

(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2012-30223

(P2012-30223A)

(43) 公開日 平成24年2月16日(2012.2.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>BO1D 53/62 (2006.01)</b>	BO1D 53/34 135Z	4D002
<b>BO1D 53/14 (2006.01)</b>	BO1D 53/14 102	4D020
<b>BO1D 53/18 (2006.01)</b>	BO1D 53/14 103	4G146
<b>CO1B 31/20 (2006.01)</b>	BO1D 53/14 ZABC	
	BO1D 53/18 E	

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-153393 (P2011-153393)  
 (22) 出願日 平成23年7月12日 (2011.7.12)  
 (31) 優先権主張番号 12/847,562  
 (32) 優先日 平成22年7月30日 (2010.7.30)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390041542  
 ゼネラル・エレクトリック・カンパニー  
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネクタディ、リバーロード、1番  
 (74) 代理人 100137545  
 弁理士 荒川 聡志  
 (74) 代理人 100105588  
 弁理士 小倉 博  
 (74) 代理人 100129779  
 弁理士 黒川 俊久  
 (72) 発明者 ティファニー・エリザベス・ピナード・ウェステンドーフ  
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ニスカユナ、リサーチ・サークル、1番

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二酸化炭素捕獲システム及び二酸化炭素捕獲方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 排ガス流から二酸化炭素を効率的かつ効果的に除去するシステムを提供する。

【解決手段】 二酸化炭素回収システム10は、第一圧力にした、排ガス流入口を有する反応室14、二酸化炭素と化学反応して固体材料を形成する相変化型液体吸着剤12、固体材料を分解して二酸化炭素ガスを放出し、液体吸着剤を再生する再生ユニット36、及び第一圧力の反応室からそれより高い第二圧力の再生ユニットに固体材料を輸送するように構成された乾式輸送機構34を備える。排ガス流からの二酸化炭素回収方法は、二酸化炭素を液体吸着剤と化学反応させて固体材料を形成し、キャリア流体を添加せずに、固体材料を再生ユニットに乾式加圧輸送し、再生ユニットで固体材料を加熱して固体材料を二酸化炭素ガス及び再生液体吸着剤に分解する工程を含む。

【選択図】 図1

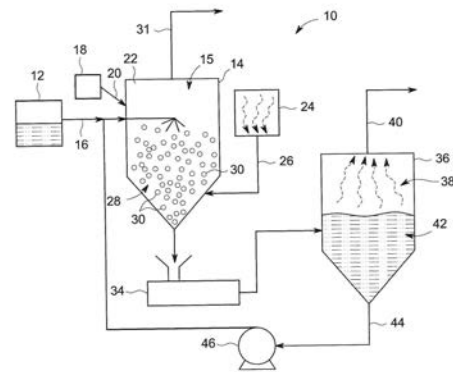


FIG. 1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ガス流(24)から二酸化炭素を回収するシステム(10)であって、  
第一圧力にある、ガス流入口を有する反応室(14)と、  
二酸化炭素と化学反応して固体材料(30)を形成する相変化型液体吸着剤(12)と

、  
固体材料(30)を分解して二酸化炭素ガス(38)を放出し、液体吸着剤(42)を  
再生する再生ユニット(36)と、

第一圧力の反応室(14)からそれより高い第二圧力の再生ユニット(36)に固体材  
料(30)を輸送するように構成された乾式輸送機構(34)と

を備えるシステム(10)。

## 【請求項 2】

さらに、反応室(14)に再生後の液体吸着剤(42)を戻す導管(16)を備える、  
請求項 1 記載のシステム。

## 【請求項 3】

乾式輸送機構(34)が、ピストンポンプ(46)、ロックホッパー(152)、スク  
リューコンベヤー、固体用ポンプ(100)又はこれらの1つ以上の組合せを含む、請求  
項 1 記載のシステム。

## 【請求項 4】

固体用ポンプ(100)がポジメトリックポンプであり、固体用ポンプ(100)がさ  
らに、ハウジング(102)、輸送通路を画成するスプール(108)及び輸送通路の端  
部から上方に延在する出口(106)を有し、該出口(106)は固体用ポンプ(100  
)の運転中に流体がハウジング(102)に入るのを阻止する移動ダイナミックプラグを  
形成するように固体材料(30)を保持する上向き発散断面積を画成する、請求項 3 記載  
のシステム。

## 【請求項 5】

液体吸着剤(12)が、ポリイミン、ポリアミン、環状アミン、グアニジン、アミジン  
、ヒンダードアミン、アミノ酸、アミノシロキサン化合物又はこれらの1つ以上の組合せ  
を含む、請求項 1 記載のシステム。

## 【請求項 6】

アミンがポリエチレンイミンを含む、請求項 5 記載のシステム。

## 【請求項 7】

アミンが、4-アミノピリジン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エ  
ン(DBN)、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン(DBU)又  
はこれらの1つ以上の組合せを含む、請求項 5 記載のシステム。

## 【請求項 8】

アミジンがホルムアミジン( $\text{HC}(\text{=NH})\text{NH}_2$ )を含む、請求項 5 記載のシステム

## 【請求項 9】

アミンが、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、tert-ブチルアミン、シク  
ロヘキシルジアミン、2-(ジメチルアミノ)エタノール、2-(ジエチルアミノ)エタ  
ノール、2-(エチルメチルアミノ)エタノール、1-(ジメチルアミノ)エタノール、  
1-(ジエチルアミノ)エタノール、1-(エチルメチルアミノ)エタノール、2-(ジ  
イソプロピルアミノ)エタノール、1-(ジエチルアミノ)-2-プロパノール、3-(  
ジエチルアミノ)-1-プロパノール又はこれらの1つ以上の組合せを含む、請求項 5 記  
載のシステム。

## 【請求項 10】

アミノシロキサン化合物が $\text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{Me})_2\text{OSiMe}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2$ (式中、  
Me はメチル基を表す。)である、請求項 5 記載のシステム。

## 【請求項 11】

10

20

30

40

50

液体吸着剤（１２）が純粋成分である、請求項１記載のシステム。

【請求項１２】

ガス流（２４）から二酸化炭素を回収する方法であって、

二酸化炭素を液体吸着剤（１２）と化学反応させて固体材料（３０）を形成し、

キャリア流体を添加せずに、固体材料（３０）を再生ユニット（３６）に乾式加圧輸送し、

再生ユニット（３６）で固体材料（３０）を加熱して固体材料（３０）を二酸化炭素ガス（３８）及び再生液体吸着剤（４２）に分解する

工程を含む方法。

【請求項１３】

固体材料（３０）の乾式加圧工程で、固体材料（３０）を第一圧力から第一圧力より高い第二圧力に加圧する、請求項１２記載の方法。

【請求項１４】

固体材料（３０）の乾式加圧輸送工程でさらに、固体材料（３０）を固体用ポンプ（１００）のハウジング（１０２）とスプール（１０８）とによって画成される輸送通路内に上向きに発散出口（１０６）まで移動させ、かくして出口（１０６）を固体材料（３０）で満たす工程を含む、請求項１３記載の方法。

