

(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
2016 年 9 月 1 日(01.09.2016)



(10) 国際公開番号

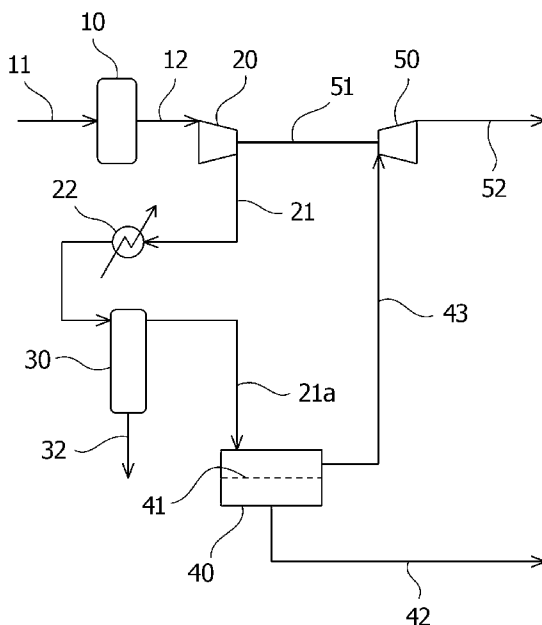
WO 2016/136046 A1

- (51) 国際特許分類:
C10L 3/10 (2006.01) F25J 1/00 (2006.01)
B01D 53/22 (2006.01) F25J 3/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/082071
- (22) 国際出願日: 2015 年 11 月 16 日(16.11.2015)
- (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 2015-036710 2015 年 2 月 26 日(26.02.2015) JP
- (71) 出願人: 三菱重工業株式会社 (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 田中 幸男 (TANAKA, Yukio); 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 秋山 知雄 (AKIYAMA, Tomoh); 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 吉山 隆士 (YOSHIYAMA, Ryuji); 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 江田 昌之 (EDA, Masayuki); 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 奥山 尚一, 外 (OKUYAMA, Shoichi et al.); 〒1000014 東京都千代田区永田町 2 丁目 1 3 番 5 号 赤坂エイトワンビル 7 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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: SYSTEM AND METHOD FOR REMOVING CARBON DIOXIDE FROM NATURAL GAS

(54) 発明の名称: 天然ガスから二酸化炭素を分離するシステム及び方法



(57) Abstract: Provided are a system and a method for removing carbon dioxide (CO₂) from natural gas whereby, in removing CO₂ from the natural gas using a gas separation membrane, clogging or deterioration of the gas separation membrane can be prevented even under conditions of boosting the natural gas. After removing hydrogen sulfide (H₂S) with an H₂S remover 10 from natural gas that is the starting gas, the natural gas, from which H₂S has been removed, is boosted with a compressor 20. Next, the thus boosted natural gas is cooled with a cooler 22 so that a portion of the gas is condensed. The condensed portion is removed by a gas/liquid separator 30. Then, CO₂ is removed from the natural gas, from which the condensed portion has been removed, using a CO₂ separator 40 provided with a separation membrane 41 for separating CO₂. The natural gas, from which CO₂ has been removed, is expanded with an expander 50 that shares a driving shaft 51 with the compressor 20 and thus energy is recovered.

(57) 要約: ガス分離膜で天然ガスからCO₂を除去する際に、天然ガスを昇圧する条件で行っても、ガス分離膜に閉塞が生じたり、劣化が生じたりすることを防ぐことができる、天然ガスから二酸化炭素を分離するシステム及び方法を提供する。H₂S除去器10で、原料ガスである天然ガスから硫化水素を除去した後、圧縮機20でこのH₂Sを除去した天然ガスを昇圧する。次に、この昇圧した天然ガスを冷却器22で冷却

してガスの一部を凝縮し、気液分離器30でこの凝縮成分を除去する。そして、CO₂を分離する分離膜41を備えるCO₂分離器40で、この凝縮成分を除去した天然ガスからCO₂を除去する。このCO₂を除去した天然ガスを、圧縮機20と駆動軸51を共有する膨張機50で膨張させてエネルギーを回収する。

WO 2016/136046 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

天然ガスから二酸化炭素を分離するシステム及び方法

技術分野

[0001] 本発明は、天然ガスから二酸化炭素（ CO_2 ）を分離するシステム及び方法に関する。

背景技術

[0002] ガス田や油田から産出される天然ガスには、 CO_2 等の不純物が多く含まれており、天然ガスから CO_2 等を除去した後に製品ガスとして出荷される。 CO_2 を除去する方法として、例えば、特開2005-296817号公報に開示されているように、アミン吸収液を用いて天然ガス中の CO_2 を吸収、除去する方法が知られている。この方法は、 CO_2 を吸収した吸収液を加熱して、 CO_2 を放出させて再生する必要があるため、特に CO_2 濃度が高い天然ガスを処理する場合、再生エネルギーが多大で、運転コストが非常にかかるという問題がある。

[0003] 一方、 CO_2 の選択性が高いガス分離膜を用いて、 CO_2 を除去する方法も知られている。特開2009-113994号公報には、対象ガスが発電プラントの排ガスであるが、排ガスをガスタービンの圧縮機で昇圧してからガス分離膜で CO_2 を除去する方法が開示されている。このようなガス分離膜を用いた方法は、アミン吸収法よりも運転コストに優れている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2005-296817号公報

特許文献2：特開2009-113994号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 天然ガスの主成分であるメタン（ CH_4 ）に対する CO_2 の選択性に優れ、

且つガス透過速度も高いガス分離膜が開発されてきているが、このような高性能のガス分離膜は非常に高価であるという問題がある。本願発明者らは、天然ガスを圧縮して昇圧することで、ガス分離膜を介して CO_2 の分圧差を拡大することができ、よって、所定のガス透過量に対して必要なガス分離膜の面積を低減することができ、ガス分離膜の設備コストが低減できることを見出したが、しかしながら、天然ガスを昇圧してガス分離膜で CO_2 を除去すると、ガス分離膜に閉塞や劣化が生じるという問題が起こった。

[0006] そこで、本発明は、上記問題に鑑み、ガス分離膜で天然ガスから CO_2 を除去する際に、天然ガスを昇圧する条件で行っても、ガス分離膜に閉塞が生じたり、劣化が生じたりすることを防ぐことができる、天然ガスから二酸化炭素を分離するシステム及び方法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

