

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年9月28日(28.09.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/163549 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 53/047 (2006.01) *B01D 53/86* (2006.01)
B01D 53/26 (2006.01) *B01D 53/96* (2006.01)
B01D 53/62 (2006.01) *B01J 20/22* (2006.01)
B01D 53/82 (2006.01) *C01B 32/50* (2017.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/000966
- (22) 国際出願日: 2017年1月13日(13.01.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-061153 2016年3月25日(25.03.2016) JP
- (71) 出願人: 株式会社 I H I (IHI CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1358710 東京都江東区豊洲三丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 内藤 俊之 (NAITO Toshiyuki); 〒1358710 東京都江東区豊洲三丁目1番1号 株式会社 I H I 内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 三好 秀和, 外 (MIYOSHI Hidekazu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目2番8号 虎ノ門琴平タワー Tokyo (JP).

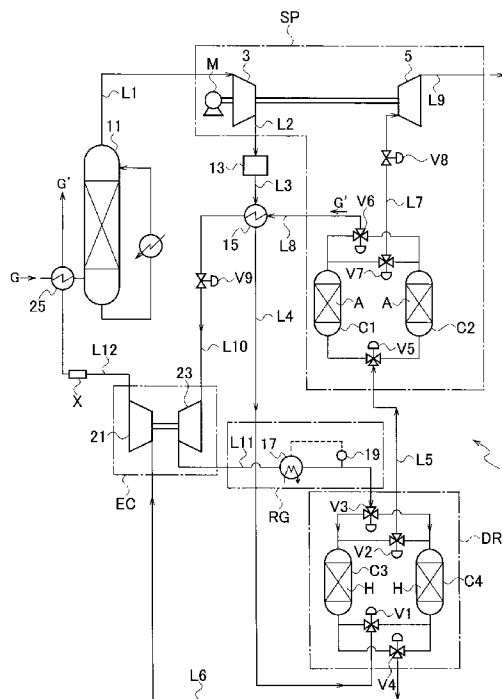
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: CARBON DIOXIDE COLLECTION METHOD AND COLLECTION DEVICE

(54) 発明の名称: 二酸化炭素の回収方法及び回収装置



(57) Abstract: A carbon dioxide collection device has: a separation device SP that, by utilizing carbon dioxide adsorption to and desorption from an adsorbent due to pressure fluctuations, separates carbon dioxide from a gas and discharges the remaining gas from which carbon dioxide has been removed; a drying device DR having a desiccant for drying a gas supplied to the adsorbent; and a regeneration system RG for supplying, to the drying device, the remaining gas discharged from the separation device as regeneration gas for regenerating the drying device adsorbent. The separation device has a pressurization device for pressurizing the supplied gas so that the adsorbent reaches a pressure at which carbon dioxide can be adsorbed. The collection device: has an energy conversion device EC for heating, by utilizing the pressure of post-regeneration gas discharged by the regeneration of the adsorbent, the regeneration gas supplied to the drying device; compresses the regeneration gas by expansion of the post-regeneration gas; and heats by means of compression heat.

(57) 要約: 二酸化炭素の回収装置は、圧力変動による二酸化炭素の吸着剤に対する吸着及び脱着を利用してガスから二酸化炭素を分離して、二酸化炭素が除去された残部ガスを排出する分離装置 SP と、吸着剤へ供給されるガスを乾燥するための吸湿剤を有する乾燥装置 DR と、分離装置から排出される残部ガスを、乾燥装置の吸湿剤を再生する再生ガスとして乾燥装置に供給する再生システム RG とを有し、分離装置は、吸着剤が二酸化炭素を吸着可能な圧力となるように、供給されるガスを加圧する加圧装置を有する。吸湿剤の再生によって排出される再生後ガスの圧力を利用して、乾燥装置に供給される再生ガスを加熱するエネルギー変換装置 EC を有し、再生後ガスの膨張によって再生ガスを圧縮し、圧縮熱による加熱を行

う。

明 細 書

発明の名称：二酸化炭素の回収方法及び回収装置

技術分野

[0001] 本開示は、圧カスイング吸着法に従って、燃焼ガス等の二酸化炭素を含有するガスから二酸化炭素を回収する二酸化炭素の回収方法及び回収装置に関する。

背景技術

[0002] 火力発電所や製鉄所、ボイラーなどの設備では、石炭、重油、超重質油などの燃料を多量に使用している。燃料の燃焼によって排出される硫黄酸化物、窒素酸化物及び二酸化炭素は、大気汚染防止や地球環境保全の見地から放出に関する量的及び濃度的制限が必要とされている。近年、二酸化炭素は地球温暖化の主原因として問題視され、世界的にも排出を抑制する動きが活発化している。このため、燃焼排ガスやプロセス排ガスの二酸化炭素を大気中に放出せずに回収・貯蔵を可能とするために、様々な研究が精力的に進められ、二酸化炭素の回収方法として、例えば、圧カスウィング吸着法、膜分離濃縮法、塩基性化合物による反応吸収を利用する化学吸収法などが知られている。

[0003] 圧カスウィング吸着（P S A）法は、特定成分に選択吸着性を有する吸着剤を用いて、ガス中の特定成分を吸着することによってガスから分離する分離方法である。P S A法は、複数の成分を含有する混合ガスの分離方法として広く知られており、様々な分野で混合ガスの分離方法として利用することができる。P S A法において、吸着された吸着剤上の特定成分は、その後圧力を低下させることによって吸着剤から脱離させて回収し、吸着と脱離とが繰り返し行われる。P S A法の分離効率は、特定成分に対する吸着剤の選択性に依存し、吸着剤の選択性及び原料ガスの特定成分濃度等に応じて、特定成分の除去、分離、濃縮又は精製を目的としてP S A法を利用することができる。特開2001-221429号公報（特許文献1）には、P S A装置で

製造した酸素を酸素燃焼設備へ供給することが記載される。

[0004] 従来、排ガスから二酸化炭素を回収する方法として、各種不純物（硫黄酸化物、窒素酸化物、塩素、水銀等）を排ガスから除去した後に残留する濃縮二酸化炭素を、深冷分離（液化及び精密蒸留）によって精製する方法が有力であり、実用化に向けて様々に検討されている。

[0005] 吸着剤を利用した二酸化炭素の分離は、特開 2010-184229 号公報（特許文献 2）に記載される。この文献では、吸着剤として、メソポーラスシリカで形成した担体に Mg, Ca, Sr, Ba, Y 及び La から選択される元素を担持させたものを用い、吸着剤に吸着された二酸化炭素を加熱によって脱着することが示されている。他方、特許 5350376 号公報（特許文献 3）には、二酸化炭素を含むガスの精製において、硫黄酸化物や窒素酸化物の存在下で水を吸着除去する際の吸着剤として、シリカゲル、ゼオライト、多孔質ガラスなどを用いることを記載する。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献 1：特開 2001-221429 号公報

特許文献 2：特開 2010-184229 号公報

特許文献 3：特許 5350376 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] P S A 法では、二酸化炭素と共に多種類の不純物を含む排ガスから選択的に二酸化炭素を分離して高純度の二酸化炭素を回収することが比較的容易である。従って、この点において、P S A 法による二酸化炭素の回収の方が、排ガスから各種不純物（硫黄酸化物、窒素酸化物、塩素、水銀等）を除去した後に二酸化炭素を深冷分離（液化及び精密蒸留）する回収方法に比べて優れている。又、上述の不純物を除去するための器具及び装置の腐食に対応するためのメンテナンスの負担が軽減される利点もある。

[0008] P S A法においては、二酸化炭素を吸着剤に吸着及び脱着させるために、ガスの圧力を吸着圧と脱着圧との間で変動させるための加圧及び減圧が行われ、圧力制御のためにエネルギーが消費される。又、二酸化炭素の吸着に用いられる吸着剤の選択吸着能の阻害を防止するために、除湿処理を施した排ガスが供給され、この処理にもエネルギーが消費される。従って、操業コストを削減するためには、これらに要するエネルギーを節減することが重要であり、効率的にエネルギーを利用するように工夫することが望ましい。

[0009] 本開示の課題は、上述の問題を解決し、圧力スイング吸着法を利用して二酸化炭素含有ガスから二酸化炭素を回収する際のエネルギー利用を改善し、経済的且つ効率的に処理を遂行可能な二酸化炭素の回収方法及び回収装置を提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 上記課題を解決するために、本発明者らは、実際の排ガス処理の状況について鋭意研究を重ねた結果、二酸化炭素分離後の残部ガスの圧力を有効利用する手法に至り、本開示の技術を完成するに至った。