【請求項１５】

さらに、二酸化炭素と化学反応させる前に液体吸着剤（１２）をアトマイズする工程を含む、請求項１２記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は一般に、ガス流から二酸化炭素（ $\text{CO}_2$ ）を捕獲するシステム及び方法、特に捕獲 $\text{CO}_2$ 含有固体材料を取扱う固体搬送システムに関する。

【背景技術】

【０００２】

現在、発電所などの工業的発生源から大気への二酸化炭素の排出は、地球温暖化に寄与する「温室効果」の主要な原因であると考えられている。これに応じて、 $\text{CO}_2$ の排出を低減する取り組みが行われている。この課題を達成しようとして多種多様な方法が開発された。例としては、ポリマー及び無機膜（メンブレン）透過、モレキュラーシーブなどの吸着剤による $\text{CO}_2$ の除去、極低温分離及び $\text{CO}_2$ との化学反応性が高い溶剤又は $\text{CO}_2$ ガスに対して物理的親和力をもつ溶剤でのスクラビングが挙げられる。

【０００３】

燃焼排ガス流、例えば発電所で生じる排ガスから $\text{CO}_2$ を除去するのにある方法が注目されている。この方法では、水性のモノエタノールアミン（MEA）又はメチルジエタノールアミン（MDEA）、２-アミノ-２-メチル-１-プロパノール（AMP）などのヒンダードアミンを吸収/ストリップングタイプの再生プロセスで溶剤として用いる。この方法は、石炭火力発電所及びガスタービンからの $\text{CO}_2$ 捕獲に対してパイロットプラント及び/又はスリップストリームユニットを用いて商業的に実証されている。商業的な $\text{CO}_2$ 捕獲は、化学製品製造のガススウィートニングプロセス及び食品飲料産業で行われている。

【０００４】

確かに、MEA及びヒンダードアミンを用いた吸収方法には固有の利点がある。しかし、この種の技術が広範に採用されることを妨げる数多くの欠点がある。例えば、この方法では、液体吸着剤の粘度が急上昇し、吸着剤中への $\text{CO}_2$ の物質移動を低減させることがある。この問題を回避するために、MEA及び他のアミンの濃度を、比較的低レベル、例えば、MEAの場合、水中で約３０重量％未満に維持することがある。しかし、低濃度にすると吸収剤原液の理論吸収力と比べて吸収力を大きく低減するおそれがある。

【０００５】

10

20

30

40

50

さらに、M E A法でのエネルギー消費は、主原因として溶剤（例えば、水）を加熱し、蒸発する必要があるため、かなり高い。例えば、化石燃料の燃焼により加熱されるボイラー内で発生した水蒸気（スチーム）の約10～30%を消費することがある。さらに、M E Aを用いた吸収システムは、酸素の存在下、再生温度が通常、約120 以上に達する環境下で長期にわたる熱安定性に欠けるおそれがある。

【0006】

さらに、M E A又はヒンダードアミン法によるCO<sub>2</sub>富化液体吸着剤がまだ、かなりの量の遊離アミン及び溶剤（通常、水）を含有することが原因となって生じる欠点がある。アミン及び水を、通常の運転条件下で蒸発させることができるが、付帯装置に腐食その他の劣化を引き起こすおそれがある。これに対処するために、特殊な耐食材料を装置に用いることができるが、これは、結果として、プラントの資本コストを増加させることになる。場合によっては、腐食抑制剤を添加することができるが、これらの特殊な添加剤も運転コストを増加させることがある。

10

【0007】

商業的な燃焼後CO<sub>2</sub>捕獲方法の別の例では、ピペラジンで吸収促進した炭酸カリウム（K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>）の水溶液を使用する。しかし、この方法はしばしば、非常に多くのエネルギーを要し、M E A法に比べ経済的に劣ることがある。別の例では、冷却アンモニアを使用する。この場合、多くのエネルギーを要する冷却システムが通常必要とされ、意図しないアンモニア放出に伴う危険性も容認できない。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】米国特許第6797039号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

したがって、ガス流から二酸化炭素を効率的かつ効果的に除去するシステムが必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、二酸化炭素捕獲システム及びその使用方法を提供する。

30

【0011】

1実施形態では、ガス流からの二酸化炭素回収システムは、第一圧力にした、ガス流入口を有する反応室、二酸化炭素と化学反応して固体材料を形成する相変化型液体吸着剤、固体材料を分解して二酸化炭素ガスを放出し、液体吸着剤を再生する、より高い第二圧力の再生ユニット、及び第一圧力の反応室からそれより高い第二圧力の再生ユニットに固体材料を輸送するように構成された乾式輸送機構を備える。

【0012】

1実施形態では、ガス流からの二酸化炭素回収方法は、二酸化炭素を液体吸着剤と化学反応させて固体材料を形成し、キャリア液体を添加せずに、固体材料を再生ユニットに乾式加圧輸送し、再生ユニットで固体材料を加熱して固体材料を二酸化炭素ガス及び再生液体吸着剤に分解する工程を含む。

40

【0013】

本発明のシステム及び方法の上記その他の特徴は、図面及び詳細な説明を参照することでさらに明らかになるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0014】

図は本発明の実施形態を示し、図において同じ要素には同じ参照番号を用いる。

【図1】ガス流からCO<sub>2</sub>を回収するシステムの具体例の線図である。

【図2】図1のシステムの輸送機構として用いる、G Eボジメトリック（登録商標）固体

50

用ポンプの1実施形態の線図である。

【図3】固体粒子からスクラビング後の燃焼排ガスを分離する任意のサイクロンを有する図1のシステムの具体例の線図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

CO<sub>2</sub>吸着剤は、広い温度範囲で液体であり、不揮発性であり、熱的に安定であり、非吸収のキャリア流体又は溶剤を必要としない、非水性液体CO<sub>2</sub>反応性材料とすることができる。これらの液体吸着剤はCO<sub>2</sub>の存在下で固化することができる。本発明は、これらの種類の液体吸着剤を用いてCO<sub>2</sub>を含有するガス流を処理するシステム及び方法を提供する。本発明のシステムは、液体吸着剤とCO<sub>2</sub>の化学反応により生成した固体のCO<sub>2</sub>-吸着剤錯体を加圧する方法を含む。さらに、システムは、固体CO<sub>2</sub>-吸着剤錯体をシステムの下流構成部分に、例えば再生ユニットなどの関連システム設備での処理のために、輸送する輸送機構を備える。

