

(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
2024年12月19日(19.12.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/257429 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 53/14 (2006.01) *C01B 32/50* (2017.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/011601
- (22) 国際出願日: 2024年3月25日(25.03.2024)
- (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 2023-097108 2023年6月13日(13.06.2023) JP
- (71) 出願人: 栗田工業株式会社 (KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) [JP/JP]; 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 吉野 貴紀 (YOSHINO, Takanori); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP). 吉

岡 春香 (YOSHIOKA, Haruka); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP).

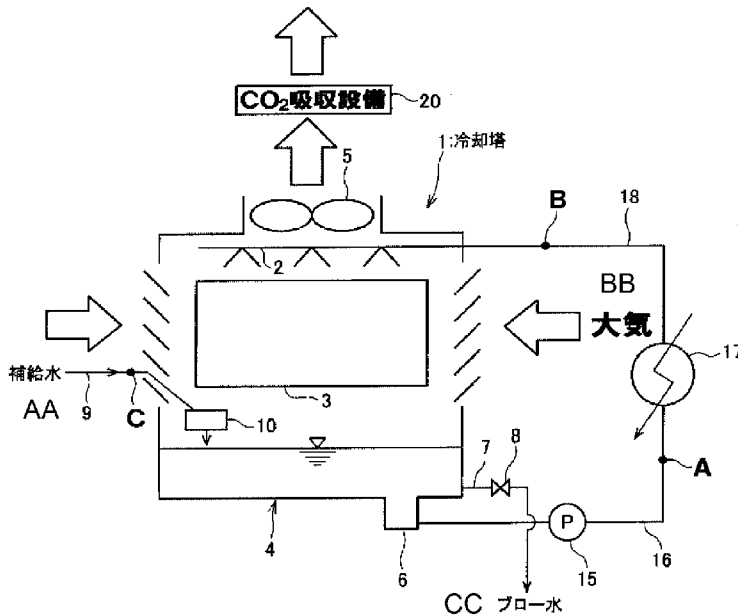
(74) 代理人: 重野 剛, 外 (SHIGENO, Tsuyoshi et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿二丁目5番10号日伸ビル9階 Tokyo (JP).

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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,

(54) Title: METHOD FOR COLLECTING CARBON DIOXIDE

(54) 発明の名称: 二酸化炭素の回収方法

[図1]



- 1... Cooling tower
20... CO2 absorption facility
AA ... Makeup water
BB ... Air
CC ... Blowdown water

(57) Abstract: Provided is a method for collecting carbon dioxide which includes a step in which air is brought into contact with spray water and thereafter brought into contact with a carbon dioxide absorbent to make the carbon dioxide absorbent absorb the carbon dioxide contained in the air, the method being characterized in that the spray water has an acid consumption (pH 4.8) of 20 mgCaCO₃/L or greater. In cases when the spray water has an acid consumption (pH 4.8) less than 20 mgCaCO₃/L, a basic substance is added to the spray water so that the spray water comes to have an acid consumption (pH 4.8) of 20 mgCaCO₃/L or greater.



ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))

(57) 要約: 大気を散布水と接触させた後、二酸化炭素吸収剤と接触させて大気中の二酸化炭素を該二酸化炭素吸収剤に吸収させる工程を有する二酸化炭素の回収方法において、該散布水中の酸消費量 (pH 4.8) を $20 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$ 以上とすることを特徴とする二酸化炭素の回収方法。該散布水の酸消費量 (pH 4.8) が $20 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$ 未満である場合は、該散布水の酸消費量 (pH 4.8) が $20 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$ 以上になるように該散布水に塩基性物質を添加する。

明 細 書

発明の名称：二酸化炭素の回収方法

技術分野

[0001] 本発明は、大気中の二酸化炭素の回収方法に関する。本発明は、特に二酸化炭素吸収剤を用いる二酸化炭素の回収方法に関する。詳しくは、本発明は、大気を冷却塔等の散布水と接触させた後、二酸化炭素吸収剤と接触させる二酸化炭素の回収方法に関する。

背景技術

[0002] 大気中の二酸化炭素を回収する方法として、大気を二酸化炭素吸収剤と接触させて大気中の二酸化炭素を該吸収剤に吸収させることが特許文献 1，2 に記載されている。

特許文献 1，2 では、吸収剤として、二酸化炭素の吸収脱着が可能なアミンを用いている。

特許文献 1 では、大気を送風機によって送風して二酸化炭素吸収剤に接触させるようにしている。

特許文献 2 では、二酸化炭素吸収装置を冷却塔の上側に設置し、大気を冷却塔に通して散布水と接触させた後、該冷却塔のファンの送風機能を利用して二酸化炭素吸収装置に通風するようにしている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：実開平 3－9 8 9 2 9 号公報

特許文献2：特開 2 0 2 0－1 3 1 1 6 6 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 大気中には、二酸化炭素以外に、燃料の燃焼時に発生した硫黄酸化物、窒素酸化物などの酸性ガスが少量含まれている。長期的な二酸化炭素吸収装置の運用においては、この酸性ガスが二酸化炭素吸収剤と反応し徐々に二酸化

