

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5657532号
(P5657532)

(45) 発行日 平成27年1月21日(2015.1.21)

(24) 登録日 平成26年12月5日(2014.12.5)

(51) Int. Cl.		F I	
CO1B 31/20	(2006.01)	CO1B 31/20	ZABB
BO1D 53/56	(2006.01)	BO1D 53/34	129A
BO1D 53/81	(2006.01)	BO1D 53/34	123B
BO1D 53/50	(2006.01)	BO1D 53/04	B
BO1D 53/04	(2006.01)	BO1D 53/26	101D

請求項の数 11 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-515540 (P2011-515540)	(73) 特許権者	591036572
(86) (22) 出願日	平成21年6月15日(2009.6.15)		レール・リキード・ソシエテ・アノニム・
(65) 公表番号	特表2011-526571 (P2011-526571A)		ブル・レテュード・エ・レクスプロワタ
(43) 公表日	平成23年10月13日(2011.10.13)		シオン・デ・プロセデ・ジョルジュ・クロ
(86) 国際出願番号	PCT/FR2009/051130		ード
(87) 国際公開番号	W02010/001038		フランス国、75007 パリ、カイ・ド
(87) 国際公開日	平成22年1月7日(2010.1.7)		ルセイ 75
審査請求日	平成24年4月25日(2012.4.25)	(74) 代理人	100108855
(31) 優先権主張番号	0854527		弁理士 蔵田 昌俊
(32) 優先日	平成20年7月3日(2008.7.3)	(74) 代理人	100091351
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		弁理士 河野 哲
		(74) 代理人	100088683
			弁理士 中村 誠
		(74) 代理人	100109830
			弁理士 福原 淑弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ダストを含有した湿性ガスの処理

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

PSAユニットを使用して、10～75 mol%の二酸化炭素(CO₂)、水蒸気、固体粒子、および以下から選択される少なくとも一つの成分：水素、CO、メタン、窒素、酸素、アルゴンを含むフィードガスからCO₂リッチのガスを産生するための方法であって、

フィードガスは、PSAユニットの上流でTSA吸着ユニットを通過することにより少なくとも部分的に乾燥させられて、10%より低い相対湿度を獲得し、0.01～100 mg/m³の固体粒子濃度で前記PSAユニットに入り、

PSAから出るCO₂-欠損フラクション又は乾燥させたフィードガスのフラクションを使用してTSAを再生することを特徴とする方法。

【請求項 2】

フィードガスが、一酸化窒素および二酸化窒素などの窒素酸化物(NO_x)、並びに二酸化硫黄などの硫黄酸化物(SO_x)に由来する少なくとも一つの不純物を更に含有することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記PSAユニットに入るフィードガスの固体粒子濃度が、0.1～50 mg/m³であることを特徴とする、請求項 1 および 2 の何れかに記載の方法。

【請求項 4】

固体粒子の数の少なくとも50%が、20ミクロンより小さい粒子サイズを有することを特徴とする、請求項 1～3 の何れか 1 項に記載の方法。

10

20

【請求項 5】

処理されるガスに含有される粒子の少なくとも10%が、1ミクロンより小さい粒子サイズを有することを特徴とする、請求項1～4の何れか1項に記載の方法。

【請求項 6】

フィードガスが、10モルppmより低い水分含量を獲得するように少なくとも部分的に乾燥させられることを特徴とする、請求項1～5の何れか1項に記載の方法。

【請求項 7】

TSA吸着ユニットが、3A分子ふるい、非ドーブの(undoped)活性アルミナ、およびシリカゲルから選択される一または複数の吸着剤を含むことを特徴とする、請求項1～6の何れか1項に記載の方法。

10

【請求項 8】

乾燥されたフィードガスが、PSAユニットの上流で加圧されること特徴とする、請求項1～7の何れか1項に記載の方法。

【請求項 9】

PSAユニットが、活性アルミナ、シリカゲル、および活性炭から選択される吸着剤の第一の層を有すること特徴とする、請求項1～8の何れか1項に記載の方法。

【請求項 10】

フィードガスが、乾燥させられる前に加圧されること特徴とする、請求項1～9の何れか1項に記載の方法。

【請求項 11】

フィードガスが、燃料燃焼型発電所からの廃ガス、セメント工場ガス、合成ガス、または製鋼プロセスにより産生されるガスであること特徴とする、請求項1～10の何れか1項に記載の方法。

20

【発明の詳細な説明】

【発明の説明】

【0001】

本発明は、二酸化炭素(CO₂)、以下から選択される少なくとも一つの成分：H₂、N₂、CH₄、CO、O₂およびアルゴン、水蒸気、-任意にNO_xおよび/またはSO_xなどの不純物-および0.01～100 mg/m³の固体粒子濃度を含むフィードガスからCO₂リッチのガスを産生するための方法であって、固体粒子のPSAユニットにおけるケーキング(caking)を防ぐために、フィードガスが、PSAユニットの上流で少なくとも部分的に乾燥させられることを特徴とする方法に関する。

30

【0002】

気候の変化は、今日の最も重大な環境変化の一つである。大気中の二酸化炭素濃度の増大は、地球温暖化の主な原因である。ヒト由来のCO₂は、基本的に、火力発電所における化石燃料の燃焼により大気に放出されるか、またはセメント工場もしくは製鉄所により産生される。