10

【0016】

本発明のシステムは、ガス流からのCO<sub>2</sub>捕獲に、CO<sub>2</sub>の存在下で固体を形成する液体吸着剤の使用と、固体材料を取扱い、それを脱着ユニット又はその他の下流のユニット操作に輸送する乾式固体加圧システムの使用とを組み合わせるのが有利である。乾式固体加圧システムを使用することはキャリア流体を必要としないことを意味し、したがってCO<sub>2</sub>含有固体及び液体吸着剤は希釈されない。これによりシステムの大きさを最小にすることができるだけでなく、キャリア流体を加圧して高圧の脱着状態を作り出すのに通常必要となるエネルギーを節約することもできる。さらに、固体は乾燥状態のままなので、吸着剤を除去した後にCO<sub>2</sub>からキャリア流体を分離する必要もない。

20

【0017】

二酸化炭素は多種多様のガス流に存在するが、これらのいずれも本発明のシステムで処理することができる。具体例としては、燃焼プロセス、気化プロセス、埋め立て、炉（例えば、溶鉱炉又は化学的還元炉）、蒸気発生器、ボイラー及びこれらの1つ以上の組合せから生じるガス流があるが、これらに限らない。1実施形態では、CO<sub>2</sub>ガス流は、石炭火力発電所で生じる燃焼排ガス流である。

【0018】

本発明のシステムで用いる液体吸着剤は、被処理流れ（即ち、処理される流れ）に存在する二酸化炭素と化学反応し、反応室の温度及び圧力で固体である新たな分子を形成する。その後、流体を使用せずに固体材料を再生ユニットに移動することができる（例えば、固体材料を再生ユニットに移動するのに液体キャリアを必要としない）。再生ユニットでの二酸化炭素の放出及び液体吸着剤の再生は、加圧（例えば、1.1~30barの圧力）下で行うことができる。その後、二酸化炭素流れは隔離するか所望によりさらに処理することができる。また、所望により、液体吸着剤は反応室に再循環することができる。

30

【0019】

図1は、ガス流からCO<sub>2</sub>を除去するように構成したシステム10の線図である。液体吸着剤12を導管16から反応室14に供給する。別の実施形態では、液体吸着剤12を反応室14内の複数の位置への複数の導管を通して反応室14に供給することができる。図1に示す実施形態では、液体吸着剤12の供給点は、例えばCO<sub>2</sub>との十分な接触時間をとれるように反応室14の上方領域15に位置する。反応室14は、液体吸着剤12がガス流24（例えば、排ガス流）と接触して、液体吸着剤12とCO<sub>2</sub>との反応が起こるように構成されている。

40

【0020】

液体吸着剤の反応は、反応条件（例えば、温度及び圧力）下で運転することができ、所望の滞留時間を実現できる大規模な反応室又はエンクロージャ内で実施することができる。例えば、反応室は、ガス流と液体吸着剤とを十分に接触させ、例えば、液体吸着剤とCO<sub>2</sub>との反応を最大にするように設計される。システム10に用いる反応室の具体例には、吸収塔、ぬれ壁塔、噴霧塔、ベンチュリスクラバーなど（これらに限らない）があり、

50

所望により同伴液滴分離器を付属させてもよい。さらに、図 1 には垂直な反応室を示すが、代わりに水平方向の反応室を使用してもよい。

【 0 0 2 1 】

例えば、ベンチュリスクラパー（図 1 には示さず）は通常、複数の部分、例えば、収束部、スロート部及び拡張部を有する。入口ガス流が収束部に入り、面積が減少するにつれて、ガス速度が増す。液体は通常、スロート又は収束部への入口で導入される。通常の筋書きでは、ガス流を狭いスロート部に非常に高い速度で強制的に移動させ、液体物を容器の壁からはぎ取る。この動作により数多くの非常に小さい液滴を形成し、これらをガス流と反応させることができる。

【 0 0 2 2 】

種々の実施形態では、アトマイザー 1 8（例えばオリフィス、噴霧ノズルなど）を反応室と流体連通するように配置して（例えば、図 1 に示すような噴霧塔内に位置させ）液体吸着剤 1 2 を液滴として分散する。例えば、アトマイジングガス（具体的に、空気）をノズルチューブ 2 0 から反応室 1 4 の内部 2 2 に供給することができる。このような設計とは別に或いはそれに加えて、アトマイザー 1 8 は、反応室の圧力及びアトマイザー 1 8 から反応室 1 4 への入口の寸法により液体吸着剤をアトマイズするように設計することができる。アトマイザーは、導管 1 6 の反応室への出口近くに配置することができる。ある実施形態では、多くのノズルを異なる高さで塔の両側に配置して吸着剤液滴の数をできるだけ多くしたり、アトマイザー 1 8 を導管 1 6 の一部に組み込んだり、又はその両方に行うことができる。

【 0 0 2 3 】

液体吸着剤の液滴の寸法は、吸着剤の組成（例えば、 $\text{CO}_2$  ガスと吸着剤の反応性）、反応室の種類や設計などの種々の要因に基づいて選択される。液滴寸法は、 $\text{CO}_2$  と接触する表面積をできるだけ大きくすることと、固体粒子を形成するのに、形成した固体粒子が反応室からガス流に運び出されないようにするのに十分な量を確保することとのバランスで決まる。1 実施形態、例えば相変化型吸着剤を反応室 1 4 で用いる場合、液滴の平均直径は 1, 0 0 0 マイクロメートル（ $\mu\text{m}$ ）以下にすることができる。別の実施形態、例えばベンチュリスクラパーを反応室 1 4 として用いる場合、液滴の平均直径は 1 0  $\mu\text{m}$  ~ 1 0 0  $\mu\text{m}$  とすることができる。

【 0 0 2 4 】

ガス流 2 4 は、導管 2 6 から反応室 1 4 に送ることができる。図 1 に示す実施形態では、ガス流 2 4 を反応室 1 4 の上方領域 1 5 と比べより下方の領域 2 8 に送る。このようにして引き起こされた向流により、最も低い  $\text{CO}_2$  濃度のガス流を最も新しい液体吸着剤にさらす。同時に、最も高い  $\text{CO}_2$  濃度のガス流を最も「転化した」吸着剤にさらす。この種の流れ方式により得られた固体材料が簡単に凝集でき、その結果迅速に凝固する。

【 0 0 2 5 】

反応室に入る燃焼排ガスの流量は、所望の  $\text{CO}_2$  除去を可能にし、例えばガス流の  $\text{CO}_2$  レベルを許容レベル（例えば、1 . 9 体積 %（ $\text{vol}\%$ ）以下）まで低減するような滞留時間になるように選択する。入口圧力は、反応室の設計及び運転条件並びにアトマイザーの種類に依存する。例えば、反応室に入るガス流の圧力損失は、噴霧塔の場合には比較的小さい（例えば、1 5 0 水柱インチ以下）が、他の種類の反応室では大きなこともある。