炭素吸収剤の二酸化炭素吸収性能が低下する。

大気を冷却塔に通した後、二酸化炭素吸収剤と接触させる場合には、大気中の二酸化炭素以外の酸性ガス成分が、ある程度冷却塔散布水に吸収される。しかし、この吸収量は多くない。

[0005] 本発明は、大気を散布水と接触させた後、二酸化炭素吸収剤と接触させて二酸化炭素を回収する方法において、該散布水による二酸化炭素以外の酸性ガスによる二酸化炭素吸収剤の吸収性能の低下を防止ないし抑制して、二酸化炭素吸収剤の二酸化炭素吸収性能を高く維持することができる二酸化炭素の回収方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、大気が二酸化炭素吸収剤と接触する前に接触する散布水の酸消費量（ $\text{pH}4.8$ ）を所定値以上とすることにより、この散布水の二酸化炭素以外の酸性ガスの吸収能を高め、大気が二酸化炭素吸収剤と接触する前に大気中の酸性ガス濃度を予め低減しておくことにより、酸性ガスによる二酸化炭素吸収剤の二酸化炭素吸収性能の低下を防止して、二酸化炭素吸収剤の二酸化炭素吸収性能を高く維持することができることを見出した。

[0007] 本発明は以下を要旨とする。

[0008] [1] 大気を散布水と接触させた後、二酸化炭素吸収剤と接触させて大気中の二酸化炭素を該二酸化炭素吸収剤に吸収させる工程を有する二酸化炭素の回収方法において、

該散布水中の酸消費量（ $\text{pH}4.8$ ）を $20\text{mgCaCO}_3/\text{L}$ 以上とすることを特徴とする二酸化炭素の回収方法。

[0009] [2] 前記散布水の酸消費量（ $\text{pH}4.8$ ）が $20\text{mgCaCO}_3/\text{L}$ 未満であるときに、該散布水の酸消費量（ $\text{pH}4.8$ ）が $20\text{mgCaCO}_3/\text{L}$ 以上になるように該散布水に塩基性物質を添加する、[1]に記載の二酸化炭素の回収方法。

[0010] [3] 前記塩基性物質が、炭酸水素塩、炭酸塩、水酸化物、ケイ酸塩、アンモニア、およびアミン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種であ

る、〔２〕に記載の二酸化炭素の回収方法。

発明の効果

- [0011] 本発明の二酸化炭素の回収方法では、大気が二酸化炭素吸収剤と接触する前に大気と接触する散布水の酸消費量（ $\text{pH}4.8$ ）を $20\text{mgCaCO}_3/\text{L}$ 以上とすることで、大気中の酸性ガス濃度を低減し、二酸化炭素吸収剤の劣化を抑制する。これにより、二酸化炭素吸収剤の二酸化炭素吸収性能を長期にわたって高く維持することができる。
- [0012] 二酸化炭素吸収剤に吸収された二酸化炭素は、一般的に、二酸化炭素吸収剤を加温することで二酸化炭素ガスとして脱着させることにより回収される。一方、二酸化炭素脱着後の吸収剤は再度利用される。
- [0013] 二酸化炭素以外の酸性ガスは二酸化炭素吸収剤から脱着しにくかったり、二酸化炭素吸収剤を変性させたりして、二酸化炭素吸収剤を劣化させてしまう。
- [0014] 本発明によれば、二酸化炭素吸収剤に接触する前の大気から、二酸化炭素以外の酸性ガスを予め散布水に吸収させて除去することにより、該酸性ガスによる二酸化炭素吸収剤の劣化を極力抑制することができる。これにより、吸収剤の寿命を延長させることができる。
- [0015] このようなことから、本発明によれば、新たな二酸化炭素吸収剤に交換するための人件費や原料費などの費用が抑えられる。また新たな二酸化炭素吸収剤の製造頻度を減らすことができる。このため、この製造工程からの二酸化炭素の発生量も低減することができる。

図面の簡単な説明

- [0016] [図1]図1は、本発明が適用される冷却塔システムの一例を示す模式的な断面図である。

発明を実施するための形態

- [0017] 以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。
- [0018] 本発明では、二酸化炭素吸収剤を用いて大気中の二酸化炭素を吸収する二酸化炭素の回収方法において、大気を冷却塔などの散布水と接触させた後に

二酸化炭素吸収剤と接触させる。

[0019] 大気に散布水を散布する冷却塔などの散水設備は特に問わず、散布水を冷却塔などの散水設備に導入して散水する散水手段、散水された散布水の流路であり大気と散布水が接触する場所である充填層等の接触領域、大気を冷却塔などの散水設備内部に通気するための送風機などを備えたものであればよい。これらのうち一つ以上が省略された設備の場合には、省略された装置を増設して補ってもよい。

