



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119731290 A

(43) 申请公布日 2025.03.28

(21) 申请号 202380062917.1

(74) 专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理

(22) 申请日 2023.08.30

有限公司 11444

## (30) 优先权数据

2022-140351 2022.09.02 JP

专利代理人 严鹏 张黎

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.02.28

## (51) Int.CI.

C10G 2/00 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

B01D 53/04 (2006.01)

PCT/JP2023/031433 2023.08.30

B01D 53/22 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

C01B 32/50 (2006.01)

W02024/048637 JA 2024.03.07

C07C 29/152 (2006.01)

C07C 31/04 (2006.01)

(71) 申请人 日本碍子株式会社

地址 日本国爱知县

(72) 发明人 前原宗太 饭田和希 安藤淳一

权利要求书2页 说明书14页 附图3页

大熊裕介 菅博史 柴垣行成

高桥道夫

## (54) 发明名称

述第一流出气体含有冷凝性气体。

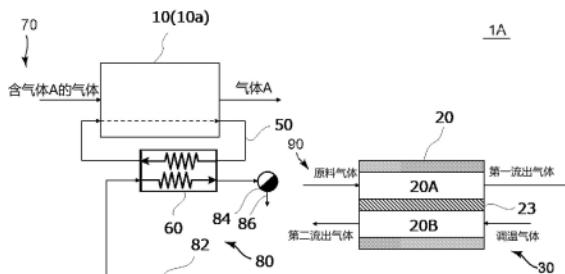
液体燃料制造系统以及液体燃料的制造方

法

## (57) 摘要

本发明的主要目的在于放宽二氧化碳回收系统的设置场所的制约和/或稳定地确保液体燃料制造系统中的CO<sub>2</sub>供给源和/或冷却能量。根据本发明的实施方式，提供一种液体燃料制造系统，具备：气体吸附脱附部，其吸附给定的气体A，通过加热而使所述气体A脱离；传热介质供给部，其向所述气体吸附脱附部供给用于加热所述气体吸附脱附部的传热介质；液体燃料合成部，其具有第一气体流路以及第二气体流路，所述第一气体流路收容催化剂，所述催化剂使从至少含有二氧化碳以及氢气的原料气体向液体燃料转化的转化反应推进，所述第二气体流路使调整所述第一气体流路的温度的调温气体流通，所述液体燃料合成部从所述第一气体流路流出第一流出气体，从所述第二气体流路流出第二流出气体；以及热交换器，其使所述第一流出气体与所述传热介质之间进行热交换，加热所述传热介质，所

CN 119731290 A



1. 一种液体燃料制造系统,具备:

气体吸附脱附部,其吸附给定的气体A,通过加热而使所述气体A脱离;

传热介质供给部,其向所述气体吸附脱附部供给用于加热所述气体吸附脱附部的传热介质;

液体燃料合成部,其具有第一气体流路以及第二气体流路,所述第一气体流路收容催化剂,所述催化剂使从至少含有二氧化碳以及氢气的原料气体向液体燃料转化的转化反应推进,所述第二气体流路使调整所述第一气体流路的温度的调温气体流通,所述液体燃料合成部从所述第一气体流路流出第一流出气体,从所述第二气体流路流出第二流出气体;以及

热交换器,其使所述第一流出气体与所述传热介质之间进行热交换而加热所述传热介质,

所述第一流出气体含有冷凝性气体。

2. 根据权利要求1所述的液体燃料制造系统,其中,所述气体吸附脱附部是二氧化碳吸附脱附部,

所述液体燃料制造系统具备二氧化碳回收部,所述二氧化碳回收部具有所述二氧化碳吸附脱附部,从含二氧化碳的气体回收二氧化碳浓缩气体。

3. 根据权利要求2所述的液体燃料制造系统,其中,所述传热介质含有所述二氧化碳浓缩气体。

4. 根据权利要求1所述的液体燃料制造系统,其中,所述液体燃料合成部在所述第一气体流路与所述第二气体流路之间具有使水蒸气透过的水蒸气分离膜,

所述第一流出气体含有所述液体燃料。

5. 根据权利要求1所述的液体燃料制造系统,其中,所述液体燃料合成部在所述第一气体流路与所述第二气体流路之间具有至少使所述液体燃料透过的液体燃料分离膜,

所述第一流出气体含有作为所述转化反应的副产物的水蒸气。

6. 根据权利要求1所述的液体燃料制造系统,其中,所述调温气体含有选自氢气、二氧化碳、一氧化碳、氮气以及氧气中的至少一者作为主成分。

7. 根据权利要求2所述的液体燃料制造系统,其中,所述调温气体含有所述二氧化碳浓缩气体,

所述液体燃料制造系统具备调温气体循环部,所述调温气体循环部从所述液体燃料合成部回收所述调温气体,将来自所述二氧化碳浓缩气体的二氧化碳向所述液体燃料合成部供给。

8. 根据权利要求2所述的液体燃料制造系统,其中,所述二氧化碳浓缩气体作为所述原料气体的构成成分被从所述二氧化碳回收部向所述液体燃料合成部供给。

9. 一种液体燃料的制造方法,包括:

工序I,使含二氧化碳的气体与二氧化碳吸附材料接触而使所述二氧化碳吸附于所述二氧化碳吸附材料;

工序II,通过加热使所述二氧化碳从所述二氧化碳吸附材料脱离而回收二氧化碳浓缩气体;

工序III,使用液体燃料合成部来进行从至少含有二氧化碳以及氢气的原料气体向液

体燃料转化的转化反应,所述液体燃料合成部具有第一气体流路以及第二气体流路,所述第一气体流路收容催化剂,所述催化剂使所述转化反应推进,所述第二气体流路使调整所述第一气体流路的温度的调温气体流通,所述液体燃料合成部从所述第一气体流路流出第一流出气体,从所述第二气体流路流出第二流出气体;以及

工序IV,通过以所述第一流出气体作为热介质的热交换,加热用于在所述工序II中加热所述二氧化碳吸附材料的传热介质,

所述第一流出气体含有冷凝性气体。

10.根据权利要求9所述的制造方法,其中,所述调温气体含有选自氢气、二氧化碳、一氧化碳、氮气以及氧气中的至少一者作为主成分。

11.根据权利要求9所述的制造方法,其中,所述调温气体含有所述二氧化碳浓缩气体,从所述第二流出气体回收来自所述二氧化碳浓缩气体的二氧化碳,将其用作所述原料气体的构成成分。

12.根据权利要求9所述的制造方法,其中,所述传热介质含有所述二氧化碳浓缩气体。

13.根据权利要求9所述的制造方法,其中,所述液体燃料合成部在所述第一气体流路与所述第二气体流路之间具有使水蒸气透过的水蒸气分离膜,

所述第一流出气体含有所述液体燃料。

14.根据权利要求9所述的制造方法,其中,所述液体燃料合成部在所述第一气体流路与所述第二气体流路之间具有至少使所述液体燃料透过的液体燃料分离膜,

所述第一流出气体含有作为所述转化反应的副产物的水蒸气。

## 液体燃料制造系统以及液体燃料的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及液体燃料制造系统以及液体燃料的制造方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,为了减少环境负荷,采取了分离和回收大气、各种排放源中所包含的二氧化碳( $\text{CO}_2$ )的对策。例如,专利文献1中公开了一种二氧化碳回收系统,该二氧化碳回收系统使 $\text{CO}_2$ 吸附于二氧化碳吸附材料,通过加热使其脱离,由此分离和回收 $\text{CO}_2$ 。

[0003] 另外,以实现碳中和社会为目的,提出了将 $\text{CO}_2$ 当作碳资源,将其转换为作为工业基础原料有用的液体燃料。例如,在专利文献2中公开了一种液体燃料合成系统,其使用包含催化剂以及水蒸气分离膜的膜反应器(日文:メンブレンリアクタ)来进行含有 $\text{CO}_2$ 以及氢气( $\text{H}_2$ )的原料气体向甲醇转化的转化反应。

