

(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8月2日(02.08.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/157938 A1

(51) 国際特許分類:

B01D 53/02 (2006.01) *B01J 20/34* (2006.01)
B01D 53/14 (2006.01) *C01B 32/50* (2017.01)
B01J 20/26 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/001684

(22) 国際出願日: 2024年1月22日(22.01.2024)

(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 2023-010434 2023年1月26日(26.01.2023) JP

(71) 出願人: 国立大学法人茨城大学 (IBARAKI UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒3108512 茨城県水戸市文京二丁目1番1号 Ibaraki (JP).

(72) 発明者: 田中 光太郎 (TANAKA, Kotaro);

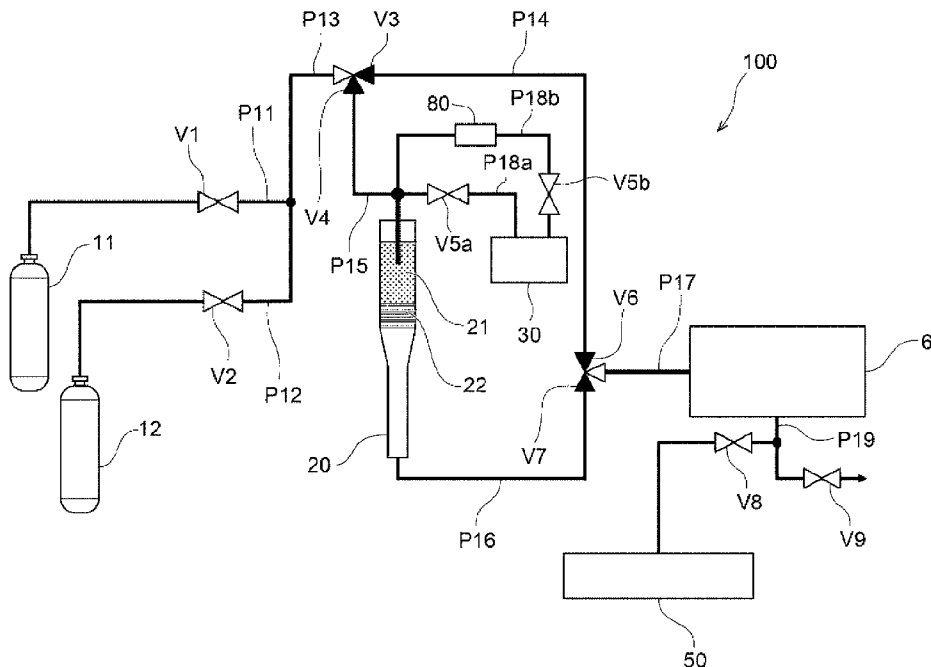
〒3168511 茨城県日立市中成沢町四丁目12番1号 国立大学法人茨城大学 工学部内 Ibaraki (JP). 境田 悟志(SAKAIDA, Satoshi); 〒3168511 茨城県日立市中成沢町四丁目12番1号 国立大学法人茨城大学 工学部内 Ibaraki (JP). 酒井 康行(SAKAI, Yasuyuki); 〒3168511 茨城県日立市中成沢町四丁目12番1号 国立大学法人茨城大学 工学部内 Ibaraki (JP). 金野 満(KONNO, Mitsuru); 〒3168511 茨城県日立市中成沢町四丁目12番1号 国立大学法人茨城大学 工学部内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人太陽国際特許事務所(TAIYO,

NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 Tokyo (JP).

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

(54) 発明の名称: 二酸化炭素回収方法、及び、二酸化炭素回収装置



(57) Abstract: Provided is, for example, a carbon dioxide recovery method comprising: a step for, in an environment having a relative humidity of 10-50%, bringing a gas including carbon dioxide into contact with an adsorbent, and adsorbing the carbon dioxide with the adsorbent; and a step for, after the adsorbent which has adsorbed the carbon dioxide has been immersed in water, desorbing the carbon dioxide from the adsorbent at a pressure of greater than 0 kPa and not more than 4.5 kPa.

(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, JP, 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, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 相対湿度 10%~50%の環境下で、二酸化炭素を含むガスを吸着材と接触させ、吸着材に二酸化炭素を吸着させる工程と、二酸化炭素を吸着した吸着材を水に浸漬させた後、0 kPa 超 4.5 kPa 以下の圧力下で、吸着材から二酸化炭素を脱離させる工程と、を含む、二酸化炭素回収方法等。

明 細 書

発明の名称：二酸化炭素回収方法、及び、二酸化炭素回収装置 技術分野

[0001] 本開示は、二酸化炭素回収方法、及び、二酸化炭素回収装置に関する。

背景技術

[0002] 大気に含まれる二酸化炭素を回収する方法は、地球温暖化問題を解決する観点から、注目されている。しかし、従来の方法では、二酸化炭素を吸着材に吸着させた後、脱離させる際の熱エネルギーが膨大であった。

[0003] 例えば、特開 2 0 1 9 - 2 1 7 4 3 0 号公報には、水分と二酸化炭素とを含む気体中から、当該気体中に含まれる二酸化炭素を吸収する二酸化炭素吸収材を用いた二酸化炭素吸収方法であって、上記二酸化炭素吸収材は、リチウムナトリウムシリケートを含んでおり、二酸化炭素濃度が 0. 1 % 以上であり、かつ、湿度が相対湿度 3 5 % 以上である気体を、上記二酸化炭素吸収材に供給する供給工程を含んでいることを特徴とする二酸化炭素吸収方法が記載されている。

[0004] 特表 2 0 1 0 - 5 0 5 6 1 3 号公報には、炭素系吸着材に、アミン化合物を担持してなる二酸化炭素吸着材であって、炭素系吸着材の表面が疎水性である二酸化炭素吸着材を用いて二酸化炭素を吸着する方法が記載されている。

[0005] 特開 2 0 1 7 - 1 7 0 3 5 9 号公報には、混合ガス中の一つ以上のガス成分をガス吸着材に吸着させる吸着工程と、水蒸気で加熱することによりガス成分を脱離させてガス吸着材を再生させる再生工程とが交互に行われる吸着塔を備えるガス分離装置において、ガス吸着材が、ガス成分を吸着する吸着剤と、吸湿発熱剤とを含むことを特徴とするガス分離装置が記載されている。

[0006] 特表 2 0 1 0 - 5 0 5 6 1 3 号公報には、環境空気から二酸化炭素を除去するためのプロセスであって、環境空気を吸収剤と接触状態になるように送