散水設備としては、例えば冷却塔が挙げられる。

[0020] 冷却塔の種類は特に問わず、対向流型、直向流式、自然対流型のいずれであってもよく、また、開放式、密閉式のいずれであってもよい。

[0021] 図 1 は本発明の実施の形態に係る方法が適用される冷却塔システムを示す模式的な断面図である。

[0022] 冷却塔 1 の散水装置 2 からは冷凍機などの熱交換器 17 で昇温した冷却水（循環戻水）が充填材 3 に散水される。ファン 5 の駆動により冷却塔 1 の側面の開口部から取り入れられた大気は、この散布水と接触する。大気が散布水と接触することで、水の一部が蒸発して冷却される。大気と接触後の散布水は、ピットすなわち下部水槽 4 に溜まる。下部水槽 4 内の冷却水は集水槽 6 から循環ポンプ 15、循環往管 16、熱交換器 17、循環戻管 18 を通って循環される。集水槽 6 は、下部水槽 4 の底面から下方に凹陷するように設けられている。

[0023] 冷却塔 1 における蒸発量及び飛沫の飛散損失量並びにブローライン 7 のブロー弁 8 からのブロー水量に見合う量の新たな水が補給水配管 9 及びボールタップ等の弁装置 10 を通って下部水槽 4 に供給される。

[0024] 冷却塔 1 内で散布水と接触した大気は、冷却塔 1 の上部から流出し、二酸化炭素吸収剤を有する CO_2 吸収設備 20 に送給され、二酸化炭素が除去される。

[0025] CO_2 吸収設備 20 としては、上記の冷却塔等の散布水の散水設備の後段に設けられた、固体の二酸化炭素吸収剤の充填層が設けられたものや、液体の

二酸化炭素吸収剤の貯槽に、散布水と接触した後の大気、例えば、冷却塔の流出ガスを通気するものなどが挙げられる。

[0026] 本発明において、大気中の二酸化炭素の吸収に用いる二酸化炭素吸収剤としては、大気中の低濃度の二酸化炭素を選択的に吸収できる性能が必要であることを考慮すると、二酸化炭素と中和反応を起こす塩基性吸収剤または二酸化炭素と反応しカルバミン酸を生成するアミン化合物吸収剤を用いることが望ましい。

[0027] 塩基性吸収剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム等のアルカリ金属炭酸塩などを用いることができる。

[0028] アミン化合物吸収剤としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、イソプロパノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ピペラジン、2-メチルピペラジンなどのアミン吸収液、ゼオライトやシリカゲルなどの多孔質材にアミン化合物を担持させた固体吸着剤、官能基としてアミノ基を有する高分子化合物などを用いることができる。

[0029] これらの二酸化炭素吸収剤は、1種のみを用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0030] 図1では、散布水を形成する散水設備として冷却塔が示されているが、冷却塔以外、例えば、スクラバー、室内空調の排気用の送風機、送風機を有する空冷式チラー、送風機を有するヒートポンプなどを用いてもよい。

[0031] 冷却塔などにおいて、大気をCO₂吸収設備に供給する際に圧損が生じ、本来必要であった最低限の風量が確保できなくなる場合は、送風機を追加してもよい。

[0032] 散布水の水量を増減させたい場合には、ポンプの変更、増設、新設、電源へのインバータの設置などを行ってもよい。

[0033] 本発明では、大気を散布水と接触させた後、二酸化炭素吸収剤と接触させ、大気中の二酸化炭素を該二酸化炭素吸収剤に吸収させる工程を有する二酸

化炭素の回収方法において、該散布水中の酸消費量（ $\text{pH} 4.8$ ）を $20 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$ 以上とすることを特徴とする。

[0034] 散布水中の酸消費量（ $\text{pH} 4.8$ ）を $20 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$ 以上に維持することで、大気中の酸性ガス濃度を効果的に低減することができる。この観点から、散布水の酸消費量（ $\text{pH} 4.8$ ）は、 $30 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$ 以上であることが好ましく、 $50 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$ 以上であることがより好ましい。一方、散布水の酸消費量（ $\text{pH} 4.8$ ）を過度に高くすると腐食やスケールなどの懸念が生じたり、酸消費量（ $\text{pH} 4.8$ ）を上げるための後述の塩基性物質の薬剤コストの上昇で処理コストが高くなりすぎたりする。このため、散布水の酸消費量（ $\text{pH} 4.8$ ）は $10,000 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$ 以下、特に $1,000 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$ 以下とすることが好ましい。

[0035] 散布水の酸消費量（ $\text{pH} 4.8$ ）を上記下限以上に維持するためには、散布水の酸消費量（ $\text{pH} 4.8$ ）を測定し、測定値が上記下限未満の場合には、塩基性物質を添加して酸消費量（ $\text{pH} 4.8$ ）を上げるようにする。散布水中の酸消費量（ $\text{pH} 4.8$ ）の分析には、例えば JIS K0101 に記載の方法を用いることができる。

