

(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
2010 年 9 月 16 日(16.09.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/103729 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 53/62 (2006.01) B01D 53/18 (2006.01)
B01D 53/14 (2006.01) C01B 31/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/000866
- (22) 国際出願日: 2010 年 2 月 12 日(12.02.2010)
- (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 2009-058752 2009 年 3 月 11 日(11.03.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 東芝 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐野健二 (SANO, Kenji) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号 株式会社 東芝 知的財産部内 Tokyo (JP). 前沢幸繁 (MAEZAWA, Yukishige) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号 株式会社 東芝 知的財産部内 Tokyo (JP). 後河内透 (USHIROGOUCHI, Toru) [JP/JP]; 〒

1058001 東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号 株式会社 東芝 知的財産部内 Tokyo (JP).

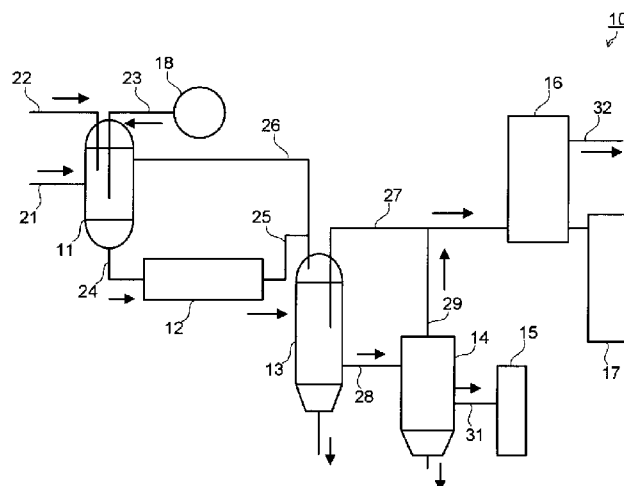
- (74) 代理人: 特許業務法人サクラ国際特許事務所 (SAKURA PATENT OFFICE, p.c.); 〒1010046 東京都千代田区神田多町二丁目 1 番地 神田東山ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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,

[続葉有]

(54) Title: METHOD AND SYSTEM FOR REMOVING CARBON DIOXIDE FROM EXHAUST GAS BY UTILIZING SEA-WATER

(54) 発明の名称: 海水を利用した排ガス中の二酸化炭素の除去方法及びシステム

[図1]



(57) Abstract: Ammonia is blown into seawater until saturated so that ammonia-saturated seawater is produced, and then an exhaust gas in an unheated state is brought into contact with the thus-produced ammonia-saturated seawater so that carbon dioxide in the exhaust gas is absorbed into the ammonia-saturated seawater. After that, a solution which is obtained by having the ammonia-saturated seawater absorb carbon dioxide and contains sodium hydrogen carbonate and ammonium chloride is sprayed by utilizing the pressure of the exhaust gas, while being cooled by utilizing the evaporation heat of the solvent in the solution, so that the sodium hydrogen carbonate and the ammonium chloride in the solution are precipitated and collected.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2010/103729 A1



NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, 添付公開書類:

CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
TD, TG).

海水にアンモニアを吹き込んで飽和させ、アンモニア飽和海水を生成し、前記アンモニア飽和海水に
対して非加熱状態の排ガスを接触させ、前記排ガス中の二酸化炭素を吸収させる。次いで、前記アンモ
ニア飽和海水が、前記二酸化炭素を吸収することによって生成した炭酸水素ナトリウム及び塩化アンモ
ニウムを含む溶液を、前記排ガスの圧力を利用して噴霧するとともに、前記溶液中の溶媒の気化熱を利
用して冷却し、前記溶液中の前記炭酸水素ナトリウム及び前記塩化アンモニウムを沈殿させることによ
り回収する。

明 細 書

発明の名称：

海水を利用した排ガス中の二酸化炭素の除去方法及びシステム

技術分野

[0001] 本発明は、海水を利用した排ガス中の二酸化炭素の除去方法及びシステムに関する。

背景技術

[0002] 火力発電所やゴミ焼却所は、設置場所に制約が少ないために世界中で多くの場所に作られている。また、これらのプラントからは多量の二酸化炭素が排出されてしまうため、昨今の地球温暖化問題への関心および規制強化の背景を受けて、前記二酸化炭素の排出量の削減は急務となっている。

[0003] 前記二酸化炭素の排出量を削減すべく、前記プラントの高効率化を図る一方で、排出される二酸化炭素を吸収するための方法及びシステムの開発がなされている。例えば、特許文献 1 には、水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 及びアンモニア (NH_3) を反応させて水酸化アンモニウム (NH_4OH) を生成し、海水とともに所定の処理装置内に導入し、水酸化アンモニウム及び海水を含む溶液に対して二酸化炭素を含む排ガスを接触させることによって、前記二酸化炭素を吸収することが開示されている。

[0004] しかしながら、上記方法では、水酸化カルシウムは酸化カルシウム (CaO) の加水分解で作られ、酸化カルシウムは炭酸カルシウム (CaCO_3) の熱分解で作られる。炭酸カルシウムの熱分解に際しては、酸化カルシウムに加えて二酸化炭素も同じ割合（等モル）で生成される。したがって、上記方法では、二酸化炭素を吸収するために使用する原料である水酸化アンモニウムを生成する際にも同じ量の二酸化炭素が生成されることになり、排ガス中の二酸化炭素は吸収できても、吸収した分に相当する二酸化炭素を生成してしまい、上述した二酸化炭素の排出量の低減という課題を達成することはできない。