気して、空気から二酸化炭素を吸収させる工程、および抽出された空気を温室の内部に送達させる工程、を含む、プロセスが記載されている。

[0007] 特開昭63-252528号公報には、吸着槽に空気を導入して二酸化炭素を吸着分離する空気の浄化工程と次いで水蒸気を直接導入して吸着剤を再生する工程とを交互に繰返す空気の浄化方法において、吸着槽の出口温度が設定値を越える時を、再生工程の終期として水蒸気の導入を止め、この間の水蒸気供給量に対応する吸着槽中の含水量を求め、次の吸着工程の後半における吸着槽中の含水量を所定値に保持するように被処理空気の温度および湿度を調整することを特徴とする空気の浄化方法が記載されている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明の一実施形態が解決しようとする課題は、低エネルギーで効率良く二酸化炭素を回収する、二酸化炭素回収方法、及び二酸化炭素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

[0009] 本開示は、以下の態様を含む。

<1>

相対湿度10%～50%の環境下で、二酸化炭素を含むガスを吸着材と接触させ、吸着材に二酸化炭素を吸着させる工程と、

二酸化炭素を吸着した吸着材を水に浸漬させた後、0kPa超4.5kPa以下の圧力で、吸着材から二酸化炭素を脱離させる工程と、を含む、二酸化炭素回収方法。

<2>

吸着材は、4級アンモニウム基を有する陰イオン交換樹脂である、<1>に記載の二酸化炭素回収方法。

<3>

4級アンモニウム基を有する陰イオン交換樹脂は、4級アンモニウム基を

有するスチレンに由来する構成単位と、ジビニルベンゼンに由来する構成単位と、を含む、＜2＞に記載の二酸化炭素回収方法。

＜4＞

吸着材と、

二酸化炭素を含むガスを吸着材へ供給する吸着材供給手段と、

吸着材を収容し、相対湿度10%～50%の環境下で、二酸化炭素を含むガスを吸着材と接触させ、吸着材に二酸化炭素を吸着させる二酸化炭素吸着手段と、

二酸化炭素を吸着した吸着材へ水を供給する水供給手段と、

水に浸漬した吸着材を0kPa超4.5kPa以下の圧力下で保持し、吸着材から二酸化炭素を脱離させる二酸化炭素脱離手段と、
を備える二酸化炭素回収装置。

＜5＞

二酸化炭素吸着手段には、吸着材へ二酸化炭素を含むガスを供給する流路と、吸着材へ水蒸気を供給する流路と、吸着材へ水を供給する流路と、が接続されている、＜4＞に記載の二酸化炭素回収装置。

＜6＞

水を気化する気化器をさらに備え、

水供給手段には、水を気化器へ供給する流路と、水を吸着材へ供給する流路と、が接続されており、

気化器には、吸着材へ水蒸気を供給する流路が接続されている、＜4＞又は＜5＞に記載の二酸化炭素回収装置。

＜7＞

二酸化炭素吸着手段は、内部に透水膜を有し、透水膜上に吸着材が配置されている、＜4＞～＜6＞のいずれか1つに記載の二酸化炭素回収装置。

＜8＞

二酸化炭素吸着手段へ供給される二酸化炭素を含むガスにおける二酸化炭素濃度と、二酸化炭素吸着手段から排出されるガスにおける二酸化炭素濃度

と、を検出する濃度検出手段をさらに備える、＜４＞～＜７＞のいずれか１つに記載の二酸化炭素回収装置。

＜９＞

濃度検出手段で得られた二酸化炭素濃度のデータに基づいて、吸着材が二酸化炭素の吸着限界に達したか否かを判定する手段と、

吸着材が吸着限界に達したと判定された場合に、二酸化炭素吸着手段への二酸化炭素の供給を停止させる手段と、をさらに備える、＜８＞に記載の二酸化炭素回収装置。

発明の効果

[0010] 本発明の一実施形態によれば、低エネルギーで効率良く二酸化炭素を回収する、二酸化炭素の回収方法、及び二酸化炭素の回収装置が提供される。

図面の簡単な説明

[0011] [図１]図１は、本開示の一実施形態の二酸化炭素回収装置を示す概略構成図である。

[図２]図２は、実施例における、混合ガスを吸着材と接触させる際の相対湿度を０％、１０％、２０％、５０％、８０％のそれぞれに調整した際の、二酸化炭素の吸着量を示す図である。

[図３]図３は、吸着工程及び脱離工程を繰り返し行った場合の、二酸化炭素の吸着量を示す図である。

[図４]図４は、脱離工程における、吸着材タンクの内部の圧力を３ｋＰａ、４．５ｋＰａ、６．５ｋＰａ、１０ｋＰａ、５０ｋＰａのそれぞれに調整した際の、二酸化炭素の吸着量を示す図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、図面を参照して本発明の実施形態を詳細に説明する。

[0013] 図１は、本開示の一実施形態の二酸化炭素回収装置を示す概略図である。

図１に示すように、二酸化炭素回収装置１００は、二酸化炭素を含むガスを吸着材へ供給する手段の一例である二酸化炭素タンク１１及び窒素タンク１２と、吸着材２１が充填されて二酸化炭素を吸着させる手段の一例である吸

着材タンク 20 と、水を供給する手段の一例である水供給装置 30 と、吸着材を減圧環境下で保持し吸着材から二酸化炭素を脱離させる手段の一例である脱離部 50 と、二酸化炭素の濃度を検出する手段の一例である検出器 60 と、を備える。

[0014] 二酸化炭素タンク 11 は、二酸化炭素を貯留するタンクである。二酸化炭素タンク 11 には、流路 P 11 が接続されている。

[0015] 窒素タンク 12 は、窒素を貯留するタンクである。窒素タンク 12 には、流路 P 12 が接続されている。

[0016] 流路 P 11 及び流路 P 12 にはそれぞれ、流路 P 13 が接続されている。

[0017] 流路 P 11 は、流路 P 13 へ、二酸化炭素を供給するための流路である。流路 P 11 上には、バルブ V 1 が設けられている。バルブ V 1 の開弁時には、二酸化炭素が P 11 を介して、流路 P 13 へ供給される。一方、バルブ V 1 の閉弁時には、二酸化炭素の供給が停止される。

[0018] また、流路 P 11 上には、バルブ V 1 よりも二酸化炭素タンク 11 側に、質量流量制御器（図示せず）が設けられている。質量流量制御器によって、二酸化炭素の流量が調整される。

[0019] 流路 P 12 は、流路 P 13 へ、窒素を供給するための流路である。流路 P 12 上には、バルブ V 2 が設けられている。バルブ V 2 の開弁時には、窒素が流路 P 12 を介して、流路 P 13 へ供給される。一方、バルブ V 2 の閉弁時には、窒素の供給が停止される。

[0020] また、P 12 上には、バルブ V 2 よりも窒素タンク 12 側に、質量流量制御器（図示せず）が設けられている。質量流量制御器によって、窒素の流量が調整される。

[0021] 流路 P 13 では、流路 P 11 から供給された二酸化炭素と、P 12 から供給された窒素とが混合されて、二酸化炭素及び窒素を含む混合ガスが生成される。なお、バルブ V 1 の閉弁、及び、バルブ V 2 の開弁時には、窒素のみが流路 P 13 へ送出される。