[0007] 本発明は、その一態様として、二酸化炭素および硫化水素を含有する天然ガスから二酸化炭素を分離するシステムであって、前記天然ガスから硫化水素を除去する硫化水素除去器と、前記硫化水素除去器で硫化水素を除去した天然ガスを昇圧する圧縮機と、前記圧縮機で昇圧した天然ガスを冷却し、ガスの一部を凝縮する冷却器と、前記冷却器で冷却した天然ガス中の凝縮成分を除去する気液分離器と、前記気液分離器で凝縮成分を除去した天然ガスから二酸化炭素を分離する分離膜を備える二酸化炭素分離器と、前記二酸化炭素分離器で二酸化炭素を分離した天然ガスを、膨張させて当該天然ガスからエネルギーを回収する膨張機を備えるものである。

[0008] なお、本明細書において、原料ガスとしての天然ガスとは、ガス田から産出される天然ガスのみならず、油田から石油に随伴して産出される随伴ガスや、シェールガス等の非在来型天然ガスを広く含むものである。原料ガスとしての天然ガスには、製品ガスとしての天然ガスの主成分であるメタンの他、 C_2 以上の炭化水素が含まれているとともに、不純物として、二酸化炭素および硫化水素も含まれている。

[0009] 前記冷却器は、前記圧縮機で昇圧した天然ガスと、前記膨張機で膨張させ

た天然ガスとの間で熱交換する熱交換器としてもよい。

[0010] 本発明に係るシステムは、前記二酸化炭素分離器で分離した二酸化炭素を含有するガスを昇圧する第二の圧縮機と、前記第二の圧縮機で昇圧した二酸化炭素を含有するガスを冷却して液化する第二の熱交換器と、この液化物に含まれるオフガスを分離する第二の気液分離器と、前記膨張機で膨張させた天然ガスを前記第二の熱交換器の冷熱源として供給するラインとを更に備えるようにしてもよい。

[0011] 本発明に係るシステムは、前記二酸化炭素分離器で二酸化炭素を分離した天然ガスを冷却し、ガスの一部を液化する第三の熱交換器と、前記第三の冷却器で冷却した天然ガスから液化分を分離する第三の気液分離器と、前記第三の気液分離器で液化分を分離した天然ガスを前記膨張機に供給するラインと、前記膨張機で膨張させた天然ガスを前記第三の熱交換器の冷熱源として供給するラインとを更に備えるようにしてもよい。

[0012] 本発明は、別の態様として、二酸化炭素および硫化水素を含有する天然ガスから二酸化炭素を分離する方法であって、前記天然ガスから硫化水素を除去するステップと、前記硫化水素を除去した天然ガスを圧縮して昇圧するステップと、前記昇圧した天然ガスを冷却し、ガスの一部を凝縮するステップと、前記冷却した天然ガス中の凝縮成分を除去するステップと、分離膜を用いて、前記凝縮成分が除去された天然ガスから二酸化炭素を分離するステップと、前記二酸化炭素が除去された天然ガスを膨張させて、当該天然ガスからエネルギーを回収するステップを含むものである。

[0013] 前記昇圧した天然ガスを冷却するステップは、前記昇圧した天然ガスと、前記膨張させた天然ガスとの間で熱交換することで行うようにしてもよい。

[0014] 本発明に係る方法は、前記分離膜を用いて分離した二酸化炭素を含有するガスを昇圧するステップと、前記昇圧した二酸化炭素を含有するガスを冷却して液化する第二の冷却ステップと、この液化物に含まれるオフガスを液化物から分離する第二の気液分離ステップとを更に含んでよく、前記二酸化炭素を含有するガスを冷却する第二の冷却ステップは、前記二酸化炭素を含有

するガスと、前記膨張させた天然ガスとの間で熱交換することで行うようにしてもよい。

- [0015] 本発明に係る方法は、前記分離膜を用いて二酸化炭素を分離した天然ガスを冷却し、ガスの一部を液化する第三の冷却ステップと、前記第三の冷却ステップで冷却した天然ガスから液化分を分離する第三の気液分離ステップとを更に含んでもよく、前記天然ガスを膨張させるステップは、前記第三の気液分離ステップで液化分を分離した天然ガスを膨張させるものであり、前記第三の冷却ステップが、前記二酸化炭素を分離した天然ガスと、前記膨張させた天然ガスとの間で熱交換することで行うようにしてもよい。

発明の効果

- [0016] 本発明者らは、ガス分離膜で天然ガスから CO_2 を分離する際に、天然ガス中に含まれる H_2S 及び水分が分離膜に吸着して分離膜の性能を低下させているということを見出した。また、ガス分離膜では、ガス分離膜に供給した天然ガスから結構な濃度の CO_2 が除去されることから、天然ガス中に含まれるその他の成分の分圧が上昇する。これら成分のうち、水分や、天然ガスの主成分であるメタンよりも高い沸点を有する成分である C_2 以上の炭化水素（天然ガス液、 NGL とも呼ばれる）は、その蒸気圧以上に分圧が上昇することから、分離膜表面で凝縮ないし析出し、分離膜を閉塞する原因となっていることを見出した。本発明によれば、原料ガスである天然ガスを昇圧する前に、天然ガスから H_2S を除去するとともに、昇圧後に天然ガスから水分および高沸点成分を除去するという構成にしたことから、分離膜に H_2S 及び水分が吸着すること並びに高沸点成分が凝縮、析出することを抑制することができ、よって、分離膜の性能低下や閉塞が起こるのを防ぐことができる。

図面の簡単な説明

- [0017] [図1]本発明に係る天然ガスから CO_2 を分離するシステムの一実施の形態を示す模式図である。

[図2]本発明に係る天然ガスから CO_2 を分離するシステムの異なる実施の形態を示す模式図である。

[図3]本発明に係る天然ガスから CO_2 を分離するシステムの別の実施の形態を示す模式図である。

[図4]本発明に係る天然ガスから CO_2 を分離するシステムの更に別の実施の形態を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、図面を参照して、本発明に係る天然ガスから CO_2 を分離するシステムおよび方法の実施の形態について説明する。

