瓷,例如可以举出:碳化硅、硅—碳化硅系复合材料、堇青石、多铝红柱石、氧化铝、氮化硅、尖晶石、碳化硅—堇青石系复合材料、硅酸锂铝及钛酸铝。构成隔壁的材料可以单独或组合使用。构成隔壁的材料中,优选可以举出堇青石、氧化铝、多铝红柱石、碳化硅、硅—碳化硅系复合材料及氮化硅,更优选可以举出碳化硅及硅—碳化硅系复合材料。

[0066] 代表性地,像这样的蜂窝状基材10a利用以下方法来制作。首先,在包含上述陶瓷粉末的材料粉末中根据需要加入粘合剂和水或有机溶剂,对得到的混合物进行混炼而制成坯料,将坯料成型(代表性地为挤出成型)为期望的形状,之后,进行干燥,根据需要进行烧成,制作蜂窝状基材10a。烧成的情况下,例如于1200°C~1500°C进行烧成。烧成时间例如为1小时以上且20小时以下。

[0067] B—2—2.酸性气体吸附层(二氧化碳吸附层)

[0068] 1个实施方式中,酸性气体吸附层15形成在隔壁13的表面。蜂窝状基材10a中,在隔室14的截面中的未形成酸性气体吸附层15的部分(代表性地为中央部)形成有气体流路16。酸性气体吸附层15可以像图示例那样形成在隔壁13的整个内表面(即,以将气体流路16包围的方式),也可以形成在隔壁的表面的一部分。如果酸性气体吸附层15形成在隔壁13的整个内表面,则能够提高酸性气体(代表性地为CO₂)的除去效率。

[0069] 气体流路16与隔室14同样地从第一端面E1(流入端面)延伸至第二端面E2(流出端面)。作为气体流路16的截面形状,可以举出与上述的隔室14同样的截面形状,优选可以举出六边形、四边形,更优选可以举出正方形、长方形或六边形。关于气体流路16的截面形状及尺寸,可以全部相同,也可以至少一部分不同。

[0070] 代表性地,吸附工序中,上述的待处理气体流通于隔室14(更详细地为气体流路16)。另外,1个实施方式中,在脱离工序中,脱离气体流通于隔室14(更详细地为气体流路16)。

[0071] 酸性气体吸附层15包含与待吸附的酸性气体相对应的酸性气体吸附材料。1个实施方式中,酸性气体吸附层15为二氧化碳吸附层15a。二氧化碳吸附层15a包含作为酸性气体吸附材料的一例的二氧化碳吸附材料。

[0072] 作为二氧化碳吸附材料,可以采用能够将CO₂吸附并脱离的任意的适当化合物。作为二氧化碳吸附材料,例如可以举出:后述的含氮化合物;氢氧化钠、氢氧化钾等碱化合物;碳酸钙、碳酸钾等碳酸盐;碳酸氢钙、碳酸氢钾等碳酸氢盐;MOF-74、MOF-200、MOF-210等有机金属结构体(MOF);沸石;活性炭;氮掺杂碳;离子液体等。二氧化碳吸附材料可以单独或组合使用。

[0073] 二氧化碳吸附材料中,优选可以举出含氮化合物及离子液体。作为含氮化合物,更具体而言,可以举出:单乙醇胺、聚乙烯胺等伯胺;二乙醇胺、环状胺、N-(3-氨丙基)二乙醇胺等仲胺;甲基二乙基胺、三乙醇胺等叔胺;四乙烯五胺等亚乙基胺化合物;氨丙基三甲氧基硅烷、3-氨丙基三乙氧基硅烷、N-(2-氨乙基)-3-氨丙基-三甲氧基硅烷、聚乙烯亚胺-三甲氧基硅烷等氨基硅烷偶联剂;亚乙基亚胺、赋予了氨基的苯乙烯等具有伯氨基~叔氨基的有机单体;直链聚乙烯亚胺、具有伯氨基~叔氨基的支链聚乙烯亚胺等具有伯氨基~叔氨基的有机聚合物;1-(2-羟乙基)哌嗪等哌嗪化合物;聚酰胺胺等酰胺化合物;聚乙烯胺;被赋予氨基作为取代基的有机/无机化合物。

[0074] 含氮化合物中,优选可以举出:甲基二乙基胺、单乙醇胺、环状胺、二乙醇胺、四乙烯五胺、亚乙基亚胺、直链聚乙烯亚胺、支链聚乙烯亚胺、被赋予氨基作为取代基的有机/无机化合物。