【 0 0 2 6 】

反応室の運転条件は用いる特定の液体吸着剤に依存する。吸収器の典型的な運転条件は、ほぼ大気圧で 2 0 ~ 7 0 （特定すると 3 0 ~ 6 0 、さらに特定すると 4 0 ~ 5 5 ）である。吸収性能に影響を与える他の要因には、湿気、燃焼排ガスに存在する微量汚染物質などがある。

【 0 0 2 7 】

上述のように、ガス流中の  $\text{CO}_2$  と液体吸着剤液滴の化学反応により固体粒子 3 0 が形成される。粒子の寸法、形状及び密度は、種々の要因、例えば初期液滴の寸法、液体吸着剤の含量、反応室内での滞留時間及びガス流量に依存する。粒子 3 0 は、少なくとも非粘

10

20

30

40

50

着性表面組織に凝固するように十分に小さいが、反応室14からの効果的な輸送に適当な大きさになるように十分に大きいことが望ましい。通常、固体材料30は、粒子の形態であり、例えば球形又はほぼ球形である。平均粒子密度は、広い範囲とすることができるが、1実施形態では、約1.1グラム/立方センチメートル( $g/cc$ )~約1.5 $g/cc$ の範囲である。粒子の寸法は、例えば、用いる初期の噴霧法に依存して変化することがある。具体的な平均粒子寸法は液滴寸法と同等又は1,000 $\mu m$ 以下である(粒子個体の凝集を説明するものではない)。

#### 【0028】

固体材料30を形成することにより、ガス流から多量、例えば、ある実施形態では、50体積%( $vol\%$ )以上、特定すると70 $vol\%$ 以上の $CO_2$ を除去する。残留する $CO_2$ 希薄燃焼排ガスは、導管31を通して出口ガスとして放出することができる。あるいは、 $CO_2$ 希薄ガス流を追加処理又は使用のために別の反応容器に送ることができる。固体材料30は、乾式輸送機構(即ち、固体材料を再生ユニットに移動するのにキャリア液体を添加しない輸送機構)を用いて脱着容器例えば、再生ユニットに輸送される。

10

#### 【0029】

固体粒子30は、液体(例えば、粒子を希釈及び/又は加圧する液体)を添加せずに固体粒子30を加圧及び輸送するように構成された乾式輸送機構34により再生ユニット(例えば、脱着器)に輸送される。輸送機構34は、脱着場所に粒子を輸送するように構成された乾式加圧システムを示す。輸送機構34は、ほぼ大気圧の反応室14から加圧した脱着器36に固体粒子30を輸送する。

20

#### 【0030】

輸送機構34は、固体粒子30を再生ユニット36に連続又は半連続法で搬送することができる。固体粒子の乾式加圧輸送に用いる半連続輸送機構の具体例には、ロックホッパー、ピストンポンプなどがあるが、これらに限らない。固体粒子の乾式加圧輸送に用いる連続輸送機構の具体例には、固体用ポンプ(例えば、ゼネラル・エレクトリック社から市販されているGEボジメトリック(登録商標)ポンプ)、スクリーコンベヤーなどがあるが、これらに限らない。所望により、これらの1つ以上の組合せの輸送機構を用いて固体粒子を輸送することができる。前述したように、輸送機構34は、乾式加圧法を用いるので、所望の輸送又は加圧を実現するのに液体キャリアを固体粒子30に添加する必要はない。これらの方法は、湿式固体取扱法(例えば、ポンプ輸送可能なスラリー)と比べて簡便で、効率的な輸送解決策を与える。キャリア液体を収容するのにシステムの体積を拡大する必要がなく、吸着剤を再生した後に $CO_2$ からキャリア液体を分離する必要もないからである。

30

#### 【0031】

1実施形態では、固体用ポンプをシステム10に用いる。具体的な固体用ポンプは、GEボジメトリック(Posimetric登録商標)供給法を用いた容量型固体輸送・計量ポンプであり、別名ボジメトリック固体用ポンプとして知られており、GEエナジー(米国ジョージア州アトランタ所在)から市販されている。図2はボジメトリック固体用ポンプ100の1実施形態の線図である。固体用ポンプ100は通常、ハウジング102、固体粒子30を導入する入口104及び再生ユニット36に吐出する出口106を有する。固体用ポンプ100はさらに、シャフト110に装着したスプール108を有し、シャフト110は、シャフト110のまわりを回転する低摩擦軸受アセンブリ(図示せず)内部に回転自在に装着される。シャフト110をモーター(例えば静油圧又は電気駆動モーター(図示せず))に連結することができる。固体粒子30が入口104に供給されると、スプール108とハウジング102の内部の間に材料が徐々に充填される。スプール108及びハウジング102は入口と出口の間に輸送通路を画成し、スプールは入口から出口への方向に回転する。

40

#### 【0032】

運転中、スプール108は所定の速度で回転するように構成されており、スプールが回転すると、固体粒子とハウジングの壁との間の摩擦力により粒子を互いに押圧し、このよ

50

うにしてポンプハウジング102の輸送通路内で固体材料を圧縮する。スプール108の回転により、この圧縮された材料がハウジング102を通過してポンプ出口106に移動する。出口106は、再生ユニット36の入口と合致するように構成された形状を有することができ、場合によってはさらに、ダイを出口に取り付けることもできる。図2に示すように、出口106の内部出口通路は、輸送通路の出口から上方に延在し、ポンプの運転中に、移動ダイナミックプラグを形成するように圧縮後固体材料を保持する上向き発散断面積を画成する。移動ダイナミックプラグは、出口から最初の輸送通路に流体が入るのを阻止するのに有効である。出口106では、再生ユニット36の高圧環境からのガス圧力が圧縮後固体粒子を押し戻すが、移動ダイナミックプラグが、ポンプ100への流体の侵入を阻止するバリアを形成し、スプール108の機械的回転により、再生ユニット36によ

10

#### 【0033】

ポジメトリック（登録商標）固体用ポンプ100には、別の輸送機構、例えばロックホッパー及びピストンポンプに比べていくつかの利点がある。固体用ポンプ100とは異なり、ロックホッパーは固体材料30を所望の圧力に加圧するのにキャリアガスを必要とする。さらに、ロックホッパーは、一度に一定量の固体粒子しか加圧することができないので、半連続機構である。その一定量の固体粒子を加圧し、再生ユニット（例えば、脱着器）に供給し終わったら、次の量を加圧することができる。同様に、ピストンポンプも半連続的に作動する。ピストンポンプは通常加圧用キャリアガスを必要としないが、固体用ポンプ100のように連続的に作動しない。なぜなら、ピストンシリンダーに固体を充填

