

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2019-535516

(P2019-535516A)

(43) 公表日 令和1年12月12日 (2019. 12. 12)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
B O 1 D 53/60 (2006.01)	B O 1 D 53/60 Z A B	4 D O O 2
B O 1 D 53/62 (2006.01)	B O 1 D 53/62 1 O O	
B O 1 D 53/72 (2006.01)	B O 1 D 53/72	
B O 1 D 53/78 (2006.01)	B O 1 D 53/78	
B O 1 D 53/76 (2006.01)	B O 1 D 53/76	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 24 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2019-547203 (P2019-547203)	(71) 出願人	312000387
(86) (22) 出願日	平成29年11月15日 (2017. 11. 15)		8 リバーズ キャピタル, エルエルシー
(85) 翻訳文提出日	令和1年7月5日 (2019. 7. 5)		アメリカ合衆国, ノースキャロライナ州
(86) 国際出願番号	PCT/IB2017/057143		27701, ダーラム, 406 ブラック
(87) 国際公開番号	W02018/092041		ウェル ストリート, 4階
(87) 国際公開日	平成30年5月24日 (2018. 5. 24)	(74) 代理人	100114775
(31) 優先権主張番号	62/422, 316		弁理士 高岡 亮一
(32) 優先日	平成28年11月15日 (2016. 11. 15)	(74) 代理人	100121511
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		弁理士 小田 直
		(74) 代理人	100202751
			弁理士 岩堀 明代
		(74) 代理人	100191086
			弁理士 高橋 香元

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化剤および水流と接触させることによる処理流からの不純物の除去

(57) 【要約】

本発明は、電力生産プロセスで形成された燃焼生成物流などの処理流における1つ以上の種の除去の改良のためのシステムおよび方法に関する。特に、本システムおよび方法は、この処理流を、促進酸化剤および水と接触させるステップを含み得る。

【選択図】 図1

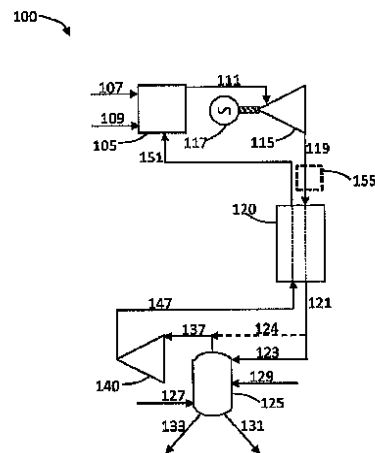


FIG. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

処理流における 1 つ以上の種を酸化するためのシステムであって、
前記 1 つ以上の種を含む処理流を通すように構成された処理流ラインと、
前記処理流を受け取るように構成された酸化反応部と、
前記酸化反応部に水を通すように構成された水投入ラインと、
前記処理流ライン、前記水ライン、および前記酸化反応部のうちの 1 つ以上に、促進酸化剤を通すように構成された促進酸化剤ラインと、
前記酸化反応部から水を除去するように構成された水排出ラインと、
前記酸化反応部から生成物を除去するように構成された生成物ラインとを含む、システム。

10

【請求項 2】

前記処理ラインにおける 1 つ以上の種が、酸性ガス、一酸化炭素、および炭化水素のうちの 1 つ以上を含む、請求項 1 に記載のシステム。

【請求項 3】

前記処理ラインにおける 1 つ以上の種が、 NO_x 、 SO_x 、 CO 、炭化水素、 H_2 、 COS 、および H_2S のうちの 1 つ以上を含む、請求項 1 に記載のシステム。

【請求項 4】

前記酸化反応部が、一体化した (packed) 洗浄カラムまたは水分離器である、請求項 1 に記載のシステム。

20

【請求項 5】

前記酸化反応部が、前記水および前記処理流を、対向する構成で受け取るように構成されている、請求項 1 に記載のシステム。

【請求項 6】

前記促進酸化剤が、in situで活性酸素種を提供することに適している、 O_2 以外の物質を含む、請求項 1 に記載のシステム。

【請求項 7】

前記促進酸化剤が、ヒドロキシルラジカルまたはペルヒドロキシルラジカルの in situでの形成に適している物質を含む、請求項 6 に記載のシステム。

【請求項 8】

前記促進酸化剤が、標準水素電極 (NHE) に対して 0.96 V 超の還元電位を有する物質を含む、請求項 6 に記載のシステム。

30

【請求項 9】

前記促進酸化剤が、過氧化物、スーパーオキシド、オゾン、ハロ - 酸化物、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 1 に記載のシステム。

【請求項 10】

前記促進酸化剤が、式 X_zO_y (式中 X が Cl、Br、または I であり、X が Cl である場合、z が 1 であり、y が 1、2、3、または 4 であり、X が Br である場合、z が 1 であり、y が 1、2、3、または 4 であり、X が I である場合、z が 1 であり、y が 3 である) を有するハロ - 酸化物化合物である、請求項 9 に記載のシステム。

40

【請求項 11】

前記酸化反応部より上流にフィルター部を含む、請求項 1 に記載のシステム。

【請求項 12】

前記生成物ラインを伴う構成にあり、前記生成物ラインにおける前記 1 つ以上の種の濃度を測定するように構成された分析器をさらに含む、請求項 1 に記載のシステム。

【請求項 13】

前記分析器と作業する構成にあり、前記促進酸化剤ラインを介した前記促進酸化剤の通過を制御するように構成された制御器をさらに含む、請求項 12 に記載のシステム。

【請求項 14】

50

電力生産のためのシステムであって、

炭化水素燃料、酸化剤、および圧縮した CO_2 を含む流れを受け取るように構成されており、燃焼処理流を排出するように構成された燃焼器と、

前記燃焼処理流を膨張させて発電し、タービン排気処理流を排出するように構成されたタービンと、

前記タービン排気処理流を冷却し、冷却した処理流を排出するように構成された熱交換器と、

リサイクル流を受け取るように構成された圧縮機とを含み、

前記電力生産のためのシステムが、請求項 1 に記載の処理流における 1 つ以上の種を酸化するためのシステムと、前記酸化反応部が、前記熱交換器より下流にあり、かつ前記圧縮器より上流に配置されるように組み合わせられている、システム。

10

【請求項 15】

処理流における 1 つ以上の種を酸化するための方法であって、前記方法が、

前記 1 つ以上の種を含む処理流を準備するステップと、

前記 1 つ以上の種を含む処理流を、酸化反応部に通すことにより、前記 1 つ以上の種を含む処理流を、水流と混合するステップと、

前記酸化反応部の中および前記酸化反応部より上流のうちの 1 つまたは両方で、前記 1 つ以上の種を含む前記処理流を前記促進酸化剤と接触させるステップと、

20

前記酸化反応部から水を回収するステップと、

前記酸化反応部から生成物流を回収するステップと

を含み、

前記 1 つ以上の種のうちの少なくとも一部を、前記促進酸化剤により酸化する、方法。

【請求項 16】

前記処理ラインにおける 1 つ以上の種が、酸性ガス、一酸化炭素、および炭化水素のうちの 1 つ以上を含む、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

前記処理ラインにおける前記 1 つ以上の種が、 NO_x 、 SO_x 、 CO 、炭化水素、 H_2 、 COS 、および H_2S のうちの 1 つ以上を含む、請求項 15 に記載の方法。

30

【請求項 18】

前記酸化反応部が、一体化した洗浄カラムまたは水分離器である、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 19】

前記酸化反応部が、前記水および前記処理流を、対向する構成で受け取るように構成されている、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 20】

前記促進酸化剤が、*in situ*で活性酸素種を提供することに適している、 O_2 以外の物質を含む、請求項 15 に記載の方法。

40

【請求項 21】

前記促進酸化剤が、ヒドロキシルラジカルまたはペルヒドロキシルラジカルの *in situ*での形成に適している物質を含む、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 22】

前記促進酸化剤が、標準水素電極 (NHE) に対して 0.96 V 超の還元電位を有する物質を含む、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 23】

前記促進酸化剤が、過氧化物、スーパーオキシド、オゾン、ハロ - 酸化物、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 24】

50

前記促進酸化剤が、式 $X_z O_y$ （式中 X が Cl 、 Br 、または I であり、 X が Cl である場合、 z が 1 であり、 y が 1、2、3、または 4 であり、 X が Br である場合、 z が 1 であり、 y が 1、2、3、または 4 であり、 X が I である場合、 z が 1 であり、 y が 3 である）

を有するハロ - 酸化物化合物である、

請求項 23 に記載の方法。

【請求項 25】

前記酸化反応部から回収した水の少なくとも一部を水供給源にリサイクルするステップを含む、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 26】

前記生成物流における 1 つ以上の種の濃度を測定するために、前記リサイクル流を分析するステップを含む、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 27】

前記生成物流で測定した 1 つ以上の種の濃度に基づき、前記処理流と接触する前記促進酸化剤の濃度を調節するステップを含む、請求項 26 に記載の方法。

【請求項 28】

電力生産のための方法であって、前記方法が、

圧縮した CO_2 の存在下で、燃料を酸化剤で燃焼して、1 つ以上の種を含む燃焼処理流を形成するステップと、

前記燃焼処理流をタービンで膨張させて発電し、タービン排気処理流を排出するステップと、

前記タービン排気処理流を復熱式熱交換器で冷却して冷却した処理流を提供するステップと

を含み、

前記電力生産のための方法を、請求項 15 に記載の処理流における 1 つ以上の種を酸化するための方法と、前記酸化反応部に通された前記 1 つ以上の種を含む前記処理流が、前記復熱式熱交換器から提供された前記冷却された処理流を含むように、組み合わせる、方法。