- [0005] また、二酸化炭素を吸収する際には複数の反応生成物が作られるが、上記文献には前記反応生成物の処理については何ら開示されていない。したがって、上記文献に記載の技術を、実際のプラントから排出される二酸化炭素の吸収に対して実用することはできない。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：米国特許出願公開第2008/0173588号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明は、副次的な反応生成物の処理をも考慮した、火力発電所やゴミ焼却所等のプラントから排出される二酸化炭素の吸収に対して、実用可能な方法及びシステムを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明の一態様は、海水にアンモニアを吹き込んで飽和させ、アンモニア飽和海水を生成するステップと、前記アンモニア飽和海水に対して非加熱状態の排ガスを接触させ、前記排ガス中の二酸化炭素を吸収させる第1のステップと、前記アンモニア飽和海水が、前記二酸化炭素を吸収することによって生成した炭酸水素ナトリウム及び塩化アンモニウムを含む溶液を、前記排ガスの圧力を利用して噴霧するとともに、前記溶液中の溶媒の気化熱を利用して冷却し、前記溶液中の前記炭酸水素ナトリウム及び前記塩化アンモニウムを沈殿させることにより回収する第2のステップと、を具えることを特徴とする、海水を利用した排ガス中の二酸化炭素の除去方法に関する。
- [0009] また、本発明の一態様は、海水を100℃以上の温度の排ガスと接触させて水分を蒸発させ、塩分濃度を増大させた濃縮海水を生成する第1のステップと、前記濃縮海水にアンモニアを吹き込んで飽和させ、アンモニア飽和濃縮海水を生成する第2のステップと、前記アンモニア飽和濃縮海水に対して非加熱状態の排ガスを接触させ、前記排ガス中の二酸化炭素を吸収させる第

3のステップと、前記アンモニア飽和濃縮海水が前記二酸化炭素を吸収することによって生成した炭酸水素ナトリウムの沈殿物を回収する第4のステップと、前記アンモニア飽和濃縮海水が前記二酸化炭素を吸収することによって生成した塩化アンモニウムを含む溶液を、前記非加熱状態の排ガスの圧力を利用して噴霧するとともに、前記溶液中の溶媒の気化熱を利用して冷却し、前記塩化アンモニウムを沈殿させて回収する第5のステップと、を具えることを特徴とする、海水を利用した排ガス中の二酸化炭素の除去方法に関する。

- [0010] また、本発明の一態様は、海水にアンモニアを吹き込んで飽和させることによって得たアンモニア飽和海水を貯留するとともに、前記アンモニア飽和海水に対して非加熱状態の排ガスを接触させ、前記排ガス中の二酸化炭素を吸収させるための二酸化炭素吸収槽と、前記アンモニア飽和海水に対して、前記排ガス中の二酸化炭素を吸収させることによって生成した炭酸水素ナトリウム及び塩化アンモニウムを含む溶液を貯留する貯留槽と、前記溶液を、前記排ガスの圧力を利用して噴霧するとともに、前記溶液中の溶媒の気化熱を利用して冷却し、前記溶液中の前記炭酸水素ナトリウムを沈殿させて回収する第1の沈殿槽と、前記溶液を、前記排ガスの圧力を利用して噴霧するとともに、前記溶液中の前記溶媒の気化熱を利用して冷却し、前記溶液中の前記塩化アンモニウムを沈殿させて回収する第2の沈殿槽と、を具えることを特徴とする、海水を利用した排ガス中の二酸化炭素の除去システムに関する。

発明の効果

- [0011] 本発明によれば、副次的な反応生成物の処理をも考慮した、火力発電所やゴミ焼却所等のプラントから排出される二酸化炭素の吸収に対して、実用可能な方法及びシステムを提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0012] [図1]第1の実施形態における海水を利用した排ガス中の二酸化炭素除去システムの概略構成を示す図である。

[図2] 第2の実施形態における海水を利用した排ガス中の二酸化炭素除去システムの概略構成を示す図である。

[図3] 第3の実施形態における海水を利用した排ガス中の二酸化炭素除去システムの概略構成を示す図である。

[図4] 第4の実施形態における海水を利用した排ガス中の二酸化炭素除去システムの概略構成を示す図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の詳細、並びにその他の特徴及び利点について説明する。

[0014] (第1の実施形態)

図1は、本実施形態における海水を利用した排ガス中の二酸化炭素除去システムの概略構成を示す図である。

[0015] 図1から明らかなように、本実施形態における二酸化炭素除去システム10は、上流側から順次に、二酸化炭素吸収槽11、第1の貯留槽12、第1の沈殿槽13及び第2の沈殿槽14が設けられている。二酸化炭素吸収槽11は、以下に説明するように、排ガス中の二酸化炭素の吸収を行うための槽であり、第1の貯留槽12は、二酸化炭素吸収槽11で二酸化炭素を吸収した結果生成した炭酸水素ナトリウム及び塩化アンモニウム溶液を貯留するための槽である。また、第1の沈殿槽13及び第2の沈殿槽14は、それぞれ前記溶液から、炭酸水素ナトリウム及び塩化アンモニウムを沈澱させて回収するための槽である。

[0016] また、第2の沈殿槽14の下流側には、前記塩化アンモニウム溶液から前記塩化アンモニウムを除去した後の、希薄塩化アンモニウム水溶液を貯留するための第2の貯留槽15が設けられており、第2の貯留槽15と並列に設けられ、生成した水蒸気を冷却して回収するための冷却槽16及び前記水蒸気を冷却することによって得た真水を貯留するための第3の貯留槽17が設けられている。

