

(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2006-82995
(P2006-82995A)

(43) 公開日 平成18年3月30日(2006.3.30)

(51) Int. Cl. F I テーマコード(参考)
C O 1 B 31/20 (2006.01) C O 1 B 31/20 A 4 G 1 4 6

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2004-267700 (P2004-267700)	(71) 出願人	000211307 中国電力株式会社 広島県広島市中区小町4番33号
(22) 出願日	平成16年9月15日(2004.9.15)	(74) 代理人	100081477 弁理士 堀 進
		(72) 発明者	引野 健治 広島県広島市中区小町4番33号 中国電力株式会社内
		(72) 発明者	角谷 貢 広島県広島市中区小町4番33号 中国電力株式会社内
		F ターム(参考)	4G146 JA02 JB04 JC02 JC18 JC19 JC33 JC36

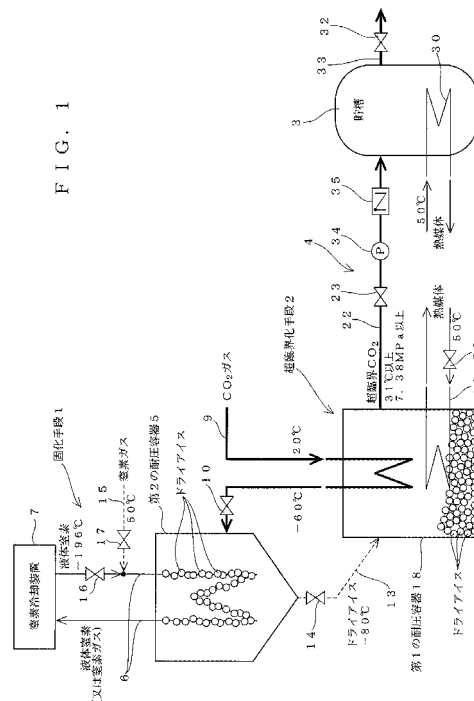
(54) 【発明の名称】 超臨界二酸化炭素製造方法及びシステム

(57) 【要約】

【課題】 超臨界二酸化炭素を効率的に製造することができる超臨界二酸化炭素製造方法及びシステムを提供する。

【解決手段】 超臨界二酸化炭素は、ドライアイスと液化炭酸ガスのいずれか一方又は両方を、密閉した耐圧容器(18, 62a, 62b)内で超臨界状態まで加熱することで生成される。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固体二酸化炭素と液化二酸化炭素のいずれか一方又は両方（以下「原料二酸化炭素」という）を、密閉した耐圧容器内で超臨界状態まで加熱することを特徴とする超臨界二酸化炭素製造方法。

【請求項 2】

請求項 1 記載の超臨界二酸化炭素製造方法において、前記固体二酸化炭素は、前記耐圧容器又は別の耐圧容器内に入れた二酸化炭素を冷却することにより生成されることを特徴とする超臨界二酸化炭素製造方法。

【請求項 3】

請求項 2 記載の超臨界二酸化炭素製造方法において、前記二酸化炭素の冷却は、前記耐圧容器又は別の耐圧容器内を通る管路に二酸化炭素の凝固点より低い温度の流体を流すことにより、該管路の表面で行われることを特徴とする超臨界二酸化炭素製造方法。

【請求項 4】

請求項 1 記載の超臨界二酸化炭素製造方法において、
前記固体二酸化炭素は、二酸化炭素を含む流体を予め二酸化炭素の凝固点より高い所定の温度に冷却し、該所定の温度より凝固点の高い物質を固化させて除去した後に前記耐圧容器又は別の耐圧容器に供給して冷却することにより生成され、
前記耐圧容器又は別の耐圧容器内で固体二酸化炭素が生成されたとき、前記二酸化炭素を含む流体から二酸化炭素以外の物質を排出することを特徴とする超臨界二酸化炭素製造方法。

【請求項 5】

請求項 4 記載の超臨界二酸化炭素製造方法において、前記二酸化炭素を含む流体は、発電所からの排出ガスであることを特徴とする超臨界二酸化炭素製造方法。

【請求項 6】

請求項 2 乃至 5 のいずれか記載の超臨界二酸化炭素製造方法において、前記液化二酸化炭素は、前記耐圧容器又は別の耐圧容器内で生成した固体二酸化炭素を加熱することにより生成されることを特徴とする超臨界二酸化炭素製造方法。

【請求項 7】

原料二酸化炭素を超臨界状態にするための超臨界二酸化炭素製造システムであって、
原料二酸化炭素を入れた状態で密閉される第 1 の耐圧容器と、
該耐圧容器内の圧力の上昇により前記原料二酸化炭素を超臨界状態にするため、該原料二酸化炭素を気化膨張させる加熱手段と
を有することを特徴とする超臨界二酸化炭素製造システム。

【請求項 8】

請求項 7 記載の超臨界二酸化炭素製造システムにおいて、前記第 1 の耐圧容器に二酸化炭素が供給されたとき、該耐圧容器内で二酸化炭素を凝固させる冷却手段を有することを特徴とする超臨界二酸化炭素製造システム。

【請求項 9】

請求項 8 記載の超臨界二酸化炭素製造システムにおいて、前記冷却手段は、
前記第 1 の耐圧容器内を通る管路と、
該管路の表面で二酸化炭素を冷却するため、該管路内に二酸化炭素の凝固点より低い温度の流体を流す冷媒供給手段と
で構成されることを特徴とする超臨界二酸化炭素製造システム。

【請求項 10】

請求項 7 記載の超臨界二酸化炭素製造システムにおいて、
二酸化炭素を入れる第 2 の耐圧容器と、
該耐圧容器内で二酸化炭素を凝固させる冷却手段と、
生成された固体二酸化炭素を前記第 1 の耐圧容器に供給する手段と
を備えたことを特徴とする超臨界二酸化炭素製造システム。

10

20

30

40

50

【請求項 1 1】

請求項 1 0 記載の超臨界二酸化炭素製造システムにおいて、前記冷却手段は、前記第 2 の耐圧容器内を通る管路と、該管路の表面で二酸化炭素を冷却するため、該管路内に二酸化炭素の凝固点より低い温度の流体を流す冷媒供給手段とで構成されることを特徴とする超臨界二酸化炭素製造システム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、超臨界二酸化炭素を製造する技術に関する。

10

【背景技術】

【0 0 0 2】

一般に、あらゆる物質は、気体・液体・固体のいずれかの状態で存在し、温度と圧力の相関関係によりそれらの状態は変化すると考えられているが、一定条件の下では、気体・液体・固体のいずれにも属さず、気体のような拡散性と液体のような溶解力を有する超臨界状態で存在することがわかっている。物質が超臨界状態になるための温度と圧力の条件（臨界点）は、物質により異なり、例えば、二酸化炭素の場合は、 31.1 以上且つ 7.38 MPa 以上の条件を満たす場合に超臨界二酸化炭素となる。

【0 0 0 3】

超臨界二酸化炭素は、通常はそれ自体が化学反応を起こすことがなく、常温・常圧に比較的近い超臨界状態であることから、接触した他の物質を変質させないという利点を有する。そこで、この利点を利用した洗浄技術、資料中の特定物質を抽出する技術、殺菌技術等への超臨界二酸化炭素の応用が期待されている。具体的には、半導体部品や精密機械部品等の洗浄技術、コーヒー豆からカフェインを抽出する技術、或いは液状食品（例えば、生果汁、酒、調味料など）中の微生物を殺菌する技術等への応用である。

20

【0 0 0 4】

一方、超臨界二酸化炭素の製造方法については、下記特許文献 1 に記載された「超臨界二酸化炭素供給装置及び冷凍装置」のように、二酸化炭素を吸着させた活性炭を加熱することにより超臨界二酸化炭素を製造する方法が知られている。

【0 0 0 5】

30

【特許文献 1】特開 2 0 0 1 - 2 7 2 1 3 0 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 6】

しかしながら、上記の方法では、二酸化炭素を加熱する際に活性炭も加熱する必要があり、非効率であるとともに、活性炭を廃棄物として多量に排出するという問題もある。

【0 0 0 7】

本発明は、超臨界二酸化炭素を効率的に製造することができる超臨界二酸化炭素製造方法及びシステムを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

40

【0 0 0 8】

本発明の超臨界二酸化炭素製造方法は、固体二酸化炭素と液化二酸化炭素のいずれか一方又は両方（以下「原料二酸化炭素」という）を、密閉した耐圧容器内で超臨界状態まで加熱することを特徴とする。

【0 0 0 9】

上記方法の一実施形態では、前記固体二酸化炭素は、前記耐圧容器又は別の耐圧容器内に入れた二酸化炭素を冷却することにより生成される。

【0 0 1 0】

上記実施形態では、前記二酸化炭素の冷却は、前記耐圧容器又は別の耐圧容器内を通る管路に二酸化炭素の凝固点より低い温度の流体を流すことにより、該管路の表面で行うこ

50

とができる。

【0011】

上記方法の別の実施形態では、前記固体二酸化炭素は、二酸化炭素を含む流体を予め二酸化炭素の凝固点より高い所定の温度に冷却し、該所定の温度より凝固点の高い物質を固化させて除去した後に前記耐圧容器又は別の耐圧容器に供給して冷却することにより生成され、前記耐圧容器又は別の耐圧容器内で固体二酸化炭素が生成されたとき、前記二酸化炭素を含む流体から二酸化炭素以外の物質を排出する。

【0012】

上記二酸化炭素を含む流体は、例えば、発電所からの排出ガスである。

【0013】

また、前記液化二酸化炭素は、前記耐圧容器又は別の耐圧容器内で生成した固体二酸化炭素を加熱することにより生成可能である。

【0014】

本発明の超臨界二酸化炭素製造システムは、原料二酸化炭素を超臨界状態にするためのシステムであって、原料二酸化炭素を入れた状態で密閉される第1の耐圧容器と、該耐圧容器内の圧力の上昇により前記原料二酸化炭素を超臨界状態にするため、該原料二酸化炭素を気化膨張させる加熱手段とを有することを特徴とする。

