

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5579602号  
(P5579602)

(45) 発行日 平成26年8月27日 (2014. 8. 27)

(24) 登録日 平成26年7月18日 (2014. 7. 18)

(51) Int. Cl.	F I
CO1B 31/20 (2006.01)	CO1B 31/20 ZABB
BO1D 53/62 (2006.01)	BO1D 53/34 135Z
F25J 3/08 (2006.01)	F25J 3/08

請求項の数 26 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2010-515650 (P2010-515650)	(73) 特許権者	591036572
(86) (22) 出願日	平成20年7月10日 (2008. 7. 10)		レール・リキード・ソシエテ・アノニム・
(65) 公表番号	特表2010-533119 (P2010-533119A)		ブル・レテュード・エ・レクスプロワタ
(43) 公表日	平成22年10月21日 (2010. 10. 21)		シオン・デ・プロセデ・ジョルジュ・クロ
(86) 国際出願番号	PCT/IB2008/052793		ード
(87) 国際公開番号	W02009/007937		フランス国、75007 パリ、カイ・ド
(87) 国際公開日	平成21年1月15日 (2009. 1. 15)		ルセイ 75
審査請求日	平成23年6月20日 (2011. 6. 20)	(74) 代理人	100108855
(31) 優先権主張番号	11/776, 483		弁理士 蔵田 昌俊
(32) 優先日	平成19年7月11日 (2007. 7. 11)	(74) 代理人	100091351
(33) 優先権主張国	米国 (US)		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】 ガス混合物の分離のためのプロセスおよび装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

二酸化炭素、NO<sub>2</sub> ならびに酸素、アルゴンおよび窒素のうちの少なくとも1つを含有する流体から二酸化炭素を分離するためのプロセスであって、

i) 前記流体の少なくとも一部を二酸化炭素富化流と、CO<sub>2</sub> ならびに酸素、アルゴンおよび窒素のうちの少なくとも1つを含有する二酸化炭素減損流と、NO<sub>2</sub> 富化流とに分離する工程と、

ii) 前記NO<sub>2</sub> 富化流をリサイクルし、前記リサイクルされたNO<sub>2</sub> 富化流を前記分離工程に入る前記流体と混合する工程とを含むプロセス。

【請求項 2】

前記 i) の分離工程が、

a) 前記流体の少なくとも一部を、二酸化炭素富化流と、CO<sub>2</sub> ならびに酸素、アルゴンおよび窒素のうちの少なくとも1つを含有する二酸化炭素減損流とに分離すること、

b) 前記二酸化炭素富化流を分離してNO<sub>2</sub> 富化流を作り、

前記リサイクル工程 ii) が、前記NO<sub>2</sub> 富化流をリサイクルし、前記リサイクルされたNO<sub>2</sub> 富化流を前記分離工程に入る流体と混合することから構成されること

を含む請求項 1 のプロセス。

【請求項 3】

前記分離段階 b) が、蒸留によって前記NO<sub>2</sub> 富化流を作ることから構成される請求項 2 のプロセス。

## 【請求項 4】

前記分離段階b)が、相分離によって前記 $\text{NO}_2$ 富化流を作ることから構成される請求項2のプロセス。

## 【請求項 5】

前記分離段階b)が、吸着によって前記 $\text{NO}_2$ 富化流を作ることから構成される請求項2のプロセス。

## 【請求項 6】

前記分離工程i)が、a) 前記流体を分離して前記 $\text{NO}_2$ 富化流および $\text{NO}_2$ 減損流を作ること、およびb) 前記 $\text{NO}_2$ 減損流を分離して二酸化炭素富化流および二酸化炭素減損流を作ることを含む請求項1～5のいずれかのプロセス。

10

## 【請求項 7】

前記 $\text{NO}_2$ 富化流が、前記流体を吸着ユニットに送り、前記 $\text{NO}_2$ 減損流を前記吸着ユニットに移動し、前記吸着ユニットを通過し $\text{NO}_2$ 富化になったガスを前記吸着ユニットに移し、前記吸着ユニットを通過し $\text{NO}_2$ 富化になったガスを前記吸着ユニットから前記 $\text{NO}_2$ 富化流として取出すことによって取出される請求項6のプロセス。

## 【請求項 8】

前記流体が、分離工程i)の上流の圧縮器中で圧縮され、前記 $\text{NO}_2$ 富化流が前記圧縮器の上流にリサイクルされる請求項1～7のいずれかのプロセス。

## 【請求項 9】

前記 $\text{NO}_2$ 富化流が、前記流体を処理するためのユニットにリサイクルされる請求項1～8のいずれかのプロセス。

20

## 【請求項 10】

前記 $\text{NO}_2$ 富化流が、前記流体を処理するためのユニット中で $\text{SO}_2$ と反応し、 $\text{SO}_3$ および $\text{NO}$ を生成する請求項9のプロセス。

## 【請求項 11】

前記 $\text{SO}_3$ が、引続き水と反応して硫酸を生成する請求項10のプロセス。

## 【請求項 12】

前記流体を処理するためのユニットが洗浄カラムである請求項9のプロセス。

## 【請求項 13】

前記流体を作るためのユニットが、500ppm超の $\text{NO}_x$ を発生させるバーナーを備えている請求項1～12のいずれかのプロセス。

30

## 【請求項 14】

前記流体を作るユニットが、燃焼排ガス中に含まれる殆どの $\text{SO}_2$ を硫酸に変換するために十分な $\text{NO}_x$ を発生させる請求項1～3のいずれかのプロセス。

## 【請求項 15】

外部ソースによって作られた $\text{NO}_x$ が、前記流体を作るユニットに加えられ、かつ前記燃焼排ガス中に含まれる $\text{SO}_2$ の少なくとも一部を酸化するために使用される請求項14のプロセス。

## 【請求項 16】

二酸化炭素、 $\text{NO}_2$ ならびに酸素、アルゴンおよび窒素のうちの少なくとも1つを含有する流体から二酸化炭素を分離するための装置であって、

40

i) 前記流体の少なくとも一部を、二酸化炭素富化流と、 $\text{CO}_2$ ならびに酸素、アルゴンおよび窒素のうちの少なくとも1つを含有する二酸化炭素減損流と、 $\text{NO}_2$ 富化流とに分離するための分離ユニットと、

ii) 前記 $\text{NO}_2$ 富化流をリサイクルし、前記リサイクルされた $\text{NO}_2$ 富化流を前記分離ユニットに入る前記流体と混合するための導管とを含む装置。

