

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4971356号

(P4971356)

(45) 発行日 平成24年7月11日(2012.7.11)

(24) 登録日 平成24年4月13日(2012.4.13)

(51) Int.Cl.	F I
B O 1 D 53/62 (2006.01)	B O 1 D 53/34 1 3 5 Z
B O 1 D 7/02 (2006.01)	B O 1 D 7/02
C O 1 B 31/20 (2006.01)	C O 1 B 31/20 Z
C O 1 B 17/60 (2006.01)	C O 1 B 17/60 Z
B O 1 D 5/00 (2006.01)	B O 1 D 5/00 Z

請求項の数 25 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2008-546556 (P2008-546556)	(73) 特許権者	592204130
(86) (22) 出願日	平成18年12月20日 (2006.12.20)		ジェデエフ・スエズ
(65) 公表番号	特表2009-520595 (P2009-520595A)		フランス・75008・パリ・リュ・デュ
(43) 公表日	平成21年5月28日 (2009.5.28)		・ドクトゥール・ランセリユー・16-2
(86) 国際出願番号	PCT/FR2006/051400		6
(87) 国際公開番号	W02007/074294	(74) 代理人	100107641
(87) 国際公開日	平成19年7月5日 (2007.7.5)		弁理士 鎌田 耕一
審査請求日	平成21年9月28日 (2009.9.28)	(74) 代理人	100130605
(31) 優先権主張番号	0513078		弁理士 天野 浩治
(32) 優先日	平成17年12月21日 (2005.12.21)	(72) 発明者	セイセ, サミュエル
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		フランス、エフ-92600 アスニエル
			シュル セーヌ、アヴェニュー モリエール、6

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃焼ガスから二酸化炭素を捕集する方法およびシステム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

燃焼ガス中に存在する二酸化炭素を捕集する方法であって、

a) 凝縮によって燃焼ガス中に存在する水分のフラクシオンを除去するために、燃焼ガスを冷却する第一冷却工程；

b) 残留水分を除去するために、燃焼ガスを脱水する脱水工程；

c) 二酸化炭素が逆昇華によって気体状態から固体状態に直接至るような温度になるように、熱交換によって燃焼ガスを冷却する第二冷却工程；

d) 燃焼ガスを除去した後、固化した二酸化炭素を密閉容器内で、液相が現れる三重点まで加熱する加熱工程；および

e) 液体および／または気体の二酸化炭素を、熱的に絶縁されたタンクにくみ出すまたはポンプで排出する排出工程；

を含み、

回収した液体の二酸化炭素のフラクシオンをリサイクルして大気圧まで膨張させた後、先に脱水工程より供給された燃焼ガスと混合するために、連続的にまたは断続的に、第二冷却工程において再投入することを特徴とする方法。

【請求項 2】

前記回収してリサイクルされる液体の二酸化炭素のフラクシオンを、前記第二冷却工程において、固体微粒子の形態で再投入する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記回収してリサイクルされる液体の二酸化炭素のフラクションを、前記第二冷却工程において、熱交換器内に投入する請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記第一冷却工程の前に、燃焼ガスの予備冷却工程をさらに含み、当該予備冷却工程は、第一冷却工程と燃焼ガス脱水工程において回収された液体の水分を含む流体、および前記第二冷却工程後に回収される燃焼ガスからの非凝結化合物の少なくとも 1 種との熱交換によって行われる請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

前記燃焼ガスの第一冷却工程、前記燃焼ガスの脱水工程、および前記燃焼ガスの第二冷却工程が、液化天然ガスの再ガス化のための液化天然ガスターミナルに存在し、冷熱源として用いられる液化天然ガスとの熱交換によって機能する冷却ループを介して、燃焼ガスとの熱交換を利用する請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 6】

前記燃焼ガスの第一冷却工程および前記燃焼ガスの脱水工程が、グリコール含有水を用いる少なくとも 1 つの冷却ループを介した燃焼ガスとの熱交換によって行われる請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記燃焼ガスの第二冷却工程が、メタンまたは窒素を用いる少なくとも 1 つの冷却ループを介した燃焼ガスとの熱交換を利用する請求項 5 または 6 に記載の方法。

【請求項 8】

20

前記燃焼ガスの第二冷却工程が、エチレンまたはエタンを用いる少なくとも 1 つの追加の冷却ループを介した燃焼ガスとの熱交換を利用する請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記燃焼ガス脱水工程が、前記第二冷却工程の後に回収される燃焼ガスの、非凝結化合物と熱交換する工程を含む請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

前記燃焼ガス脱水工程は、熱交換器の壁面で水分を固化させるために燃焼ガスを冷却する工程と、水分を液体の形態で回収できるように、固化した水分を加熱する工程とを、不連続的に交互に行う請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

30

固化した水分の存在する燃焼ガスを冷却する工程において、燃焼ガスを冷却する前に、燃焼ガスとの熱交換によって、固化した水分を加熱する請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

二酸化炭素の逆昇華を起こすための燃焼ガスの第二冷却工程、および固化した二酸化炭素を加熱する工程を、不連続的に交互に行う請求項 1～11 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

液相の現れる三重点まで固化した二酸化炭素を加熱する工程が、第二冷却工程において燃焼ガスの冷却前に、燃焼ガスと熱交換して行われる請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

40

逆昇華、および二酸化硫黄の液相が現れる三重点まで再加熱することによって、燃焼ガスに含まれる二酸化硫黄を回収する工程をさらに含む請求項 1～13 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 15】

燃焼ガス中に存在する二酸化炭素を捕集するためのシステムであって、当該システムは、

a) 凝縮によって燃焼ガス中に存在する水分のフラクションを除去するための、少なくとも 1 つの熱交換器 (122) を含む、燃焼ガスを冷却するための第一冷却手段 (110, 120) ;

b) 燃焼ガス脱水手段 (130) ;