【0003】

CO₂放出に対抗するために、炭素含有燃料の燃焼の間に放出されるCO₂を捕捉して、それを輸送するおよび/またはそれを地下に隔離する一つの技術が設計されている。

40

【0004】

窒素、酸素、アルゴン、水素、メタンおよび/または一酸化炭素も含有するストリームからのCO₂の捕捉により、そのストリームがこれら生成物で濃縮されることが観察されるはずである。CO₂が減損した流れは、その後、隣接プロセスで使用するか、またはそれを産生したプロセスに再循環させることができる。したがって、CO₂リッチのガスを産生するための方法は、処理されるガスからCO₂をデバラストする(deballast)ための方法としてみることもできる。これら二つの自動的にリンクした機能は、同時に活用することができる。たとえば、CO₂デバラスト(deballasted)ガスを溶鉱炉へ再循環することは、CO₂リッチのフラクションを隔離しながら、COおよび水素を利用するのに役立つ。

【0005】

50

すべてのケースにおいて、CO₂問題は、産業により産生される種々のガスに含有されるCO₂の少なくとも一部を抽出することを必要とする。このCO₂を捕捉するために多くの方法が使用されるであろう。この方法の一つは吸着である。CO₂は、150 を超える高温で、またはこれに反してほぼ周囲温度でトラップすることができ、その後、CO₂含有ガスは好ましくは60 未満の温度である。

【0006】

吸着ユニットは、PSAタイプのものであり得る。

【0007】

再生が圧力を低下させることにより行われる場合、これは、PSA（圧カスイング吸着 (Pressure Swing Adsorption)）プロセス（PSAプロセスは、大気圧より実質的に高い圧力で行われる吸着フェーズを備えた実際のPSAプロセスを意味する）、VSA（真空スイング吸着 (Vacuum Swing Adsorption)）プロセス（吸着フェーズは、およそ大気圧で行われ、真空下での再生を伴う）、VPSAおよび同様のプロセス（MPSA、MSAなど）（吸着フェーズは数バール下で行われ、再生は真空下で行われる）を伴う。このカテゴリーは、パージガスをフラッシュすることにより再生されるシステムも含み、ガスは、プロセス自体とは無関係であってもよい。このケースでは、不純物の分圧は実際に低下し、これによりそれらの脱着を許容する。頭文字PSAは、これらユニットの何れか一つのために以下で使用される。

【0008】

PSAおよびVPSAユニット（中圧、一般には2~10絶対バールでの吸着と、中程度の真空下、一般には250絶対ミリバールを超える、好ましくは約350~500絶対ミリバールでの再生とを備える）は、種々のタイプの分離について既に広範囲にわたって調査されている：空気からの高純度の水素、酸素および/または窒素の産生、CH₄/CO₂混合物からのメタンの産生、合成ガスからのCOの産生など。これらPSAは、周知の基本ステップ：吸着ステップ、バランスステップ、パージ供給、ブローダウン、パージ、再加圧、洗浄から構築される。

【0009】

これらのステップは、順次にすることができ、または幾つかは同時であってもよい。たとえば、種々の適用に関連して多くのPSAプロセスで使用されるサイクルであって、CO₂の少なくとも部分的な捕捉に容易に適合させることができるサイクルの記載を考慮することができる：

- EP 1 004 343は、4つの吸着装置および一つのバランシング (balancing) を備えた、二つの再生圧力レベルを有するH₂ PSAについて最初に開発されたサイクルを記載する；
- EP 1 095 689は、空気からの酸素の産生について開発された2つの吸着装置を備えたサイクルであって、未吸着のガスでの再加圧、一つのバランシング、フィードガスでの最終的な再加圧、産生ステップ、真空ポンプを部分的に使用するブローダウンステップ、およびパージフェーズを含むサイクルを記載する；
- US 4 840 647は、より詳細にはCO₂などの容易に吸着可能な成分の補足に適合させた、2つの吸着装置を備えたサイクルを記載する；
- EP 1 023 934は、処理されるガスに低圧力廃ガスの一部を再循環させるH₂ PSAサイクルを記載する；
- US 6 287 366は、併用ステップ、たとえば吸着装置の2面を介した同時ブローダウン、二つの異なる流体を用いた再加圧などを示すO₂ VSAサイクルを記載する。

【0010】

当該文献に記載されるサイクルのほとんどは、最も吸着可能でないガス (gas or gases) の産生に向けられており、多く吸着可能なガス (gases) は廃ガスを構成する。それにもかかわらず、このタイプのサイクルは、CO₂を捕捉するために使用することができる。このケースでは、PSAは、たとえば軽質ガス中のCO₂含量に対して調節される。実際、CO₂リッチのフラクションを低圧力で産生することは、吸着圧力でCO₂減損流体を産生することに相当する。

【0011】

CH₄/CO₂分離に関連するUS 2007/0261551は、高圧力吸着フェーズ、2つのバランシング

10

20

30

40

50

、パーズ供給を伴う一つの並流ブローダウン、最後のブローダウン、先に回収されたガスおよび生成物ガスでの低圧力パーズステップ、およびフィードガスおよび生成物ガスでの最後の再加圧を備えたH₂ PSAサイクルの一例を提供する。