[0011] 本開示の一態様によれば、二酸化炭素の回収装置は、圧力変動による二酸化炭素の吸着剤に対する吸着及び脱着を利用してガスから二酸化炭素を分離して、二酸化炭素が除去された残部ガスを排出する分離装置であって、前記吸着剤が二酸化炭素を吸着可能な圧力となるようにガスを加圧する加圧装置を有する前記分離装置と、前記吸着剤へ供給されるガスを乾燥するための吸湿剤を有する乾燥装置と、前記分離装置から排出される残部ガスを、前記乾燥装置の吸湿剤を再生する再生ガスとして前記乾燥装置に供給する再生システムと、前記吸湿剤の再生によって排出される再生後ガスの圧力を利用して、前記乾燥装置に供給される前記再生ガスを加熱するエネルギー変換装置とを有することを要旨とする。

[0012] 前記エネルギー変換装置は、前記再生後ガスを流通させる膨張機と、前記膨張機と協働し、前記再生ガスを流通させる圧縮機とを有し、前記膨張機における前記再生後ガスの膨張動力が前記圧縮機における前記再生ガスの圧縮

動力に変換されて、圧縮熱によって前記再生ガスの温度が上昇するように構成することができる。更に、前記加圧装置によって加圧されたガスと前記再生ガスとを熱交換する熱交換器を有するように構成すると、前記熱交換器における熱交換によって、加圧されたガスが冷却されて前記乾燥装置及び前記分離装置へ供給され、前記再生ガスが加熱されて前記エネルギー変換装置へ供給されるので、加圧されたガスの熱量を吸湿剤の再生に利用できる。

[0013] 更に、前記加圧装置と前記熱交換器との間に配置される脱硝装置を有すると、前記吸着剤の劣化抑制に有用であり、前記脱硝装置は、窒素酸化物をアンモニアと作用させて窒素に分解する触媒を有すると好適である。

[0014] 前記分離装置は、前記吸着剤を収容する対になったカラムを有すると、ガスの連続処理が良好に実施できる。前記分離装置は、前記吸着剤に吸着された二酸化炭素が脱着可能な圧力に前記カラム内の圧力を低下させる減圧装置を有する。前記加圧装置は、圧縮機を有し、前記減圧装置は、膨張機を有し、前記加圧装置と前記減圧装置とが協働するように構成することができ、動力消費が節減される。更に、供給されるガスを、前記エネルギー変換装置から排出される再生後ガスと熱交換する熱交換器を有するとよく、冷熱が有効利用される。

[0015] 前記再生システムは、前記乾燥装置に供給される前記再生ガスの温度を検出する検出器と、前記検出器と電氣的に接続され、前記検出器によって検出される前記再生ガスの温度が前記吸湿剤の再生に適する温度に至っていない場合に前記再生ガスを加熱するヒーターとを有し、ヒーターの消費エネルギーは、エネルギー変換装置の作用によって削減される。

[0016] 又、本開示の一態様によれば、二酸化炭素の回収方法は、圧力変動による二酸化炭素の吸着剤に対する吸着及び脱着を利用してガスから二酸化炭素を分離し、二酸化炭素が除去された残部ガスを排出する分離処理と、前記吸着剤が二酸化炭素を吸着可能な圧力となるように、前記分離処理へ供給されるガスを加圧する加圧処理と、前記分離処理へ供給されるガスを、吸湿剤を使用して乾燥する乾燥処理と、前記分離処理から排出される残部ガスを、使用

した吸湿剤を再生する再生ガスとして前記乾燥処理に供給する再生処理と、前記吸湿剤の再生によって排出される再生後ガスの圧力を利用して、前記乾燥処理に供給される再生ガスを加熱するエネルギー変換とを有することを要旨とする。

[0017] 前記吸着剤として金属－有機構造体を用いることによって、負圧条件を排除してP S A法による分離装置を真空ポンプを用いずに構成可能である。P S A法による処理後の残部ガスを乾燥装置において再生ガスとして有効利用してエネルギーの利用効率が改善される。

発明の効果

[0018] 本開示によれば、圧カスイング吸着法を利用して二酸化炭素含有ガスから二酸化炭素を回収した後の残部ガスを、乾燥処理で使用した吸湿剤の再生に利用すると共に、残部ガスの圧力を再生用の加熱に利用することにより、エネルギーの利用効率が改善され、経済的且つ効率的に処理を遂行可能な二酸化炭素の回収方法及び回収装置が提供される。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本開示の一実施形態に係る二酸化炭素の回収装置を示す概略構成図。

発明を実施するための形態

[0020] 圧カスイング吸着（P S A）法は、圧力変動による特定成分の吸着剤に対する吸着及び脱離を利用して混合ガス中の特定成分を分離・除去する方法であり、二酸化炭素を吸着可能な物質を吸着剤として用いて、燃焼排ガス等の二酸化炭素を含有するガスから二酸化炭素を回収するために利用することができる。吸着剤に供給されるガスの圧力を相対的高圧（吸着圧）に上昇させる（加圧）ことによって、二酸化炭素は吸着剤に吸着し、圧力を相対的低圧（脱着圧）に低下させる（減圧）と、吸着された二酸化炭素は、吸着剤から脱離して放出される。このような圧力の上昇及び低下を繰り返し行って、ガス中の二酸化炭素を吸着剤に吸着及び脱着（吸着質を脱離）することによって、ガスから、脱二酸化炭素ガスと濃縮（又は精製）二酸化炭素とが得られる。これに関して、吸着剤の選択吸着能の阻害を防止するために、吸着剤へ

供給するガスに対して予め乾燥処理を施すことが有効である。乾燥処理において使用された吸湿剤は、加熱又は乾燥ガスの供給によって再生して繰り返し使用することが可能である。

[0021] 上述のような加圧及び減圧を行う圧力制御は、動力エネルギーを消費するので、操業コストを削減するためには、圧力制御に要するエネルギーを削減することが有効である。これは、加圧動作と減圧動作とを相互に関連づけてエネルギーを回収利用するように構成することによって可能である。一方、ガスと吸着剤との接触によって、二酸化炭素が除去された残部ガスが排出される。残部ガスが実質的に水分を含まないガスである点に着目すると、残部ガスは、乾燥処理で使用した吸湿剤を再生する再生ガスとして利用することができる。この点に関し、残部ガスは、加圧状態のガスであり、そのまま系外に放出すると、残部ガスの圧力エネルギーが無駄になる。つまり、残部ガスの利用について、エネルギー効率の観点から更に改善の余地がある。

[0022] そこで、本開示では、P S A法による分離を利用する二酸化炭素の回収において、乾燥用の吸湿剤を再生する再生ガスとして二酸化炭素分離後の残部ガスを供給する。その際に、残部ガスの圧力が開放される流動圧から動力エネルギーを回収し、加圧エネルギーに変換して残部ガスを追加加圧するように構成される二酸化炭素の回収方法及び回収装置を提案する。この追加加圧によって、圧縮熱が生じて残部ガスの温度が上昇する。つまり、追加加圧は加熱手段として利用される。以下に、本開示の実施形態に係る二酸化炭素の回収方法及びそれを実施する回収装置について、図面を参照して説明する。

[0023] 図1は、本開示における二酸化炭素の回収装置の一実施形態を示す概略構成図である。回収装置1は、P S A法によりガスから二酸化炭素を分離するための吸着剤Aを有する分離装置S Pと、吸着剤Aへ供給されるガスを乾燥するための乾燥装置D Rと、乾燥装置D Rの吸湿剤Hを再生するための再生ガスとして二酸化炭素が除去された残部ガスを前記乾燥装置D Rに供給する再生システムR Gと、吸湿剤Hの再生によって排出される再生後ガスの圧力を利用して、乾燥装置D Rに供給される再生ガスを加熱するエネルギー変換

装置 E C とを有する。

[0024] 分離装置 S P は、吸着剤 A が収容された少なくとも 1 対のカラム C 1, C 2 を有する。更に、二酸化炭素が吸着剤 A に吸着する圧力をガス G に付与するための加圧装置としての圧縮機 3 と、吸着剤 A から二酸化炭素が脱着可能な圧力にカラム C 1, C 2 内の圧力を低下させるための減圧装置としての膨張機 5 とが設けられる。圧縮機 3 及び膨張機 5 の作動によって、カラム C 1, C 2 内に圧力変動を生じさせることができ、圧力変動による二酸化炭素の吸着剤 A に対する吸着及び脱着を利用してガス G から二酸化炭素を分離することができる。この結果、高濃度に濃縮された二酸化炭素 C と、二酸化炭素が除去された残部ガス G' とが分離装置 S P から排出される。二酸化炭素の吸着分離は、単独のカラムによっても実施可能であるが、その場合、ガス G は、吸着／脱着の切り換えに従って断続的に供給され、断続的な処理になる。対になったカラムを用いることで、分離された二酸化炭素 C 及び残部ガス G' が連続的に分離装置 S P から放出される。