【請求項 29】

前記タービン排気流および前記復熱式熱交換器からの前記冷却した処理流のうちの 1 つまたは両方をろ過して、微粒子、水銀、バナジウム、およびヒ素のうちの 1 つ以上を前記冷却した処理流のうちの 1 つまたは両方から除去するステップをさらに含む、請求項 28 に記載の方法。

【請求項 30】

CO_2 を含む流れを、前記燃焼器への投入に適した圧力に圧縮するステップを含む、請求項 28 に記載の方法。

【請求項 31】

前記圧縮した CO_2 を含む流れを前記復熱式熱交換器に通すことにより、前記圧縮した CO_2 を含む流れを、前記タービン排気流と接触させて加熱するステップを含む、請求項 30 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電力生産サイクルにおける作業流体などの処理流から、望ましくない気体を除去するための方法およびシステムを目的とする。

【背景技術】

【0002】

化石燃料の燃焼により、主に CO_2 および H_2O が形成される。燃焼で使用される燃料または酸化剤供給物が、硫黄および／または窒素化合物を含む場合、硫黄酸化物（「 SO_x 」）および窒素酸化物（「 NO_x 」）などの不純物が、主な副産物の CO_2 および H_2

10

20

30

40

50

Oと共に形成される。SO_xおよびNO_xを形成する可能性に加えて、理想的ではない化石燃料の燃焼はまた、一酸化炭素(CO)をもたらす、またさらには部分酸化を用いない場合であっても燃焼器を介して燃焼していない炭化水素のスリップを容認することとなる。さらに、他の可燃性の気体、たとえばNH₃、H₂S、およびCOSが、排気流に存在する場合がある。たとえば、このような気体が投入された燃料流にすでに存在している場合、当該気体の少なくとも一部は、スリップの結果として排気に残存し得る。同様に、このような気体は、燃焼器周辺のバイパスとして提供されている外部の流れ流に存在する場合、排気流に存在し得る。特定の場合では、燃焼システムに提供される燃料ガスはまた、Hgおよび他の微量金属および微粒子物質などの混入物質も含み得る。様々な排出規制の要件を考慮すると、これら群の物質は、燃料ガスを環境に放出する前に、除去しなければならぬ。

10

【0003】

従来の燃焼後のNO_xの除去は、多くの場合、選択的触媒還元法(SCR)を介して行われている。このプロセスでは、燃料ガスを、触媒床に通し、ここでNO_xを、高温(たとえば約350~450℃)でNH₃と接触させる。この相互作用により、N₂およびH₂Oが形成される。

【0004】

発電施設でのSO_xの除去は、FGD(Flue Gas Desulfurization: 排煙脱硫)を介して行われている。アルカリ性のスラリーを、燃焼排ガスと接触させるように配置し、スラリーにおけるアルカリ性化合物と燃焼排ガスにおけるSO_x化合物の反応を介して、固体の粒子を沈殿させる。ジブサム(CaSO₄・2H₂O)は、この相互反応の典型的な生成物である。FGDのプロセスは、多くの場合、大きな洗浄コラムにおいて、大気圧付近および低温(たとえば約100℃未満)で起こる。

20

【0005】

別の手段である、水素化精製(ハイドロトリートメント)として知られている燃焼前硫黄除去もまた、SO_x排出を制御するために使用され得る。このプロセスでは、気体/液体燃料を、大気温度または高温(たとえば約300℃~約400℃)、および高圧(たとえば約30bar以上)で触媒床に通して、原料中のH₂Sを除去する。その後、H₂Sは、いくつかの方法のうちの1つを介して硫黄元素または硫酸のいずれかに変換されなければならない。

30

【0006】

CO排出を制御するために、触媒酸化装置(catalytic oxidizer)を使用することができる。燃焼排ガスが、触媒床の上に、高温(約260℃~約500℃)で通され、ここでCOが、触媒表面を還元することによりCO₂に変換される。現代の電力システムに使用される大部分の燃焼システムは、COの形成を最小限にするように設計されており、よって除去は高頻度では使用されていないことに留意する必要がある。

【0007】

他の、廃ガス(たとえばH₂SおよびCOS)の除去のための従来の手段は、可燃性部分を燃やすこと(または焼成させること)を含む。これは、当初は単純な処理であり得たが、様々な規制された混入物質を除去するために、規制基準が、洗浄部(たとえばFGD)を提供するなどの要件を加える場合がある。可燃性の気体を含む流れが「廃」流とみなされていない場合、触媒酸化が必要とされ得る。このことはしかしながら、炭化水素を多く含む処理流体をあらかじめ加熱するための要件、ならびに処理流に注入するための触媒およびさらなる酸素を提供する追加のコストのため、望ましくない作業およびコストの増加の原因であることが理解されている。

40

【0008】

Hg、微量金属、および微粒子物質などの混入物質は、通常、バグによるろ過および電気集塵(ESP)の組み合わせを使用して排気ガスから除去される。これら処理は、標的である微粒子の大きさの関数としてのバグによるろ過で作製された圧力損失、ならびに陽イオンおよび陰イオンの化合物の誘引のためのESPプレートを荷電させるために必要な

50

電気エネルギーにより、大きなエネルギー喪失をもたらす。

【0009】

加圧した半閉鎖式ループの再循環電力サイクルにおいて、 NO_x および SO_x の制御に関して従来のSCRまたはFGDの技術を使用することが適切ではない場合がある。既存の機器は、大気圧付近で作動するように設計されており、一般に、非常に異なる処理ガスの組成のために設計されている。さらに、高い排気ガスの圧力は、アルカリ性のスラリーをFGDで使用する際に、スケールが付着し(scaling)、詰まる(plugging)可能性を上げる。このことは、開口したカラム(open column)(パッキンを含むものよりもサイズが大きい)で洗浄が起こらなければならないことを意味している。SCRでは、施設内での NH_3 の操作の必要性を排除することが望ましい。さらに、 NO_x の N_2 および H_2O への還元は、再循環する作業流体のさらなるコンタミネーションの原因となる。

10

【0010】

Air Productsにより提案された「鉛室(lead chamber)」の概念などの技術は、加圧直接燃焼発電サイクル(pressurized direct fired power cycle)での使用により有望である；しかしながら、これらは重大な欠点を有する。 NO_x および SO_x は、過剰な O_2 および液体の H_2O の存在下で、互いを最終的な酸の種に酸化することができるが、最適な NO_x の SO_x に対する比は、絶対的に制御することができず、上流のプロセスの特性に大きく依存している。これは、これら種が燃料から派生した不純物であるという事実によるものである。 NO_2 の量を最小限にすることが、全 SO_3 をほぼ除去するために必要であることを考えると、洗浄カラムにおいて有効な滞留時間は、 NO を NO_2 へ十分に変換するため(同様に NO_2 を溶解させるため)に十分長い時間でなければならない。このことは、単純な熱の移動の必要要件とは対照的な質量移動の必要性に合致させるため、伝統的なカラムを大型にすることとなる。滞留時間の増加の代替案として、 NO_2 の濃度を上げることがある。再循環するシステムにおいて、このジレンマを克服するための巧妙な手法が存在する。これは、カラムからの NO_2 のスリップ(または外部の供給源を使用した NO_2 の直接的な追加)を許容することによって、この濃度を再循環する作業流体において高めることが可能となることにより、促進することができる。しかしながら、これは、正確にサイズ形成されておらず、制御されていない場合、腐食のリスクを高め、総合的なプラント排出ガスの原因となり得る。さらに、「鉛室」の相互反応を介して作製された酸性溶液は、 Hg および他の微量金属の液相溶液への溶解を促進する。この現象は、酸溶液から重金属を除去することが特別な処理を必要とする場合に問題となり得る。

20

30

【0011】

Enviro Ambientは、 NO_x および SO_x を酸に酸化するためにオゾンおよび過酸化水素を使用する除去機構を考案した。この特定のシステムは、上述のいくつかの問題を回避するが、過剰な酸素および液相の水の存在の下、高圧で迅速に起こる、天然の NO_x および SO_x の触媒性相互反応を容易に利用することができない。生じる費用は、各種を独立して酸化させるための複数の段階を必要とすることにより、高くなる。この結果、 NO_x および SO_x を除去するために必要とされる促進酸化剤の総量は、望ましい量よりもかなり多くなっている。

40

【0012】

一酸化炭素は、多くの場合、現代の燃焼が、特に低 CO の形成を目的として設計することを考慮すると、電力システムで除去されるためのものとはみなされていない。しかしながら、 CO_2 を多く含む作業流体の中で、 CO_2 の CO への解離は実現可能であり、燃焼とは別の、形成のための経路が提供されている。さらに、燃焼プロセスの酸素濃度が適切に制御されていない場合、酸素が少ない環境は、燃焼していない炭化水素に加え CO の形成を強力に好み得る。このことは、排出を予防し、金属の炭化を回避するために対処しなければならない。酸化触媒の注入は、 CO の CO_2 への酸化を触媒するために有効とすることができるが、これは、通常、大気温度近くでの、非常に長い滞留時間においてのみ