[0022] 後述する吸着材に二酸化炭素を吸着させる工程において、二酸化炭素を含

むガスにおける二酸化炭素濃度は特に限定されないが、大気中の二酸化炭素濃度と同様に、約400ppmとすることが好ましい。

[0023] なお、二酸化炭素回収装置100では、二酸化炭素タンク11及び窒素タンク12を用いて、流路P13に、二酸化炭素を含む混合ガスを供給しているが、二酸化炭素タンク11及び窒素タンク12を用いずに、流路P13に、大気を直接供給してもよい。

[0024] 流路P13は分岐しており、流路P14と、流路P15に接続されている。流路P14上には、バルブV3が設けられている。流路P15上には、バルブV4が設けられている。

[0025] バルブV3の開弁、及び、バルブV4の閉弁時には、流路P13から流路P14へガスが送出される。一方、バルブV4の開弁、及び、バルブV3の閉弁時には、流路P13から流路P15へガスが送出される。

[0026] 流路P14は、流路P17を介して、検出器60に接続されている。流路P14上には、バルブV6が設けられている。

[0027] バルブV3の開弁、バルブV4の閉弁、バルブV6の開弁、及び、後述するバルブV7の閉弁時には、流路P13から検出器60へガスが送出される。

[0028] 検出器60は、ガスの分析（例えば、二酸化炭素濃度の分析）を行うための装置である。検出器60は、例えば、FT-IR（フーリエ変換赤外分光光度計）である。また、検出器60として、例えば二酸化炭素センサを設け、二酸化炭素センサでの検出値をコンピュータに取り込んで所定の閾値と対比する等して二酸化炭素濃度の分析を行ってもよい。

[0029] 流路P15は、吸着材タンク20の上端部（入口）に接続されている。吸着材タンク20の下端部（出口）は流路P16に接続され、流路P17を介して、検出器60に接続されている。流路P15上には、バルブV4が設けられている。吸着材タンク20の詳細は、後述する。

[0030] バルブV4の開弁、及び、バルブV3の閉弁、バルブV7の開弁、及び、バルブV6の閉弁時には、吸着材タンク20の下端部（出口）から送出され

たガスは、流路P 1 6を流通して検出器6 0へ送出される。

[0031] また、水供給装置3 0には、流路P 1 8 a及び流路P 1 8 bが接続されている。

[0032] 流路P 1 8 aは、水供給装置3 0から吸着材タンク2 0へ水を供給するための流路である。流路P 1 8 a上には、バルブV 5 aが設けられている。バルブV 5 aの開弁時には、水が流路P 1 8 aを流通して吸着材タンク2 0へ供給される。一方、バルブV 5 aの閉弁時には、吸着材タンク2 0への水の供給が停止される。

[0033] 流路P 1 8 bは、水供給装置3 0から吸着材タンク2 0へ水蒸気を供給するための流路である。流路P 1 8 b上には、水供給装置3 0から吸着材タンク2 0へ向かって、バルブV 5 b、気化器8 0がこの順に設けられている。バルブV 5 bの開弁時には、水が気化器8 0で気化されて水蒸気となり、流路P 1 8 bを流通して吸着材タンク2 0へ水蒸気が供給される。一方、バルブV 5 bの閉弁時には、吸着材タンク2 0への水蒸気の供給が停止される。

[0034] また、検出器6 0には、流路P 1 9を介して、不図示の真空ポンプが取り付けられた脱離部5 0が接続されている。流路P 1 9は、分岐しており、脱離部5 0へ接続されている流路とは別の流路は、外部へガスを排出するための流路であり、末端はガス排出口である。

[0035] 流路P 1 9から分岐し、脱離部5 0へつながる流路上には、バルブV 8が設けられている。ガス排出口へつながる流路上には、バルブV 9が設けられている。バルブV 6の閉弁、バルブV 7の開弁、バルブV 8の開弁、及びバルブV 9の閉弁時には、吸着材タンク2 0の内部が減圧される。バルブV 8の開弁、及びバルブV 9の開弁時には、検出器6 0を通過したガスは外部へ排出される。

[0036] 吸着材タンク2 0は、内部に透水膜2 2を有し、透水膜2 2の反重力方向に吸着材2 1が配置されている。吸着材タンク2 0内の相対湿度は、水供給装置3 0から流路P 1 8 bを介して吸着材タンク2 0に所定量の水蒸気を送ることにより、1 0%～5 0%の範囲に調整することができる。

- [0037] 吸着材 21 は、二酸化炭素を効率良く吸着させる観点から、4 級アンモニウム基を有する陰イオン交換樹脂であることが好ましい。具体的に、4 級アンモニウム基を有する陰イオン交換樹脂は、4 級アンモニウム基を有するスチレンに由来する構成単位を含むことが好ましい。
- [0038] 4 級アンモニウム基を有するスチレンとしては、例えば、ビニルベンジルトリメチルアンモニウム塩等のビニルベンジルトリアルキルアンモニウム塩が挙げられる。アンモニウム塩における対イオンとしては、例えば、ハロゲン化物イオン、水酸化物イオン、リン酸イオン、及びカルボン酸イオンが挙げられる。
- [0039] 二酸化炭素を効率良く吸着させる観点から、4 級アンモニウム基を有する陰イオン交換樹脂は、4 級アンモニウム基を有するスチレンに由来する構成単位と、ジビニルベンゼンに由来する構成単位と、を含むことが好ましく、ビニルベンジルトリメチルアンモニウム塩に由来する構成単位と、ジビニルベンゼンに由来する構成単位と、を含むことがより好ましく、ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロリドに由来する構成単位と、ジビニルベンゼンに由来する構成単位と、を含むことがさらに好ましい。
- [0040] 透水膜 22 は、水を透過することが可能な膜であれば特に限定されない。透過膜を配置することにより、吸着材を吸着材タンク内の所定位置に保持している。透過膜は、多孔質材料であることが好ましく、多孔質ポリテトラフルオロエチレンであることがより好ましい。
- [0041] 以下、本開示の一実施形態の二酸化炭素回収装置を用いた二酸化炭素回収方法の一例について説明する。
- [0042] 本開示の二酸化炭素回収方法は、相対湿度 10%～50% の環境下で、二酸化炭素を含むガスを吸着材と接触させ、吸着材に二酸化炭素を吸着させる工程（以下、「吸着工程」ともいう）と、二酸化炭素を吸着した吸着材を水に浸漬させた後、0 kPa 超 4.5 kPa 以下の圧力下で、吸着材から二酸化炭素を脱離させる工程（以下、「脱離工程」ともいう）と、を含む。
- [0043] 最初に、バルブ V1～V9 は閉じているものとする。また、二酸化炭素タ