[0036] 酸消費量（ $\text{pH} 4.8$ ）の分析箇所は、散布水が一過式で用いられている場合は冷却塔などの散水設備よりも上流から散布水用水をサンプリングして分析すればよい。散布水が循環式で用いられている場合は、同じ水系内で散布水が流動している箇所であればどこからサンプリングしてもよい。

[0037] 散布水中の酸消費量（ $\text{pH} 4.8$ ）は、冷却塔などの散水設備に供給される水中に含まれている酸消費量（ $\text{pH} 4.8$ ）を利用してもよく、別途系内に塩基性物質を添加することで酸消費量（ $\text{pH} 4.8$ ）を上記下限以上としてもよく、また、これらの双方を採用してもよい。

[0038] 冷却塔などの散水設備に供給される水の中に含まれている酸消費量（ $\text{pH} 4.8$ ）だけでは必要な酸消費量（ $\text{pH} 4.8$ ）を維持できない場合には、別途散水系内に塩基性物質を添加することとなる。その場合、塩基性物質の添加方法はどのような方法でもよく、例えば薬注ポンプなどを用いて連続的

に散水系内に添加してもよく、また間欠的に散水系内に投入してもよい。

[0039] 塩基性物質の添加箇所は、塩基性物質を散水系内に添加できる箇所であればどのような箇所でもよく、例えば冷却塔の補給水配管や散布水循環配管などに塩基性物質を添加することができる。図 1 に示す冷却塔システムであれば、冷却水の循環往管 16 の A 点、循環戻管 18 の B 点又は補給水配管 9 の C 点で塩基性物質を添加することができる。

[0040] 添加する塩基性物質としては、炭酸水素塩、炭酸塩、水酸化物、ケイ酸塩、アンモニア、アミン化合物などを用いることができるが、それら以外の塩基性の物質を用いてもよい。

[0041] 炭酸水素塩としては、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リチウムなどのアルカリ金属の炭酸水素塩や、炭酸水素アンモニウムなどを用いることができる。

[0042] 炭酸塩としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム等のアルカリ金属の炭酸塩、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等のアルカリ土類金属の炭酸塩、炭酸アンモニウムなどを用いることができる。

[0043] 水酸化物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属水酸化物などを用いることができる。

[0044] ケイ酸塩としては、メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム、水ガラス溶液などを用いることができる。

[0045] アンモニアとしては、アンモニア溶液を用いることができる。

[0046] アミン化合物としては、モノエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、シクロヘキシルアミン、メトキシプロピルアミン、モルフォリン、アミノエトキシエタノール、ジエチルエタノールアミン、ジエタノールアミンなどを用いることができる。

[0047] これらの塩基性物質は、1 種を単独で用いてもよく、2 種類以上を混合して用いてもよい。塩基性が保たれる範囲内であれば、塩基性物質と非塩基性物質との混合物として用いてもよい。

- [0048] 散布水の水系内に溶存塩類が含まれている場合、塩基性物質の添加で炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、水酸化マグネシウム、ケイ酸マグネシウムなどのスケール成分が水系内の配管などに付着し、それにより配管などにおいて圧力損失の増加、熱交換器などにおいて伝熱効率の低下、冷却塔などにおいて冷却効率の低下などを引き起こす可能性がある。この場合には、スケール防止剤を添加しスケールの発生を抑制してもよい。
- [0049] スケール防止剤としては、水溶性ポリカルボン酸またはその塩、水溶性ホスホン酸またはその塩、ポリリン酸またはその塩、リン酸エステル化合物またはその塩、リン酸またはその塩などを、単一または組み合わせて用いることができる。
- [0050] 散布水の水系を構成する構造物が金属を含み、金属と散布水が系内で接触している場合、散布水と金属が接触する箇所で金属が腐食し、配管などにおいて圧力損失の増加、熱交換器などにおいて伝熱効率の低下、金属を含む構造物の損傷などを引き起こす可能性がある。この場合には、防食剤を添加して腐食の進行を抑制してもよい。
- [0051] 防食剤としては、ヒドロキシ酸またはその塩、水溶性ポリカルボン酸またはその塩、水溶性ホスホン酸またはその塩、ポリリン酸またはその塩、リン酸エステル化合物またはその塩、リン酸またはその塩、亜鉛塩、スズ塩、モリブデン酸またはその塩、タングステン酸またはその塩、亜硝酸またはその塩、界面活性剤などを、単一または組み合わせて用いることができる。
- [0052] 散布水と大気が接触した際や、水系への供給水に微生物が含まれていた際に、水系内に微生物が取り込まれ、水系内でこれらが繁殖することによりスライムと呼ばれる微生物を含む汚れが水系内の配管などに付着し、それにより配管などにおける圧力損失の増加、熱交換器などにおける伝熱効率の低下、冷却塔などにおける冷却効率の低下などを引き起こす可能性がある。この場合には、スライムコントロール剤を添加してスライムの発生を抑制してもよい。
- [0053] スライムコントロール剤としては、次亜塩素酸およびその塩、塩素ガス、