50

起こる。上記の懸念の観点から、燃焼排ガスなどの気体流における様々な混入物質の除去に適したさらなるシステムおよび方法が、当該分野で依然として必要とされている。

【発明の概要】

【0013】

本発明は、様々な態様において、様々な処理流体の精製に有用なシステムおよび方法に関する。特に、本開示は、限定するものではないが、燃焼排ガス (f l u e g a s e s) などの気体を含む加圧燃焼生成物の精製に関連し得る。たとえば、本システムおよび方法は、 SO_x 、 NO_x 、炭化水素、 CO 、および他の可燃性の気体などの気体の除去に特に有用とすることができる。さらなる実施形態では、本システムおよび方法は、水銀、微量金属、および微粒子などの、液体、固体、または半固体の除去に有用とすることができる。より具体的には、本システムおよび方法は、幅広い様々な排気の除去に有効とすることができ、よって、排気規制を満たすこと、および／または精製される処理流体の中の様々な物質の存在に関連した腐食の速度の増大を回避することに好適とすることができる。本開示の精製の実施形態は、天然ガスの燃焼サイクル、シingas (石炭由来) の燃焼サイクル、作業流体として CO_2 を使用する半閉鎖式の電力生産サイクル、および他の加圧型燃焼システムに適用することができる。1つ以上の実施形態では、再循環する (または非再循環型の) 作業流体を高圧で処理することを必要とするいずれかのシステムを、本開示のシステムおよび方法に供してもよい。

【0014】

本開示の1つ以上の実施形態では、加圧したタービン排気は、復熱式熱交換器に入り、冷却される。加圧したタービン排気は、たとえば、 NO_x 、 SO_x 、 CO 、 O_2 、 CO_2 、 H_2O 、燃焼していない炭化水素、 H_2 、および他の可燃性の非炭化水素ガス、ならびに Hg 、他の微量金属、および他の微粒子のうちのいずれか1つ以上を含み得る。1つの構成では、流れは、水の露点未満に冷却されてもよく、凝縮が排気で行われる。液体の形成の前に、この排気は、 Hg 、微量金属 (たとえばバナジウムおよび／またはヒ素)、および微粒子の一部を捕捉する粒状活性炭 (GAC) などの吸着剤 (a d s o r b e n t) または吸収材 (a b s o r b e n t) を介して、気相としてろ過される。このような液相が形成される実施形態では、液相を、流れが酸化反応部に入る前に除去することができ、これは、直接的な接触冷却器 (たとえば、熱的制御のために水系の物質と気体を接触させるように構成されたスクラバー、混合器、注入器、または同様の構成要素) であり得る。この気相は、冷却塔などの外部の冷却装置により順次冷却された再循環する水の流れにより、大気温度近くまで徐々に冷却される。気体を冷却すると、 SO_x および NO_x は、触媒的相互反応および自由に利用可能な酸素および液体の水の存在を介して、酸に変換する。この酸は、凝縮したタービン排気の水に沈殿し、スクラバーの底に落ち、スクラバーの液体の質量平衡の一部として除去される。気相の気体は、残りの SO_x および NO_x 含有物ならびに CO_2 に無視できる度合で酸化された CO と共に、上向きに移動し続ける。

【0015】

直接接触冷却器が、単純に、気体を (物質移動とは対照的な) 設計温度に冷却するための大きさである場合、カラムにおける気体の滞留時間は、全ての SO_x および NO_x を液相の酸に完全に変換させるために十分に大きいものではなく、 CO を CO_2 に完全に変換させるためにも十分大きくはない。センサー (直接的な接触冷却器の上流または下流) は、 NO_x 、 SO_x 、および CO の濃度が、システムのリサイクル流体において、カラムで所定のスリップを構成していることを表す。1つ以上の種の濃度限界は満たされ、直接的な接触冷却器の上流および／または中への促進酸化剤の注入を開始する。この酸化剤は、再循環する水のスプレーの一部として、またはベンチュリインジェクターなどの混合装置を介して、液相または気相のいずれかにおける独立した流れとして注入されてもよい。促進酸化剤を提供することに加えて、この注入は、スクラバーの最初の冷却機構の補完物質として冷却した水を加えるために使用されてもよい。オゾン (O_3)、過氧化物 (H_2O_2)、および／または別の促進酸化剤の注入は、 NO の NO_2 への酸化、 SO_2 の SO_3 への酸化、および CO の CO_2 への酸化を触媒することにより、酸化および溶解を介した

総合的な不純物の除去のためにスクラバーで必要とされる総滞留時間を減らす。同様に、排気流における他の混入物質を、この時点で酸化させる。たとえば、燃焼していない炭化水素が、 CO_2 および H_2O に酸化され、他の可燃性の気体が酸化されて、 CO_2 、 SO_2 、 NO_2 、および／または H_2O が形成される。好ましい実施形態では、水が存在する場合の酸の沈殿を実質的に予防するために、促進酸化剤が、直接接触冷却器で注入されるか、または直接接触冷却器のすぐ上流で注入される。しかしながら、様々な実施形態では、促進酸化剤は、タービン排気から直接接触器への投入までより下流の、1つ以上のポイントで注入され得る。このことは、より速い酸化速度、特に CO にとって速い酸化速度を達成するために好適とすることができる。促進酸化剤は、好適には、排気流に存在するあらゆる燃焼していない燃料および酸化可能な化合物の酸化を触媒する。

10

【0016】

任意選択で、処理流は、システムにおける1つ以上の流れにより加熱することができる。たとえば、タービン排気流からの熱、または清浄にした酸化後の放出流からの熱を利用することができる。このことは、高濃度の CO を含む処理流を酸化触媒床に通す前に、この流れを好ましい温度に加熱するために特に好適であり得る。次に、触媒床反応器の排出流を、放出前に投入流と接触させて冷却することができる。

【0017】

酸化剤は、最大許容リサイクルフロー限界未満に不純物の濃度を下げるために十分な速度で連続的に添加されている。この酸化剤の注入は、不純物の除去に必要な総滞留時間を少なくするだけでなく、存在し得る反応物が不足する場合に全体的な不純物の除去を妨害し得る過剰な O_2 および NO の何らかの不均衡の原因となる。

20

【0018】

高圧のシステムとして、 NO_x / SO_x の触媒酸化を、残余の NO_x および SO_x およびいずれかの CO を除去するための洗練処理 (polishing) ステップとして作用する、促進酸化剤注入を用いたバルク酸性ガス除去の主要な手段として使用する。一部の実施形態では、酸化反応カラムは、必要な除去速度を提供するために制御された促進酸化剤のフローを伴い、化学的な相互反応のための追加的な滞留時間を伴うことなく再利用したフローガスを冷却するための大きさに形成されている。この手法の目的は、設備投資額を制限すること、および補足的な酸化剤を注入して、必要に応じてのみ増加した稼働費用を負担することである。

30

【0019】

1つ以上の実施形態では、本開示は、処理流における1つ以上の種を酸化するためのシステムを提供することができる。たとえば本システムは、1つ以上の種を含む処理流を通すように構成された処理流ライン；処理流を受け取るように構成された酸化反応部；水を酸化反応部に通すように構成された水投入ライン；処理流ライン、水ライン、および酸化反応部のうちの1つ以上に促進酸化剤を通すように構成された促進酸化剤ライン；酸化反応部から水を除去するように構成された水排出ライン；ならびに酸化反応部から生成物を除去するように構成された生成物ラインを含み得る。さらなる実施形態では、本システムは、以下の陳述のうちの1つ以上と関連させて定義することができる。これらは任意の順序および数で組み合わせることができる

40

【0020】

処理ラインにおける1つ以上の種は、酸性ガス、一酸化炭素、および炭化水素のうちの1つ以上を含み得る。

【0021】

処理ラインにおける1つ以上の種は、 NO_x 、 SO_x 、 CO 、炭化水素、 H_2 、 COS 、および H_2S のうちの1つ以上を含み得る。

【0022】

酸化反応部は、一体化した (packed) 洗浄カラムまたは水分離器であり得る。

【0023】

酸化反応部は、水および処理流を対向する構成で受け取るように構成することができる

50

。

【0024】

促進酸化剤は、*in situ*で活性酸素種を提供することに適している O_2 以外の物質を含み得る。

【0025】

促進酸化剤は、ヒドロキシルラジカルまたはペルヒドロキシルラジカルの*in situ*での形成に適している物質を含み得る。

【0026】

促進酸化剤は、標準水素電極（NHE）に対して0.96V超の還元電位を有する物質を含み得る。

10

【0027】

促進酸化剤は、過酸化物、スーパーオキシド、オゾン、ハロ - 酸化物、およびそれらの組み合わせからなる群から選択することができる。

【0028】

促進酸化剤は、式 $X_z O_y$ （式中XがCl、Br、またはIであり、XがClである場合、zが1であり、yが1、2、3、または4であり、XがBrである場合、zが1であり、yが1、2、3、または4であり、XがIである場合、zが1であり、yが3である）を有するハロ - 酸化物化合物とすることができる。