50

c) 燃焼ガスを、燃焼ガス中に存在する二酸化炭素の逆昇華が起こる温度にするための少なくとも1つの熱交換器(143)を含む、燃焼ガスを冷却するための第二冷却手段(140)；

d) 固化した二酸化炭素を融解させるための、密閉容器中で固化した二酸化炭素を加熱するための加熱手段(141, 142)；および

e) 液体および／または気体の二酸化炭素を、熱的に絶縁されたタンク(150)にくみ出すまたはポンプで排出する手段(144)

を含み、

回収した液体の二酸化炭素のフラクションを大気圧まで膨張させ、前記第二燃焼ガス冷却手段(140)において、燃焼ガスに、当該二酸化炭素のフラクションを再投入するための膨張手段(152, 153)をさらに含むことを特徴とするシステム。

10

【請求項16】

燃焼ガスに、前記回収した液体の二酸化炭素のフラクションを、固体微粒子の形態で再投入するための手段を含む請求項15に記載のシステム。

【請求項17】

前記第一冷却手段は、前記第一冷却手段(120)または前記燃焼ガス脱水手段(130)において回収された液体の水分を含む流体および前記第二冷却手段(144)の入口において回収される燃焼ガスの非凝結化合物の少なくとも1種と燃焼ガスとの熱交換器(111, 112)を含む請求項15または16に記載のシステム。

【請求項18】

20

まず、再ガス化処理される液化天然ガスとの熱交換のための液化天然ガスターミナル内にある熱交換器(204, 205)内を流れ、次に、燃焼ガスとの熱交換のために、前記第一冷却手段(120)、前記脱水手段(130)、および二酸化炭素の捕集を起こす前記第二冷却手段(140)のうちの少なくとも1つの手段内に配置された熱交換器(122, 133, 143)内を流れる熱伝導流体を用いる冷却ループ(210, 220)を含む請求項15～17のいずれか1項に記載のシステム。

【請求項19】

熱伝導流体としてグリコール含有水を用いる冷却ループであって、前記第一冷却手段(120)または前記脱水手段(130)内に配置された少なくとも1つの熱交換器(122, 133)を含む冷却ループ(210)を少なくとも1つ含む請求項18に記載のシステム。

30

【請求項20】

熱伝導流体としてメタンまたは窒素を用いる冷却ループであって、前記第二冷却手段(140)内に配置された少なくとも1つの熱交換器を含む冷却ループ(220)を少なくとも1つ含む請求項18または19に記載のシステム。

【請求項21】

熱伝導流体としてエチレンまたはエタンを用いる冷却ループであって、第二冷却手段(140)内に配置された少なくとも1つの熱交換器を含む冷却ループをさらに少なくとも1つ含む請求項20に記載のシステム。

【請求項22】

40

前記第二冷却手段(140)の出口で燃焼ガスから非凝結化合物を回収するための手段(145)、および前記燃焼ガス脱水手段(130)の少なくとも1つと熱交換するための手段(134)を含む請求項15～21のいずれか1項に記載のシステム。

【請求項23】

前記燃焼ガス脱水手段(130)が、熱交換器(133, 134)を備えかつ不連続的に燃焼ガスを収容できる第一の容器(131)および第二の容器(132)を少なくとも有し、当該容器のそれぞれが交互に、燃焼ガスを冷却して燃焼ガスに含まれる水分を対応する容器の壁面上に固化させるよう、また、水分を液体の形態で回収できるように固化した水分を加熱するように動作できるものである請求項15～22のいずれか1項に記載のシステム。

50

【請求項 2 4】

前記第二燃焼ガス冷却手段（1 4 0）および前記加熱手段は、熱交換器（1 4 3）を備えかつ不連続的に燃焼ガスを収容できる第一の容器（1 4 1）および第二の容器（1 4 2）を少なくとも有し、当該容器のそれぞれが交互に、燃焼ガスを冷却して逆昇華によって対応する容器の壁面上に二酸化炭素を堆積させ、また、固化した二酸化炭素を融解させるために固化した二酸化炭素を加熱するものである請求項 1 5～2 3 のいずれか 1 項に記載のシステム。

【請求項 2 5】

密閉容器内にある前記加熱手段（1 4 1, 1 4 2）から二酸化硫黄をくみ出すまたはポンプで排出するための手段（1 5 5）をさらに有する請求項 1 5～2 4 のいずれか 1 項に記載のシステム。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、燃焼ガス、または産業施設からの他のガス状排出物に含まれる二酸化炭素（ CO_2 ）を捕集するための、方法およびシステムに関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

二酸化炭素を捕集し地質学的に貯蔵することは、エネルギー効率を改善し非化石資源の使用を奨励することの努力の現れであり、また、温室効果ガスの排出を削減するための機会となるものである。

20

【0 0 0 3】

現在のところ、 CO_2 の捕集にかかるコストは、 CO_2 の捕集、輸送および貯蔵を含めた CO_2 を地質学的に隔離するためのシステムのトータルコストの 4 分の 3 を占めている。

【0 0 0 4】

さらに、エネルギー消費は、捕集にかかるコストの約 5 0 % に相当する。

【0 0 0 5】

想定できる CO_2 の捕集のための技術の中でも特に、低温蒸留または極低温蒸留は、低温を得るために多量のエネルギーを消費するという欠点を有している。

【0 0 0 6】

30

そのため、 CO_2 の捕集作業の効率を改善し、そのコストを削減するために、 CO_2 の捕集作業を合理化する必要がある。

【0 0 0 7】

以下用いる“逆昇華”（anti-sublimation）の用語は、気体が状態変化して、液化が起こることなく、すなわち液相を経ることなく直接固相に至るという固体への凝結の物理現象のことをいう。よって、逆昇華は、物体が液体状態を経ることなく固体状態から直接気体状態に至ることを指す昇華とは逆の物理現象を構成する。