## 【請求項 17】

前記分離ユニットが、

a) 前記流体の少なくとも一部を、二酸化炭素富化流と、 $\text{CO}_2$ ならびに酸素、アルゴ

50

ンおよび窒素のうちの少なくとも1つを含有する二酸化炭素減損流とに分離するための二酸化炭素分離ユニットと、

b) 前記二酸化炭素富化流を分離してNO<sub>2</sub>富化流を作るためのNO<sub>2</sub>分離ユニットとを含み、

前記導管は、前記NO<sub>2</sub>分離ユニットを一地点に接続して、前記リサイクルされたNO<sub>2</sub>富化流を、前記二酸化炭素分離ユニットに入る前記流体と混合して、前記NO<sub>2</sub>富化流がその地点に送られるようにする請求項16の装置。

【請求項18】

前記NO<sub>2</sub>分離ユニットが少なくとも1つの蒸留カラムを含む請求項16の装置。

【請求項19】

前記NO<sub>2</sub>分離ユニットが、少なくとも1つの相分離装置を含む請求項16の装置。

【請求項20】

前記NO<sub>2</sub>分離ユニットが、少なくとも1つの蒸留カラムおよび少なくとも1つの相分離装置を含む請求項16の装置。

【請求項21】

前記NO<sub>2</sub>分離ユニットが、少なくとも1つの吸着ユニットを含む請求項16の装置。

【請求項22】

前記分離ユニットが、

a) 前記流体を分離して前記NO<sub>2</sub>富化流およびNO<sub>2</sub>減損流を作るためのNO<sub>2</sub>分離ユニットと、

b) 前記NO<sub>2</sub>減損流を分離して二酸化炭素富化流および二酸化炭素減損流を作るための二酸化炭素分離ユニットであって、前記導管は前記NO<sub>2</sub>分離ユニットを前記二酸化炭素分離ユニットの一地点に接続し、前記リサイクルされたNO<sub>2</sub>富化流を前記二酸化炭素分離ユニットに入る前記流体と混合して、前記NO<sub>2</sub>富化流がその地点に送られるようにする二酸化炭素分離ユニットと  
を含む請求項16の装置。

【請求項23】

吸着ユニットと、前記流体を前記吸着ユニットに送るための導管と、前記吸着ユニットから前記NO<sub>2</sub>減損ガスを取り出すための導管と、前記吸着ユニットを通過しNO<sub>2</sub>富化になったガスを前記吸着ユニットに送るための導管と、前記吸着ユニットを通過しNO<sub>2</sub>富化になったガスを前記吸着ユニットから前記NO<sub>2</sub>富化流として取り出すための導管とを含む請求項16の装置。

【請求項24】

前記NO<sub>2</sub>富化流が、前記流体を処理するためのユニットにリサイクルされる請求項16～23のいずれかの装置。

【請求項25】

前記流体を処理するためのユニットが、分離ユニットの上流にある圧縮器であり、前記流体を前記圧縮器に送るための導管を含み、前記NO<sub>2</sub>富化流をリサイクルするための導管が前記圧縮器の上流に接続される請求項24の装置。

【請求項26】

前記流体を処理するためのユニットが洗浄カラムである請求項24の装置。

【発明の詳細な説明】

【発明の概要】

【0001】

技術分野

本発明は、二酸化炭素を主成分として含有するガス混合物の分離のためのプロセスおよび装置に関する。それは特に、例えば、酸素燃焼の化石燃料またはバイオマス発電プラントで実行されるような、炭素含有燃料の燃焼から生じる二酸化炭素を精製するためのプロセスおよび装置に関する。

【0002】

10

20

30

40

50

炭素含有燃料(バイオマス、廃棄物、石炭、亜炭のような化石燃料、炭化水素など)の燃焼はCO<sub>2</sub>およびSO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>、NO<sub>x</sub>のようなガスを生じ、それらは大気を汚染し、特にCO<sub>2</sub>は温室効果の主な原因である。これらCO<sub>2</sub>の排出は、発電、生産加工、運輸ならびに住宅建築および商業建築の4つの主な産業部門に集中している。主なCO<sub>2</sub>捕捉の用途は、発電および大エネルギーを消費する産業、特にセメント、鉄鋼、化成品および精油産業が有望である。運輸および住宅建築および商業建築部門における、小規模かつ可動性の発生源から直接CO<sub>2</sub>を捕捉することはかなり困難で、かつ値が張るものとなるはずである。発電および産業部門から大気への大抵のCO<sub>2</sub>の排出は、今日では、CO<sub>2</sub>濃度が典型的に4~14体積%である燃焼からの燃焼排ガスの形態にあるが、高濃度でのCO<sub>2</sub>は、少しの産業プロセスによってしか生じない。原則的に、燃焼排ガスは、大気へのCO<sub>2</sub>の排出を防止するために貯蔵され得る。燃焼排ガスは典型的に100 bar(絶対圧)を超える圧力まで圧縮されなければならず、これは過剰な量のエネルギーを消費するであろう。また、大体積の燃焼排ガスは、貯蔵容器を急速にいっぱいにすることを意味するであろう。これらの理由のため、輸送および貯蔵のため比較的高純度のCO<sub>2</sub>流を作ることが好ましく、このプロセスはCO<sub>2</sub>捕捉と呼ばれる。この二酸化炭素は、原油の増産回収のために使用され得るか、または単に枯渇したガス田もしくは油田、または帯水層中に注入され得る。

10

## 【0003】

本発明は、発電部門への応用に基礎を置いている。とはいえ、それはその他の工業プロセスから生じる50体積%(無水ベース)を超える比較的高純度な燃焼排ガスにも適用され得る。

20

## 【0004】

発電プラントにおけるCO<sub>2</sub>の捕捉のためには、3つの主な技術がある。

## 【0005】

- 後燃焼：発電所からの燃焼排ガスが、CO<sub>2</sub>を吸収によって除去するアミンの水溶液のような化学溶剤で洗浄される。

## 【0006】

- 前燃焼：燃料が酸素と一緒にガス発生装置に送られ、合成ガス(混合物の主成分：H<sub>2</sub>、COおよびCO<sub>2</sub>)が作られる。COはその後、H<sub>2</sub>とCO<sub>2</sub>に変換され(CO + H<sub>2</sub>O <> CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>)、CO<sub>2</sub>は物理的に、または化学溶剤によって洗浄される。本質的にH<sub>2</sub>およびN<sub>2</sub>を含む混合物はガスタービンに送られて燃やされる。