20

【0029】

本システムは、酸化反応部より上流にフィルター部を含み得る。

【0030】

本システムは、生成物ラインを伴う構成にあり、生成物ラインにおける1つ以上の種の濃度を測定するように構成された分析器を含み得る。

【0031】

本システムは、分析器と作業する構成にあり、促進酸化剤ラインを介した促進酸化剤の通過を制御するように構成された制御器を含み得る。

【0032】

一部の実施形態では、本開示は、電力生産のためのシステムを提供することができる。たとえば本システムは、炭化水素燃料、酸化剤、および圧縮した CO_2 を含む流れを受け取るように構成され、燃焼処理流を排出するように構成された燃焼器；燃焼処理流を膨張させて発電し、タービン排気処理流を排出するように構成されたタービン；タービン排気処理流を冷却し、冷却した処理流を排出するように構成された熱交換器；ならびにリサイクル流を受け取るように構成された圧縮機を含むことができ、ここで上記電力生産のためのシステムは、本明細書中他で記載されている処理流における1つ以上の種を酸化するためのシステムと、酸化反応部が熱交換器より下流および圧縮機より上流に位置するように組み合わせられている。

30

【0033】

一部の実施形態では、本開示は、処理流における1つ以上の種を酸化するための方法を提供することができる。たとえば、本方法は、1つ以上の種を含む処理流を準備するステップと；上記1つ以上の種を含む処理流を酸化反応部に通すことにより、上記1つ以上の種を含む処理流を水流と混合するステップと；酸化反応部の中および酸化反応部より上流のうちの1つまたは両方において、1つ以上の種を含む処理流を促進酸化剤と接触させるステップと；酸化反応部から水を回収するステップと；酸化反応部から生成物流を回収するステップとを含むことができ、ここで1つ以上の種の少なくとも一部が、促進酸化剤により酸化される。さらなる実施形態では、本方法を、以下の陳述のうちの1つ以上と関連させて定義することができる。これらは任意の順序および数で組み合わせることができる。

40

。

【0034】

処理流における1つ以上の種は、酸性ガス、一酸化炭素、および炭化水素のうちの1つ

50

以上を含み得る。

【0035】

処理流における1つ以上の種は、 NO_x 、 SO_x 、 CO 、炭化水素、 H_2 、 COS 、および H_2S のうちの1つ以上を含み得る。

【0036】

酸化反応部は、一体化した洗浄カラムまたは水分離器であり得る。

【0037】

酸化反応部は、水および処理流を、対向する構成で受け取るように構成することができる。

【0038】

促進酸化剤は、*in situ*で活性酸素種を提供することに適している O_2 以外の物質を含み得る。

【0039】

促進酸化剤は、ヒドロキシルラジカルまたはペルヒドロキシルラジカルの*in situ*での形成に適している物質を含み得る。

【0040】

促進酸化剤は、標準水素電極（ NHE ）に対して0.96V超の還元電位を有する物質を含み得る。

【0041】

促進酸化剤は、過氧化物、スーパーオキシド、オゾン、ハロ - 酸化物、およびそれらの組み合わせからなる群から選択することができる。

【0042】

促進酸化剤は、式 X_zO_y （式中 X が Cl 、 Br 、または I であり、 X が Cl である場合、 z が1であり、 y が1、2、3、または4であり、 X が Br である場合、 z が1であり、 y が1、2、3、または4であり、 X が I である場合、 z が1であり、 y が3である）を有するハロ - 酸化物化合物とすることができる。

【0043】

本方法は、酸化反応部から回収した水の少なくとも一部を水供給源へ再利用するステップを含み得る。

【0044】

本方法は、生成物流における1つ以上の種の濃度を測定するために、リサイクル流を分析するステップを含み得る。

【0045】

本方法は、生成物流で測定した1つ以上の種の濃度に基づき、処理流と接触する促進酸化剤の濃度を調節するステップを含み得る。

【0046】

一部の実施形態では、本開示は、特に、電力生産のための方法を提供することができる。たとえば、本方法は、圧縮した CO_2 の存在下で、酸化剤で燃料を燃焼させて、1つ以上の種を含む燃焼処理流を形成するステップと；燃焼処理流をタービンで膨張させて発電し、タービン排気処理流を排出するステップと、タービン排気処理流を、復熱式熱交換器で冷却して、冷却した処理流を提供するステップとを含むことができ、上記電力生産のための方法は、本明細書中他で記載される処理流における1つ以上の種を酸化するための方法と、酸化反応部を通した1つ以上の種を含む処理流が、復熱式熱交換器から提供される冷却した処理流を含むように、組み合わせられる。このような方法は、さらに、以下の陳述のうちの1つ以上と関連させて定義することができる。これらは任意の順序および数で組み合わせることができる。

【0047】

本方法は、タービン排気流および復熱式熱交換器からの冷却した処理流のうちの1つまたは両方をろ過して、微粒子、水銀、バナジウム、およびヒ素のうちの1つ以上をそれら

10

20

30

40

50

から除去するステップを含み得る。

【0048】

本方法は、燃焼器への投入に適した圧力に、 CO_2 を含む流れを圧縮するステップを含み得る。

【0049】

本方法は、復熱式熱交換器に、圧縮した CO_2 を含む流れを通すことにより、圧縮した CO_2 を含む流れを、タービン排気処理流と接触させて加熱するステップを含み得る。

【図面の簡単な説明】

【0050】

【図1】本開示の一実施形態に係る電力生産システムの流れ図であり、ここで燃焼生成物流が、1つ以上の種を除去するように処理されている。 10

【図2】本開示の一実施形態に係る、1つ以上の種を除去するように処理流を処理するシステムの流れ図である。

【図3】本開示の一実施形態に係る、電力生産のためであり、1つ以上の種を除去するように処理流を処理するための方法の流れ図である。

【発明を実施するための形態】

【0051】

ここで、本開示の一部の態様が、添付の図面を参照して本明細書中以下でより完全に説明されるであろう。しかしながらここでは本開示の実施の一部が示されており、実施の全ては示されていない。実際に、本開示の様々な実施は、多くの異なる形態で表現することができ、本明細書中記載の実施に限定されると解釈するべきではなく；むしろこれら例示的な実施は、本開示が完全かつ徹底的であり、当業者に本開示の範囲を完全に伝えるように提供されている。本明細書および添付の特許請求の範囲で使用する場合、単数形「a」、「an」、「the」は、文脈が特段他の意味を明記しない限り複数形を含む。 20

【0052】

1つ以上の実施形態では、本開示は、処理流から1つ以上の種を除去するための方法およびシステムを提供する。本明細書中で使用する場合、用語「種」は、処理流に存在し得、処理流から除去することが望ましいとされ得るいずれかの不純物、混入物質、汚染物質、または廃棄物を含むことが意図されている。除去する種は、特に、酸性ガス、一酸化炭素、燃焼していない炭化水素、または他の燃焼していない燃料、他の可燃性物質、金属、および他の微粒子を含み得る。本開示の1つ以上の実施形態に係る除去に適した種の新規的な例として、 NO_x 、 SO_x 、 CO 、炭化水素（たとえばメタン）、 H_2 、 COS 、 H_2S 、 NH_3 、水銀、バナジウム、ヒ素、およびすべてが挙げられる。 30

【0053】

本システムおよび方法は、特に、電力生成サイクルにおける処理流由来の1つ以上の種の除去での使用に適している。より具体的には、電力生成サイクルは、高圧の再循環する作業流体（たとえば CO_2 の循環流体または他の循環流体）を含むサイクルとすることができる。例示的な、本開示を適用し得る電力生産システムおよび方法は、Allamらに対する米国特許第8,596,075号、Allamらに対する米国特許第8,776,532号、Palmerらに対する米国特許第8,869,889号、Allamらに対する米国特許第8,959,887号、Palmerらに対する米国特許第8,986,002号、Palmerらに対する米国特許第9,410,481号、Allamらに対する米国特許第9,523,312号、Allamらに対する米国特許第9,546,814号、およびPalmerらに対する米国特許公開公報第2013/0118145号に記載されており、これら開示は本明細書中参照により援用されている。よって、本開示のシステムおよび方法は、参照文献に記載されている構成要素および／または作動条件のうちのいずれか1つ以上を組み込み得る。 40

【0054】

本開示の1つ以上の電力生産の実施形態において、再循環する作業流体を、燃料および 50

酸化剤に加えて燃焼器に導入して、本明細書中他で記載の H_2O 、 CO_2 、および1つ以上のさらなる種から構成される高圧で高温の流体流を作製する。この流体流は、膨張タービンを駆動し、タービン排気を形成するように構成されている。この、燃焼生成物と循環する作業流体との混合物は、特に酸性ガス、たとえば NO_x 、 SO_x 、 CO 、および燃焼していない燃料（たとえばメタン）を含んでもよい。燃焼プロセスでの使用に特に適してはいるが、本開示が、1つ以上の不純物、特に1つ以上の酸性ガスを含むあらゆる処理流の処理に関連することが理解されている。よって、用語「処理流」は、この流れが、本明細書中さらに記載される方法およびシステムを介した除去に供される酸性ガス（または本明細書中他で記載される他の種）を含むように、処理において生成されたあらゆる流れを意味することが意図されている。よって、本明細書中使用される処理流は、電力生産プロセスからの燃焼器排気流またはタービン排気流であってもよい。さらなる開示により、燃焼プロセスに関連させて本方法およびシステムを説明することができるが、このような説明は例示的であり、例示的な実施形態に関連させて本発明の完全な説明を提供するように意図されており、他のプロセスから生じる処理流に対する本開示の方法およびシステムの適用を除外または放棄することを意図してはいない。