[0075] 离子液体为仅由离子(阴离子及阳离子)构成的液体的“盐”,在常温常压(23℃、0.1MPaA(绝对压力))下呈液体状态。作为离子液体的阳离子,例如可以举出:咪唑鎓盐类、吡啶鎓盐类等铵系、磷系离子、铈盐、无机系离子等。作为离子液体的阴离子,例如可以举出:溴化物离子、三氟甲磺酸盐等卤素系;四苯基硼酸盐等硼系;六氟磷酸盐等磷系;烷基磺酸盐等硫系。离子液体中,优选可以举出作为阳离子的咪唑鎓盐类与作为阴离子的三氟甲磺酸盐的组合。

[0076] 离子液体更优选与除离子液体以外的二氧化碳吸附材料(以下设为其他二氧化碳吸附材料)组合使用。这种情况下,离子液体涂布其他二氧化碳吸附材料(例如含氮化合物)。因此,能够实现二氧化碳吸附材料的性能提高及长寿命化。

[0077] 离子液体的含有比例相对于其他二氧化碳吸附材料1质量份而言例如为0.000001质量份以上,优选为0.00001质量份以上,例如为0.1质量份以下,优选为0.05质量份以下。如果离子液体的含有比例为上述范围,则能够稳定地实现二氧化碳吸附材料的性能提高及长寿命化。

[0078] 1个实施方式中,二氧化碳吸附层15a除了包含上述的二氧化碳吸附材料以外,还进一步包含多孔质载体。这种情况下,代表性地,二氧化碳吸附材料担载于多孔质载体并面对气体流路。如果二氧化碳吸附层包含多孔质载体,则能够抑制吸附工序和/或脱离工序中二氧化碳吸附材料自二氧化碳吸附层脱落。

[0079] 多孔质载体可以在二氧化碳吸附层中形成介孔。作为多孔质载体,例如可以举出:MOF-74、MOF-200、MOF-210等有机金属结构体(MOF);活性炭;氮掺杂碳;介孔二氧化硅;介孔氧化铝;沸石;碳纳米管;聚偏氟乙烯(PVDF)等氟化树脂,优选可以举出:有机金属结构体(MOF)、PVDF、活性炭、沸石、介孔二氧化硅及介孔氧化铝。多孔质载体可以单独或组合使用。多孔质载体优选采用与二氧化碳吸附材料不同的材料。

[0080] 多孔质载体的BET比表面积例如为50m²/g以上,优选为500m²/g以上。如果多孔质载

体的表面积为上述下限以上,则能够稳定地承载二氧化碳吸附材料,从而能够提高CO₂回收率。多孔质载体的BET比表面积的上限代表性地为2000m²/g以下。

[0081] 二氧化碳吸附层包含二氧化碳吸附材料及多孔质载体的情况下,二氧化碳吸附层中的二氧化碳吸附材料及多孔质载体的总和的含有比例例如为30质量%以上,优选为50质量%以上,例如为100质量%以下,优选为99质量%以下。

[0082] 二氧化碳吸附层中的二氧化碳吸附材料的含有比例例如为30质量%以上,优选为50质量%以上,例如为99质量%以下。多孔质载体的含有比例相对于二氧化碳吸附材料1质量份而言例如为0.01质量份以上,优选为0.3质量份以上,例如为0.7质量份以下,优选为0.5质量份以下。如果多孔质载体的含有比例为上述范围,则能够更加稳定地承载二氧化碳吸附材料。

[0083] 另外,二氧化碳吸附层可以仅由二氧化碳吸附材料构成。这种情况下,二氧化碳吸附材料直接承载于隔壁13并面对气体流路。二氧化碳吸附层仅由二氧化碳吸附材料构成的情况下,二氧化碳吸附层中的二氧化碳吸附材料的含有比例代表性地为95.0质量%以上且100质量%以下。如果二氧化碳吸附材料的含有比例为上述范围,则能够稳定地确保优异的CO₂回收率。

[0084] 代表性地,像这样的二氧化碳吸附层利用以下的方法来制作。将上述的二氧化碳吸附材料溶解于溶剂中,制备二氧化碳吸附材料的溶液。另外,根据需要在该溶剂中添加上述的多孔质载体。二氧化碳吸附材料及多孔质载体的添加顺序没有特别限制。之后,将二氧化碳吸附材料的溶液涂布于基材(具体地为隔壁)上,之后,将涂膜干燥,根据需要使其烧结,形成二氧化碳吸附层。