[0025] 乾燥装置 D R は、分離装置 S P へ供給されるガス G を乾燥するための吸湿剤 H を有する。吸湿剤 H は、少なくとも 1 対のカラム C 3, C 4 に収容される。圧縮機 3 によって加圧されたガス G は、乾燥装置 D R の吸湿剤 H によって除湿された後に分離装置 S P へ供給される。湿分を吸収した吸湿剤 H は、加熱又は乾燥ガスを供給することによって再生することができる。

[0026] 分離装置 S P に供給されるガス G は乾燥されているので、分離装置 S P において二酸化炭素が除去された後の残部ガス G' は、実質的に水分を含まない。従って、残部ガス G' は、乾燥装置 D R の吸湿剤 H を再生する再生ガスとして使用可能であり、再生システム R G は、乾燥装置 D R の吸湿剤 H を再生するための再生ガスとして、分離装置 S P から排出される残部ガス G' を乾燥装置 D R に供給する。再生効率を高めるために、残部ガス G' を加熱する手段が設けられ、加熱に消費するエネルギーを削減するためにエネルギー変換装置 E C が設けられている。

[0027] 分離装置 S P から排出される残部ガス G' においては、圧縮機 3 による加

圧状態が維持されるので、乾燥装置D Rの吸湿剤Hの再生ガスとして使用した後に排出される再生後ガスも加圧された状態である。加圧されたガスの圧力を開放する際にガスの流動圧を動力エネルギーとして回収することが可能であり、このエネルギーの回収利用は、膨張機2 1と圧縮機2 3とが組み合わされた構成のエネルギー変換装置E Cによって行われる。圧縮機2 3は、膨張機と協働するように膨張機と結合され、膨張機2 1を流通する際の再生後ガスの膨張動力が圧縮機2 3を駆動させる動力に変換される。これにより、圧縮機2 3が駆動されて流通する再生ガスが圧縮される。この結果、再生ガスの温度が圧縮熱によって上昇する。つまり、エネルギー変換装置E Cは、再生後ガスの圧力を利用して、回収される動力エネルギーによって乾燥装置D Rに供給される再生ガスを加圧し、圧縮熱によって再生ガスを加熱する。昇圧に伴って温度が上昇するので、再生ガスを乾燥装置D Rでの再生に適した温度に加熱するのに要するエネルギーが削減される。膨張により温度が低下した再生後ガスは、熱交換器2 5などを用いて、回収装置1に供給されるガスGにある程度の冷却を施すことに利用できる。

[0028] 図1の回収装置1の具体的な構成について、以下に説明する。尚、図中の破線は、電氣的接続を示す。回収装置1は、冷却器1 1を有し、燃焼施設等から高温で排出される二酸化炭素を含むガスGは、先ず、熱交換器2 5において、エネルギー変換装置E Cから再生後ガスとして排出される残部ガスG'との熱交換によってある程度冷却され、その後に冷却器1 1に供給される。燃焼排ガスは、概して1 0 0～2 0 0℃程度の入口温度であり、冷却することによってガスの容積が減少するので、後続の設備における処理量を大きくすることができる。膨張機2 1から熱交換器2 5に供給される残部ガスG'は、膨張によって0～5 0℃程度に温度が低下しており、供給されるガスGの温度は、熱交換器2 5において1 0 0℃程度以下に低下する。冷却器1 1は、ガスGを、後続の設備での処理に適した温度になるように冷却する設備であり、ガスGが5 0℃程度以下、好ましくは4 0℃程度以下の出口温度に冷却されるように構成される。冷却器1 1の冷媒は、水、空気、冷凍サイ

クルの冷媒等のような一般的に用いられる冷媒の何れでも良い。冷媒との接触についても、噴霧、充填材を用いた気液接触等の直接接触方式、或いは、凝縮器や熱交換器等を用いた間接接触方式による冷却の何れでも良い。この実施形態では、ガスGに冷却水を直接接触させて冷却するスクラバを冷却器11として備える。冷却水を用いた直接接触方式は、経済性及び冷却効率が良く、更に、粉塵等の微小固形物や、塩化物、硫黄酸化物等の酸性物質をガスGから除去する洗浄手段としての機能もある。

[0029] 冷却器11は、流路L1を通じて圧縮機3と接続され、冷却器11によって適温に調整されたガスGは、圧縮機3に供給されて圧縮されることにより圧力が上昇する。圧縮機3は、例えばモーター等の動力源Mによって作動し、後続の分離装置SPにおいて二酸化炭素の吸着に要する圧力をガスGに付与する。具体的には、分離装置SPへ供給されるガスGの二酸化炭素分圧が吸着圧（相対的高圧）になるような圧力をガスGに付与する。従って、圧縮機3を用いて付与する圧力は、ガスGの二酸化炭素濃度と吸着圧とに基づいて決定される。吸着圧は、分離装置SPで使用する吸着剤Aの二酸化炭素に対する吸着等温線に基づいて適宜設定されるので、ガスGの加圧圧力は、ガスGの二酸化炭素濃度に応じて、ガスGの二酸化炭素分圧が吸着圧となるような圧力に設定される。従って、加圧されたガスGの圧力は、式：圧力＝100×吸着圧／ガスGの二酸化炭素濃度 [%]、で表される。分離装置SPで適用される吸着圧は、吸着剤の吸着等温線が示す閾値以上の圧力が好ましく、使用する吸着剤によって異なる。しかし、概して0.2～1.0MPa程度の吸着圧に設定することができる。加圧装置としては、二酸化炭素分圧が適正な吸着圧となるようにガスGを加圧可能な流動圧を発生し得る圧力付与手段であれば使用可能であり、このような手段として、例えば、加圧ポンプ、圧縮機、ブロワー等が挙げられる。従って、圧縮機3は、ガスGの二酸化炭素分圧が吸着圧になるように加圧可能な他の加圧手段に代えてもよい。但し、PSA法では、従来法に比べて付与圧力が比較的小さいものを使用できるので、圧縮機やブロワーを好適に利用でき、圧縮機が最適である。圧縮

機 3 によってガス G に付与される圧力は、分離装置 S P より下流側に圧力制御弁を設けることによって、分離装置 S P 内で維持することができ、圧力制御弁の制御によってガス G の圧力を調節することができる。この実施形態においては、圧縮機 2 3 の上流に設けられる圧力制御弁 V 9 によって加圧圧力を調節可能である。圧縮機 3 での加圧によってガス G の温度は上昇する。例えば、温度が 40℃、二酸化炭素濃度が 80%（容積率）のガス G を 0.5 MPa 程度に加圧すると、二酸化炭素分圧は、吸着圧として適正な 0.4 MPa 程度となり、この時、ガス G の温度は 190℃程度となる。このように、圧縮機 3 においてガス G の加圧圧力を二酸化炭素濃度に応じて適宜調整すると、圧力増加後のガス G の温度は概して 120～200℃程度に上昇する。

[0030] ガス G に窒素酸化物が含まれる場合、分離装置 S P の吸着剤 A の選択吸着能に与える影響を考慮すると、可能な範囲で窒素酸化物を除去することが好ましい。この目的で、脱硝装置 1 3 が設けられ、圧縮機 3 は、流路 L 2 を介して脱硝装置 1 3 に接続される。脱硝装置 1 3 は、固形の吸収剤、吸着剤又は触媒を用いる乾式脱硝や、塩基性物質を含む水性液を用いる湿式脱硝などの、一般的に排ガスの脱硝に用いられる脱硝方式から適宜選択して利用することができる。例えば、窒素酸化物をアンモニアと作用させて窒素に分解する触媒が好適に使用される。又、窒素酸化物に含まれる一酸化窒素は、水溶性が極めて低いので、水単独での洗浄除去は困難であるが、図 1 の実施形態においては、圧縮機 3 によってガス G が加圧されているので、加圧による反応進行を利用して水による溶解除去が実施可能である。つまり、加圧状態のガス G 中で一酸化窒素の酸化が進行して、水溶性が高い二酸化窒素に変換されると共に、加圧によってガス G 中の水蒸気が凝縮し、ガス G に含まれる窒素酸化物は、二酸化窒素として凝縮水に溶解する。従って、気液分離器等を用いて、加圧されたガス G から凝縮水を分離除去することによって、ガス G の脱硝処理が可能である。この処理方式では、塩基性物質が不要であり、ガス G の含水量が低下するので、後段の乾燥装置 D R の負担が軽減される。