10

【0055】

1つ以上の実施形態では、1つ以上の種を除去するための処理流は、好ましくは加圧されている。たとえば処理流は、約1.5 bar以上、約2 bar以上、約5 bar以上、約10 bar以上、約20 bar以上、または約50 bar以上の圧力（たとえば、最大300 bar、400 bar、または500 barといった、最大で現代の工学装置に合致する圧力）とすることができる。様々な実施形態では、処理流は、約1.5 bar～約500 bar、約2 bar～約400 bar、約5 bar～約300 bar、または約10 bar～約100 barの圧力とすることができる。1つ以上の種を除去するための酸化を達成する特性は、圧力依存性である速度で様々な反応が進行し得ることが理解されているため、本開示では高圧で作動しながらの作動が特に好適であり得る。たとえば、高圧で作動することは、反応の活性が、圧力の三乗の(cubed)関数である反応を改善することができる。よって、本開示は、高圧で作動する特性により、反応化学の非線形的な改善を提供することに特に好適とすることができる。

20

【0056】

1つ以上の種を除去する前の処理流は、好ましくは、復熱または他の手段のいずれかを介して、大気より高い温度に実質的に冷却される。電力生産サイクルに関連した実施形態では、処理流が冷却された後に、処理流の少なくとも一部を、本システムに残りを戻すように再利用しつつ、投入した燃料および酸化剤との質量均衡を維持するために放出しなければならない。よって、再利用および／または放出が起こる前に、燃焼由来の水および酸性ガスの汚染物質、主に SO_x および NO_x 、ならびに作業流体由来の一酸化炭素およびいずれかの燃焼していない炭化水素を除去することが望ましい。

30

【0057】

一部の実施形態では、促進酸化剤の導入の前に処理流を冷却することが好適であり得る。たとえば、促進酸化剤を導入する処理流は、約500℃未満、約400℃未満、約300℃未満、約200℃未満、または約100℃未満（たとえば最小値がおおよその大気温度である）の温度であり得る。しかしながら、酸化反応は、様々な温度で行うことが可能である。よって様々な実施形態では、促進酸化剤は、以下：約1000℃～約50℃；約1000℃～約100℃；約1000℃～約200℃；約500℃～約30℃；約400℃～約50℃；約300℃～約100℃；約200℃～約30℃；約150℃～約20℃；約150℃～約30℃；約100℃～約20℃；約90℃～約30℃；約70℃～約35℃のうちのいずれかの圧力範囲の流れに導入してもよい。

40

【0058】

本開示の1つ以上の実施形態では、任意選択で処理流を冷却した後に、処理流を酸化反応部に通す。酸化反応部は、処理流を直接接触させて冷却するように構成されたいずれかの装置とすることができる。よって、これは、熱制御のために水系の物質と気体を接触さ

50

せるように構成されたスクラバー、混合器、注入器、または同様の構成要素とすることができ。特に、冷却した水のうちの1つ以上の流れ（任意選択で促進酸化剤と共に取り込まれた流れ）を、酸化反応部に、1つまたは複数のポイントで注入する。酸化反応部は、選択的に、以下の機能：1）処理流を大気温度近くに冷却する機能；2）水を処理流から分離する機能；および3）望ましくない種（たとえば SO_x 、 NO_x 、 CO 、および燃焼していない炭化水素）を、処理流から除去する機能を、提供するように構成することができる。

【0059】

一部の実施形態では、本発明のシステムおよび方法は、1つ以上のろ過部を含み得る。好ましくは、ろ過部は粒状活性炭（GAC）などの吸着剤を含み、このようなろ過部は、重金属（たとえば水銀、バナジウム、ヒ素など）の捕捉が、促進酸化剤の導入の前の気相での捕捉であり得る本明細書中記載のシステムにおける1つ以上の関連するポイントに、配置され得る。ろ過部は、処理流が水の露点に冷却されるポイントの上流または下流に配置することができる；しかしながら、ろ過部は、好ましくは、いずれかの活性ろ過構成要素の不活性化を防止するために、促進酸化剤が注入され得るいずれかのポイントの上流に、配置されている。

【0060】

用語「気体」および「蒸気」が互換可能であることが本明細書中で理解されている。用語「気体」は、物質の全てが室温で気相にあることを暗示している、ならびに用語「蒸気」は、室温で気相および液相の混合物を含む2相の物質を暗示していると一般に考えられているが、本開示の目的のために、用語「気体」の使用は、いずれかの液相の物質の存在を除外するとみなされるべきではなく、用語「蒸気」の使用は、少なくとも一部の液相の物質の存在を必要とするとみなすべきである。よって、用語「気体」および「蒸気」の使用において、特段記載がない限りは、物質の一部が液相にあってもよく液相になくてもよいことが、理解されている。

【0061】

酸化反応部に入る前に、（たとえば燃焼由来の）いずれかの SO_2 および NO の一部は、気相の $\text{NO}/\text{O}_2/\text{SO}_2$ 反応機構を介して、 SO_3 および NO_2 に変換する。処理流が酸化反応部に入り、水洗浄（酸化剤を用いない）の存在下で冷却を続ける場合、 SO_3 および NO_2 は、液相の水に溶解する。この SO_2 および NO は、処理流が酸化反応部を介して移動すると、気相で酸化し続ける。いずれの気相の水も、冷却し続けるにつれて凝縮する。これは、液相における H_2SO_4 および HNO_3 の形成および除去をさらに促進するであろう。前もって除去されていないいずれかの $\text{SO}_x/\text{NO}_x/\text{CO}$ および炭化水素は、酸化反応部で促進酸化剤により除去される。本発明のシステムおよび方法は、この固有のシステム条件および $\text{NO}_x/\text{SO}_x/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 反応機構を利用して、促進酸化剤の消費を低減させ、よって除去システムの稼働費用を下げることができる。

【0062】

1つ以上の実施形態では、促進酸化剤を、処理流における1つ以上の位置および1つ以上の温度レベルで、提供することができる。上述のように、促進酸化剤は、酸化反応部に直接提供することができる。あるいはまたはさらに、同じまたは異なる促進酸化剤を、処理流がより高温であり得る酸化反応部より上流に提供してもよい。このことは、 NO_x 、 SO_x 、および CO のいずれかの選択的な除去を可能にすることができる。よって、用語「酸化反応部」の使用は、本システムの中の酸化反応の位置を限定するとみるべきではないことが理解されている。酸化は、好ましくは酸化反応部の中で起こり得るが、酸化反応の少なくとも一部が、促進酸化剤の注入位置に応じて、酸化反応部の上流で起こり得ることが理解されている。よって、酸化反応部は、一部の実施形態では、酸化反応生成物のうちの1つ以上を除去するための分離装置として主に作動してもよい。

【0063】

処理流が電力生産サイクルからの排気流である実施形態では、本電力システムは、好ましくは、過剰な酸素を伴い高圧で作動する。タービンを出た処理流は、0.1%モル濃度

10

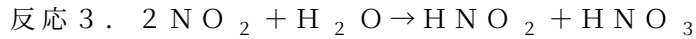
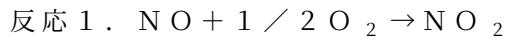
20

30

40

50

超の酸素濃度を伴い、約10 bar超の圧力にある。タービンを出た燃焼ガスは、熱交換器に向かい、ここで大気より高い温度に実質的に冷却された後に、酸化反応部に提供される。燃焼由来の水の凝縮は、この熱交換器の下端で行われる。この領域では、すでに上述されているように、 SO_2 および NO の一部は、気相の $\text{NO}/\text{O}_2/\text{SO}_2$ 反応機構を介して、 SO_3 および NO_2 に変換される。その後、 SO_3 および NO_2 は、燃焼由来の凝縮した水に溶解して、熱交換器において H_2SO_4 および HNO_3 が形成される。この反応機構は、以下の反応により示すことができる。



【0064】

上述のように、本開示により処理された処理流における O_2 の存在（燃焼プロセスから過剰に存在する O_2 、また処理流に添加された O_2 の存在）は、添加されるべき促進酸化剤の量を減らすために好適であり得る。よって、 O_2 は添加される酸化剤とし得る一すなわち O_2 に加えて、促進酸化剤を添加することができ、燃焼生成物流に添加される O_2 の促進酸化剤に対する比は変動し得ることが理解されている。よって、本開示は、促進酸化剤としての、処理流における O_2 の存在および／または添加を明らかに除外することができる。一部の実施形態では、 O_2 は、本開示により添加される促進酸化剤の一部とみなされることなく、最大0.1%のモル濃度、0.2%のモル濃度、0.5%のモル濃度、1%のモル濃度、または2%のモル濃度で、処理流に存在することができる。好ましくは、処理流は、 O_2 を含まないか、または約0.01%のモル濃度～約2%のモル濃度、約0.05%のモル濃度～約1.5%のモル濃度、もしくは約0.1%のモル濃度～約1%のモル濃度の濃度で O_2 を含む。

【0065】

過剰な酸素を利用する高圧のシステムが、（上述の）一部の実施形態で好ましいとされ得るが、同様に本開示は、過剰な酸素が存在しないシステムを含む低圧のシステムをも包有する。「低圧の」システムは、一部の実施形態では、2 bar未満の圧力の排気で作動するシステムとして定義され得る。このような低圧のシステムは、 NO_x 、 SO_x 、および／または CO の最適な除去を達成するように、より多くの促進酸化剤の投入を必要とすることができる。ことが理解されている。