次亜臭素酸及びその塩、安定化塩素、安定化臭素、有機系殺菌剤、オゾン、二酸化塩素、界面活性剤、四級アンモニウム塩などを用いることができる。

[0054] 本発明によれば、散布水の酸消費量（ $\text{pH} 4.8$ ）を連続的に又は間欠的に、例えば0.1～24時間に1回の頻度で測定し、この測定結果が入力される制御器から、散布水の酸消費量（ $\text{pH} 4.8$ ）が $20 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$ 未満の場合に、散布水の水系に前述の塩基性物質を添加する薬注信号を出力することで、自動制御にて散布水の酸消費量（ $\text{pH} 4.8$ ）を調整することができる。

[0055] 酸消費量（ $\text{pH} 4.8$ ）と pH は正の相関があるため、 pH の測定値に基づき必要な酸消費量を調整してもよい。

例えば、予め実施した酸消費量（ $\text{pH} 4.8$ ）と pH の分析結果に基づき、酸消費量（ $\text{pH} 4.8$ ）が $20 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$ 以上となる pH の値を設定し、この設定値を下まわらないように調整することで、水系における酸消費量（ $\text{pH} 4.8$ ）を $20 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$ 以上に調整してもよい。

[0056] 本発明において、二酸化炭素吸収剤に吸収された二酸化炭素は、一般的に、吸収剤を加温することで二酸化炭素ガスとして脱着させることにより回収され、二酸化炭素脱着後の二酸化炭素吸収剤は再度利用される。

[0057] 前述の通り、二酸化炭素以外の酸性ガスは二酸化炭素吸収剤から脱着しにくかったり、二酸化炭素吸収剤を変性させたりして、二酸化炭素吸収剤を劣化させてしまう。本発明によれば、二酸化炭素吸収剤に接触する前の大気から、二酸化炭素以外の酸性ガスを予め散布水に吸収させて除去することにより、該酸性ガスによる二酸化炭素吸収剤の劣化を極力抑制することができる。このため、二酸化炭素吸収剤の寿命を延長させることができる。

[0058] また、二酸化炭素吸収剤の寿命延長により、二酸化炭素吸収剤の交換頻度を低減し、交換のための人件費や原料費などの費用を抑えることができ、新たな二酸化炭素吸収剤の製造頻度を減らすことで二酸化炭素吸収剤製造工程からの二酸化炭素の発生量も低減することができる。

実施例

[0059] 以下に実施例に代わる実験例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。

[0060] [実験例 I]

<実験条件>

酸性物質（中和剤）で中和された吸収剤水溶液と中和されていない吸収剤水溶液とで二酸化炭素の吸収性能に違いが生じるか、また酸性物質の種類により吸収性能に違いが生じるかを確認した。

[0061] 4 L の密閉式容器内に二酸化炭素濃度モニターと回転子を置き、密閉式容器の蓋を開放した状態において回転子をスターラーで回転させ、密閉式容器内の二酸化炭素濃度が安定するまで放置した。

[0062] その後、表 1 に示す吸収剤水溶液 100 mL と回転子をビーカーに入れ、このビーカーを密閉式容器内に設置し、スターラーでビーカー内の回転子を攪拌し、直ちに密閉式容器の蓋を閉めた。

蓋を閉じた時間を起点とし、開始直後と 10 分後の密閉式容器内の二酸化炭素濃度を測定した。

結果を表 2 に示す。

[0063] [表 1]

表 1: 評価に用いた吸収剤水溶液

	吸収剤水溶液中の吸収剤		中和の有無	中和剤	吸収剤水溶液の pH
	種類	濃度 (mol/L)			
実験例 I-1	モノエタノールアミン	0.1	なし	-	11.3
実験例 I-2	水酸化ナトリウム	0.1	なし	-	12.7
比較実験例 I-1	モノエタノールアミン	0.1	あり	塩酸	7.0
比較実験例 I-2	モノエタノールアミン	0.1	あり	酢酸	7.0
比較実験例 I-3	モノエタノールアミン	0.1	あり	硫酸	7.0
比較実験例 I-4	水酸化ナトリウム	0.1	あり	塩酸	7.0

[0064] <結果・考察>

[表2]

表2: 吸収剤水溶液の二酸化炭素吸収試験結果

	二酸化炭素濃度(ppm)	
	開始直後	10分後
実験例 I-1	383	284
実験例 I-2	362	265
比較実験例 I-1	370	393
比較実験例 I-2	382	396
比較実験例 I-3	387	420
比較実験例 I-4	390	388

[0065] 実験例 I-1、2 はいずれも 10 分後の二酸化炭素濃度が低下しており、吸収剤が二酸化炭素を吸収していた。一方、比較実験例 I-1～4 は二酸化炭素濃度が低下しておらず、吸収剤が酸性物質により中和されてしまうと二酸化炭素を吸収できなくなることが示された。

[0066] [実験例II]