30

## 【0007】

- 酸素燃焼：燃焼排ガス中の二酸化炭素含有量を増やすために、燃焼排ガスが空気の代わりに主として二酸化炭素と酸素の混合物で燃やされる。この酸素と二酸化炭素の混合物は、二酸化炭素リッチな燃焼排ガスの一部をリサイクルし、それを、深冷空気分離ユニットから生じる酸素(典型的に95%の純度)と混合することによって得られる。燃焼排ガスは、その後、水および酸素のような成分を除去するために精製され、地底に注入するために100~200 bar(絶対圧)の圧力まで圧縮される(図1参照)。燃焼排ガスのリサイクルは、ボイラーのために高温の物質を必要としないであろうことに注目すべきである。しかしながら、それらは発明の時点において存在しない。燃焼排ガスのリサイクルは、ここに開示される本発明に必須ではない。

40

## 【0008】

EP-A-0503910は、酸素燃焼技術を用いた発電プラントから生じた燃焼排ガスから二酸化炭素および他の酸性ガスを回収するためにプロセスを記載する。

## 【0009】

同じ目的についてのより最近の文献は、「「Oxy-Combustion Processes for CO<sub>2</sub> Capture from Power Plant」 IEA Report No. 2005/9, September 2005」である。

## 【0010】

この発明の目的は、この特許において提案された解決策を、比エネルギーおよび/または二酸化炭素回収および/または二酸化炭素生成物の純度の点で両方とも改良することである。

50

## 【 0 0 1 1 】

## 発明の概要

本発明によれば、二酸化炭素、NO<sub>2</sub>、ならびに酸素、アルゴンおよび窒素のうちの少なくとも1つを含有する流体から二酸化炭素を分離するためのプロセスであって、

i) 前記流体の少なくとも一部を二酸化炭素富化流と、CO<sub>2</sub>ならびに酸素、アルゴンおよび窒素のうちの少なくとも1つを含有する二酸化炭素減損流と、NO<sub>2</sub>富化流とに分離する工程と、

ii) 前記NO<sub>2</sub>富化流を、前記分離工程の上流にリサイクルする工程とを含むプロセスが提供される。

## 【 0 0 1 2 】

さらに、任意の特徴によれば、

- 前記i)の分離工程は、

a) 前記流体の少なくとも一部を、二酸化炭素富化流と、CO<sub>2</sub>ならびに、酸素、アルゴンおよび窒素のうちの少なくとも1つを含有する二酸化炭素減損流とに分割すること、

b) 前記二酸化炭素富化流を分離してNO<sub>2</sub>富化流を形成し、前記リサイクル工程ii)は、前記NO<sub>2</sub>富化流を分離段階a)の上流にリサイクルすることを含む。

## 【 0 0 1 3 】

- 前記分離段階b)は、蒸留によって前記NO<sub>2</sub>富化流を作ることからなる。

## 【 0 0 1 4 】

- 前記分離段階b)は、相分離によって前記NO<sub>2</sub>富化流を作ることからなる。

## 【 0 0 1 5 】

- 前記分離段階は、吸着によって前記NO<sub>2</sub>富化流を作ることからなる。

## 【 0 0 1 6 】

- 前記分離工程i)は、a) 前記NO<sub>2</sub>富化流およびNO<sub>2</sub>減損流を作ること、b) 前記NO<sub>2</sub>減損流を分離して二酸化炭素富化流および二酸化炭素減損流を作ることを含む。

## 【 0 0 1 7 】

- 前記NO<sub>2</sub>富化流は、前記流体を吸着ユニットに送り、前記NO<sub>2</sub>貧ガスを前記吸着ユニットに移動し、再生ガスを前記吸着ユニットからNO<sub>2</sub>富化流として取出すことによって取出される。

## 【 0 0 1 8 】

- 前記NO<sub>2</sub>富化流は、前記流体を作るユニットにリサイクルされる。

## 【 0 0 1 9 】

- 前記流体を作るユニットはボイラーの燃焼領域である。

## 【 0 0 2 0 】

- 前記流体は、分離工程i)の上流の圧縮器中で圧縮され、前記NO<sub>2</sub>富化流は、前記圧縮器の上流にリサイクルされる。

## 【 0 0 2 1 】

- 前記NO<sub>2</sub>富化流は、前記流体を処理するためのユニットにリサイクルされる。

## 【 0 0 2 2 】

- 前記NO<sub>2</sub>富化流は、前記流体を処理するためのユニット中でSO<sub>2</sub>と反応してSO<sub>3</sub>およびNOを生成する。

## 【 0 0 2 3 】

- 前記SO<sub>3</sub>は、その後水と反応して硫酸を生成する。

## 【 0 0 2 4 】

- 前記流体を処理するためのユニットは洗浄カラムである。

## 【 0 0 2 5 】

- 前記流体を作るためのユニットは、500 ppm超のNO<sub>x</sub>を発生させるバーナーを備えたボイラーである。

## 【 0 0 2 6 】

10

20

30

40

50

- 前記流体を発生させるユニットは、前記燃焼排ガス中に含まれるSO<sub>2</sub>の殆どを硫酸に変換するために十分なNO<sub>2</sub>を発生させる。

【0027】

- 外部ソース、あるいは同一または異なる種類のその他のプラントにより生じるNO<sub>x</sub>が前記流体を作るために追加され、そして前記燃焼排ガス中に含まれるSO<sub>2</sub>の少なくとも一部を酸化するために使用される。

【0028】

本発明のさらなる側面によれば、二酸化炭素、NO<sub>2</sub>ならびに酸素、アルゴン及び窒素のうちの少なくとも1つを含有する流体から二酸化炭素を分離するための装置であって、

i) 前記流体の少なくとも一部を、二酸化炭素富化流と、CO<sub>2</sub>ならびに酸素、アルゴンおよび窒素のうちの少なくとも1つを含有する二酸化炭素減損流と、NO<sub>2</sub>富化流とに分離するための分離ユニットと、

ii) 前記NO<sub>2</sub>富化流を、前記分離ユニットの上流にリサイクルするための導管とを含む装置が提供される。

【0029】

さらに任意の特徴によれば、

- 前記分離ユニットは、

a) 前記流体の少なくとも一部を、二酸化炭素富化流と、CO<sub>2</sub>ならびに酸素、アルゴンおよび窒素のうちの少なくとも1つを含有する二酸化炭素減損流とに分離するための二酸化炭素分離ユニットと、

b) 前記二酸化炭素富化流を分離したNO<sub>2</sub>富化流を作るためのNO<sub>2</sub>分離ユニットであって、導管が前記NO<sub>2</sub>分離ユニットを前記二酸化炭素分離ユニットの上流地点と接続し、前記NO<sub>2</sub>富化流がその地点に送られるようにするNO<sub>2</sub>分離ユニットと、を含む。