[0004] 现有技术文献

专利文献

专利文献1:国际公开第2013/119929号

专利文献2:日本特开2018-8940号公报

### 发明内容

[0005] 发明所要解决的课题

通过吸附以及脱离来回收 $\text{CO}_2$ 的二氧化碳回收系统需要使 $\text{CO}_2$ 脱离时的热源,因此存在将地热能等热源所在的场所选定为设置场所等制约,能够运用的地域受到限制。

[0006] 另一方面,在碳中和的液体燃料合成系统中,作为原料,除了需要确保通过水的电解得到的氢气以外,还需要确保稳定的 $\text{CO}_2$ 供给源。另外,在液体燃料合成系统中,用于液化回收所生成的液体燃料气体以及冷凝性的副产物气体的冷却需要大量的能量。

[0007] 本发明的主要目的在于放宽二氧化碳回收系统的设置场所的制约和/或稳定地确保液体燃料制造系统中的 $\text{CO}_2$ 供给源和/或冷却能量。

[0008] 用于解决课题的技术方案

[1]根据本发明的实施方式的液体燃料制造系统具备:气体吸附脱附部,其吸附给定的气体A,通过加热而使上述气体A脱离;传热介质供给部,其向上述气体吸附脱附部供给用于加热上述气体吸附脱附部的传热介质;液体燃料合成部,其具有第一气体流路以及第二气体流路,上述第一气体流路收容催化剂,上述催化剂使从至少含有二氧化碳以及氢气的原料气体向液体燃料转化的转化反应推进,上述第二气体流路使调整上述第一气体流路的温度的调温气体流通,上述液体燃料合成部从上述第一气体流路流出第一流出气体,从上述第二气体流路流出第二流出气体;以及热交换器,其使上述第一流出气体与上述传热介质之间进行热交换而加热上述传热介质,上述第一流出气体含有冷凝性气体。

[0009] [2]在上述[1]所述的液体燃料制造系统中,也可以是,上述气体吸附脱附部是二氧化碳吸附脱附部,上述液体燃料制造系统具备二氧化碳回收部,上述二氧化碳回收部具

有上述二氧化碳吸附脱附部,从含二氧化碳的气体回收二氧化碳浓缩气体。

[0010] [3]在上述[2]所述的液体燃料制造系统中,也可以是,上述传热介质含有上述二氧化碳浓缩气体。

[0011] [4]在上述[1]至[3]中任一项所述的液体燃料制造系统中,也可以是,上述液体燃料合成部在上述第一气体流路与上述第二气体流路之间具有使水蒸气透过的水蒸气分离膜,上述第一流出气体含有上述液体燃料。

[0012] [5]在上述[1]至[3]中任一项所述的液体燃料制造系统中,也可以是,上述液体燃料合成部在上述第一气体流路与上述第二气体流路之间具有至少使上述液体燃料透过的液体燃料分离膜,上述第一流出气体含有作为上述转化反应的副产物的水蒸气。

[0013] [6]在上述[1]至[5]中任一项所述的液体燃料制造系统中,也可以是,上述调温气体含有选自氢气、二氧化碳、一氧化碳、氮气以及氧气中的至少一者作为主成分。

[0014] [7]在上述[2]至[6]中任一项所述的液体燃料制造系统中,也可以是,上述调温气体含有上述二氧化碳浓缩气体,上述液体燃料制造系统具备调温气体循环部,上述调温气体循环部从上述液体燃料合成部回收上述调温气体,将来自上述二氧化碳浓缩气体的二氧化碳向上述液体燃料合成部供给。

[0015] [8]在上述[2]至[7]中任一项所述的液体燃料制造系统中,也可以是,上述二氧化碳浓缩气体作为上述原料气体的构成成分被从上述二氧化碳回收部向上述液体燃料合成部供给。

[0016] [9]根据本发明的实施方式的液体燃料的制造方法包括:工序I,使含二氧化碳的气体与二氧化碳吸附材料接触而使上述二氧化碳吸附于上述二氧化碳吸附材料;工序II,通过加热使上述二氧化碳从上述二氧化碳吸附材料脱离而回收二氧化碳浓缩气体;工序III,使用液体燃料合成部来进行从至少含有二氧化碳以及氢气的原料气体向液体燃料转化的转化反应,上述液体燃料合成部具有第一气体流路以及第二气体流路,上述第一气体流路收容催化剂,上述催化剂使上述转化反应推进,上述第二气体流路使调整上述第一气体流路的温度的调温气体流通,上述液体燃料合成部从上述第一气体流路流出第一流出气体,从上述第二气体流路流出第二流出气体;以及工序IV,通过以上述第一流出气体作为热介质的热交换,加热用于在上述工序II中加热上述二氧化碳吸附材料的传热介质,上述第一流出气体含有冷凝性气体。

[0017] [10]在上述[9]所述的制造方法中,也可以是,上述调温气体含有选自氢气、二氧化碳、一氧化碳、氮气以及氧气中的至少一者作为主成分。

[0018] [11]在上述[9]或[10]所述的制造方法中,也可以是,上述调温气体含有上述二氧化碳浓缩气体,从上述第二流出气体回收来自上述二氧化碳浓缩气体的二氧化碳,将其用作上述原料气体的构成成分。

[0019] [12]在上述[9]至[11]中任一项所述的制造方法中,也可以是,上述传热介质含有上述二氧化碳浓缩气体。

[0020] [13]在上述[9]至[12]中任一项所述的制造方法中,也可以是,上述液体燃料合成部在上述第一气体流路与上述第二气体流路之间具有使水蒸气透过的水蒸气分离膜,上述第一流出气体含有上述液体燃料。

[0021] [14]在上述[9]至[12]中任一项所述的制造方法中,也可以是,上述液体燃料合成

部在上述第一气体流路与上述第二气体流路之间具有至少使上述液体燃料透过的液体燃料分离膜,上述第一流出气体含有作为上述转化反应的副产物的水蒸气。

#### [0022] 发明效果

根据本发明的实施方式的液体燃料制造系统,能够将从液体燃料合成部流出的含有冷凝性气体的气体用作气体A(例如CO<sub>2</sub>)脱离用的热源。由此,能够减少用于使该冷凝性气体液化的冷却能量。另外,在气体A为CO<sub>2</sub>的情况下,能够确保CO<sub>2</sub>脱离用的热源,因此能够放宽二氧化碳回收系统(二氧化碳回收部)的设置场所的制约。而且,通过将由二氧化碳回收系统回收的CO<sub>2</sub>用于液体燃料合成的原料,能够确保用于液体燃料合成的CO<sub>2</sub>源。

#### 附图说明

[0023] 图1A是本发明的一实施方式所涉及的液体燃料制造系统的概略结构图。

[0024] 图1B是本发明的另一实施方式所涉及的液体燃料制造系统的概略结构图。

[0025] 图2是本发明的实施方式所涉及的液体燃料制造系统中使用的二氧化碳吸附脱附部的一例的概略结构图。

#### 具体实施方式

[0026] 以下,参照附图对本发明的实施方式进行说明,但本发明并不限定于这些实施方式。另外,附图为了使说明更明确,与实施方式相比,存在示意性地表示各部分的宽度、厚度、形状等的情况,但这只不过是一例,并不限定本发明的解释。

#### [0027] A. 液体燃料制造系统

图1A是本发明的一实施方式所涉及的液体燃料制造系统的概略结构图。

[0028] 图1A所示的液体燃料制造系统1A具备:

气体吸附脱附部10a,其吸附给定的气体A,通过加热而使该气体A脱离;

传热介质供给部50,其向上述气体吸附脱附部10a供给用于加热上述气体吸附脱附部10a的传热介质;