[0019] 図1に示すように、本実施の形態である天然ガスから CO_2 を分離するシステムは、 CO_2 および H_2S を含有する天然ガスから H_2S を除去する H_2S 除去器10と、この H_2S 除去器で H_2S を除去した天然ガスを昇圧する圧縮機20と、この圧縮機20で昇圧した天然ガスから CO_2 を分離する CO_2 分離器40と、この CO_2 分離器で CO_2 を分離した天然ガスを、膨張させて当該天然ガスからエネルギーを回収する膨張機50とを主に備える。

[0020] H_2S 除去器10には、原料ガスである CO_2 および H_2S を含有する天然ガスを本システムに供給する原料ガス供給ライン11を設ける。 H_2S 除去器10としては、特に限定されないが、吸着法や吸収法などを用いてガス中の H_2S を除去する装置が好ましい。原料ガスとしての天然ガスは、産地等によって異なるが、 H_2S を%オーダーで含有するものもある。 H_2S 除去器10は、この H_2S 濃度を0.5ppm以下までに除去する性能のものが好ましい。

[0021] H_2S 除去器10と圧縮機20は、 H_2S が除去された天然ガスが流れるライン12で接続する。圧縮機20は、詳しくは後述する膨張機50と駆動軸51を共有しており、膨張機50で得られた回転エネルギーの一部を圧縮機20の駆動に用いる構成となっている。また、圧縮機20は、対象ガスをパイプライン受入圧力（例えば、4MPaG以上）にまで昇圧することができる性能を有することが好ましい。

[0022] 圧縮機20と CO_2 分離器40は、昇圧された天然ガスが流れるライン21で接続する。このライン21に、本実施の形態では、天然ガスを冷却する冷却器22と、この冷却によって生じた凝縮液を天然ガスから除去する気液分

離器 30 を配置する。

[0023] 冷却器 22 は、特に限定されないが、例えば、圧縮機 20 で昇圧された天然ガスと冷却液を熱交換する構成を有する。冷却液としては、特に限定されないが、水などを用いることが好ましい。気液分離器 30 は、原料ガス中に含まれる水分および天然ガスの主成分であるメタンよりも高い沸点を有する成分（C2 以上の炭化水素）の凝縮液をガスから分離できる構成を有するものであれば、特に限定されない。気液分離器 30 には、凝縮液を系外に排出するライン 32 と、凝縮液を分離した天然ガスを CO₂ 分離器 40 に送るライン 21a を設ける。

[0024] CO₂ 分離器 40 は、CO₂/CH₄ の選択性に優れた分離膜 41 を備える。分離膜 41 としては、例えば、規則的な細孔を有するゼオライト膜や炭素膜などの無機膜が好ましい。

[0025] CO₂ 分離器 40 には、分離膜 41 を通過することによって天然ガスから分離された CO₂ ガスが流れるライン 42 を設ける。また、CO₂ 分離器 40 と膨張機 50 を、分離膜 41 を通過しなかった天然ガス、すなわち、CO₂ が除去された天然ガスが流れるライン 43 で接続する。

[0026] 膨張機 50 は、高圧の天然ガスを膨張させて、例えば、タービン翼を回転させる等して、回転力としてエネルギーを取り出すことができるものであれば、特に限定されるものではない。この回転力の一部は、駆動軸 51 を介して圧縮機 20 の駆動に利用するように構成されている。また、この回転力の一部は、発電機（図示省略）の駆動にも利用することができ、電力を得ることもできる。膨張機 50 には、製品ガスとして、CO₂ 及び H₂S が除去され且つ減圧された天然ガスが流れるライン 52 を設ける。

[0027] このような構成によれば、先ず、原料ガスである CO₂ および H₂S を含有する天然ガスが、ライン 11 を介して H₂S 除去器 10 に供給する。H₂S 除去器 10 では、H₂S 濃度を好ましくは 0.5 ppm 以下にまで除去する。H₂S が除去された天然ガスは、ライン 12 を介して圧縮機 20 に供給する。

[0028] 圧縮機 20 では、天然ガスの圧力を好ましくは約 4～20 MPa G の範囲

、より好ましくは約4～10 MPa Gの範囲にまで昇圧する。昇圧された天然ガスは、ライン21を介してCO₂分離器40に供給するが、CO₂分離器40に供給する前に、冷却器22で冷却して天然ガス中の水分および高沸点成分(C₂以上の炭化水素)を凝縮し、気液分離器30でこの凝縮液を天然ガスから分離する。冷却器22での冷却温度は、ガスの圧力および組成によって異なるが、ガス中の水分および高沸点成分が凝縮するように冷却する。

[0029] CO₂分離器40では、分離膜41を通過するCO₂ガスと、分離膜41を通過しないメタンを主成分とする天然ガスとに分離する。この時、CO₂分離器40に供給される天然ガスは昇圧されていることから、分離膜41を介してCO₂の分圧差が拡大されており、よって、分離膜の面積に対するガス透過量を向上させることができる。換言すれば、所定のガス透過量に対して必要な分離膜の面積を低減することができるので、高価な分離膜の設備コストを低減することができる。

[0030] また、CO₂分離器40に供給される天然ガスは、H₂Sが除去されているので、分離膜41にH₂Sが凝縮、滞留して分離膜41を劣化させることを防ぐことができる。更に、CO₂分離器40に供給される天然ガスは、水分および高沸点成分(C₂以上の炭化水素)が除去されているので、分離膜41に水分および高沸点成分が凝縮して分離膜41を閉塞することを防ぐことができる。

[0031] CO₂分離器40でCO₂が除去された天然ガスは、ライン43を介して膨張機50に供給する。膨張機50では、供給された天然ガスの圧力を、製品ガスとしての受入圧力となるまで膨張させ、回転力としてエネルギーを取り出す。この回転力の一部は、駆動軸51を介して圧縮機20を駆動することで、圧縮機20の運転コストを低減することができる。このように圧縮機20の運転コストを低減できるので、従来のCO₂吸収法および膜分離法に比べて、運転コストを大幅に改善することができる。減圧された天然ガスは、ライン52を介して製品ガスとして提供する。