ンク 1 1 には、二酸化炭素が貯蔵されているものとする。窒素タンク 1 2 には、窒素が貯蔵されているものとする。

[0044] (前処理工程)

本開示の二酸化炭素回収方法では、吸着工程及び脱離工程を行う前に、以下の前処理工程を行うことが好ましい。

[0045] 吸着材が陰イオン交換樹脂である場合、アルカリ水溶液（例えば、水酸化ナトリウム水溶液）を用いて、あらかじめイオン交換を行う。イオン交換を行った後、水（好ましくは、超純水）で洗浄する。

水で洗浄した後、真空乾燥機で乾燥させる。乾燥温度及び乾燥時間は特に限定されず、水の吸光度が 0.1 以下となるように、適宜調整することができる。

窒素を用いて、水の吸光度が 0.1 以下になるまで、吸着材を乾燥させる。

吸着材タンクの内部に、吸着材を充填する。

[0046] バルブ V 2、バルブ V 3、バルブ V 4、バルブ V 6、及びバルブ V 7 を開ける。

これにより、流路 P 1 2、流路 P 1 3、流路 P 1 4、流路 P 1 5、流路 P 1 6、流路 P 1 7、吸着材タンク 2 0、及び検出器 6 0 が窒素パージされる。

[0047] 検出器 6 0 において、バックグラウンドデータを作成する。

[0048] (吸着工程)

バルブ V 4 及びバルブ V 7 を閉じる。

これにより、流路 P 1 2、流路 P 1 3、流路 P 1 4、及び流路 P 1 7 に、窒素が供給される。

[0049] 次に、バルブ V 1 を開ける。

これにより、流路 P 1 1 に二酸化炭素が供給され、流路 P 1 3 で、二酸化炭素と窒素が混合される。流路 P 1 4 及び流路 P 1 7 に、二酸化炭素及び窒素を含む混合ガスが供給される。

このとき、混合ガスにおける二酸化炭素濃度があらかじめ定められた値（ $390\text{ ppm} \sim 410\text{ ppm}$ の範囲が好ましい。）となるように、二酸化炭素及び窒素の流量を調整する。以下、二酸化炭素濃度を 400 ppm とした場合を一例として説明する。

[0050] バルブV5bを開け、吸着材タンク20の内部における相対湿度が $10\% \sim 50\%$ となるように調整する。相対湿度は、 $15\% \sim 45\%$ が好ましく、 $15\% \sim 30\%$ がより好ましい。

また、吸着材タンク20の内部における温度は、 $20^{\circ}\text{C} \sim 35^{\circ}\text{C}$ が好ましい。吸着材タンク20の内部における圧力は、常圧が好ましい。

相対湿度は、水供給装置30から気化器80へ供給する水の量より調節することができる。

[0051] 検出器60では、二酸化炭素を含む混合ガスを吸着材タンク20へ供給する前に、二酸化炭素を含む混合ガスにおける二酸化炭素濃度を検出する。

検出器60において、二酸化炭素を含む混合ガスにおける二酸化炭素濃度が 400 ppm であることが確認され、かつ、湿度計（図示せず）において、吸着材タンク20の内部における相対湿度が所定の相対湿度であることが確認されたら、バルブV3、バルブV5b、及びバルブV6を閉め、バルブV4及びバルブV7を開ける。

これにより、流路P15を介して吸着材タンク20に、混合ガス（二酸化炭素濃度 400 ppm ）が供給される。

[0052] 吸着材タンク20に充填されている吸着材21に、二酸化炭素が吸着される。吸着材21に二酸化炭素が吸着されると、吸着材タンク20の下端部（出口）から、流路P16へ、二酸化炭素濃度が低下した混合ガスが排出される。

[0053] 検出器60では、吸着材タンク20から排出されるガスにおける二酸化炭素濃度を検出する。検出器60には、検出した二酸化炭素濃度データが送られ、データの保存及び処理を行う不図示のコンピュータ（制御部）が電氣的に接続されている。

検出器 60 において、二酸化炭素濃度が 400 ppm より低下していくことが確認される。また、吸着材 21 における二酸化炭素の吸着が進行するにつれて、検出器 60 において、いったん低下した二酸化炭素濃度が再び上昇して、最終的に 400 ppm となる。二酸化炭素の濃度が 400 ppm から低下した後、再び 400 ppm に戻った時点で、吸着材 21 が二酸化炭素の吸着限界に達したものと判定される。検出器 60 では、例えば、二酸化炭素濃度のデータ（濃度データ）を収集し、得られた濃度データがコンピュータに送られる。送られた濃度データに基づいて、コンピュータの判定部（図示せず）において、例えば、濃度データが閾値濃度（400 ppm）未満であるか否かの処理を行うことで、吸着材 21 が二酸化炭素の吸着限界に達した否かを判定する。

[0054] 判定部によって、吸着材 21 が二酸化炭素の吸着限界に達したと判定されたら、バルブ V1 を閉じ、バルブ V3 及びバルブ V6 を開ける。これにより、流路 P14、流路 P15、流路 P16、流路 P17、吸着材タンク 20、及び検出器 60 が窒素パージされる。一方、判定部によって、吸着材 21 が二酸化炭素の吸着限界に達していないと判定された場合は、濃度データが 400 ppm に戻るまでバルブ V1 を開状態のまま維持する。

[0055] ここで、全てのバルブを閉じる。なお、全てのバルブは、制御部（図示せず）によって、制御可能である。判定部による判定結果は、制御部に送信され、制御部にて、バルブの開閉操作が行われる。

[0056] （脱離工程）

まず、脱離部 50 の真空ポンプを稼働させ、バルブ V7 及びバルブ V8 を開ける。

これにより、吸着材タンク 20 内部、流路 P16、及び流路 P17 が減圧状態（例えば、0 kPa 超 4.5 kPa 以下）となる。

[0057] 次に、バルブ V7 を閉じ、バルブ V6 を開ける。

これにより、流路 P14 及び流路 P17 が減圧状態（例えば、0 kPa 超 4.5 kPa 以下）となる。

[0058] 真空ポンプを停止させ、バルブV 6 及びバルブV 8 を閉じる。

検出器 6 0 において、バックグラウンドデータを作成する。

[0059] バルブV 5 a を開け、水供給装置 3 0 から吸着材タンク 2 0 へ水（例えば、超純水）を供給する。これにより、吸着材タンク 2 0 に充填されている吸着材 2 1 が水に浸漬される。