【0015】

上記システムの一実施形態では、前記第1の耐圧容器に二酸化炭素が供給されたとき、該耐圧容器内で二酸化炭素を凝固させる冷却手段を有する。

【0016】

上記実施形態では、上記前記冷却手段は、前記第1の耐圧容器内を通る管路と、該管路の表面で二酸化炭素を冷却するため、該管路内に二酸化炭素の凝固点より低い温度の流体を流す冷媒供給手段とで構成することができる。

【0017】

上記システムの別の実施形態では、二酸化炭素を入れる第2の耐圧容器と、該耐圧容器内で二酸化炭素を凝固させる冷却手段と、生成された固体二酸化炭素を前記第1の耐圧容器に供給する手段とを備えている。

【0018】

上記別の実施形態では、上記冷却手段は、前記第2の耐圧容器内を通る管路と、該管路の表面で二酸化炭素を冷却するため、該管路内に二酸化炭素の凝固点より低い温度の流体を流す冷媒供給手段とで構成することができる。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、原料二酸化炭素を、密閉した耐圧容器内で加熱するだけで、原料二酸化炭素の気化膨張に伴う容器内の圧力の上昇を利用して超臨界二酸化炭素を製造することができる。また、原料として、気体の二酸化炭素より格段に体積の小さい固体二酸化炭素又は液化二酸化炭素を使用するため、より多くの原料を耐圧容器内に収容可能であり、一層効率的に超臨界二酸化炭素を製造することができる。

【0020】

また、超臨界二酸化炭素の原料としての固体二酸化炭素は、耐圧容器内に入れた二酸化炭素を冷却することにより生成可能であるため、固体二酸化炭素を生成した後、これを原料として超臨界二酸化炭素を製造することができる。この場合、固体二酸化炭素は、耐圧容器内を通る管路に炭酸ガスを接触させて冷却することにより、該管路表面に析出させることができる。

【0021】

二酸化炭素を含む流体を予め二酸化炭素の凝固点より高い所定の温度に冷却し、該所定の温度より凝固点の高い物質を固化させて除去することにより、流体中には二酸化炭素のみ又は二酸化炭素とこれより凝固点の低い物質が残るため、二酸化炭素を含む流体から二酸化炭素を凝固させて抽出することができる。これと同時に、流体中の二酸化炭素以外の

10

20

30

40

50

物質は、流体としてそのまま排出することができ、超臨界二酸化炭素の原料としての固体二酸化炭素を得ることができる。これにより、発電所からの排出ガスを用いて超臨界二酸化炭素を製造することが可能になる。

【0022】

また、超臨界二酸化炭素の原料となる液化二酸化炭素は、耐圧容器内で生成した固体二酸化炭素を加熱することにより生成することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

図1及び図2は、第1実施例の超臨界二酸化炭素製造システムの構成及び二酸化炭素その他の物質の流れを示す。

10

【0024】

このシステムは、 $1 \text{ atm} \cdot 20$ の気体二酸化炭素（以下「純 CO_2 ガス」という。）を 31.1 以上且つ 7.38 MPa 以上の超臨界状態とするため、純 CO_2 ガスが供給されたとき、これを冷却して原料二酸化炭素である固体二酸化炭素（以下「ドライアイス」という。）を生成させる固化手段1と、ドライアイスが供給されたとき、該ドライアスを第1の耐圧容器18内に密閉して加熱することにより、ドライアスの気化膨張に伴う耐圧容器18内の圧力の上昇を利用して 31.1 以上且つ 7.38 MPa 以上の超臨界状態にする超臨界化手段2と、生成された超臨界二酸化炭素を貯留する貯槽3と、超臨界二酸化炭素を超臨界化手段2から貯槽3に送る移送手段4と

20

【0025】

固化手段1は、金属（例えば、厚さ 5 mm のステンレス）等で作られた第2の耐圧容器5と、耐圧容器5内に純 CO_2 ガスが供給されたとき、これを冷却してドライアイス化させる冷媒（例えば、 -196 の液体窒素）を流すため、耐圧容器5内に通した冷媒流通管6と、液体窒素（又は窒素ガス）を膨張させて冷却（例えば、 -196 に冷却）し、これを冷媒流通管6内に供給する窒素冷却装置7とで構成されている。

30

【0026】

純 CO_2 ガスは、超臨界化手段2内を通過させた原料供給管9を通り、ポンプ等（図示しない）により耐圧容器5内に供給される。この原料供給管9には、バルブ10が設けられ、二酸化炭素の臨界温度（ 31.1 ）より低い温度（ここでは 20 ）の純 CO_2 ガスが超臨界化手段2内を通過することにより超臨界化の妨げとならないように、開/閉状態を適宜操作して純 CO_2 ガスの流通を制御できるようになっている。

【0027】

図3は、一部を切り欠いて示す第2の耐圧容器5の斜視図である。

【0028】

耐圧容器5は、底部にテーパ11を付けた略矩形の中空容器であり、上部には、純 CO_2 ガスが流通する原料供給管9が接続され、テーパ11の中央には、孔12が設けられ、これと連通するようにドライアイス供給管13が接続されている。このドライアイス供給管13には、バルブ14が設けられ、耐圧容器5の底部にドライアイスが蓄積した状態で開けることにより、ドライアイスは、ドライアイス供給管13内を滑り落ち、耐圧容器5より下方に設けた超臨界化手段2側へ自動的に供給される。

40

【0029】

冷媒としての液体窒素が流れる冷媒流通管6は、第2の耐圧容器5内での純 CO_2 ガスとの接触面積をできるだけ大きくするため、図のように耐圧容器5内を蛇行させて配置するのがよい。また、冷媒流通管6は、図では容器外で二股に分岐しているが、分岐数を3つ以上に増やし又は窒素冷却装置7から延びる冷媒流通管6の本数を増やし、耐圧容器5

50

内に多数の管路を配することにより、純CO₂ガスとの接触面積を一層大きくするとともに、これにより一度により多くのドライアイスを生産させることができる。

【0030】

更に、この冷媒流通管6には、二酸化炭素より凝固点が低く、且つ二酸化炭素の凝固点より高い温度の流体（例えば、50の窒素ガス）が供給される窒素ガス流通管15が接続され、冷媒流通管6に設けたバルブ16と窒素ガス流通管15に設けたバルブ17の開/閉状態を操作することにより、流通する流体を切り替えることができる。

【0031】

窒素ガス流通管15内を流通する窒素ガスは、適宜の加熱手段により二酸化炭素の凝固点より高い温度に加熱された後、ポンプ等により供給される。窒素ガスの加熱手段としては、例えば、本システムが設置される発電所その他の各種プラント等を通る高温流体（例えば、排気ガスや熱湯等）との間で熱交換を行う熱交換器を採用することができる。また、窒素ガス流通管15を火力を用いて直接加熱することにより窒素ガスを加熱することも可能である。

10

【0032】

第2の耐圧容器5では、冷媒流通管6に液体窒素が供給されている状態で純CO₂ガスが供給されると、純CO₂ガスは、冷媒流通管6の表面に接触して冷却され、管路表面にドライアイスとして析出する。この後、冷媒流通管6に窒素ガスを流すことにより冷媒流通管6の表面付近のドライアイスが温められて液化し、ドライアイスは冷媒流通管6から滑り落ちて耐圧容器5の底部に蓄積する。このとき、流通する窒素ガスを更に高温にしたり、窒素ガスの流通時間を延ばすことにより、ドライアイスの液化量を増大させることも可能である。このように、第2の耐圧容器5では、冷媒流通管6に窒素ガスを流すだけで、冷媒流通管6の表面に析出したドライアイスを自動的に採取することができる。尚、管路表面に析出したドライアイスは、鉤状又は板状その他適宜の形状の部材を用いて手作業で削り取ったり、その部材を管路表面に沿って移動させる機械的手段を設けてドライアイスを削り取ることも可能である。

20

【0033】

冷媒流通管6を通る液体窒素又は窒素ガスは、第2の耐圧容器5内を通過した後、窒素冷却装置7へ戻って冷却され、液体窒素として耐圧容器5へ再び供給される。また、窒素冷却装置7内には、液体窒素を供給していないときに流入してくる液体窒素又は窒素ガスを、冷却前又は冷却後に貯留するタンクを設けておくこともできる。

30

【0034】

再び図1及び図2に戻り、超臨界化手段2の構成について説明する。

【0035】

超臨界化手段2は、固化手段1側からドライアイス供給管13を通じて供給されるドライアイスを超臨界状態とするため、

ドライアイスが供給されたとき、これを密閉可能な金属（例えば、厚さ5mmのステンレス）等で作られた第1の耐圧容器18と、

耐圧容器18内の圧力を上昇させることによりドライアイスを超臨界状態にするため、ドライアイスを気化膨張させる加熱手段としての熱媒体及びこれを通す熱媒体流通管19とを備えている。

40

【0036】

上記熱媒体流通管19には、バルブ20が設けられ、開/閉状態を切り替えることにより、熱媒体の供給を制御することができる。また、この熱媒体としては、固化手段1においてドライアイスを取り出す際に用いた窒素ガスと同じものを用いることができる。

【0037】

図4は、一部を切り欠いて示す第1の耐圧容器18の斜視図である。

【0038】

第1の耐圧容器18は、円筒形の中空容器であり、所定の高さ（例えば、1/2以上の

50

高さ)の位置にはドライアイス供給管13が接続され、固化手段1側から供給されるドライアイスが自然流入可能となっている。

【0039】

また、耐圧容器18内から見てドライアイス供給管13の接続箇所の対面には、耐圧容器18内で生成される超臨界二酸化炭素を貯槽3へ送る移送管22が接続され、移送管22に設けたバルブ23と、ドライアイス供給管13に設けたバルブ14をそれぞれ閉じることにより、耐圧容器18内が密閉可能になっている。