[0032] 図2に示す実施の形態について説明する。なお、図1に示す実施の形態と

同様の構成については同じ符号を付し、その構成および作用についての説明は省略する。

[0033] 本実施の形態では、図 1 に示す冷却器 22 を、熱交換器 23 とした。この熱交換器 23 は、圧縮機 20 で昇圧した天然ガスと、膨張機 50 で減圧させた天然ガスとの間で熱交換する構成を有する。また、気液分離器 30 と CO_2 分離器 40 との間のライン 21a には、天然ガスを加熱するための加熱器 33 を設ける。

[0034] このような構成によれば、熱交換器 23 には、圧縮機 20 で昇圧された天然ガスを供給するとともに、膨張機 50 で減圧された天然ガスを供給することから、ライン 52 の減圧された天然ガスの冷熱を利用して、ライン 21 の天然ガスを図 1 の冷却器 22 と同様に冷却し、ガス中の水分および高沸点成分（ C_2 以上の炭化水素）を凝縮することができる。これによって、天然ガス中の水分および高沸点成分を凝縮するための冷却動力を削減することができ、更なる運転コストの低減を図ることができる。熱交換器 23 で冷熱が利用された天然ガスは、ライン 53 を介して製品ガスとして提供する。

[0035] また、本実施の形態では、気液分離器 30 で水分および高沸点成分の凝縮液を天然ガスから除去した後、この天然ガスを加熱器 33 で加熱する。天然ガスの温度は、好ましくは約 $20 \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲、より好ましくは約 $30 \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲にまで加熱することが好ましい。このように CO_2 分離器 40 前に天然ガスを加熱しておくことで、分離性能を十分に発揮できるだけでなく、膨張機 50 で天然ガスを減圧する際に膨張機 50 内及び熱交換器 23 で液滴が固化して膨張機 50 や熱交換器 23 を損傷するのを防止することができる。

[0036] 図 3 に示す実施の形態について説明する。なお、図 1 に示す実施の形態と同様の構成については同じ符号を付し、その構成および作用についての説明は省略する。

[0037] 本実施の形態のシステムは、図 1 に示す構成に加えて、 CO_2 分離器 40 で分離した CO_2 ガスを昇圧する CO_2 用圧縮機 60 と、この昇圧した CO_2 ガス

を冷却して液化する CO_2 用冷却器62と、この液化した CO_2 中の含まれるオフガスを分離する CO_2 用気液分離器70とを更に備えるものである。

[0038] また、図1に示す気液分離器30を、天然ガス中に含まれる水分を吸着する吸着器36とした。吸着器36は、モレキュラーシーブやシリカゲル等の天然ガスから水分を吸収、除去できる吸着剤が充填されている。このような吸着器36を配置することで、原料ガスである天然ガス中の高沸点成分の濃度が低い場合には、 CO_2 分離器40の分離膜41で CO_2 が除去されても高沸点成分の分圧が蒸気圧以上に上昇しないので、分離膜41での凝縮、液化が発生することを十分に防ぐことができる。

[0039] CO_2 用圧縮機60と CO_2 用冷却器62は、 CO_2 用圧縮機60で昇圧された CO_2 ガスが流れるライン61で接続する。 CO_2 用圧縮機60は、冷却後に CO_2 ガスが液化可能な圧力にまで昇圧できる性能を有するものが好ましい。また、 CO_2 用冷却器62には、昇圧された CO_2 ガスとの熱交換を行う冷熱源を供給するために、膨張機50で減圧された天然ガスが流れるライン52を接続する。

[0040] CO_2 用気液分離器70には、 CO_2 用冷却器62で冷却された CO_2 を供給するライン63と、 CO_2 用気液分離器70で分離した液化 CO_2 を排出するライン71と、 CO_2 用気液分離器70で分離したオフガスを排出するライン72を設ける。このライン72は、オフガスを CO_2 分離器40のスweepガスとして再利用するために CO_2 分離器40へと接続する。また、このライン72には、バルブ73を設け、オフガスを燃料等などに再利用するために系外に提供するライン74も設けることができる。さらに、ライン72には、オフガスをスweepガスとして再利用する場合に、オフガスを加熱するための加熱器75を設ける。

[0041] このような構成によれば、 CO_2 分離器40で分離された CO_2 ガスは、ライン42を介して CO_2 用圧縮機60に供給し、冷却後に液化可能な圧力まで昇圧する。そして、この昇圧された CO_2 ガスは、ライン61を介して CO_2 用冷却器62に供給し、膨張機50で減圧された天然ガスの冷熱によって、

臨界温度以下の温度まで冷却して液化を行う。液化 CO_2 は、ライン63を介して CO_2 用気液分離器70に供給し、メタン等のオフガスを分離する。オフガスを分離した液化 CO_2 は、例えば、ポンプ昇圧し、油田などの地中への貯留（CCS）や石油回収増進法（EOR）用の CO_2 として用いることができる。

[0042] 一方、オフガスは、ボイラ等の燃料として使用することができる。また、オフガスは、 CO_2 分離器40に供給してスweepガスとしても利用することができる。このようにメタンを主成分とするオフガスをスweepガスとして用いることで、分離膜の面積当たりのガス透過量を向上させることができるので、 CO_2 分離器40に設ける分離膜41の面積を減らして、分離膜の設置コストを低減することができる。

[0043] 図4に示す実施の形態について説明する。なお、図1に示す実施の形態と同様の構成については同じ符号を付し、その構成および作用についての説明は省略する。

[0044] 本実施の形態のシステムは、図1に示す構成に加えて、 CO_2 分離器40で分離した CO_2 ガスを昇圧する CO_2 用圧縮機60aと、 CO_2 分離器40で CO_2 を分離した天然ガスを冷却して天然ガス中に残る高沸点成分（ C_2 以上の炭化水素）を液化する高沸点成分用冷却器44と、高沸点成分用熱交換器45と、この高沸点成分用の冷却器、熱交換器44、45で冷却した天然ガスから液化分を分離する第一の高沸点成分用気液分離器46と、膨張機50で減圧した天然ガスから液化分を分離する第二の高沸点成分用気液分離器80とを更に備えるものである。