20

#### 【0034】

ある実施形態では、システム10はさらに、図3に示すようなサイクロン150を所望により備えることができる。サイクロン150は、反応室14と輸送機構34の間に配置することができる。サイクロン150は、固体粒子30を「スクラビング後」のガス流（即ち、所望のレベルまでCO<sub>2</sub>を除去したガス流（例えば、CO<sub>2</sub>を実質的に含まないガス流））から分離するように構成される。固体粒子30はサイクロン150の底部に落下し、そこから固体粒子材料が、例えばホッパー152を通過して輸送機構34に流入することができる。ホッパー152は、輸送機構34（例えば、固体用ポンプ100）の入口に供給

30

#### 【0035】

輸送機構34により加圧された固体粒子30を再生ユニット36に送る。再生ユニット36は、高圧で粒子30からCO<sub>2</sub>を脱着するように構成されており、CO<sub>2</sub>ガスを放出し、液体吸着剤を再生する。輸送機構は、固体粒子30を加圧してから再生ユニット36に搬送するので、ほぼ大気圧でCO<sub>2</sub>を脱着するシステム（例えば、MEAを用いたシステム）に比べてCO<sub>2</sub>の隔離に必要な圧縮負荷が低減される。通常、再生ユニット36は、固体粒子30からCO<sub>2</sub>を解放し、CO<sub>2</sub>ガスと再生後の液体吸着剤を分離するのに様々な加熱及び圧力条件を実現することができる容器又はチャンバである。システム10に用いる再生ユニットの具体例には、連続流攪拌槽反応器（CSTR = continuous stirred tank reactor）及び他の同様な脱着器があるが、これらに限らない。

40

#### 【0036】

脱着ユニットは多くの文献に記載されている。1例には、米国職業安全衛生局（OSHA = Occupational Safety & Health Administration）により配布された刊行物 "Remediation Technology Health and Safety Hazards: Thermal Desorption" ; SHIB 02-03-03 (<http://www.osha.gov/dts/shib/shib#02#03#03#tsds9.pdf>) があるが、これに限らない。多くのユニットは「熱脱着ユニット」と呼ばれ、これらは、比較的低温例えば、約200°F ~ 600°F (93 ~ 316) 又は比較的高温例えば、約600°F ~ 1,000°F (316 ~ 538) で運転するように設計される。

#### 【0037】

50

加える温度の観点から、熱脱着ユニットはしばしば、3つのプロセスタイプ即ち、直接加熱ユニット、間接加熱ユニット及びその場ユニットに分類され、これらはO S H A 文献に記載されている。さらに、ユニットの構成は、例えば、処理する固体材料の種類及び必要な温度に依存して変化することがある。場合によっては、脱着ユニットは、真空又は非常に低い圧力条件及び/又は低酸素条件下で運転することができ、例えば、脱着に必要な熱を低くすることができる。

#### 【0038】

一般に、固体粒子30の脱着は粒子の加熱により行うことができる。先に示唆したように、熱処理条件は、固体粒子の組成及び寸法、粒子に結合したCO<sub>2</sub>の量及び再生ユニット36内の圧力条件に依存する。温度は、固体粒子からできるだけ多くのCO<sub>2</sub>を放出させるのに十分に高いことが望ましい。通常、温度は粒子の分解温度以上である。しかし、温度は、過度に高くするべきではない、即ち、過度のエネルギーの使用が必要となったり、全体のプロセスで取扱い困難な副生成物に吸着剤を分解するおそれがある。一般に、吸着剤は、1 a t m以上の圧力、特定すると、2 a t m以上、さらに特定すると10 ~ 20 a t mの圧力で再生することができる(例えば、固体材料を液体吸着剤に戻しながら、固体材料からCO<sub>2</sub>を放出することができる)。脱着温度は70 超えかつ液体吸着剤の分解温度未満にすべきである。例えば、ほとんどの実施形態で、固体粒子はカルバメート、重炭酸塩又は関連組成物であり、脱着温度は約80 ~ 約150 になる。ある実施形態では、再生ユニット36の反応室の内部圧力を下げて脱着プロセスを加速することができる。必要に応じて、圧力を1 a t m未満にすることができる。

10

20

#### 【0039】

図1を再び参照すると、実質的に純粋なCO<sub>2</sub>ガス38を放出するか、導管40(又は、複数の導管)により再生ユニット36から外に出す。1実施形態では、例えば、再利用又はある場所へ輸送するのにCO<sub>2</sub>ガスを圧縮及び/又は精製する。

#### 【0040】

脱着工程は、多量の液体吸着剤42を再生するようにも機能する。ある実施形態では、液体吸着剤を処理、保管又は処分施設に送ることができる。しかし、1実施形態では、液体吸着剤42を1つ又は2つ以上の導管44により反応室14に戻す。1つ又は2つ以上のポンプ46を用いて吸着剤をポンプ輸送して反応室に戻すことができる。しかし、適切な配管により吸着剤を移動する別の手段を当業者が想起することができる。

30

#### 【0041】

再生後の液体吸着剤42だけを反応室14に添加し、ガス流からの次のCO<sub>2</sub>と反応させ、それにより閉ループプロセスでさらにCO<sub>2</sub>結合固体材料を形成することができる。再生後の液体吸着剤を「新しい」液体吸着剤12と混合したり、新しい吸着剤12と共に、再生後の液体吸着剤を別供給として反応室14に添加することもできる。さらに、液体吸着剤を1種又は2種以上の化学反応性溶剤と混合して、例えば、燃焼排ガスに存在する他の微量汚染物質を吸収したり、主要な吸着剤とCO<sub>2</sub>との反応を加速したりすることができる。

#### 【0042】

ある実施形態では、液体吸着剤は、比較的低い蒸気圧(例えば、20 で0.2ミリメートル水銀柱(mmHg)以下)を有することができる。別の実施形態では、液体吸着剤は、比較的高い蒸気圧を有し、通常の大気圧条件下で揮発することがある。このような実施形態では、再生後の吸着剤の小さい液滴が、ガス流により吸収及び/又は脱着チャンバから運び出されることがある。したがって、このような実施形態では、プロセスに少なくとも1つの凝縮工程を含むことが望ましい。この方法で、CO<sub>2</sub>富化固体材料の分解後に生じるCO<sub>2</sub>富化ガス流又は未処理燃焼排ガスからのCO<sub>2</sub>の吸収後に生じるCO<sub>2</sub>希薄ガス流からさらに吸着剤を回収することができる。凝縮器は、どのような種類の冷却システム又はデバイス、例えば、水などの多種多様の冷却流体を利用する冷却管又は冷却ジャケットも装備することができる。CO<sub>2</sub>希薄ガス流を凝縮器に通すと、残留吸着剤が液化し、小さい液滴を合体する作用がある。その後、回収した吸着剤を、例えば保管容器に送っ