【0040】

第1の耐圧容器18内には、純CO₂ガスを固化手段1(図1)側へ供給するための原料供給管9が容器の内周面に沿って螺旋状に設けられており、容器内に蓄積したドライアイスにより純CO₂ガスを予め冷却することができるようになっている。また、ドライアイス加熱のための熱媒体(例えば、50の窒素ガス)を流通させる熱媒体流通管19が、耐圧容器18の底部中央から容器内に進入し、底面及び内周面に沿って上記原料供給管9と並列状態で螺旋状に設けられている。

10

【0041】

更に、第1の耐圧容器18内に一層多くのドライアイスを受容可能にするため、容器上面には、油圧シリンダ24が固定され、容器内には、油圧シリンダ24の動力を受けてドライアイス上方から押さえ込む円形の圧縮板25が設けられている。具体的には、油圧シリンダ24は、耐圧容器18の上面にボルト締めにより固定され、そのシャフト27が容器上面を貫通して内部へ延び、圧縮板25の上面に固定した円筒形の連結部材28に連結されている。この油圧シリンダ24のシャフト27と耐圧容器18との嵌合部には、容器内の密閉状態を維持するため、パッキング等の密閉手段を設けるのがよい。

20

【0042】

圧縮板25でドライアイス圧縮するときの状態を図5及び図6に基づいて説明する。

【0043】

図5は、固化手段1側から供給されるドライアイスが第1の耐圧容器18内に蓄積するときの状態を示す。このシステムでは、ドライアイスは、固化手段1側からドライアイス供給管13内を自然流下して供給されるため、耐圧容器18内では、その底部から緩く蓄積される。尚、この状態でドライアイス加熱することにより超臨界化させることも可能である。

30

【0044】

図6は、第1の耐圧容器18内に緩く蓄積したドライアイスを、圧縮板25で下方に押し込んだときの状態を示す。これにより、ドライアイスの蓄積状態は密になり、一層多量のドライアイスを容器内に収容することが可能になる。従って、この状態でドライアイス加熱することにより、緩く蓄積した状態(図5)のまま加熱するときよりもドライアイスの気化・膨張に伴う容器内の圧力が大きくなり、より効率的に、即ちより短時間で超臨界二酸化炭素を製造することができる。

【0045】

再び図1及び図2に戻り、超臨界二酸化炭素を貯留する貯槽3について説明する。

【0046】

貯槽3は、金属(例えば、厚さ5mmのステンレス)等で作られた耐圧容器から成り、貯留する超臨界二酸化炭素の超臨界状態を維持するため、所定の温度の熱媒体(例えば、50の窒素ガス)を流通させる熱媒体流通管30が設けられている。また、超臨界化手段2側から超臨界二酸化炭素を移送する移送管22と、必要に応じてバルブ32を開けることにより超臨界二酸化炭素を排出(供給)可能なCO₂排出管33が設けられている。

40

【0047】

上記熱媒体は、固化手段1及び超臨界化手段2において熱媒体として用いた窒素ガスと同じものを用いることができる。具体的には、熱媒体としての窒素ガスが、これら3つの手段を順に流通するように配管することができる。

【0048】

50

超臨界二酸化炭素を超臨界化手段 2 側から貯槽 3 に送る移送手段 4 は、前述の移送管 2 2 及びこれに設けたバルブ 2 3 のほかに、超臨界二酸化炭素を貯槽 3 側へ送る手段としてのポンプ 3 4 と、貯槽 3 側からの超臨界二酸化炭素の逆流を防止するための逆止弁 3 5 とで構成されている。このように移送管 2 2 に逆止弁 3 5 を設けたことにより（又はバルブ 2 3 を閉じることにより）、貯槽 3 の CO_2 排出管 3 3 に設けたバルブ 3 2 を閉じると、貯槽 3 は密閉される。

【0049】

図 7 は、常温の純 CO_2 ガス（例えば、 $1 \text{ atm} \cdot 20$ の CO_2 ガス）が、第 1 実施例の超臨界二酸化炭素製造方法及びシステムにより超臨界状態になるまでの状態変化を示す。

【0050】

まず、純 CO_2 ガスは、固化手段 1 の第 2 の耐圧容器 5（図 3）内で冷却され、昇華点（ $1 \text{ atm}, -78.5$ ）に達したとき、冷媒流通管 6 の表面にドライアイスとして析出し始め、時間の経過とともに全ての純 CO_2 ガスがドライアイスとなる（図 1 参照）。

【0051】

次に、ドライアイスは、第 1 の耐圧容器 1 8 内で加熱され、気化膨張すると同時に容器内の圧力が上昇するため再び固化（凝固）し、この変化を繰り返しながら昇華線に沿って状態が変化して、やがて三重点（ $0.51 \text{ MPa}, -56.6$ ）に達する。ドライアイスは、三重点を超えると液化二酸化炭素（以下「液化炭酸ガス」という。）となり、上記昇華線に沿った状態変化と同様に、図の沸騰線に沿って気化膨張と液化を繰り返しながら状態が変化し、やがて臨界点（ $7.38 \text{ MPa}, 31.1$ ）に達する。この後、更に加熱されることにより温度又は圧力が臨界点を超え、液化炭酸ガスは超臨界二酸化炭素となる。

【0052】

次に、第 1 実施例の超臨界二酸化炭素製造方法を、図 8 に示すフローチャートに従って説明する。

【0053】

まず、第 1 実施例の超臨界二酸化炭素製造システム（図 1）の初期状態として、システム内に設けた全てのバルブ 1 0, 1 4, 1 6, 1 7, 2 0, 2 3, 3 2 を閉じておく（ステップ [以下、ST と表記する] 1）。

【0054】

そして、固化手段 1 の冷媒流通管 6 に設けたバルブ 1 6 を開き、窒素冷却装置 7 から冷媒流通管 6 内に冷媒としての液体窒素を流通させ（ST 2）、第 2 の耐圧容器 5 内を通る管路の表面が十分に冷えた（例えば、 -196 になった）頃に、原料供給管 9 に設けたバルブ 1 0 を開き、耐圧容器 5 内に純 CO_2 ガスを流通させる（ST 3）。これにより、耐圧容器 5 内では、純 CO_2 ガスが冷媒流通管 6 に接触し、図 1 に示すように、冷媒流通管 6 の表面にドライアイスが析出する。

【0055】

次に、第 2 の耐圧容器 5 内でのドライアイスの析出量が所定の量に達したか否かを判別する（ST 4）。具体的な判別方法としては、耐圧容器 5 の一部に耐圧ガラス等を嵌め込んだ監視窓を設け、ドライアイスの析出状況を目視で確認したり、純 CO_2 ガスの供給時間とドライアイスの析出量との関係を数式又はテーブル等で表しておき、純 CO_2 ガスの供給時間を基準として当該判別を行うことができる。

【0056】

上記 ST 3 の判別が“NO”、即ちドライアイスの析出量が所定の量に達していない場合には、更に純 CO_2 ガスを供給し（ST 3）又は純 CO_2 ガスの供給を止めて放置することにより、ドライアイスの析出量を増加させる。

【0057】

一方、上記 ST 3 の判別が“YES”、即ちドライアイスの析出量が所定の量に達した場合には、純 CO_2 ガスと冷媒としての液体窒素の流通をそれぞれ停止する（ST 5）。

10

20

30

40

50

具体的には、純CO₂ガスは、原料供給管9に設けたバルブ10を閉じることにより流通が停止し、液体窒素は、冷媒流通管6に設けたバルブ16を閉じることにより流通が停止する。

【0058】

純CO₂ガスと液体窒素の流通をそれぞれ停止した後、第2の耐圧容器5内で冷媒流通管6の表面に析出したドライアイス採取する(ST6)。具体的には、冷媒流通管6に接続した窒素ガス流通管15のバルブ17を開き、冷媒流通管6内に所定の温度(例えば、50)の窒素ガスを流通させる。これにより、冷媒流通管6が温められるとともに、管路表面に析出したドライアイスも温められて僅かに液化し、図2に示すように、管路表面を滑り落ちて耐圧容器5の底部に蓄積する。

10

【0059】

冷媒流通管6の表面に析出した全てのドライアイスが第2の耐圧容器5の底部に蓄積した後、ドライアスを第1の耐圧容器18へ供給する(ST7)。具体的には、耐圧容器5に接続したドライアイス供給管13のバルブ14を開くことにより、ドライアイスは、耐圧容器5の底部のテーパ11(図3)を滑り落ちてドライアイス供給管13内に流れ込み、該管路内を滑り落ちて超臨界化手段2の第1の耐圧容器18内へ自動的に供給される(図5)。

【0060】

超臨界化手段2の第1の耐圧容器18内へのドライアイスの供給が停止すると、耐圧容器18内に緩く蓄積したドライアスを圧縮する(ST8)。具体的には、耐圧容器18の上面に固定した油圧シリンダ24を作動させ、圧縮板25を下方に移動させることによりドライアスを上方から押し込ませる(図6)。これにより、ドライアイスの蓄積状態が密になり、耐圧容器18内には、ドライアスを収容するためのスペースを更に大きく確保することができる。

20

【0061】

第1の耐圧容器18内でドライアスを圧縮した後、耐圧容器18内でのドライアイスの蓄積量が所定の量に達したか否かを判別する(ST9)。この判別の基準としては、例えば、耐圧容器18内に設けた螺旋状の熱媒体流通管19の最上部の位置や、耐圧容器18内をドライアイスで満杯にした状態など、できるだけ多くのドライアスを収容することができる基準を採用するのがよい。