液体燃料合成部20,其具有第一气体流路20A以及第二气体流路20B,上述第一气体流路20A收容催化剂,上述催化剂使从至少含有二氧化碳以及氢气的原料气体向液体燃料转化的转化反应推进,上述第二气体流路20B使调整上述第一气体流路20A的温度的调温气体流通,上述液体燃料合成部20从上述第一气体流路20A流出第一流出气体,从上述第二气体流路20B流出含有上述调温气体的第二流出气体;以及

热交换器60,其使上述第一流出气体与上述传热介质之间进行热交换,加热上述传热介质,

上述第一流出气体含有冷凝性气体。

[0029] 根据液体燃料制造系统1A,将从液体燃料合成部20流出的第一流出气体用作气体吸附脱附部10a中的气体A的脱离用的热源。具体而言,将从液体燃料合成部20流出的第一流出气体作为热源,通过热交换对用于加热气体吸附脱附部10a的传热介质进行加热。因此,通过应用吸附CO<sub>2</sub>并由加热使CO<sub>2</sub>脱离的二氧化碳吸附脱附部作为气体吸附脱附部10a,能够确保CO<sub>2</sub>脱离用的热源,能够放宽二氧化碳回收系统(二氧化碳回收部)的设置场所的制约。另外,能够减少用于对从液体燃料合成部20流出的冷凝性气体(例如,液体燃料或水

蒸气)进行液化的冷却能量。在此,包含冷凝性气体的第一流出气体通过在热交换时使冷凝性气体冷凝,能够防止温度显著降低,作为高效的热介质而发挥功能。作为用于对上述气体吸附脱附部10a进行加热的传热介质,如后述那样,除了能够使用CO<sub>2</sub>浓缩气体以外,还能够使用水(水蒸气)。它们可以单独使用,也可以混合并用或逐次并用。

[0030] 另外,例如,通过将由二氧化碳回收部回收的CO<sub>2</sub>浓缩气体作为原料气体的构成成分而向液体燃料合成部20供给等,能够确保液体燃料制造中的CO<sub>2</sub>源。

[0031] 在本说明书中,液体燃料是在常温常压时为液体状态的燃料、或者在常温加压状态时能够液化的燃料。作为在常温常压时为液体状态的燃料,例如可举出甲醇、乙醇、由C<sub>n</sub>H<sub>2(m-2n)</sub>(m为小于90的整数,n为小于30的整数)表示的液体燃料、以及它们的混合物。作为在常温加压状态时能够液化的燃料,例如可举出丙烷、丁烷、以及它们的混合物。

[0032] 在液体燃料制造系统1A中,从含气体A的气体供给部70向气体吸附脱附部10a供给含气体A的气体,该含气体A的气体包含给定的气体A。另外,用于合成液体燃料的原料气体从原料气体供给部90向液体燃料合成部20的第一气体流路20A供给,通过以能够与原料气体接触的方式收容于第一气体流路20A内的催化剂,推进转化反应。

[0033] 例如,通过将含有CO<sub>2</sub>以及氢气的原料气体在催化剂存在的条件下进行催化氢化而合成甲醇转化的转化反应的反应式(1)如下。



[0035] 上述反应为平衡反应,为了提高转化率以及反应速度这两者,优选在高温高压条件下(例如180℃以上、1MPa以上)使其反应。液体燃料以及作为副产物的水在被合成的时刻为气体状态,并至少在从液体燃料合成部20流出之前维持气体状态。

[0036] 在一实施方式中,介于液体燃料合成部20的第一气体流路20A与第二气体流路20B之间的隔壁23包含使水蒸气透过的水蒸气分离膜,由此,作为转化反应的副产物的水蒸气从第一气体流路20A流入第二气体流路20B。应予说明,关于水蒸气分离膜在后面叙述。

[0037] 从调温气体供给部30向第二气体流路20B供给调温气体。调温气体是调整第一气体流路20A的温度的气体,例如是冷却第一气体流路20A的冷却介质。在本实施方式中,调温气体也作为对流入到第二气体流路20B的水蒸气进行吹扫的吹扫气体而发挥功能。

[0038] 未透过水蒸气分离膜的气体、代表性地为液体燃料、未反应的原料气体(剩余原料气体)等作为第一流出气体从第一气体流路20A流出。第一流出气体被经由第一流出气体回收配管82向热交换器60供给,在与由传热介质供给部50所供给的传热介质之间进行热交换。由此,传热介质被加热,以使得能够将气体吸附脱附部10a加热至给定的温度(能够使气体A脱离的温度),并且第一流出气体中所含有的液体燃料冷凝并被从排液弯管84以及液体回收配管86回收。从液体燃料分离的剩余原料气体根据需要而作为原料气体被再利用。

[0039] 另一方面,含有水蒸气以及调温气体的第二流出气体从第二气体流路20B流出。第二流出气体例如通过气液分离而分离成水和调温气体,被去除或再利用。

[0040] 在另一实施方式中,介于液体燃料合成部20的第一气体流路20A与第二气体流路20B之间的隔壁23包含使液体燃料透过的液体燃料分离膜,由此,作为转化反应的目标生成物的液体燃料从第一气体流路20A流入第二气体流路20B。作为液体燃料分离膜,例如能够使用日本特开2020-23488号公报中记载的液体燃料分离膜。应予说明,液体燃料分离膜使液体燃料以比水蒸气高的选择性透过,并非将两者完全分离。

[0041] 从调温气体供给部30向第二气体流路20B供给调温气体,该调温气体也作为对流入到第二气体流路20B的液体燃料进行吹扫的吹扫气体而发挥功能。

[0042] 未透过液体燃料分离膜的气体、代表性地为水蒸气、未反应的原料气体(剩余原料气体)等作为第一流出气体从第一气体流路20A流出。第一流出气体被经由第一流出气体回收配管82向热交换器60供给,在与由传热介质供给部50所供给的传热介质之间进行热交换。由此,传热介质被加热,以使得能够将气体吸附脱附部10a加热至给定的温度(能够使气体A脱离的温度),并且第一流出气体中所含有的水蒸气冷凝而被从排液弯管84以及液化物回收配管86回收。从水蒸气分离的剩余原料气体根据需要而作为原料气体被再利用。

[0043] 另一方面,含有液体燃料以及调温气体的第二流出气体从第二气体流路20B流出。第二流出气体例如通过气液分离而分离成液体燃料和调温气体,并分别被回收或再利用。

[0044] 在又一实施方式中,介于液体燃料合成部20的第一气体流路20A与第二气体流路20B之间的隔壁23是不使气体透过的非透气体的隔壁。在本实施方式中,从第一气体流路20A流出包含液体燃料、水蒸气以及剩余原料气体的第一流出气体,从第二气体流路20B流出调温气体作为第二流出气体。第一流出气体被经由第一流出气体回收配管82向热交换器60供给,在与由传热介质供给部50所供给的传热介质之间进行热交换。由此,传热介质被加热,以使得能够将气体吸附脱附部10a加热至给定的温度(能够使气体A脱离的温度),并且第一流出气体所含有的冷凝性气体(具体而言,液体燃料以及水蒸气)冷凝并被从排液弯管84以及液化物回收配管86回收。

[0045] 应予说明,在图示例中,第一气体流路20A和第二气体流路20B经由隔壁23而被上下划分,但第二气体流路20B只要配置为能够调整第一气体流路20A的温度即可。例如,液体燃料合成部20具有双重管结构,能够将内管以及外管的一方作为第一气体流路并将另一方作为第二气体流路。

[0046] 在一实施方式中,调温气体含有选自氢气、二氧化碳、一氧化碳、氮气以及氧气中的至少一者作为主成分。在此,“含有…作为主成分”是指以最高的含有率含有。

#### [0047] A-1. 液体燃料制造系统的一例

以下,作为液体燃料合成部20在第一气体流路20A与第二气体流路20B之间具有水蒸气分离膜的实施方式的一例,对图1B所示的液体燃料制造系统1B进行说明。应予说明,液体燃料制造系统1B具备液体燃料合成部,该液体燃料合成部具有水蒸气分离膜,向液体燃料合成部供给的调温气体也能够作为吹扫气体而发挥功能。因此,在以下的说明中,有时将调温气体称为吹扫气体。