[0045] ここでの CO_2 用圧縮機60aは、 CO_2 分離器40で分離した CO_2 ガスを昇圧して、製品ガスとして CO_2 パイプライン等に供給するためのものである。そのため、 CO_2 用圧縮機60aの前後には、 CO_2 ガスを冷却する第一の CO_2 用冷却器64および第二の CO_2 用冷却器65を配置する。 CO_2 用圧縮機60aと第一および第二の CO_2 用冷却器64、65は、 CO_2 ガスの圧力を CO_2 パイプライン受入圧力以上に昇圧する性能を有するものである。

- [0046] 高沸点成分用の冷却器、熱交換器 44、45 は、CO₂分離器 40 で CO₂ を分離した天然ガス中に残る高沸点成分が液化する温度まで冷却する性能を有するものであることが好ましい。第一の高沸点成分用気液分離器 46 には、液化した高沸点成分を製品として提供するためのライン 48 と、この液化分を除去した天然ガスを膨張機 50 に供給するライン 47 を設ける。第二の高沸点成分用気液分離器 80 には、液化した高沸点成分を製品として提供するためのライン 81 と、この液化分を除去した天然ガスを高沸点成分用熱交換器 45 の冷熱源として供給するライン 82 を設ける。
- [0047] このような構成によれば、CO₂分離器 40 で分離された CO₂ ガスは、ライン 42 を介して CO₂ 用圧縮機 60a 並びに第一および第二の CO₂ 用冷却器 64、65 で、CO₂ パイプライン受入圧力、温度にまで昇圧、冷却する。そして、このように昇圧、冷却された CO₂ ガスは、ライン 66 を介して製品として提供する。
- [0048] また、CO₂分離器 40 で CO₂ が分離された天然ガスは、ライン 43 を介して高沸点成分用の冷却器、熱交換器 44、45 に順に供給して冷却し、天然ガス中に残る高沸点成分を液化する。そして、第一の高沸点成分用気液分離器 46 で、液化した高沸点成分を分離して、ライン 48 を介して提供する。
- [0049] 一方、この液化分を除去した天然ガスは、ライン 47 を介して膨張機 50 に供給する。膨張機 50 では、この天然ガスをパイプライン受入圧力にまで減圧する。ガス中に残る高沸点成分が液化するため、第二の高沸点成分用気液分離器 80 で、液化した高沸点成分を分離して、ライン 81 を介して製品として提供する。また、この液化分を除去した天然ガスは、ライン 82 を介して高沸点成分用熱交換器 45 に冷熱源として供給する。冷熱源として使用された天然ガスは、ライン 83 を介して製品ガスとして提供される。
- [0050] CO₂分離器 40 後流の天然ガス中に含まれる高価な高沸点成分を得るために、本実施の形態では、CO₂分離器 40 の後に、天然ガスを冷却したり、膨張させ、これにより、CO₂ を含まない高沸点成分の液体を得ることができる。

。

符号の説明

- [0051] 1 0 H_2S 除去器
- 2 0、6 0 圧縮機
- 2 2、4 4、6 4、6 5 冷却器
- 2 3、4 5、6 2 熱交換器
- 3 0、4 6、7 0、8 0 気液分離器
- 3 3、7 5 加熱器
- 3 6 吸着器
- 4 0 CO_2 分離器
- 4 1 分離膜
- 5 0 膨張機
- 5 1 駆動軸

請求の範囲

- [請求項1] 二酸化炭素および硫化水素を含有する天然ガスから二酸化炭素を分離するシステムであって、
- 前記天然ガスから硫化水素を除去する硫化水素除去器と、
- 前記硫化水素除去器で硫化水素を除去した天然ガスを昇圧する圧縮機と、
- 前記圧縮機で昇圧した天然ガスを冷却し、ガスの一部を凝縮する冷却器と、
- 前記冷却器で冷却した天然ガス中の凝縮成分を除去する気液分離器と、
- 前記気液分離器で凝縮成分を除去した天然ガスから二酸化炭素を分離する分離膜を備える二酸化炭素分離器と、
- 前記二酸化炭素分離器で二酸化炭素を分離した天然ガスを、膨張させて当該天然ガスからエネルギーを回収する膨張機と
- を備えるシステム。
- [請求項2] 前記冷却器が、前記圧縮機で昇圧した天然ガスと、前記膨張機で膨張させた天然ガスとの間で熱交換する熱交換器である請求項1に記載のシステム。
- [請求項3] 前記二酸化炭素分離器で分離した二酸化炭素を含有するガスを昇圧する第二の圧縮機と、前記第二の圧縮機で昇圧した二酸化炭素を含有するガスを冷却して液化する第二の熱交換器と、この液化物に含まれるオフガスを分離する第二の気液分離器と、前記膨張機で膨張させた天然ガスを前記第二の熱交換器の冷熱源として供給するラインとを更に備える請求項1に記載のシステム。
- [請求項4] 前記二酸化炭素分離器で二酸化炭素を分離した天然ガスを冷却し、ガスの一部を液化する第三の熱交換器と、前記第三の冷却器で冷却した天然ガスから液化分を分離する第三の気液分離器と、前記第三の気液分離器で液化分を分離した天然ガスを前記膨張機に供給するライン