【0 0 0 8】

液化または逆昇華によって CO_2 を捕集するための方法およびシステムが、これまでに種々提案されている。

40

【0 0 0 9】

二酸化炭素の分圧が、5. 1 8 バールよりも高い場合には、燃焼ガスを冷却することによって、 CO_2 を直接液化することができる。しかし、この種の方法は、排出物を加圧下で得なければならない、または燃焼ガスを圧縮しなければならないという欠点を有している。

【0 0 1 0】

CO_2 が、5. 1 8 バールよりも低い分圧で得られる場合には、燃焼ガスに当てはまることであるが、燃焼ガスを冷却すると、 CO_2 の逆昇華が起こる。固体の二酸化炭素は、例えば、サイクロン内で分離した後、固体形態で扱うことができ、あるいは、続く後工程での液化の前に、昇華させることができ、他には、単に加熱して直接融解させることがで

50

きる。

【0011】

欧州特許第1355716号明細書および国際公開第2004/080558号パンフレットには、分留手段によってフリゴリー (frigories) を供給して大気圧でCO₂を冷却および固化させることにより、燃焼ガスからCO₂を抽出する方法が開示されている。

【0012】

しかしながら、ある状況下では、特にガスタービンまたはガスボイラーからの燃焼ガスに関し、燃焼ガスのCO₂含有率が非常に低く、例えば1～5%になり得るものであり、これは、大気圧での逆昇華の開始温度が-110～-120℃のオーダーになることを示唆している。

10

【0013】

さらに、この燃焼ガス中のCO₂含有率は、目的とする捕集比を増加させるにつれ減少する。

【0014】

気相から固体を生成する場合、特にCO₂について、低温かつ低分圧において、逆昇華の速度が遅くなることも観測されている。この現象では、熱力学によって特定される温度よりも低い温度で、化合物の逆昇華が起こる。

【0015】

よって、この現象のため、CO₂を逆昇華させるには、熱交換器の動作温度よりもはるかに低い熱力学的な逆昇華温度未満に化合物を冷却するか、または熱交換表面積を増大させて、化合物と低温表面との接触量を増大させる必要がある。これら2つの事情は、方法の実施コストの増大をまねく。

20

【特許文献1】欧州特許第1355716号明細書

【特許文献2】国際公開第2004/080558号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

本発明は、上記欠点を改善することを目的とするものであり、簡易な施設を用いて、効率よく低コストで、CO₂を捕集することを可能とし、収率を改善することも可能にすることを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明によれば、当該目的は、燃焼ガス中に存在する二酸化炭素を捕集する方法であって、以下の工程

a) 凝縮によって燃焼ガス中に存在する水分のフラクションを除去するために、燃焼ガスを冷却する第一冷却工程；

b) 残留水分を除去するために、燃焼ガスを脱水する脱水工程；

c) 二酸化炭素が逆昇華によって気体状態から固体状態に直接至るような温度になるように、熱交換によって燃焼ガスを冷却する第二冷却工程；

d) 燃焼ガスを除去した後、固化した二酸化炭素を密閉容器内で、液相が現れる三重点まで加熱する加熱工程；および

40

e) 液体および／または気体の二酸化炭素を、熱的に絶縁されたタンクにくみ出すまたはポンプで排出する排出工程；

を含み、

回収した液体の二酸化炭素のフラクションをリサイクルして大気圧まで膨張させた後、先に脱水工程より供給された燃焼ガスと混合するために、連続的にまたは断続的に、第二冷却工程において再投入することの特徴とする方法によって達成される。

【0018】

逆昇華の速度低下に対抗するために、固体形成のための種としての機能を果たすCO₂結晶を投入することにより、逆昇華プロセスを速度論的に促進させることができる。この

50

ような固体微粒子は、気体の CO_2 が固化する造核中心を構成するものである。再投入は、燃焼ガスの温度が理論上の逆昇華温度に近い点から開始して熱交換器内で行うことができる。

【0019】

このようにして、回収してリサイクルされる液体の二酸化炭素のフラクションを、第二冷却工程において、好ましくは固体微粒子の形態で、また、好ましくは熱交換器内に再投入する。

【0020】

特定の実施態様では、本方法は、前記第一冷却工程の前に、燃焼ガスの予備冷却工程をさらに含み、当該予備冷却工程は、第一冷却工程と燃焼ガス脱水工程において回収された液体の水分を含む流体、および前記第二冷却工程後に回収される燃焼ガスからの非凝結化合物の少なくとも1種との熱交換によって行われる。

10

【0021】

特に有利な実施態様では、燃焼ガスの第一冷却工程、燃焼ガスの脱水工程、および燃焼ガスの第二冷却工程は、再ガス化のためのメタンターミナルに存在し、冷熱源として用いられる液化天然ガス(LNG)との熱交換によって機能する冷却ループを介して、燃焼ガスとの熱交換を利用する。

【0022】

具体的な特徴によれば、燃焼ガスの第一冷却工程および燃焼ガスの脱水工程は、グリコール含有水を用いる少なくとも1つの冷却ループを介した燃焼ガスとの熱交換によって行われる。

20

【0023】

別の具体的な特徴によれば、燃焼ガスの第二冷却工程は、メタンまたは窒素を用いる少なくとも1つの冷却ループを介した燃焼ガスとの熱交換を利用する。

【0024】

当該状況下において、また別の具体的な特徴によれば、燃焼ガスの第二冷却工程は、エチレンまたはエタンを用いる少なくとも1つの追加の冷却ループを介した燃焼ガスとの熱交換を利用する。

【0025】

天然ガスの再ガス化のためのメタンターミナルでLNGを利用可能な場合には、LNGを冷熱源として用いることは、特に有利である。 CO_2 が抽出される燃焼ガスが、 -161°C 、80バールの圧力で液体の形態で貯蔵されるLNGの再ガス化を可能にする媒介物—流体熱交換器の熱源を構成する状態で、LNGの低温をこのように使用することは、工業化の最適化およびエネルギーの最適化目的において有利であるためである。