【0066】

様々な促進酸化剤を、本開示に係る使用に適切とすることができる。一部の実施形態では、用語「促進酸化剤」は、促進酸化プロセスで容認可能であると一般に認識されているあらゆる物質を含み得る。一部の実施形態では、用語「促進酸化剤」は、*in situ* で活性酸素種を提供する O_2 以外のいずれかの物質を含み得る。一部の実施形態では、用語「促進酸化剤」は、*in situ* でヒドロキシルラジカルを形成するように構成されたいずれかの物質を含み得る。一部の実施形態では、用語「促進酸化剤」は、ヒドロキシルラジカルを *in situ* で形成するように構成されたいずれかの物質を包有し得る。一部の実施形態では、用語「促進酸化剤」は、気体、液体、塩水溶液、または溶解した固体（すなわち懸濁液を形成する溶解した固体）もしくは溶解した気体のいずれかの形態であり、還元電位が標準水素電極（ NHE ）に対して0.96 V超である、いずれかの分子、化合物、またはそれらの組み合わせを含むことができる。この還元電位は、たとえば3電極のポテンショスタットまたは類似の装置を使用して、直接測定されてもよい。特定の実施形態では、用語「促進酸化剤」は、本明細書中明らかに例示されている物質の1つまたはいずれかの組み合わせを含み得る。

【0067】

例として、本開示に係る使用に適した促進酸化剤は、過酸化物、スーパーオキシド、オ

10

20

30

40

50

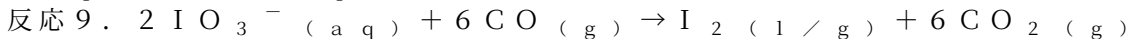
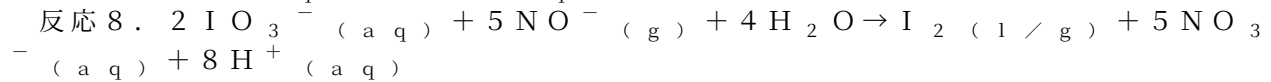
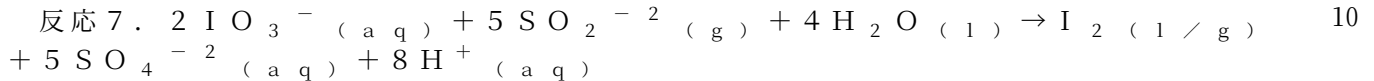
ゾン、またはハロ - 酸化物のうちの 1 つまたは組み合わせを含み得る。ハロ - 酸化物は、式 $X_z O_y$ (式中 X が Cl 、 Br 、または I であり、

X が Cl である場合、 z が 1 であり、 y が 1、2、3、または 4 であり、

X が Br である場合、 z が 1 であり、 y が 1、2、3、または 4 であり、

X が I である場合、 z が 1 であり、 y が 3 である)

を有する化合物とすることができる。ハロ - 酸化物に適した例示的な対イオンとして、アルカリ金属またはアルカリ土類金属が挙げられる。具体的な例として、反応 7 ~ 9 は、ヨウ素酸塩 (IO_3^-) と SO_2 、 NO 、および CO との間のそれぞれの反応を示している。



【0068】

促進酸化剤は、望ましい酸化レベルを達成するために、システム全体における 1 つ以上の位置で、処理流に添加することができる。処理流に添加される促進酸化剤の量は、除去すべき存在する種の種類、除去すべき 1 つ以上の種の濃度、および作動条件の圧力に応じて変更され得る反応速度論に応じて、変動し得る。1 つ以上の実施形態では、添加される促進酸化剤の総濃度は、処理流 (促進酸化剤を含む) 全体の組成に基づき、約 0.1 mol % ~ 約 20 mol % の範囲とすることができる。

【0069】

本開示の 1 つ以上の実施形態では、気相、液相、または固相における 1 つ以上の促進酸化剤を、酸化反応部に注入することができる。促進酸化剤は、水溶液で提供することができる、特に、酸化反応部に入る水流に注入することができる。好ましくは、促進酸化剤は、酸化反応部の上部に入る。あるいはまたはさらに、1 つ以上の気体の促進酸化剤を、入ってくる処理流の注入に対向する酸化反応部の底部に、注入することができる。対向する注入構成は、処理流および促進酸化剤の混合を高めるように流体の乱流を作製することができる。促進酸化剤の流量は、酸化反応部の出口に存在する、除去される 1 つ以上の種の濃度に基づき調節することができる。よって、本システムは、特に、1 つ以上の気体、液体、および/または質量の検出器を含み得る。一部の実施形態では、この検出器は、ガスクロマトグラムフィー (GC)、質量分析計 (MS)、GC/MS、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) などのうちの 1 つ以上を含み得る。他方で、このような検出器は、本明細書中分析器 (analyzer) と呼ばれていてもよい。

【0070】

促進酸化剤は、任意選択で、酸化反応部に注入する前に、ヒドロキシルラジカル ($OH \cdot$) およびペルヒドロキシルラジカル ($\cdot HO_2$) などの高い活性の中間体を作製するように分解することができる。このことは、除去の有効性を高めること、およびさらには促進酸化剤の消費を低減することに有効であり得る。これは、 $H_2 O_2$ 触媒による酸化、触媒を用いるオゾンの存在下での酸化、またはこれら方法のうち 2 つ以上の組み合わせなどの様々な方法で行うことができる。

【0071】

例示的な実施形態では、 $H_2 O_2$ の分解のための触媒床が、任意選択で、水と $H_2 O_2$ を混合する前に設置されている。 $H_2 O_2$ の分解は、鉄、銀、銅、マンガン、およびニッケルなどの実質的に純粋な金属、またはそれらの酸化物、たとえば様々な酸化鉄 (III) により、触媒することができる。 $H_2 O_2$ の分解は、 $SO_x/NO_x/CO$ の酸化速度を亢進するために、ヒドロキシルラジカルおよびペルヒドロキシルラジカルといった高い活性の中間体の形成をもたらす。同様に、活性中間体を形成するために、他の促進酸化剤を分解のために処理してもよい。金属の表面上での $H_2 O_2$ の分解は、以下に提供される反応により、反応が進み得る。

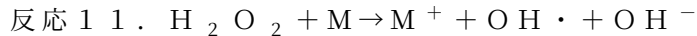
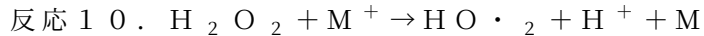
10

20

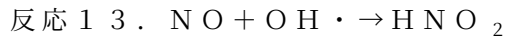
30

40

50



OHラジカルを介したSO_x/NO_x/COの酸化は、以下の反応により反応が進み得る。



【0072】

1つ以上の実施形態では、本開示は、特にCO酸化のために構成することができる。たとえば、補完的な触媒床を、酸化反応部の上流に設置することができる。（気相に入った水注入由来の過剰な）オゾンと併せて、CO₂/処理流は、補完的な触媒床を介して流れ、COをCO₂に酸化させる。非限定的な例として、触媒は、パラジウムもしくは白金などの白金族元素（PGM）、またはコバルトの酸化物もしくは合金、たとえばCo₃O₄またはFe-Co混合酸化物とすることができる。補完的な触媒床の追加は、以下の条件：1）有意に低い温度；2）低い濃度の酸化剤；および3）短い滞留時間（小さい反応体積に変換される）の下、COのCO₂への酸化を選択的に行うことに特に有用とすることができる。

【0073】

本開示の実施の一例として、電力生産サイクルを、図1に例示する。この図からわかるように、電力生産サイクル100は、燃焼器105を含み、ここで炭素質燃料フィード107および酸化剤フィード109を、リサイクルCO₂流151の存在下で燃焼させて、タービン115で膨張される高圧、高温の燃焼生成物流111を形成し、発電機117で発電する。タービン120からの高温の排気流119（すなわち本明細書中記載の処理流）は、復熱式熱交換器120で冷却され、冷却したタービン排気流121を生成する。これは、通常、水、CO₂、ならびにある含有量の、NO_x、SO_x、およびCOなどの除去される1つ以上の種を含む。任意選択で、フィルター部155を、タービン119と熱交換器120との間に配置することができる。あるいは、フィルター部155は、燃焼生成物流111をろ過するために、燃焼器105とタービン115との間に配置されてもよい。あるいは、フィルター部155は、流れ119の部分的な冷却の後ではあるが、流れ119における水蒸気の凝縮が起こる前にろ過が行われるように、熱交換器120を通るラインに組み込まれていてもよい。流れ121の全体部は、投入される促進酸化剤流127および任意選択で投入される水流129を含む酸化反応部125に入り得る。水は、酸化反応部125で分離されてもよく、流れ131として出てもよい。実質的に純粋なCO₂生成物流133は、隔離および／または二次的な使用、たとえば油回収の改善のために回収されてもよい。リサイクル流137は、実質的に純粋なCO₂を含むことができ、このリサイクル流を、圧縮機140で圧縮して、高圧のリサイクルCO₂流147を形成することができる。リサイクル流137は、CO₂が精製システムの生成物であり得る点から、生成物流とみなされてもよい。一部の実施形態では、冷却したタービン排気流121は、流れ123が接触部125に投入される第1のフラクションであり、流れ124が接触部を迂回しリサイクル流137と組み合わせられる第2のフラクションであるように、分割されてもよい。必要に応じて、追加的な量の促進酸化剤を、たとえば流れ119、流れ121、流れ123、および流れ124のいずれか1つ以上に投入してもよい。高圧のリサイクルCO₂流147は、復熱式熱交換器120に通され、ここで冷却するタービン排気流119と接触させて加熱され、燃焼器105への投入のため流れ151として出る。よって、上記は、1つ以上の不純物または汚染物質を処理流からどのように除去できるかどうかの一例を表しており、ここで処理流は、図1の例による燃焼生成物流に限定される必要はない。