吸着材 2 1 を水に浸漬させる時間は、例えば、3 0 分～3 時間である。吸着材 2 1 を水に浸漬させる際の水温は、0℃超 3 5℃以下が好ましい。

[0060] バルブV 5 a を閉じ、水供給装置 3 0 から吸着材タンク 2 0 への水の供給を停止させる。

真空ポンプを稼働させ、バルブV 7 及びバルブV 8 を開ける。

これにより、吸着材タンク 2 0 内部、流路 P 1 6、及び流路 P 1 7 が減圧状態（例えば、3 k P a）となる。圧力は、0 k P a 超 4. 5 k P a 以下に調整することが好ましく、3 k P a～4. 5 k P a に調整することがより好ましい。

[0061] 二酸化炭素を効率良く脱離させる観点から、減圧状態で保持する時間は、1 時間～5 時間であることが好ましい。

[0062] 減圧状態で保持することにより、吸着材 2 1 に吸着されていた二酸化炭素が脱離して、流路 P 1 6 及び流路 P 1 7 に送出される。検出器 6 0 において二酸化炭素の濃度を測定することにより、脱離した二酸化炭素の質量を算出することができる。

[0063] 減圧状態で保持した後、真空ポンプを停止させ、バルブV 8 を閉じ、バルブV 9 を開ける。これにより、脱離した二酸化炭素が外部へ排出される。

[0064] 次に、バルブV 2、バルブV 3、バルブV 4、及びバルブV 6 を開ける。これにより、流路 P 1 4、P 1 5、P 1 6、P 1 7、吸着材タンク 2 0、及び検出器 6 0 が窒素パージされる。

[0065] バルブV 2、バルブV 3、バルブV 4、バルブV 6、及びバルブV 7 を閉じる。

[0066] 検出器 6 0 において、バックグラウンドデータを作成する。

[0067] バルブV 2、バルブV 3、及びバルブV 6を開ける。

これにより、流路P 1 2、流路P 1 3、流路P 1 4、及び流路P 1 7に、窒素が供給される。

[0068] バルブV 3及びバルブV 6を閉じ、バルブV 4及びバルブV 7を開ける。

これにより、流路P 1 2、流路P 1 3、流路P 1 5、及び流路P 1 6に、窒素が供給される。

水の吸光度が0. 1以下になったことが確認されるまで、窒素が供給される。

[0069] 二酸化炭素の回収を終了する場合には、全てのバルブを閉じる。

続けて二酸化炭素の回収を行う場合には、バルブV 3及びバルブV 6を開け、上記吸着工程及び上記脱離工程を行う。

[0070] 本開示の二酸化炭素回収方法では、上記吸着工程及び上記脱離工程を繰り返し行っても、吸着効率が維持される。

[0071] 特に、脱離工程では、二酸化炭素を吸着した吸着材を水に浸漬させた後、減圧することで、二酸化炭素を脱離させることができ、従来と比較して低エネルギーで二酸化炭素を回収することができる。

実施例

[0072] 以下に実施例を挙げて本発明の実施形態をさらに具体的に説明する。本発明の実施形態の範囲は以下に示す具体例に制限されない。

[0073] <吸着材の作製>

重合性モノマーとして、ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロリド及びジビニルベンゼンを用い、重合開始剤として2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩を用い、溶媒としてエタノールを用い、重合反応を行った。重合反応終了後、乾燥させ、粉碎機で粉碎し、粒径100 μ m以下の吸着材を得た。

[0074] 水酸化ナトリウムで16時間イオン交換を行い、超純水で2回洗浄した。洗浄後に、真空乾燥機で、30℃で24時間乾燥させた。窒素を用いて、水の吸光度が0. 1以下となるまで、30℃で乾燥させた。

[0075] <二酸化炭素回収方法>

作製した吸着材 0.1 g を、図 1 に示す二酸化炭素回収装置における吸着材タンクに充填し、吸着工程及び脱離工程を実施した。

[0076] (吸着工程)

吸着材タンクに、二酸化炭素濃度 400 ppm の混合ガスを供給した。混合ガスを吸着材と接触させる際の相対湿度を 0%、10%、20%、50%、80% のそれぞれに調整した。

吸着材タンクの出口から排出される二酸化炭素濃度が 400 ppm から低下し、再び 400 ppm となるまで、混合ガスを供給した。

[0077] (脱離工程)

吸着材に超純水を約 3 mL 供給し、1 時間浸漬させた。

真空ポンプで、吸着材タンクの内部を 3 kPa の圧力とし、減圧下で 2 時間保持し、二酸化炭素を脱離させた

[0078] 混合ガスを吸着材と接触させる際の相対湿度を 0%、10%、20%、50%、80% のそれぞれに調整した際の、二酸化炭素の吸着量の結果を図 2 に示す。

[0079] 図 2 に示すように、相対湿度を 10%、20%、50% とした場合には、吸着量が多く、特に、相対湿度を 20% とした場合に、吸着量が非常に多いことが分かった。

[0080] 本開示の二酸化炭素回収方法によれば、二酸化炭素を効率良く吸着させることができ、かつ、過剰なエネルギーを加えることなく、二酸化炭素を脱離させることができることが分かった。

[0081] また、吸着工程及び脱離工程を繰り返し行った場合の、二酸化炭素の吸着量の結果を図 3 に示す。

図 3 に示すように、吸着工程及び脱離工程を繰り返し行っても、二酸化炭素の吸着量が維持されることが分かった。

[0082] さらに、脱離工程における、吸着材タンクの内部の圧力を 3 kPa、4.5 kPa、6.5 kPa、10 kPa、50 kPa のそれぞれに調整した際

の、二酸化炭素の吸着量の結果を図4に示す。

図4に示すように、脱離工程における、吸着材タンクの内部の圧力を0 kPa超4.5 kPa以下とした場合に、吸着量が多いことが分かった。

[0083] なお、2023年1月26日に出願された日本国特許出願2023-010434号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。また、本明細書に記載された全ての文献、特許出願及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] 相対湿度 10%～50%の環境下で、二酸化炭素を含むガスを吸着材と接触させ、前記吸着材に前記二酸化炭素を吸着させる工程と、
前記二酸化炭素を吸着した吸着材を水に浸漬させた後、0 kPa 超 4.5 kPa 以下の圧力で、前記吸着材から前記二酸化炭素を脱離させる工程と、を含む、二酸化炭素回収方法。
- [請求項2] 前記吸着材は、4級アンモニウム基を有する陰イオン交換樹脂である、請求項1に記載の二酸化炭素回収方法。
- [請求項3] 前記4級アンモニウム基を有する陰イオン交換樹脂は、4級アンモニウム基を有するスチレンに由来する構成単位と、ジビニルベンゼンに由来する構成単位と、を含む、請求項2に記載の二酸化炭素回収方法。
- [請求項4] 吸着材と、
二酸化炭素を含むガスを前記吸着材へ供給する吸着材供給手段と、
前記吸着材を収容し、相対湿度 10%～50%の環境下で、前記二酸化炭素を含むガスを前記吸着材と接触させ、前記吸着材に前記二酸化炭素を吸着させる二酸化炭素吸着手段と、
前記二酸化炭素を吸着した吸着材へ水を供給する水供給手段と、
前記水に浸漬した吸着材を0 kPa 超 4.5 kPa 以下の圧力で保持し、前記吸着材から前記二酸化炭素を脱離させる二酸化炭素脱離手段と、
を備える二酸化炭素回収装置。
- [請求項5] 前記二酸化炭素吸着手段には、前記吸着材へ前記二酸化炭素を含むガスを供給する流路と、前記吸着材へ水蒸気を供給する流路と、前記吸着材へ水を供給する流路と、が接続されている、請求項4に記載の二酸化炭素回収装置。
- [請求項6] 水を気化する気化器をさらに備え、
前記水供給手段には、水を気化器へ供給する流路と、水を前記吸着