[0085] 或者,在基材上涂布包含除离子液体以外的二氧化碳吸附材料和多孔质载体的分散液后,将涂膜干燥,根据需要使其烧结后,仅将离子液体涂布于基材,形成二氧化碳吸附层。

[0086] 虽未图示,不过,酸性气体吸附装置1除了具备基材10及酸性气体吸附层15以外,还可以具备加热体。加热体能够对基材10进行加热。代表性地,加热体与基材10接触。如果酸性气体吸附装置具备加热体,则脱离工序中能够将酸性气体吸附装置的温度顺利地升温至脱离温度。

[0087] 另外,虽未图示,不过,酸性气体吸附装置1可以具备外壳。外壳具有沿待处理气体的通过方向延伸的筒形状(中空形状)。作为筒形状,例如可以举出圆筒形状、方筒形状。外壳的一端部构成为流入口,外壳的另一端部构成为流出口。关于外壳,1个实施方式中,其对多个吸附材料层71及多个间隔物74进行收纳(参照图2),另一实施方式中,对基材10及酸性气体吸附层15进行收纳(参照图3及图4)。

[0088] B—3. 酸性气体供给用送风机

[0089] 如图1所示,酸性气体供给用送风机2构成为:吸附工序中,向多个酸性气体吸附装置1供给待处理气体(代表性地为含CO₂气体)。图示例的酸性气体供给用送风机2能够朝向多个酸性气体吸附装置1而输送包含酸性气体的待处理气体。酸性气体供给用送风机2可以采用任意的适当构成。

[0090] B—4. 流体供给线

[0091] 代表性地,流体供给线3具备:连接部31、分支部32、以及多个分流部33。

[0092] 连接部31代表性地为将酸性气体供给用送风机2和分支部32连接的配管。

[0093] 分支部32代表性地为歧管。虽未图示,不过,分支部32具有流入口和多个流出口。在流入口连接有连接部31。多个流出口的个数与酸性气体回收系统100具备的多个酸性气体吸附装置1的个数相同。

[0094] 多个分流部33分别代表性地为将分支部32和各酸性气体吸附装置1连接的配管。1个实施方式中,分流部33将分支部32的流出口和酸性气体吸附装置1具备的外壳的流入口连接。

[0095] B—5.阻力体

[0096] 如上所述,阻力体5设置于分流部33。阻力体5在脱离工序中适当地限制分流部33中的脱离气体的流动。阻力体5具有上述的流路阻力即可,可以采用任意的适当构成。作为阻力体5,例如可以举出:孔板、无纺布、调整阀、热交换器。代表性地,酸性气体回收系统100具备的多个阻力体5在各工序中具有实质上彼此相同的流路阻力(具体地为规定值 $\pm 30\%$ 以内或 $\pm 5\text{kPaG}$ (表压)以内)。

[0097] 如上所述,阻力体5构成为改变流路阻力的情况下,酸性气体回收系统100可以进一步具备控制部9。控制部9能够适当地控制阻力体5的流路阻力。代表性地,控制部9以能够通信的方式与多个阻力体5分别连接。控制部9能够给阻力体5发送指示变更流路阻力的信号。控制部9例如具备中央处理装置(CPU)、ROM及RAM等。

[0098] B—6.脱离气体供给单元

[0099] 脱离气体供给单元6构成为:脱离工序中,向酸性气体吸附装置1供给脱离气体。图示例的脱离气体供给单元6具备脱离气体供给线62和开闭阀61。脱离气体供给线62代表性地为能够将脱离气体供给到流体供给线3的配管。脱离气体供给线62的脱离气体的供给方向上的下游端部与连接部31连接。脱离气体为回收气体(后述)的情况下,虽未图示,不过,脱离气体供给线62的脱离气体的供给方向上的上游端部与对脱离气体(代表性地为回收气体)进行储存的中间罐连接。开闭阀61设置于脱离气体供给线62,能够对脱离气体供给线62进行开闭。作为开闭阀61,例如可以举出球阀、闸阀、蝶阀,优选可以举出蝶阀。