#### [0048] 图1B所示的液体燃料制造系统1B具备:

二氧化碳回收部10,其从含CO<sub>2</sub>的气体中回收CO<sub>2</sub>浓缩气体,该二氧化碳回收部10包括二氧化碳吸附脱附部10a,该二氧化碳吸附脱附部10a吸附CO<sub>2</sub>并通过加热而使CO<sub>2</sub>脱离;

液体燃料合成部20,其具有第一气体流路20A以及第二气体流路20B,该第一气体流路20A收容催化剂,该催化剂使从至少含有CO<sub>2</sub>以及氢气的原料气体向液体燃料转化的转化反应推进,该第二气体流路20B使调整第一气体流路20A的温度的吹扫气体流通,该液体燃料合成部20从第一气体流路20A流出第一流出气体,从第二气体流路20B流出第二流出气体;

原料气体供给部90,其向液体燃料合成部20供给原料气体;

吹扫气体供给部30,其将上述CO<sub>2</sub>浓缩气体作为上述吹扫气体的构成成分而向液体燃料合成部20供给;

吹扫气体循环部40,其从液体燃料合成部20回收上述吹扫气体,将来自上述CO<sub>2</sub>浓缩气体的CO<sub>2</sub>向原料气体供给部90供给;

传热介质供给部50,其将上述CO<sub>2</sub>浓缩气体作为用于加热二氧化碳吸附材料的传热介质而向二氧化碳吸附脱附部10a供给;以及

热交换器60,其使上述第一流出气体与上述传热介质之间进行热交换,加热上述传热介质,

含CO<sub>2</sub>的气体被从含二氧化碳的气体供给部70向二氧化碳回收部10供给。

[0049] 以下,参照液体燃料制造系统1B对各结构部进行更具体的说明。

#### [0050] A-1-1. 二氧化碳回收部

二氧化碳回收部10具有二氧化碳吸附脱附部10a。二氧化碳回收部10可以进一步具有泵、二氧化碳浓缩气体贮存部等。二氧化碳吸附脱附部10a例如收容二氧化碳吸附材料,该二氧化碳吸附材料通过与含CO<sub>2</sub>气体接触而吸附CO<sub>2</sub>,通过加热而使CO<sub>2</sub>脱离。通过具有这样的结构,二氧化碳回收部10向二氧化碳吸附脱附部10a供给含CO<sub>2</sub>的气体而使CO<sub>2</sub>吸附于二氧化碳吸附材料,接着,通过加热二氧化碳吸附材料而使CO<sub>2</sub>脱离,通过用泵吸引脱离出的CO<sub>2</sub>,能够回收以比供给至二氧化碳吸附脱附部10a的含CO<sub>2</sub>的气体的浓度高的浓度含有CO<sub>2</sub>的CO<sub>2</sub>浓缩气体。

[0051] 二氧化碳吸附脱附部10a例如具有如下结构:能够进行气体的流入以及流出,且二氧化碳吸附材料配置成能够与所流入的含CO<sub>2</sub>的气体接触。优选二氧化碳吸附材料担载于任意适当的基材。在一实施方式中,二氧化碳吸附脱附部10a具备基材、以及配置于基材的表面并包括二氧化碳吸附材料的二氧化碳吸附层。

[0052] 基材的结构没有特别限制,例如可举出整块形状、滤布等过滤器结构;颗粒结构等。所谓整块形状,是指具有沿长度方向贯通的多个隔室的形状,是包含蜂窝形状的概念。在一实施方式中,基材为具有多个隔室的蜂窝状基材。作为隔室的剖面形状(与蜂窝状基材的长度方向正交的方向的剖面形状),例如可举出三角形、四边形、五边形、六边形以上的多边形、圆形、椭圆形。

[0053] 在一实施方式中,如图2所示,二氧化碳吸附脱附部10a具有:蜂窝状基材11,其具有由隔壁11a规定的多个隔室11b;以及二氧化碳吸附层13,其形成于隔室11b的内表面(换言之,隔壁11a的表面)。图示例的蜂窝状基材中的隔室的剖面形状为四边形,向该剖面中未形成二氧化碳吸附层13的空间供给含CO<sub>2</sub>气体。

[0054] 作为构成基材的材料,代表性地可举出陶瓷。作为陶瓷,例如可举出碳化硅、硅-碳化硅系复合材料、堇青石、莫来石、氧化铝、氮化硅、尖晶石、碳化硅-堇青石系复合材料、锂铝硅酸盐以及钛酸铝。构成基材的材料能够单独使用或组合使用。

[0055] 二氧化碳吸附层只要配置于基材的表面以能够与含CO<sub>2</sub>的气体接触,就没有特别限制。二氧化碳吸附层可以实质上仅包括二氧化碳吸附材料,也可以包括二氧化碳吸附材料以外的其他成分(例如多孔质载体)。

[0056] 作为二氧化碳吸附材料,能够采用能够吸附和脱离CO<sub>2</sub>的任意适当的化合物。作为二氧化碳吸附材料,例如可举出:后述的含氮化合物;氢氧化钠、氢氧化钾等碱性化合物;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。

[0057] 在二氧化碳吸附材料中，更优选可举出含氮化合物。作为含氮化合物，更具体而言，可举出：单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-(3-氨基丙基)二乙醇胺、氨基丙基三甲氧基硅烷、聚乙烯胺等胺化合物；聚乙烯亚胺、聚乙烯亚胺-三甲氧基硅烷等亚胺化合物；聚酰胺胺等酰胺化合物；1-(2-羟基乙基)哌嗪等哌嗪化合物；3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基-三甲氧基硅烷等氨基硅烷偶联剂。二氧化碳吸附材料能够单独使用或组合使用。

[0058] 二氧化碳吸附层例如能够通过以下的方法制作。首先，制备二氧化碳吸附层形成液，该二氧化碳吸附层形成液将二氧化碳吸附材料以及任意其他成分溶解或分散于溶剂。作为溶剂，例如可举出水、醇类、二醇类以及它们的组合。接着，将二氧化碳吸附层形成液涂布于基材上后，使涂膜干燥，并根据需要使其烧结，形成二氧化碳吸附层。

[0059] A-1-2. 液体燃料合成部

液体燃料合成部20是用于使原料气体向液体燃料转化的所谓膜反应器。液体燃料合成部20的形状没有特别限定，例如能够设为整块形状、平板状、管状、圆筒状、圆柱状、多棱柱状等。

[0060] 液体燃料合成部20具有催化剂22、水蒸气分离膜24、非透过侧空间20A以及透过侧空间20B，该催化剂22使从至少含有CO<sub>2</sub>以及氢气的原料气体向液体燃料转化的转化反应推进。在液体燃料合成部20设置有经由非透过侧空间20A连通的第一供给口s1和第一排出口d1、以及经由透过侧空间20B连通的第二供给口s2和第二排出口d2。

[0061] 非透过侧空间20A是水蒸气分离膜24的非透过侧的空间。从原料气体供给部90经由第一供给口s1向非透过侧空间20A供给原料气体。在催化剂22中合成的液体燃料以及剩余原料气体作为第一流出气体经由第一排出口d1从非透过侧空间20A向第一流出气体回收部80流出。即，非透过侧空间20A是第一气体流路。

[0062] 透过侧空间20B是水蒸气分离膜24的透过侧的空间。如后所述，水蒸气以及原料气体中的氢气的一部分透过水蒸气分离膜24，因此水蒸气以及氢气流入透过侧空间20B。另外，从吹扫气体供给部30经由第二供给口s2向透过侧空间20B供给吹扫气体。水蒸气、氢气以及吹扫气体作为第二流出气体经由第二排出口d2从透过侧空间20B向吹扫气体循环部40流出。即，透过侧空间20B是第二气体流路。