【0030】

- 前記NO<sub>2</sub>分離ユニットは少なくとも1つの蒸留カラムを含む。

【0031】

- 前記NO<sub>2</sub>分離ユニットは少なくとも1つの相分離装置を含む。

【0032】

- 前記NO<sub>2</sub>分離ユニットは少なくとも1つの蒸留カラムおよび少なくとも1つの相分離装置を含む。

【0033】

- 前記NO<sub>2</sub>分離ユニットは少なくとも1つの吸着ユニットを含む。

【0034】

- 前記分離ユニットはa) 前記流体を分離して前記NO<sub>2</sub>富化流およびNO<sub>2</sub>減損流を作るためのNO<sub>2</sub>分離ユニットと、b) 前記NO<sub>2</sub>減損流を分離して二酸化炭素富化流および二酸化炭素減損流を作るための二酸化炭素分離ユニットとを含み、前記導管は、前記NO<sub>2</sub>分離ユニットを前記二酸化炭素分離ユニットの上流地点に接続し、前記NO<sub>2</sub>富化流がその地点に送られるようにする。

【0035】

- 前記装置は、吸着ユニットと、前記流体を前記吸着ユニットに送るための導管と、前記NO<sub>2</sub>貧ガスを前記吸着ユニットから取出すための導管と、再生ガスを前記吸着ユニットに送るための導管と、前記再生ガスを前記吸着ユニットから前記NO<sub>2</sub>富化流として取出すための導管とを含む。

【0036】

- 前記装置は、前記流体を作るためのユニットを含み、前記NO<sub>2</sub>富化流をリサイクルするための導管は、前記流体を作るためのユニットに接続される。

【0037】

- 前記流体を作るためのユニットはボイラーの燃焼領域を含む。

【0038】

10

20

30

40

50

- 前記NO<sub>2</sub>富化流は、前記流体を処理するためのユニットにリサイクルされる。

【0039】

- 前記流体を処理するためのユニットが分離ユニットの上流にある圧縮器であり、前記流体を前記圧縮器に運ぶための導管を含み、NO<sub>2</sub>富化流をリサイクルするための導管は、前記圧縮器の上流に接続される。

【0040】

- 前記流体を処理するためのユニットは洗浄カラムである。

【0041】

発明の詳細な記述

本発明は、ここで図を参照してより詳細に記述され、図1および3は本発明による装置を示し、最も詳述度の低い図1から最も詳述された図3に至るまで、詳しさの程度を変えている。図4および5は、それぞれ先行技術および図3の交換器の一つについての熱交換図を示す。

10

【0042】

図1は、酸素燃焼プラントの模式図である。空気分離ユニット2は、典型的に95~98 mol%の純度の酸素流10と、廃窒素流13とを生成する。酸素流10は、2つの副流11と12に分割される。主な燃焼排ガスリサイクル流15は、石炭14が粉碎される石炭ミル3を通過する。副流11は、石炭ミル3の下流でリサイクル流と混合され、該混合物はボイラー1のバーナーに導入される。副流12は、バーナーに追加のバラストを提供する二次燃焼排ガスリサイクル流16と混合され、炉内の温度を許容され得る水準に維持する。水流はボイラー1中に導入され、蒸気タービン8中で膨張される蒸気流18を作る。典型的に無水ベースで70 mol%超含有するCO<sub>2</sub>リッチな燃焼排ガス流19は、いくらかの不純物を除去するために、いくつかの処理を通過する。ユニット4は、選択的触媒還元のようなNO<sub>x</sub>除去システムである。ユニット5は、静電集塵装置および/またはバグハウスフィルタのような煤塵除去システムである。ユニット6は、SO<sub>2</sub>および/またはSO<sub>3</sub>を除去するための脱硫システムである。ユニット4および6は、CO<sub>2</sub>製品規格に必ずしも依存しなくともよい。燃焼排ガス24は、その後、圧縮精製ユニット7に導入され、隔離可能な高CO<sub>2</sub>純度流25および廃棄物流26を生じる。

20

【0043】

図2は、図1においてユニット7として使用され得る圧縮精製ユニットの模式図である。燃焼排ガス流110(図1の流24に相当する)は、低圧前処理ユニット101に入り、圧縮ユニット102のために下処理される。このユニットは、例えば他の、

30

- ウェットスクラバーおよび/またはパルスジェットカートリッジのような動的プロセス、またはポケットおよびカートリッジのような静的プロセスいずれかのドライプロセスにおける煤塵除去工程、

- 水および/またはソーダ灰または苛性ソーダ注入によるウェットスクラバー中での(さらなる)脱硫工程、

- 両方とも流量減少および温度低下の理由から、水の凝縮を通じた流量および圧縮ユニットの電力を最小化するための冷却工程

のうちの工程を含み得る。

【0044】

廃棄物流111は、復水、煤塵、およびH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HNO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、CaSO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CaCOなどの溶解種から構成され得る。

40

【0045】

圧縮ユニット102は、流112を大気圧に近い圧力から典型的に15~60 bar(絶対圧)の高圧、好ましくはおよそ30 bar(絶対圧)まで圧縮する。この圧縮は、中間冷却を伴って数段階で実行される。この場合、いくつかの凝縮物113が作られ得る。圧縮の熱は、例えばボイラー供給水を予熱するために、これらの中間冷却工程によっても回収され得る。高温流114は圧縮ユニット102を離れ、高圧前処理ユニット103に入る。このユニットは、少なくとも、

- 温度を下げ、かつ水分含有量を減らすための1つ以上の冷却工程と、

50

- 例えば吸着によって殆どの水を除去するための乾燥工程とを含み、また(限定的なリスト(non-exhaustive list))、

- 冷却および/または精製のための高圧洗浄カラムと、

- 水銀除去工程とを含み得る。

【0046】

このユニットからの流出物はガス流115(乾燥工程の再生流)であり、また、(冷却工程および/または高圧洗浄カラムからの)液体流116/117であり得る。

【0047】

流114はNO<sub>2</sub>を含有し得る。この場合、ユニット104の上流で吸着によってNO<sub>2</sub>を除去することが好ましいこともある。この場合、流114は吸着によって処理され得、吸着剤を再生するために使用されて流114に対してNO<sub>2</sub>の含有量が富化された再生ガスが取出される。ガス流115は、少なくとも部分的に圧縮ユニット102の上流、前処理ユニット101の上流、または燃焼ユニットのボイラー1にリサイクルされ得る。

