

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7297775号

(P7297775)

(45)発行日 令和5年6月26日(2023.6.26)

(24)登録日 令和5年6月16日(2023.6.16)

(51)国際特許分類

F I

F 2 5 J 3/02 (2006.01)

F 2 5 J 3/02 Z

C 0 1 B 3/50 (2006.01)

C 0 1 B 3/50

F 2 5 J 3/08 (2006.01)

F 2 5 J 3/08

B 0 1 D 53/047(2006.01)

B 0 1 D 53/047

B 0 1 D 53/26 (2006.01)

B 0 1 D 53/26 2 3 0

請求項の数 26 (全28頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2020-544698(P2020-544698)

(86)(22)出願日 平成30年11月9日(2018.11.9)

(65)公表番号 特表2021-502539(P2021-502539
A)

(43)公表日 令和3年1月28日(2021.1.28)

(86)国際出願番号 PCT/IB2018/058833

(87)国際公開番号 WO2019/092654

(87)国際公開日 令和1年5月16日(2019.5.16)

審査請求日 令和3年11月5日(2021.11.5)

(31)優先権主張番号 62/583,816

(32)優先日 平成29年11月9日(2017.11.9)

(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(31)優先権主張番号 62/670,175

(32)優先日 平成30年5月11日(2018.5.11)

最終頁に続く

(73)特許権者 312000387

8 リバーズ キャピタル, エルエルシー
アメリカ合衆国, ノースキャロライナ州
2 7 7 0 1, ダーラム, 4 0 6 ブラッ
クウェル ストリート, 4 階

(74)代理人 100114775

弁理士 高岡 亮一

(74)代理人 100121511

弁理士 小田 直

(74)代理人 100202751

弁理士 岩堀 明代

(74)代理人 100208580

弁理士 三好 玲奈

(74)代理人 100191086

弁理士 高橋 香元

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水素および二酸化炭素の生成および分離のためのシステムおよび方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

水素生成システムであって、

炭化水素供給流および酸素を受け取り、かつ $H_2 + CO$ を含む生成ガス流を形成するよ
うに構成された反応器ユニットと、前記 $H_2 + CO$ を含む生成ガス流を冷却し、かつ蒸気を形成するように構成された蒸気
発生ボイラーと、前記 $H_2 + CO$ を含む生成ガス流を受け取り、かつ $H_2 + CO_2$ を含む流れを提供するよ
うに構成された少なくとも1つの反応器と、前記 $H_2 + CO_2$ を含む流れを受け取り、かつ実質的に純粋な水素から形成された生成
物流を提供すると共に CO_2 を含む廃ガス流も提供するように構成された圧カスイング吸
着装置と、前記 CO_2 を含む廃ガス流を圧縮するように構成された圧縮機と、前記 CO_2 を含む廃ガス流から水分を除去するように構成された乾燥機と、前記 CO_2 を含む廃ガス流を1つ以上の冷却流と接触させて冷却し、かつ前記 CO_2 を含
む廃ガス流を二相流として提供するように構成された少なくとも1つの熱交換器と、前記二相流の膨張により前記二相流を冷却するように構成された少なくとも1つの膨張
装置と、

前記二相流を気相流および液相流に分離するように構成された分離器と、

を備える、水素生成システム。

【請求項 2】

前記炭化水素供給流を前記 $H_2 + CO$ を含む生成ガス流および前記 $H_2 + CO_2$ を含む流れのうち的一方または両方に接触させて加熱するように構成された 1 つ以上の熱交換器をさらに備える、請求項 1 に記載の水素生成システム。

【請求項 3】

過剰な熱を外部プロセスに伝達するように構成された 1 つ以上の熱交換器をさらに備える、請求項 1 に記載の水素生成システム。

【請求項 4】

前記水素生成システムにおいて生成された廃燃料ガス流および蒸気のうち的一方または両方を排出させるように構成された 1 つ以上のラインをさらに備える、請求項 1 に記載の水素生成システム。

10

【請求項 5】

ガスタービンへの燃料として実質的に純粋な水素から形成された生成物流の少なくとも一部を送出するように構成された 1 つ以上のラインをさらに備える、請求項 1 に記載の水素生成システム。

【請求項 6】

前記反応器ユニットは蒸気 + 炭化水素 + 任意に CO_2 接触改質装置を備える、請求項 1 に記載の水素生成システム。

【請求項 7】

前記反応器ユニットは部分酸化ユニットを備える、請求項 1 に記載の水素生成システム。

20

【請求項 8】

前記反応器ユニットは触媒自己熱改質装置を備える、請求項 1 に記載の水素生成システム。

【請求項 9】

前記反応器ユニットは自己熱改質装置または部分酸化反応器のいずれかである第 1 段ユニットを備え、かつ第 2 段ガス加熱蒸気 + 炭化水素接触改質装置を備える、請求項 1 に記載の水素生成システム。

【請求項 10】

前記反応器ユニットから生成される $H_2 + CO$ 流の少なくとも一部は、ITM 部分酸化反応器において低圧の予熱された供給空気流を用いて生成される、請求項 1 に記載の水素生成システム。

30

【請求項 11】

外部熱源からの熱を少なくとも前記炭化水素供給流に伝達するように構成された過熱器（熱交換器）をさらに備える、請求項 1 に記載の水素生成システム。

【請求項 12】

前記反応器ユニットは部分酸化ゾーンおよびガス加熱改質装置からなる複合圧力容器と組み合わせられている、請求項 1 に記載の水素生成システム。

【請求項 13】

前記部分酸化ゾーンは前記複合圧力容器の底部にあり、かつ前記ガス加熱改質装置は前記複合圧力容器の中間ゾーンにある開放端を有するチューブと前記複合圧力容器の上部にある廃熱ボイラー熱交換器とを備える、請求項 12 に記載の水素生成システム。

40

【請求項 14】

水素生成のためのプロセスであって、前記プロセスは、
反応器ユニット内への炭化水素供給流と酸素とを反応させて $H_2 + CO$ を含む生成ガス流を形成することと、
前記 $H_2 + CO$ を含む生成ガス流を蒸気発生ボイラーに通して前記 $H_2 + CO$ を含む生成ガス流に蒸気を添加することと、
少なくとも 1 つの反応器において前記 $H_2 + CO$ を含む生成ガス流を変換させて $H_2 + CO_2$ を含む流れを形成することと、
圧力スイング吸着装置において前記 $H_2 + CO_2$ を含む流れを処理して実質的に純粋な

50

水素から形成された生成物流を提供すると共に CO_2 を含む廃ガス流も提供することと、
中の CO_2 の少なくとも 50 モル% が液体 CO_2 生成物流の中に分離されるように、前記 CO_2 を含む廃ガス流をそこに通すことによって自動冷凍により動作する深冷分離ユニットにおいて前記液体 CO_2 生成物流を形成することと、
前記深冷分離ユニットからの気相流を再循環させることと、
を含む、プロセス。

【請求項 15】

前記自動冷凍により動作する深冷分離ユニットは外部冷媒を使用せずに動作する、請求項 14 に記載のプロセス。

【請求項 16】

前記深冷分離ユニットは、
前記 CO_2 を含む廃ガス流から水分を除去するように構成された乾燥機と、
前記 CO_2 を含む廃ガス流を 1 つ以上の冷却流と接触させて冷却し、かつ前記 CO_2 を含む廃ガス流を二相流として提供するように構成された少なくとも 1 つの熱交換器と、
前記二相流の膨張により前記二相流を冷却するように構成された少なくとも 1 つの膨張装置と、
を備える、請求項 14 に記載のプロセス。

【請求項 17】

前記深冷分離ユニットは、
前記乾燥機の上流に位置する CO_2 を含む廃ガス流を圧縮するように構成された圧縮機と、
前記二相流を前記気相流および前記液体 CO_2 生成物流に分離するように構成された分離器と、
をさらに備える、請求項 16 に記載のプロセス。

【請求項 18】

前記圧力スイング吸着装置において前記 $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ を含む流れを処理する前に前記 $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ を含む流れから CO_2 を除去することを含む、請求項 14 に記載のプロセス。

【請求項 19】

前記 $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ を含む流れから CO_2 を除去することは、前記 $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ を含む流れから前記除去する CO_2 を化学もしくは物理溶媒を利用する CO_2 除去ユニットに通すことを含む、請求項 18 に記載のプロセス。

【請求項 20】

前記圧力スイング吸着装置から出る CO_2 を含む廃ガス流の一部を圧縮し、かつ前記反応器ユニットに再循環させて戻す、請求項 14 に記載のプロセス。

【請求項 21】

前記深冷分離ユニットからの気相流の少なくとも一部を前記反応器ユニットに再循環させて戻す、請求項 14 に記載のプロセス。

【請求項 22】

前記深冷分離ユニットからの気相流を第 2 の圧力スイング吸着により処理して、前記深冷分離ユニットからの気相流の再循環前に前記気相流中に存在するあらゆる H_2 の少なくとも一部を除去する、請求項 14 に記載のプロセス。

【請求項 23】

前記圧力スイング吸着装置の入口における $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ を含む流れの中のアルゴンおよび窒素の総濃度が 3 モル% ~ 12 モル% の範囲になるように、前記 $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ を含む流れの前記圧力スイング吸着装置内への進入前に、前記 $\text{H}_2 + \text{CO}$ を含む生成ガス流および前記 $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ を含む流れのうち的一方または両方の中に存在するあらゆるアルゴンおよび窒素の少なくとも一部を除去することを含む、請求項 14 に記載のプロセス。