30

【0026】

従って、例えば、化石燃料火力発電所などの CO_2 を排出する産業施設が、LNGが再ガス化されるメタンターミナルに近接している場合には、数バールの圧力で単に固体の CO_2 を加熱して行うことができる融解の前に、ほぼ大気圧での逆昇華によって燃焼ガスまたはガス状排出物から CO_2 を捕集する作業において、冷熱源としてLNGを利用することは、完全に適している。

40

【0027】

本発明は、種々の化石燃料(天然ガス、石炭、石油など)を用いる、発電所およびその他の熱的施設(製鋼所、セメント製造所等)から排出される、 CO_2 を種々の濃度(低濃度、1%未満であっても)で含むいかなる燃焼ガスにも適用することができる。

【0028】

さらに、異なる流体を含む種々の冷却ループを用いて燃焼ガスを段階的に冷却することによって、メタンターミナルと CO_2 捕集施設との間の距離が、数百メートルあるいは数キロメートルであったとしても、(例えば窒素を使用する)極低温の最後の低温ループのパイプの寸法を非常に顕著に小さくすることができる。

【0029】

50

本発明の方法は、様々な特定の実施態様に応じ、他の様々な利益的な特徴を有し得るものである。

【0030】

燃焼ガス脱水工程は、第二冷却工程の後に回収される燃焼ガスの、非凝結化合物と熱交換する工程を含む。

【0031】

当該燃焼ガス脱水工程は、熱交換器の壁面で水分を固化させるために燃焼ガスを冷却する工程と、水分を液体の形態で回収できるように、固化した水分を加熱する工程とを、不連続的に交互に行う。

【0032】

固化した水分が存在する燃焼ガスを冷却する工程において、ガスを冷却する前に、燃焼ガスとの熱交換によって、固化した水分を加熱する。

【0033】

二酸化炭素の逆昇華を起こすための燃焼ガスの第二冷却工程、および固化した二酸化炭素を加熱する工程は、不連続的に交互に行う。

【0034】

液相の現れる三重点まで固化した二酸化炭素を加熱する工程は、燃焼ガスの第二冷却工程においてその冷却前に、燃焼ガスと熱交換して行うことができる。

【0035】

本方法は、逆昇華、および二酸化硫黄の液相が現れる三重点まで加熱することによって、燃焼ガスに含まれる二酸化硫黄を回収する工程をさらに含む。

【0036】

本発明はまた、燃焼ガス中に存在する二酸化炭素を捕集するためのシステムを提供するものであり、当該システムは、

a) 凝縮によって燃焼ガス中に存在する水分のフラクシオンを除去するための、少なくとも1つの熱交換器を含む、燃焼ガスを冷却するための第一冷却手段；

b) 燃焼ガス脱水手段；

c) 燃焼ガスを、燃焼ガス中に存在する二酸化炭素の逆昇華が起こる温度にするための少なくとも1つの熱交換器を含む、燃焼ガスを冷却するための第二冷却手段；

d) 固化した二酸化炭素を融解させるための、密閉容器中で固化した二酸化炭素を加熱するための加熱手段；および

e) 液体および／または気体の二酸化炭素を、熱的に絶縁されたタンクにくみ出すまたはポンプで排出する手段を含み、

回収した液体の二酸化炭素のフラクシオンを大気圧まで膨張させ、前記第二燃焼ガス冷却手段において、燃焼ガスに、当該二酸化炭素のフラクシオンを再投入するための膨張手段をさらに含むことを特徴とする。当該システムは、好ましくは、燃焼ガスに、当該回収した液体の二酸化炭素のフラクシオンを、固体微粒子の形態で再投入するための手段をさらに含む。

【0037】

特定の実施態様では、第一冷却手段は、第一冷却手段または燃焼ガス脱水手段において回収された液体の水分を含む流体および第二冷却手段の入口において回収される燃焼ガスの非凝結化合物の少なくとも1種と燃焼ガスとの熱交換器を含む。

【0038】

有益な応用においては、本発明のシステムは、まず、再ガス化处理される液化天然ガスとの熱交換のためのメタントーミナル内にある熱交換器内を流れ、次に、燃焼ガスとの熱交換のために、第一冷却手段、脱水手段、および二酸化炭素の捕集を起こす第二冷却手段のうちの少なくとも1つの手段内に配置された熱交換器内を流れる熱伝導流体を用いる冷却ループを含む。

【0039】

具体的な特徴によれば、当該システムは、熱伝導流体としてグリコール含有水を用いる冷却ループであって、第一冷却手段または脱水手段内に配置された少なくとも1つの熱交換器を含む冷却ループを少なくとも1つ含む。

【0040】

別の具体的な特徴によれば、当該システムは、熱伝導流体としてメタンまたは窒素を用いる冷却ループであって、第二冷却手段内に配置された少なくとも1つの熱交換器を含む冷却ループを少なくとも1つ含む。

【0041】

このような状況下において、特定の実施態様では、当該システムは、熱伝導流体としてエチレンまたはエタンを用いる冷却ループであって、第二冷却手段内に配置された少なくとも1つの熱交換器を含む冷却ループをさらに少なくとも1つ含んでもよい。

10

【0042】

当該システムは、第二冷却手段の出口で燃焼ガスから非凝結化合物を回収するための手段、および燃焼ガス脱水手段の少なくとも1つと熱交換するための手段を含んでもよい。

【0043】

特定の実施態様では、燃焼ガス脱水手段は、熱交換器を備えかつ不連続的に燃焼ガスを収容できる第一の容器および第二の容器を少なくとも有し、当該容器のそれぞれが交互に、燃焼ガスを冷却して燃焼ガスに含まれる水分に対応する容器の壁面上に固化させるよう、また、水分を液体の形態で回収できるように固化した水分を加熱するように動作できるようになっている。