[0031] 脱硝装置 1 3 は、流路 L 3 を通じて熱交換器 1 5 と接続され、脱硝後のガス G は、熱交換器 1 5 において、分離装置 S P から排出される残部ガス G' によって冷却される。これにより、残部ガス G' は加熱され、再生ガスとしての利用に適した温度に近づく（詳細は後述する）。尚、熱交換器 1 5 が耐食性を有する場合、又は、ガス G に含まれる窒素酸化物が比較的少ない場合には、前述の脱硝装置 1 3 を熱交換器 1 5 の後段に配置することができる。その場合、加圧されたガス G の冷却によって分離される凝縮水の量は増加する。従って、気液分離器を用いた脱硝処理では、ガス G の含水量が減少し、乾燥装置 D R における乾燥処理の負担が軽減される。

[0032] 熱交換器 1 5 は、流路 L 4 を通じて乾燥装置 D R と接続され、冷却されたガス G は、乾燥装置 D R による乾燥処理を施される。乾燥装置 D R は、分離装置 S P において使用される吸着剤 A の機能低下及び損傷を防止するためにガス G から湿分を除去する設備であり、前段の冷却器 1 1 及び脱硝装置 1 3 が湿式装置を用いて構成される場合には特に重要である。乾燥装置 D R は、内部に吸湿剤 H が収容されたカラム C 3, C 4 を有し、ガス G と吸湿剤 H とを接触させることによってガス G が除湿され、低湿度のガス G が流路 L 5 を通じて分離装置 S P へ供給される。吸湿剤 H は、シリカゲル、アルミナゲル、モレキュラーシーブ、ゼオライト、活性炭等の一般的に使用される吸湿剤から適宜選択して使用すれば良い。経済的には、シリカゲル等の加熱によって容易に再生できる吸湿剤が有利であり、温度スイング吸湿塔を構成できる。吸湿剤 H を装填した 1 対又はそれ以上の吸湿カラムを用いて乾燥装置 D R を構成することによって、ガス G と高温の再生用ガスとを交互に吸湿カラムへ供給してガス G の吸湿と吸湿剤 H の再生とを交互に行うことができる。つまり、ガス G の処理を中止せずに連続して乾燥処理と吸湿剤 H の再生とを繰り返し実施できる。これは、切替弁 V 1, V 2, V 3, V 4 の切り換え制御によって実施される。流路 L 4 及び流路 L 5 がカラム C 3, C 4 の一方に連通するように切替弁 V 1, V 2 を制御することによって、流路 L 4 から供給されるガス G は、カラム C 3, C 4 の一方において除湿され、流路 L 5 から

分離装置S Pへ供給される。この際、乾燥装置D Rに供給される再生ガスが他方のカラムを流通して流路L 6から排出されるように切替弁V 3, V 4の接続が制御される。切替弁V 1, V 2, V 3, V 4の接続を逆転させることによって、カラムC 3, C 4における吸湿と再生とが切り換えられる。切替弁V 1, V 2, V 3, V 4は、流路L 5から排出されるガスGの水分濃度に応じて自動的に切り替わるように構成しても良い。例えば、流路L 5に濃度センサーを設けて切替弁V 1, V 2, V 3, V 4と電氣的に接続させ、濃度センサーで検出される水分濃度の上昇に基づいて切替弁V 1, V 2, V 3, V 4が各々切り換わって、流路L 4及び流路L 5と連通するカラムが変わるように構成できる。

[0033] 分離装置S Pの主要部は、P S A法に従ってガスから二酸化炭素を分離するための吸着剤Aが収容されたカラムC 1, C 2によって構成される。ガスGの供給によってガスGに含まれる二酸化炭素を吸着剤Aが吸着して、二酸化炭素が減少した残部ガスG'が排出される。つまり、流路L 5を通じて乾燥装置D Rから分離装置S Pへ供給されるガスGは、カラムC 1, C 2において、濃縮又は精製された二酸化炭素Cと、二酸化炭素が減少又は除去された脱二酸化炭素ガスである残部ガスG'とに分離される。カラムC 1, C 2は、流路L 7を通じて膨張機5及び液化装置（図示省略）に接続され、又、流路L 8, L 10, L 11を通じて乾燥装置D Rに接続される。吸着剤Aによって二酸化炭素が除去された残部ガスG'は、カラムから流出して分離装置S Pから放出され、流路L 8, L 10, L 11を通じて乾燥装置D Rへ供給される。他方、吸着剤Aに吸着された二酸化炭素は、カラムが切替弁による接続切り替えによって流路L 7及び膨張機5に連通すると、圧力低下によって脱着され、濃縮又は精製された二酸化炭素Cが流路L 7, L 9を通じて液化装置へ供給される。膨張機5は、圧縮機3と協働するように接続され、膨張機5の圧力解放時の流動圧が動力として回収されて圧縮機3の駆動力の一部として利用される。従って、圧縮機3の動力源Mで消費されるエネルギーを節減できる。膨張機5と圧縮機3との接続は、軸接続や一体結合、歯車

を介した連結などの公知の手法を適宜利用すれば良い。例えば、スクロール形流体機械であるスクロール圧縮機及びスクロール膨張機を同軸状体で使用する形態などが挙げられる。

- [0034] カラムC 1, C 2に收容される吸着剤Aは、P S A法による二酸化炭素の選択吸着が可能な吸着剤である。二酸化炭素を吸着可能な物質として従来知られている活性炭やゼオライトは、脱着圧が負圧であるので、二酸化炭素の脱着には真空ポンプが必要となる。これに対し、吸着剤として近年研究されている金属－有機構造体は、吸着質の圧力と平衡吸着量との関係を示す吸着等温線がS字様曲線を表し、ある圧力近辺において急激な立ち上がり部分を有するため、吸着圧と脱着圧との圧力差が小さくても平衡吸着量の差（＝吸着容量）を大きくすることができる。図1の実施形態では、二酸化炭素を選択的に吸着可能な金属－有機構造体（M O F s : Metal-Organic Frameworks）が吸着剤Aとして使用される。金属－有機構造体は、多孔性配位高分子（P C P s : Porous Coordination Polymers）とも呼ばれる多孔質材料である。金属－有機構造体は、金属イオンと有機配位子とが配位結合して形成される錯体がベースとなって有孔構造の骨格を構成したものであり、その有孔構造を利用して吸着剤として機能する。金属－有機構造体として、例えば、 $[Cu(4,4'\text{-ジヒドロキシビフェニル-3-カルボキシル})_2(4,4'\text{-ビピリジル})]_n$ 、 $[Cu(PF_6^-)_2(1,2\text{-ビス(4-ピリジル)エタン})]_n$ 、 $[Cu(CF_3SO_3^-)_2(1,3\text{-ビス(4-ピリジル)プロパン})_2]_n$ 、 $\{[Cu(PF_6^-)(2,2\text{-ビス(4-ピリジル)})]PF_6^-\}_n$ 、 $[Cu_2(PF_6^-)_2(4,4'\text{-ビピリジル)プロパン})_2]_n$ 、 $[Cu_2(PF_6^-)_2(\text{ピリジン})_4]_n$ 、 $[M_2(2,5\text{-ジオキシド-1,4-ベンゼンジカルボキシレート})]$ （但し、式中のMは、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 又は Zn^{2+} ）、 $[Cu(4,4'\text{-ジオキシドビフェニル-3-カルボキシレート})_2(4,4'\text{-ビピリジル})]_n$ 、 $[Zn_4O(4,4',4''\text{-(ベンゼン-1,3,5-トリイル-トリス(ベンゼン-4,1-ジイル)トリベンゾエート})]_n$ 等が挙げられる。又、市販の金属－有機構造体から二酸化炭素に対して吸着性を示すものを適宜選択して利用しても良い。複数対の力

ラムを用いると、多段階の吸着処理を実施可能であり、このような場合、各対において異なる種類の金属－有機構造体を用いて種類に応じた吸着性能を発揮させるように構成しても良い。金属－有機構造体には、複数種のガスに対して吸着性を示すものもあるが、そのようなものにおいても、概して、吸着等温線における閾値の圧力はガスの種類によって異なり、適切な圧力設定によって二酸化炭素の選択吸着を好適に実施することができる。