30

【0062】

上記ST9の判別が“NO”、即ち第1の耐圧容器18内のドライアイス蓄積量が所定の量に達していない場合には、更にドライアスを収容するため、ST3～ST8のドライアイス供給工程を再度行う。このように、2回目以降のドライアイス供給工程においては、第1の耐圧容器18内には既にドライアイスが蓄積しているため、純CO₂ガスは、耐圧容器18内を通過させた原料供給管19を流通する際、ドライアイスにより冷却(例えば、-60に冷却)された後に固化手段1側へ供給される。これにより、2回目以降のドライアイス供給工程においては、ドライアイスの析出時間を一層短時間で行うことができるとともに、冷媒としての液体窒素の時間が短縮されるため、窒素冷却装置7に必要な電力等のエネルギーを節約することができる。

40

【0063】

上記のドライアイス供給工程(ST3～ST8)をST9の判別が“YES”になるまで、即ち第1の耐圧容器18内のドライアイス蓄積量が所定の量に達するまで繰り返し、判別結果が“YES”になったとき、耐圧容器18を密閉する(ST10)。耐圧容器18を密閉するには、上流側のドライアイス供給管13に設けたバルブ14と下流側の移送管22に設けたバルブ23をそれぞれ閉じればよい。

【0064】

第1の耐圧容器18を密閉した後、熱媒体流通管19に設けたバルブ20を開き、加熱媒体としての窒素ガスの流通を開始する(ST11)。これにより、耐圧容器18内のドライアイスは加熱され、昇華線及び沸騰線(図7)に沿って状態が変化して臨界点に達し

50

、更に加熱されて超臨界状態となる。この超臨界化工程では、耐圧容器 18 内のドライアイスの収容量が多ければ多いほど超臨界二酸化炭素の生成量を多くすることができ、熱媒体の温度が高ければ高いほど短時間で超臨界二酸化炭素を生成させることができる。

【0065】

最後に、第 1 の耐圧容器 18 内のドライアイスが完全に超臨界化したか否かを判別し (ST12)、この判別が“YES”、即ち完全に超臨界化した場合には、移送管 22 に設けたバルブ 23 を開いてポンプ 34 を作動させ、生成した超臨界二酸化炭素を貯槽 3 へ送り込む (ST13)。超臨界化の程度を判別 (監視) するには、前述のドライアイスの析出量を判別する方法と同様に、ST3 での純 CO₂ ガスの供給量と ST11 での加熱温度及び時間との関係を数式又はテーブル等で表したり、耐圧容器 18 に耐圧ガラスを嵌め込んだ監視窓を設け、目視で確認すること等により行うことができる。

10

【0066】

一方、上記 ST12 の判別が“NO”、即ち耐圧容器 18 内のドライアイスが完全に超臨界化していない場合には、ST11 へ移り、完全に超臨界化するまでドライアイスを加熱し続ける。

【0067】

上記 ST13 の後、再び ST2 へ移り、ドライアイス供給工程 (ST3 ~ ST8) 及び超臨界化工程 (ST10 及び ST11) を繰り返すことにより、純 CO₂ ガスから超臨界二酸化炭素を連続的に製造することができる。

【0068】

以上、第 1 実施例について説明したが、本発明はこれに限られず、第 2 実施例では、二酸化炭素 (例えば、炭酸ガス) を含む火力発電所からの排出ガス (以下「排気ガス」という。) を用いて超臨界二酸化炭素を製造する態様について説明する。

20

【0069】

図 9 は、第 2 実施例の超臨界二酸化炭素製造システムの構成及び二酸化炭素その他の物質の流れを示す。このシステムで用いる固化手段 41 と超臨界化手段 42 の基本的な構成は、第 1 実施例の固化手段 1 と超臨界化手段 2 と同様であるが、排気ガスを固化手段 41 へ送る原料供給管 9 は、第 1 実施例と異なり、超臨界化手段 42 内を通らずに固化手段 41 へ直接接続されている。

【0070】

具体的には、このシステムは、排気ガスから超臨界二酸化炭素を製造するため、上記固化手段 41 と超臨界化手段 42 のほかに、

30

高温 (例えば、90) の排気ガスを予め所定の温度 (例えば、5) に冷却するため、排気ガスと熱媒体との間で熱交換を行わせる予冷器 45 と、

排気ガスを予め二酸化炭素の凝固点 (- 78 . 5) より高い所定の温度 (例えば、 - 70) に冷却し、この温度より凝固点の高い物質 (例えば、窒素化合物などの有害ガス成分や水分) を固化させて除去する除湿装置 46 とを備えている。

【0071】

予冷器 45 は、超臨界化手段 42 の第 1 の耐圧容器 18 との間を循環する熱媒体 (例えば、液化炭酸ガス) により、排気ガスを冷却し、これとは逆に、排気ガスの熱により温められた液化炭酸ガスは、耐圧容器 18 内に蓄積したドライアイスによって冷却される。この熱媒体は、予冷器 45 と耐圧容器 18 との間に設けた熱媒体流通管 48 内を、ポンプ 49 によって圧送されて流通する。具体的には、熱媒体流通管 48 は、第 1 実施例において、純 CO₂ ガスを流通させた原料供給管 9 (図 4) に代えて耐圧容器 18 内に螺旋状に設けることができる。

40

【0072】

除湿装置 46 は、熱媒体として例えば、後述の脱 CO₂ 排気ガス (例えば、 - 135 のガス) を用いて排気ガスを更に冷却する熱交換器であり、冷却された排気ガスを、原料供給管 9 を通して固化手段 41 側へ供給する。具体的には、例えば、上記熱媒体を流す管

50

路を装置内に通しておき、管路内に熱媒体を流して管路自体を冷却し、予冷器 4 5 側から供給される排気ガスをその管路に接触させることにより、該管路の表面で上記窒素化合物などの有害ガス成分や水分を固化させた後にこれらを取り除くことができる。

【0073】

図 10 は、第 2 実施例の固化手段 4 1 に含まれる第 2 の耐圧容器 5 0 の構成を示す。この耐圧容器 5 0 は、第 1 実施例で用いた第 2 の耐圧容器 5 と基本的に同じものであるが、供給される排気ガスを冷却し、排気ガスに含まれる炭酸ガスを冷媒流通管 6 の表面にドライアイスとして析出させた後、炭酸ガスを除去した脱 CO₂ 排気ガスを排出するための脱 CO₂ ガス排出管 5 1 が接続されている。

【0074】

第 2 実施例の超臨界二酸化炭素製造方法におけるドライアイス供給工程では、第 2 の耐圧容器 5 0 内に排気ガスを流入させ、容器内を通過して脱 CO₂ ガス排出管 5 1 へ抜けるまでの間に、排気ガスが冷媒流通管 6 の表面で冷却され、排気ガス中の炭酸ガスがドライアイスとして析出する。また、排気ガス中の炭酸ガス濃度（例えば、10%程度）によっては、純 CO₂ ガスよりも凝固点がる（例えば、-135 程度になる）が、冷媒として更に低温（例えば、-196）の液体窒素を用いているため、炭酸ガスを確実に凝固させることができる。

【0075】

一方、脱 CO₂ ガス排出管 5 1 から排出された脱 CO₂ 排気ガスは、除湿装置 4 6 へ供給され、予冷器 4 5 で冷却された排気ガスを更に冷却するために用いられた後、煙突等から大気中へ排出される。

【0076】

第 2 実施例の超臨界二酸化炭素製造方法は、上記のように、ドライアスを生成させる際又は生成させた後に、脱 CO₂ 排気ガスを第 2 の耐圧容器 5 0 から排出する工程を含むが、これ以外の工程については第 1 実施例の方法（図 8）と同様である。

【0077】

図 1 1 及び図 1 2 は、第 3 実施例の超臨界二酸化炭素製造システムの構成及び二酸化炭素その他の物質の流れを示す。

【0078】

第 3 実施例で用いる固化手段 5 2 は、第 2 実施例の固化手段 4 1（図 9）で使用した第 2 の耐圧容器 5 0 を一対（5 0 a 及び 5 0 b）に設け、火力発電所の排気ガスから原料二酸化炭素であるドライアスの生成を連続的に行うように構成したものである。

【0079】

具体的には、このシステムは、上記一対の第 2 の耐圧容器 5 0 a , 5 0 b を的確に動作させてドライアスを連続生成させるため、

排気ガスを除湿装置 4 6 から固化手段 5 2 側へ供給する原料供給管 9 を二股に分岐し、一対の耐圧容器 5 0 a , 5 0 b にそれぞれ接続した原料供給管 9 a , 9 b と、

原料供給管 9 a , 9 b にそれぞれ設けられ、開 / 閉状態を操作することにより排気ガスの供給先（第 2 の耐圧容器 5 0 a , 5 0 b のいずれか一方）或いは供給の有無を切り替えるバルブ 1 0 a , 1 0 b とを備えている。

【0080】

また、窒素冷却装置 7 から供給される液体窒素を流す冷媒流通管 6 も、二股に分岐して冷媒流通管 6 a , 6 b となり、一対の耐圧容器 5 0 a , 5 0 b にそれぞれ接続され、各冷媒流通管 6 a , 6 b に設けたバルブ 1 6 a , 1 6 b を操作することによって、冷媒の供給先又は供給の有無を切り替えることができるようになっている。

【0081】

更に、上記原料供給管 9 a , 9 b は、第 2 の耐圧容器 5 0 a , 5 0 b の上流側で冷媒流通管 6 a , 6 b に接続され、冷媒流通管 6 a , 6 b と一体になって耐圧容器 5 0 a , 5 0 b 内を通過する。そして、原料供給管 9 a , 9 b は、耐圧容器 5 0 a , 5 0 b を通過した