と、前記膨張機で膨張させた天然ガスを前記第三の熱交換器の冷熱源として供給するラインとを更に備える請求項 1 に記載のシステム。

[請求項5] 二酸化炭素および硫化水素を含有する天然ガスから二酸化炭素を分離する方法であって、

前記天然ガスから硫化水素を除去するステップと、

前記硫化水素を除去した天然ガスを圧縮して昇圧するステップと、

前記昇圧した天然ガスを冷却し、ガスの一部を凝縮するステップと

、

前記冷却した天然ガス中の凝縮成分を除去するステップと、

分離膜を用いて、前記凝縮成分が除去された天然ガスから二酸化炭素を分離するステップと、

前記二酸化炭素が除去された天然ガスを膨張させて、当該天然ガスからエネルギーを回収するステップと

を含む方法。

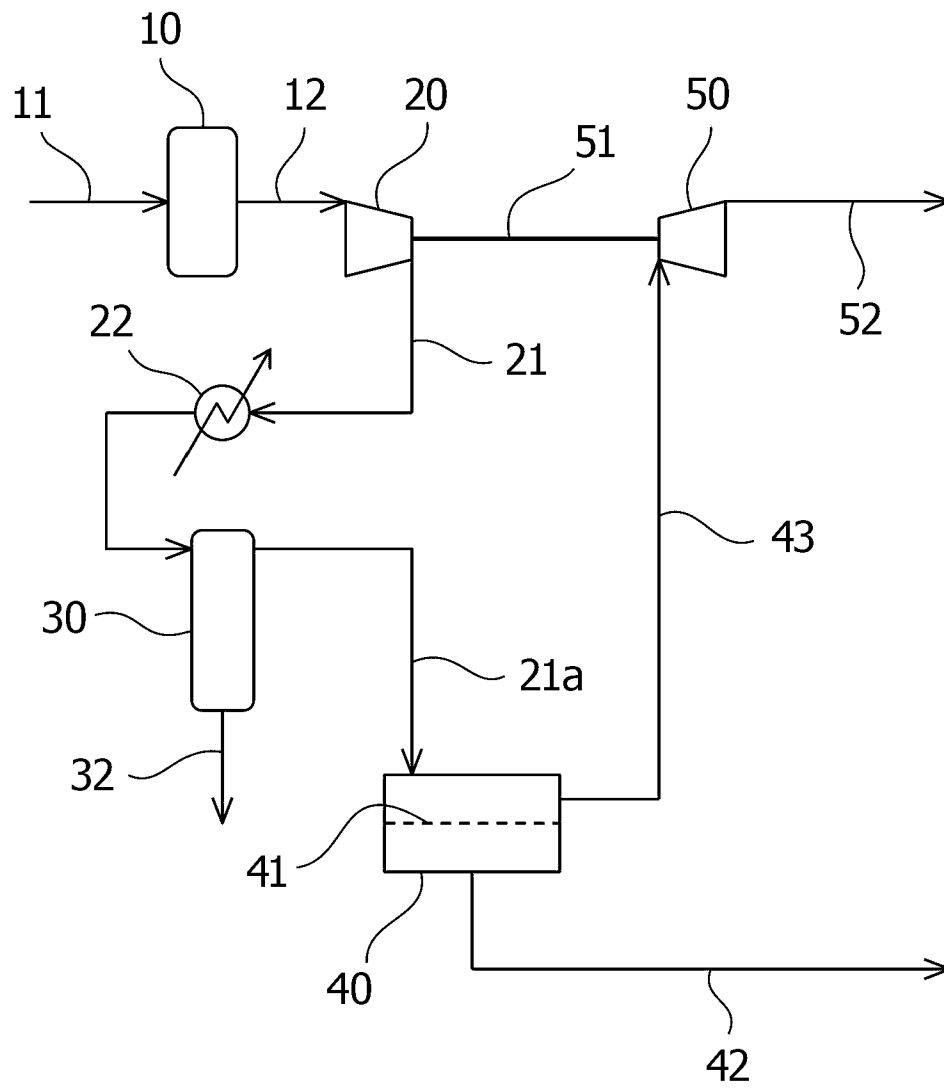
[請求項6] 前記昇圧した天然ガスを冷却するステップが、前記昇圧した天然ガスと、前記膨張させた天然ガスとの間で熱交換することで行う請求項 5 に記載の方法。

[請求項7] 前記分離膜を用いて分離した二酸化炭素を含有するガスを昇圧するステップと、前記昇圧した二酸化炭素を含有するガスを冷却して液化する第二の冷却ステップと、この液化物に含まれるオフガスを液化物から分離する第二の気液分離ステップとを更に含み、前記二酸化炭素を含有するガスを冷却する第二の冷却ステップが、前記二酸化炭素を含有するガスと、前記膨張させた天然ガスとの間で熱交換することで行う請求項 5 に記載の方法。

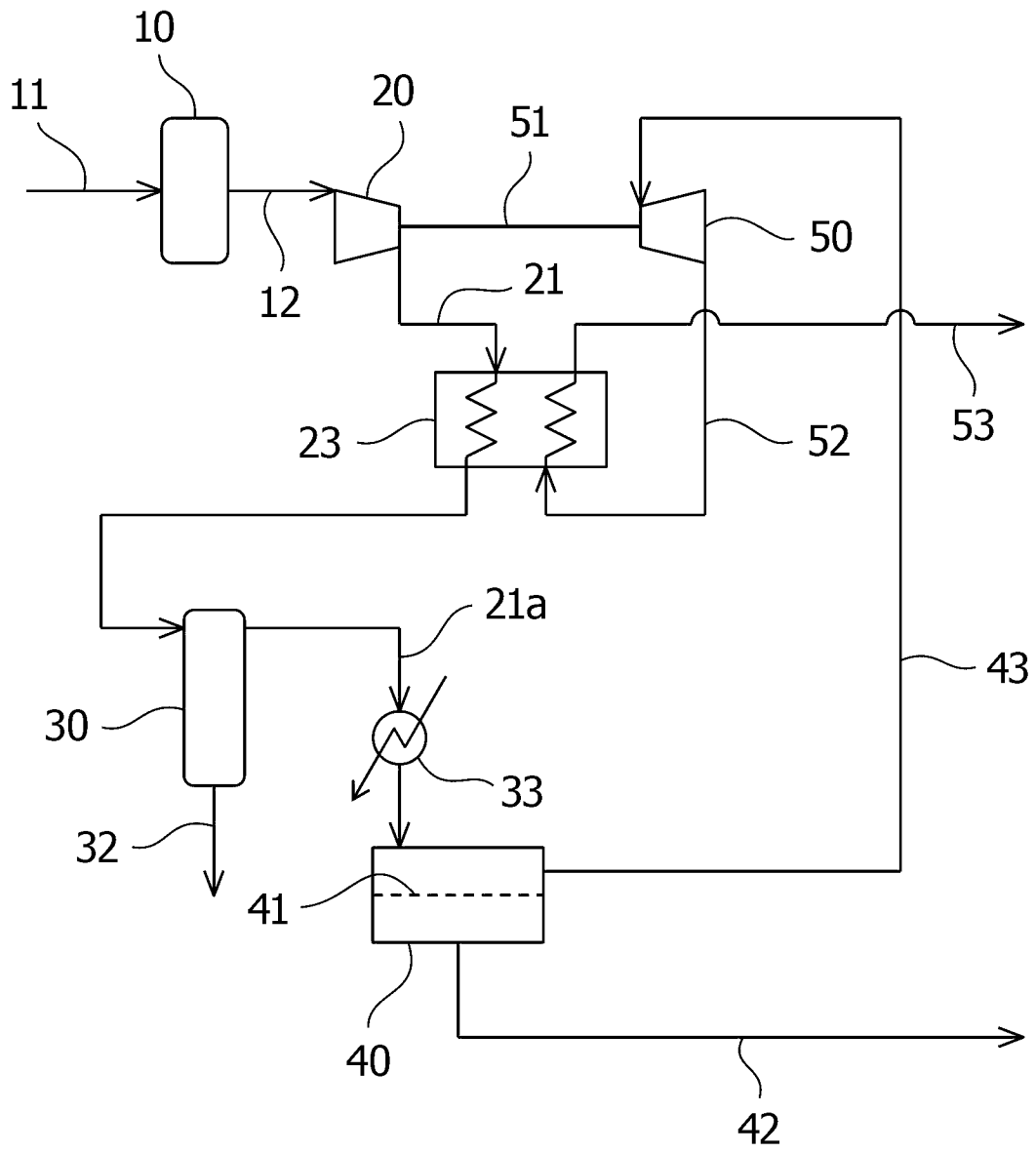
[請求項8] 前記分離膜を用いて二酸化炭素を分離した天然ガスを冷却し、ガスの一部を液化する第三の冷却ステップと、前記第三の冷却ステップで冷却した天然ガスから液化分を分離する第三の気液分離ステップとを更に含み、前記天然ガスを膨張させるステップが、前記第三の気液分