[0100] B—7.回收单元

[0101] 回收单元4构成为:对脱离工序中脱离的酸性气体进行回收。图示例的回收单元4具备抽吸泵41和排出线42。抽吸泵41能够对酸性气体吸附装置内的气体进行吸引。作为抽吸泵41,例如可以举出真空泵。排出线42代表性地为供自多个酸性气体吸附装置1被排出而朝向抽吸泵41的气体通过的配管。排出线42中的气体的通过方向上的上游端部分支为与多个酸性气体吸附装置1相同的数量,与各酸性气体吸附装置1连接。1个实施方式中,排出线42的上游端部(分支部)与各酸性气体吸附装置1具备的外壳的流出口连接。排出线42中的气体的通过方向上的下游端部在上述的分支部汇合后与抽吸泵41连接。

[0102] B—8.迂回线

[0103] 如图5所示,酸性气体回收系统100可以进一步具备迂回线34。迂回线34构成为:吸附工序中,待处理气体绕过阻力体5而被供给到酸性气体吸附装置1。迂回线34代表性地为气体能够通过的配管。1个实施方式中,酸性气体回收系统100具备多个迂回线34。多个迂回线34分别与多个分流部33分别连接。迂回线34中的气体的通过方向上的上游端部与分流部33中的分支部32和阻力体5之间的部分连接。迂回线34中的气体的通过方向上的下游端部

与分流部33中的阻力体5和酸性气体吸附装置1之间的部分连接。

[0104] 图示例中,在迂回线34设置有开闭阀35。开闭阀35能够对迂回线34进行开闭。作为开闭阀35,例如可以举出球阀、闸阀、蝶阀,优选可以举出蝶阀。

[0105] 像这样的开闭阀35可以与控制部9电连接。这种情况下,控制部9能够对开闭阀35的开闭进行控制,以代替阻力体5的流路阻力的改变的控制。

[0106] C.酸性气体回收系统的动作

[0107] 接下来,参照图1,对利用酸性气体回收系统100实施的酸性气体的回收方法的一个实施方式进行说明。1个实施方式中,酸性气体的回收方法依次包括:上述的吸附工序、置换工序、以及上述的脱离工序。

[0108] 酸性气体回收系统100中,首先,实施吸附工序。吸附工序中,将开闭阀61设为关闭状态,使酸性气体供给用送风机2驱动。由此,待处理气体通过酸性气体供给用送风机2而被送出,通过流体供给线3而被分配并供给到多个酸性气体吸附装置1各自。应予说明,吸附工序中的各酸性气体吸附装置的温度预先调整为吸附温度。另外,吸附工序中的阻力体的流路阻力优选预先设定为上述的吸附工序中的阻力体的流路阻力的上限以下。图示例中,利用来自控制部9的信号,如上所述预先设定阻力体5的流路阻力。

[0109] 被供给到多个酸性气体吸附装置的待处理气体的温度例如为 0°C 以上且 50°C 以下,优选与外部大气温度相同。待处理气体的温度可以与酸性气体吸附装置的吸附温度相同,也可以不同。

[0110] 待处理气体的压力例如为 $0.3 \times 10^5 \text{PaA}$ (绝对压力)以上且 $2.0 \times 10^5 \text{PaA}$ 以下。通过酸性气体供给用送风机而被送出的待处理气体的流速例如为 1.0m/秒 以上且 30m/秒 以下,被供给到各酸性气体吸附装置的待处理气体的流速例如为 0.5m/秒 以上且 5m/秒 以下。

[0111] 吸附工序中的各酸性气体吸附装置的温度(吸附温度)例如为 0°C 以上,优选为 10°C 以上,例如为 50°C 以下,优选为 40°C 以下。1个实施方式中,吸附温度与外部大气温度相同。吸附工序的实施时间(吸附时间)例如为15分钟以上,优选为30分钟以上,例如为3小时以下,优选为2小时以下。

[0112] 如果吸附温度和/或吸附时间为上述范围,则酸性气体吸附材料能够高效地吸附酸性气体。

[0113] 之后,当经过了上述的吸附时间时,将酸性气体供给用送风机2的驱动停止,完成吸附工序。

[0114] 吸附工序中的酸性气体回收率(= $100 - (\text{已从多个酸性气体吸附装置通过的待处理气体中的酸性气体浓度} / \text{供给到多个酸性气体吸附装置之前的待处理气体中的酸性气体浓度} \times 100)$)例如为60%以上,优选为75%以上,更优选为80%以上,例如为90%以下。