10

20

30

40

50

後、冷媒流通管 6 a , 6 b から再び分岐して他方の耐圧容器 5 0 b , 5 0 a に接続されている。また、冷媒流通管 6 a , 6 b には、耐圧容器 5 0 a , 5 0 b の下流側の位置に、排気ガスの流入を防止するためのバルブ 5 3 a , 5 3 b が 1 つずつ設けられ、原料供給管 9 a , 9 b にも、耐圧容器 5 0 a , 5 0 b の下流側の位置に、液体窒素の流入を防止するためのバルブ 5 4 a , 5 4 b が 1 つずつ設けられている。

【 0 0 8 2 】

この固化手段 5 2 においても、第 2 実施例の場合と同様に、第 2 の耐圧容器 5 0 a , 5 0 b 内でドライアイスがされると同時に、炭酸ガスが除去された脱 C O ₂ 排気ガスを排出する必要があるため、耐圧容器 5 0 a , 5 0 b には、除湿装置 4 6 へ延びる脱 C O ₂ ガス排出管 5 1 a , 5 1 b が接続されている。

10

【 0 0 8 3 】

また、第 2 の耐圧容器 5 0 a , 5 0 b の下部には、容器内で生成されるドライアイスと液化炭酸ガスの一方又は両方（以下「ドライアイス等」という。）を超臨界化手段 4 2 側へ供給するドライアイス供給管 1 3 a , 1 3 b が接続され、両管路が途中で結合されて一経路となって第 1 の耐圧容器 1 8 に接続されている。

【 0 0 8 4 】

次に、第 3 実施例における固化手段 5 2 の動作について説明する。

【 0 0 8 5 】

まず、システム内のすべてのバルブを閉じた状態で、冷媒流通管 6 b のバルブ 1 6 b を開いて液体窒素を流通させるとともに、下流側のバルブ 5 3 b を開いておく。これにより、一方の第 2 の耐圧容器 5 0 b 内を通る冷媒流通管 6 b は冷却された状態になる。また、上記の操作と同時又は所定の時間経過後（例えば、冷媒流通管 6 b が十分冷えた頃）に、原料供給管 9 a のバルブ 1 0 a を開くとともに、耐圧容器 5 0 a の下流側のバルブ 5 4 a を開けて排気ガスを流通させる。これにより、排気ガスは、原料供給管 9 a から冷媒流通管 6 a 内に流れ込んで耐圧容器 5 0 a 内を通過し、他方の耐圧容器 5 0 b 内に供給される。

20

【 0 0 8 6 】

耐圧容器 5 0 b 内に供給された排気ガスは、冷媒流通管 6 b と接触して冷却され、図 1 のように、排気ガス中の炭酸ガスが冷媒流通管 6 b の表面にドライアイスとして析出する。これと同時に、炭酸ガスが除去された脱 C O ₂ 排気ガスは、耐圧容器 5 0 b に接続された脱 C O ₂ ガス排出管 5 1 b を通って除湿装置 4 6 へ供給される。

30

【 0 0 8 7 】

そして、第 2 の耐圧容器 5 0 b 内のドライアイス析出量が所定の量に達したとき、上記の液体窒素と排気ガスの流通経路を切り替え、図 1 2 のように、反対側の耐圧容器 5 0 a 内でドライアイスを生成させるとともに、耐圧容器 5 0 b 内を通る冷媒流通管 6 b に排気ガスを流通させることにより、冷媒流通管 6 b の表面に析出したドライアイスの一部を液化させ、容器底部に蓄積させる。このとき、冷媒流通管 6 b 内を流通させる排気ガスの温度が高く又は流通時間が長くすれば、ドライアイス完全に液化させて液化炭酸ガスとすることも可能である。

【 0 0 8 8 】

この後、ドライアイス等を、ドライアイス供給管 1 3 a 又は 1 3 b を流下させて超臨界化手段 4 2 の第 1 の耐圧容器 1 8 へ供給し、ドライアイス等の蓄積量が所定の量に達したとき、加熱して超臨界化させる。これら一連の工程については、第 1 実施例の超臨界二酸化炭素製造方法（図 8 ）と基本的に同じである。

40

【 0 0 8 9 】

このように、第 3 実施例では、固化手段 5 2 に第 2 の耐圧容器 5 0 a , 5 0 b を一対で設けたため、冷媒としての液化窒素と排気ガスとの流通経路の切り替えを繰り返すことにより、排気ガスを連続的に供給してドライアイス連続的に生成させることができる。

【 0 0 9 0 】

以上、第 1 実施例～第 3 実施例について説明したが、本発明はこれに限られず、上記各実施例における固化手段と超臨界化手段の両方の機能を持った 1 つの超臨界二酸化炭素製

50

造手段により、超臨界二酸化炭素を製造することができる。

【0091】

図13及び図14は、第4実施例の超臨界二酸化炭素製造システムの構成及び二酸化炭素その他の物質の流れを示す。

【0092】

このシステムは、前述の第1実施例～第3実施例と異なり、固化手段と超臨界化手段の両方の機能を備えた超臨界化手段61を有する。

【0093】

超臨界化手段61は、排気ガスに含まれる炭酸ガスから原料二酸化炭素の生成及び超臨界二酸化炭素の製造を連続的に行うため、

原料二酸化炭素を入れた状態で密閉される一対の耐圧容器62a, 62bと、

耐圧容器62a, 62bに排気ガスが供給されたとき、排気ガス中の炭酸ガスをドライアイス化させる冷媒（例えば、-196の液体窒素）を流すため、窒素冷却装置7から二股に別れて各耐圧容器62a, 62b内を通り、再び窒素冷却装置7へ戻る冷媒流通管64a, 64bと、

耐圧容器62a, 62b内の圧力を上昇させることによりドライアイス等を超臨界状態とするため、該ドライアイス等を気化膨張させる加熱手段としての熱媒体A（例えば、50の窒素ガス）及びこれを流すために耐圧容器62a, 62b内に通した熱媒体流通管66a, 66bと、

生成された超臨界二酸化炭素を貯槽へ送る移送管67a, 67bと

【0094】

また、除湿装置46側から排気ガスを供給する原料供給管9は、2つに分岐して原料供給管68a, 68bとなり、各耐圧容器62a, 62bの上流側で冷媒流通管64a, 64bに接続され、冷媒流通管64a, 64bと一体となって一方の耐圧容器62a, 62b内を通過している。更に、原料供給管68a, 68bは、一方の耐圧容器62a又は62bを通過した後、再び冷媒流通管64a, 64bから分離し、他方の耐圧容器62b又は62aに接続されている。これにより、超臨界化手段61では、例えば、排気ガスは、第3実施例（図11及び図12）と同様に、一方の原料供給管68aから冷媒流通管64a内を流れて耐圧容器62a内を通過し、他方の耐圧容器62b内に供給されるようになっている。

【0095】

一方の耐圧容器62a, 62bを通過して他方の耐圧容器62b, 62a内に供給された排気ガスは、液体窒素が流れる冷媒流通管64b, 64aの表面で冷却され、排気ガス中の炭酸ガスがドライアイスとして管路表面に析出する。このように炭酸ガスをドライアイス化させて取り除いた脱CO₂排気ガスは、脱CO₂ガス排出管70a, 70bを通過して除湿装置46へ供給され、排気ガスを冷却するのに使用された後、煙突から排出される。

【0096】

更に詳細には、原料供給管68a, 68bには、耐圧容器62a, 62bの上流側にバルブ71a, 71bがそれぞれ設けられ、排気ガスの供給先（耐圧容器62a, 62bのいずれか一方）又は供給の有無を切り替え可能になっているとともに、耐圧容器62a, 62bの下流側にバルブ72a, 72bがそれぞれ設けられ、液体窒素が原料供給管68a, 68b内へ流入するのを防止できるようになっている。

【0097】

また、冷媒流通管64a, 64bには、耐圧容器62a, 62bの上流側にバルブ74a, 74bがそれぞれ設けられ、液体窒素の供給先（耐圧容器62a, 62bのいずれか一方）又は供給の有無を切り替え可能になっているとともに、耐圧容器62a, 62bの下流側にバルブ75a, 75bがそれぞれ設けられ、排気ガスが窒素冷却装置7側に流入するのを防止できるようになっている。

10

20

30

40

50

【0098】

更に、脱CO₂ガス排出管70a, 70bにもバルブ77a, 77bがそれぞれ設けられ、移送管67a, 67bにもバルブ78a, 78bがそれぞれ設けられており、一方のバルブ77a及びバルブ78aを閉じるとともに、耐圧容器62a内に排気ガスを供給する一方の原料供給管68bのバルブ72bを閉じることにより、耐圧容器62aを密閉することができる。他方の耐圧容器62bを密閉するときは、他方の系統のバルブを閉じればよい。

【0099】

第4実施例の超臨界二酸化炭素製造システムに用いた予冷器45は、排気ガスを予め所定の温度(例えば、5)にまで冷却するための熱媒体Bとして、第3実施例の場合と同様に、液化炭酸ガスを使用することができる。具体的には、予冷器45内を循環させた熱媒体流通管80を二股に分岐して熱媒体流通管81a, 81bとし、耐圧容器62a, 62bの内部を循環させるとともに、熱媒体流通管81a, 81bにそれぞれ設けた一対のバルブ82a, 82bの開/閉状態を制御することにより、予冷器45と耐圧容器62a, 62bの間を液化炭酸ガスが循環可能な構成にしておく。これにより、熱媒体流通管80に設けたポンプ83の動力を受けて液化炭酸ガスが管路内を流通し、耐圧容器62a, 62b内でドライアイス等と熱交換を行うとともに、予冷器45で排気ガスとの間で熱交換を行うことができる。

【0100】

図15は、超臨界化手段61の一方の耐圧容器62aの一部を切り欠いて示す斜視図である。

【0101】

耐圧容器62aは、金属(例えば、厚さ5mmのステンレス)等で作られた円筒形の中空容器であり、周面の上部には、他方の耐圧容器62b側から排気ガスを流入させる原料供給管68bが接続され、周面の約1/2の高さの位置には、脱CO₂排気ガスを除湿装置46側へ送る脱CO₂ガス排出管70aが接続されている。