10

【0048】

158 未満では、NO<sub>2</sub>はそのポリマー/ダイマーのN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と平衡状態にある。温度がより低いほど、NO<sub>2</sub>と比較してN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の濃度が高くなる。この文献において、NO<sub>2</sub>という語は、NO<sub>2</sub>だけでなく、平衡状態にあるポリマー/ダイマーのN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>も指すために用いられる。

【0049】

ユニット104は、低温精製ユニットである。この場合、低温とは、0 未満、好ましくは純CO<sub>2</sub>の三重点-56.6 にできるだけ近い-20 未満の、燃焼排ガスの精製のためのプロセスサイクルにおける最低の温度を意味する。このユニットにおいて、流118は冷却され、一段階(または数段階で)部分的に凝縮される。CO<sub>2</sub>が富化された1つの(または複数の)液相流は回収され、膨張されて気化され、CO<sub>2</sub>富化生成物119を得る。1つの(または複数の)非凝縮性高圧流120は回収され、膨張装置中で膨張され得る。

20

【0050】

CO<sub>2</sub>富化生成物119は、圧縮ユニット105中でさらに圧縮される。ユニット106において圧縮された流121は凝縮され、ポンプによってさらに圧縮され得、流122として高圧(典型的に100~200 bar(絶対圧))でパイプラインへと送られ、隔離場所へと輸送される。

【0051】

図3は、図2中でユニット104として使用され得る低压精製ユニットを示す。本発明による少なくとも1つのプロセスは、このようなユニット内で作動する。

30

【0052】

およそ30 barかつ15~43 の燃焼排ガスを含む流118は3で濾過され、流5を形成する。流118は主として二酸化炭素、ならびにNO<sub>2</sub>、酸素、アルゴンおよび窒素を含む。流118は、ユニット103によって直接、高圧で生成され得るか、または破線で示される任意の圧縮機2を用いて高圧まで引き上げられ得る。流5は熱交換ライン9中で冷えて、部分的に凝縮される。流5の一部7は熱交換ライン中では冷却され得ないが、該熱交換ラインの下流で流5の残部と混合され、その温度を変える。部分的に凝縮された流は第1の相分離装置11へと送られ、気相13と液相17に分離される。気相13は2つに分割され、流15および流21を形成する。流21は熱交換器25においてカラム43を再沸するために使用され、その後、第2の相分離装置22へと送られる。流15は、再沸動作を制御するために再沸器をバイパスする。

40

【0053】

第1の相分離装置11からの液体流17はバルブ19中で膨張され、液体流29はバルブ31中で膨張され、両方の流はその後、カラム43の頂部に送られる。カラム43は主に、仕込み流から非凝縮性成分(酸素、窒素、およびアルゴン)を除去する役目をする。

【0054】

二酸化炭素減損流33はカラム43の頂部から取出され、圧縮機35へと送られる。圧縮された流37は、その後、流5へとリサイクルされる。

【0055】

50

二酸化炭素富化流、または二酸化炭素リッチな流67はカラム43の底部から取出され、2つに分割される。一部分69はポンプ71によって膨張されて流85を形成し、さらにポンプ87中で膨張され、その後、システムから除去される。流85は図1の流25に相当する。残部73は冷却バランス(frigoific balance)を提供する。

【0056】

分離される流体118からNO<sub>2</sub>を除去するための手段を提供することが望ましい。一般に、これは、流体118の少なくとも一部を、二酸化炭素富化流と、CO<sub>2</sub>ならびに酸素、アルゴンおよび窒素のうちの少なくとも1つを含む二酸化炭素減損流と、NO<sub>2</sub>富化流とに分離すること、および該NO<sub>2</sub>富化流を分離工程の上流にリサイクルすることを含む。

【0057】

非凝縮物の除去工程(主にO<sub>2</sub>および/またはN<sub>2</sub>および/またはArを除去する)は、NO<sub>2</sub>除去工程の前または後に実行され得る。

【0058】

蒸留および/または相分離および/または吸着を含むいくつかのタイプのNO<sub>2</sub>除去工程が想定され得る。吸着工程は、CO<sub>2</sub>分離工程の生成物に対して、または分離の前の流体自体に対して実行され得る。

【0059】

図3において、流69が取出された後、二酸化炭素富化流73の残部が熱交換ライン9中で気化され、NO<sub>2</sub>除去カラム105へと送られる。

【0060】

このカラムは、図示されるように、頂部凝縮器および底部再沸器を持ち、仕込みは中間地点に送られる。あるいは、仕込みがカラムの底部に送られる場合には底部再沸器は不要である。NO<sub>2</sub>減損流79はカラムから取出され、熱交換ラインに送り戻される。この流はさらに加温され、圧縮機75、77中で圧縮され、熱交換器65へと送られ、交換器81、83中で冷却され、流69と混合され、流85を形成する。交換器81は、再沸器仕込み水を予熱するために使用され得る。交換器83は、R134a、アンモニア、水、グリコールと混合された水、またはその他適切な流体であり得る冷却流185を用いて冷却される。加温された流体は187と表される。NO<sub>2</sub>富化流84は、カラム105の底部から取出される。この流84は、その後、フィルタ3の上流地点にリサイクルされる。

【0061】

代替的または追加的に、分離段階は、吸着ユニット68中で、流67中に含まれるNO<sub>2</sub>を吸着することによってNO<sub>2</sub>富化流を作ることから構成され得る。

【0062】

いずれの場合においても、先に流115について見られたように、NO<sub>2</sub>富化流の少なくとも一部はボイラー1の燃焼領域のような、流体を生じるユニットにリサイクルされ得る。燃焼領域中にNO<sub>x</sub>をリサイクルすることは、燃焼排ガス中のNO<sub>x</sub>含有量を増やさないことに注目すべきである。換言すれば、NO<sub>x</sub>を燃焼領域にリサイクルすることは、NO<sub>x</sub>を除去するということである。