[0017] 図1に示す二酸化炭素除去システム10を用いた二酸化炭素の除去については、以下のようにして行う。

[0018] 最初に、二酸化炭素吸収槽 11 内に、パイプ 21 から海水を供給して充填するとともに、アンモニア供給タンク 18 よりパイプ 23 を介してアンモニアを供給し、海水に対して飽和させてアンモニア飽和海水を生成する。そして、パイプ 22 を介して非加熱状態の排ガスを二酸化炭素吸収槽 11 内に導入し、前記アンモニア飽和海水と接触させる。

[0019] すると、以下に示すような反応式 (1) に従って、上記排ガス中の二酸化炭素が前記アンモニア飽和海水と化学的に反応し、このような化学的な反応を通じて吸収されることになる。なお、(1) 式はアンモニアソーダ法の炭酸ナトリウムを製造する際に出現する反応式の一つと同じである。また、上記非加熱状態の排ガスにおける“非加熱状態”とは、特定の目的で積極的に加熱を実施していない状態の排ガスを意味し、例えば室温 (20℃程度) の排ガスを意味するものである。

[0020] $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} \quad \cdots (1)$

[0021] (1) 式から明らかなように、二酸化炭素吸収槽 11 内で二酸化炭素の吸収が行われると、それに伴って反応生成物である炭酸水素ナトリウム (重曹) 及び塩化アンモニウムが生成される。したがって、続く工程では、前記炭酸水素ナトリウム (重曹) 及び前記塩化アンモニウムを回収する工程が必要になる。

[0022] 本実施形態では、二酸化炭素吸収槽 11 からパイプ 26 内を通過して第 1 の沈殿槽 13 に導入される前記排ガスの圧力を利用し、前記炭酸水素ナトリウム (重曹) 及び前記塩化アンモニウムを含む溶液を、パイプ 24 を介して一旦第 1 の貯留槽 12 内に貯留させた後、パイプ 25 を介して第 1 の沈殿槽 13 に移送する。

[0023] なお、前記排ガスは、二酸化炭素吸収槽 11 内を通過した後に利用されるため、二酸化炭素吸収槽 11 内に導入される以前には、前記排ガスがたとえ高温の状態であっても、二酸化炭素吸収槽 11 内のアンモニア飽和海水によって冷却され、第 1 の沈殿槽 13 内に導入する際には冷却された状態で導入されるようになる。

- [0024] 塩化アンモニウムの溶解度は、炭酸水素ナトリウムの溶解度に比較して高く、例えば室温（20℃程度）では、7倍の大きさとなる。したがって、本実施形態においては、最初に第1の沈殿槽13において上記炭酸水素ナトリウムを沈殿させた後、回収する。具体的には、第1の沈殿槽13において、前記炭酸水素ナトリウム及び前記塩化アンモニウムを含む溶液を噴霧させる。すると、前記溶液中の溶媒が蒸発するとともに、前記溶媒が気化するようになるので、この際の気化熱によって前記溶液が冷却され、その温度が低下するようになる。なお、前記溶媒は、主として水であるが、未反応のアンモニア等も含むことができる。
- [0025] この結果、前記溶液を構成する海水における塩分の溶解度が、前記溶液中の前記炭酸水素ナトリウムの溶解度とほぼ同一あるいはそれを超えるようになるので、前記炭酸水素ナトリウム溶液中には最早炭酸水素ナトリウムが溶解することができず、沈殿するようになる。したがって、生成した沈殿物を回収することにより、上述のように二酸化炭素を吸収することによって生成した反応生成物である炭酸水素ナトリウムの回収を行うことができる。
- [0026] 例えば、海水の塩分濃度は3.5重量%（0.6mol/l）であるので、上述のような排ガスを利用した噴霧によって、水分の一部を蒸発させ、さらに気化熱によって0℃ちかくまで冷却できれば、炭酸水素ナトリウムの溶解度0.77mol/lとほぼ同等、あるいはこれを超えるようにすることができ、上記炭酸水素ナトリウムを沈殿することができるようになる。
- [0027] 次に、第1の沈殿槽13から、残った塩化アンモニウムを含む溶液を、パイプ28を介して第2の沈殿槽14内に導入する。この際にも、前記排ガスの圧力を利用して前記溶液を第2の沈殿槽14において噴霧するようにする。これによって、上記炭酸水素ナトリウムの場合と同様に、前記溶液を構成する海水における塩分の溶解度が、前記溶液中の塩化アンモニウムの溶解度とほぼ同一あるいはそれを超えるようになるので、前記溶液中には最早塩化アンモニウムが溶解することができず、沈殿するようになる。したがって、生成した沈殿物を回収することによって、上述のように二酸化炭素を吸収

することによって生成した反応生成物である塩化アンモニウムの回収を行うことができる。

[0028] なお、第2の沈殿槽14内で上記塩化アンモニウムを沈殿させた後に得られる希薄塩化アンモニウム水溶液は、パイプ31を通して第2の貯留槽15に貯留される。

[0029] また、第1の沈殿槽13及び第2の沈殿槽14で噴霧した際に生じた水蒸気は、冷却槽16を通して真水化され、第3の貯留槽17に貯留されるようになる。

[0030] なお、二酸化炭素が除去された後の上記排ガスは、冷却槽16からパイプ32を通じて外部に放出される。

[0031] このように、本実施形態においては、海水とアンモニアとを用いたアンモニア飽和海水を用いて二酸化炭素を吸収しており、多量の二酸化炭素を副次的に生成する原料を使用していないので、別途吸収した二酸化炭素と等モルの二酸化炭素を生成してしまうようなことがなく、二酸化炭素の吸収及び回収を実際に実現させることができる。また、副次的な反応生成物である炭酸水素ナトリウム及び塩化アンモニウムの回収も行うことができるので、火力発電所やゴミ焼却所等のプラントから排出される二酸化炭素の吸収に対して、実用可能な方法及びシステムを提供することができる。