【0102】

また、液体窒素又は排気ガスを流す冷媒流通管64aが、耐圧容器62a外で二股に分岐して容器内に進入し、容器内を蛇行して対向する周面側から容器外へ抜けるように設けられている。

【0103】

更に、ドライアイス等の超臨界化に用いる熱媒体A(窒素ガス)を流通させる熱媒体流通管66aが、耐圧容器62aの底部中央から容器内に進入し、底面及び内周面に沿って螺旋状に設けられているとともに、耐圧容器62aと予冷器45との間を循環する熱媒体B(液化炭酸ガス)を流す熱媒体流通管81aが、耐圧容器62aの周面下部から容器内に進入し、熱媒体流通管66aと並列状態で螺旋状に設けられ、両管路66a, 81aが共に容器外へ抜けている。尚、他方の耐圧容器62bの構成は、上記耐圧容器62aと同様である。

【0104】

次に、第4実施例の超臨界二酸化炭素製造方法を、図16のフローチャートに基づいて説明する。

【0105】

まず、超臨界二酸化炭素製造システムの初期状態として、システム内に設けた全てのバルブを閉じておく(ST41)。そして、一方の耐圧容器62b内を通る冷媒流通管64bに設けたバルブ74bを開き、窒素冷却装置7から冷媒流通管64b内に液体窒素を流通させ(ST42)、耐圧容器62b内を通る冷媒流通管64bの表面を十分に冷却(例えば、-196 に冷却)する。

【0106】

冷媒流通管64bの表面が十分に冷えたとき、原料供給管68aに設けたバルブ71aを開き、他方の耐圧容器62aを経由して一方の耐圧容器62b内に排気ガスを供給する

10

20

30

40

50

(S T 4 3)。これにより、耐圧容器 6 2 b 内では、排気ガスが冷媒流通管 6 4 b に接触し、図 1 3 の耐圧容器 6 2 b に示すように、排気ガス中の炭酸ガスが冷媒流通管 6 4 b の表面にドライアイスとして析出する。このとき、脱 C O ₂ ガス排出管 7 0 b に設けたバルブ 7 7 b を開けておくことにより、脱 C O ₂ 排気ガスが除湿装置 4 6 側へ排出される (S T 4 4)。

【 0 1 0 7 】

一方の耐圧容器 6 2 b 内に排気ガスを供給した後は、ドライアイスの析出量が所定の量に達したか否かを判別 (監視) し (S T 4 5)、未だ所定の析出量に達していない場合 (S T 4 5 の判別が “ N O ” の場合) には、ドライアイスの生成 (S T 4 3 ~ S T 4 4) を繰り返す。ドライアイスの析出量の判別は、第 1 実施例で説明した方法と同様に、耐圧容器 6 2 a , 6 2 b の一部にガラス板等を嵌め込んだ窓を設け、ドライアイスの析出状況を目視で確認したり、排気ガスの供給時間及び炭酸ガス濃度とドライアイスの析出量との関係を数式又はテーブル等で表しておき、排気ガスの供給時間及び炭酸ガス濃度を基準として当該判別を行うことができる。

【 0 1 0 8 】

S T 4 5 の判別が “ Y E S ”、即ちドライアイスの析出量が所定の量に達した場合には、液体窒素及び排気ガスの流通系統を切り替えて前述の S T 4 2 ~ S T 4 5 の工程を行う (S T 4 6)。これにより、ドライアイスを生成させた一方の耐圧容器 6 2 b は密閉されるとともに、容器内を通る冷媒流通管 6 4 b は、排気ガスが流通することにより温められ、冷媒流通管 6 4 b の表面に析出したドライアイスが液化し、図 1 4 の耐圧容器 6 2 b に示すように、ドライアイスと液化炭酸ガスの一方又は両方 (ドライアイス等) が容器底部に蓄積する。これと同時に、排気ガスは、一方の耐圧容器 6 2 b を経由して他方の耐圧容器 6 2 a 内に供給され、排気ガス中の炭酸ガスが、図 1 4 の耐圧容器 6 2 a に示すように、液体窒素が流通する冷媒流通管 6 4 a の表面にドライアイスとして析出するとともに、脱 C O ₂ 排気ガスが、脱 C O ₂ ガス排出管 7 0 a を通って除湿装置 4 6 側へ排出される。

【 0 1 0 9 】

上記 S T 4 2 ~ S T 4 5 の工程を行う間 (S T 4 6) は、これと同時進行で、一方の耐圧容器 6 2 b 側へ熱媒体 A (窒素ガス) 及び熱媒体 B (液化炭酸ガス) を流通させ (S T 4 7)、耐圧容器 6 2 b の底部に蓄積したドライアイス等を加熱する。窒素ガスは、第 1 実施例で説明した方法と同じ方法で供給可能であり、温度が高ければ高いほど、超臨界化に要する時間を短縮することができる。

【 0 1 1 0 】

耐圧容器 6 2 b 内でドライアイス等を加熱すると、ドライアイス等の気化膨張に伴って耐圧容器 6 2 b 内の圧力が上昇し、ドライアイス等は前述の昇華線及び沸騰線 (図 7) に沿って状態が変化し、やがて 3 1 . 1 以上且つ 7 . 3 8 M P a 以上の超臨界状態となる。

【 0 1 1 1 】

最後に、耐圧容器 6 2 b 内のドライアイス等が完全に超臨界化したか否かを判別し (S T 4 8)、この判別が “ N O ”、即ち未だ超臨界化が終わっていない場合には、ドライアイス等を加熱し続ける (S T 4 7)。一方、S T 4 8 の判別が “ Y E S ”、即ち完全に超臨界化した場合には、移送管 6 7 b に設けたバルブ 7 8 b を開いてポンプ (図示しない) を作動させ、超臨界二酸化炭素を貯槽へ送り込む (S T 4 9)。超臨界化の程度を判別 (監視) するには、S T 4 3 での排気ガスの供給量及び炭酸ガス濃度と S T 4 7 での加熱温度及び時間との関係を数式又はテーブル等で表したり、耐圧容器 6 2 b に耐圧ガラスを嵌め込んだ監視窓を設け、目視で確認すること等により行うことができる。

【 0 1 1 2 】

生成した超臨界二酸化炭素を移送 (S T 4 9) した後は、再び S T 4 5 へ移り、上記 S T 4 7 ~ S T 4 8 の超臨界化工程と同時進行していた他方の耐圧容器 6 2 a 内でのドライアイスの析出の状況を判別し (S T 4 5)、以後、S T 4 5 ~ S T 4 9 の工程を繰り返すことにより、排気ガスから超臨界二酸化炭素を連続的に製造することができる。

10

20

30

40

50

【 0 1 1 3 】

以上、実施例の超臨界二酸化炭素製造方法及びシステムについて説明したが、これらの態様のほかにも、予め原料二酸化炭素を準備（製造又は購入など）しておき、実施例で用いた超臨界化手段 2, 4 2 に供給して超臨界二酸化炭素を製造することも可能である。或いは、圧縮・液化した二酸化炭素を細孔から噴出して気化させ、その気化熱により冷えて固化した粉末を加圧成形してドライアイスを作る一般的なドライアイス製造装置と第 1 の耐圧容器 1 8 とを連結し、ドライアイス製造装置で作ったドライアスを耐圧装置 1 8 へ連続的に供給することも可能である。

【 0 1 1 4 】

また、実施例では、ドライアスの加熱や超臨界化工程における加熱媒体として窒素ガスをを用いたが、二酸化炭素より凝固点が低く、且つ二酸化炭素の凝固点より高い温度の任意の流体（液体又は気体）を採用することができる。この流体としては、上記条件を満たすものであれば、元素ガス、化合物、又は混合物のいずれであるかを問わず採用することができる。

【 0 1 1 5 】

実施例の窒素冷却装置 7 は、窒素ガス又は液体窒素を膨張させることにより冷却して液体窒素を得る装置であるが、このほかにも、空気を原料として液体窒素を生成する一般的な窒素発生装置を使用することも可能である。また、冷媒は、液体窒素のほかにも、二酸化炭素より凝固点（融点）の低い任意の流体を採用可能であり、例えば、パラフィン系炭化水素を使用することができる。具体的には、天然ガス（メタン、エタンなど）、LP ガス（プロパン、イソブタン、ノルマルブタンなど）、又は NGL（イソペンタン、ノルマルペンタンなど）等である。

【 0 1 1 6 】

更に、実施例では、製造された超臨界二酸化炭素は、貯槽 3 へ移送されるようになっているが、超臨界二酸化炭素を利用する抽出装置、殺菌装置、又は洗浄装置その他超臨界二酸化炭素を利用する任意の装置或いはシステムへ供給することができる。この場合、供給先の装置又はシステムの状況に合わせてポンプ等の適宜の移送手段を備えることができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 1 1 7 】