【0063】

追加的または代替的に、NO<sub>2</sub>富化流の少なくとも一部は、流体を処理するためにユニットにリサイクルされ得る。

【0064】

例えば、NO<sub>2</sub>富化流は、圧縮機2(存在する場合)、またはユニット101、102のうちの1つの上流にリサイクルされ得る。

【0065】

燃焼排ガス中のSO<sub>2</sub>含有量は一般に500 ppmを超えるので(典型的に数千ppm)、大量のNO<sub>x</sub>(同様に典型的に数千ppm)を発生させるバーナーを持つことがより好ましい。それらのバーナーはより小型であり(段階燃焼の必要がない)、かつより熱効率が良いものである(与えられた体積に対してより高い熱入力がある)。それ故に、炉はより小型となり得、したがってより安価となり得る。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 6 】

低圧では、ボイラーから来る燃焼排ガス中のNO<sub>x</sub>は主にSO<sub>2</sub>と反応しないNO型にあるので、NO<sub>2</sub>はリサイクルされる。NO<sub>2</sub>型へのNOの酸化(2NO + O<sub>2</sub> <-> NO<sub>2</sub>)は、燃焼排ガスを圧縮し、冷却するだけで生じる。この反応は、大気圧下で非常に低い速度式を持つ。速度式は高圧によって著しく、かつ低温により低い程度に向上する。

## 【 0 0 6 7 】

同じ燃焼排ガスからのSO<sub>x</sub>を酸化するための、ボイラーからのNO<sub>x</sub>が十分に存在しない場合、外部ソースから殆どがNO<sub>2</sub>であるNO<sub>x</sub>を、低圧洗浄カラムの上流で、低圧にて燃焼排ガスに導入することが一つの選択肢である。NO<sub>x</sub>の一部は、低圧セクションにおける分離を介してプロセス中にリサイクルされ得る。凝縮パージ中でNO<sub>x</sub>が失われるので、NO<sub>x</sub>の一部は連続的に、または時おり再導入されなければならない。

10

## 【 0 0 6 8 】

NO<sub>2</sub>富化流の少なくとも一部を、前処理ユニット103にあるような洗浄カラムにリサイクルすることは有利であろう。この場合、NO<sub>2</sub>は洗浄カラム中で硝酸に変換され、引続いてシステムから除かれる。

## 【 0 0 6 9 】

洗浄カラムにおいて、SO<sub>2</sub>が燃焼排ガス中に存在する場合、リサイクルされたNO<sub>2</sub>富化流はSO<sub>2</sub>と反応してNOとSO<sub>3</sub>を生成し、水によって迅速にH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>に変わり、排水に除去される。それ故に、十分なNO<sub>2</sub>がリサイクル流中に存在する場合、それは燃焼排ガスからSO<sub>x</sub>を除去し、ソーダ灰もしくは苛性ソーダのような反応物質の注入、または古典的な燃焼排ガスの脱硫さえも不要にするための手段となる。

20

## 【 0 0 7 0 】

第2の相分離装置22からの頂部ガス32は、熱交換器55中で冷却され、第3の相分離装置133に送られる。相分離装置133からの液体の一部はカラム43に送られ、中純度流45としての残部は2つの流47と141に分割される。流47は熱交換器55中で気化され、カラム43の頂部43に送られるか、または流33と混合される。

## 【 0 0 7 1 】

流141はバルブ中で膨張され、熱交換器55、9中で加温され、圧縮機59中で圧縮され、熱交換器60中で流91として冷却され、圧縮された流5と混合される。流141を膨張させるために使用されるバルブは液体膨張装置と置換され得る。

30

## 【 0 0 7 2 】

第3の相分離装置133からの頂部ガスは、熱交換器55中で冷却され、任意で圧縮機134によって圧縮された後に第4の相分離装置143に送られる。第4の相分離装置143からの二酸化炭素が薄い頂部ガス157は熱交換器55中で加温され、その後、流157として熱交換器9中で加温され、圧縮機35と接続された膨張装置63中で流23として膨張される。二酸化炭素が薄い頂部ガス157は、30~45%の二酸化炭素および30~45%の窒素を含有する。頂部ガス157は相当量の酸素およびアルゴンも含有する。相分離装置143からの底部液51は流47とともにカラムに送られる。

## 【 0 0 7 3 】

膨張装置63中で膨張された流は、膨張装置を通過しない流115と混合され、その後89中で加温される。加温された流の一部97は膨張装置61中で膨張され、流99、101として大気へと送られる。

40

## 【 0 0 7 4 】

任意の圧縮機2は、膨張装置61、63のうちの一つによって作動し得る。

## 【 0 0 7 5 】

膨張装置61は、図中で圧縮機59と接続される。

【表 1】

O<sub>2</sub>,N<sub>2</sub>,Ar,CO<sub>2</sub>についてのモル分率 % (例)

流体 / 成分	118	33	67	84	157	141	78
O <sub>2</sub>	2.5	4.8	0	0	13.3	2.3	0
N <sub>2</sub>	7.8	11	0	0	43.8	0.1	0
Ar	1.9	4.9	0	0	9.5	2.6	0
CO <sub>2</sub>	87.8	79.3	99.95	99	33.4	95	100
NO <sub>x</sub>	250 ppm	50 ppm	500 ppm	1	5 ppm	500 ppm	0

10

## 【 0 0 7 6 】

図 4 は、先行技術で既知の、高純度二酸化炭素流の気化と、仕込み流の冷却および凝縮との間の熱交換についての熱交換図を示す。

## 【 0 0 7 7 】

図 5 は、図 3 の交換器 55 中で観察される、中純度二酸化炭素流と、仕込み流の冷却および凝縮との間の熱交換についての熱交換図を示す。

20

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 ] 二酸化炭素、NO<sub>2</sub>ならびに酸素、アルゴンおよび窒素のうちの少なくとも1つを含有する流体から二酸化炭素を分離するためのプロセスであって、

i) 前記流体の少なくとも一部を二酸化炭素富化流と、CO<sub>2</sub>ならびに酸素、アルゴンおよび窒素のうちの少なくとも1つを含有する二酸化炭素減損流と、NO<sub>2</sub>富化流とに分離する工程と、

ii) 前記NO<sub>2</sub>富化流を前記分離工程の上流にリサイクルする工程とを含むプロセス。

[ 2 ] 前記i)の分離工程が、

a) 前記流体の少なくとも一部を、二酸化炭素富化流と、CO<sub>2</sub>ならびに酸素、アルゴンおよび窒素のうちの少なくとも1つを含有する二酸化炭素減損流とに分離すること、

b) 前記二酸化炭素富化流を分離してNO<sub>2</sub>富化流を作り、前記リサイクル工程ii)が、前記NO<sub>2</sub>富化流を分離段階a)の上流にリサイクルすることから構成されることを含む [ 1 ] のプロセス。