【0074】

本開示の1つ以上の実施形態では、促進酸化剤が処理流に（追加の水流において直接、

または酸化反応部に) 提供される割合は、分析される下流の化学的性質の関数として変動し得る。追加的な促進酸化剤のコストのため、この、促進酸化剤の化学量論的な添加に対する精確な制御を提供する特性が、非常に望ましいとされ得る。よって本開示は、1つ以上の排出流の化学的性質を分析する実施形態、および促進酸化剤の添加の割合を、1つ以上の排出流における1つ以上の物質の濃度に基づき制御する実施形態を含み得る。

【0075】

処理流への促進酸化剤の投入を制御するためのシステムおよび方法を、図2に例示する。この図からわかるように、処理流は、生産システム201からライン221に排出されている。生産システム201は、電力生産サイクル、たとえば図1由来の電力生産サイクル100とすることができるが、電力生産システム201は、処理流が排出され、この処理流が、本明細書中記載の酸化反応を行うのに適した1つ以上の種を含む任意のシステムとすることができる。

10

【0076】

ライン221における処理流は、本明細書中他に記載されている酸化反応部225に投入される。促進酸化剤供給源260から促進酸化剤が、ライン229を介して酸化反応部225に投入される。あるいはまたはさらに、ライン229における促進酸化剤を、水ライン227に通して、水供給源270由来の水と混合させた後に、酸化反応部225に通すことができる。例示されてはいないが、(単独の、または水供給源270由来の水と組み合わせた) 促進酸化剤供給源260由来の促進酸化剤は、酸化反応部225の上流のライン221に直接投入されてもよいことが理解されている。このことは、酸化反応部225への直接的な投入の代わりに行われてもよく、または当該投入に加えて行われてもよい。

20

【0077】

水は、ライン231を介して酸化反応部225を出て、リサイクル流は、ライン237に出る。このリサイクル流は、生成物流とみなされてもよい。リサイクル流は、通常、酸化反応の生成物として、および/または処理流から再利用された生成物としての(たとえばCO₂が電力生産サイクルの作業流体として使用される場合の) CO₂を含み得る。ライン237におけるリサイクル流は、実質的に純粋なCO₂の流れとすることができる。他の実施形態では、ライン237におけるリサイクル流は、ある含有量の、除去される1つ以上の種を含み得る。この処理条件は、特定の含有量の除去される1つ以上の種が、認容可能または予測され得るようにすることができる。これは、促進酸化剤の添加が望ましいレベルにあること、または促進酸化剤が必要とされていないことを表し得る。1つ以上の種の濃度は、分析器280または他の測定装置(たとえばGC、MS、GC/MS、HPLCなど)により、測定することができる。分析器280は、制御入力281を介して制御部290と通信することができ、これにより、測定した値が、分析器280から制御部290に送達される。制御部290は、本システムを介した質量の流れ、1つ以上のラインの酸素含有量、生産システム201における反応化学量論、およびライン237における1つ以上の種の含有量を含む、様々な入力を考慮する1つ以上の所定のアルゴリズムを実行することができる。次に、制御部290は、少なくとも1つの制御出力291を、水供給源270、促進酸化剤供給源260、促進酸化剤ライン229、および水ライン227のうちの1つ以上に提供することができる。たとえば、制御出力291aは、促進酸化剤供給源260のポンプ(不図示)を稼働してもよく、および/または制御出力291bは、水供給源270のポンプ(不図示)を稼働してもよい。あるいはまたはさらに、制御出力291は、促進酸化剤ライン229のバルブ(不図示)を稼働してもよく、および/または制御出力は、水ライン227のバルブ(不図示)を稼働してもよい。この出力シグナルは、酸化反応部225に送達されるライン229における促進酸化剤およびライン227における水のうちの1つまたは両方の量を、少なくまたは多くすることができる。1つ以上の不純物、混入物質、または廃棄物の特定の許容可能な濃度範囲は、あらかじめ設定されていてもよく、1つ以上の種のいずれかの濃度があらかじめ設定された範囲を超えている場合、上記種の濃度を測定している分析器280は、出力シグナルを制御器に送

30

40

50

ることができ、次に、制御器は本システムへの適切な促進酸化剤の注入をシグナル送達することができる。促進酸化剤の注入は、分析器 280 が 1 つ以上の種に関して容認された範囲への復帰を登録するまで、続行してもよく、この時点で促進酸化剤の注入を減らしてもよく、または完全に停止してもよい。この方法では、本開示は、酸化剤の反応および望ましくない種の高圧の触媒的相互反応を同時に利用することにより、排出制御に関連した設備費用および稼働費用の両方の費用対効果の良い調節を提供する。

【0078】

よって、上記からわかるように、本開示は、処理流における 1 つ以上の種を酸化するためのシステムを提供する。本システムは、様々な実施形態において、以下の構成要素の組み合わせを含み得る：1 つ以上のさらなるシステムの構成要素の間に処理流を通すためのライン；少なくとも 1 つの酸化反応部（たとえば、任意選択で促進酸化剤を含み得る水と処理流を直接混合するように構成された、一体化した洗浄カラム、水分離器、または他の構成要素）；促進酸化剤を通すための 1 つ以上のライン；水を通すための 1 つ以上のライン；促進酸化剤を移動させるための 1 つ以上のポンプ；水を移動させるための 1 つ以上のポンプ；水と促進酸化剤を組み合わせるための 1 つ以上の混合器；促進酸化剤ラインを介して促進酸化剤の流れを制御するための 1 つ以上のバルブ；水ラインを介して水の流れを制御するための 1 つ以上のバルブ；酸化反応部から生成物（たとえば CO_2 含有流などのリサイクル流）を除去するための 1 つ以上のライン；ラインを介して流れる種の濃度を測定または検出するための 1 つ以上の分析器；入力シグナルを受信し、出力シグナルを送信するように構成された 1 つ以上の制御器；ならびに入力シグナルおよび／または出力シグナルを通すように構成された 1 つ以上の制御ライン。特定の実施形態では、1 つ以上の種を酸化するためのシステムは、全体のシステムが電力生産システムであるような構成要素を含み得る。よって本システムは、上記構成要素のいずれかの組み合わせに加えて、以下の構成要素：作業流体の存在下で、炭化水素燃料を酸化剤で燃焼させ、燃焼排気処理流を排出するように構成された燃焼器；燃焼排気処理流を受け取り、燃焼排気処理流を膨張させて発電し、タービン排気処理流を排出するように構成されたタービン；タービン排気処理流を受け取り、タービン排気処理流からリサイクル流へ熱を移すように構成された復熱式熱交換器；リサイクル流を受け取り圧縮するように構成された圧縮機および／またはポンプ；ならびに、燃焼器、タービン、復熱式熱交換器、圧縮機および／またはポンプ、および本明細書中他に記載されているいずれかの構成要素の間に処理流を通すためのラインを含み得る。上述の構成要素のいずれかが、処理流を受け取るように構成された少なくとも 1 つの投入 (input) および／または処理流を送達するように構成された少なくとも 1 つの排出 (output) を含んでもよいことが理解されている。

【0079】

さらに本開示は、処理流における 1 つ以上の種を酸化するための方法を提供することができる。このような方法は、図 3 と関連させて、以下にさらに記載されるように定義することができる。作用 305 では、炭化水素燃料を、圧縮した CO_2 の存在下で、酸素で燃焼し、燃焼器排気処理流を生成する。作用 310 では、燃焼器排気処理流をタービンで膨張させて発電し、タービン排気処理流を放出する。作用 315 では、タービン排気処理流を復熱式熱交換器で冷却し、冷却した処理流を生成する。作用 305、310、および 315 は、酸化方法を電力生産方法と組み合わせて行う実施形態で実行できることが理解されている。よって作用 305、310、および 315 は、冷却した処理流を提供するさらなる作用と置き換わってもよい。作用 320 では、冷却した処理流を、酸化反応部に通して、1 つ以上の種を冷却した処理流から除去する。作用 325 では、水を、酸化反応部から回収し、任意選択で、水の少なくとも一部を、水供給源に再利用する。作用 330 では、 CO_2 を含むリサイクル流を、酸化反応部から回収する。リサイクル流は、 CO_2 が生成物であり得るという点で、生成物流とみなしてもよい。作用 335 では、リサイクル流の一部分を、燃焼器への投入に適した圧力に圧縮する。作用 340 では、圧縮したリサイクル流を、復熱式熱交換器に通し、タービン排気処理流と接触させて加熱する。作用 345 では、再度加熱したリサイクル流を、燃焼作用 305 で使用するための圧縮した CO_2