【請求項 24】

前記 CO_2 を含む廃ガス流中の CO_2 の少なくとも 80 モル% を前記液体 CO_2 生成物流の中に分離する、請求項 14 に記載のプロセス。

10

20

30

40

50

【請求項 25】

前記深冷分離ユニットにおいて前記液体 CO_2 生成物流を形成することは、

前記 CO_2 を含む廃ガス流中の CO_2 の分圧が少なくとも15バール（1.5MPa）であるような圧力で前記 CO_2 を含む廃ガス流を提供することと、
前記 CO_2 を含む廃ガス流の露点を -20°C 以下の温度まで低下させるために前記 CO_2 を含む廃ガス流を十分に乾燥させることと、
前記 CO_2 を含む廃ガス流を二相流として提供するために前記 CO_2 を含む廃ガス流を少なくとも1つの熱交換器において冷却することと、

前記二相流の温度を前記二相流の凝固点の 15°C 以内である温度まで低下させるために前記二相流を膨張させることと、

前記気相流を提供すると共に前記液体 CO_2 生成物流を提供するために前記二相流を分離することと、

を含む、請求項14に記載のプロセス。

【請求項 26】

前記深冷分離ユニットからの気相流は、エコノマイザー熱交換器を有する触媒 CO シフトユニットに通され、前記気相流はそこに添加された蒸気を有し、前記気相流は次いで触媒反応器に通され、前記蒸気との反応によって含有されている CO の少なくとも一部を変換させて $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ を含むさらなる流れを形成すると共に少なくとも60モル%の H_2 を含有するガス流を形成する、請求項14に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、水素および二酸化炭素などの標準温度および圧力で通常気体の物質を生成するためのシステムおよび方法を提供する。特に本開示は、工業プロセス流、具体的には水素をさらに含むプロセス流からの二酸化炭素の分離を提供する。

【背景技術】

【0002】

水素は長い間、水のみを生じるそのクリーンな燃焼特性により望ましいエネルギー源としてみなされてきた。水素は、大気へのあらゆる CO_2 排出を回避する CO_2 の捕捉により炭化水素燃料から生成することができる。水素は燃料電池（特に自動車生産において）、加熱用途、石油精製、肥料生産および他の化学物質生成に使用するための望ましい物資である。例えば水素は、有利には高容量の蓄電池に結合された燃料電池を用いる電気自動車の推進のための燃料として使用することができる。有利なことに燃料としての水素の使用は、 CO_2 、 NO_x 、 CO および炭化水素の排出を無くし、かつこのようにして特に大都市圏での地表面での大気汚染を著しく減少させることができる。しかし、水素を利用する世界経済の実現へのあらゆる道のりは非常に大きい水素生成能力を必要とする。さらに、そのような水素生成方法は、利用されているあらゆる炭素質もしくは炭化水素燃料由来の CO_2 および他の不純物のほぼ100%の捕捉と共に、同時に低い水素生成コストを達成することができるものでなければならない。

【0003】

燃料源としての水素の使用は、より従来の発電プロセスに付随する二酸化炭素排出を減少させるか無くすためにも有利であり得る。例えば水素を窒素および／または蒸気で希釈し、ガスタービンコンバインドサイクル発電システムにおいて燃料として使用することができる。

【0004】

ガスタービンコンバインドサイクル発電システムは、低位発熱量（LHV）基準で55%～62%の範囲の効率で天然ガスから発電するそれらの能力により世界中の主要な発電源となっている。望ましい効率にも関わらず、その燃料中の炭素が二酸化炭素として大気に排出されるため、そのようなシステムはまだ問題を含んでいる。この問題を克服し、かつ燃料燃焼に由来する CO_2 を捕捉するために、多くの可能性が提案されている。タービ

10

20

30

40

50

ン排気を冷却後にガスタービン圧縮機の入口に再循環させて戻すことにより作動流体として空気の代わりに CO_2 でガスタービンを作動させてさらなる発電のために蒸気を発生させることができる。全ての大気窒素を密閉サイクルシステムから排除し、かつ CO_2 がガスタービンにおいて作動流体となるように、ガスタービンのための燃料を酸素バーナーにおいて純酸素により燃やす。燃料燃焼に由来する生成物 CO_2 は復水と共にガスタービン圧縮機部分の入口の上流で除去される。化学および／または物理溶媒洗浄プロセスを使用してガスタービン排気を処理して CO_2 を除去することができる。上に記載したように、ガスタービンにおいて燃料として水素を利用することによって、ガスタービン排気からの CO_2 ならびに他の燃料および燃焼由来の汚染物質の排出を無くすることができる。この手法は、分別廃棄のために実質的に全ての CO_2 および他の燃料もしくは燃焼由来不純物が除去されるシステムから優先的に提供される一貫した高量かつ低コストの水素源を必要とする。ガスタービン燃料のために必要とされる量を超過した水素生成は、上記燃料としての水素のより幅広い用途に使用するためにそのようなシステムから提供することができる。

【0005】

かなりの量の水素ガスを利用するものであり、かつ CO_2 の大きな放出源でもある他の工業プロセスも公知である。現代の製油所は例えば、処理される1バレルの油当たり（平均して）約250 scfの H_2 を利用する。 H_2 生成のために現在使用されている主要プロセスである水蒸気メタン改質（SMR）は、1 kscfの H_2 当たり24.5 kgの CO_2 という CO_2 強度を有し、これにより処理される1バレルの油当たり6.1 kgの CO_2 が排出される結果となり、この量は水素化処理／水素化分解プロセスにおける H_2 の使用にのみ起因するものである。1バレル当たりの総 CO_2 排出はこれよりも高く、処理される1バレルの油当たり6.5～33 kgの CO_2 に及ぶ。

【0006】

世界の電力の多くは蒸気サイクル発電所における石炭の燃焼により得られている。発電ボイラーからの CO_2 除去方法としては、窒素の大部分が当該システムから除去され、かつ石炭由来の正味 CO_2 生成物を廃棄のために生成することができるような、酸素バーナーにおける再循環燃焼排ガスで希釈された純酸素による石炭燃焼が挙げられる。あるいは、煙道ガスを石灰石スラリーで処理して二酸化硫黄を除去し、次いでアミン系化学洗浄プロセスを用いて煙道ガスから CO_2 を除去することができる。

【0007】

石炭あるいは製油所廃棄物またはバイオマスなどの他の固体もしくは重液燃料のさらなる使用方法は、部分酸化反応器において純酸素を用いて燃料をガス化し、次いで触媒反応器においてガス処理して蒸気との反応により CO を変換させて水素および CO_2 を得、次いで CO_2 および硫黄化合物ならびに他の微量不純物を除去し、複合サイクルガスタービン発電システムにおけるクリーンな燃料として使用するために実質的に純粋な水素生成物を得ることである。

【0008】

天然ガス、石炭、製油所廃棄物またはバイオマス燃料を用いるさらなる発電方法は、 CO_2 、 N_2 、ヘリウムまたは H_2O などの作動流体を用いる密閉サイクル高圧酸素燃焼発電システムの使用を伴う。例えば作動流体として N_2 を利用するシステムは、米国特許第9,410,481号および米国特許第9,611,785号に記載されており、その開示内容は参照により本明細書に組み込まれる。

【0009】

上に例示されているような様々な工業ガス流において生成されるかなりの量の CO_2 を考慮すると、プロセス流からの CO_2 除去のために様々なプロセスが必要である。工業廃ガス流からの二酸化炭素の分離および精製は、高いエネルギーおよび設備コストにより困難なプロセスである。現在では、地球温暖化による気候変化は人類にとって死活問題であり、人間の活動（産業、輸送、居住など）によるかなりの量の二酸化炭素の大気への放出はその主な理由として知られている。したがって、様々な工業プロセスからの CO_2 排出を捕捉および隔離または再使用するための新規かつ効率的な方法の開発は最も重要である

。例えば2017年の世界的水素生成能力は約65Mメートルトンであり、その量の約99%は約0.74Gt/年のCO₂を大気中に放出するプロセスにより生成された。これは水素生成にのみ起因する2017年の世界的なCO₂排出全体の2%超であった。

【0010】

ガス流からの二酸化炭素の除去のための公知の方法としては、アミン溶液などの化学溶媒またはセレクスオール (S e l e x o l) (商標) プロセスなどの物理溶媒を用いる二酸化炭素の吸収、膜拡散を使用する分離、およびゼオライトまたは活性炭などの固体吸着剤への吸着を用いる分離が挙げられる。CO₂を含有する燃料ガス流は燃焼させると大気中にCO₂を放出することが多く、ガス流からのCO₂の分離のための公知の方法は、極めて高コストなものとして認識されている。従って、100%のCO₂回収が可能な、水素生成などの既存のプロセスに容易に組み込むことができるより低コストのCO₂除去システムが必要である。

10

【0011】

任意の炭化水素もしくは炭素質燃料を使用する水素生成システムは一般に、予熱供給のために大量の高温熱 (例えば、約500℃～約1000℃) を必要とし、かつそれらは低温 (例えば、約200℃～約400℃) で大量の過剰な熱を生じる。発電所は利用可能な高位熱を有し、かつそれらのシステムに組み込まれている低位熱を利用することができる。燃料源として水素を使用することが望ましいため、大気へCO₂を実質的に排出することなく低コストで水素燃料を供給するための手段がなお必要とされている。