20

【0044】

本発明の別の具体的な側面によれば、第二燃焼ガス冷却手段および前記加熱手段は、熱交換器を備えかつ不連続的に燃焼ガスを収容できる第一の容器および第二の容器を少なくとも有し、当該容器のそれぞれが交互に、燃焼ガスを冷却して逆昇華によって対応する容器の壁面上に二酸化炭素が堆積するよう、また、固化した二酸化炭素を融解させるために固化した二酸化炭素を加熱するようになっている。

【0045】

当該システムはまた、密閉容器内にある加熱手段内で二酸化硫黄を回収するための手段を有していてもよい。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0046】

本発明の他の特徴および利点を、次の添付図面を参照しながら、以下の特定の実施態様の説明より明らかにする。

【0047】

図1は、本発明の逆昇華によってCO₂を捕集するためのシステム全体の概略図である。

図2は、図1のシステムに組込むのに適した、固化／融解による脱水のためのユニットの原理を示す詳細図である。

図3は、ループを1つ用いた場合とループを2つ用いた場合とで冷却ループの大きさを比較する概略図である。

40

図4は、温度と圧力の関数として種々の化合物の気体－液体平衡曲線をプロットしたグラフである。

図5は、本発明の捕集方法においてCO₂がどのように変化するかを示す、CO₂の圧力－温度のダイアグラムである。

【0048】

本発明の一実施態様について、図1を参照しながら説明する。

【0049】

その前に、まず、用いられる熱力学現象、すなわち、CO₂の逆昇華とそれに続く圧縮／単に固体のCO₂を加熱して行う融解、を示す図5を参照する。

50

【0050】

上述のように、この現象は、様々な化石燃料（天然ガス、石炭、石油など）を用いる、燃料燃焼施設および発電所からの燃焼ガスに適用することができ、当該燃焼ガスは、変動する濃度でCO₂を含み、当該濃度は、1%未満～数10%の範囲にあり得る。

【0051】

表1に、ガスタービンの燃焼ガスの典型的な組成の例を示す。

【0052】

【表1】

ガスタービンの燃焼ガスの組成

	N ₂	H ₂ O	O ₂	CO ₂
低モル組成、ウェット (%)	76	6	14	4
低モル組成、ドライ (%)	81	—	15	4

10

【0053】

以上のように、水分が除去された後は、燃焼ガスは、約4%のCO₂を（0.04バールの分圧で）含有している。

【0054】

次いで、燃焼ガスを、CO₂が-110℃から凝結するまで、熱交換器において冷却することができる（図5の水平の点線参照）。

【0055】

熱交換器内に捕捉された固体のCO₂を、次いで加熱し、熱平衡を液体のCO₂が生成するように傾け、液体のCO₂を除去することができるCO₂の三重点の条件にすることができる（図5上部の点線で示された曲線参照）。

20

【0056】

逆昇華プロセスが開始する温度は、燃焼ガスのCO₂含有率に依存する。従って、当該温度は、純粋なCO₂については大気圧で-78.5℃から0.01バールの分圧でCO₂を含有する排出物については-121.9℃の範囲にわたって変化する（表2参照）。

【0057】

【表2】

大気圧での燃焼ガスのCO₂含有率の関数としてのCO₂の逆昇華プロセスの開始温度

CO ₂ 含有率	100	15	10	5	2	1	0.1
逆昇華温度(℃)	-78.5	-99.3	-103.1	-109.3	-116.7	-121.9	-136.7
組成の種類		石炭火力 発電所	ガスボイラー		ガスター ビン		

30

【0058】

本発明によれば、本方法の出口において得られる液体のCO₂のフラクションを、造核中心を生成するよう固体微粒子が最後の熱交換器において形成されるまで膨張して、リサイクルする。

【0059】

このリサイクルにより、逆昇華の熱交換器を、交換面積および最終作業温度に関して最適化することができる。

40

【0060】

図1は、産業施設10より生成する燃焼ガスを捕集する環境において、本発明の実施態様の有利な一例を示す。例えば従来の冷却塔20において冷却後、燃焼ガスは、約40℃の温度で、CO₂捕集・処理施設110の入口で得ることができる。

【0061】

図1の例では、産業施設10は、メタンターミナル200に近接して位置しており（例えば、数百メートルから数キロメートルのオーダーの距離）、当該メタンターミナル200は、LNGを、例えば-161℃の温度、80バールの圧力で、ライン201を介して受け取る。LNGは、熱交換器203を通過し、熱交換器203は、冷却ループ210お

50

よび220の熱交換器204, 205を循環する熱伝導流体と、L E Gとで熱交換を行う。メタンターミナルの出口202において、天然ガスの再ガス化処理を続ける。再ガス化された天然ガスは、例えば、ライン206を介して、ガス火力発電所などの産業施設10へ供給するのに用いることができる。

【0062】

本発明は、燃焼ガスからCO₂を捕集するのに適用されるが、例えば、水素が発生する環境で得られる合成ガスなどの、他のガス状排出物からCO₂を捕集するのにも適用することができる。

【0063】

本発明によればまた、同じ逆昇華方法を用いて、燃焼ガス中でCO₂と共存し得る酸化硫黄(SO_x)を捕集することも可能である。

10

【0064】

図1の施設では、燃焼ガスは、冷却ループ210, 220の熱源として機能し、一方、-161℃のL N Gは冷熱源として機能する。

【0065】

ライン101を介して伝送された燃焼ガスを、数段階で冷却する。

【0066】

例えば、グリコール含有水の冷却ループ210を有する熱交換器122を含む冷却装置120においては、燃焼ガスは、40℃から1℃に冷却され、ガス中に存在する水分のフラクション123を、容器121内において液体に凝縮(液化)する。

20

【0067】

凝縮した水123は、パイプ124を介して除去され、例えば、燃焼ガスが冷却装置120に入る前に燃焼ガスの予備冷却を行うために、熱交換器111に伝送してもよい。熱交換器111で加熱された水は、燃焼ガスを例えば30℃の温度にし、その後周囲温度(30℃)に近い温度でライン113を介して除去される。