[0115] 接下来,酸性气体回收系统100中,实施置换工序。置换工序中,将开闭阀61从关闭状态变更为打开状态,使抽吸泵41驱动。于是,脱离气体从脱离气体供给线62通过而被供给到流体供给线3,通过流体供给线3,被分配而供给到多个酸性气体吸附装置1各自。由此,酸性气体吸附装置1的内部(代表性地为气体流路16)从待处理气体被置换为脱离气体。

[0116] 置换工序中,被供给到各酸性气体吸附装置的脱离气体的温度的范围与上述的吸附温度的范围相同。脱离气体的压力例如为 $0.1 \times 10^4 \text{PaA}$ (绝对压力)以上且 $1.0 \times 10^4 \text{PaA}$ 以下,另外例如为 $0.1 \times 10^4 \text{PaA}$ 以上且 $5.0 \times 10^4 \text{PaA}$ 以下。置换工序的实施时间(以下设为置换

时间)例如为1分钟以上且30分钟以下。

[0117] 应予说明,置换工序中,可以将不同于脱离气体的吹扫气体导入到酸性气体吸附装置,从而将酸性气体吸附装置内从待处理气体置换为吹扫气体。这种情况下,吹扫气体的压力例如为 $0.1 \times 10^4 \text{Pa}$ 以上且 $11 \times 10^4 \text{Pa}$ 以下。置换时间例如为1分钟以上且30分钟以下。作为吹扫气体,例如可以举出:水蒸汽、二氧化碳、氮、氩。

[0118] 之后,酸性气体回收系统100中,紧接着置换工序实施脱离工序。

[0119] 脱离工序中,代表性地,将多个酸性气体吸附装置1加热到超过吸附温度的脱离温度。应予说明,也可以从置换工序的中途开始酸性气体吸附装置的加热。

[0120] 另外,优选将多个阻力体的流路阻力设定为上述的脱离工序中的阻力体的流路阻力的下限以上。图示例中,从控制部9向各阻力体5发送信号,基于该信号,如上所述变更各阻力体5的流路阻力。接下来,向被加热到脱离温度的多个酸性气体吸附装置1供给脱离气体。更详细而言,脱离工序中,多个酸性气体吸附装置1被升温至脱离温度,于脱离温度被维持规定的脱离时间,并且,向各酸性气体吸附装置供给脱离气体。图示例中,通过维持抽吸泵41的驱动,从而将脱离气体通过流体供给线3及阻力体5均匀地分配而供给到多个酸性气体吸附装置1的各自。由此,已脱离的酸性气体与脱离气体一同被回收。有时将脱离工序中被回收的气体称为回收气体。

[0121] 作为脱离气体,优选可以举出之前通过酸性气体回收系统而被回收的回收气体。通过利用回收气体作为脱离气体,能够提高回收气体中的酸性气体浓度。回收气体中的氧浓度优选为15体积%以下。

[0122] 被供给到酸性气体吸附装置的脱离气体的温度例如为 60°C 以上,优选为 90°C 以上,例如为 200°C 以下,优选为 160°C 以下。

[0123] 脱离工序中的酸性气体吸附装置的温度(脱离温度)例如为 70°C 以上,优选为 80°C 以上,例如为 200°C 以下,优选为 110°C 以下。

[0124] 脱离工序的实施时间(酸性气体吸附装置于脱离温度被维持的脱离时间)例如为1分钟以上,优选为5分钟以上,例如为1小时以下,优选为30分钟以下。如果脱离温度和/或脱离时间为上述范围,则能够使酸性气体自酸性气体吸附材料更加顺利地脱离。

[0125] 如上所述,当各酸性气体吸附装置的温度到达脱离温度时,酸性气体吸附材料保持的酸性气体自酸性气体吸附材料被脱离(释放)。被脱离的酸性气体与脱离气体一同自酸性气体吸附装置1被排出,从排出线42及抽吸泵41通过后,根据需要储存于中间罐。像这样的回收气体能够用于各种用途,可以如上所述作为脱离气体而再次供给到酸性气体吸附装置,也可以用作各种工业产品的原料(例如烃燃料的原料)。

[0126] 之后,酸性气体回收系统100中,根据需要再次实施吸附工序。更详细而言,将抽吸泵41的驱动停止后,再次实施上述的吸附工序。像这样,酸性气体回收系统100中,能够依次反复进行吸附工序、置换工序及脱离工序。