[0063] 催化剂22使从原料气体向液体燃料转化的转化反应推进。催化剂配置于非透过侧空间20A。催化剂优选填充于非透过侧空间20A，但也可以以层状或岛状配置于水蒸气分离膜24的表面。在如图示例那样催化剂为颗粒形状的情况下，催化剂颗粒的粒径(直径)例如能够设为0.5mm以上且10mm以下。催化剂颗粒可以仅由催化剂构成，也可以是催化剂担载于载体颗粒的结构。载体颗粒优选为多孔性颗粒。

[0064] 作为催化剂，能够任意地使用适于向所期望的液体燃料转化的转化反应的催化剂。具体而言，能够使用金属催化剂(铜、钯等)、氧化物催化剂(氧化锌、氧化铝、氧化镓等)、以及将它们复合化而成的催化剂(铜-氧化锌、铜-氧化锌-氧化铝、铜-氧化锌-氧化铬-氧化铝、铜-钴-二氧化钛、以及对它们修饰了钯而得到的催化剂等)。

[0065] 水蒸气分离膜24使作为从原料气体向液体燃料转化的转化反应的副产物的水蒸

气透过。由此,能够利用平衡移动效应使上述式(1)的反应平衡向生成物侧移动。

[0066] 水的分子直径(0.26nm)接近氢气的分子直径(0.296nm)。因此,不是仅有作为转化反应的副产物的水蒸气可能透过水蒸气分离膜24,原料气体中所包含的氢气的一部分也可能透过水蒸气分离膜24。

[0067] 水蒸气分离膜24优选具有 $100\text{nmol}/(\text{s} \cdot \text{Pa} \cdot \text{m}^2)$ 以上的水蒸气透过系数。水蒸气透过系数能够通过已知的方法(参照Ind. Eng. Chem. Res., 40, 163-175 (2001))来求出。

[0068] 水蒸气分离膜24优选具有100以上的分离系数。分离系数越大,越容易使水蒸气透过,且越难以使水蒸气以外的成分(氢气、二氧化碳、以及液体燃料等)透过。分离系数能够通过已知的方法(参照“Separation and Purification Technology 239 (2020) 116533”的Fig.1)来求出。

[0069] 作为水蒸气分离膜24,能够使用任意适当的水蒸气分离膜。在一实施方式中,能够使用无机膜作为水蒸气分离膜24。无机膜具有耐热性、耐压性、耐水蒸气性等,因此优选。作为无机膜,可举出沸石膜、二氧化硅膜、氧化铝膜、它们的复合膜等。例如,硅元素(Si)与铝元素(Al)的摩尔比(Si/Al)为1.0以上且3.0以下的LTA型的沸石膜由于水蒸气透过性优异,因此优选。

[0070] 用作水蒸气分离膜24的沸石膜能够通过日本特开2004-66188号公报中记载的制造方法得到。另外,用作水蒸气分离膜24的二氧化硅膜能够通过国际公开第2008/050812号小册子中记载的制造方法得到。

[0071] 在图示例中,水蒸气分离膜24由多孔质支承体26支撑。

[0072] 多孔质支承体26由多孔质材料构成。作为多孔质材料,能够使用陶瓷材料、金属材料、树脂材料等,特别优选陶瓷材料。作为陶瓷材料的骨料,能够使用氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )、莫来石( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ )、陶瓷碎粒以及堇青石( $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ )等,如果考虑获得容易性、坯土稳定性以及耐腐蚀性,则优选氧化铝。作为陶瓷材料的无机结合材料,能够使用二氧化钛、莫来石、易烧结性氧化铝、二氧化硅、玻璃粉、粘土矿物、易烧结性堇青石中的至少一者。陶瓷材料也可以不包含无机结合材料。

[0073] 多孔质支承体的平均细孔径能够设为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $25\mu\text{m}$ 以下。多孔质支承体的平均细孔径能够通过压汞法来测定。多孔质支承体的气孔率能够设为25%以上且50%以下。构成多孔质支承体的多孔质材料的平均粒径能够设为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下。在本实施方式中,平均粒径是指通过使用了SEM(Scanning Electron Microscope:扫描电子显微镜)的剖面微结构观察而测定的30个测定对象颗粒(随机选择)的最大直径的算术平均值。

[0074] A-1-3. 含二氧化碳的气体的供给部

含二氧化碳的气体供给部70任意地具有鼓风机等,从大气或工厂、商业设施等各种设备向二氧化碳回收部10(更具体而言,二氧化碳吸附脱附部10a)供给含 $\text{CO}_2$ 的气体。

[0075] A-1-4. 吹扫气体供给部

吹扫气体供给部30构成为将 $\text{CO}_2$ 浓缩气体作为吹扫气体的构成成分而从二氧化碳回收部10向液体燃料合成部20供给。吹扫气体供给部30具有二氧化碳浓缩气体供给配管32、氢气供给配管34以及氢气生成部36。二氧化碳浓缩气体供给配管32的一端与二氧化碳回收部10连接,另一端与液体燃料合成部20的第二供给口s2连接。氢气供给配管34的一端与氢气生成部36连接,另一端与二氧化碳浓缩气体供给配管32连接。氢气生成部36例如是

利用水电解技术的氢气制造设备。在经由二氧化碳浓缩气体供给配管32从二氧化碳回收部10向液体燃料合成部20供给的CO<sub>2</sub>浓缩气体中,混合从氢气生成部36供给的氢气,由此,生成含有CO<sub>2</sub>浓缩气体以及氢气的吹扫气体。吹扫气体在被加热至所期望的温度(例如150℃以上且350℃以下)之后,被向液体燃料合成部20的第二供给口s2供给。

[0076] 在一实施方式中,吹扫气体含有氢气作为主成分。在此,“含有氢气作为主成分”是指吹扫气体所含有的气体中氢气的含有率最高。

[0077] 吹扫气体中的CO<sub>2</sub>浓度例如为10体积%以上且40体积%以下,优选为20体积%以上且30体积%以下。吹扫气体中的氢气浓度例如为60体积%以上且90体积%以下,优选为70体积%以上且80体积%以下。吹扫气体以上述比例含有CO<sub>2</sub>以及氢气,由此能够将从液体燃料合成部回收的气体(剩余原料气体以及吹扫气体)作为原料气体而适当地循环利用。

[0078] A-1-5.第一流出气体回收部、传热介质供给部、以及热交换器

第一流出气体回收部80具有第一流出气体回收配管82、排液弯管(日文:ドレントラップ)84以及液化物回收配管86。第一流出气体回收配管82的一端与液体燃料合成部20的第一排出口d1连接,另一端与排液弯管84连接。含有未透过水蒸气分离膜24的液体燃料以及剩余原料气体的第一流出气体从第一排出口d1流入第一流出气体回收配管82。

[0079] 传热介质供给部50具有传热介质供给配管52,将由二氧化碳回收部10回收的CO<sub>2</sub>浓缩气体作为用于加热二氧化碳吸附材料的传热介质而向二氧化碳吸附脱附部10a供给。回收到二氧化碳回收部10的CO<sub>2</sub>浓缩气体被经由传热介质供给配管52而再次向二氧化碳吸附脱附部10a供给,回收脱离出的CO<sub>2</sub>,由此,作为以比作为传热介质而被供给的CO<sub>2</sub>浓缩气体的浓度高的浓度包含CO<sub>2</sub>的CO<sub>2</sub>浓缩气体而再次回收到二氧化碳回收部10。具体而言,作为传热介质的CO<sub>2</sub>浓缩气体在二氧化碳吸附脱附部10a与含CO<sub>2</sub>的气体在相同的流路中流通而将二氧化碳吸附脱附材料加热,由此,能够作为还包含脱离出的CO<sub>2</sub>的、更高浓度的CO<sub>2</sub>浓缩气体而回收到二氧化碳回收部10。例如,在图2所示的二氧化碳吸附脱附部10a中,能够将蜂窝状基材11中的隔室11b的剖面中未形成二氧化碳吸附层13的空间设为含CO<sub>2</sub>气体与作为传热介质的CO<sub>2</sub>浓缩气体的共有流路。通过以这种方式循环CO<sub>2</sub>浓缩气体,能够适当地得到以高浓度包含CO<sub>2</sub>的CO<sub>2</sub>浓缩气体(例如,CO<sub>2</sub>浓度为50体积%以上)。并不限于图示例,传热介质供给配管52也可以是与含二氧化碳的气体供给部70连接而将CO<sub>2</sub>浓缩气体向二氧化碳吸附脱附部10a供给的结构。另外,虽未图示,但传热介质供给部可以进一步具有第二传热介质供给配管,该第二传热介质供给配管将CO<sub>2</sub>浓缩气体以外的其他传热介质(例如,水蒸气等)向二氧化碳吸附脱附部供给。在该情况下,第二传热介质供给配管能够构成为:与其他传热介质贮存部连接,并将其传热介质以通过与热交换器60的热交换而被加热的状态向二氧化碳吸附脱附部10a供给。