【0012】

20

以前の取り組みは、米国特許第8,021,464号に開示されているような水素および二酸化炭素の複合生成を提供するために行われてきた。しかし、そのような方法はシンプルさおよびコスト効率を欠いている。従って、二酸化炭素をプロセス流から除去すると同時に価値ある水素流を生成するためのさらなるシステムおよび方法がなお必要とされている。

【発明の概要】

【0013】

本開示は、水素および/または二酸化炭素などの実質的に純粋な化学物質の1つ以上の流れを提供するためのシステムおよび方法に関する。開示されているシステムおよび方法は有利なことに、低コストで工業プロセス流から二酸化炭素を効率的に分離する自動冷凍システムを利用する。従っていくつかの実施形態では、本開示は特に、具体的には二酸化炭素および少なくとも1種のさらなる物質を含む工業流から二酸化炭素を分離することによる二酸化炭素流の生成のためのシステムおよび方法を提供することができる。そのような二酸化炭素の分離は水素および二酸化炭素を含む流れを生成するシステムおよび方法と共に使用するのに特に有利であり得る。従っていくつかの実施形態では、本開示は特に、実質的に純粋な水素ガスの生成のためのシステムおよび方法を提供することができ、そのようなシステムおよび方法は本明細書にさらに記載されている自動冷凍方法などによる粗製水素生成物流からの二酸化炭素の除去を含む。

30

【0014】

水素生成は、蒸気および/またはCO₂の存在下で酸素により炭化水素燃料を部分的に酸化または反応させて、水素を含み、かつ/または水素に変換される気体生成物を提供することを含んでもよい。さらに、著しく低コストでCO₂を効率的に除去するための能力により、CO₂および他の不純物の排出を実質的に伴わずに水素を生成することができ、かつ車両燃料として使用したり、発電または加熱のために使用したり、肥料または他の化学物質の製造のために使用したり、あるいは石油精製で使用したりするなどの様々な方法で利用することができるように、水素を実質的に純粋な形態で生成することができる。

40

【0015】

いくつかの実施形態では本開示は、水蒸気メタン改質 (S M R) などによる、蒸気+天然ガス供給物と共に単段触媒反応器を用いるH₂+CO混合物の生成を含むことができる。あるいはH₂+COは、純酸素 (P O X) を用いる気体または液体または固体の炭化水

50

素もしくは炭素質燃料の部分酸化によって、あるいは O_2 + 蒸気供給物と共に気体または液体の炭化水素燃料を使用する触媒自己熱反応器（ATR）から生成することができる。いくつかの好ましい実施形態では本開示はさらに、POXもしくはATR反応器において $H_2 + CO$ を生成するためのシステムおよび方法ならびにその後にPOXおよび／またはATR反応器システムにおける排ガスの顕熱を利用してガス加熱改質装置（GHR）において生じる吸熱接触水蒸気 + 炭化水素改質反応のために熱を提供することにより、さらなる H_2 および CO （すなわち合成ガス）を生成するための、POXもしくはATR反応器に対して直列もしくは並列モードのGHRの使用に関するものであってもよい。天然ガス燃料を用いる一例として、POX反応器は約 $1300^\circ C$ ～約 $1450^\circ C$ の出口温度を有し、ATR反応器出口温度は約 $1000^\circ C$ ～約 $1100^\circ C$ である。GHR反応器の出口温度は $550^\circ C$ ～ $650^\circ C$ である。著しくより低い出口温度によりPOX反応器単独と比較してPOX + GHRの組み合わせでは35%～40%の水素生成の増加が生じ、両方のシステムが同じ量の炭化水素供給物を使用し、かつここではPOX生成ガス流から利用可能な余分な熱は水素生成のためではなく関連する発電システムにおける発電のための蒸気を生成するために使用される。二段合成ガス生成システムのさらなる利点は、最大100バール（10.0 MPa）の合成ガス送出圧力で動作するその能力と共に、生成合成ガス流に存在する供給炭化水素燃料からの未変換メタンが5%未満である点である。二段合成ガス生成方法を実施するのに適したシステム構成要素は米国特許第9,327,972号および米国特許第8,685,358号に記載されており、その開示内容は参照により本明細書に組み込まれる。過剰な蒸気を用いる発電と比較してそのさらにより高い値により水素生成は最大化されるであろう。

【0016】

本開示はさらに、SMRなどの従来の H_2 システムにおける CO_2 捕捉を提供することができる。 CO_2 捕捉を備えた先端技術のSMRシステムは典型的に、燃料としての H_2 - PSA廃ガスの使用に依存し、かつSMR炉の排気に対してAGRを利用する CO_2 分離ユニットの使用に依存する。そのようなシステムは典型的に当該プロセスから最大90%の総 CO_2 を捕捉し、かつCCSを伴わない H_2 よりも約45%以上高価な H_2 を生成する。

【0017】

1つ以上の実施形態では、本システムおよび方法は、水素プラントで（例えば $400^\circ C$ 未満の温度レベルで）生成される不可避の過剰な熱を利用して、任意に水素生成システムと組み合わせることができる他のシステムおよび方法にさらなる熱の投入を行うことができる。例えば水素生成からの過剰な熱を発電システムおよび方法に添加して、そのようなシステムおよび方法の効率を高めることができる。水素生成システムは一般に、粗製 H_2 生成物流を精製前に周囲温度まで冷却した際に理想的には他のシステムに添加される熱源として使用することができるガス流の顕熱および存在する過剰な蒸気の凝縮の潜熱により比較的低い温度レベルで非常に大きい放熱が生じるように、 CO シフト反応器を使用して放熱により $CO + H_2O$ を $H_2 + CO_2$ に変換する。そのような添加される熱は、一例として発電システムにおいて高い発電効率を達成するのに支援するのに有利であり得る。

【0018】

他の実施形態では、本開示は水素生成システムへの熱の提供を包含する。特に熱を（例えば、約 $400^\circ C$ ～約 $1000^\circ C$ の温度レベルで）水素生成システムに添加することができる、かつこの熱は具体的には燃料流（例えば天然ガス）および $H_2 + CO$ 合成ガス生成反応器システム（例えば、SMR、POX、ATR、POX + GHRまたはATR + GHRのうちの任意の1種以上）への蒸気供給流のうち的一方または両方を過熱するために有用であり得る。水素生成システムに投入される添加される熱は、限定されるものではないが、高温燃焼生成物流が利用可能な発電システムなどの様々な提供源から提供することができる。

【0019】

さらなる実施形態では、水素生成システムは、 $H_2 + CO$ 反応器システムからの生成ガ

スを冷却するため、および異なる提供源由来の高温熱を用いて過熱することができる高圧飽和蒸気を生成するために有用であり得る蒸気発生ボイラーを備えていてもよい。次いで、過熱された蒸気は予熱された炭化水素供給物と共に $H_2 + CO$ 反応器ユニットに供給物を提供することができる。次いで、あらゆる過剰な蒸気生成をさらなるシステムに伝達することができる。蒸気発生廃熱ボイラー(WHB)を離れる $H_2 + CO$ 合成ガスはかなりの割合の蒸気を含有する。次いでそれを触媒シフト反応器に通し、そこでは蒸気が吸熱反応において CO と結合して H_2 および CO_2 を生成する。粗製水素流を約 $400^\circ C$ の典型的な高温レベルから周囲温度近くまで冷却しなければならない。拒絶された顕熱+残留する蒸気含有量の凝縮から生成されたさらなる熱は、 H_2 反応器ボイラー給水および反応器供給流を蒸気発生機を離れる合成ガス流に近い温度まで予熱した後に利用可能なかなりの過剰な放熱を生じる。この過剰な熱はさらなるシステムに伝達することができる。なお、任意に第2のより低温の触媒シフト反応器を使用して H_2 生成を最大化することができる。本システムおよび方法は、圧カスイング吸着(PSA)システムを利用して純粋な高圧水素を冷却された粗製水素流から分離することができる。約1.2バール(0.12 MPa)~約1.6バール(0.16 MPa)の圧力のPSAユニットからの廃ガス流は、炭化水素供給物を $CH_4 + CO + H_2$ と共に H_2 に変換することにより生成される全ての CO_2 を含有し、それは水蒸気で飽和されている。

【0020】

さらなる実施形態では、本開示は、廃棄のために約100バール(10.0 MPa)~約200バール(20.0 MPa)の範囲のパイプライン圧力まで圧縮することができる CO_2 として水素プラントのための燃料中に存在する実質的に全ての炭素の回収を提供することができる。例えば、これはPSAの上流のアミン CO_2 洗浄システムにおいて周囲温度の粗製 H_2 流を処理することによって達成することができる。次いでPSAからの廃ガスを組み合わせまたは別個のシステムで消費される燃料流のほんの一部として使用することができる。アミン CO_2 除去システムの欠点は、高い資本コストおよび純粋な CO_2 生成物流を生成するためのアミン再生のために必要とされる大量の低圧蒸気である。PSA廃ガス流はかなりの量の $H_2 + CO$ を含有する。廃ガスは圧縮することができ、かつ添加された蒸気と共に触媒 CO シフト反応器に通すことができ、これにより約60%~約85%の範囲の H_2 モル濃度を有する冷却された圧縮廃ガス流が得られる。次いでこの流れを第2のPSAユニットにおいて処理してさらなる H_2 生成を得ることができる。アミン洗浄+第1段PSA+ CO シフト+第2段PSAのこの組み合わせにより、 H_2 生成物を合成ガス反応器生成物流中に存在する($H_2 + CO$)で割った全体比率が95%超、好ましくは97%超になる。水素生成システムは好ましくは、第1のPSAの上流のモノエタノールアミン(MEA)ユニットまたは物理溶媒 CO_2 除去ユニットを無くしてPSA廃ガス流中の全ての CO_2 を残すように構成されていてもよい。