【0068】

冷却装置120からの燃焼ガスは、ライン125を介してガス脱水装置130に導入される。

【0069】

残存水分(1℃での水の蒸気圧が6.6ミリバール(m b a r)と仮定すると、ガス中約0.6%)を除去するためには、ガスを脱水する必要がある。

30

【0070】

残留水分は、固化させることができ、それによって下流にある施設へは遮断してもよいし、捕集したCO₂中であってもよい。

【0071】

脱水操作は、メタンターミナル200からのL N Gを冷熱源として用いて、例えば、場合により熱交換器122と同じ(例えばグリコール含有水を用いた)冷却ループ210に挿入するのに適した熱交換器133において行うこともできる。

【0072】

このようにして残留水分を、例えば-30℃で、交互に不連続で(すなわちバッチモードで)操作される2つの容器131, 132の少なくとも1つ(131)の壁面において、固化させることができる。

40

【0073】

容器131の1つの壁面において水分が固化した際には、ガスは、一方の容器の入口から他の容器132の1つの入口に切り替えられ、残留水分が同様にして固化される。この間に、第一の容器131の壁面上で固化した水分を、例えば、ガス中の熱を利用して、水分の捕集が起こる第二の容器132に侵入する前にガスを第一の容器131を通過させることによって加熱する。

【0074】

容器131および132での交互の不連続な操作を、図2により詳細に示す。

50

【0075】

従って、図2では、ライン125を介して到達する水分が飽和した1℃のガスを、容器の壁面で固化した水分を融解させるために、液体の水分が管136によって除去される状態で、最初に（熱交換器133および134が動作を停止している）容器132内に侵入させる。続いて、ガスを、パイプ126を介して、熱交換器133および134が駆動している捕集容器131に輸送し、ガスを冷却して容器131の壁面で固化する残存水分を捕集する。続いて、ガスを、パイプ135を介して送出して、CO₂捕集ステージに侵入させる。次の交互操作の際、パイプ125を介して到達するガスを、図2に点線で描かれた経路にスイッチして、まず容器131に侵入させ、水分が融解して管136を介して除去され、そこからガスを熱交換器133および134が駆動する容器132に進入させて、残留水分を固化する。続いて、容器132より送出されるガスを、パイプ135を介してCO₂捕集のための次のステージに移送する。

10

【0076】

容器131、132においては、例えば、冷熱源としてメタンターミナルのLNGを用いる熱交換冷却ループの一部を形成する、上述の熱交換器134を持ちいることも可能である。また、CO₂捕集プロセスの出口145においてガスから回収した、熱交換器を通過する非凝縮ガス（窒素、酸素など）を有する熱交換器134を用いることも可能である。

【0077】

非凝縮ガスは、次いで同様に、熱交換器111と同様に作用する熱交換器112に移送することができ、冷却装置120と脱水装置130の上流に位置するステージ110において、予備冷却されて凝縮した水分が除去される。残留する非凝縮ガス（O₂、N₂など）は、約30℃の温度でライン114を介して大気中に吐出することができる（図1および2）。

20

【0078】

管136によって除去された液体の水分を、パイプ124によって回収された水と同様にして、熱交換器111において予備冷却に用いることができる。

【0079】

脱水ステージ130の出口においてパイプ135に存在するガスは、約-30℃の温度を示してよく、他の冷却装置140に侵入し、当該冷却装置140は、例えば冷熱源としてメタンターミナル200に存在するLNGを用いたループ220などの冷却ループの一部を形成する1以上の熱交換器143を含んでいてもよい。

30

【0080】

冷却装置140は、少なくとも2つの容器141、142を含み、当該容器のそれぞれは、冷却ループ220の一部を形成する熱交換器143と、液体および／またはガス状のCO₂ならびに場合により二酸化硫黄をくみ出すまたはポンプで排出するための手段144、155とを有する。

【0081】

容器141、142は、逆昇華によりCO₂（および場合によりSO₂）を捕集し、その後融解させるために、交互に交代で不連続に動作する（すなわち、バッチモードで動作する）。その動作は、図2を参照した上記の水分を捕集するための説明と同様である。

40

【0082】

このようにして、熱交換器143が駆動する容器141の壁面上にCO₂（またはSO₂）を堆積させた後、ガスは容器142にスイッチされる。容器141の内部では、熱交換器143が動作を停止し、ガスからのエネルギーは、固体のCO₂の温度を、CO₂の分圧が5.18バールの状態で、例えば-130℃から約-56.6℃に上昇させるのに用いることができ、この約-56.6℃という温度は、液相と気相が同時に現れて共存する三重点に相当する（図5参照）。固体-液体-気体の平衡をシフトさせるためには、パイプ144を介してCO₂をくみ出したりまたはポンプで排出し、熱的に絶縁したタンクに伝送すれば十分であり、当該タンクよりCO₂は、輸送されて古い油田に投入される前に、パイ

50

プ151を介して、一時的な貯蔵地に輸送するために取り出してもよい。例えば容器141において CO_2 を融解する間に、他方の容器142を通過するガスは、容器142内で逆昇華による CO_2 の堆積を起こす。次いで固化した CO_2 を、容器142内で、次の熱サイクルの間に溶解させることができ、その間、 CO_2 の捕集現象が、容器141内で起こる。ガス中に存在する二酸化硫黄を逆昇華した後に単に融解して回収する捕集プロセスは、 CO_2 を参照しながら、全体的に上記と同様な方法によって行うことができる。

【0083】

上述のように、本発明の重要な特徴は、冷却装置140の出口においてライン144において得られ、タンク150に回収される液体の CO_2 のフラクションが、バルブ153を備えるパイプ152によって、冷却装置140の入口に脱水した燃焼ガスを供給するパイプ153へ（点線）、または好ましくは、 CO_2 のサブリメーションの造核中心を形成するように、直接容器141および142へ（実線）リサイクルされるという事実にある。