[0080] 热交换器60介于传热介质供给部50以及第一流出气体回收部80。具体而言,热交换器60具有介于传热介质供给配管52的第一流路62、以及介于第一流出气体回收配管82的第二流路64,构成为能够在流通于第一流路62的第一流体与流通于第二流路64的第二流体之间进行热交换。

[0081] 根据上述结构,在流通于第一流路62的传热介质(具体而言,CO<sub>2</sub>浓缩气体)与流通于第二流路64的第一流出气体之间进行热交换,传热介质被加热。另外,在热交换时,通过使第一流出气体所含有的液体燃料等冷凝性气体冷凝,能够将冷凝热用于热交换,能够有

助于热效率的进一步提高。

[0082] 热交换前的传热介质的温度例如为5°C以上且100°C以下,优选为10°C以上且80°C以下。热交换后的传热介质的温度例如为60°C以上且200°C以下,优选为90°C以上且160°C以下。热交换前的第一流出气体的温度例如为150°C以上且350°C以下,优选为200°C以上且300°C以下。热交换后的第一流出气体的温度例如为25°C以上且250°C以下,优选为50°C以上且200°C以下。

[0083] 热交换前的第一流出气体中的冷凝性气体的浓度例如为5体积%以上且50体积%以下,优选为10体积%以上且40体积%以下。如果第一流出气体中的冷凝性气体的浓度在上述范围内,则能够以更高的效率进行热交换。

[0084] 排液弯管84配置于热交换器60的下游侧。排液弯管84将在热交换器60中冷凝了的液体(代表性地为液体燃料)与气体分离。分离出的液体被从液化物回收配管86回收。

[0085] 由排液弯管84分离出的气体(剩余原料气体)根据需要被再供给到原料气体供给部90。

#### [0086] A-1-6.吹扫气体循环部

吹扫气体循环部40具有第二流出气体回收配管41、冷凝器42、液化物回收配管43、以及回收气体供给配管44。第二流出气体回收配管41与液体燃料合成部20的第二排出口d2以及冷凝器42连接,从液体燃料合成部20向冷凝器42供给含有透过了水蒸气分离膜24的水蒸气和氢气以及吹扫气体的第二流出气体。

[0087] 冷凝器42使第二流出气体中的冷凝性气体(代表性地为水蒸气)液化,将其与吹扫气体和氢气分离。液化物(代表性地为水)被从液化物回收配管43回收。分离出的气体(回收气体)被经由回收气体供给配管44向原料气体供给部90供给。回收气体含有吹扫气体以及透过了水蒸气分离膜24的氢气。

#### [0088] A-1-7.原料气体供给部

原料气体供给部90具有增压部等,以所期望的压力和温度向液体燃料合成部20供给原料气体。在图示例中,将回收气体作为原料气体向液体燃料合成部20供给,但原料气体也可以根据需要将从第一流出气体回收的剩余原料气体、另行准备的氢气、二氧化碳、或者它们的混合气体等进一步混合而制备。或者,原料气体也可以完全不包含回收气体。

[0089] 以上,参照图1B对液体燃料合成部20在第一气体流路20A与第二气体流路20B之间具有水蒸气分离膜的实施方式进行了说明,但上述说明也能够同样地应用于液体燃料合成部在第一气体流路与第二气体流路之间具有液体燃料分离膜的实施方式。具体而言,含有从非透过侧空间20A流出的水蒸气以及剩余原料气体的第一流出气体被用于与传热介质的热交换,由热交换时的冷凝而产生的液体(代表性地为水)与气体分离。分离出的气体(代表性地为剩余原料气体)能够向原料气体供给部供给而作为原料气体的构成成分进行再利用。另外,第二流出气体包含液体燃料和吹扫气体(优选含有CO<sub>2</sub>浓缩气体的吹扫气体),它们通过气液分离而被分离。液体燃料能够从液化物回收配管回收,吹扫气体能够向原料气体供给部供给而作为原料气体的构成成分而利用。

#### [0090] A-2.第一变形例

在图1B所示的实施方式中,液体燃料合成部是膜反应器,但并不限定于该结构。例如,液体燃料合成部可以构成为,从上游侧起依次具有催化剂部以及分离部作为单独的反

应器,该催化剂部包含催化剂,该分离部具有水蒸气分离膜、非透过侧空间以及透过侧空间,从催化剂部流出的液体燃料气体、副产物气体(水蒸气)以及剩余原料气体流入分离部的非透过侧空间,透过了水蒸气分离膜的副产物气体以及氢气与吹扫气体一起作为第二流出气体而从分离部的透过侧空间流出,未透过水蒸气分离膜的液体燃料以及剩余原料气体作为第一流出气体而从非透过侧空间流出。应予说明,在变形例1中,从催化剂部流出的气体直接流入分离部,因此将分离部的非透过侧空间当作与催化剂部一体地形成第一气体流路,将分离部的透过侧空间当作第二气体流路。

[0091] A-3. 第二变形例

在图1B所示的实施方式中,在从侧面观察水蒸气分离膜24时,原料气体和吹扫气体的流动方向相反,但它们也可以彼此朝向相同。

[0092] A-4. 第三变形例

液体燃料合成部也可以在催化剂22与水蒸气分离膜24之间进一步具有缓冲层。缓冲层是为了使催化剂22中所包含的催化剂不与水蒸气分离膜24直接接触而设置的。通过利用缓冲层将催化剂与水蒸气分离膜24物理隔离,即使催化剂被反应热加热,也能够抑制在水蒸气分离膜24产生以与催化剂的接触点为起点的裂缝。

[0093] B. 液体燃料的制造方法

根据本发明的实施方式的液体燃料的制造方法包括:

工序(I),使含CO<sub>2</sub>的气体与二氧化碳吸附材料接触,使上述二氧化碳吸附于上述二氧化碳吸附材料;

工序(II),通过加热使上述二氧化碳从上述二氧化碳吸附材料脱离而回收二氧化碳浓缩气体;

工序(III),使用液体燃料合成部进行从至少含有二氧化碳以及氢气的原料气体向液体燃料转化的转化反应,上述液体燃料合成部具有第一气体流路以及第二气体流路,上述第一气体流路收容催化剂,上述催化剂使上述转化反应推进,上述第二气体流路使调整上述第一气体流路的温度的调温气体流通,上述液体燃料合成部从上述第一气体流路流出第一流出气体,从上述第二气体流路流出第二流出气体;以及