材へ供給する流路と、が接続されており、

前記気化器には、前記吸着材へ水蒸気を供給する流路が接続されている、請求項 4 又は請求項 5 に記載の二酸化炭素回収装置。

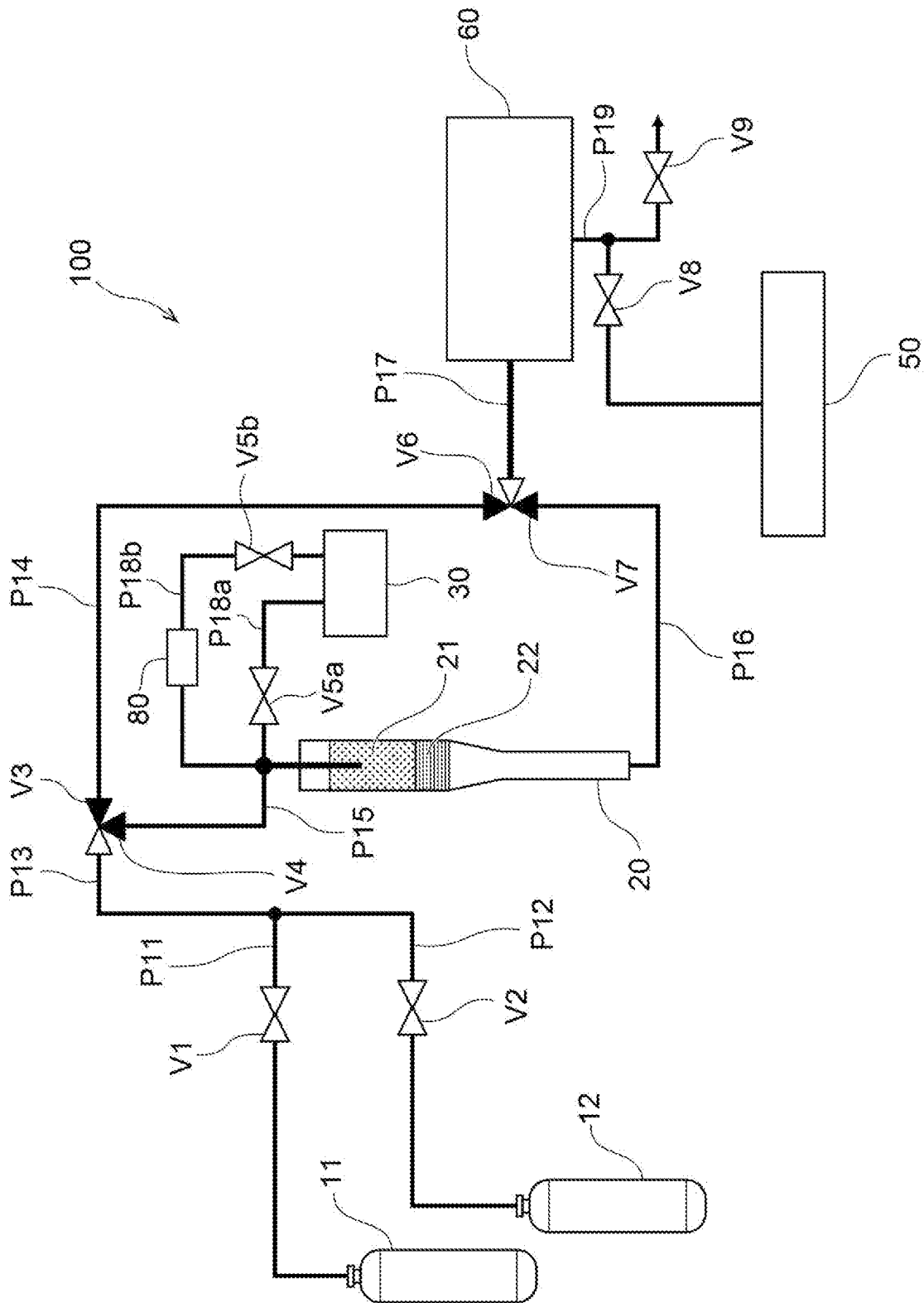
[請求項 7] 前記二酸化炭素吸着手段は、内部に透水膜を有し、前記透水膜上に前記吸着材が配置されている、請求項 4 又は請求項 5 に記載の二酸化炭素回収装置。

[請求項 8] 前記二酸化炭素吸着手段へ供給される二酸化炭素を含むガスにおける二酸化炭素濃度と、前記二酸化炭素吸着手段から排出されるガスにおける二酸化炭素濃度と、を検出する濃度検出手段をさらに備える、請求項 4 又は請求項 5 に記載の二酸化炭素回収装置。

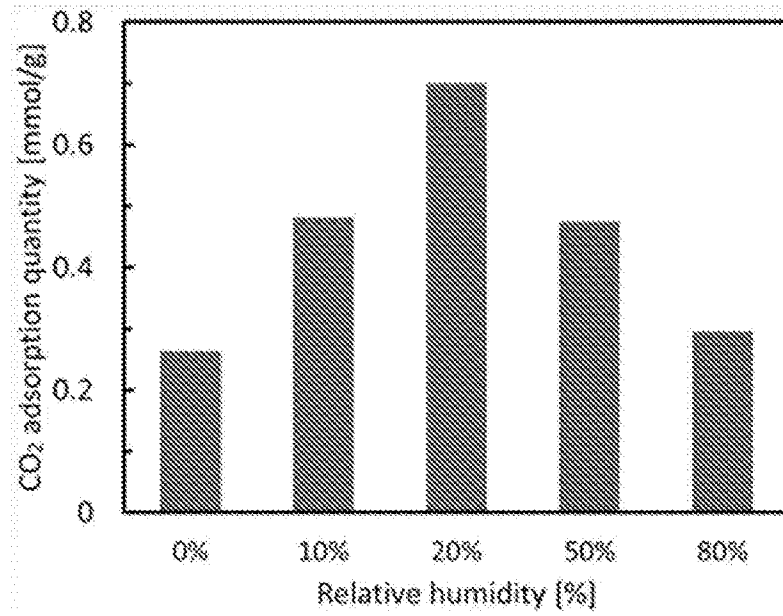
[請求項 9] 前記濃度検出手段で得られた二酸化炭素濃度のデータに基づいて、前記吸着材が二酸化炭素の吸着限界に達したか否かを判定する手段と、