[0127] 另外,如图5所示,酸性气体回收系统100具备迂回线34的情况下,吸附工序中,将开闭阀61设为关闭状态,将开闭阀35设为打开状态,使酸性气体供给用送风机2驱动。于是,因阻力体5的流路阻力,从迂回线34通过的待处理气体的流量比从分流部33通过的待处理气体的流量多。因此,上述的待处理气体从迂回线34通过而被顺利地供给到酸性气体吸附装置1。

[0128] 之后,经过上述吸附时间后,将酸性气体供给用送风机2的驱动停止。接下来,实施置换工序,将开闭阀61从关闭状态变更为打开状态,并将开闭阀35维持为打开状态,使抽吸泵41驱动。于是,上述的脱离气体从迂回线34通过而被供给到酸性气体吸附装置1。由此,酸性气体吸附装置1的内部(代表性地为气体流路16)从待处理气体被置换为脱离气体。

[0129] 经过上述置换时间后,实施脱离工序,将开闭阀61维持为打开状态,且将开闭阀35从打开状态变更为关闭状态。由此,上述的脱离气体被限制了从迂回线34的通过,因此,从阻力体5通过而被供给到已加热到上述脱离温度的酸性气体吸附装置1。所以,能够使流通于各酸性气体吸附装置1的脱离气体的流量均匀化,且能够将包含酸性气体和脱离气体的回收气体顺利地回收。