【 図 1 】 第 1 実施例の超臨界二酸化炭素製造システムの構成及び二酸化炭素その他の物質の流れを示す図。

【 図 2 】 第 1 実施例の超臨界二酸化炭素製造システムの構成及び二酸化炭素その他の物質の流れを示す図。

【 図 3 】 一部を切り欠いて示す第 2 の耐圧容器の斜視図。

【 図 4 】 一部を切り欠いて示す第 1 の耐圧容器の斜視図。

【 図 5 】 固化手段側から供給されるドライアイスが耐圧容器内に蓄積するときの状態を示す図。

【 図 6 】 耐圧容器内に緩く蓄積したドライアスを、圧縮板で下方に押し込むときの状態を示す図。

【 図 7 】 常温の純 CO_2 ガスが、第 1 実施例の超臨界二酸化炭素製造方法により超臨界状態となるまでの状態変化を示す図。

【 図 8 】 第 1 実施例の超臨界二酸化炭素製造方法のフローチャート。

【 図 9 】 第 2 実施例の超臨界二酸化炭素製造システムの構成を示す図。

【 図 10 】 第 2 実施例で用いた固化手段における第 2 の耐圧容器の斜視図。

【 図 11 】 第 3 実施例の超臨界二酸化炭素製造システムの構成及び二酸化炭素その他の物質の流れを示す図。

【 図 12 】 図 11 のシステムにおいて、液体窒素と排気ガスの流通経路を切り替えたときの状態を示す図。

【 図 13 】 第 4 実施例の超臨界二酸化炭素製造システムの構成及び二酸化炭素その他の物

10

20

30

40

50

質の流れを示す図。

【図14】図13のシステムにおいて、液体窒素と排気ガスの流通経路を切り替えたときの状態を示す図。

【図15】超臨界化手段の耐圧容器の一部を切り欠いて示す斜視図

【図16】第4実施例の超臨界二酸化炭素製造方法のフローチャート。

【符号の説明】

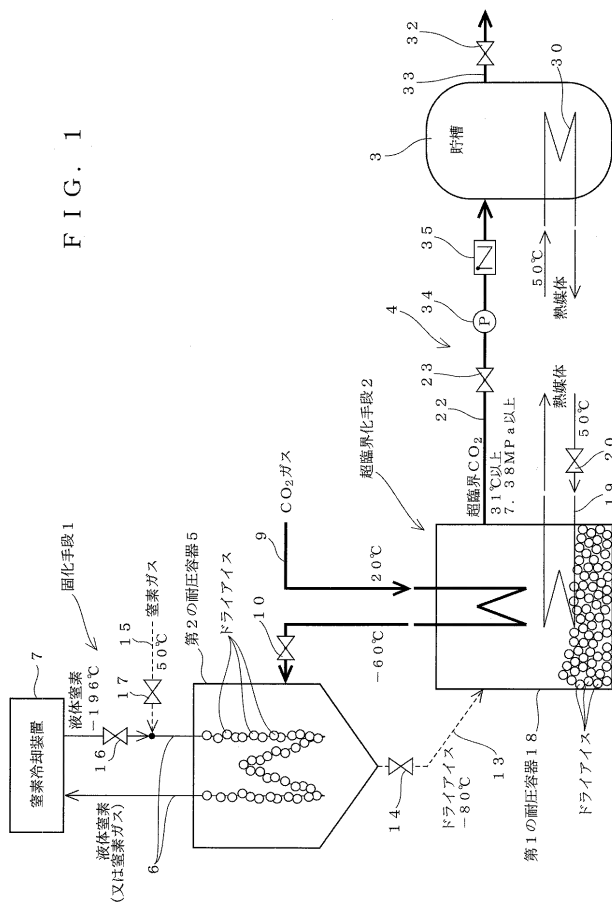
【0118】

1, 41, 52... 固化手段、2, 42, 61... 超臨界化手段、3... 貯槽、4... 移送手段、5, 50, 50a, 50b... 第2の耐圧容器、6, 6a, 6b, 64a, 64b... 冷媒流通管、7... 窒素冷却装置、9, 9a, 9b, 68a, 68b... 原料供給管、10, 14, 16, 17, 20, 23, 32, 53a, 53b, 54a, 54b, 71a, 71b, 72a, 72b, 74a, 74b, 75a, 75b, 77a, 77b, 78a, 78b, 82a, 82b... パルプ、11, 10a, 10b... テーパ、12... 孔、13... ドライアイス供給管、15... 窒素ガス流通管、18... 第1の耐圧容器、19, 30, 48, 66a, 66b, 80, 81a, 81b... 熱媒体流通管、22, 67a, 67b... 移送管、24... 油圧シリンダ、25... 圧縮板、27... シャフト、28... 連結部材、33... CO₂ 排出管、34, 49, 83... ポンプ、35... 逆止弁、45... 予冷器、46... 除湿装置、51, 51a, 51b, 70a, 70b... 脱CO₂ ガス排出管、62a, 62b... 耐圧容器