【0012】

このタイプのサイクルは、最も吸着可能なガス、すなわちここではCO₂の産生に特異的なステップの追加により、任意に改良することができる。これらの追加のステップは、本質的に、ブローダウンから出るガスの一部を再循環し、フィードまたは別の吸着装置に直接、再循環するステップである。後者の場合、これは洗浄ステップと称される。フィードへの再循環は、一般に、CO₂がよりリッチな廃ガスを得るために、逆流ブローダウンまたはパーズステップに由来してPSAから出るガスの最もCO₂リッチでないフラクションをタッピングオフ (tapping off) することにある。このようにして、少数の最も軽い成分 (水素、CO、メタンなど) は、CO₂リッチの廃ガスにおいて明らかに失われ、これらは、別のユニットで使用することができる。

10

【0013】

US 4 077 779は、ブローダウンガスの一部を再循環して、フィードまたは別の吸着装置に直接、再循環するステップを実行することを含む4つまたは6つの吸着装置、並びに、PSAとは無関係のガスパーズステップを備えたサイクルを記載する。このサイクルは、水素産生のためおよびメタン/CO₂分離のために使用できることが記載される。

【0014】

この文献は、合成ガスからCOを抽出することを意図したサイクルも記載する。この場合、COは、それに特異的な吸着剤に最も容易に吸着可能なガスである。このタイプのサイクルは、吸着剤を置換した後にほとんど吸着可能でないガスに含有されるCO₂の捕捉に直接置き換えることが可能である。

20

【0015】

CO₂隔離 (sequestration) は、CO₂リッチのガスの大きなフローを産生するユニット上で主に採用される。それらのなかで、炭素含有燃料を燃焼させる発電所からの廃ガス、とりわけオキシ燃料の燃焼、セメント工場ガス、製鋼プロセスにより産生されるガス、または炭素含有燃料の部分的酸化または水蒸気改質により得られる合成ガスを挙げることができる。これらのガスは、それらのCO₂含量に加えて、水蒸気およびダストを含有するという共通の特徴を有する。専門家に周知の方法：静電フィルター、水スクラビング、ベンチュリ管、サイクロン、スタティックカートリッジまたはバッグフィルター、(リバーサガスのフラッシュパルスにより) 動作中に再生可能なダイナミックフィルター、再生または置換の可能性をもって並列に備え付けられた分離可能なフィルター、運転し続けるメインユニットによりこれらダストのほとんどを除去することが通例である。全フィルター、すなわちガス分子のサイズを有するエレメントを通過させることを単に許容する手段は利用されず、フィルター通過後に、これらのガスは、他の処理なしで一般に大気に排気され、燃焼され、または再循環されるため、特に問題を引き起こさない残りのダストを含有することが通例である。より正確には、これは、50 ~ 100 mg/m³未満の固形物を含有するガストリームを一般に伴い、更に一般的には20 mg/m³未満を伴う (m³は、同業者の間では、しばしば、圧力および温度の条件が常に示されるべきである実際のm³のことであるが、更なる明確性のために、これ以降では、0 および大気圧に関連したガスのm³を意味する) 。

30

40

【0016】

ガスに含有されるダストの量および粒子サイズ分布は、ここで記載されない公知の方法の何れか一つにより得ることができる。以下で、ミクロンで表現される粒子サイズ分布という場合、粒子の主な寸法を参照する (細長い円柱形については長さ、本質的に球形または立方体の粒子については外接球の直径)。示されるパーセンテージは、所定の値より小さいまたは大きい粒子サイズを有する粒子の数に関する。

【0017】

濾過または一次トラッピングの後にある微細な残りのダストは、液体の水の非存在下で

50

、特別な問題もなくPSAユニットの種々の構成要素を通過することができ、ガスにより容易に輸送され、湿気の下で固まり、堆積する傾向があると思われた。これは、使用されたプロセスのために水の飽和ゾーンおよび水の不飽和ゾーンを連続して有する工業ユニットで観察され、解明された。堆積物は、飽和の存在で組織的に観察されたが、非凝縮ゾーンにおいてダストの蓄積は存在しなかった。フィルターの存在のために、 m^3 あたりの粒子の量または粒子サイズ分布は、堆積物の存在または非存在に対する有力なファクターではなかったが、明らかに湿気(液体の水)の存在に対するものであることが見出された。

【0018】

実際、かかるガス、すなわち水蒸気、ダストおよび大量の CO_2 を同時に含有するガスが、吸着ユニット、とりわけPSAより処理される場合、それは、 CO_2 の吸着 - 脱着による強力な熱効果を受ける。ガスは、周囲温度であり且つその凝縮点以上で吸着装置に入るが、水の凝縮点を下回る生成ステップの間に、コールドスポットが吸着装置内に生成する。

10

【0019】

これらの問題は、各サイクルにおいて、微粉のケーキングを伴う凝縮の期間、その後、たとえば吸着フェーズに乾燥の期間が存在し得るという事実により悪化することは明らかであり、これにより、連続的なダストの堆積を引き起こし、それらの支持体に接着する。

【0020】

これらの固まった(caked)堆積物は、吸着剤粒子を最終的に被覆するか、またはそれらの孔をブロックし、種々の器具類の連結を詰まらせ、とりわけバルブなどの必須の設備に留まることができる。後者の気密性(tightness)が失われると、動作低下、とりわけ性能の低下またはシステムの閉塞を引き起こす。吸着剤が部分的にダメージを受ければ、同じことが起こる。

20

【0021】

CO_2 VSAの場合、熱効果は、PSAよりも弱い圧力効果のために、それ自体、吸着剤ベッドにおいて激しくないが、 CO_2 リッチのガスが再加圧されると、凝縮が真空ポンプで起こり得る。