＜実験条件＞

酸性物質で中和された吸収剤単体と中和されていない吸収剤単体とで二酸化炭素の吸収性能に違いが生じるかを確認した。

[0067] 4 L の密閉式容器内に二酸化炭素濃度モニターと回転子を置き、密閉式容器の蓋を開放した状態において回転子をスターラーで回転させ、密閉式容器内の二酸化炭素濃度が安定するまで放置した。

その後、表 3 に示す吸収剤単体 10 mm o l をシャーレにとり、密閉式容器内に設置し、直ちに密閉式容器の蓋を閉めた。

蓋を閉じた時間を起点とし、開始直後と 10 分後の密閉式容器内の二酸化炭素濃度を測定した。

結果を表 4 に示す。

[0068]

[表3]

表3: 評価に用いた吸収剤

	吸収剤
実験例 II-1	モノエタノールアミン
比較実験例 II-1	モノエタノールアミン塩酸塩

[0069] <結果・考察>

[表4]

表4: 吸収剤単体の二酸化炭素吸収試験結果

	二酸化炭素濃度(ppm)	
	開始直後	10分後
実験例 II-1	365	87
比較実験例 II-1	377	398

[0070] 実験例II-1は10分後の二酸化炭素濃度が低下しており、吸収剤が二酸化炭素を吸収していた。一方、比較実験例II-1は二酸化炭素濃度が低下しておらず、酸性物質により中和されて塩酸塩となった吸収剤では、二酸化炭素を吸収できなくなることが示された。

[0071] [実験例III]

<実験条件>

冷却塔の散布水が、酸性ガスを吸収することが可能か否かを評価した。

酸性ガスとしては酢酸ガスを用いた。

[0072] 冷却塔（日本スピンドル製、CTA-3FNE）と散布水を循環させるポンプがある保有水量100Lの水系において、散布水として純水を用いた場合と酸消費量（pH4.8）が30mgCaCO₃/Lの炭酸水素ナトリウム水溶液を用いた場合とで、酢酸ガスの吸収効率の違いを求めた。

酢酸ガスの発生源としては、氷酢酸（分子量60）を用い、大気中に暴露した状態の氷酢酸を冷却塔の吸気部に置いた。

ガス吸収量は、循環している散布水の試験前後におけるTOC濃度を測定

することにより、下記（式１）より求めた。

ガス揮散量は、試験前後における氷酢酸の重量変化より求めた。

酢酸ガスの吸収効率は下記（式２）より求めた。

試験時間は１時間とした。

酢酸ガスの吸収効率を表６に、試験前後における散布水の酸消費量（pH 4.8）を表７に示す。

[0073] （式１）

ガス吸収量（g）＝（試験後ＴＯＣ濃度（mg／L）－試験前ＴＯＣ濃度（mg／L））×60／12×100（L）／1000

（式２）

吸収効率（％）＝ガス吸収量（g）／ガス揮散量（g）×100

[0074] [表5]

表5:評価に用いた散布水

	散布水	酸消費量(pH4.8) (mgCaCO ₃ /L)
実験例Ⅲ-1	炭酸水素ナトリウム溶液	30
比較実験例Ⅲ-1	純水	0

[0075] <結果・考察>

[表6]

表6:酸性ガス吸収効率

	試験前		試験後		ガス 吸収量 (g)	ガス 揮散量 (g)	吸収 効率 (%)
	TOC(mg/L)	pH	TOC(mg/L)	pH			
実験例Ⅲ-1	0.645	7.9	5.545	7.4	1.23	1.22	101
比較実験例Ⅲ-1	0.920	5.3	4.953	4.4	1.01	1.10	92

[0076]

[表7]

表7: 散布水の酸消費量(pH4.8)

	酸消費量(pH4.8)(mgCaCO ₃ /L)	
	試験前	試験後
実験例Ⅲ-1	30	25
比較実験例Ⅲ-1	検出されず	検出されず

[0077] 実験例Ⅲ-1は揮散した酸性ガスである酢酸がほぼ100%吸収されたのに対し、比較実験例Ⅲ-1では揮発した酢酸ガスの約10%は吸収されずに冷却塔を通過していた。酢酸は水に対する溶解性が高い化合物であるが、比較実験例Ⅲ-1の酸消費量がない散布水では、酢酸の吸収によりpHの低下が起こり、酢酸の溶解速度が低下したことが原因と考えられる。一方、実験例Ⅲ-1においては酸消費量の低下は見られたものの試験後も酸消費量があり、散布水が試験後もpH7.4で酸性にならずに維持されていたため、酢酸ガスの吸収性能を維持したものと考えられる。

[0078] 以上の実験結果から、散布水の酸消費量(pH4.8)を20mgCaCO₃/L以上に維持することで、大気と二酸化炭素吸収剤とが接触する前に、二酸化炭素以外の酸性ガスが散布水に吸収されるため、二酸化炭素以外の酸性ガスによる二酸化炭素吸収剤の二酸化炭素吸収性能低下を極力抑制でき、二酸化炭素吸収剤の寿命を延長できることがわかる。