[0032] 実際、1 g (0.023 mol) の二酸化炭素を吸収するのに、当モルのアンモニアが必要なので、このときのアンモニアの量は0.39 gである。アンモニア1 g 当たり製造するのに発生する二酸化炭素はe a s y - L C A (東芝製) の原単位データ (2000年) によれば0.36 gであるので0.39 g では0.14 g 発生することになる。これより他は省略すると、二酸化炭素最小発生量は1.14 g と見積もれ、このうち1 g が100%の収率で吸収固定化されるとすれば、固定化率は87.9%となる。これはスケールが大きくなっても同じ比になるので、本実施形態では約88%の二酸化炭素回収率 (固定率) を達成することができる。

[0033] なお、上記炭酸水素ナトリウムは重曹として使用でき、上記塩化アンモニ

ウムは肥料として使用することができるので、上述のようにして二酸化炭素を吸収した際に生成する反応生成物は、人体に有害な物質としてではなく、資源として再利用できるものである。さらに、本実施形態においては、上述のようにして二酸化炭素を吸収する際に、海水の一部を真水化することができる。

[0034] したがって、本実施形態における二酸化炭素の回収方法及びシステムは、環境破壊等を引き起こすことのない、優れた回収方法及びシステムであることが分かる。

[0035] なお、本実施形態において、冷却槽 16 から排出された排ガスは、その二酸化炭素濃度に応じて、図 1 に示すシステム内を循環するようにし、複数回の処理に供するようにすることもできる。また、第 1 の沈殿槽 13 及び第 2 の沈殿槽 14 で噴霧を行う際に、別ルートで高温の排ガスを導入し、溶媒、すなわち水分等の蒸発を促進させるようにすることもできる。

[0036] (第 2 の実施形態)

図 2 は、本実施形態における海水を利用した排ガス中の二酸化炭素除去システムの概略構成を示す図である。

[0037] 図 2 から明らかなように、本実施形態における二酸化炭素除去システム 40 は、上流側から順次に、海水濃縮槽 41、第 1 の貯留槽 42、二酸化炭素吸収槽 43 及び沈殿槽 44 が設けられている。海水濃縮槽 41 は、以下に説明するように、二酸化炭素吸収槽 43 で、二酸化炭素の吸収と反応生成物である炭酸水素ナトリウムとの沈殿を同時に生ぜしめるような濃度にまで海水中の塩分濃度を増大させるための槽であり、第 1 の貯留槽 42 は、海水濃縮槽 41 で濃縮された海水を貯留するための槽である。

[0038] また、二酸化炭素吸収槽 43 は、上述のように、二酸化炭素の吸収と反応生成物である炭酸水素ナトリウムとの沈殿を同時に生ぜしめるための槽であり、沈殿槽 44 は、反応生成物である塩化アンモニウムを沈殿させて回収するための槽である。

[0039] また、沈殿槽 44 の下流側には、前記塩化アンモニウムを含む溶液から前

記塩化アンモニウムを除去した後の、希薄塩化アンモニウム水溶液を貯留するための第2の貯留槽45が設けられている。さらに、海水濃縮槽41の下流側には、海水を濃縮することによって生じた水蒸気を冷却し、真水化するための冷却槽46と、得られた真水を貯留するための第3の貯留槽47が設けられている。

[0040] 図2に示す二酸化炭素除去システム40を用いた二酸化炭素の除去については、以下のようにして行う。

[0041] 最初に、海水濃縮槽41内に、パイプ51から海水を供給して充填するとともに、パイプ52を介して100℃以上の温度の排ガスを導入する。このような高温の排ガスは、例えば火力発電所やゴミ焼却所から排出された排ガスをそのまま使用することができる。この場合、海水濃縮槽41内では、前記排ガスによって前記海水の水分が蒸発し、前記海水中の塩分濃度を3.5重量% (0.6 mol/l) から例えば25重量% (4.3 mol/l) 程度にまで増大させる。なお、食塩の飽和濃度は、30重量%以下であるので、上記海水中の塩分濃度を、30重量%を超えて増大させることは困難である。

[0042] なお、上記排ガスの温度の上限は、図2に示すシステム、特に海水濃縮槽41に対して影響を与えないものであれば特に限定されるものではないが、現状では、200℃程度である。

[0043] その後、得られた濃縮海水を、パイプ53を介して第1の貯留槽42内に貯留した後、パイプ54から二酸化炭素吸収槽43内に導入する。一方、アンモニア供給タンク48よりパイプ57を介してアンモニアを供給し、前記濃縮海水に対して飽和させてアンモニア飽和濃縮海水を生成する。そして、パイプ55及び56を介して、海水濃縮槽41で冷却された前記排ガスを二酸化炭素吸収槽43内に導入し、前記アンモニア飽和濃縮海水と接触させる。

[0044] この場合も、上述した反応式(1)に従って、上記排ガス中の二酸化炭素が前記アンモニア飽和濃縮海水と化学的に反応し、このような化学的な反応

を通じて吸収されることになる。同時に、反応生成物である炭酸水素ナトリウム（重曹）は、上記アンモニア飽和濃縮海水の塩分濃度が最早 25 重量%（4.3 mol/l）程度にまで増大しているので、前記炭酸水素ナトリウムは、最早前記アンモニア飽和濃縮海水中に溶解することができず、上記第 1 の実施形態で説明したような噴霧を行うことなく沈殿するようになる。

[0045] 一方、同じく反応生成物である塩化アンモニウムは、上述したように、上記炭酸水素ナトリウムの 7 倍の溶解度を有するので、二酸化炭素吸収槽 43 内では直接沈殿することはない。