【0022】

この主題について、Gang Li et al, "Capture of CO_2 from high humidity flue gas by vacuum swing adsorption with zeolite 13X", Adsorption (2008) 14: 415-422の文献は、コールドスポットの生成、および真空ポンプにおける水の凝縮の問題に取り組む。

30

【0023】

実際、PSAユニットを使用する場合、予め乾燥させることなく前記ユニットにおいて湿性ガスを直接処理することが一般的である。水を止めるための種々の特定の吸着剤を、この目的のために使用することができる。

【0024】

たとえば、Ralph Yang, "Gas separation by adsorption processes", Butterworth Publishers 1987による文献は、水蒸気は、ゼオライトに非常に強力に吸着され、ゼオライトが空気ガスの分離などの分離を実行するために使用されなければならないときに重大な問題を引き起こし、その結果、水を止めるためにシリカゲルまたは活性アルミナを使用して、このストリッピングを、ゼオライトを使用する主たるストリッピングと統合する傾向があることを特に教示する。これは、当然、同じ吸着装置において複数ベッドの使用をもたらす、それぞれの吸着剤層は、不純物を止めるように専ら機能する。

40

【0025】

同様に、機器に空気を供給する N_2 PSA、 H_2 PSAおよびPSAsは、湿性フィードガスを直接処理する。これは、ここに記載のPSAsに比較的類似して、 CO_2 および同時に水素を産生するPSAsのケースである。この主題について、詳細は、Douglas Ruthven et al., "Pressure Swing Adsorption"に見出すことができ、これは、第一群の吸着剤ベッドにより水を止めることを教示する。

【0026】

一般に、当業者は、ダストなどの特定の問題もなしに、TSAおよびPSA吸着ユニットを直

50

列に設置することはないが、単一のPSAユニットにおいて意図した分離を実行するためにプロセスおよび吸着剤を適合させる。とりわけ、フィードガスにおける水の存在の問題は周知であり、かかる条件下で動作するPSAタイプの解決法も、上述の種々の例で示されるとおり今日周知である。

【0027】

水の存在下でダスト堆積の問題を解消するために、すべての濾過は、PSAユニットの上流に設置することができる。一般に低圧で、非常に大きなスループットの場合、設置される濾過表面積は、莫大でなければならず、同じことが出資にあてはまる。

【0028】

代替手段として、スクラッピング技術およびスクラッピングステージの数を改良して、残っているダストのすべてを除去するか、または、装備品内または装備品上への1年以上にわたるそれらのケーキングが何ら障害を招かない程度に十分に少ない残留物含量を少なくとも得ることができる。システムに入るダストの量の単純な計算は、上述の大きな処理スループットを考慮すると、許容される残留物値は、処理されるガスNm³あたり約10 mg未満、好ましくは約1マイクログラム/Nm³の値となる。これらの二つの技術は、直列に使用することができる。直接的なコスト(出資)および間接的なコスト(ガスに対する圧力低下、ポンピングエネルギーなど)は、その後非常に高くなる。

【0029】

別の解決手段は、吸着装置および付属装置の両方において、あらゆる環境で凝縮点を越えたままであるほど十分に高い温度で吸着ユニットを動作させることである。上述の慣用的な吸着剤を用いると、吸着能力は、温度を上昇させることにより過度に低下し、かかるユニットは効率的でない。また、ホットガスの真空ポンピングは、出資およびエネルギーの観点で非常にコストがかかる。それにもかかわらず、これらの解決手段は調査中であり、しかし当面は結論が出ない。

【0030】

これに基づいて発生する問題は、PSAユニットを使用してCO₂リッチのガスを産生するための方法であって、PSAユニットにおける固体粒子のケーキングを低減した方法を提案することである。

【0031】

本発明の一つの解決手段は、PSAユニットを使用して、10~75 mol%の二酸化炭素(CO₂)、水蒸気、以下から選択される少なくとも一つの成分:水素、CO、メタン、窒素、酸素、アルゴン、並びに固体粒子を含むフィードガスからCO₂リッチのガスを産生するための方法であって、フィードガスが、PSAユニットの上流で少なくとも部分的に乾燥させられ、0.01~100 mg/m³の固体粒子濃度で前記PSAユニットに入ることを特徴とする方法である。

【0032】

この主題について、処理されるガスを「乾燥させる」と言った場合、これは、それが含有する少なくとも一部の水を除去することを意味し、それを脱飽和する(desaturate)ために温度を上昇させるだけでないことに留意されたい。

【0033】

粒子は、ガスが処理される圧力および温度条件において固体状態の有機または無機成分を意味する。これら粒子は、上流プロセスで使用される原料物質の断片であって、反応していないか(たとえば、石炭ダスト)、または反応生成物を混入したものであり得る。これらは、金属、特に重金属を含有してもよい。これらは、煤から構成されてもよい。これらは、一般に「ダスト」と称される。

【0034】

必要に応じて、本発明の方法は、以下の特徴の一つを有していてもよい:

- フィードガスは、一酸化窒素および二酸化窒素などの窒素酸化物(NO_x)、並びに二酸化硫黄などの硫黄酸化物(SO_x)に由来する少なくとも一つの不純物を更に含有する;
- 前記PSAユニットに入るフィードガスの固体粒子濃度は、0.1~50 mg/m³、好ましくは1~20 mg/m³である;