前記吸着材が吸着限界に達したと判定された場合に、前記二酸化炭素吸着手段への二酸化炭素の供給を停止させる手段と、をさらに備える、請求項 8 に記載の二酸化炭素回収装置。

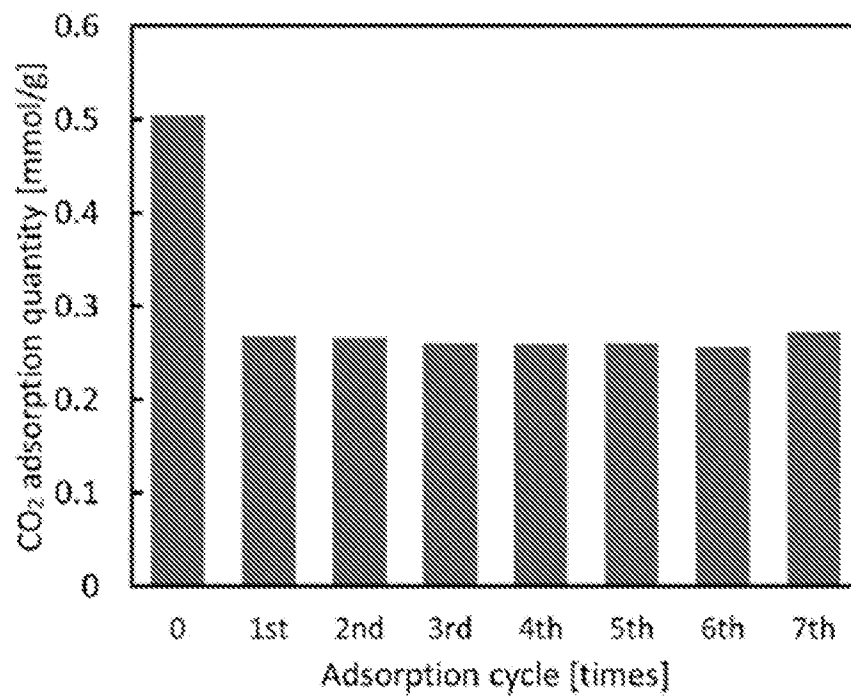
[図1]



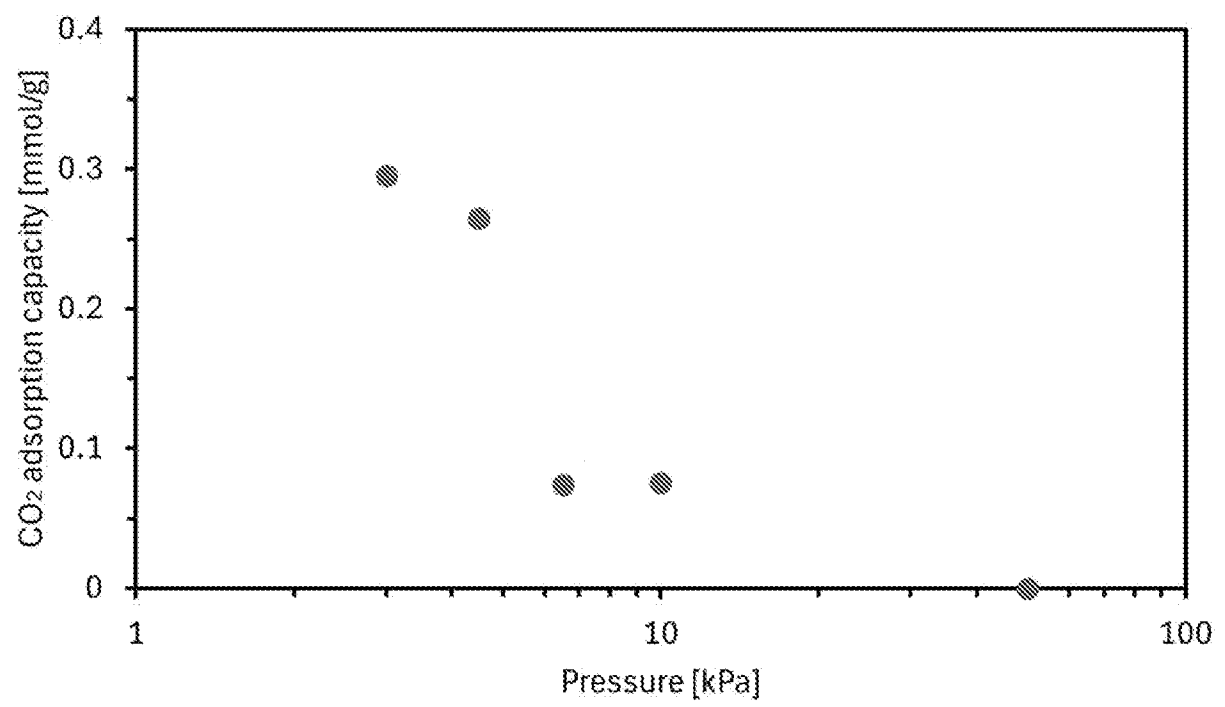
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/001684

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B01D 53/02 (2006.01)i; B01D 53/14 (2006.01)i; B01J 20/26 (2006.01)i; B01J 20/34 (2006.01)i; C01B 32/50 (2017.01)i FI: B01D53/02; B01D53/14 100; B01J20/26 A; B01J20/34 E; 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) B01D53/02; B01D53/14; B01D53/62; B01J8/00; B01J20/26; B01J20/34; C01B32/50 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 1994-20124 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.
Y	US 2012/0304858 A1 (WRIGHT, Allen B.) 06 December 2012 (2012-12-06) claims 1-2, paragraphs [0006], [0095]	1-9
Y	JP 2022-159255 A (PALO ALTO RESEARCH CENTER INC.) 17 October 2022 (2022-10-17) claims 29, 31, paragraphs [0002], [0005], [0013], [0017]-[0019]	1-9
Y	JP 2017-106903 A (JAPAN AGENCY FOR MARINE-EARTH SCIENCE AND TECHNOLOGY) 15 June 2017 (2017-06-15) paragraph [0047]	1-9
Y	JP 2020-11211 A (FUJITA CORP.) 23 January 2020 (2020-01-23) paragraph [0036]	1-9
Y	US 2014/0356275 A1 (LACKNER, Klaus S.) 04 December 2014 (2014-12-04) paragraph [0013]	4-9
☒ 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 13 March 2024		Date of mailing of the international search report 26 March 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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/001684