10

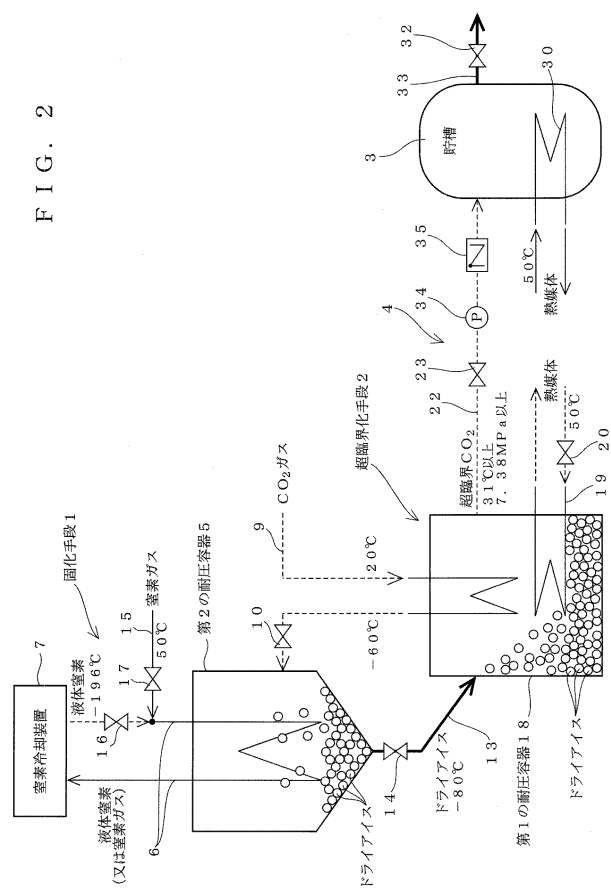
【図1】

FIG. 1



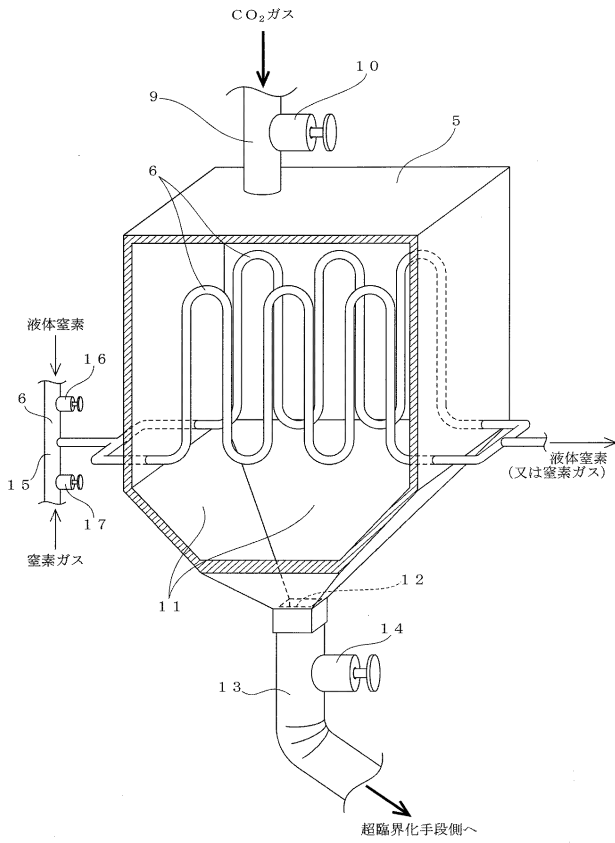
【図2】

FIG. 2



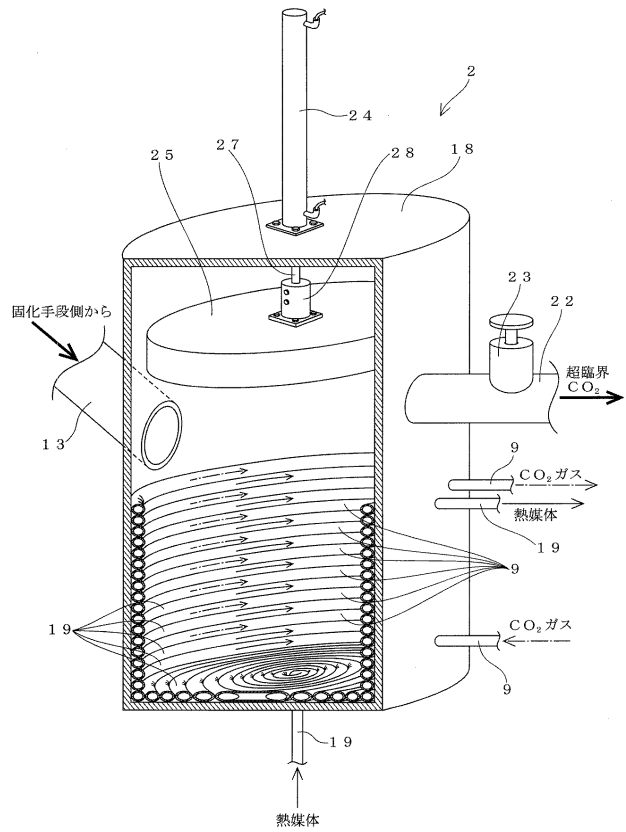
【 図 3 】

FIG. 3



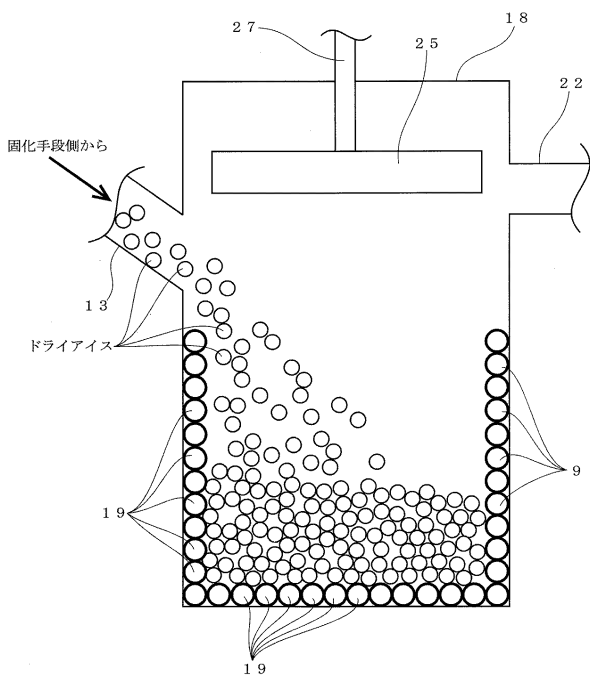
【 図 4 】

FIG. 4



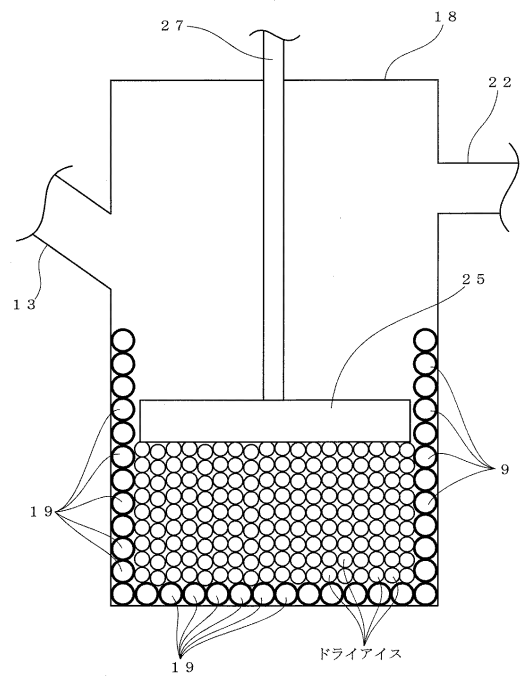
【 図 5 】

FIG. 5



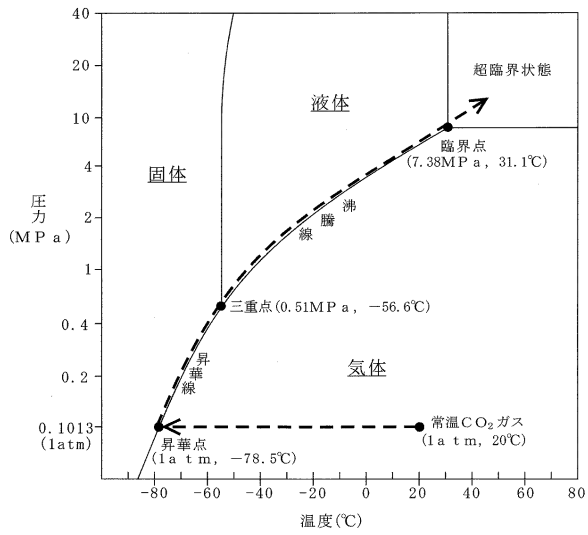
【 図 6 】

FIG. 6



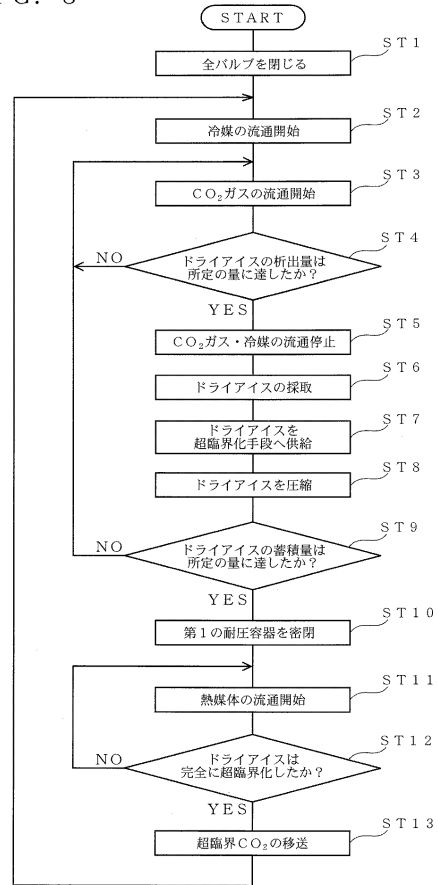
【 図 7 】

FIG. 7



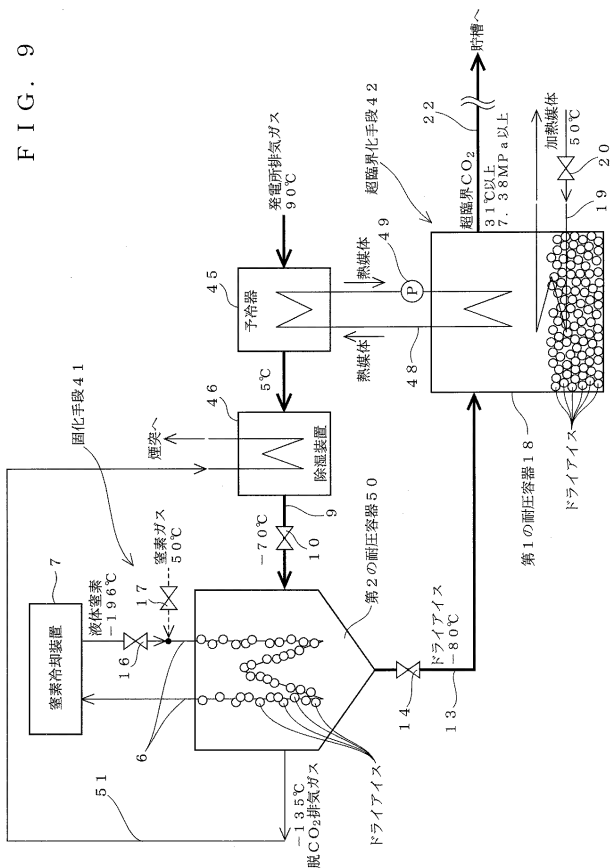
【 図 8 】

FIG. 8



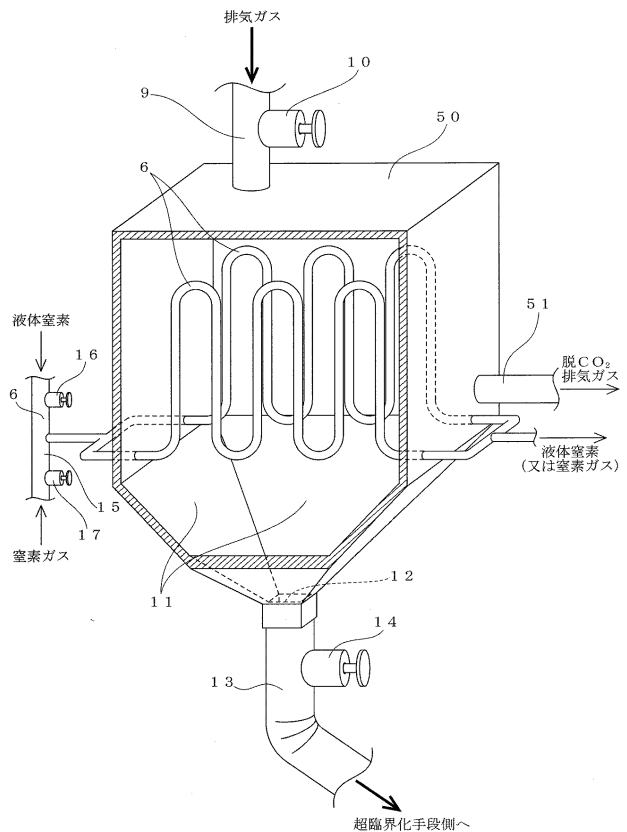
【 図 9 】

FIG. 9

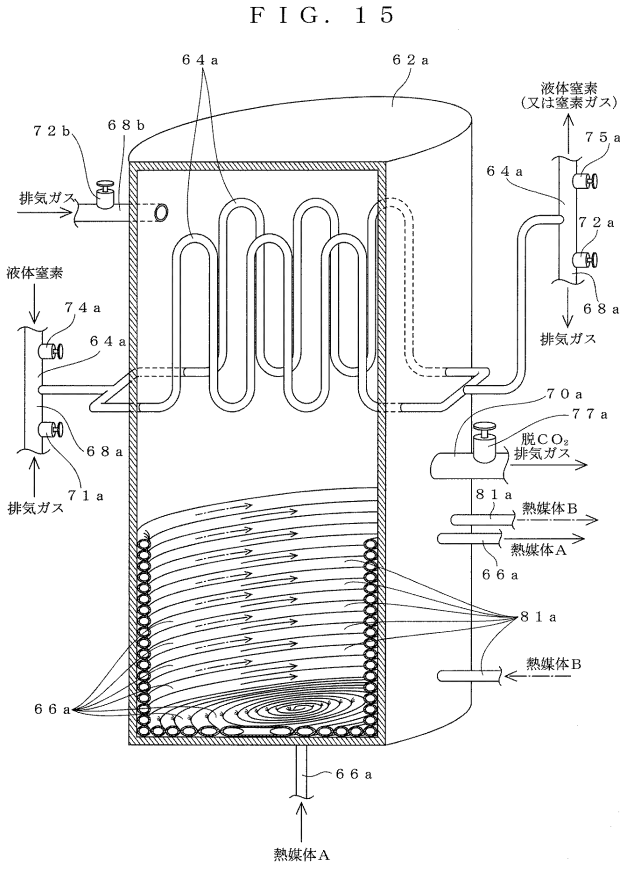


【 図 10 】

FIG. 10



【 図 15 】



【 図 16 】