30

[ 3 ] 前記分離段階b)が、蒸留によって前記NO<sub>2</sub>富化流を作ることから構成される [ 2 ] のプロセス。

[ 4 ] 前記分離段階b)が、相分離によって前記NO<sub>2</sub>富化流を作ることから構成される [ 2 ] のプロセス。

[ 5 ] 前記分離段階b)が、吸着によって前記NO<sub>2</sub>富化流を作ることから構成される [ 2 ] のプロセス。

40

[ 6 ] 前記分離工程i)が、a) 前記流体を分離して前記NO<sub>2</sub>富化流およびNO<sub>2</sub>減損流を作ること、およびb) 前記NO<sub>2</sub>減損流を分離して二酸化炭素富化流および二酸化炭素減損流を作ることを含む先行する項のいずれかのプロセス。

[ 7 ] 前記NO<sub>2</sub>富化流が、前記流体を吸着ユニットに送り、前記NO<sub>2</sub>貧ガスを前記吸着ユニットに移動し、再生ガスを前記吸着ユニットに移し、前記再生ガスを前記吸着ユニットから前記NO<sub>2</sub>富化流として取出すことによって取出される [ 6 ] のプロセス。

[ 8 ] 前記NO<sub>2</sub>富化流が前記流体を作るユニットにリサイクルされる先行する項のいずれかのプロセス。

[ 9 ] 前記流体を作るためのユニットが、ボイラーの燃焼領域である [ 8 ] のプロセス

50

[ 1 0 ] 前記流体が、分離工程i)の上流の圧縮器中で圧縮され、前記NO<sub>2</sub>富化流が前記圧縮器の上流にリサイクルされる先行する項のいずれかのプロセス。

[ 1 1 ] 前記NO<sub>2</sub>富化流が、前記流体を処理するためのユニットにリサイクルされる先行する項のいずれかのプロセス。

[ 1 2 ] 前記NO<sub>2</sub>富化流が、前記流体を処理するためのユニット中でSO<sub>2</sub>と反応し、SO<sub>3</sub>およびNOを生成する[ 1 1 ]のプロセス。

[ 1 3 ] 前記SO<sub>3</sub>が、引続き水と反応して硫酸を生成する[ 1 2 ]のプロセス。

[ 1 4 ] 前記流体を処理するためのユニットが洗浄カラムである[ 1 1 ]のプロセス。

[ 1 5 ] 前記流体を作るためのユニットが、500 ppm超のNO<sub>x</sub>を発生させるバーナーを備えている先行する項のいずれかのプロセス。

[ 1 6 ] 前記流体を作るユニットが、前記燃焼排ガス中に含まれる殆どのSO<sub>2</sub>を硫酸に変換するために十分なNO<sub>x</sub>を発生させる先行する項のいずれかのプロセス。

[ 1 7 ] 外部ソースによって作られたNO<sub>x</sub>が、前記流体を作るユニットに加えられ、かつ前記燃焼排ガス中に含まれるSO<sub>2</sub>の少なくとも一部を酸化するために使用される先行する項のいずれかのプロセス。

[ 1 8 ] 二酸化炭素、NO<sub>2</sub>ならびに酸素、アルゴンおよび窒素のうちの少なくとも1つを含有する流体から二酸化炭素を分離するための装置であって、

i) 前記流体の少なくとも一部を、二酸化炭素富化流と、CO<sub>2</sub>ならびに酸素、アルゴンおよび窒素のうちの少なくとも1つを含有する二酸化炭素減損流と、NO<sub>2</sub>富化流とに分離するための分離ユニットと、

ii) 前記NO<sub>2</sub>富化流を前記分離ユニットの上流にリサイクルするための導管とを含む装置。

[ 1 9 ] 前記分離ユニットが、

a) 前記流体の少なくとも一部を、二酸化炭素富化流と、CO<sub>2</sub>ならびに酸素、アルゴンおよび窒素のうちの少なくとも1つを含有する二酸化炭素減損流とに分離するための二酸化炭素分離ユニットと、

b) 前記二酸化炭素富化流を分離してNO<sub>2</sub>富化流を作るためのNO<sub>2</sub>分離ユニットとを含み、前記導管は前記NO<sub>2</sub>分離ユニットを前記二酸化炭素分離ユニットの上流地点に接続し、前記NO<sub>2</sub>富化流がその地点に送られるようにする[ 1 8 ]の装置。

[ 2 0 ] 前記NO<sub>2</sub>分離ユニットが少なくとも1つの蒸留カラムを含む[ 1 8 ]の装置。

[ 2 1 ] 前記NO<sub>2</sub>分離ユニットが、少なくとも1つの相分離装置を含む[ 1 8 ]の装置

[ 2 2 ] 前記NO<sub>2</sub>分離ユニットが、少なくとも1つの蒸留カラムおよび少なくとも1つの相分離装置を含む[ 1 8 ]の装置。

[ 2 3 ] 前記NO<sub>2</sub>分離ユニットが、少なくとも1つの吸着ユニットを含む[ 1 8 ]の装置。

[ 2 4 ] 前記分離ユニットが、

a) 前記流体を分離して前記NO<sub>2</sub>富化流およびNO<sub>2</sub>減損流を作るためのNO<sub>2</sub>分離ユニットと、

b) 前記NO<sub>2</sub>減損流を分離して二酸化炭素富化流および二酸化炭素減損流を作るための二酸化炭素分離ユニットであって、前記導管は前記NO<sub>2</sub>分離ユニットを前記二酸化炭素分離ユニットの上流地点に接続し、前記NO<sub>2</sub>富化流がその地点に送られるようにする二酸化炭素分離ユニットとを含む[ 1 8 ]の装置。

[ 2 5 ] 吸着ユニットと、前記流体を前記吸着ユニットに送るための導管と、前記吸着ユニットから前記NO<sub>2</sub>減損ガスを取り出すための導管と、再生ガスを前記吸着ユニットに送るための導管と、前記再生ガスを前記吸着ユニットから前記NO<sub>2</sub>富化流として取り出すための導管とを含む[ 1 8 ]の装置。