40

50

たり、吸収容器に再循環したりすることができる。

【0043】

上述のように、種々の液体吸着剤が二酸化炭素と化学反応することができる。一般に、二酸化炭素との化学反応により固体に転化することができる。ある種の材料（例えば、CO<sub>2</sub>水和物及び包接物）は、分子がかご構造に並んで二酸化炭素を取り囲むもので、例えば、それらは、単に分子の組立てに依拠し、化学反応には依拠しない。しかし、本発明の液体吸着剤は、二酸化炭素を除去するのに化学反応、必要に応じて物理吸着に依拠し、新しい分子を形成（例えば、新しい結合を形成）する相変化型材料である。具体的な液体吸着剤は、以下の文献：“Reversible Gelation of Polyethyleneimide Solutions Using CO<sub>2</sub>”, Kitchens et al, AIChE Annual Meeting, San Francisco, CA, 2006 (p. 520f of proceedings)及び“Reversible, Room-Temperature Chiral Ionic Liquids. Amidinium Carbamates Derived From Amidines And Aliphatic Primary Amines With Carbon Dioxide”, Yamada et al, Chem. Mater., 19, (5), 967-969 (2007)に記載されている。本発明の相変化型液体吸着剤は純粋成分（例えば、非吸収キャリア又は溶剤を含まない）とすることができる。吸着剤は、温度スイングプロセスに基づいてCO<sub>2</sub>の吸着及び脱着を容易にすることができる。

10

【0044】

1実施形態では、液体吸着剤は、少なくとも1つのアミン材料を含有する。種々のアミン化合物（ここで用いる用語「アミン化合物」はポリマー材料も含む）を液体吸着剤に用いることができる。多くのアミンは、以下の分類：第1級及び第2級脂肪族アミン及びポリアミン、ポリイミン（例えば、ポリアルキレンイミン）、環状アミン、アミジン化合物、ヒンダードアミン、アミノシロキサン化合物、アミノ酸、及びこれらの1つ以上の組合せに入る。これらの材料の例を以下に示すが、これらに限らない。

20

【0045】

脂肪族アミン及びポリアミンの具体例には、シクロヘキシルアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、1,4-ジアミノブタン、1,6-ジアミノヘキサン、1,8-ジアミノオクタンなどがあるが、これらに限らない。さらに、置換アミンなどの材料、例えばアルカノールアミンも用いることができる。

30

【0046】

ポリイミンの具体例には、ポリアルキレンイミンがあるが、これに限らない。これらの材料は、1つ又は2つ以上のアルキレンイミン、例えばエチレンイミン、プロピレンイミン及び1,2-ブチレンイミンの重合により得ることができる。1実施形態では、ポリイミンはポリエチレンイミンである。

【0047】

環状アミンの具体例には、ピペリジン、ピペラジン及びピリジン系化合物、例えば4-アミノピリジン及びモルホリンがあるが、これらに限らない。種々の二環式化合物、例えば1,5-ジアザピシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン(DBN)又は1,8-ジアザピシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン(DBU)も用いることができる。

40

【0048】

多くのアミジン及びゲアニジン化合物も用いることができる。ほとんどのアミジンは、下記の一般構造になる。

【0049】



式中、R基はそれぞれ独立に水素又は低級アルキル基とすることができる。多くのアミジン化合物はオキソ酸誘導体であるとみなす（もとのオキソ酸がカルボン酸である場合、形成するアミジンはカルボキサミジンである）。具体的なアミジン化合物は、K r a n zの米国特許第4162280号及びT r a c yらの米国特許第4129739号に記載されている。アミジンの例には、ホルムアミジン(HC(=NH)NH<sub>2</sub>)があるが、これに

50

限らない。

【0050】

グアニジンは一般構造  $(R_1R_2N)(R_3R_4N)C=N-R_5$  を有する有機化合物類である。式中、R基はそれぞれ独立に水素又はアルキル基とすることができる。グアニジンの例には、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン  $(Me_2N)_2C=NH$  があるが、これに限らない。

【0051】

液体吸着剤として用いることができるヒンダードアミン化合物も当業界で既知である。これらの化合物の具体例は、Sartoriらの米国特許第4405579号及びZeddaの米国特許第6117995号並びに吉田らの欧州特許第0588175号に記載されている。ヒンダードアミン化合物の具体例には、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンなどのポリアルキル置換ピペリジン誘導体があるが、これらに限らない。別の例としては、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、tert-ブチルアミン、シクロヘキシルジアミン、2-(ジメチルアミノ)エタノール、2-(ジエチルアミノ)エタノール、2-(エチルメチルアミノ)エタノール、1-(ジメチルアミノ)エタノール、1-(ジエチルアミノ)エタノール、1-(エチルメチルアミノ)エタノール、2-(ジイソプロピルアミノ)エタノール、1-(ジエチルアミノ)-2-プロパノール、3-(ジエチルアミノ)-1-プロパノール及びこれらの1つ以上の組合せがあるが、これらに限らない。

10

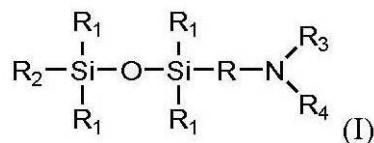
【0052】

アミノシロキサン組成物の種々の例は、Schilling, Jr.らの米国特許第5939574号及びHomanの米国特許第4487883号に記載されている。当業者は、ここで示したように、ガス状のCO<sub>2</sub>と反応して固体材料を形成することができる特定のアミノシロキサンを決定することができる。使用できるアミノシロキサンの一部はPerryらの米国特許出願(米国特許出願第12/512, 105号、2009年7月30日出願)に記載されている。種々のアミノシロキサンは引用文献に記載されている。アミノシロキサンの具体例には、下記の化学構造(I)を含む組成物がある。

20

【0053】

【化1】



30

式中、RはC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル基であり、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル基は、直鎖でも枝分れでもよく、1つ以上のヒドロキシ基を有してもよく、R<sub>1</sub>はそれぞれ独立にC<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>アルキル又はアリールであり、R<sub>2</sub>はR<sub>1</sub>又はRNR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>であり、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は独立に結合、水素又はC<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>アルキル(直鎖又は枝分れ)である。