[0046] したがって、前記塩化アンモニウムを含む溶液は、パイプ 58 を介して沈殿槽 44 内に導入する。この際、前記排ガスの圧力を利用して前記溶液を沈殿槽 44 において噴霧するようにする。これによって、前記溶液の溶媒、主として水分が蒸発するとともに、前記溶媒が気化熱によって冷却されるようになるので、前記溶液を構成する海水における塩分の溶解度が、前記溶液中の塩化アンモニウムの溶解度とほぼ同一あるいはそれを超えるようになる。結果として、上記塩化アンモニウム塩は沈殿し、生成した沈殿物を回収することによって、前記塩化アンモニウムの回収を行うことができる。

[0047] なお、沈殿槽 44 内で上記塩化アンモニウムを沈殿させた後に得られる希薄塩化アンモニウム水溶液は、パイプ 59 を通って第 2 の貯留槽 45 に貯留される。

[0048] また、海水濃縮槽 41 に上記高温の排ガスを導入することによって生じた水蒸気は、冷却槽 46 を通って真水化され、第 3 の貯留槽 47 に貯留されるようになる。

[0049] なお、二酸化炭素が除去された後の上記排ガスは、二酸化炭素吸収槽 43 からパイプ 61 を通じて外部に放出される。

[0050] このように、本実施形態においても、海水とアンモニアとを用いたアンモニア飽和濃縮海水を用いて二酸化炭素を吸収しており、多量の二酸化炭素を副次的に生成する原料を使用していないので、別途吸収した二酸化炭素と等モルの二酸化炭素を生成してしまうようなことがなく、二酸化炭素の吸収及

び回収を実際に実現させることができる。また、副次的な反応生成物である炭酸水素ナトリウム及び塩化アンモニウムの回収も行うことができるので、火力発電所やゴミ焼却所等のプラントから排出される二酸化炭素の吸収に対して、実用可能な方法及びシステムを提供することができる。

[0051] その他の特徴及び利点については、上記第 1 の実施形態と同様である。例えば、沈殿槽 4 4 内で生じた水蒸気を冷却するための冷却槽及び貯留するための第 4 の貯留槽を設けることもできる。

[0052] (第 3 の実施形態)

図 3 は、本実施形態における海水を利用した排ガス中の二酸化炭素除去システムの概略構成を示す図である。本実施形態は、図 1 に関連した第 1 の実施形態の変形例である。具体的には、図 1 に示す第 2 の沈殿槽 1 4 に代えて排ガス加熱槽 7 1 が設けられ、その上方に冷却槽 1 6 に連結するパイプ 1 6 に代えてアンモニア供給タンク 1 8 に連結されたパイプ 7 2 が設けられている点で相違する。したがって、以下においては、これらの相違点についてのみ説明する。

[0053] 二酸化炭素吸収槽 1 1 における二酸化炭素の吸収、及び第 1 の沈殿槽 1 3 における反応生成物である炭酸水素ナトリウムの沈殿回収は、上記第 1 の実施形態と同様に行う。

[0054] 次いで、第 1 の沈殿槽 1 3 から残った上記塩化アンモニウムを含む溶液を、パイプ 2 8 を介して排ガス加熱槽 7 1 内に導入する。この場合、排ガス加熱槽 7 1 には、図示しないパイプを介して 100℃以上の温度の排ガスを接触させる。この排ガスの接触は、排ガス加熱槽 7 1 に対して直接吹き付けることもできるが、図示しない熱交換器を介して前記排ガスの温度のみを取り出し、排ガス加熱槽 7 1 を加熱することもできる。なお、前記排ガスの温度の上限は、上記第 2 の実施形態の場合と同様である。

[0055] この場合、排ガス加熱槽 7 1 中の塩化アンモニウムは、反応式 (2) に従って熱分解し、アンモニアが生成されるようになる。したがって、排ガス加熱槽 7 1 で生成したアンモニアを、パイプ 7 2 を介してアンモニア供給タン

ク 18 に供給するようにすれば、本来、回収物として取り扱われるべき反応生成物の塩化アンモニウムを、図 3 に示す本実施形態のシステムに対して直接的に再利用することができる。すなわち、前記塩化アンモニウムの直接的な有効利用を実現することができる。

[0056] $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HCl} \quad \cdots (2)$

[0057] なお、生成した塩酸（HCl）は、パイプ 31 より外部に取り出される。

[0058] また、その他の特徴及び利点については、上記第 1 の実施形態と同様である。

[0059] 上記排ガス加熱槽 71 は、図 2 に関連して説明した第 2 の実施形態における沈殿槽 44 に代えて設けることもできる。この場合においても排ガス加熱槽 71 の作用効果は、上述した場合と同様である。したがって、排ガス加熱槽 71 を設ける態様は、第 2 の実施形態の変形例とすることもできる。

[0060] （第 4 の実施形態）

図 4 は、本実施形態における海水を利用した排ガス中の二酸化炭素除去システムの概略構成を示す図である。本実施形態は、図 2 に関連した第 2 の実施形態の変形例である。

[0061] 具体的には、図 2 に示す濃縮海水槽 41 に代えて逆浸透膜法を用いた淡水化プラント 81 を設けている点で相違する。また、これに伴って、二酸化炭素吸収以前に水蒸気が発生しないので、冷却槽 46 及び第 3 の貯留槽 47 の代わりに、上記第 1 の実施形態と同様に、反応生成物である塩化アンモニウム溶液から塩化アンモニウムを除去した後の、希薄塩化アンモニウム水溶液を貯留するための第 2 の貯留槽 45 と並列に冷却槽 16 及び第 3 の貯留槽 17 が設けられている。