[ 2 6 ] 前記流体を作るためのユニットを含み、前記NO<sub>2</sub>富化流をリサイクルするための導管が前記流体を作るユニットに接続されている[ 1 8 ]の装置。

10

20

30

40

50

[ 2 7 ] 前記流体を作るユニットが、ボイラーの燃料領域である [ 2 6 ] の装置。

[ 2 8 ] 前記NO<sub>2</sub>富化流が、前記流体を処理するためのユニットにリサイクルされる [ 1 8 ] ~ [ 2 5 ] のいずれかの装置。

[ 2 9 ] 前記流体を処理するためのユニットが、分離ユニットの上流にある圧縮器であり、前記流体を前記圧縮器に送るための導管を含み、前記NO<sub>2</sub>富化流をリサイクルするための導管が前記圧縮器の上流に接続される [ 2 8 ] の装置。

[ 3 0 ] 前記流体を処理するためのユニットが洗浄カラムである [ 2 8 ] の装置。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 7 8 】

【図 1】 図 1 は、酸素燃焼プラントの模式図。

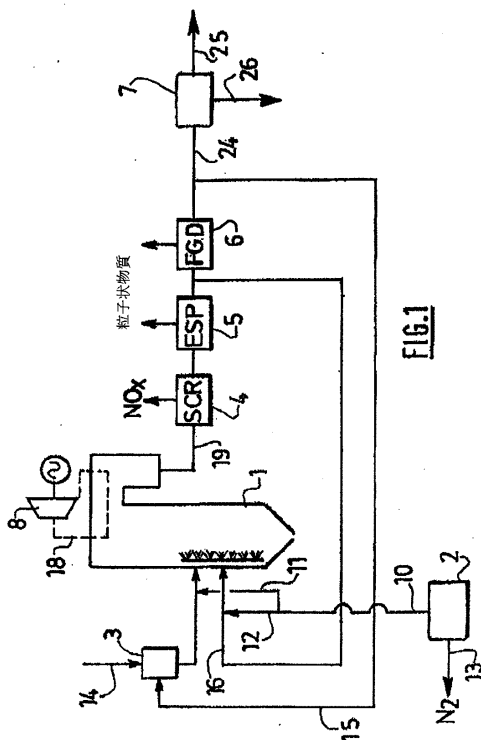
【図 2】 図 2 は、図 1 においてユニット7として使用され得る圧縮精製ユニットの模式図

【図 3】 図 3 は、図 2 中でユニット104として使用され得る低压精製ユニット。

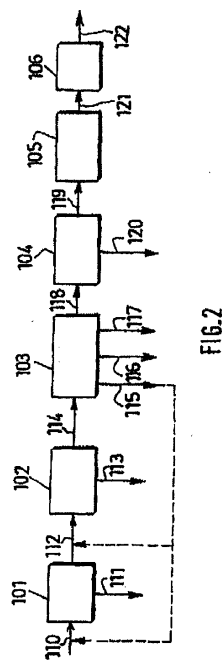
【図 4】 図 4 は、先行技術で既知の、高純度二酸化炭素流の気化と、仕込み流の冷却および凝縮との間の熱交換についての熱交換図。

【図 5】 図 5 は、図 3 の交換器55中で観察される、中純度二酸化炭素流と、仕込み流の冷却および凝縮との間の熱交換についての熱交換図。

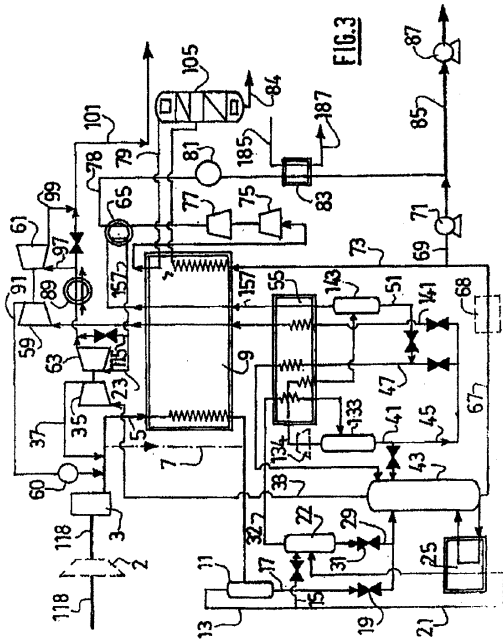
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】

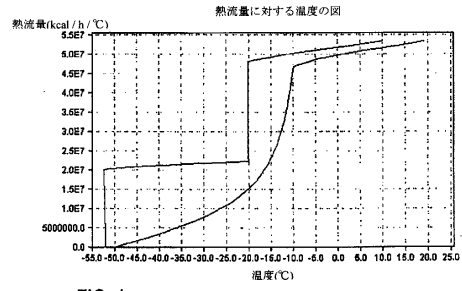


FIG. 4

【 図 5 】

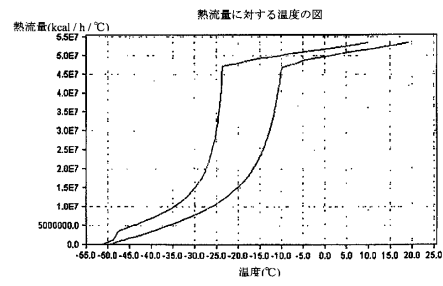


FIG. 5

## フロントページの続き

- (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 ダルド、アルテュール  
フランス国、75005 パリ、ブルバール・サン・マルセル 32
- (72)発明者 ハ、バオ  
アメリカ合衆国、カリフォルニア州 94583、サン・ラモン、ダンデライオン・レーン 208
- (72)発明者 トラニエ、ジャン・ピエール  
フランス国、94240 ライ・レ・ローゼ、サンティエ・デ・ジャルダン 15

審査官 末松 佳記

- (56)参考文献 仏国特許出願公開第02872890(FR, A1)  
米国特許第03649188(US, A)  
特開2007-145709(JP, A)  
特開平04-227017(JP, A)  
特開平05-124808(JP, A)  
特開平05-168853(JP, A)  
特開平09-118529(JP, A)  
特開2000-296311(JP, A)  
特開2007-147161(JP, A)  
ZHOU ET AL, Control of NOx emissions by NOx recycle approach, Symposium(International) on Combustion, The Combustion Institute, 1996年, vol.26th No.Vol.2, page2091-2097

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C01B 31/00 - 31/36  
B01D 53/62  
F25J 3/08  
CiNii  
Science Direct  
JSTPlus(JDreamIII)  
CAplus(STN)