工序(IV),通过以上述第一流出气体作为热介质的热交换,加热用于在上述工序(II)中加热上述二氧化碳吸附材料的传热介质,

上述第一流出气体含有冷凝性气体。

[0094] 优选利用上述冷凝性气体的冷凝热来进行上述热交换。

[0095] 根据本发明的实施方式的液体燃料的制造方法能够通过使用A项中记载的液体燃料制造系统而适当地实施。

[0096] 在一实施方式中,上述调温气体含有选自氢气、二氧化碳、一氧化碳、氮气以及氧气中的至少一者作为主成分。

[0097] 在一实施方式中,上述调温气体含有上述CO<sub>2</sub>浓缩气体,从上述第二流出气体回收源自上述CO<sub>2</sub>浓缩气体的二氧化碳,并将其用作上述原料气体的构成成分。

[0098] 在一实施方式中,上述传热介质含有上述CO<sub>2</sub>浓缩气体。

[0099] B-1. 工序(I)

在工序(I)中,使含CO<sub>2</sub>的气体与二氧化碳吸附材料接触而使CO<sub>2</sub>吸附于二氧化碳吸

附材料。含CO<sub>2</sub>的气体中的CO<sub>2</sub>浓度例如为0.01体积%以上且2体积%以下。含CO<sub>2</sub>的气体的温度例如为0℃以上且40℃以下。含CO<sub>2</sub>的气体的压力例如为0.3×10<sup>5</sup>Pa以上且2.0×10<sup>5</sup>Pa以下。含CO<sub>2</sub>的气体的相对湿度RH例如为10%RH以上且60%RH以下。工序(I)的实施时间例如为15分钟以上且3小时以下。工序(I)中的含CO<sub>2</sub>的气体的流速例如为0.5m/秒以上且5m/秒以下。

[0100] 工序(I)中的CO<sub>2</sub>吸附率(=(与二氧化碳吸附材料接触前的气体中的CO<sub>2</sub>浓度-与二氧化碳吸附材料接触后的气体中的CO<sub>2</sub>浓度)/与二氧化碳吸附材料接触前的气体中的CO<sub>2</sub>浓度×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。

[0101] B-2. 工序(II)

在工序(II)中,通过加热使CO<sub>2</sub>从上述二氧化碳吸附材料脱离而回收CO<sub>2</sub>浓缩气体。例如,对工序(I)中吸附了CO<sub>2</sub>的二氧化碳吸附材料进行加热,使CO<sub>2</sub>从二氧化碳吸附材料脱离,通过泵等吸引从二氧化碳吸附材料脱离(放出)的CO<sub>2</sub>,由此回收CO<sub>2</sub>浓缩气体。

[0102] 工序(II)的加热温度例如超过40℃,优选为70℃以上,例如为200℃以下,优选为110℃以下。工序(II)的加热时间例如为1分钟以上且1小时以下。

[0103] CO<sub>2</sub>浓缩气体以比含CO<sub>2</sub>的气体的浓度高的浓度含有CO<sub>2</sub>。CO<sub>2</sub>浓缩气体中的CO<sub>2</sub>浓度例如为50体积%以上,优选为60体积%以上,更优选为80体积%以上,例如为100体积%以下。具有这样的CO<sub>2</sub>浓度的CO<sub>2</sub>浓缩气体适合作为吹扫气体(最终为原料气体)的构成成分。

[0104] 在一实施方式中,二氧化碳吸附材料的加热使用含有CO<sub>2</sub>浓缩气体的传热介质来进行,例如能够将CO<sub>2</sub>浓缩气体作为传热介质来进行。具体而言,将所回收的CO<sub>2</sub>浓缩气体加热至二氧化碳吸附材料能够脱离CO<sub>2</sub>的温度,并使用该CO<sub>2</sub>浓缩气体来加热二氧化碳吸附材料。例如,根据图1B所示的液体燃料制造系统1B,从二氧化碳回收部10流出的CO<sub>2</sub>浓缩气体在被热交换器60加热的状态下,作为传热介质被再次向吸附了CO<sub>2</sub>的二氧化碳吸附脱附部10a供给,回收脱离出的CO<sub>2</sub>,由此,作为以比作为传热介质供给时的浓度高的浓度包含CO<sub>2</sub>的CO<sub>2</sub>浓缩气体回收至二氧化碳回收部10。通过以这种方式重复CO<sub>2</sub>浓缩气体的循环,能够回收以更高的浓度包含CO<sub>2</sub>的CO<sub>2</sub>浓缩气体。

[0105] B-3. 工序(III)

在工序(III)中,使用液体燃料合成部来进行从至少含有二氧化碳以及氢气的原料气体向液体燃料转化的转化反应,上述液体燃料合成部具有第一气体流路以及第二气体流路,上述第一气体流路收容催化剂,上述催化剂使上述转化反应推进,上述第二气体流路使调整上述第一气体流路的温度的调温气体流通,上述液体燃料合成部从上述第一气体流路流出第一流出气体,从上述第二气体流路流出第二流出气体。具体而言,使原料气体流入第一气体流路,如上述反应式(1)所示,使含有CO<sub>2</sub>以及氢气的原料气体在催化剂存在的条件下催化氢化,由此合成甲醇。另外,使调温气体流入第二气体流路。

[0106] 液体燃料合成部例如在第一气体流路与第二气体流路之间具有使液体燃料以及水蒸气中的任一方的冷凝性气体透过且与另一方分离的分离膜。作为这样的分离膜,能够使用水蒸气分离膜或液体燃料分离膜。在液体燃料合成部具有水蒸气分离膜的情况下,含有液体燃料的第一流出气体以及含有水蒸气的第二流出气体从液体燃料合成部流出。在液体燃料合成部具有液体燃料分离膜的情况下,含有水蒸气的第一流出气体以及含有液体燃料的第二流出气体从液体燃料合成部流出。

[0107] 原料气体中的CO<sub>2</sub>浓度例如为10体积%以上且40体积%以下,优选为20体积%以上且

30体积%以下。原料气体中的氢气浓度例如为60体积%以上且90体积%以下,优选为70体积%以上且80体积%以下。

[0108] 工序(III)的反应温度例如为180℃以上,优选为200℃以上且350℃以下。压力例如为1MPa以上,优选为2MPa以上且6MPa以下。原料气体的流速根据催化剂特性、反应器方式等而适当调整,当以标准状态(0℃、1个大气压)下的空间速度GHSV(Gas Hourly Space Velocity:气时空速)表述时,例如为1000/h以上且50000/h以下,优选为2000/h以上且20000/h以下,更优选为3000/h以上且12000/h以下。

[0109] B-4. 工序(IV)

在工序(IV)中,通过以第一流出气体作为热介质的热交换,加热用于在工序(II)中加热上述二氧化碳吸附材料的传热介质。通过将工序(III)中得到的第一流出气体用作CO<sub>2</sub>脱离用的热源,能够减少用于冷却第一流出气体中所含有的冷凝性气体(例如水、液体燃料)的冷却能量,并且能够放宽进行工序(I)以及工序(II)的二氧化碳回收系统的设置场所的制约。传热介质只要能够得到本发明的效果就没有特别限制,例如优选使用CO<sub>2</sub>浓缩气体。

[0110] 在上述热交换中,优选使第一流出气体中所含有的冷凝性气体冷凝。由此,能够将冷凝热利用于热交换,另外,在冷凝中温度保持为恒定,因此能够防止急剧的温度变化。而且,能够容易地将第一流出气体中所含有的冷凝性气体与剩余原料气体分离。

[0111] 在一实施方式中,吹扫气体含有CO<sub>2</sub>浓缩气体,并且从第二流出气体回收吹扫气体,将其用作原料气体的构成成分。通过使用来自CO<sub>2</sub>浓缩气体的CO<sub>2</sub>(换言之,来自含CO<sub>2</sub>的气体的CO<sub>2</sub>)作为原料气体的构成成分,能够有助于碳中和的液体燃料的合成。吹扫气体优选含有氢气作为主成分。由此,不需要进一步的分离作业,就能够将从第二流出气体回收的气体作为原料气体的一部分进行再利用。