として、燃焼器に通す。繰り返しになるが、作用 3 3 5、3 4 0、および 3 4 5 は、酸化方法を電力生産方法と組み合わせて行う実施形態で実行できることが理解されている。よって、作用 3 3 5、3 4 0、および 3 4 5 は、存在していなくてもよく、または他の作用と置き換えられていてもよい。作用 3 1 6（作用 3 2 0 の前または作用 3 2 0 と同時に実施される）では、促進酸化剤を、冷却した処理流に（直接または酸化反応部に）注入して、1 つ以上の種を酸化する。作用 3 3 1 では、リサイクル流を、除去すべきであった 1 つ以上の種の濃度を評価するために分析する。作用 3 3 2 では、注入される促進酸化剤の濃度を、リサイクル流で測定した種の濃度に基づき調節する。作用 3 3 3 では、リサイクル流の少なくとも一部分を放出する（隔離または他の最終使用のための除去を含み得る）。

【0080】

10

本発明の多くの修正および他の実施形態は、上記の説明および関連する図面に提示されている技術の利益を得る、本発明が関連する分野の当業者に想起されるであろう。よって、本発明を、開示した特定の実施形態に限定すべきではないこと、および、他の実施形態が添付の特許請求の範囲内に含まれていると意図されていることを理解すべきである。特定の用語が本明細書中に使用されているが、これらは、単に一般的かつ説明するための意味で使用されており、限定するために使用されてはいない。

【図 1】

100

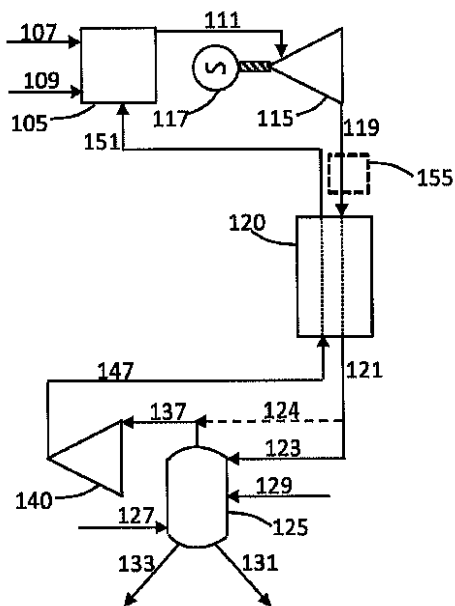


FIG. 1

【図 2】

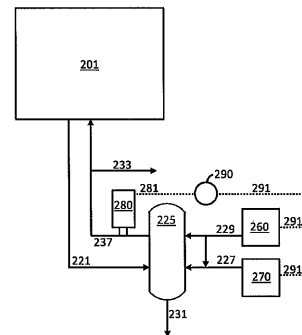
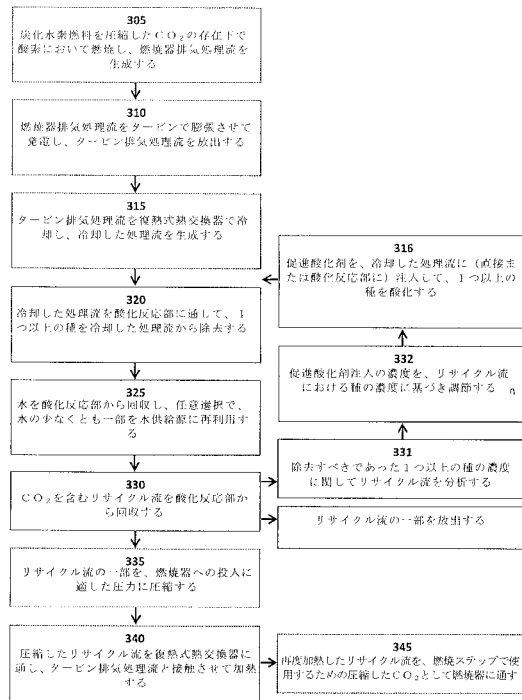


FIG. 2

【図 3】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2017/057143

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B01D53/60 B01D53/76 B01D53/78 B01D53/79 B01D53/14 F23J15/00 F23J15/04 ADD. 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) B01D F23J F02C F01K Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014 105593 A (CENTRAL RES INST ELECT) 9 June 2014 (2014-06-09) figure 1 paragraphs [0007], [0010], [0016], [0021], [0030], [0037], [0039], [0065], [0084] -----	1-31
X	US 2012/090328 A1 (BENZ ERIBERT [CH] ET AL) 19 April 2012 (2012-04-19) figures 2, 3 paragraphs [0022] - [0044] -----	1-31
A	US 2015/037231 A1 (SEEKER WILLIAM RANDALL [US] ET AL) 5 February 2015 (2015-02-05) paragraphs [0100], [0101], [0166] - [0169] ----- -/-	1-31
☒ 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		Date of mailing of the international search report
29 January 2018		06/02/2018
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Van Ganswijk, J

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/IB2017/057143

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2012/189520 A1 (PFEFFER HENRY A [US] ET AL) 26 July 2012 (2012-07-26) paragraphs [0002], [0003], [0122] -----	1-31
A	US 2008/241030 A1 (PARRISH CLYDE F [US] ET AL) 2 October 2008 (2008-10-02) paragraphs [0006] - [0008] -----	1-31
A	EP 1 040 863 A2 (CANNON TECHNOLOGY INC [US]) 4 October 2000 (2000-10-04) column 3 -----	1-31
A	EP 2 883 593 A1 (LINDE AG [DE]) 17 June 2015 (2015-06-17) paragraphs [0019] - [0044] -----	1-31

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2017/057143

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2014105593 A	09-06-2014	JP 5936995 B2 JP 2014105593 A	22-06-2016 09-06-2014
US 2012090328 A1	19-04-2012	CA 2755606 A1 DE 102011115365 A1 JP 5721605 B2 JP 2012087794 A US 2012090328 A1	19-04-2012 19-04-2012 20-05-2015 10-05-2012 19-04-2012
US 2015037231 A1	05-02-2015	AU 2010201374 A1 BR P11009150 A2 CA 2694959 A1 CN 101977842 A EP 2250127 A1 JP 2012519076 A US 2010219373 A1 US 2012049114 A1 US 2015037231 A1 WO 2010101953 A1	16-09-2010 01-03-2016 02-09-2010 16-02-2011 17-11-2010 23-08-2012 02-09-2010 01-03-2012 05-02-2015 10-09-2010
US 2012189520 A1	26-07-2012	AU 2010279703 A1 CA 2769641 A1 CN 102741157 A EP 2462056 A2 ES 2611135 T3 US 2012189520 A1 WO 2011017194 A2	23-02-2012 10-02-2011 17-10-2012 13-06-2012 05-05-2017 26-07-2012 10-02-2011
US 2008241030 A1	02-10-2008	US 2008241030 A1 WO 2008121193 A1	02-10-2008 09-10-2008
EP 1040863 A2	04-10-2000	AT 349263 T AU 768213 B2 CA 2300489 A1 DE 60032533 T2 EP 1040863 A2 ES 2277817 T3 NZ 503419 A US 6162409 A ZA 200001325 B	15-01-2007 04-12-2003 15-09-2000 25-10-2007 04-10-2000 01-08-2007 26-10-2001 19-12-2000 19-02-2001
EP 2883593 A1	17-06-2015	AU 2014369342 A1 CA 2932697 A1 CN 105980035 A EP 2883593 A1 EP 3083015 A2 KR 20160098448 A RU 2016126186 A US 2015202567 A1	16-06-2016 25-06-2015 28-09-2016 17-06-2015 26-10-2016 18-08-2016 19-01-2018 23-07-2015

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
B 0 1 D 53/56 (2006.01)		B 0 1 D	53/56	
B 0 1 D 53/52 (2006.01)		B 0 1 D	53/52	
B 0 1 D 53/50 (2006.01)		B 0 1 D	53/50	
B 0 1 D 53/82 (2006.01)		B 0 1 D	53/82	
F 0 2 C 6/10 (2006.01)		F 0 2 C	6/10	
F 0 2 C 7/08 (2006.01)		F 0 2 C	7/08	B

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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

- (72)発明者 ルー, クシジア
アメリカ合衆国, ノース カロライナ州 2 7 7 0 5, ダーラム, 3 7 0 8 キルゴ ドライブ
- (72)発明者 フォレスト, ブロック アラン
アメリカ合衆国, ノース カロライナ州 2 7 7 0 5, ダーラム, 2 1 1 3 イングルウッド アベニュー
- (72)発明者 ラファティ, モハンマド
アメリカ合衆国, 2 7 7 0 7, ダーラム, 3 6 1 1 ユニバーシティードライブ
- (72)発明者 ボーシャン, ダミアン
アメリカ合衆国, ノース カロライナ州 2 7 2 7 8, ヒルズボロ, 2 1 3 チャートン グローブ プールパール
- (72)発明者 フリード, デイビッド アーサー
アメリカ合衆国, 1 0 0 1 8, ニューヨーク, 3 7 番 ストリート, 5 0 5 ダブリュー.

Fターム(参考) 4D002 AA02 AA03 AA04 AA08 AA12 AA28 AA29 AA40 AB01 AC10
BA02 BA04 BA05 CA01 CA03 CA07 DA35 DA41 DA51 DA52
DA53 EA01 EA02 GA01 GA02 GA03 GB02 GB03 GB04 GB06
HA01 HA08