[0130] 产业上的可利用性

[0131] 本发明的实施方式所涉及的酸性气体回收系统用于酸性气体的分离·回收,特别是可以很好地用于二氧化碳回收·利用·储存(CCUS)循环。

[0132] 符号说明

[0133] 1酸性气体吸附装置

[0134] 1a二氧化碳吸附装置

[0135] 3流体供给线

[0136] 32分支部

[0137] 33分流部

[0138] 34迂回线

[0139] 100酸性气体回收系统

[0140] 100a二氧化碳回收系统

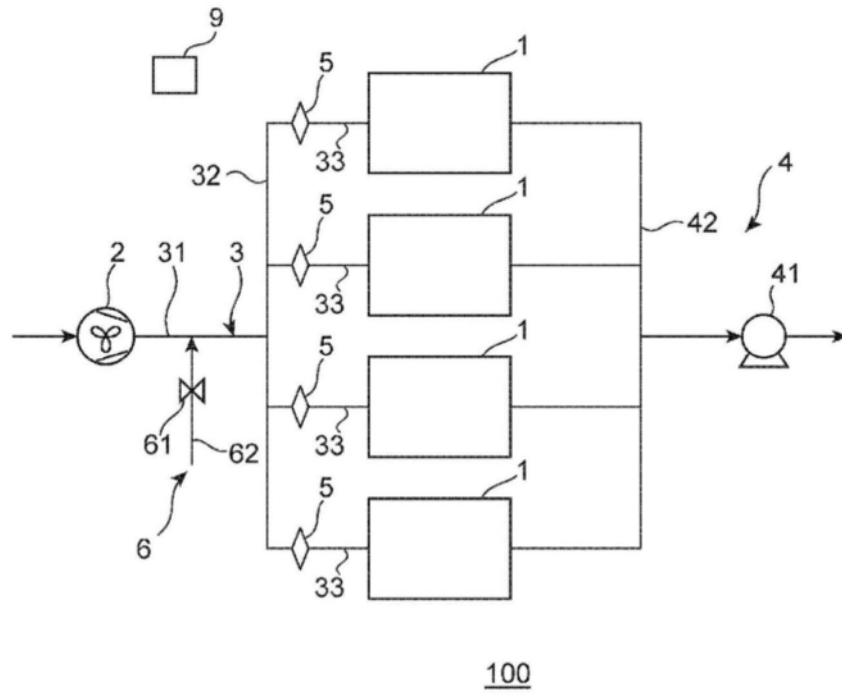


图1

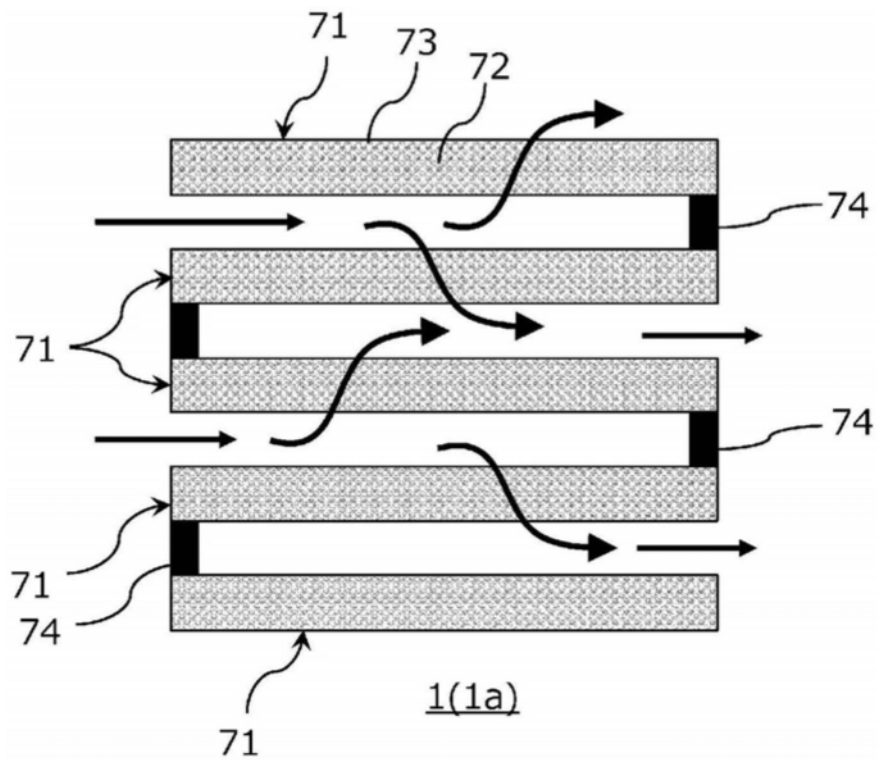


图2

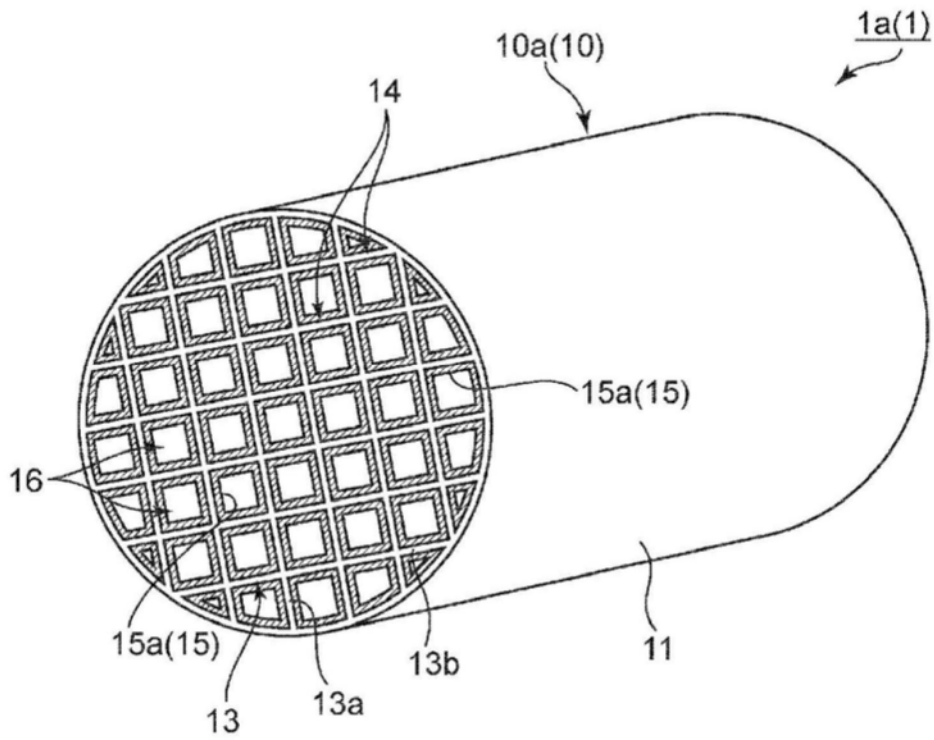


图3

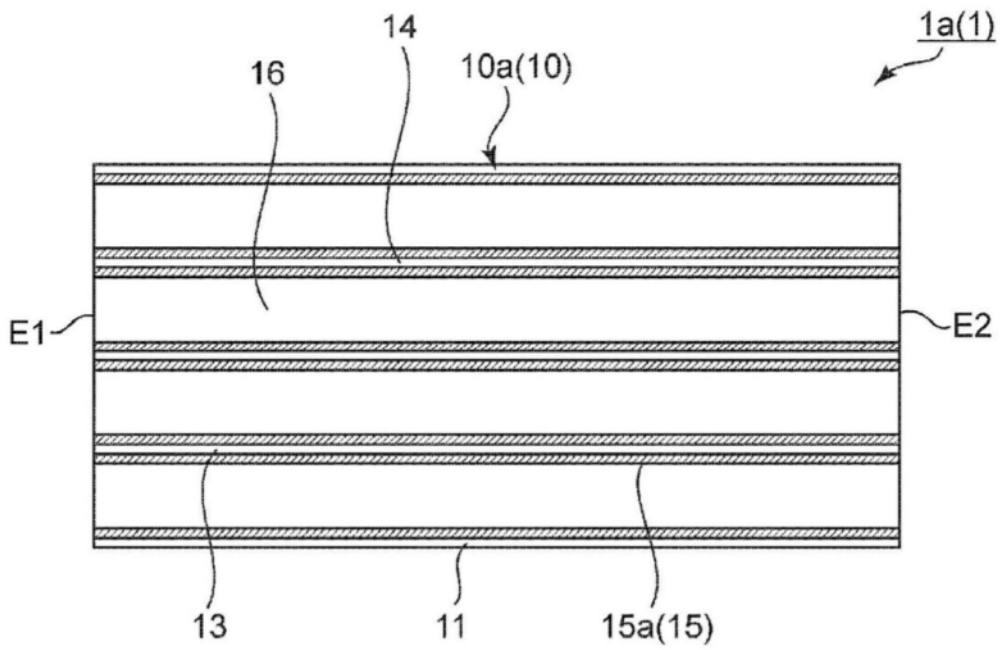


图4

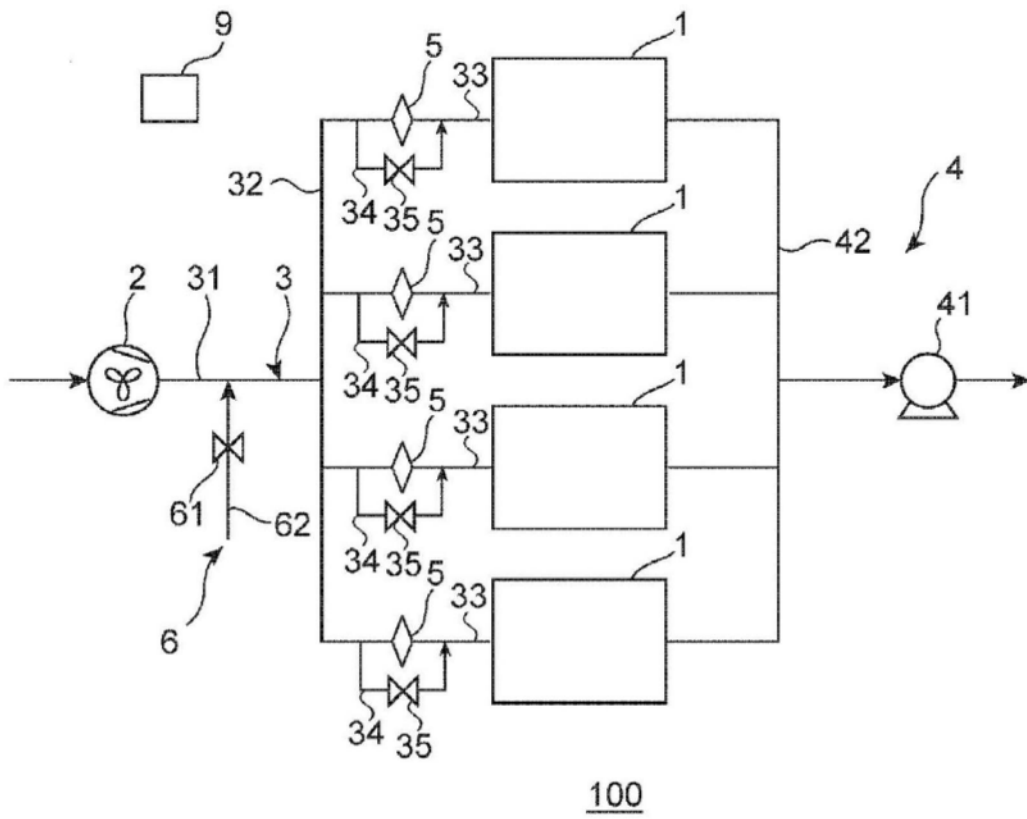


图5