[0035] カラムC 1, C 2の各々において、二酸化炭素分圧が吸着圧（相対的高圧）となる圧力でガスGが供給されると、ガスGに含まれる二酸化炭素が吸着剤Aに吸着され、圧力が脱着圧（相対的低圧）に低下すると、吸着剤Aから二酸化炭素が脱着して放出される。例えば、金属－有機構造体として[Cu(4, 4'-ジヒドロキシビフェニル-3-カルボキシル)₂(4, 4'-ビピリジル)]_nを使用する場合、平衡吸着量は、0.25 MPa 近辺において急激に変動するので、平衡吸着量が急激に増加する圧力値（閾値）を境とする高圧側の圧力範囲(>0.25 MPa)に吸着圧を、低圧側の圧力範囲(<0.25 MPa)に脱着圧を各々設定することができる。このような設定により、吸着圧と脱着圧との圧力差が小さくても平衡吸着量の差（＝吸着容量）を大きくすることができる。従って、吸着圧及び脱着圧間の圧力変動によって装置にかかる負荷は、従来に比べて大幅に小さくなり、装置構造に耐久性を付与するための負担を軽減することが可能である。しかも、脱着圧を負圧ではなく大気圧又は正圧（大気圧超）に設定可能であるので、真空ポンプを使用せずに、圧力制御弁によって吸着圧及び脱着圧を設定し調整することが可能である。それ故、真空ポンプに消費される分のエネルギーが削減され、従来のPSA法における問題点である真空ポンプの性能による回収装置の処理容量の制限も解消される。

[0036] 2つのカラムC 1, C 2間で二酸化炭素の吸着と脱着とが互い違いに行われるように、ガスGの供給及び圧力低下の一連の操作を繰り返すことによって、各カラムにおいてガスGからの二酸化炭素の分離と回収とが交互に繰り返される。

返される。これは、切替弁V 5, V 6, V 7の切り換え制御によって実施され、流路L 5及び流路L 8がカラムC 1, C 2の一方に連通するように切替弁V 5, V 6を制御することによって、流路L 5から供給されるガスGは、カラムC 1, C 2の一方において二酸化炭素が吸着除去され、残部ガスG'が流路L 8から排出される。この際、他方のカラムは、流路L 7及び膨張機5と連通するように切替弁V 7の接続が制御され、カラム内の圧力が脱着圧に低下して二酸化炭素が吸着剤Aから放出される。この後、切替弁V 5, V 6, V 7の接続を逆転させることによって、カラムC 1, C 2における吸着と脱着とが切り換えられる。従って、圧縮機3から乾燥装置DRを介して連続的に供給されるガスGを用いて、分離装置SPの1対のカラムから交互に二酸化炭素Cが流路L 9を通じて回収される。回収される二酸化炭素Cは最終的に液化される。カラムC 1, C 2における脱着圧は、流路L 9の圧力制御弁V 8によって調整可能である。二酸化炭素を除去した残部ガスG'は、流路L 8, L 10, L 11を通じて乾燥装置DRへ還流される。流路L 8、つまり、切替弁V 6の下流側に二酸化炭素の濃度センサーを設置すると、流路L 8の残部ガスG'の二酸化炭素濃度が検出できるので、吸着剤Aの破瓜による二酸化炭素濃度の上昇を検知することができる。従って、濃度センサーを切替弁V 5, V 6, V 7と電氣的に接続して、検出される二酸化炭素濃度に基づいて切替弁V 5, V 6, V 7が自動的に切り替わるように設定すると、吸着剤Aの吸着能を最大限有効に利用するような好適なタイミングで吸着／脱着を切り換えることが可能である。

[0037] 二酸化炭素Cの液化は、二酸化炭素Cを圧縮するための圧縮装置と、熱交換器を用いた冷却装置とを利用して実施することができ、液化装置はこれらを用いて構成できる。分離装置SPにおいて回収される濃縮又は精製された二酸化炭素Cは、沸騰線温度以下、好ましくは $-20 \sim -50^{\circ}\text{C}$ 程度に冷却して加圧圧縮することによって液化する。液化した二酸化炭素Cは、好ましくは超臨界状態に調製し、概して95～99%程度の純度に液化精製された二酸化炭素Cが得られる。

[0038] 分離装置S Pから排出される残部ガスG'を再生ガスとして使用する再生システムR Gは、流路L 1 1と、残部ガスG'を高温に加熱する加熱手段とを有する。この実施形態において、加熱手段の役割の少なくとも一部は、前述の熱交換器1 5及びエネルギー変換装置E Cに移管されるように構成される。つまり、前述の熱交換器1 5が、流路L 3のガスGを流路L 8の残部ガスG'と熱交換するように配置される。圧縮機3における圧力付与によってガスGの温度は上昇するので、分離装置S Pから放出される残部ガスG'は、熱交換器1 5における高温のガスGとの間接接触による熱交換によって加熱される。従って、熱交換器1 5は、流路L 3の圧縮されたガスGを冷却すると共に、ガスGの熱を回収利用して流路L 8の残部ガスG'を加熱する。つまり、残部ガスG'は、加圧されたガスGの熱エネルギーを乾燥装置D Rへ運ぶ熱媒体としても作用する。高温のガスGは、熱交換器1 5において50～70℃程度に冷却されて、乾燥装置D R及び分離装置S Pへ圧送される。ガスGの冷却温度は、熱交換器1 5の熱交換率によって30～40℃程度又はそれ以下に下げることが可能である。分離装置S Pから還流される20～40℃程度の残部ガスG'は、90～160℃程度に加熱される。熱交換器1 5は、公知の気-気熱交換器を用いて構成すればよい。向流型、並流型、直交流式等の何れの形式でも良く、例えば、静止型熱交換器、回転再生式熱交換器、周期流蓄熱式熱交換器等から適宜選択することが可能である。加熱された残部ガスG'を再生ガスとしてカラムC 3, C 4に供給することによって、使用後の吸湿剤Hから湿分が放出される。

[0039] エネルギー変換装置E Cは、膨張機2 1と圧縮機2 3とを有する。膨張機2 1は、流路L 6に接続され、乾燥装置D Rにおける吸湿剤Hの再生によって湿分を含んだ残部ガスG'である再生後ガスが、流路L 6を介して膨張機2 1を流通する。圧縮機2 3は、圧力制御弁V 9が設けられた流路L 1 0及び流路L 1 1に接続されて、熱交換器1 5から供給される再生ガス（残部ガスG'）を流通させる。圧縮機2 3は、同軸結合、一体接合、歯車を介した連結等によって膨張機2 1と協働するように構成される。膨張機2 1を流通

する際の再生後ガスの膨張動力が圧縮機 23 を駆動させる動力に変換されて、圧縮機 23 を流通する再生ガスを圧縮する圧縮動力となる。この結果、再生ガスの温度が圧縮熱によって上昇する。従って、エネルギー変換装置 EC は、再生後ガスの圧力を利用して回収される動力エネルギーによって、乾燥装置 DR に供給される再生ガスを加圧し、圧縮熱によって再生ガスを加熱する。このようなエネルギー変換装置 EC は、ヒートポンプの構成に一般的に用いられる圧縮機及び膨張機から適宜選択して利用することで構成可能であり、例えば、スクロール形流体機械であるスクロール圧縮機及びスクロール膨張機を同軸状で使用する形態などが挙げられる。このような膨張機と圧縮機との組み合わせにおいて、膨張機における膨張圧力差の 30% 程度の昇圧を圧縮機において得ることが可能である。再生ガスの温度は、昇圧による温度上昇によって、概して 100~200℃ 程度となり、乾燥装置 DR での再生に適した温度に近づく。膨張機 21 は、流路 L12 を通じて熱交換器 25 に接続され、膨張により温度が低下した再生後ガスは、熱交換器 25 において、回収装置 1 に供給されるガス G の冷却に利用された後、外部へ排出される。流路 L12 上には、サイレンサ X が設けられる。圧縮機 3 によってガス G に付与される圧力は、分離装置 SP 及び流路 L8 を通じて維持され、再生ガスは、更に圧縮機 23 において昇圧された圧力で乾燥装置 DR へ供給される。再生後ガスの圧力は、膨張機 21 において解放されて大気圧になる。

[0040] 再生システム RG は、加熱手段として、更に、必要に応じて残部ガス G' に追加の加熱を施すために、圧縮機 23 より下流側に設置されるヒーター 17 を有する。上述のように、再生ガスは、熱交換器 15 及びエネルギー変換装置 EC の圧縮機 23 において加熱されているので、ヒーター 17 の役割は、圧縮後の再生ガスの温度が吸湿剤 H の再生に適した温度に至らない場合に、必要に応じて再生ガスを加熱して不足熱量を供給することとなる。これに対応するため、乾燥装置 DR に供給される再生ガスの温度を検出する検出器 19 が、流路 L11 のヒーター 17 の下流側に設置される。ヒーター 17 は、検出器 19 と電氣的に接続されて、検出器 19 によって検出される再生ガ