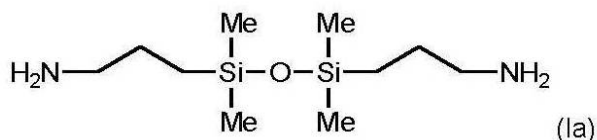
【0054】

アミノシロキサン化合物の特定の具体例を化合物(Ia)として以下に示す(式中、Meはメチル基である)。

40

【0055】

【化2】



50

Perryらの米国特許出願に、種々のアミノシロキサン化合物の製造方法も記載されている。

【0056】

液体吸着剤とCO<sub>2</sub>との反応により形成される固体粒子がどのようなものであるかは、用いる特定の液体吸着剤に主に依存する。アミン吸着剤の場合、固体粒子はアミンの種類に依存する。多くの場合に、固体粒子は、カルバメート、重炭酸塩化合物又はこれらの1つ以上の組合せ、特にカルバメートを含む。

【0057】

使用に当たっては、ガス流及び相変化型液体吸着剤を反応室に導入することができる。反応室内で、ガス流中のCO<sub>2</sub>と液体吸着剤が、(例えば、20 ~ 80 の温度で)化学反応して固体材料及びCO<sub>2</sub>希薄ガス流を形成する。反応室の生成物(例えば固体材料及び/又はCO<sub>2</sub>希薄ガス流)を分離器(例えば、サイクロン)に送ってCO<sub>2</sub>希薄ガス流から固体材料を分離することができる。固体材料は、輸送機構により再生ユニットに輸送され、かつ加圧される。再生ユニット内で固体材料の温度を(例えば、80 ~ 200 に)調節して固体材料をCO<sub>2</sub>と液体吸着剤に分解する。所望により液体吸着剤を吸収室に再循環することができる。

10

【0058】

乾式固体加圧を使用するように構成された上記の輸送機構を本発明で示したCO<sub>2</sub>液体吸着剤とともに使用して効果的にCO<sub>2</sub>を捕獲することは、従来の方法に比べコスト効果の高い方法でリサイクルすることができるので有利である。液体を加圧して高圧の脱着状態を作り出す必要がないのでエネルギーを節約できる。液体加圧材料をCO<sub>2</sub>及び再生後の液体吸着剤から分離する必要もないので、さらにエネルギーを節約できる。さらに、液体CO<sub>2</sub>付加体を形成したり、加圧液体を用いて高圧脱着状態を作り出す従来システムに比べて資本コストを節約することもできる。これらの従来システムは、より大きな装置を必要とし、大きな空間を占めるので、体積及び土地専有面積が非常に大きくなるからである。したがって、本発明が提供するプロセス流中の二酸化炭素を低減する方法では、プロセス流を上記の二酸化炭素液体吸着剤と接触する。このように処理したプロセス流は、そのCO<sub>2</sub>のレベルが所望レベルに低減されており、多くのプロセスでは、少なくともそのプロセスによって生じた排気ガス流中のCO<sub>2</sub>を所望のレベルに低減する。プロセス流は通常ガス状であるが、固体又は液体粒子を含有してもよく、用途に依存して広範囲の温度及び圧力となることもある。液体吸着剤と二酸化炭素の反応により形成された固体粒子を液体が存在しない状態で加圧する。その後、加圧された固体粒子を脱着して液体吸着剤を再生する。

20

30

【0059】

本発明の1実施形態によるガス流からの二酸化炭素回収システムは、第一圧力にした、ガス流入口を有する反応室、二酸化炭素と化学反応して固体材料を形成する相変化型液体吸着剤、固体材料を分解して二酸化炭素ガスを放出し、液体吸着剤を再生する再生ユニット(例えば、より高い第二圧力の)、及び第一圧力の反応室からより高い第二圧力の再生ユニットに固体材料を輸送するように構成された乾式輸送機構を備える。

【0060】

本明細書に記載した範囲は上限と下限を含み、独立に組合せることができる(例えば、「約25重量%以下、特定すると約5重量%~約20重量%」の範囲は上下限值及び「約5重量%~約25重量%」の範囲のすべての中間値を含む)。「組合せ」はブレンド、混合物、合金、反応生成物などを含む。さらに、ここで用いる用語「第1」、「第2」などは、順序、数量又は重要性を表すものではなく、ある要素を他の要素と区別するのに使用する。ここで用いる単数表現は、数量を限定するものではなく、記載要素が少なくとも1つ存在することを表す。「(単数又は複数)」は、それが修飾する物の単数個及び複数個両方を包含し、したがって1つ又は2つ以上の物の存在を意味する(例えば、着色剤(単数又は複数)は1つ又は2つ以上の着色剤を含む)。本明細書全体を通して言及した「1実施形態」、「別の実施形態」、「他の実施形態」などは、その実施形態に記載された特

40

50

定要素（例えば、特徴、構造及び／又は特性）が、本明細書の少なくとも１つの実施形態に含まれ、別の実施形態には存在してもしなくてもよいことを意味する。さらに、記載された要素を任意適当な方法で種々の実施形態に取り入れてもよい。

【 0 0 6 1 】

上述した特許及び非特許文献はすべてその全文を本発明の先行技術として援用する。しかし、本明細書の用語が援用文献中の用語と矛盾したり、相反したりする場合、援用文献の相反する用語より本明細書の用語を優先する。

【 0 0 6 2 】

以上、本発明を代表的な実施形態について説明したが、本発明の要旨から逸脱することなく、種々の改変が可能であり、構成要素を均等物に置き換え得ることが当業者に明らかである。さらに、本発明の要旨から逸脱することなく、個別の状況や材料を本発明に適合させる多くの変更が可能である。したがって、本発明はこの発明を実施するうえで考えられる最良の形態として上述した特定の実施形態に限定されず、本発明は特許請求の範囲に入る全ての実施形態を包含する。

10

【符号の説明】

【 0 0 6 3 】

1 0	システム	
1 2	液体吸着剤	
1 4	反応室	
1 5	上方領域	20
1 6	導管	
1 8	アトマイザー	
2 0	ノズルチューブ	
2 2	内部	
2 4	ガス流	
2 6	導管	
2 8	下方領域	
3 0	固体粒子（固体材料）	
3 4	輸送機構	
3 6	加圧脱着器（再生ユニット）	30
3 8	CO <sub>2</sub> ガス	
4 0	導管	
4 2	再生した液体吸着剤	
4 6	ポンプ	
1 0 0	固体用ポンプ	
1 0 2	ハウジング	
1 0 4	入口	
1 0 6	ポンプ出口	
1 0 8	スプール	
1 1 0	シャフト	40
1 5 0	サイクロン	
1 5 2	ホッパー	