離ステップで液化分を分離した天然ガスを膨張させるものであり、前記第三の冷却ステップが、前記二酸化炭素を分離した天然ガスと、前記膨張させた天然ガスとの間で熱交換することで行う請求項5に記載の方法。

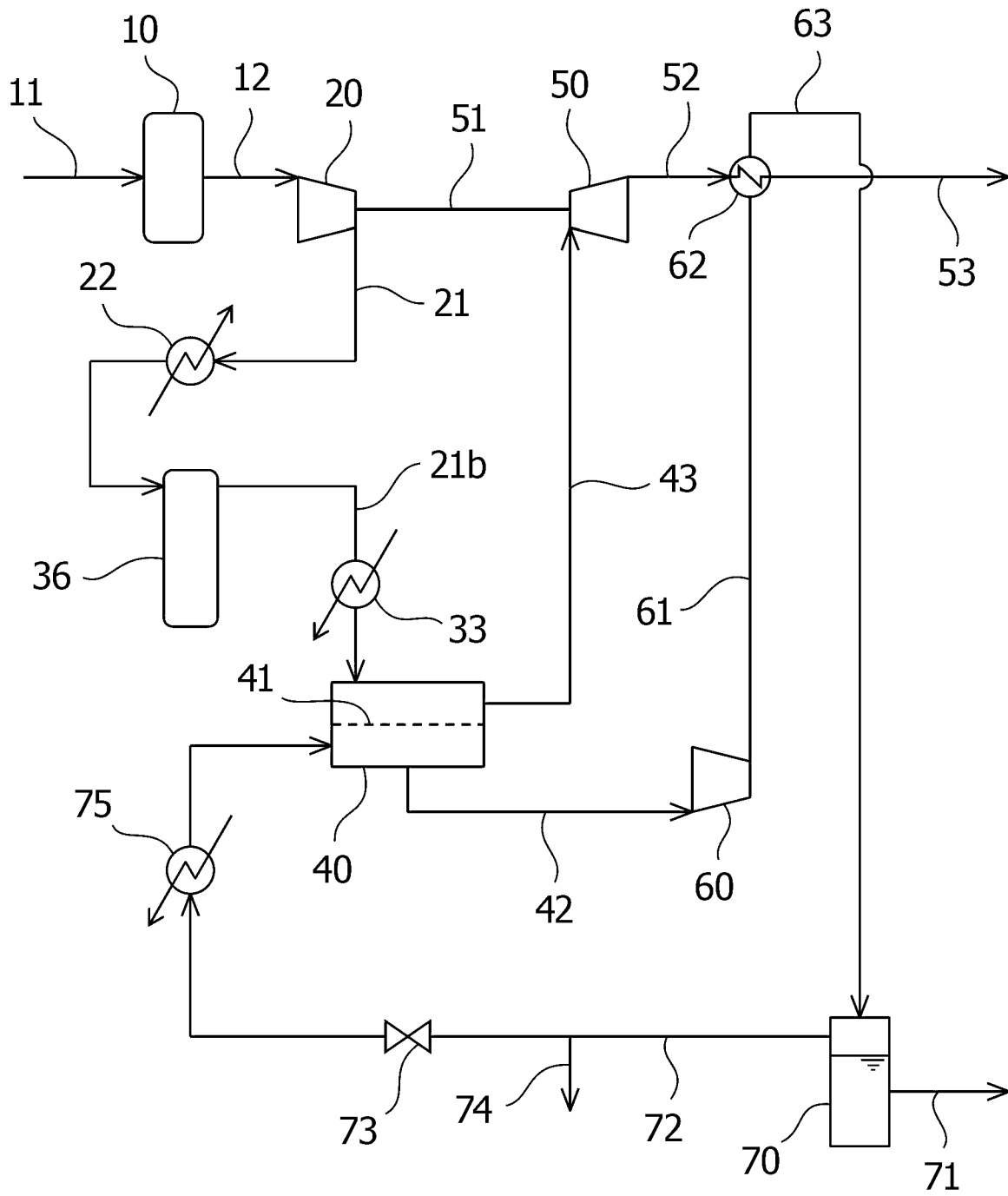
[図1]