10

20

30

40

50

- 固体粒子のほとんどは、20ミクロンより小さい粒子サイズ、より一般的には5ミクロンより小さい粒子サイズを有し；「ほとんど」は、固体粒子の数の少なくとも50%を意味する；

- 処理されるガスに含有される粒子の少なくとも10重量%は、1ミクロンより小さい粒子サイズを有する；

- フィードガスは、50%に等しいかまたは50%より低い相対湿度、好ましくは10%より低い相対湿度を獲得するように少なくとも部分的に乾燥させられる；

- フィードガスは、10モルppmより低い水分含量、好ましくは1モルppmより低い水分含量を獲得するように少なくとも部分的に乾燥させられる；

- フィードガスは、TSA吸着ユニットを通過することにより乾燥させられる。

10

【0035】

- TSA吸着ユニットは、3A分子ふるい、非ドーブの(undoped)活性アルミナ、およびシリカゲルから選択される一または複数の吸着剤を含む；

- 乾燥されたフィードガスは、PSAユニットの上流で加圧される；

- PSAユニットは、活性アルミナ、シリカゲル、および活性炭から選択される吸着剤の第一の層を有する；

- フィードガスは、乾燥させられる前に加圧される；前記加圧は、少なくとも部分的に断熱的であってもよく、すなわち、それぞれの圧縮ステージにおいて加圧ガスのシステム化した冷却をしない。しかし、加圧ガスは、冷却されてもよく、凝縮された水は、好ましくはドライヤーへ送られたストリームから分離される；

20

- フィードガスは、燃料燃焼型発電所からの廃ガス、セメント工場ガス、合成ガス、または製鋼プロセスにより産生されるガスである。

【0036】

TSA (温度スイング吸着(Temperature Swing Adsorption)) ユニットの間にトラップされる水を脱着するために温度上昇を使用するユニットを意味する。

【0037】

TSAユニットにおいて、ほとんどまたは全くCO₂をトラップしない吸着剤が、好ましくは使用され、たとえば3Aふるい、非ドーブの(undoped)活性アルミナ、シリカゲルである。再生は、減圧または脱着効果を避けるために、必要な場合、吸着圧力と同等またはそれに近い圧力で行うことができる。必要な場合、熱損失を防ぐために、吸着装置の内部または外部に断熱材を使用することもできる。

30

【0038】

このユニットは、CO₂ PSAユニットにおいて、必要な場合、CO₂ PSAから出るCO₂リッチのガスを処理するための補助ユニット(unit or units)、たとえばコンプレッサーにおいて、その後の水の凝縮がないように設計される。

【0039】

多くのケースにおいて、熱交換器/水分離器システムを用いたコールドスポットによる部分的な乾燥は、PSAユニットおよび/または関連設備における水の凝縮を防ぐために充分であり得ることに留意されたい。これは、たとえば、吸着と再生の間の限定された圧力比(または圧力差)で動作するPSAs、たとえば10絶対バールより低い吸着圧力およびほぼ大気圧での再生で動作するPSAsのケースである。限定されたCO₂吸着能力を有する吸着剤、たとえばシリカゲルは、ゼオライト吸着剤よりも、コールドスポットの外観を引き起こしにくい。部分的な乾燥は、PSAにより産生されるCO₂リッチのガスが、再加圧されず、その水飽和点より低く冷却されれば充分であり得る。コールドスポットによる乾燥は、処理されるガスを、温度T1、たとえば40 から、実質的に冷たい温度T2、たとえば8 に冷却して、凝縮された水を除去し、その初期温度T1に近い温度、ここではたとえば35、またはT2より少なくとも実質的に高い温度、たとえば最高20 にガスを加熱することを意味する。このタイプのコールドスポットによる乾燥プロセスにおいて、前記ドライヤーの構成要素(熱交換器、水/ガス分離器)は、液体および固体粒子の同時の存在による目詰りを防ぐために、内蔵式スクラビングシステムを装備していてもよい。

40

50

【 0 0 4 0 】

上述のとおり、多くのケースにおいて、フィードガスのスループットは、非常に高く、数十万Nm³/hであり、吸着ステップのために複数の吸着装置を並列に使用することが普通である。このプロセスは、最大4または5の吸着ステップを有していてもよいH₂ PSAのために今日慣用的に使用され、問題なくCO₂ PSAに置き換えることができるため、これは、吸着フェーズで同時に複数の吸着装置を有することができる。

【 0 0 4 1 】

吸着装置は、一群をなしていてもよく、たとえば2、3または4の吸着装置からなるクラスターであり、これらは並列に動作する。このように、6つのフェーズを含み、6つの非常に大きな吸着装置を用いて動作することができるCO₂ PSAサイクルは、実際には12または18のより小さい吸着装置から構成される。大きなスループットを処理するためのこれら2つの選択肢は、補完的であってもよく：二つの吸着装置からなる二つのクラスターが、たとえば、吸着フェーズで同時に存在することができる。

【 0 0 4 2 】

H₂ PSAが、少数の吸着装置を用いている、低下 (degraded) モードと呼ばれるもので動作することができるのと同様に、低下動作モードを、一または複数の吸着装置に対する問題 (一般的にはバルブの問題) の場合に動作するように、CO₂ PSAのために容易に開発することができる。一般に、パラッシングまたは再循環などのステップは削除され、主要な要件、たとえば純度を満たすことにより、低効率で動作することを可能にする。