[0062] 逆浸透膜法を用いた淡水化プラント 81 は、浸透膜の海水側に圧力を加えて真水を反対側に染み出させる。この過程を続けると海水側は濃縮されて高濃度の塩水になる。したがって、本実施形態では、前記浸透膜の海水側の水を濃縮海水として取り出して、第 2 の実施形態における濃縮海水槽 41 で得られた濃縮海水の代わりに使用する。なお、後の二酸化炭素の吸収及び反応

生成物である炭酸水素ナトリウム、塩化アンモニウムの回収は上記第 2 の実施形態と同様にして実施する。

[0063] また、噴霧の際に生じた水蒸気は、冷却槽 16 及び第 3 の貯留槽 17 を用い、上記第 1 の実施形態で説明したようにして真水化し、貯留する。

[0064] なお、その他の特徴及び利点については、上記第 1 の実施形態と同様である。

[0065] また、第 3 の実施形態に示すように、沈殿槽 44 に代えて排ガス加熱槽 71 を設けることもできる。この場合においても排ガス加熱槽 71 の作用効果は、上述した場合と同様である。したがって、排ガス加熱槽 71 を設ける態様は、第 4 の実施形態の変形例とすることもできる。

[0066] 以上、本発明を上記具体例に基づいて詳細に説明したが、本発明は上記態様に限定されるものではなく、本発明の範疇を逸脱しない限りにおいてあらゆる変更や変形が可能である。

[0067] 例えば、上記いずれの実施形態においても、二酸化炭素の吸収及び反応生成物の回収の過程で生じた水蒸気を冷却し、真水として回収しているが、かかる工程は本発明の必須の工程ではなく、必要に応じて省略することもできる。

請求の範囲

- [請求項1] 海水にアンモニアを吹き込んで飽和させ、アンモニア飽和海水を生成するステップと、
- 前記アンモニア飽和海水に対して非加熱状態の排ガスを接触させ、前記排ガス中の二酸化炭素を吸収させる第1のステップと、
- 前記アンモニア飽和海水が、前記二酸化炭素を吸収することによって生成した炭酸水素ナトリウム及び塩化アンモニウムを含む溶液を、前記排ガスの圧力を利用して噴霧するとともに、前記溶液中の溶媒の気化熱を利用して冷却し、前記溶液中の前記炭酸水素ナトリウム及び前記塩化アンモニウムを沈殿させることにより回収する第2のステップと、
- を具えることを特徴とする、海水を利用した排ガス中の二酸化炭素の除去方法。
- [請求項2] 海水を100℃以上の温度の排ガスと接触させて水分を蒸発させ、塩分濃度を増大させた濃縮海水を生成する第1のステップと、
- 前記濃縮海水にアンモニアを吹き込んで飽和させ、アンモニア飽和濃縮海水を生成する第2のステップと、
- 前記アンモニア飽和濃縮海水に対して非加熱状態の排ガスを接触させ、前記排ガス中の二酸化炭素を吸収させる第3のステップと、
- 前記アンモニア飽和濃縮海水が前記二酸化炭素を吸収することによって生成した炭酸水素ナトリウムの沈殿物を回収する第4のステップと、
- 前記アンモニア飽和濃縮海水が前記二酸化炭素を吸収することによって生成した塩化アンモニウムを含む溶液を、前記非加熱状態の排ガスの圧力を利用して噴霧するとともに、前記溶液中の溶媒の気化熱を利用して冷却し、前記塩化アンモニウムを沈殿させて回収する第5のステップと、
- を具えることを特徴とする、海水を利用した排ガス中の二酸化炭素の

除去方法。

[請求項3] 前記第1のステップに代えて、逆浸透膜法を用いた淡水化プラントにおいて、塩分濃度を増大させた濃縮海水を生成するステップを具えることを特徴とする、請求項2に記載の海水を利用した排ガス中の二酸化炭素の除去方法。

[請求項4] 前記塩化アンモニア溶液を冷却し、前記塩化アンモニウムを沈殿させて回収することに代えて、

前記塩化アンモニウム溶液を、100℃以上の温度の排ガスによって加熱し、化学的に分解してアンモニアを生成し、このアンモニアを再度前記海水又は前記濃縮海水に吹き込むステップを具えることを特徴とする、請求項1に記載の海水を利用した排ガス中の二酸化炭素の除去方法。

[請求項5] 前記塩化アンモニア溶液を冷却し、前記塩化アンモニウムを沈殿させて回収することに代えて、

前記塩化アンモニウム溶液を、100℃以上の温度の排ガスによって加熱し、化学的に分解してアンモニアを生成し、このアンモニアを再度前記海水又は前記濃縮海水に吹き込むステップを具えることを特徴とする、請求項2に記載の海水を利用した排ガス中の二酸化炭素の除去方法。

[請求項6] 前記塩化アンモニア溶液を冷却し、前記塩化アンモニウムを沈殿させて回収することに代えて、

前記塩化アンモニウム溶液を、100℃以上の温度の排ガスによって加熱し、化学的に分解してアンモニアを生成し、このアンモニアを再度前記海水又は前記濃縮海水に吹き込むステップを具えることを特徴とする、請求項3に記載の海水を利用した排ガス中の二酸化炭素の除去方法。

[請求項7] 前記炭酸水素ナトリウム及び前記塩化アンモニウムを含む溶液、並びに前記塩化アンモニウムを含む溶液の少なくとも一方を噴霧させた

際に生じた水蒸気を冷却し、真水として回収する第3のステップを具えることを特徴とする、請求項1に記載の海水を利用した排ガス中の二酸化炭素の除去方法。

[請求項8] 前記炭酸水素ナトリウム及び前記塩化アンモニウムを含む溶液、並びに前記塩化アンモニウムを含む溶液の少なくとも一方を噴霧させた際に生じた水蒸気を冷却し、真水として回収する第6のステップを具えることを特徴とする、請求項2に記載の海水を利用した排ガス中の二酸化炭素の除去方法。