【0021】

圧縮および乾燥後にこの流れを、液相および気相の分離により70%超、好ましくは80%超の CO_2 が液体として除去される温度点である CO_2 凍結温度を超える約 $2^\circ C$ ~約 $10^\circ C$ の範囲の温度まで冷却することができる。任意に液体 CO_2 をストリップング蒸留塔において処理して溶解されている $H_2 + CO + CH_4$ を除去することができ、これは気相に伝達される。このプロセスは米国特許第7,819,951号に記載されており、これは参照により本明細書に組み込まれる。本明細書に組み込むことができる構成要素を備える他の CO_2 除去システムは、米国特許第8,021,464号および米国特許第8,257,476号に開示されており、その開示内容は参照により本明細書に組み込まれる。次いで、廃ガス圧縮機排出圧力の2バール(0.2 MPa)以内の分離された蒸気流を大気温度まで温め、任意に若干の添加された蒸気と共に CO シフト触媒反応器システムに通し、かつ第1のPSAユニットと同じ純度および圧力で H_2 を送出する第2のPSAユニットにおいて上述のとおり処理する。さらなる好ましい構成は、低温 CO_2 除去システムにおいて大量の CO_2 から分離された周囲温度のガス流を取り出し、かつそれを $H_2 + CO$ 合成ガス生成反応器のための供給流に再循環させて戻すことである。再循環ループ

を完全に閉じることにより、不活性成分を本システムから排出させることができ、かつこの排出された燃料ガス流は組み合わせまたは別個のシステムで消費することができる。酸素流由来のアルゴンならびに炭化水素供給物および酸素流の両方に由来する窒素のレベルは第1のPSAへの供給ガス中に3%~12%(モル)の低い総濃度に維持しなければならない。この構成は第2のCOシフトおよびPSAシステムを必要としない。全ての水素が主PSAから生成され、全てのCO₂が低温CO₂除去システムから生成される。

【0022】

所望であれば、本システムおよび方法で使用する酸素の一部または全てを深冷空気分離プラントから、または低压空気供給物を有する高温酸素イオン輸送膜(ITM)ユニットから供給することができる。これらの酸素は生成物O₂ガス流としてITMユニットから生成することができるか、あるいはそれをITM酸素燃焼器内でCO₂などの好適な希釈液と混合された天然ガスなどの燃料ガスと直接反応させるか、ITM反応器において蒸気で希釈してH₂+CO合成ガスを生成することができる。水素プラントは、H₂+CO合成ガス生成反応器への供給物として最大105バール(10.5MPa)の圧力の高圧気体酸素流を利用し、PSAシステムから最大95バール(9.5MPa)の実質的に純粋なH₂を生成することができる。高圧酸素を供給する深冷空気分離プラントは酸素を提供するのに特に有用であり得る。

【0023】

1つ以上の実施形態では、本水素生成システムおよび方法は、両方のシステムの効率を高めるために発電システムおよび方法と組み合わせることができる。例えばいくつかの実施形態では、タービンのために高圧過熱蒸気を発生する微粉炭火力発電所は対流部において利用可能な燃焼排ガスを有し、このガスは800℃を超過した温度で過熱器を離れる。合成ガス生成反応器のための炭化水素ガスおよび蒸気の供給流は400℃~600℃の範囲の温度まで過熱することができる。H₂生成システムから利用可能な低レベルの過剰な熱を使用して、蒸気タービンでの余分な発電のために通常使用される発電所ボイラー給水放出蒸気の一部を加熱することができる。発電所におけるCO₂除去は、煙道ガスのアミン洗浄または燃焼排ガスの再循環による酸素石炭燃焼の使用のいずれかを使用し、次いで確立された技術に基づきCO₂を精製することを必要とする。

【0024】

さらなる例として、ガスタービンコンバインドサイクル発電システムは炭化水素燃料、通常は天然ガスを使用し、これをガスタービン燃焼器で燃焼させる。この燃料は、断熱火炎温度を低下させるために窒素または蒸気で一般に希釈される水素であってもよい。水素生成システムとの一体化は、熱の一体化が生じるだけでなく水素生成を十分に高いものにしてガスタービンによって必要とされる全ての水素燃料ガスを提供し、かつ他の用途のための過剰な水素を提供することもできるため、特に有利であり得る。その一体化により効率を高めるだけでなく、本システムへの総炭化水素供給物の燃焼由来のCO₂のほぼ100%の除去も行う。これは、ガスタービン出口流からのCO₂のアミン洗浄に基づくCO₂除去のための現在のシステムに対する非常に大きな改良である。合成ガス反応器供給流はガスタービン排気に接触させて予熱することができ、工業ユニットのためのその温度は約500℃~約620℃の温度範囲である。水素プラントから放出される低温熱は、蒸気タービンにおける余分な発電のために蒸気を放出するボイラー給水を予熱するために使用することができる。

【0025】

1つ以上の実施形態では、本開示は、添加される熱を水素生成システムに提供するように構成されたさらなるシステムと一体化されるように構成することができる水素生成システムを提供することができる。特に本システムは、炭化水素燃料、蒸気および任意に廃燃料ガス+CO₂の供給流を含む、例えば最大110バール(11.0MPa)の圧力で動作するCO+H₂合成ガス反応器(好ましくは反応器システムは、SMR、POX、ATR、POX+GHRまたはATR+GHRのうちの1つ以上を含むことができる)と、反応器システムにおいて生成された合成ガスを冷却し、かつ飽和高圧蒸気を生成するように

構成された廃熱ボイラーと、反応器供給流の温度を約400℃～約600℃の範囲の温度まで上昇させる過熱器と、含有されている蒸気との反応によってCOを変換させてH₂+CO₂を生成する1つ以上の触媒COシフト反応器と、合成ガスを冷却し、かつ過剰な蒸気を凝縮させ、それによりボイラー給水および任意に合成ガス反応器供給流を最大約400℃の温度まで予熱するために必要とされる熱を提供するように構成された熱交換器システムと、合成ガス反応器出口圧力の約5バール(0.5MPa)以内の圧力の実質的に純粋なH₂生成物および約1.2バール(0.12MPa)～約1.6バール(0.16MPa)の圧力の廃ガス蒸気を生成する第1の圧力スイングH₂精製ユニット(PSA)と、任意に第1のPSAユニットの上流に配置された化学もしくは物理吸収CO₂除去システムと、PSA廃ガス流を第1のPSAのH₂生成物流よりも高い約2バール(0.2MPa)～約5バール(0.5MPa)の圧力まで圧縮するための圧縮機と、任意に添加された蒸気を用いて圧縮された廃ガス中のCOを蒸気との反応によってH₂+CO₂に変換させるための触媒COシフト反応器システムと、60モル%超のH₂濃度を含む廃ガス流を処理して第1のH₂生成物流と実質的に同じ圧力の第2の実質的に純粋なH₂生成物流を生成する第2のPSAと、廃燃料ガス流を第2のPSAから排出するための送出ラインとを備えていてもよい。いくつかの実施形態では、本システムは、合成ガス冷却能力から利用可能な過剰な熱を伝達するための1つ以上のラインおよび／またはあらゆる過剰な蒸気または廃燃料ガスをH₂生成システムから排出するための1つ以上のラインを備えていてもよい。任意に、第1のPSAユニットの上流のCO₂除去システムを無くしてもよい。さらに任意に、圧縮され、かつ乾燥させた第1のPSA廃ガス蒸気をCO₂凍結温度の2℃～10℃以内の温度に冷却し、かつCO₂を精製するという条件で、液体CO₂を残留する廃ガス流から分離するという原理に基づくCO₂除去ユニットの使用も無くしてもよい。また任意に、廃ガス圧縮およびCO₂除去後の第1のPSAユニットからの廃ガスは、合成ガス反応器への燃料ガス供給物の一部として使用するために再循環させることができる。そのような実施形態に係る密閉サイクルループにおける不活性アルゴン+窒素の蓄積を防止するために、不活性成分の濃度を約3%～約12%(モル)濃度に制限するために第1のPSAの上流から好都合に取り出されたパージガス流が存在する。

【0026】

水素生成システムとガスタービンコンバインドサイクル発電システムとの一体化は、熱の一体化に加えて、生成された水素の少なくとも一部を使用してガスタービンに動力を供給するために必要な燃料ガスの全てを提供する。この水素は好適に、POX+GHRまたはATR+GHR合成ガス反応器のために酸素を供給する深冷O₂プラント由来の窒素で希釈され、かつ任意に水素生成システム由来の400℃未満の温度レベルの過剰な熱および蒸気でも希釈される。これにより、H₂生成+発電システムへの総炭化水素供給物の燃焼由来のCO₂のほぼ100%の回収が得られる。