【 0 0 4 3 】

CO₂ PSAサイクルは、既に使用されているサイクル、とりわけH₂ PSAサイクルと類似させることができれば、CO₂ PSA吸着剤は、このプロセスに適合させなければならない。これらは、一般に、異なる特性を有する吸着剤の幾つかの連続層を含む。

【 0 0 4 4 】

ほとんどの吸着剤は、一般にシリカゲルである (40 ~ 80体積%)。この吸着剤の特徴的な特性は、以下のとおりである：化学的組成：SiO₂ > 96 wt%、Al₂O₃ < 4 wt%、比表面積 (BET) : 550 / 775 m²/g、内部孔体積 : 0.3 / 0.5 ml/g、バルクベッド密度 : 550 / 800 kg/m³。とりわけ、一例は、BASFからのSorbead LE-32シリカゲルであり、販売パンフレットでこの適用のために推奨され、その平均特性は、以下のとおりである：化学的組成：SiO₂ 約99.5 wt%、Al₂O₃ 約0.5 wt%、比表面積 (BET) : 750 m²/g、内部孔体積 : 0.45 ml/g、バルクベッド密度 : 600 kg/m³。

【 0 0 4 5 】

フィードガスに存在する不純物、動作条件および性能ターゲット、とりわけ加圧生成物ガス中のCO₂含量およびオフガス中のCO₂純度に依存して、種々の吸着剤層が、シリカゲルのこのベッドの前後で使用される：活性アルミナおよび/またはドーブされた (doped) 活性アルミナ、メインベッドのものとは異なる特性を有するシリカゲル、たとえば液体の水の存在に耐えるように設計されたシリカゲル、たとえばBASFからのSorbead WS、(化学的またはスチームで) 高度に活性化された活性炭、これは、大きな細孔容積 (> 0.6 ml/g)、大きな平均細孔径 (> 15オングストローム)、および/または低密度 (< 450 kg/m³) で特徴づけられる。

【 0 0 4 6 】

吸着方向においてメインのシリカゲルベッドの後にある上層は、以下のものから構成され得る：密度の高い活性炭 (密度 > 450 kg/m³)、たとえばNORIT RB、および/またはA、YまたはX (またはLSX) タイプのゼオライト、たとえば、UOP (NaY, 13X HP, APG, APG II, APG IIIなど)、CECA (G5, G5DC, G5CO2M, G5CO2MLZ, G5CO2 LZなど)、Zeochem (Z10-02, Z 10-02 NDなど)、Grace Davison (Sylobead MS Cなど)、CWKなどからの市販の製品。

【 0 0 4 7 】

これらと同じ商業的に入手可能な吸着剤 - 種々の由来の活性炭および多少活性化されたアルミナ、不定の多孔率のシリカゲル、A、Y、Xタイプのゼオライト (任意に変更される) - は、関与する種々のガスを吸着する能力に関連した多くの他の特性、熱伝達

10

20

30

40

50

特性により、標準的な条件または動作条件の範囲内で規定することができる。ここでこのタイプのデータを説明することは、本願の目的ではない。

【0048】

同じことが、これら吸着剤のカイネティクスに適用され、これは種々の実験室測定により規定され、その後、たとえば、PSA CO₂ サイクル時間に関連してもよい。実際には、上述の製品および使用される粒子の工業的サイズに対して、カイネティクスを、吸着粒子のサイズによってコントロールし、当業者であれば、ビーズの直径または粒子の相当直径を、選択した方法に適合させるであろう。相当直径は、一般に1~4 mmである。

【0049】

使用することができるサイクルの各々について、多数の最適化パラメーターが存在し、たとえば、ステップの期間の選択、ある種のカットオフ圧力の選択（たとえば、バルシング終了およびブローダウン開始圧力）がある。これらの最適化は、吸着シミュレーターにより行うことができる。これらのシミュレーターは、市場で入手可能であるが、多くの会社は、社内で開発したツールを使用する。かかるシミュレーターの記載は、Trans IChemE, Part A, Chemical Engineering Research and Design, 2006, 84(A3): 192-208に見出すことができる。

10

【0050】

これらのシミュレーターは、パラメーター（たとえば、CO₂抽出収率）または機能（たとえば、分離の比エネルギー）を最適化するために、種々の要件（たとえば、純度など）で、幾つかのパラメーター（たとえば、処理されるスループット、中間圧力、フェーズ時間など）をフリーにして改変する最適化エンジンに連結することができる。

20

【0051】

吸着ステップの期間は、一般に30秒~3分である。よって、吸着フェーズの期間は、考えられるサイクルの吸着フェーズの総数に依存する。たとえば、45秒のフェーズ時間および2回の順次の吸着ステップを有するCO₂ PSAは、90秒のトータル吸着時間を有する。

【0052】

本発明は、ここで図1~3とともに、より詳細に説明される。

【0053】

図1は、機械(12)により加圧され、且つ直接使用可能なフラクション(4)を產生するのに充分リッチなCO₂リッチのフラクションをPSA CO₂ユニット(11)が直接產生するシンプルな方法を示す。処理されるガス(1)は、TSA(10)で乾燥され、これは、PSAに供給される乾燥フラクション(2)である。PSA(5)から出るCO₂-欠損フラクションは、TSAを再生するために使用される。あるいは、再生は、その部位で利用可能な窒素またはその後の使用が水の存在により損なわれない任意の他の十分にドライなガスを用いて行うことができる。処理されるガス中のCO₂含量は、一般にかなり高く、たとえば40~75 mol%である。