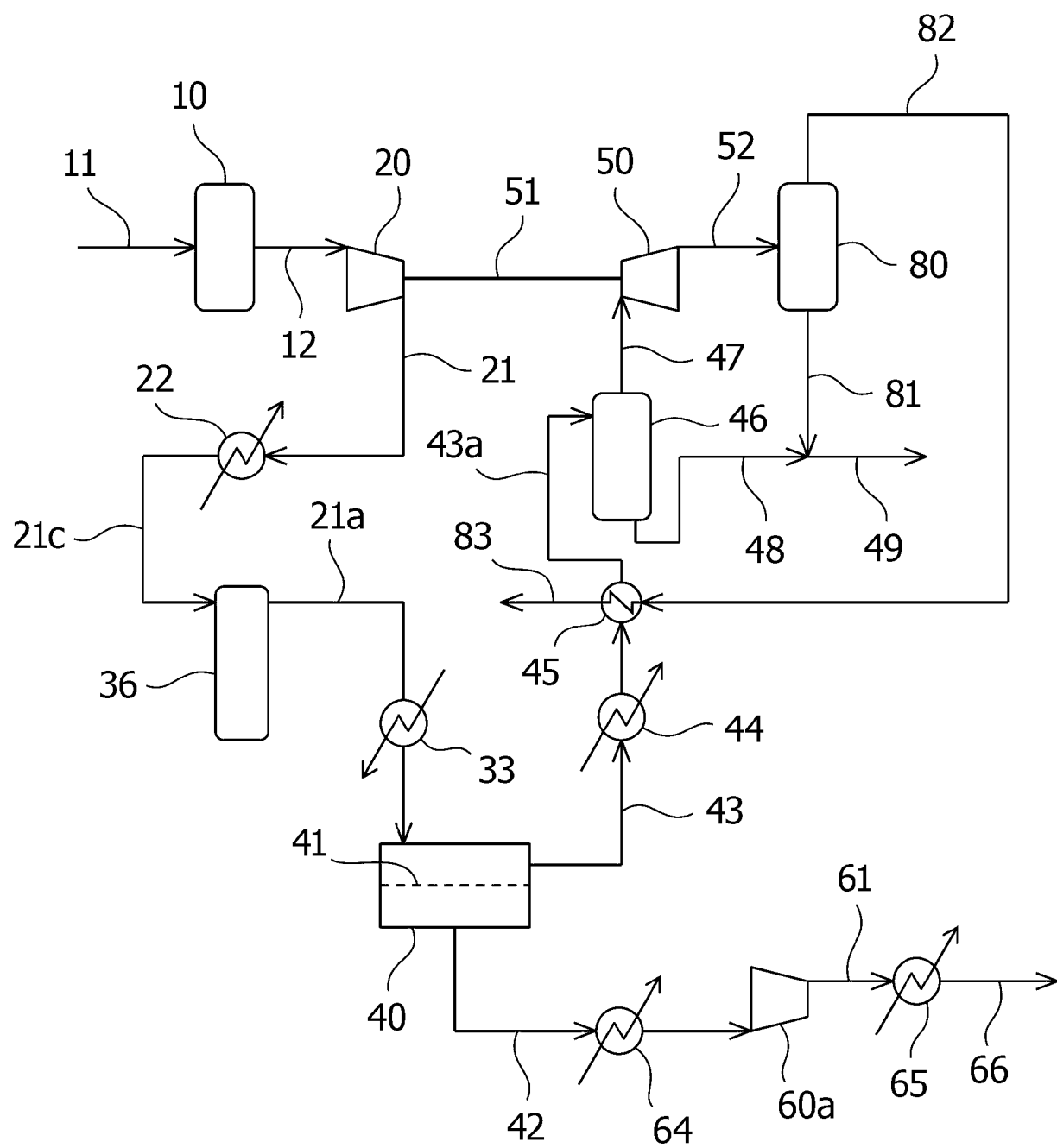
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/082071

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10L3/10(2006.01)i, B01D53/22(2006.01)i, F25J1/00(2006.01)i, F25J3/02(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)

C10L3/10, B01D53/22, F25J1/00, F25J3/02

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
A	JP 2006-507385 A (L'Air Liquide, Societe Anonyme a Directoire et Conseil de Surveillance pour l'Etude et l'Exploitation des Procedes Georges Claude), 02 March 2006 (02.03.2006), & US 2004/0099138 A1 & WO 2004/045745 A1 & EP 1565249 A1 & CN 1713949 A & AU 2003276598 A	1-8
A	JP 2013-534863 A (Evonik Fibres GmbH), 09 September 2013 (09.09.2013), & WO 2012/000727 A1 & CA 2804233 A & AU 2011273795 A & CN 103068466 A & US 2013/0098242 A1 & MX 2012014777 A & EP 2588217 A1 & EA 201390039 A & KR 10-2014-0005846 A	1-8

☒ 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
17 December 2015 (17.12.15)

Date of mailing of the international search report
28 December 2015 (28.12.15)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/082071

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/086194 A1 (Cameron International Corp.), 13 June 2013 (13.06.2013), & JP 2015-507523 A & US 2013/0139526 A1 & GB 2510783 A & WO 2013/086194 A1 & NO 20140727 A & AU 2012347752 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C10L3/10(2006.01)i, B01D53/22(2006.01)i, F25J1/00(2006.01)i, F25J3/02(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. C10L3/10, B01D53/22, F25J1/00, F25J3/02

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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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
A	JP 2006-507385 A（レール・リキード・ソシエテ・アノニム・ア・ ディレクトワール・エ・コンセイユ・ドゥ・スールバイランス・プ ール・レテュード・エ・レクスプロワタシオン・デ・プロセデ・ジ ョルジュ・クロード）2006.03.02 & US 2004/0099138 A1 & WO 2004/045745 A1 & EP 1565249 A1 & CN 1713949 A & AU 2003276598 A	1 - 8

☒ 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 7 . 1 2 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 8 . 1 2 . 2 0 1 5

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）

森 健一

4 V

9 2 6 3

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

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 2013-534863 A (エボニック ファイバース ゲゼルシャフト ミ ット ベシュレンクテル ハフツング) 2013. 09. 09 & WO 2012/000727 A1 & CA 2804233 A & AU 2011273795 A & CN 103068466 A & US 2013/0098242 A1 & MX 2012014777 A & EP 2588217 A1 & EA 201390039 A & KR 10-2014-0005846 A	1 - 8
A	WO 2013/086194 A1 (キャメロン インターナショナル コーポレイ ション) 2013. 06. 13 & JP 2015-507523 A & US 2013/0139526 A1 & GB 2510783 A & WO 2013/086194 A1 & NO 20140727 A & AU 2012347752 A	1 - 8