10

【0084】

その結果、窒素またはメタンにより機能する冷却ループ220の寸法、エチレンまたはエタンを用いる任意の追加のループの寸法、および逆昇華熱交換器142および141の寸法を、熱交換面積または CO_2 捕集速度に関し、最適化することができる。

【0085】

図4は、冷却ループ210、220内の熱伝導流体として使用可能な種々の化合物についての -200°C 〜 -30°C での気体／液体平衡曲線のプロットである。これらの化合物は、窒素、メタン、エチレン、 CO_2 、エタン、ヘキサフルオロエタンおよびプロパンである（それぞれ1〜7で参照される曲線）。

20

【0086】

冷却ステージにつながる、異なる熱伝導流体を備えた異なる冷却ループ210および220を用いて、窒素を用いた低温ループのサイズを減少させることも可能である。

【0087】

よって図3に、平均的な個人50のサイズに対する、液体窒素用のパイプ31を用いる単一窒素低温ループのサイズ、および気体の窒素の帰還用のパイプ32のサイズを示す。

【0088】

CO_2 の捕集に必要なエネルギーが、 CO_2 1kgあたり0.600キロワットアワー（ kWh/kg ）であると仮定すると（これは、水分および非凝結物体のエネルギーを回収したガスタービンからの排出ガスに対応する）、1時間あたり320トン（t）の CO_2 を捕集するのに必要な冷却電力は、192メガワット（MW）である。25バール（ -155°C 液体側、 30°C 気体側）の窒素ループに基づき、液体の速度が10メートル毎秒（ m/s ）であると仮定し、液体側のパイプ31の直径を0.40メートル（m）とし（または例えば液体の速度が3 m/s として直径0.70mとし）、気体側（10 m/s ）のパイプ32の直径が1.60mとすると、輸送される窒素の流速は、百万ノーマル立方メートル毎時（ Nm^3/h ）より大きい。このようなサイズの窒素ループは、（低温流体を低温に維持する）操業において、また出資面において、特に数キロメートルにおよぶ距離において問題を起こし得る。

30

40

【0089】

対照的に、例えば送出ー帰還パイプ41および42を備えたグリコール含有水を含む冷却ループ210をまず使用し、液体側のパイプ43および気体側のパイプ44を含む窒素冷却ループ220を使用する場合には、パイプ44を含む種々のパイプの直径を小さくすることができる。

【0090】

図1および図2を参照しながら説明したように、燃焼ガスを、 40°C から 1°C に冷却して遊離する水分を除去し、次いで所望の水分含有量を達成するのに十分に低い温度に冷却することによって脱水する。説明した例では、脱水操作は、グリコール（エチレングリコール、プロピレングリコール）含有率に依存するが、 -40°C に到達可能なグリコール含

50

有水の冷却ループ 2 1 0 を用いて行う。

【 0 0 9 1 】

図 3 に、冷却温度の関数として、燃焼ガスの水分含有量と捕集した CO_2 の水分含有量を示す。

【 0 0 9 2 】

【表 3】

捕集率 1 0 0 % について冷却温度の関数としての燃焼ガスと捕集した CO_2 の水分含有量

燃焼ガス冷却温度 (°C)	燃焼ガスの水分含有量 (ppm)	捕集した CO_2 の水分含有量 (ppm)
-30	490	1.3%
-40	180	0.5%
-50	60	1650
-60	18	490
-70	5	130
-80	1	30
-90	0.1	5

10

【 0 0 9 3 】

よって、-30°C の露点について、燃焼ガスの水分含有量は、490 パーツパーミリオン (ppm)、すなわち、捕集した CO_2 (1.3%) 1 kg あたり約 5 グラム (g) の水分である。

20

【 0 0 9 4 】

貯蔵所への輸送中および投入中の腐食および水和物の生成の問題を回避するために、 CO_2 の水分含有量が 50 ppm になるように、燃焼ガスの脱水は最大限に行うことが好ましい。

【 0 0 9 5 】

このためには、燃焼ガスは、気体脱水部において追加の冷却ループを用いて、約 -75°C まで冷却してよい。

【 0 0 9 6 】

この追加の冷却ループは、冷熱源として LNG を用いるループおよびメタンまたはエチレンなどの熱伝導流体を用いたループであってよい。

30

【 0 0 9 7 】

しかし、図 1 に示すように、この追加の冷却ループは、脱水装置の出口 1 3 5 において約 -75°C の温度を得るために、熱交換器 1 3 4 における燃焼ガスの冷却を続けられるように、好ましくは、逆昇華ステージの出口 1 4 5 において入手可能な非凝縮ガスを用いるループである。

【 0 0 9 8 】

表 4 は、例えば、熱交換器 1 2 2 (99 MW) と熱交換器 1 3 3 (65 MW) で共有される、脱水の実施のための 164 MW の冷却電力と、天然ガスの 800 MW とを組み合わせたサイクルの燃焼ガス脱水施設の数値を示す。1 パール (-40°C 冷側、30°C 熱側) のグリコール含有水のループに基づき、輸送に必要な水の流速は、図 3 のパイプ 4 1 および 4 2 の直径を約 0.30 m とすると、約 2500 m^3/h である。

40

【 0 0 9 9 】

表 4 に、図 1 の施設の様々な地点での、温度、圧力と、窒素、酸素、アルゴン、 CO_2 および水の流速を示す。

- 1：予備冷却器 1 1 0 の入口のパイプ 1 0 1；
- 2：冷却器 1 2 0 の入口パイプ；
- 3：脱水器 1 3 0 の入口パイプ 1 2 5；
- 4：脱水器 1 3 0 の出口パイプ 1 3 5；
- 5：熱交換器 1 3 4 の入口の非凝縮ガス輸送パイプ；