30

【0054】

TSAの存在下で、粒子のフラクション、最大粒子サイズを備えたものは、吸着ベッドで停止し、その後、再生ガスに混入される。このフラクションは、一般に再循環されるかまたは焼却される。ダスト粒子に相当するフラクションはPSAに入る。そのほとんどは、廃ガスとともに、すなわちCO₂リッチのガスとともに出る。設備に堆積はなく、ユニットは、特別な問題なく動作することができる。

40

【0055】

TSAの非存在下で、フィードガス中の湿気は、第一の吸着層にトラップされ、その後、CO₂リッチのフラクションにみられる。凝縮は、吸着剤で使用されるPSA法に依存して、吸着装置の底部において、および/または加圧の間に起こり得る。これらは、粒子がトラップされ、一緒に固まり、堆積物を形成しやすいすべての場所である。

【0056】

図2は、その使用(8)前にCO₂含量を改良することを意図した冷却ボックス(13)の追加を示す。冷却ボックスからの廃物(7)は、PSA CO₂の入口へ任意に再循環される。

50

【0057】

冷却ボックスの目的は、他の存在するガス、たとえば窒素、酸素、アルゴン、水素、メタンおよび一酸化炭素などが二酸化炭素より“軽い”ため、好ましくはCO₂を凝縮させることである。得られた液体（またはCO₂が気化した場合、対応するガストリーム）は、処理される流体よりもCO₂が実質的にリッチである。フィードガスのCO₂含量は、一般に25~70 mol%である。粒子の堆積に関する上記記述は、ここでもあてはまる。

【0058】

図3は、図1における方法の別の例を示し、ここでは、処理されるガス(1)は、乾燥させる(10)前に加圧されなければならない(17)。最終的な冷却(18)は、ガス/液体分離器(19)において凝縮水(21)の分離を受ける。スクラビングシステムは、分離器(19)において、および任意に冷却器(18)またはコンプレッサー(17)において提供され得る。水の凝縮はコントロールされるため、すなわち熱交換器において行われることは公知であるため、連続的または断続的に水の注入などの有効な対応策をとることは明らかに可能である。かかる解決法は、吸着剤または設備の一面の広範な領域（吸着装置の端部、バルブなど）で堆積が起こる場合に適用できないことは明らかである。PSAのコールドスポットが動作条件に依存し、これは、かなり規則的に変化し得ることに留意されたい。同じことが、堆積物の位置にあてはまる。ドライヤーは、乾燥されたフィードガス(2)のフラクシオン(9)により再生される。その後、このガスは、一般に冷却および存在する水の凝縮の後に、コンプレッサー取水口で再注入することができる。

【0059】

これらのケースの各々において、乾燥ユニット(10)は、2つの吸着装置を、一つは吸着フェーズ、一つは再生フェーズ（加熱、その後冷却）に含んでもよい。

【0060】

多数のシリンダーを備えた更に複雑なサイクルは、明らかに使用することができる。一般に、一または複数の吸着剤層が存在していてもよく、活性アルミナ、シリカゲル、活性炭、ゼオライト、特に3Aタイプのゼオライトから選択される。

【0061】

PSAユニット(11)は、幾つかの層を含み得る。好ましくは、第一の層(layer or layers)は、活性アルミナ、シリカゲルおよび活性炭からなる群より選択される吸着剤から構成される。その後の層は、ゼオライトまたはMOF（金属有機フレーム）を含み得る。

【0062】

TSAの吸着圧力は、好ましくは1.5~30絶対バール(bar abs)であり；PSA（またはVSA）ユニットの圧力は、好ましくは1.3~30絶対バール(bar abs)である。

【0063】

乾燥されたガスは、PSAユニットの前に任意に加圧され得る。

【0064】

TSAおよび/またはPSAの吸着剤は、垂直軸または水平軸をもった円筒型であってもよいし、好ましくは高いスループット（たとえば150 000 Nm³/hより高い）を処理するために放射状であってもよい。

【0065】

処理されるガスをPSAの上流で乾燥させることを意図したTSAユニットは、使用される吸着剤に依存して、処理されるガスのタイプに存在する他の成分を意図的または意図せずにも止めてもよいことに留意されたい。実際、燃焼または冶金プロセスにより産生されるガスは僅かな量で多くの成分を実際に含有することは公知である。

【0066】

PSAユニットの上流でフィードガスを乾燥させることは、普通の炭素鋼の使用のために、ステンレス鋼または他の高価な材料の使用を制限することに役立つことができることに留意されたい。実際、CO₂および/またはNO_xおよびSO_xで飽和させた凝縮水は、非常に腐食性であり得る。酸素の存在は、一般にこの腐食作用を悪化させる。ドライヤーの追加コストは、材料の節約により少なくとも部分的に埋め合わせることができる。

10

20

30

40

50

以下に、本願出願の当初の特許請求の範囲に記載された発明を付記する。

[1] PSAユニットを使用して、10~75 mol%の二酸化炭素(CO₂)、水蒸気、以下から選択される少なくとも一つの成分：水素、CO、メタン、窒素、酸素、アルゴン、並びに固体粒子を含むフィードガスからCO₂リッチのガスを産生するための方法であって、フィードガスが、PSAユニットの上流で少なくとも部分的に乾燥させられ、0.01~100 mg/m³の固体粒子濃度で前記PSAユニットに入ることを特徴とする方法。