【0027】

1つ以上の実施形態では、本開示は、酸素燃焼および発電、天然ガス処理および水素生成などの様々なプロセスから生成される廃棄物流からの副生成物としてのCO₂を捕捉および精製するための単純かつ経済的なプロセスを提供する。本システムおよび方法は潜在的にあらゆる工業廃棄物流からCO₂を精製および分離するために使用することができ、ここでは少なくとも40モル%のCO₂含有量を含むCO₂の不純な流れが存在するか、あるいはより低い濃度のCO₂を少なくとも40モル%の濃度まで高めることができる。

【0028】

ここに開示されているシステムおよび方法は、プロセス廃棄物流中の夾雑物をCO₂から分離するための公知の冷凍方法を利用することができる。但し本システムおよび方法は、当該プロセスおよびひいてはCO₂精製の分離コストを大きく単純化する設備の独特な構成を利用することができる。本システムおよび方法は、炭化水素供給物が加圧システムにおいて酸素および蒸気との反応によってH₂+COに変換され、かつH₂生成とCO₂除去ユニットとのプロセス一体化により実質的に100%のCO₂捕捉を達成する水素生成プラントと一体化させた場合に特に有用である。

【0029】

1つ以上の実施形態では、本開示は、冷凍および分留を用いてCO₂を含有するプロセス廃棄物流から精製されたクリーンなCO₂流を生成するように構成されていてもよい。簡単に言うと、不純なCO₂流をCO₂三重点（−56.4℃）に近い温度まで冷却してCO₂含有量を液化し、次いで物質移動カラムにおいて分離および精製を行う。当該プロセスを内部移動流により加圧水素生成システムと一体化させて、効率的な低コストの100%CO₂捕捉を達成することができる。

【0030】

いくつかの実施形態では、本開示は、不純な液体二酸化炭素流をCO₂の凝固点に近い温度で処理して夾雑物を多く含む塔頂蒸気および二酸化炭素を多く含む塔底液体生成物流を生成するための物質移動分離カラムシステムによって特徴づけられる、メタン、一酸化炭素、水素、窒素、アルゴン、酸素および水蒸気を含む夾雑成分からCO₂を分離するためのプロセスに関する。

10

【0031】

分離カラムは、前記カラムシステムの温められた二酸化炭素を多く含む流体を供給および凝縮するために、冷却する不純な二酸化炭素流体に接触させて冷却された不純な二酸化炭素流体を生成する間接的な熱交換によって、二酸化炭素を多く含む塔底液体の一部を沸騰させるためのリボイラーを有することができる。

【0032】

開示されているシステムおよび方法は、間接的な熱交換によって不純な二酸化炭素流体をさらに冷却して部分的に凝縮された不純な二酸化炭素流体を生成するための熱交換器を備えていてもよい。

20

【0033】

開示されているシステムおよび方法は、不純な液体二酸化炭素の圧力を減少させて、不純な二酸化炭素液体の凝固点の10℃以内の減圧された不純な液体二酸化炭素を生成するための第1の減圧装置を備えていてもよい。

【0034】

開示されているシステムおよび方法は、二酸化炭素を多く含む塔底液体の一部を膨張させて、冷媒流として使用される減圧で膨張された二酸化炭素を多く含む塔底液体流を生成して不純な二酸化炭素供給流を冷却するためのさらなる減圧装置を備えていてもよい。

30

【0035】

不純な二酸化炭素供給流は、CO₂分離および精製工程の上流に配置された第1のH₂PSAトレインからの廃ガス流の少なくとも一部であってもよい。

【0036】

不純な供給流の圧力を増加させて少なくとも15バール（1.5MPa）のCO₂分圧を提供することができる。

【0037】

CO₂分離システムにおける物質移動カラムからの塔頂蒸気の少なくとも一部を任意に圧縮し、かつ加圧水素プラントのH₂+CO合成ガス生成システムに再循環させて戻すことができる。

40

【0038】

物質移動カラムからの塔頂蒸気を任意に圧縮し、かつ部分酸化ゾーン、ガス加熱改質装置ゾーンおよび廃熱ボイラー熱回収熱交換器からなる複合合成ガス発生設備に再循環させて戻すことができる。

【0039】

分離カラムからの圧縮された塔頂蒸気は、第2のH₂生成物流として分離カラム廃ガス中の少なくとも60モル%のH₂を回収する第2のH₂PSAユニットにおいて処理することができる。

【0040】

CO₂物質移動カラム塔頂蒸気を処理して、含有されている一酸化炭素を触媒を用いて

50

蒸気と反応させて低温の水－ガスシフト反応器においてさらなる水素を生成して、第2のH₂PSAトレインの前にそのH₂含有量をモル基準で少なくとも60%まで増加させることができる。

【0041】

第2のH₂PSAユニットからの廃ガスの少なくとも一部を第1のH₂PSAからの廃ガスと混合し、かつCO₂分離トレインに再循環させて戻すことができる。

【0042】

CO₂分離トレイン廃ガスの少なくとも一部は、ガスタービン、プロセス加熱器または酸素バーナーにおいて燃料として使用することができる。

【0043】

第2のH₂PSA廃ガスの少なくとも一部は、ガスタービン、プロセス加熱器、酸素バーナーまたは水蒸気メタン改質反応器(SMR)の炉などのあらゆる目的のための燃料源として使用することができる。

【0044】

全ての場合において、生成されたCO₂は好適な隔離場所に送出するためにパイプライン圧力まで圧縮することができる。

【0045】

例示的な実施形態では、本開示は、CO₂および1種以上のさらなる成分を含むプロセス流から二酸化炭素(CO₂)を分離するためのプロセスを提供することができる。特に本プロセスは、プロセス流中のCO₂の分圧が少なくとも15バール(1.5MPa)であるような圧力でプロセス流を提供することと、CO₂を含むプロセス流の露点を約-20℃以下の温度まで低下させるためにプロセス流を十分に乾燥させることと、CO₂を含むプロセス流を二相流として提供するためにプロセス流を少なくとも1つの熱交換器において冷却することと、二相流の温度を二相流の凝固点の約15℃以内である温度まで低下させるために二相流を膨張させることと、1種以上のさらなる成分のうちの少なくとも1種を多く含む蒸気流を提供すると共にCO₂を多く含む液体流を提供するために二相流を分離することとを含んでもよい。1つ以上のさらなる実施形態では、本プロセスは任意の数および順序で組み合わせることができる以下の記載の1つ以上に関してさらに特徴づけることができる。

【0046】

乾燥させることは、CO₂を含むプロセス流を乾燥剤充填層に通すことを含んでもよい。

【0047】

冷却することは、プロセス流をCO₂を多く含む液体流の少なくとも一部と接触させて冷却することを含んでもよい。

【0048】

冷却することは、プロセス流を第1の熱交換器および第2の熱交換器において冷却することを含んでもよい。

【0049】

冷却することは、プロセス流を第1の熱交換器においてCO₂を多く含む液体流の第1の部分と接触させて冷却し、かつプロセス流を第2の熱交換器においてCO₂を多く含む液体流の第2の部分と接触させて冷却することを含んでもよい。

【0050】

本プロセスは、プロセス流を第1の熱交換器においてCO₂を多く含む液体流の第1の部分と接触させて冷却し、かつプロセス流を第2の熱交換器においてCO₂を多く含む液体流の第2の部分と接触させて冷却する前に、CO₂を多く含む液体流の第1の部分およびCO₂を多く含む液体流の第2の部分の温度を低下させるために、CO₂を多く含む液体流の第1の部分およびCO₂を多く含む液体流の第2部分を膨張させることをさらに含んでもよい。

【0051】

CO₂を多く含む液体流の第1の部分およびCO₂を多く含む液体流の第2の部分は別

10

20

30

40

50

個の弁を用いて別々に膨張させてもよい。

【0052】

本プロセスは、プロセス流をリボイラー熱交換器において冷却することをさらに含んでもよい。

【0053】

本プロセスは、CO₂を多く含む液体流の少なくとも一部をリボイラー熱交換器に通すことをさらに含んでもよい。

【0054】

冷却することは、プロセス流を1種以上のさらなる成分のうちの少なくとも1種を多く含む蒸気流の少なくとも一部と接触させて冷却することを含んでもよい。

【0055】

本プロセスは、二相流の温度を二相流の凝固点の約10℃または約5℃以内である温度まで低下させるために二相流を膨張させることを含んでもよい。

【0056】

二相流を分離させることは、二相流を蒸留塔に通すことを含んでもよい。

【0057】

蒸留塔は、蒸留塔内への二相流の供給点の下にあるストリップング部を備えていてもよく、かつ蒸留塔内への二相流の供給点の上にある精留部を備えていてもよい。

【0058】

本プロセスは、CO₂を多く含む液体流を第1の液体CO₂流、第2の液体CO₂流および第3の液体CO₂流に分離することを含んでもよい。

【0059】

本プロセスは、その温度を低下させ、かつ冷媒流を形成するために、第1の液体CO₂流、第2の液体CO₂流および第3の液体CO₂流のうちの1つ、2つまたは3つを独立して膨張させることを含んでもよい。