スの温度が所定温度未満である時に再生ガスを加熱するように、検出器 19 の検出温度に応じて制御される。乾燥装置 D R に供給される再生ガスは、温度が 150～200℃程度で、水分を殆ど含まない露点 -90～-60℃程度の高温乾燥ガスとなる。

[0041] 分離装置 S P から排出される残部ガス G' の流量は、回収装置 1 へ供給されるガス G の流量より、回収される二酸化炭素 C の分だけ少ない。つまり、ガス G の二酸化炭素含有量が多ければ、残部ガス G' 、つまり、再生ガスの流量は少なくなる。再生ガスの流量が大幅に減少すると、吸湿剤の再生に要する時間が長くなるので、吸湿剤 H の吸湿容量を十分に活用することが難しくなる場合が考えられる。このような場合に対処可能なように回収装置 1 の構成を変更することも可能である。例えば、残部ガス G' が再生ガスとして不足する分を外部から補充可能なように、補充ガスを外部から供給するラインを流路 L 8 に接続し、流量調整弁などを用いて適量の補充ガスを残部ガス G' に追加できるように構成すると良い。補充ガスとして、吸湿剤 H の再生に利用可能な程度の水分含有量のもの、例えば、酸素製造装置 (A S U) から排出される窒素ガスなどが好適に使用される。このような構成によって、再生ガスとしての供給流量を所定量に常時維持することができるので、再生処理の安定化に有効である。

[0042] 上記回収装置 1 に供給されるガス G が、他の施設において既に水洗処理又は冷却処理が施され、不要物の除去や冷却を必要としない場合には、冷却器 11 及び熱交換器 25 を省略しても良い。乾燥装置 D R や分離装置 S P における至適温度の観点から、ガス G の冷却を強化する必要がある場合には、熱交換器 15 の下流側である流路 L 4 や流路 L 5 上など、適正な位置に冷却器を追加するとよく、5～25℃程度の冷却水を冷媒とする水冷式冷却器によって、20～30℃程度、或いはこれ以下の温度に冷却可能である。

[0043] 又、乾燥装置 D R において吸湿剤 H が収容されるカラムの数は、使用される吸湿剤 H の吸湿速度、吸湿容量、再生速度等に応じて、好適な乾燥処理が行えるように適宜変更してもよい。分離装置 S P においても、吸着剤 A の分

離選択能に応じて吸着／脱着処理の段数を増加するようにカラム対の数を増加して多段に構成することによって、回収される二酸化炭素の純度を向上させることができる。例えば、カラムC 1, C 2と同様の1対のカラムを流路L 7上に追加付設すると、二段階の吸着分離によって分離性能は向上する。この場合、二段目のカラムにおいて二酸化炭素から分離される残部ガスは、一段目のカラムの吸着分離処理に還流させるとよい。

[0044] 或いは、二酸化炭素の濃度を検出する検出器として濃度センサーを流路L 9に設けて、回収される二酸化炭素Cの濃度が低い時にこれを流路L 5に還流させるように構成しても良い。これにより、低濃度の二酸化炭素がガスGと共にカラムC 1, C 2に供給されて、1対のカラムから得られる二酸化炭素の濃度を高めることが可能である。

[0045] 上述の構成において、CPU等の演算処理装置を利用して、検出器やセンサーの検出情報を演算処理装置において管理しながら、検出情報に基づく切替弁の自動制御を行うように構成しても良い。これにより、検出情報の補正による作動修正や異常時の対応等の複雑な処理が可能になる。

[0046] 上述のように構成される回収装置1において実施される二酸化炭素の回収方法は、主な処理として、分離処理、乾燥処理、再生処理及びエネルギー変換を有する。分離処理においては、圧力変動による二酸化炭素の吸着剤に対する吸着及び脱着を利用してガスから二酸化炭素を分離し、二酸化炭素が除去された残部ガスを排出する。乾燥処理においては、分離処理へ供給されるガスを、吸湿剤を用いて乾燥する。再生処理においては、分離処理から排出される残部ガスを、吸湿剤を再生する再生ガスとして、乾燥処理で用いた吸湿剤に供給する。エネルギー変換においては、吸湿剤の再生処理によって排出される再生後ガスの圧力を利用して、乾燥処理に供給される再生ガスを加熱する。より詳細には、以下のような作業が実施される。

[0047] 供給されるガスGには、予め、熱交換器25及び冷却器11における冷却処理が施されて、50℃程度以下、好ましくは40℃程度以下の温度に低下した後に、圧縮機3において加圧処理が施され、ガスGが二酸化炭素の分離

処理を実施する圧力（ガスGの二酸化炭素分圧が吸着圧（相対的高圧）になる圧力）になるように圧縮される。この加圧には、概して、吸着圧（二酸化炭素分圧）が0.3～0.6 MPa程度となる圧力が適用される。加圧されたガスGは、温度が120～180℃程度に上昇し、吸着剤による分離処理を行う前に、脱硝装置13における脱硝処理及び熱交換器15による冷却が施されて、50℃程度以下、好ましくは40℃程度以下、より好ましくは30℃程度以下の温度に低下する。この後、ガスGには乾燥装置DRによる乾燥処理が施されて、含水量は1 ppm程度以下に低下する。

[0048] 乾燥処理を経たガスGに対して、分離装置SPの吸着剤Aによる二酸化炭素の吸着を行うことにより、ガスGが二酸化炭素Cと残部ガスG' とに分離される（分離処理）。金属－有機構造体が二酸化炭素を吸着する吸着反応は発熱反応であり、脱着反応は吸熱反応であるので、吸着及び脱着の繰り返しによって、温度は最大20℃程度変動し得る。従って、二酸化炭素を素早く吸着させるには吸着時の温度を低温に維持することが望ましい。分離処理においてカラムC1, C2に供給されるガスGは、熱交換器15において予め上述のように冷却されるが、ガスGの温度が、分離処理に適した温度より高い場合は、必要に応じて、分離処理の前段階に適宜冷却器を利用して冷却すると良い。この場合のガスGの冷却方式は、加湿を伴わない限り特に限定されず、水冷式、空冷式等の周知の間接接触型冷却技術から適宜選択して適用すれば良く、水冷式冷却によって良好に実施可能である。

[0049] 分離処理において、例えば、二酸化炭素濃度60%、温度20℃、0.6 MPaのガスGがカラムC1, C2の一方に供給されると、0.36 MPaの吸着圧で二酸化炭素の吸着が開始される。このカラムから放出されるガスは、残部ガスG' として流路L8を通じて排出される。この残部ガスの二酸化炭素濃度は、二酸化炭素の吸着量が吸着剤Aの吸着容量に近づくまでは極めて低い。吸着剤Aの破瓜（吸着飽和）が近づくと、吸着速度の低下によって残部ガスG' の二酸化炭素濃度が増加し始める。吸着剤Aが破瓜すると、残部ガスG' の二酸化炭素濃度は元の濃度の60%に至る。他方のカラム

では、脱着圧への減圧によって、吸着剤 A に吸着された二酸化炭素が放出される。圧力は圧力制御弁 V 8 によって 0.2 MPa 程度の脱着圧に規制され、カラムから流路 L 7 へ排出される二酸化炭素の濃度は、吸着剤 A からの二酸化炭素の脱着によって 60% から上昇し、濃縮された二酸化炭素 C が流路 L 9 から回収される。尚、脱着時には吸熱反応によって吸着剤 A の温度が低下するので、供給するガス G を一定温度に冷却しても、吸着時の吸着剤 A 内部の温度は、脱着時より高くなる。このため、吸着剤 A が吸着時に二酸化炭素を取り込む速度は、脱着時に放出する速度より速く、概して 1.2 倍程度になり得る。従って、吸着側の吸着剤 A が破瓜に至る迄、脱着側の吸着剤 A からの二酸化炭素の放出が実質的に継続的される。

[0050] 分離処理において、脱着によって吸着剤から放出されるガスの二酸化炭素濃度は、ガス G の二酸化炭素の濃度から上昇して 95%（容積率）以上の純度に到達可能である。例えば、ガス G の二酸化炭素の濃度が 60% 程度以上の場合、概して 90～99% の濃度に濃縮又は精製された二酸化炭素 C の回収が可能である。脱着初期の低濃度の二酸化炭素を回収せずに、脱着した二酸化炭素 C の濃度が所定濃度以上になった時に二酸化炭素 C を回収するように構成してもよい。回収された二酸化炭素は、必要に応じて液化処理が施される。