[0112] 从第一流出气体分离回收液体燃料或水以及剩余原料气体,剩余原料气体在工序(III)中作为原料气体的一部分被再利用。

[0113] 关于用于生成液体燃料的反应器、催化剂、水蒸气分离膜、液体燃料分离膜以及吹扫气体,如A项所述。

[0114] 工业实用性

根据本发明的实施方式的液体燃料制造系统以及液体燃料的制造方法能够适用于制造甲醇等液体燃料。

[0115] 符号说明

1A、1B:液体燃料制造系统

10:二氧化碳回收部

20:液体燃料合成部

30:调温气体供给部(吹扫气体供给部)

40:调温气体循环部(吹扫气体循环部)

50:传热介质供给部

60:热交换器

70:含气体A的气体供给部(含二氧化碳的气体供给部)

80:第一流出气体回收部

90:原料气体供给部。

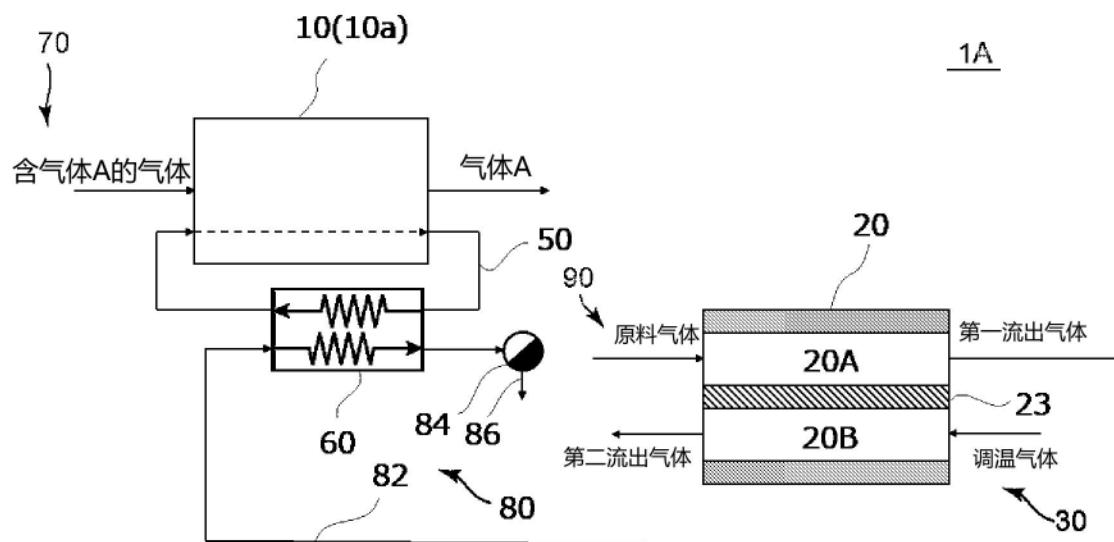


图1A

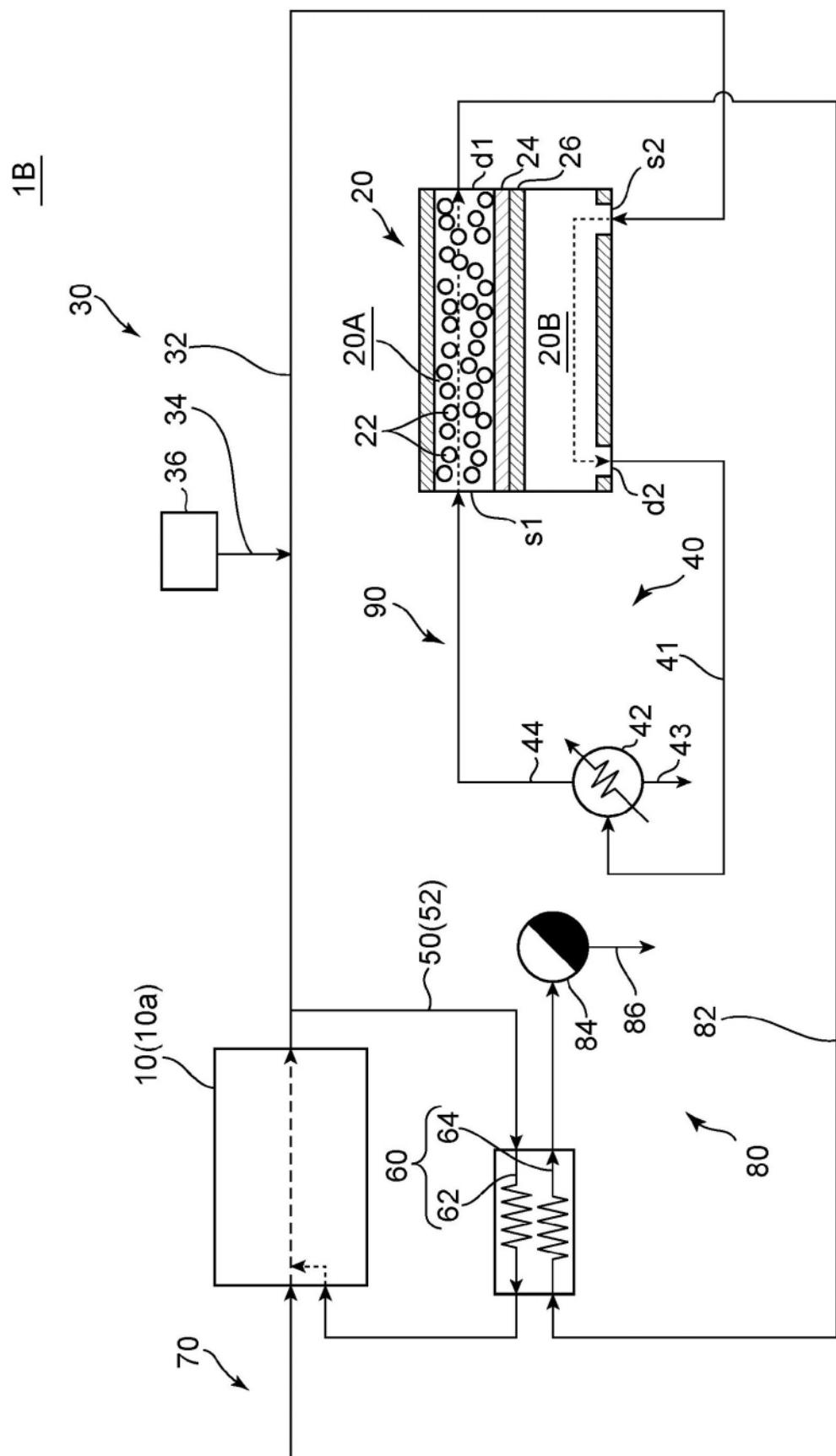


图1B

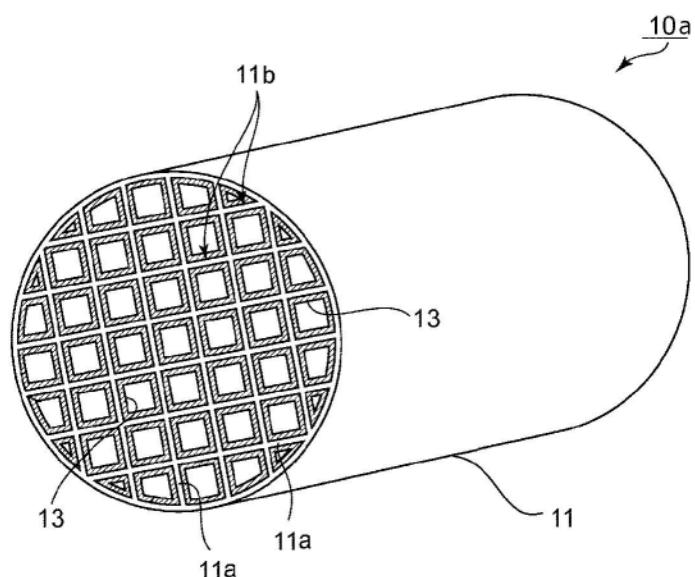


图2