【0060】

本プロセスは、第1の液体CO₂流、第2の液体CO₂流および第3の液体CO₂流のうちの1つ、2つまたは3つを圧縮することを含んでもよい。

【0061】

本プロセスは、1種以上のさらなる成分のうちの少なくとも1種を多く含む蒸気流を圧縮することを含んでもよい。

【0062】

1種以上のさらなる成分は、炭化水素、一酸化炭素、水素、窒素、アルゴンおよび水蒸気のうちの1種以上であってもよい。

【0063】

本プロセスは、その温度を低下させ、かつ冷媒流を形成するために、1種以上のさらなる成分のうちの少なくとも1種を多く含む蒸気流を膨張させることを含んでもよい。

【0064】

本プロセスは、1種以上のさらなる成分のうちの少なくとも1種を多く含む蒸気流の少なくとも一部を圧カスイング吸着ユニットに通すことを含んでもよい。

【0065】

上記通すことは、1種以上のさらなる成分のうちの少なくとも1種を多く含む蒸気流中に存在するあらゆるH₂の少なくとも60モル%または少なくとも75モル%を回収するのに有効であり得る。

【0066】

本プロセスは、前記乾燥工程の前にプロセス流との組み合わせのために、1種以上のさらなる成分のうちの少なくとも1種を多く含む蒸気流の少なくとも一部を再循環させることを含んでもよい。例えば、低温CO₂除去システムおよび／または第2のPSAからの廃ガスの少なくとも一部を水素生成プロセスにおいてGHRに再循環させて戻すことができる。別の例として、低温CO₂除去システムおよび／または第2のPSAからの廃ガス

10

20

30

40

50

の少なくとも一部を水素生成プロセスにおいて P O X 反応器に再循環させて戻すことができる。さらに別の例として、低温 C O₂ 除去システムおよび／または第 2 の P S A からの廃ガスの少なくとも一部を水素生成プロセスにおいて複合反応器に再循環させて戻すことができる。そのような複合反応器は、底部にある部分酸化ゾーン、中間にある開放端を有するチューブを含むガス加熱改質装置ゾーンおよび上部にある廃熱ボイラー熱交換器からなる複合圧力容器である反応器ユニットであってもよい。そのような構成では、単一の 1 つにまとめられた合成ガス流および過熱された蒸気は圧力容器を離れる主生成物であってもよい。

【 0 0 6 7 】

プロセス流は水素生成プロセスからの H₂ + C O₂ 流であってもよい。

10

【 0 0 6 8 】

本プロセスは外部冷媒を使用せずに行うことができる。

【 0 0 6 9 】

例示的な実施形態では、本開示は特に二酸化炭素 (C O₂) 分離システムを提供することができる。特にそのようなシステムは、C O₂ および 1 種以上のさらなる成分を含むプロセス流を圧縮するように構成された圧縮機と、プロセス流から水分を除去するように構成された乾燥機と、プロセス流を 1 つ以上の冷却流と接触させて冷却し、かつプロセス流を二相流として提供するように構成された少なくとも 1 つの熱交換器と、二相流の膨張により二相流を冷却するように構成された少なくとも 1 つの膨張装置と、二相流を受け取り、かつ気相流および液相流を生成するように構成された物質移動カラムとを備えていてもよい。

20

【 0 0 7 0 】

例示的な実施形態では、本開示は水素生成システムを提供することができる。特にそのような水素生成システムは、炭化水素供給流および酸素を受け取り、かつ H₂ + C O を含む生成ガス流を形成するように構成された反応器ユニットと、H₂ + C O を含む生成ガス流を冷却し、かつ蒸気を形成するように構成された蒸気発生ボイラーと、H₂ + C O を含む生成ガス流を受け取り、かつ H₂ + C O₂ を含む流れを提供するように構成された少なくとも 1 つの反応器と、前記 H₂ + C O₂ を含む流れを受け取り、かつ実質的に純粋な水素から形成された生成物流を提供すると共に C O₂ を含む廃ガス蒸気も提供するように構成された圧力スイング吸着装置と、C O₂ を含む廃ガス流を圧縮するように構成された圧縮機と、C O₂ を含む廃ガス流から水分を除去するように構成された乾燥機と、C O₂ を含む廃ガス流を 1 つ以上の冷却流と接触させて冷却し、かつ C O₂ を含む廃ガス流を二相流として提供するように構成された少なくとも 1 つの熱交換器と、二相流の膨張により二相流を冷却するように構成された少なくとも 1 つの膨張装置と、二相流を気相流および液相流に分離するように構成された分離器とを備えていてもよい。さらなる実施形態では、本水素生成システムは、任意の数および順序で組み合わせることができる以下の記載のうちの 1 つ以上に関して特徴づけることができる。

30

【 0 0 7 1 】

本水素生成システムは、炭化水素供給流を H₂ + C O を含む生成ガス流および H₂ + C O₂ を含む流れのうち的一方または両方に接触させて加熱するように構成された 1 つ以上の熱交換器をさらに備えていてもよい。

40

【 0 0 7 2 】

本水素生成システムは、過剰な熱を外部プロセスに伝達するように構成された 1 つ以上の熱交換器をさらに備えていてもよい。

【 0 0 7 3 】

本水素生成システムは、本水素生成システムにおいて生成された廃燃料ガス流および蒸気のうち的一方または両方を排出するように構成された 1 つ以上のラインをさらに備えていてもよい。

【 0 0 7 4 】

本水素生成システムは、ガスタービンへの燃料として実質的に純粋な水素から形成され

50

た生成物流の少なくとも一部を送出するように構成された1つ以上のラインをさらに備えていてもよい。

【0075】

反応器ユニットは、蒸気＋炭化水素＋任意にCO₂接触改質装置を備えていてもよい。

【0076】

反応器ユニットは、部分酸化ユニットを備えていてもよい。

【0077】

反応器ユニットは、触媒自己熱改質装置を備えていてもよい。

【0078】

反応器ユニットは、自己熱改質装置または部分酸化反応器のいずれかである第1段ユニットを備えていてもよく、かつ第2段ガス加熱蒸気＋炭化水素接触改質装置を備えていてもよい。

10

【0079】

反応器ユニットから生成されるH₂＋CO流の少なくとも一部は、低圧の予熱された供給空気流を用いてITM部分酸化反応器において生成することができる。

【0080】

本水素生成システムは、外部熱源からの熱を少なくとも炭化水素供給流に伝達するように構成された過熱器（熱交換器）をさらに備えていてもよい。

【0081】

反応器ユニットは、部分酸化ゾーンおよびガス加熱改質装置からなる複合圧力容器であってもよい。

20

【0082】

部分酸化ゾーンは複合圧力容器の底部にあってもよく、かつガス加熱改質装置は、複合圧力容器の中間ゾーンにある開放端を有するチューブと複合圧力容器の上部にある廃熱ボイラー熱交換器とを備えていてもよい。

【0083】

例示的な実施形態では、本開示は水素生成のためのプロセスを提供することができる。特に本プロセスは、反応器ユニット内への炭化水素供給流と酸素とを反応させてH₂＋COを含む生成ガス流を形成することと、H₂＋COを含む生成ガス流を蒸気発生ボイラーに通してH₂＋COを含む生成ガス流に蒸気を添加することと、少なくとも1つの反応器においてH₂＋COを含む生成ガス流を変換させてH₂＋CO₂を含む流れを形成することと、圧力スイング吸着装置においてH₂＋CO₂を含む流れを処理して実質的に純粋な水素から形成された生成物流を提供すると共にCO₂を含む廃ガス蒸気も提供することと、CO₂を含む廃ガス流中のCO₂の少なくとも50モル%が液体CO₂生成物流の中に分離されるように、CO₂を含む廃ガス流をそこに通すことによって自動冷凍により動作する深冷分離ユニットにおいて液体CO₂生成物流を形成することと、深冷分離ユニットからの気相流を再循環させることを含んでもよい。さらなる実施形態では、本プロセスは、任意の数および順序で組み合わせることができる以下の記載のうちの1つ以上に関して特徴づけることができる。

30

【0084】

自動冷凍により動作する深冷分離ユニットは外部冷媒を使用せずに動作することができる。

40

【0085】

深冷分離ユニットは、CO₂を含む廃ガス流から水分を除去するように構成された乾燥機と、CO₂を含む廃ガス流を1つ以上の冷却流と接触させて冷却し、かつCO₂を含む廃ガス流を二相流として提供するように構成された少なくとも1つの熱交換器と、二相流の膨張により二相流を冷却するように構成された少なくとも1つの膨張装置とを備えていてもよい。

【0086】

深冷分離ユニットは、乾燥機の上流に位置するCO₂を含む廃ガス流を圧縮するように

50

構成された圧縮機と、二相流を気相流および液体 CO_2 生成物流に分離するように構成された分離器とをさらに備えていてもよい。

【0087】

本プロセスは、圧カスイング吸着装置において $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ を含む流れを処理する前に $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ を含む流れから CO_2 を除去することを含んでもよい。

【0088】

$\text{H}_2 + \text{CO}_2$ を含む流れから CO_2 を除去することは、 $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ を含む流れから除去する CO_2 を化学もしくは物理溶媒を利用する CO_2 除去ユニットに通すことを含んでもよい。