[0051] このようにして、カラム C 1, C 2 において二酸化炭素の吸着と脱着とが交互に繰り返され、各カラムから、二酸化炭素濃度が減少した残部ガス G' 及び脱着した二酸化炭素 C が交互に繰り返し放出される。分離処理において分離排出された残部ガス G' は、乾燥処理に用いた除湿剤の再生ガスとして再生処理において使用される。再生ガスの流量を所定量に維持するために、残部ガス G' の流量に応じて外部から補充ガスを供給する場合には、分離処理から排出される残部ガス G' に対して直後に補充するとよい。再生ガスは、乾燥処理前の加圧されたガス G との熱交換によって、温度が 90～160℃ 程度に加熱される。

[0052] 再生ガスは、エネルギー変換によって昇圧及び昇温され、温度が 150～

200℃程度、で水分を殆ど含まない露点−90〜−60℃程度の高湿乾燥ガスとなる。0.5〜1MPa程度の圧力で圧縮機23に供給される再生ガスの圧力は、1〜1.5MPa程度に上昇する。この再生ガスを用いて、乾燥処理で使用された吸湿剤Hの再生処理が行われる。従って、加圧されたガスGの熱量が、除湿剤の再生熱として回収利用されるので、本開示の構成は、エネルギーの利用効率の点において優れている。

[0053] 再生処理を経て、湿分を含んだ再生後ガスが排出される。これは、エネルギー変換装置ECにおいて、膨張機21によって膨張減圧されて大気圧になり、その温度は0〜50℃程度に低下する。再生後ガスは熱交換器25に供給され、回収装置1に供給されるガスGとの熱交換によってガスGを冷却される。熱交換後の再生後ガスは外部に排出される。

[0054] 燃焼排ガスの組成は、燃料や燃焼形式によって異なり、酸素燃焼による排ガスは、概して、80%程度の二酸化炭素、10%程度の窒素及び10%程度の酸素を含有し（容積率）、その他に、少量の水蒸気と、不純物として硫黄酸化物、窒素酸化物、塩素、水銀等を含み得る。このような燃焼ガスをガスGとして、回収装置1において処理すると、金属―有機構造体を吸着剤として備える分離装置SPから98%程度以上の高濃度に濃縮された二酸化炭素が回収可能である。分離装置SPへ供給されるガスGは、脱硝装置13及び乾燥装置DRを経て水蒸気及び窒素酸化物が除去されているので、分離装置SPから排出される残部ガスG'は、水蒸気を殆ど含まず、乾燥装置DRにおいて再生用ガスとして使用するのに好適である。

[0055] 二酸化炭素の選択吸着性が高い金属―有機構造体を用いて二酸化炭素の吸着分離を行うことによって、高純度に濃縮又は精製された二酸化炭素を回収することができる。従って、本開示の技術は、排ガス以外の二酸化炭素含有ガスに適用しても良い。又、高純度の二酸化炭素が得られる点を利用して二酸化炭素の精製に利用しても良い。ガスGの二酸化炭素濃度が低い場合には、ガスGの二酸化炭素分圧が好適な吸着圧になるように圧縮機3において付与する圧力を高めることで対応可能である。但し、ガスGの圧力を高めると

、ガスGに含まれる他成分（窒素、酸素等）の分圧も高まるので、他成分の吸着が進行する恐れがある。これを考慮して、ガスGの圧力は、他成分の分圧における当該他成分の平衡吸着量が小さくなる範囲内で設定される。

[0056] 分離装置S P及び分離処理の構成は、状況に応じて構成を適宜変更することができる。例えば、脱着側から放出される所定濃度未満の二酸化炭素については、一時的に貯留容器に収集するように変更して、別途分離処理を施すようにしてもよい。又、使用する金属－有機構造体の二酸化炭素に対する選択吸着性が比較的低い場合には、前述したように、対のカラムによる分離処理を多段階に構成することによって、二酸化炭素を濃縮又は精製して純度を上げることができる。又、複数対のカラムを並列に配置して、ガスの処理容量を増大させてもよい。

[0057] 又、分離装置S Pは、吸着及び脱着による吸着剤Aの内部温度の変動に関連する変更を施すことも可能である。具体的には、カラム内の吸着剤Aの内部に間接熱交換用の配管を配置して熱媒体を配管に流通させる、或いは、吸着剤A内に蓄熱材を配設することができる。これにより、熱媒体による加熱又は冷却、或いは、蓄熱材による吸熱又は放熱によって吸着剤Aの温度変動を抑制することが可能である。或いは、吸着剤A内部に配管を配置する代わりに、吸着塔の外周を覆うジャケットを設けて、熱媒体をジャケットに流通させて外側から加熱又は冷却するように変更することも可能である。このように構成される分離装置S Pは、急激な温度変動に対応することができ、例えば、比較的高濃度の二酸化炭素の精製に適用する場合に、吸着時の盛んな発熱による吸着剤Aの温度上昇を内部から抑制することができる。

[0058] 高濃度の窒素を含み、二酸化炭素濃度が比較的低いガスから二酸化炭素を分離する場合には、予め、窒素に対して選択吸着性を発揮する吸着剤、例えば、結晶性含水アルミノ珪酸アルカリ土類金属塩（ゼオライト）などを用いた吸着処理によってガス中の二酸化炭素濃度を高める前処理を施すように変更してもよい。この場合、前処理において吸着された窒素が回収されれば、これを外部からの補充ガスNとして用いて、吸湿剤Hの再生に利用すること

も可能である。

産業上の利用可能性

[0059] 本開示によれば、P S A法によって燃焼排ガスやプロセス排ガス等の混合ガスに含まれる二酸化炭素を吸着分離して高濃度に濃縮又は精製した二酸化炭素を効率よく製造すると共に、装置構成に真空ポンプ等の負圧を発生させる手段を必要としない経済的に有利な二酸化炭素の回収技術が提供される。ガスの乾燥に使用する吸湿剤の再生において、再生後に排出されるガスの圧力を回収利用して、再生に要するエネルギー供給を削減できるので、火力発電所や製鉄所、ボイラーなどの燃焼設備における総合的な排出ガスの処理として実用性の高い二酸化炭素含有ガスの処理技術が提供され、省エネルギー及び環境保護を考慮したエネルギー供給技術の構築に貢献し得る。特殊な装備や高価な装置を用いずに一般的な設備を利用して簡易に実施でき、経済的に有利であり、P S A法による二酸化炭素の回収方法の汎用性が高くなり、利用分野の拡大に有効である。