【 図 1 】

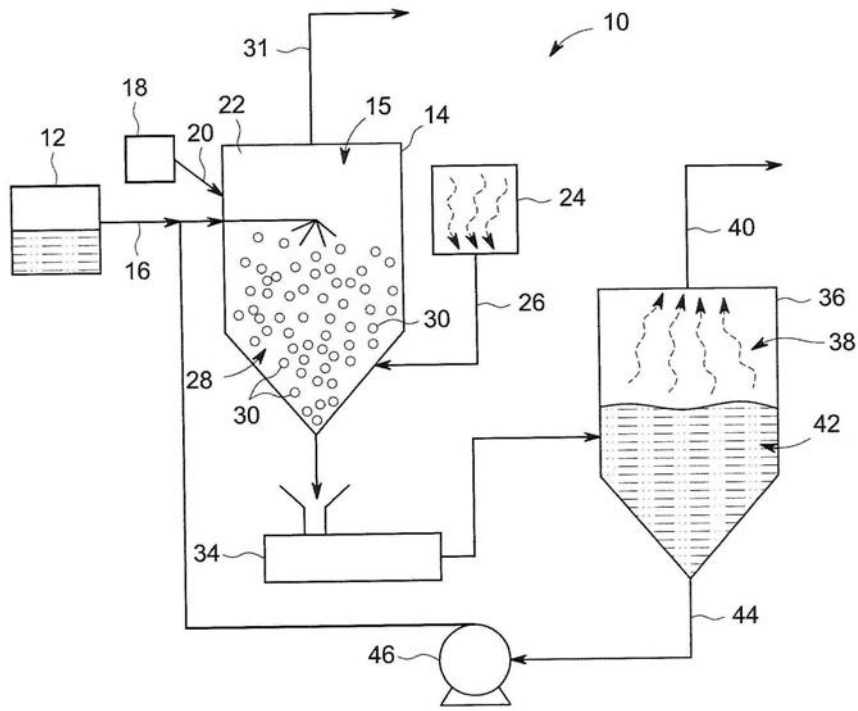


FIG. 1

【 図 2 】

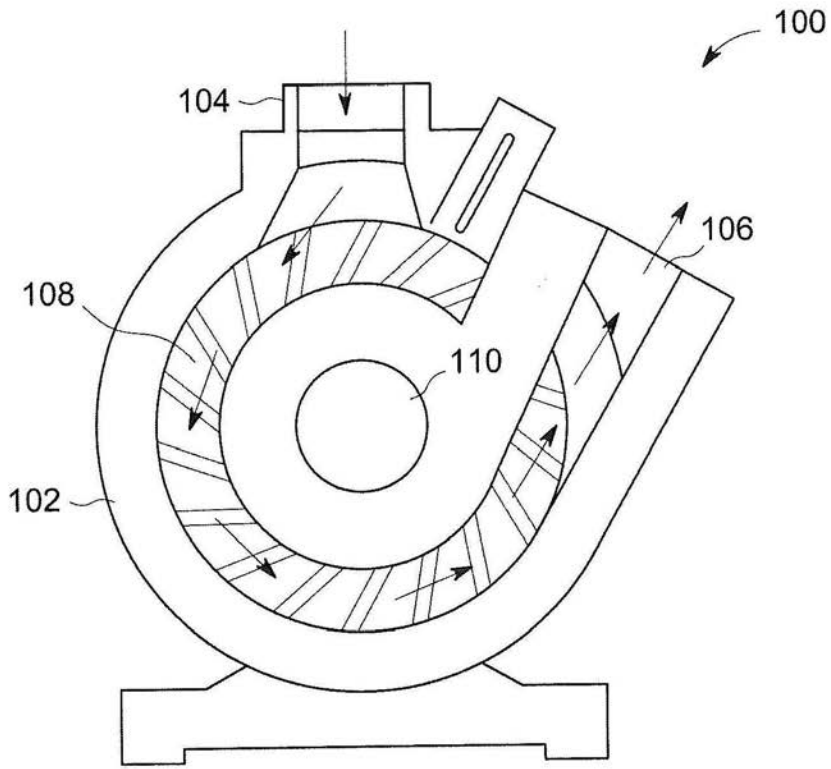


FIG. 2

【 図 3 】

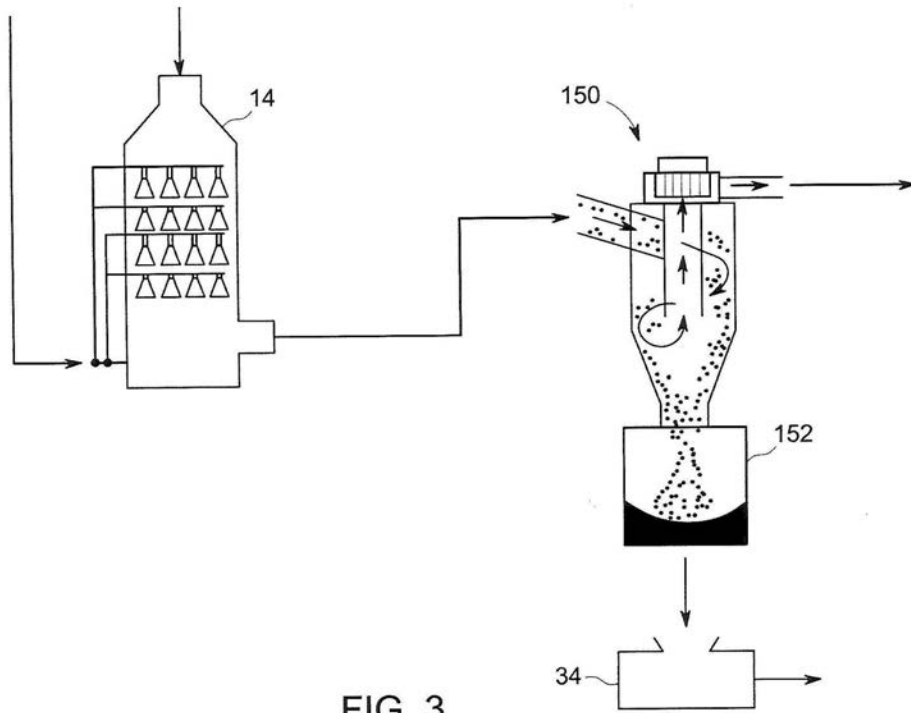


FIG. 3

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
C 0 1 B 31/20 B

- (72)発明者 サラ・エリザベス・ジェノヴィース  
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ニスカユナ、リサーチ・サークル、1番
- (72)発明者 テレサ・グロセラ・ロッチャ  
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ニスカユナ、リサーチ・サークル、1番
- (72)発明者 ロバート・ジェームス・ペリー  
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ニスカユナ、リサーチ・サークル、1番
- (72)発明者 ベンジャミン・ルー・ウッド  
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ニスカユナ、リサーチ・サークル、1番

Fターム(参考) 4D002 AA09 AC10 BA02 CA01 CA03 CA04 CA06 CA13 CA20 DA31  
DA32 EA08 FA01 GA03 GB04 HA10  
4D020 AA03 BA16 BA19 BB04 BC01 CB01 CB25 CB28 CB31 CC06  
CC12 CC21 CC30 CD10  
4G146 JA02 JB09 JC05 JC28 JC36