50

6：熱交換器 1 1 2 の入口の非凝縮ガス輸送パイプ；

7：熱交換器 1 1 2 の出口 1 1 4 の非凝縮ガス除去パイプ

【0 1 0 0】

【表 4】

	1	2	3	4	5	6	7
温度(°C)	40	24	1	-75	-90	-40	30
圧力	1	1	1	1	1	1	1
窒素(t/h)	4432	4432	4432	4432	4432	4432	4432
酸素(t/h)	9189	9189	9189	9189	9189	9189	9189
アルゴン(t/h)	75	75	75	75	75	75	75
CO ₂ (t/h)	320	320	320	320	0	0	0
水(t/h)	233	233	23	2	0	0	0

10

【0 1 0 1】

燃焼ガスの -75°C から -90°C への冷却と、CO₂の逆昇華（大気圧で -75°C で蒸気の状態から三重点の液体状態になる）に必要な冷却電力は、50 MW（ -75°C から -90°C への燃焼ガスの冷却に21 MW、CO₂の逆昇華に29 MW）である。25 バール（ -155°C 液体側、 30°C 気体側）における窒素ループに基づいて、パイプの直径は、液体の流速が 10 m/s であった場合には、液体側に位置するパイプ 4 3 については0.20 mであり（または液体の流速が 3 m/s の場合、0.30 mであり）、気体側（ 10 m/s ）のパイプ 4 4 では、0.80 mである（図 3）。

20

【0 1 0 2】

従って、窒素冷却ループのこのような直径は、容易に実施できる形態で、完全に許容できるものである。

【図面の簡単な説明】

【0 1 0 3】

【図 1】本発明の逆昇華によってCO₂を捕集するためのシステム全体の概略図である。

【図 2】図 1 のシステムに組込むのに適した、固化／融解による脱水のためのユニットの原理を示す詳細図である。

【図 3】ループを 1 つ用いた場合とループを 2 つ用いた場合とで冷却ループの大きさを比較する概略図である。

30

【図 4】温度と圧力の関数として種々の化合物の気体－液体平衡曲線をプロットしたグラフである。

【図 5】本発明の捕集方法においてCO₂がどのように変化するかを示す、CO₂の圧力－温度のダイアグラムである。

【図 1】

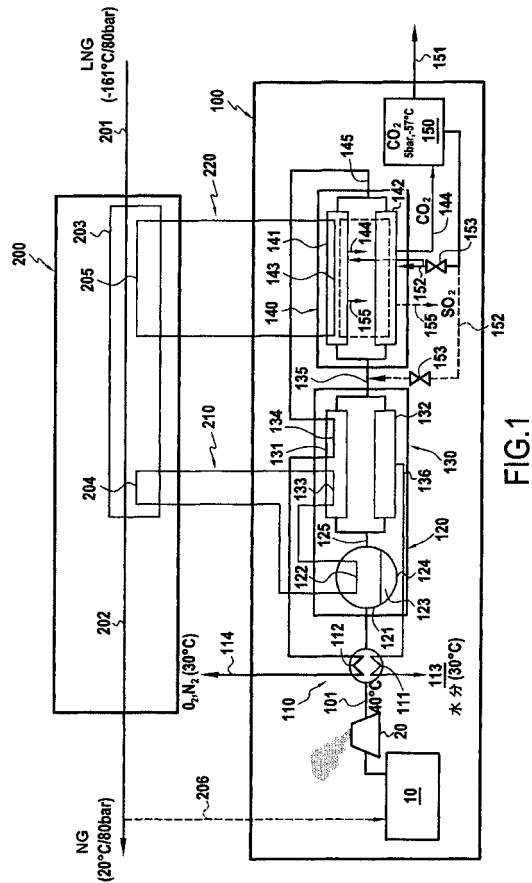


FIG.1

【図 2】

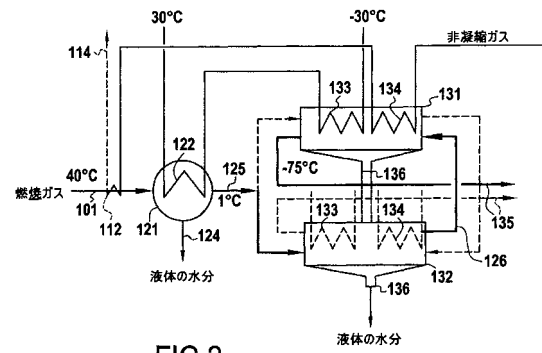


FIG.2

【図 3】

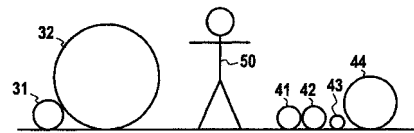


FIG.3

【図 4】

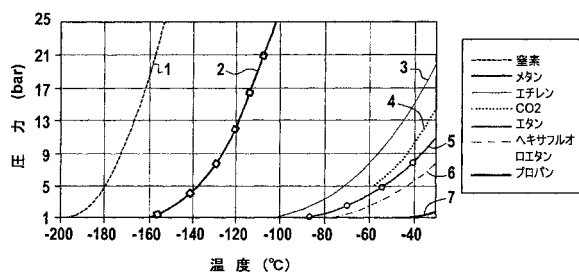


FIG.4

【図 5】

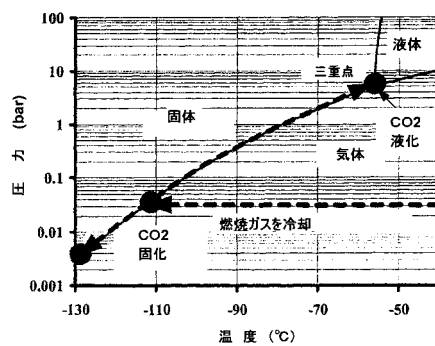


FIG.5

フロントページの続き

(72)発明者 ジトン, ジョエル

フランス、エフー93250 ヴィユモンブル、アレ ヴェレダ、24

審査官 山本 吾一

(56)参考文献 特開2000-024454 (JP, A)

特表2004-532170 (JP, A)

特表2006-519695 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01D 53/34

B01D 1/00 - 8/00