[2] フィードガスが、一酸化窒素および二酸化窒素などの窒素酸化物(NO_x)、並びに二酸化硫黄などの硫黄酸化物(SO_x)に由来する少なくとも一つの不純物を更に含有することを特徴とする、[1]に記載の方法。

[3] 前記PSAユニットに入るフィードガスの固体粒子濃度が、0.1~50 mg/m³、好ましくは1~20 mg/m³であることを特徴とする、[1]および[2]の何れかに記載の方法。

10

[4] 固体粒子のほとんどが、20ミクロンより小さい粒子サイズ、より一般的には5ミクロンより小さい粒子サイズを有することを特徴とする、[1]~[3]の何れか1に記載の方法。

[5] 処理されるガスに含有される粒子の少なくとも10%が、1ミクロンより小さい粒子サイズを有することを特徴とする、[1]~[4]の何れか1に記載の方法。

[6] フィードガスが、50%に等しいかまたは50%より低い相対湿度、好ましくは10%より低い相対湿度を獲得するように少なくとも部分的に乾燥させられることを特徴とする、[1]~[5]の何れか1に記載の方法。

20

[7] フィードガスが、10モルppmより低い水分含量、好ましくは1モルppmより低い水分含量を獲得するように少なくとも部分的に乾燥させられることを特徴とする、[1]~[6]の何れか1に記載の方法。

[8] フィードガスが、TSA吸着ユニットを通過することにより乾燥させられること特徴とする、[1]~[7]の何れか1に記載の方法。

[9] TSA吸着ユニットが、3A分子ふるい、非ドーブの(undoped)活性アルミナ、およびシリカゲルから選択される一または複数の吸着剤を含むことを特徴とする、[8]に記載の方法。

[10] 乾燥されたフィードガスが、PSAユニットの上流で加圧されること特徴とする、[1]~[9]の何れか1に記載の方法。

30

[11] PSAユニットが、活性アルミナ、シリカゲル、および活性炭から選択される吸着剤の第一の層を有すること特徴とする、[1]~[10]の何れか1に記載の方法。

[12] フィードガスが、乾燥させられる前に加圧されること特徴とする、[1]~[11]の何れか1に記載の方法。

[13] フィードガスが、燃料燃焼型発電所からの廃ガス、セメント工場ガス、合成ガス、または製鋼プロセスにより産生されるガスであること特徴とする、[1]~[12]の何れか1に記載の方法。

【図面の簡単な説明】

【0067】

【図1】記載なし。

40

【図2】記載なし。

【図3】記載なし。

【 図 1 】

図 1

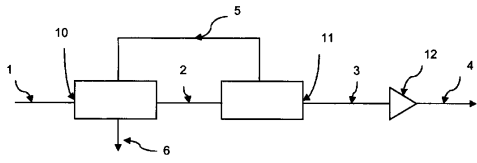


Figure 1

【 図 2 】

図 2

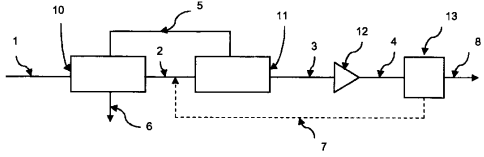


Figure 2

【 図 3 】

図 3

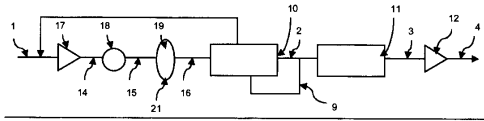


Figure 3

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 0 1 D 53/26 (2006.01)

(74)代理人 100075672

弁理士 峰 隆司

(74)代理人 100095441

弁理士 白根 俊郎

(74)代理人 100084618

弁理士 村松 貞男

(74)代理人 100103034

弁理士 野河 信久

(74)代理人 100140176

弁理士 砂川 克

(72)発明者 モネロー、クリスティアン

フランス国、7 5 0 1 1 パリ、リュ・ドゥ・シャロンヌ 1 5 9

(72)発明者 ダルド、アルトゥール

フランス国、7 5 0 0 5 パリ、ブルバール・サン - マルセル 3 2

(72)発明者 ベルテルモ、アンヌ

フランス国、7 5 0 1 5 パリ、リュ・アントワーヌ・ブルデル 4 ビス

審査官 山口 俊樹

(56)参考文献 特表平08 - 5 0 1 1 4 2 (J P , A)

特開平01 - 1 0 8 1 0 6 (J P , A)

特開平06 - 0 9 9 0 1 3 (J P , A)

特開昭62 - 2 7 9 8 2 3 (J P , A)

国際公開第2007 / 1 2 3 6 7 3 (W O , A 1)

特開平07 - 0 4 7 2 5 2 (J P , A)

特開平04 - 1 7 1 0 1 9 (J P , A)

特開平03 - 2 6 7 1 1 0 (J P , A)

ディーゼル車からの排出ガスに関する新たな課題, [検索日 2013.11.08], インターネット<
http://www.tokyokankyo.jp/kankyoken_contents/research-meeting/h16-01/1605-pp.pdf>

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 0 1 B 3 1 / 0 0 - 3 1 / 3 6

B 0 1 D 5 3 / 0 2 - 5 3 / 1 2 ,

5 3 / 2 6 - 5 3 / 2 8 ,

5 3 / 3 4 - 5 3 / 6 4