【0089】

圧カスイング吸着装置から出る CO_2 を含む廃ガス蒸気の一部を圧縮し、かつ反応器ユニットに再循環させて戻すことができる。

【0090】

深冷分離ユニットからの気相流の少なくとも一部を反応器ユニットに再循環させて戻すことができる。

【0091】

深冷分離ユニットからの気相流は、第2の圧カスイング吸着装置により処理して、深冷分離ユニットからの気相流の再循環前に気相流中に存在するあらゆる H_2 の少なくとも一部を除去することができる。

【0092】

本プロセスは、圧カスイング吸着装置の入口における $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ を含む流れの中のアルゴンおよび窒素の総濃度が約3モル%～約12モル%の範囲になるように、 $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ を含む流れの圧カスイング吸着装置内への進入前に、 $\text{H}_2 + \text{CO}$ を含む生成ガス流および $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ を含む流れのうち的一方または両方の中に存在するあらゆるアルゴンおよび窒素の少なくとも一部を除去することを含んでもよい。

【0093】

CO_2 を含む廃ガス流中の CO_2 の少なくとも80モル%は液体 CO_2 生成物流の中に分離することができる。

【0094】

深冷分離ユニットにおいて液体 CO_2 生成物流を形成することは、プロセス流中の CO_2 の分圧が少なくとも15バール(1.5 MPa)であるような圧力で CO_2 を含む廃ガス流を提供することと、 CO_2 を含む廃ガス流の露点を約 -20°C 以下の温度まで低下させるために CO_2 を含む廃ガス流を十分に乾燥させることと、 CO_2 を含む廃ガス流を二相流として提供するために CO_2 を含む廃ガス流を少なくとも1つの熱交換器において冷却することと、二相流の温度を二相流の凝固点の約 15°C 以内である温度まで低下させるために二相流を膨張させることと、気相流を提供すると共に液体 CO_2 生成物流を提供するために二相流を分離することを含んでもよい。

【0095】

深冷分離ユニットからの気相流は、エコノマイザー熱交換器を備えた触媒 CO シフトユニットに通すことができ、そこに添加された蒸気を有し、次いで触媒反応器に通して、その蒸気との反応によって含有されている CO の少なくとも一部を変換させて $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ を含むさらなる流れを形成すると共に、少なくとも60モル%の H_2 を含有するガス流を形成する。

【0096】

本開示について上記一般的な用語で説明してきたが、次に添付の図面を参照する。なお、添付の図面は必ずしも縮尺通りではない。

【図面の簡単な説明】

【0097】

【図1】自動冷凍を利用してプロセス流から二酸化炭素を分離するのに有用な本開示の実施形態に係る低温分離ユニットのフローチャートである。

10

20

30

40

50

【図 2】本開示の実施形態に係る低温二酸化炭素分離ユニットを備えた水素生成施設のフローチャートである。

【発明を実施するための形態】

【0098】

以下、本主題についてその例示的な実施形態を参照しながらより完全に説明する。本開示を徹底的かつ完全なものにし、本主題の範囲を当業者に十分に伝えるために、これらの例示的な実施形態について説明する。実際には、本主題を多くの異なる形態で実施してもよく、本明細書に記載されている実施形態に限定されるものとして解釈されるべきではなく、むしろこれらの実施形態は、本開示が適用可能な法的要件を満たす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されているように、単数形の「1つの(a)」、「1つの(an)」、「その(前記)(the)」は、文脈が明らかにそうでないことを示していない限り複数の指示対象を含む。

【0099】

本開示は、標準温度および圧力（例えば、約 20 °C および 約 1 バール (0.1 MPa)）で典型的に気体の様々な物質の生成のためのシステムおよび方法を提供する。本システムおよび方法は水素および／または二酸化炭素の生成に特に適している。1つ以上の実施形態では、本システムおよび方法は単独または二酸化炭素と組み合わせた水素の生成に関するものであってもよい。同様に、本システムおよび方法はプロセス流から分離された二酸化炭素の生成に関するものであってもよく、そのような分離も水素の生成に関するものであってもよい。いくつかの実施形態では、本システムおよび方法は、水素を含んでいても含んでいなくてもよいプロセス流から二酸化炭素を分離するのに有用なプロセスに関する。具体的な実施形態では、本システムおよび方法は水素の生成および二酸化炭素の生成に関し、かつ水素および二酸化炭素の両方を含む流れを生成することと、水素から二酸化炭素を分離して実質的に純粋な水素流および実質的に純粋な二酸化炭素流を提供することを含んでもよい。

【0100】

1つ以上の実施形態では、本開示はプロセス流から二酸化炭素を分離するのに適したシステムおよび方法に関する。プロセス流は二酸化炭素を含むあらゆる工業プロセス流であってもよい。いくつかの実施形態では、プロセス流は水素生成プロセスからの流れであってもよい。他の実施形態では、プロセス流はそこから二酸化炭素の少なくとも一部を分離するのに有利であり得る二酸化炭素を含むあらゆるさらなる工業プロセス流であってもよい。例えば図 2 を参照すると、プロセス流は流れ 308、331 および 309 のいずれであってもよい。従って二酸化炭素分離プロセスは、本明細書に記載されている水素生成プロセスと組み合わせてもよく、あるいは二酸化炭素分離プロセスを異なるプロセス流と共に利用してもよい。

【0101】

本開示に係る二酸化炭素分離プロセスの簡略化されたブロックフローチャートが図 1 に示されている。図から分かるように、CO₂ を含有するプロセス流 101 が提供される。上述のように、プロセス流 101 は水素生成プロセスなどの任意の提供源から受け取ってもよい。プロセス流 101 は、圧縮機 200 内で少なくとも 30 バール (3.0 MPa)、少なくとも 35 バール (3.5 MPa) または少なくとも 40 バール (4.5 MPa)（例えば最大 100 バール (10.0 MPa)）の圧力まで圧縮することができる。例示的な実施形態では、圧縮機 200 は中間冷却多段圧縮機であってもよい。その圧縮工程は好ましくは、廃棄物流内の CO₂ の分圧を少なくとも約 15 バール (1.5 MPa) まで（例えば、いくつかの実施形態では最大の約 55 バール (5.5 MPa) まで）上昇させる。この CO₂ 分圧は、約 15 バール (1.5 MPa) ～ 約 55 バール (5.5 MPa)、約 15 バール (1.5 MPa) ～ 約 45 バール (4.5 MPa) または約 15 バール (1.5 MPa) ～ 約 40 バール (4.5 MPa) の範囲になるように上昇させることができる。次いで圧縮されたプロセス流 102 を乾燥機 205 に導いて圧縮されたプロセス流の水分含有量を減少させ、かつ第 1 の不純な CO₂ 流 103 を形成する。プロセス流の露

点が約 -60°C もの低い温度まで低下するように、水分除去の程度を所望どおりに調整することができる。様々な実施形態では、この露点を約 -10°C 以下、約 -20°C 以下または約 -40°C 以下の温度、例えば約 -60°C の低温まで低下させることができる。例えば、この露点を約 -60°C ～約 -10°C 、約 -60°C ～約 -20°C または約 -60°C ～約 -30°C の範囲の温度まで低下させることができる。乾燥機205は、いくつかの例示的な実施形態では、モレキュラーシーブまたはゼオライトなどの適当なデシカント材が充填された乾燥床であってもよい。

【0102】

第1の不純な CO_2 流103を冷却してその温度を著しく低下させ、かつ最終的に二相流を形成し、次いでこれを自動冷凍を利用して急速冷却する。いくつかの実施形態では、自動冷凍とは一般に、どんな外部冷媒も明らかに存在しない状態で冷凍が実施されることを表すことができる。言い換えると、当該流れはフロン、液体窒素、液体プロパンまたはアンモニアなどの典型的な冷媒流に接触させて冷却させない。それどころか当該流れは CO_2 分離プロセスで生成されたさらなる流れに接触させ、かつ膨張技術を用いてのみ冷却させる。特に自動冷凍は、液体成分を含む少なくとも1つの流れを膨張させて当該流れの急速冷却を行うことを意味することができる。

【0103】

図1に戻ると、第1の不純な CO_2 流103は第1の熱交換器210に導かれて部分的に冷却されて第2の不純な CO_2 流104を形成する。その後、第2の不純な CO_2 流104はリボイラー熱交換器215に導かれてさらに冷却されて第3の不純な CO_2 流105を形成する。第3の不純な CO_2 流105は第2の熱交換器211においてさらに冷却されて第4の不純な CO_2 流106を形成する。上記冷却工程は、気体成分および液体成分を含む二相流の形態で不純な CO_2 流を提供するのに有効であり得る。いくつかの実施形態では、二相流はリボイラー熱交換器215を通過している間に少なくとも部分的に形成され、かつ／または第2の熱交換器211を通過している間に形成される。

【0104】

不純な CO_2 流の冷却をさらに促進するために、第4の不純な CO_2 流106を第1の弁220の中で、膨張された不純な CO_2 流107の温度を CO_2 三重点温度(-56.4°C)近くまで低下させる適当な圧力まで膨張させる。例えば流れ106の膨張は、当該流れの温度を当該流れの中の CO_2 の凝固点の約 15°C 以内、約 10°C 以内または約 5°C 以内まで低下させるのに有効であり得る。このようにして冷たい二相 CO_2 流107は第1の弁220から出る。