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2021/0120750 A1 (CARBON SINK INC.) 29 April 2021 (2021-04-29) paragraph [0040]	7-9
Y	JP 2017-56383 A (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) 23 March 2017 (2017-03-23) claim 1, paragraphs [0032]-[0033], [0040], [0042], [0065]	8-9
A	JP 2022-505901 A (ARIZONA BOARD OF REGENTS ON BEHALF OF THE UNIVERSITY OF ARIZONA) 14 January 2022 (2022-01-14) entire text, all drawings	1-9
A	JP 2018-536529 A (CARBON SINK INC.) 13 December 2018 (2018-12-13) entire text, all drawings	1-9
A	WO 2022/125718 A1 (ARIZONA BOARD OF REGENTS ON BEHALF OF THE UNIVERSITY OF ARIZONA) 16 June 2022 (2022-06-16) entire text, all drawings	1-9
A	WO 2021/260647 A1 (SVANTE INC.) 30 December 2021 (2021-12-30) entire text, all drawings	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/001684

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US	2012/0304858	A1	06 December 2012	US 2014/0370576 A1 WO 2008/131132 A1 EP 2139584 A1 KR 10-2009-0129511 A CN 101657246 A	
JP	2022-159255	A	17 October 2022	US 2022/0323934 A1 claims 29, 31, paragraphs [0002], [0005], [0013], [0017]- [0019] EP 4066936 A1 CN 115193415 A	
JP	2017-106903	A	15 June 2017	EP 3176578 A1 paragraph [0045]	
JP	2020-11211	A	23 January 2020	(Family: none)	
US	2014/0356275	A1	04 December 2014	WO 2013/028688 A1 EP 2747870 A1	
US	2021/0120750	A1	29 April 2021	WO 2019/161114 A1	
JP	2017-56383	A	23 March 2017	(Family: none)	
JP	2022-505901	A	14 January 2022	US 2021/0387133 A1 entire text, all drawings WO 2020/092272 A1 EP 3873646 A1 CN 117085455 A	
JP	2018-536529	A	13 December 2018	US 2018/0332776 A1 entire text, all drawings WO 2017/049092 A1 EP 3349563 A1 CN 108347884 A	
WO	2022/125718	A1	16 June 2022	WO 2022/125716 A1 entire text, all drawings WO 2022/125717 A1 EP 4259307 A1 EP 4259309 A1 EP 4259306 A1 JP 2023-553032 A	
WO	2021/260647	A1	30 December 2021	US 2023/0234025 A1 entire text, all drawings EP 4171786 A1 KR 10-2023-0028763 A CN 116528964 A JP 2023-531665 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
B01D 53/02(2006.01)i; B01D 53/14(2006.01)i; B01J 20/26(2006.01)i; B01J 20/34(2006.01)i;
C01B 32/50(2017.01)i
FI: B01D53/02; B01D53/14 100; B01J20/26 A; B01J20/34 E; 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））
B01D53/02; B01D53/14; B01D53/62; B01J8/00; B01J20/26; B01J20/34; 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 1971-2024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
Y	US 2012/0304858 A1 (WRIGHT, Allen B.) 06.12.2012 (2012-12-06) 請求項1-2, 段落[0006],[0095]	1-9
Y	JP 2022-159255 A (パロ アルト リサーチ センター インコーポレイテッド) 17.10.2022 (2022-10-17) 請求項29,31, 段落[0002],[0005],[0013],[0017]-[0019]	1-9
Y	JP 2017-106903 A (国立研究開発法人海洋研究開発機構) 15.06.2017 (2017-06-15) 段落[0047]	1-9
Y	JP 2020-11211 A (株式会社フジタ) 23.01.2020 (2020-01-23) 段落[0036]	1-9
Y	US 2014/0356275 A1 (LACKNER, Klaus S.) 04.12.2014 (2014-12-04) 段落[0013]	4-9

☒ 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、一般的技术水準を示すもの
“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
13. 03. 2024

国際調査報告の発送日
26. 03. 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）

山田 陸翠 4Q 1969

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	US 2021/0120750 A1 (CARBON SINK, INC.) 29.04.2021 (2021 - 04 - 29) 段落[0040]	7-9
Y	JP 2017-56383 A (株式会社東芝) 23.03.2017 (2017 - 03 - 23) 請求項1, 段落[0032]-[0033], [0040], [0042], [0065]	8-9
A	JP 2022-505901 A (アリゾナ・ボード・オブ・リージェンツ・オン・ビハーフ・オブ・アリゾナ・ステイト・ユニバーシティー) 14.01.2022 (2022 - 01 - 14) 全文, 全図	1-9
A	JP 2018-536529 A (カーボン シンク インコーポレイテッド) 13.12.2018 (2018 - 12 - 13) 全文, 全図	1-9
A	WO 2022/125718 A1 (ARIZONA BOARD OF REGENTS ON BEHALF OF ARIZONA STATE UNIVERSITY) 16.06.2022 (2022 - 06 - 16) 全文, 全図	1-9
A	WO 2021/260647 A1 (SVANTE INC.) 30.12.2021 (2021 - 12 - 30) 全文, 全図	1-9

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/JP2024/001684

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
US	2012/0304858	A1	06.12.2012	US	2014/0370576	A1	
				WO	2008/131132	A1	
				EP	2139584	A1	
				KR	10-2009-0129511	A	
				CN	101657246	A	
JP	2022-159255	A	17.10.2022	US	2022/0323934	A1	
				請求項29, 31, 段落[0002], [0005], [0013], [0017]-[0019]			
				EP	4066936	A1	
				CN	115193415	A	
JP	2017-106903	A	15.06.2017	EP	3176578	A1	
				段落[0045]			
JP	2020-11211	A	23.01.2020	(ファミリーなし)			
US	2014/0356275	A1	04.12.2014	WO	2013/028688	A1	
				EP	2747870	A1	
US	2021/0120750	A1	29.04.2021	WO	2019/161114	A1	
JP	2017-56383	A	23.03.2017	(ファミリーなし)			
JP	2022-505901	A	14.01.2022	US	2021/0387133	A1	
				全文, 全図			
				WO	2020/092272	A1	
				EP	3873646	A1	
				CN	117085455	A	
JP	2018-536529	A	13.12.2018	US	2018/0332776	A1	
				全文, 全図			
				WO	2017/049092	A1	
				EP	3349563	A1	
				CN	108347884	A	
WO	2022/125718	A1	16.06.2022	WO	2022/125716	A1	
				全文, 全図			
				WO	2022/125717	A1	
				EP	4259307	A1	
				EP	4259309	A1	
				EP	4259306	A1	
				JP	2023-553032	A	
WO	2021/260647	A1	30.12.2021	US	2023/0234025	A1	
				全文, 全図			
				EP	4171786	A1	
				KR	10-2023-0028763	A	
				CN	116528964	A	
				JP	2023-531665	A	