[請求項9] 前記炭酸水素ナトリウム及び前記塩化アンモニウムを含む溶液、並びに前記塩化アンモニウムを含む溶液の少なくとも一方を噴霧させた際に生じた水蒸気を冷却し、真水として回収する第6のステップを具えることを特徴とする、請求項3に記載の海水を利用した排ガス中の二酸化炭素の除去方法。

[請求項10] 前記海水を前記100℃以上の温度の排ガスと接触させた際に生じた水蒸気を冷却し、真水として回収する第6のステップを具えることを特徴とする、請求項2に記載の海水を利用した排ガス中の二酸化炭素の除去方法。

[請求項11] 海水にアンモニアを吹き込んで飽和させることによって得たアンモニア飽和海水を貯留するとともに、前記アンモニア飽和海水に対して非加熱状態の排ガスを接触させ、前記排ガス中の二酸化炭素を吸収させるための二酸化炭素吸収槽と、

前記アンモニア飽和海水に対して、前記排ガス中の二酸化炭素を吸収させることによって生成した炭酸水素ナトリウム及び塩化アンモニウムを含む溶液を貯留する貯留槽と、

前記溶液を、前記排ガスの圧力を利用して噴霧するとともに、前記溶液中の溶媒の気化熱を利用して冷却し、前記溶液中の前記炭酸水素ナトリウムを沈殿させて回収する第1の沈殿槽と、

前記溶液を、前記排ガスの圧力を利用して噴霧するとともに、前記

溶液中の前記溶媒の気化熱を利用して冷却し、前記溶液中の前記塩化アンモニウムを沈殿させて回収する第2の沈殿槽と、
を具備することを特徴とする、海水を利用した排ガス中の二酸化炭素の除去システム。

[請求項12]

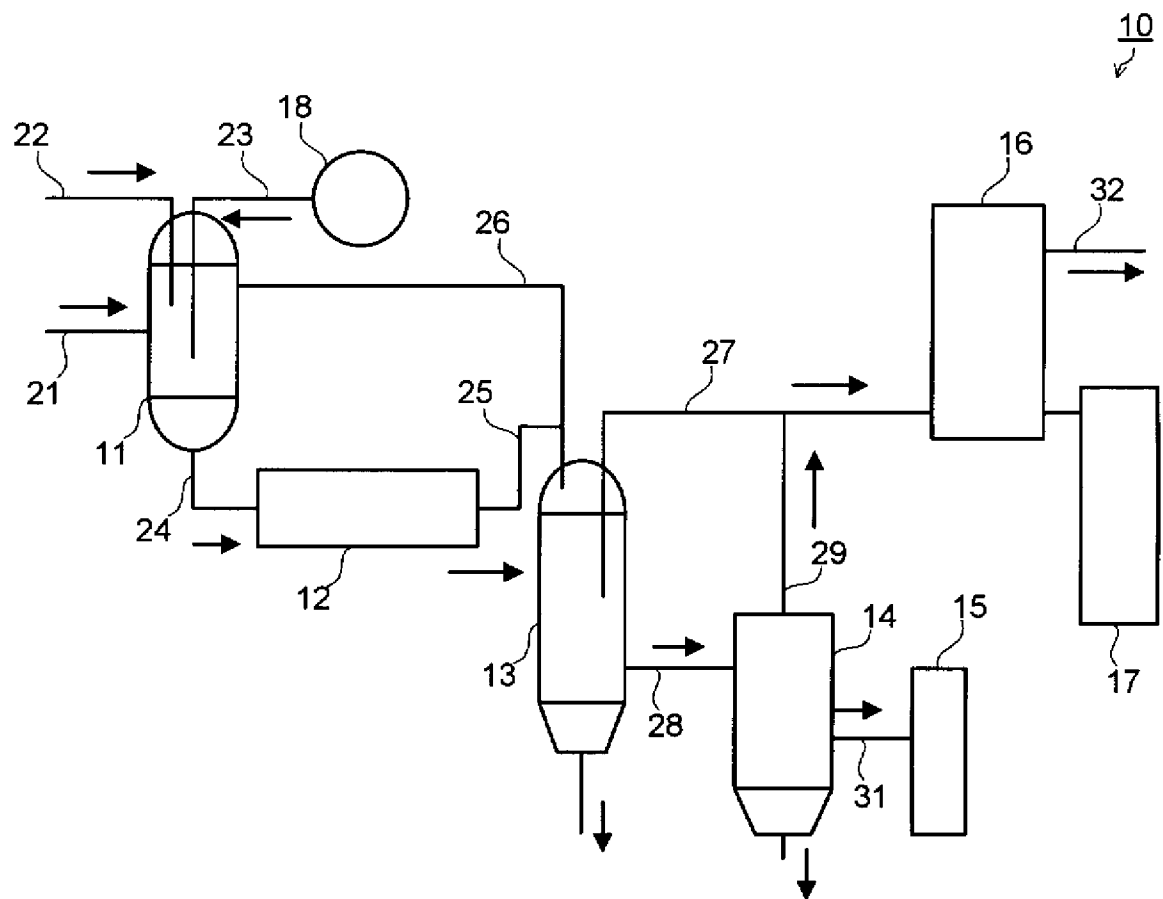
前記第1の沈殿槽に代えて、

前記塩化アンモニウム溶液を、100℃以上の温度の排ガスによって加熱し、化学的に分解してアンモニアを生成し、このアンモニアを再度前記海水又は前記濃縮海水に吹き込むための排ガス加熱槽を具備することを特徴とする、請求項11に記載の海水を利用した排ガス中の二酸化炭素の除去システム。