[0079] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、発明の効果が奏される範囲内で様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

本出願は、2023年6月13日付で出願された日本特許出願2023-097108に基づいており、その全体が引用により援用される。

符号の説明

- [0080] 1 冷却塔
 4 下部水槽（ピット）
 6 集水槽

1 0 弁装置

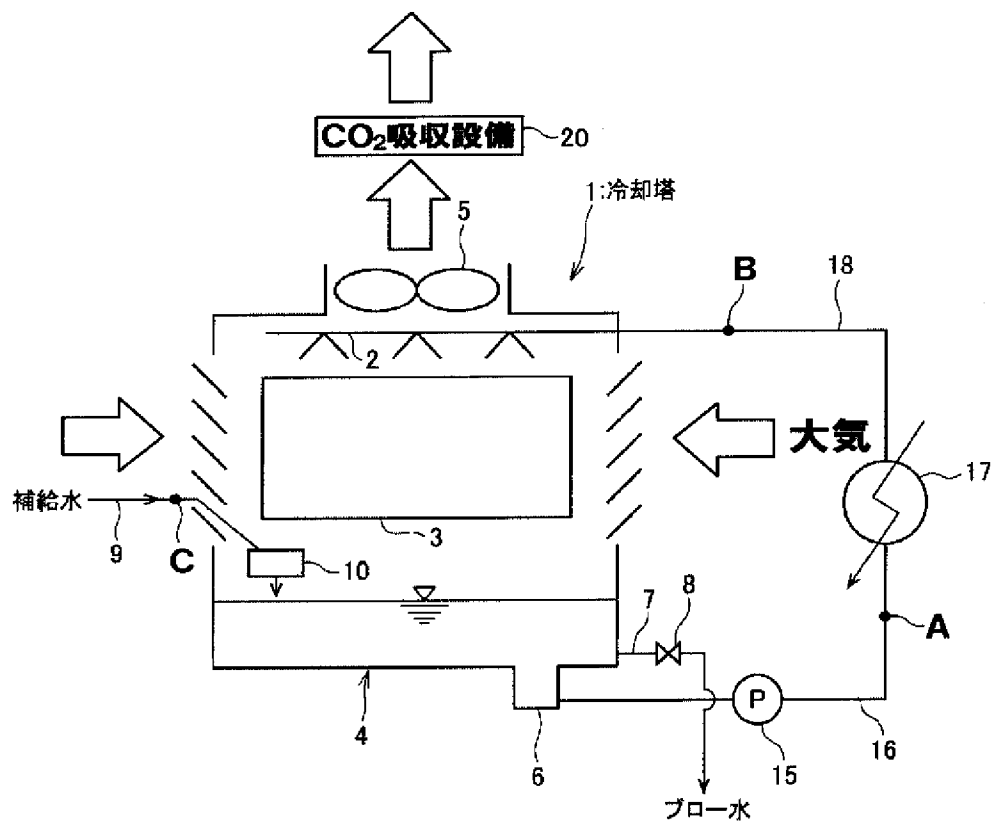
1 7 熱交換器

2 0 C O₂ 吸収設備

請求の範囲

- [請求項1] 大気を散布水と接触させた後、二酸化炭素吸収剤と接触させて大気中の二酸化炭素を該二酸化炭素吸収剤に吸収させる工程を有する二酸化炭素の回収方法において、
- 該散布水中の酸消費量（ $\text{pH}4.8$ ）を $20\text{mg CaCO}_3/\text{L}$ 以上とすることを特徴とする二酸化炭素の回収方法。
- [請求項2] 前記散布水の酸消費量（ $\text{pH}4.8$ ）が $20\text{mg CaCO}_3/\text{L}$ 未満であるときに、該散布水の酸消費量（ $\text{pH}4.8$ ）が $20\text{mg CaCO}_3/\text{L}$ 以上になるように該散布水に塩基性物質を添加する、請求項1に記載の二酸化炭素の回収方法。
- [請求項3] 前記塩基性物質が、炭酸水素塩、炭酸塩、水酸化物、ケイ酸塩、アンモニア、およびアミン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項2に記載の二酸化炭素の回収方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/011601

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**B01D 53/14**(2006.01)i; **C01B 32/50**(2017.01)i

FI: B01D53/14 200; C01B32/50

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)

B01D53/14-18, 34-85; C01B32/50; F24F8/00-99; F28C1/00-16

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024

Registered utility model specifications of Japan 1996-2024

Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2015-85310 A (MITSUBISHI HITACHI POWER SYSTEMS, LTD.) 07 May 2015 (2015-05-07)	1-3
Y	claims, paragraphs [0001], [0011]-[0023], examples	
Y	claims, paragraphs [0001], [0011]-[0023], examples	1-3
Y	JP 4-26782 A (ORGANO CORPORATION) 29 January 1992 (1992-01-29) p. 2, upper right column, line 4 from the bottom to lower right column, line 7, example 1	1-3
Y	JP 2020-168590 A (MITSUBISHI HITACHI POWER SYSTEMS, LTD.) 15 October 2020 (2020-10-15) claims, paragraphs [0022]-[0054]	1-3
Y	JP 2008-536852 A (UNIVERSITY OF SOUTHERN CALIFORNIA) 11 September 2008 (2008-09-11) paragraphs [0022], [0035]	1-3
Y	JP 2006-43600 A (HAKUTO CO., LTD.) 16 February 2006 (2006-02-16) paragraph [0032]	1-3