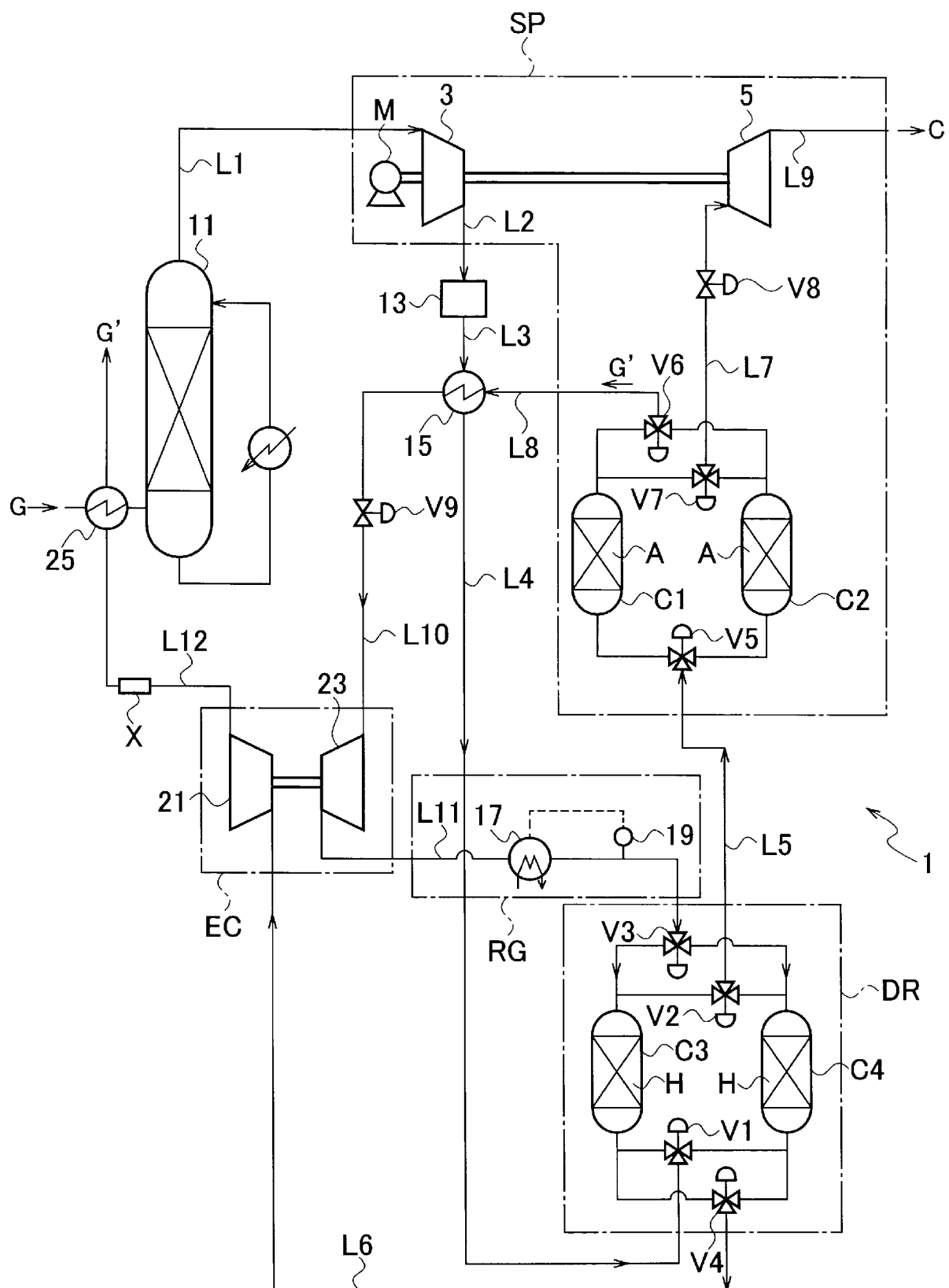
請求の範囲

- [請求項1] 圧力変動による二酸化炭素の吸着剤に対する吸着及び脱着を利用してガスから二酸化炭素を分離して、二酸化炭素が除去された残部ガスを排出する分離装置であって、前記吸着剤が二酸化炭素を吸着可能な圧力となるようにガスを加圧する加圧装置を有する前記分離装置と、
前記吸着剤へ供給されるガスを乾燥するための吸湿剤を有する乾燥装置と、
前記分離装置から排出される残部ガスを、前記乾燥装置の吸湿剤を再生する再生ガスとして前記乾燥装置に供給する再生システムと、
前記吸湿剤の再生によって排出される再生後ガスの圧力を利用して、前記乾燥装置に供給される前記再生ガスを加熱するエネルギー変換装置と
を有する二酸化炭素の回収装置。
- [請求項2] 前記エネルギー変換装置は、前記再生後ガスを流通させる膨張機と、前記膨張機と協働し、前記再生ガスを流通させる圧縮機とを有し、前記膨張機における前記再生後ガスの膨張動力が前記圧縮機における前記再生ガスの圧縮動力に変換されて、圧縮熱によって前記再生ガスの温度が上昇する請求項1に記載の二酸化炭素の回収装置。
- [請求項3] 前記分離装置の吸着剤は、金属－有機構造体を有する請求項1又は2に記載の二酸化炭素の回収装置。
- [請求項4] 更に、前記加圧装置によって加圧されたガスと、前記再生ガスとを熱交換する熱交換器を有し、前記熱交換器における熱交換によって、加圧されたガスが冷却されて前記乾燥装置及び前記分離装置へ供給され、前記再生ガスが加熱されて前記エネルギー変換装置へ供給される請求項1～3の何れか一項に記載の二酸化炭素の回収装置。
- [請求項5] 更に、前記加圧装置と前記熱交換器との間に配置される脱硝装置を有し、前記脱硝装置は、窒素酸化物をアンモニアと作用させて窒素に分解する触媒を有する請求項4に記載の二酸化炭素の回収装置。

- [請求項6] 前記分離装置は、前記吸着剤を収容する対になったカラムと、前記吸着剤に吸着された二酸化炭素が脱着可能な圧力に前記カラム内の圧力を低下させる減圧装置とを有する請求項1～5の何れか一項に記載の二酸化炭素の回収装置。
- [請求項7] 前記加圧装置は、圧縮機を有し、前記減圧装置は、膨張機を有し、前記加圧装置と前記減圧装置とが協働するように構成される請求項6に記載の二酸化炭素の回収装置。
- [請求項8] 更に、供給されるガスを、前記エネルギー変換装置から排出される再生後ガスと熱交換する熱交換器を有する請求項1～7の何れか一項に記載の二酸化炭素の回収装置。
- [請求項9] 前記再生システムは、
前記乾燥装置に供給される前記再生ガスの温度を検出する検出器と、
前記検出器と電氣的に接続され、前記検出器によって検出される前記再生ガスの温度が前記吸湿剤の再生に適する温度に至っていない場合に前記再生ガスを加熱するヒーターと
を有する請求項1～8の何れか一項に記載の二酸化炭素の回収装置。
- [請求項10] 圧力変動による二酸化炭素の吸着剤に対する吸着及び脱着を利用してガスから二酸化炭素を分離し、二酸化炭素が除去された残部ガスを排出する分離処理と、
前記吸着剤が二酸化炭素を吸着可能な圧力となるように、前記分離処理へ供給されるガスを加圧する加圧処理と、
前記分離処理へ供給されるガスを、吸湿剤を使用して乾燥する乾燥処理と、
前記分離処理から排出される残部ガスを、使用した吸湿剤を再生する再生ガスとして前記乾燥処理に供給する再生処理と、
前記吸湿剤の再生によって排出される再生後ガスの圧力を利用して

、前記乾燥処理に供給される再生ガスを加熱するエネルギー変換とを有する二酸化炭素の回収方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/000966

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D53/047(2006.01)i, B01D53/26(2006.01)i, B01D53/62(2006.01)i, B01D53/82(2006.01)i, B01D53/86(2006.01)i, B01D53/96(2006.01)i, B01J20/22(2006.01)i, C01B32/50(2017.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D53/047, B01D53/26, B01D53/62, B01D53/82, B01D53/86, B01D53/96, B01J20/22, C01B32/50

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

DWPI(Thomson Innovation)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-529848 A (Praxair Technology, Inc.), 15 December 2011 (15.12.2011), claim 9; paragraphs [0016] to [0017], [0022], [0041], [0078] & US 2010/0024476 A1 claim 9; paragraphs [0080] to [0081], [0086], [0105], [0190] & WO 2010/014520 A1 & EP 2310108 A1 & CN 102112200 A & KR 10-2011-0049784 A	1-10
Y	FR 02890575 A1 (AIR LIQUIDE), 16 March 2007 (16.03.2007), pages 8 to 9; fig. 2 (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 March 2017 (30.03.17)

Date of mailing of the international search report
11 April 2017 (11.04.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/000966

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2016-040025 A (IHI Corp.), 24 March 2016 (24.03.2016), claim 1; paragraph [0019] (Family: none)	4-9
Y	JP 2012-110824 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 14 June 2012 (14.06.2012), paragraphs [0002] to [0003] (Family: none)	7-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01D53/047(2006.01)i, B01D53/26(2006.01)i, B01D53/62(2006.01)i, B01D53/82(2006.01)i,
B01D53/86(2006.01)i, B01D53/96(2006.01)i, B01J20/22(2006.01)i, C01B32/50(2017.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01D53/047, B01D53/26, B01D53/62, B01D53/82, B01D53/86, B01D53/96, B01J20/22, C01B32/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

DWPI (Thomson Innovation)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2011-529848 A (プラクスエア・テクノロジー・インコーポレイ テッド) 2011.12.15, 請求項9, 段落0016-0017, 002 2, 0041, 0078 & US 2010/0024476 A1, 請求項9, 段落0 080-0081, 0086, 0105, 0190 & WO 2010/014520 A1 & EP 2310108 A1 & CN 102112200 A & KR 10-2011-0049784 A	1-10
Y	FR 02890575 A1 (AIR LIQUIDE) 2007.03.16, 第8-9頁, 図2 (フ ァミリーなし)	1-10

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.03.2017

国際調査報告の発送日

11.04.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

木原 啓一郎

4 Q

4 8 6 7

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2016-040025 A (株式会社 I H I) 2016.03.24, 請求項 1, 段落 0 0 1 9 (ファミリーなし)	4-9
Y	JP 2012-110824 A (大阪瓦斯株式会社) 2012.06.14, 段落 0 0 0 2 - 0 0 0 3 (ファミリーなし)	7-9