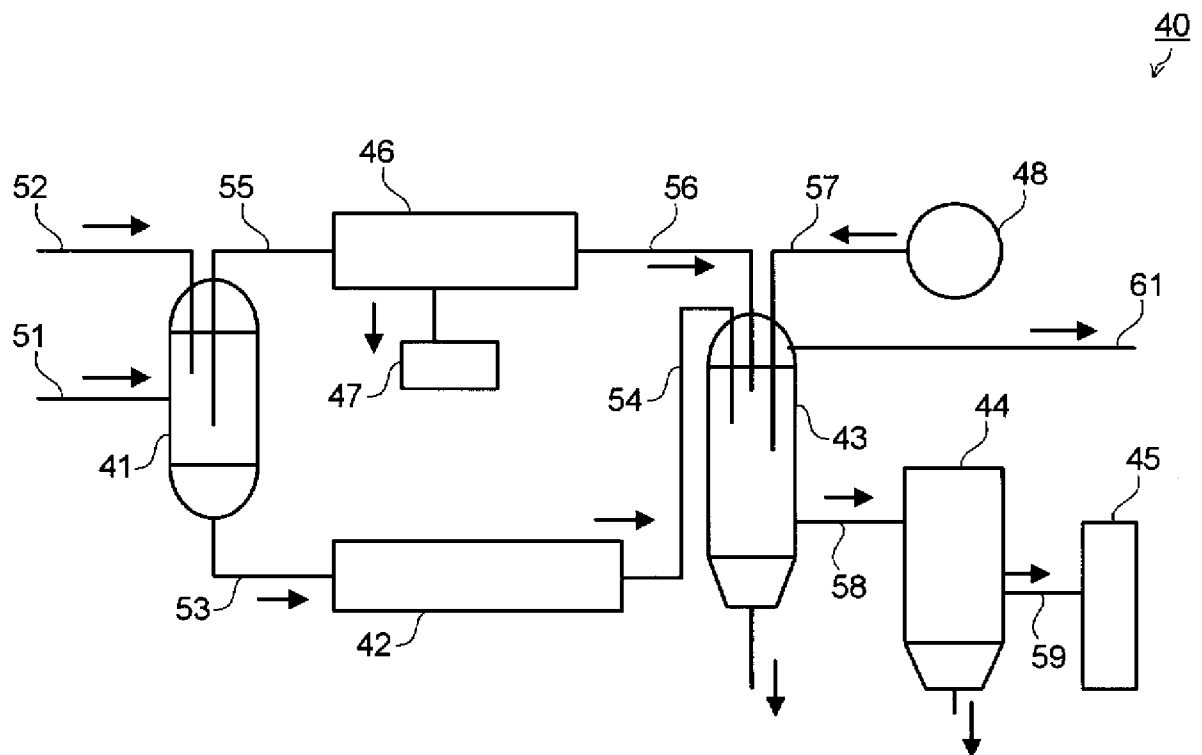
[請求項13]

前記第1の沈殿槽及び前記第2の沈殿槽の少なくとも一方において、前記溶液を噴霧することによって生じた水蒸気を冷却する冷却槽及び貯留するための第3の貯留槽を具備することを特徴とする、請求項11に記載の海水を利用した排ガス中の二酸化炭素の除去システム。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/000866

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D53/62(2006.01)i, B01D53/14(2006.01)i, B01D53/18(2006.01)i, C01B31/20(2006.01)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)

B01D53/62, B01D53/14, B01D53/18, C01B31/20

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

JSTPlus (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-352587 A (Toshiba Corp.), 16 December 2004 (16.12.2004), entire text; all drawings (Family: none)	1-13
A	JP 2008-296216 A (Posco), 11 December 2008 (11.12.2008), entire text; all drawings & US 2008/0307968 A1 & KR 10-0851493 B1 & KR 10-2009-0038623 A & CN 101318651 A	1-13
A	JP 2005-502460 A (Chevron USA Inc.), 27 January 2005 (27.01.2005), claim 1; paragraph [0025] & US 2003/0055117 A1 & GB 2382041 A & WO 2003/024604 A2 & ZA 200206896 A & NL 1021453 A1	1-13

☒ 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
18 May, 2010 (18.05.10)

Date of mailing of the international search report
01 June, 2010 (01.06.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/000866

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-140651 A (Inax Corp.), 23 May 2000 (23.05.2000), entire text; all drawings (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01D53/62 (2006.01)i, B01D53/14 (2006.01)i, B01D53/18 (2006.01)i, C01B31/20 (2006.01)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 (I P C))

Int.Cl. B01D53/62, B01D53/14, B01D53/18, C01B31/20

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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)

JSTPlus (JDreamII)

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
A	JP 2004-352587 A (株式会社東芝) 2004.12.16, 全文, 全図 (ファ ミリーなし)	1-13
A	JP 2008-296216 A (ポスコ) 2008.12.11, 全文, 全図 & US 2008/0307968 A1 & KR 10-0851493 B1 & KR 10-2009-0038623 A & CN 101318651 A	1-13

☒ 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

1 8 . 0 5 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 6 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

北村 英隆

4 Q

9 3 2 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 8

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
A	JP 2005-502460 A (シェブロン ユー. エス. エー. インコーポレイテッド) 2005. 01. 27, 請求項 1, 段落【0025】 & US 2003/0055117 A1 & GB 2382041 A & WO 2003/024604 A2 & ZA 200206896 A & NL 1021453 A1	1-13
A	JP 2000-140651 A (株式会社イナックス) 2000. 05. 23, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-13