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

“D” document cited by the applicant in the international application

“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

05 June 2024

Date of mailing of the international search report

18 June 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 6738920 B1 (KOBELCO ECO SOLUTIONS CO., LTD.) 12 August 2020 (2020-08-12) claims, paragraphs [0011]-[0077]	1-3
Y	JP 7-45750 B2 (TAKASAGO THERMAL ENGINEERING CO., LTD.) 17 May 1995 (1995-05-17) column 3, line 3 to column 4, line 17, examples, table 1	1-3
Y	JP 7-115007 B2 (TAKASAGO THERMAL ENGINEERING CO., LTD.) 13 December 1995 (1995-12-13) column 3, lines 22-36, column 6, lines 35-41, table 3	1-3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/011601

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2015-85310	A	07 May 2015	(Family: none)	
JP	4-26782	A	29 January 1992	(Family: none)	
JP	2020-168590	A	15 October 2020	EP 3950096 A1	
				paragraphs [0016]-[0058]	
				TW 202042891 A	
				CN 113660997 A	
JP	2008-536852	A	11 September 2008	US 2006/0235091 A1	
				paragraphs [0053]-[0056], [0075]-[0076]	
				WO 2006/113293 A1	
				EP 1871731 A1	
JP	2006-43600	A	16 February 2006	(Family: none)	
JP	6738920	B1	12 August 2020	(Family: none)	
JP	7-45750	B2	17 May 1995	(Family: none)	
JP	7-115007	B2	13 December 1995	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

B01D 53/14(2006.01)i; C01B 32/50(2017.01)i

FI: B01D53/14 200; C01B32/50

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））

B01D53/14-18, 34-85; C01B32/50; F24F8/00-99; F28C1/00-16

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

1971-2024年

日本国実用新案登録公報

1996-2024年

日本国登録実用新案公報

1994-2024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）

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
X	JP 2015-85310 A（三菱日立パワーシステムズ株式会社）07.05.2015（2015 - 05 - 07） [特許請求の範囲]、[0001]、[0011]－[0023]、[実施例]	1-3
Y	[特許請求の範囲]、[0001]、[0011]－[0023]、[実施例]	1-3
Y	JP 4-26782 A（オルガノ株式会社）29.01.1992（1992 - 01 - 29） 第2頁右上欄下から4行－同頁右下欄第7行、実施例1	1-3
Y	JP 2020-168590 A（三菱日立パワーシステムズ株式会社）15.10.2020（2020 - 10 - 15） [特許請求の範囲]、[0022]－[0054]	1-3
Y	JP 2008-536852 A（ユニヴァーシティー オブ サザン カリフォルニア）11.09.2008（2008 - 09 - 11） [0022]、[0035]	1-3
Y	JP 2006-43600 A（伯東株式会社）16.02.2006（2006 - 02 - 16） [0032]	1-3

☒ 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

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“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抵触するものではなく、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

05.06.2024

国際調査報告の発送日

18.06.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)

〒100-8915

日本国

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

中村 泰三 4D 9040

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

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 6738920 B1 (株式会社神鋼環境ソリューション) 12.08.2020 (2020 - 08 - 12) [特許請求の範囲]、[0 0 1 1]－[0 0 7 7]	1-3
Y	JP 7-45750 B2 (高砂熱学工業株式会社) 17.05.1995 (1995 - 05 - 17) 第3欄第3行－第4欄第17行、実施例、第1表	1-3
Y	JP 7-115007 B2 (高砂熱学工業株式会社) 13.12.1995 (1995 - 12 - 13) 第3欄第22－36行、第6欄第35－41行、第3表	1-3

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/011601

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2015-85310	A	07.05.2015	(ファミリーなし)	
JP	4-26782	A	29.01.1992	(ファミリーなし)	
JP	2020-168590	A	15.10.2020	EP 3950096 A1	
				[0016] - [0058]	
				TW 202042891 A	
				CN 113660997 A	
JP	2008-536852	A	11.09.2008	US 2006/0235091 A1	
				[0053] - [0056]、	
				[0075] - [0076]	
				WO 2006/113293 A1	
				EP 1871731 A1	
JP	2006-43600	A	16.02.2006	(ファミリーなし)	
JP	6738920	B1	12.08.2020	(ファミリーなし)	
JP	7-45750	B2	17.05.1995	(ファミリーなし)	
JP	7-115007	B2	13.12.1995	(ファミリーなし)	