【0105】

冷たい二相 CO_2 流107は物質移動カラム225への供給流となる。物質移動カラム225は、流れ107の供給点の下に塔底生成物として高純度液体 CO_2 流108を生成するストリップング部226と、流れ107の供給点の上に精製された塔頂気相生成物109を生成する精留部227とを有する。物質移動カラム225を適当な充填材料で充填して、カラム内での物質移動および高純度での液体 CO_2 の回収を高める。ストリップングカラムの設計は二相供給流を効率的に取り扱うことができるようになされ、これは限定されるものではないが、ストリップングカラムへの入口の前のフラッシュ室において当該供給物をフラッシングすること、カラム内でのギャラリートレイまたはチムニートレイの使用またはそれらのあらゆる組み合わせなどの様々な方法で行うことができる。塔底液体 CO_2 生成物108は典型的に、不純な CO_2 流107中の総 CO_2 の約80モル%、好ましくは少なくとも85モル%を含有し、供給廃棄物流中の CO_2 含有量および他の揮発性不純物の残りは塔頂気相流109となる。様々な実施形態では、塔底液体 CO_2 生成物108は、冷たい二相 CO_2 流107内の総 CO_2 の少なくとも50モル%、少なくとも60モル%、少なくとも70モル%または少なくとも80モル%(例えば、約50モル%～約99モル%、約60モル%～約98モル%、約70モル%～約95モル%または約75モル%～約90モル%)を含有することができる。塔底液体 CO_2 生成物108はさらなる冷却のためにリボイラー熱交換器を通り、かつ精製された CO_2 生成物流として出て第

10

20

30

40

50

1の部分110および第2の部分150に分かれ、部分150は物質移動コラム225の塔底部に再循環されて戻る。

【0106】

冷たい塔頂気相流109は、熱交換器210および211内の不純なCO₂流を冷却するための冷凍源として使用することができる。これらの2つの熱交換器は好ましくはアルミニウムで作られたプレートフィン型であり、かつそれらは図1では別個のブロックとして示されているが、2つ（またはそれ以上）のサブユニットまたはセクションを有する単一のユニットとして設計および作製されていてもよい。本システムは好適には断熱されている。液体CO₂生成物108は好ましくは、少なくとも80モル%純粋なCO₂、少なくとも85モル%純粋なCO₂、少なくとも90モル%純粋なCO₂、少なくとも95モル%純粋なCO₂、少なくとも98モル%純粋なCO₂、少なくとも99モル%純粋なCO₂、少なくとも99.5モル%純粋なCO₂または少なくとも99モル%純粋なCO₂である。

【0107】

さらなる冷凍能力を生成するために、リボイラー熱交換器215から出る精製されたCO₂生成物流部分110は3つの別個の流れ111、114および117に分割することができる。精製されたCO₂生成物流111および114はそれぞれ弁230および235において膨張によって減圧されて、熱交換器210および211において適当な温度プロファイルを達成することができる。具体的には、精製されたCO₂生成物流111は流れ112として弁230から出て、熱交換器211を通して精製されたCO₂流113を提供する。同様に、精製されたCO₂生成物流114は流れ115として弁235から出て、熱交換器210を通して精製されたCO₂流116を提供する。流れ112および115はそれぞれ熱交換器210および211のうちの1つのみを通るものとして図示されているが、当然ながら流れ112および115のうちの一方または両方を次に記載されている圧縮工程の前に熱交換器210および211の両方に通してもよい。精製されたCO₂流（113、116および117）は圧縮機240内で部分的に加圧され、かつ混合されて高密度CO₂流118を形成した後、液体ポンプ245において必要とされる最終用途圧力まで昇圧されて最終的なCO₂生成物流119として離れる。最終的な温かい塔頂気相流109は下流適用要件に基づいて任意に圧縮することができる。

【0108】

この構成の重要な特徴は、熱交換器211における加温後に分離コラム225からの気相流109を再循環させて流れ120を形成し、かつ熱交換器210において加熱してほぼ周囲温度で流れ121を形成する能力である。流れ121は圧縮機250において圧縮されて流れ122を形成することができる。流れ122を元の供給流101と少なくとも部分的に組み合わせることができ、かつこの再循環によりプロセス供給流101からの総CO₂の回収の好ましい増加が可能になる。さらに流れ122を化学物質生成プロセス（以下にさらに記載されている水素生成プロセスなど）への供給原料として部分的または完全に再循環させ、かつ化学物質生成プロセスからの最大100%のCO₂捕捉を達成することができる。

【0109】

例示的な実施形態では、ここに開示されている二酸化炭素分離のためのシステムおよび方法は特に、水素生成プロセスまたはPSA床または膜分離器などの1つのH₂分離トレインのみを利用して100%のCO₂捕捉を達成する既存の水素生成プロセスの改良と共に有用であり得る。熱化学的水素生成の現在の方法は典型的にPSA床を使用する水素の回収に依存している。具体的には、天然ガスおよび蒸気（および任意に酸素）をPSA廃ガスと共にH₂+CO合成ガス生成エリアに投入することができる。そこからの生成物を合成ガス冷却およびCOのH₂へのシフトに供する。その後PSA分離を行ってH₂生成物およびPSA廃ガスを提供する。PSAは供給ガス中の総水素の75%~90%を回収する。H₂生成から生成された全てのCO₂と共に典型的に水素生成の10%~15%を含有するPSA廃ガスは一般に大気に排出されるCO₂と共に燃焼される。

【0110】

本開示のシステムおよび方法を利用して、圧力スイング吸着（PSA）廃棄物流から CO_2 を回収することによって水素生成プロセスからの CO_2 の実質的に100%を捕捉することができる。これは例えば、以下にさらに記載されている水素生成プロセスと組み合わせた上記 CO_2 分離プロセスを利用することを包含することができる。PSAオフガスからの CO_2 の分離は CO_2 分離トレイン廃ガス中の水素濃度を少なくとも約60モル%まで増加させ、これによりそれを第2のPSA内でのさらなる H_2 回収にとって好適かつ経済的なものにさせる。また、 CO_2 分離トレイン廃ガス中の CO の濃度に基づいて、それを小型の低温シフト反応器を用いて第2の H_2 回収工程前に任意にシフトさせて、その水素含有量をさらに増加させることができる。第2のPSAユニットからのオフガスは合成ガス生成反応器に再循環させて戻す。それを任意に第1のPSAからのオフガスと混合して CO_2 深冷分離システムにおける CO_2 回収を増加させることもできる。

10

【0111】

以前の努力は、さらなるシステムとの組み合わせにより水素の生成を提供するために行われてきたが、そのような以前の努力からの1つ以上の要素を本開示のシステムおよび方法に組み込んでもよい。例えば米国特許第6,534,551号（その開示内容が参照により本明細書に組み込まれる）は、1）蒸気および／または酸素との炭化水素燃料ガス反応と、2）燃料ガスを燃焼器生成物と共に燃焼させて仕事膨張によって電力を生成し、かつ膨張された燃焼生成ガスを使用して水素合成反応で使用される蒸気を過熱し、かつ燃焼生成ガスの膨張によって生成された電力の少なくとも一部によって酸素生成ユニットを駆動させる、圧縮された酸化剤ガスを利用する発電システムとの組み合わせについて記載している。

20

【0112】

1つ以上の実施形態では、本システムおよび方法は有利なことに、生成された炭素の実質的に全て、特に生成された CO_2 の実質的に全ての捕捉と共に水素生成を提供することができる。このように、本開示は水素プラントに言及する場合があります、当然ながらそのような水素プラントは本明細書において利用される水素生成システムを形成するために必要な要素の組み合わせを指す。従って、本明細書に記載されている水素プラントは実質的に純粋な水素を生成し、かつ同様に粗製水素流から分離された実質的に純粋な二酸化炭素を生成するように構成されていてもよい。

30

【0113】

本開示に従って使用するための水素生成プラントは、従来の水素生成プラントにおいて好適であることが知られているあらゆる様々な要素を組み込むことができる。特に本水素生成プラントは、 $\text{CO} + \text{H}_2$ ガスを含む流れを形成するように構成された反応器ユニットを備えていてもよい。反応器ユニットは単一の要素または複数の要素を包含することができる。例えば、水素生成プラント内の反応器ユニットは、炭化水素供給物を $\text{CO} + \text{H}_2$ ガスに変換する第1段反応器を含む二段反応器ユニットを含むことができる。そのようないわゆる $\text{H}_2 + \text{CO}$ 合成ガス生成反応器は、水蒸気メタン改質（SMR）反応器、部分酸化（POX）反応器、自己熱改質（ATR）反応器、 $\text{POX} + \text{GHR}$ （ガス加熱反応器）または $\text{ATR} + \text{GHR}$ のうちの任意の1つ以上であってもよい。いくつかの実施形態では、純酸素による天然ガス供給物の部分酸化は、約1300℃～約1500℃の出口温度および約30バール（3.0MPa）～約150バール（15.0MPa）の典型的な圧力で行うことができる。自己熱改質装置は部分酸化バーナーの後に蒸気および過剰な炭化水素、一般に天然ガスを添加することができるため、次いで高温ガスが触媒床を通り、そこでその後の蒸気-炭化水素改質反応が生じてさらなる $\text{H}_2 + \text{CO}$ が生じ、かつガス混合物を約30バール（3.0MPa）～約150バール（15.0MPa）の圧力で約1000℃～約1100℃の出口温度まで冷却することができる。第2段反応器は、蒸気／炭化水素接触改質装置を備えていてもよく、そこでは両方の反応器からの総 $\text{H}_2 + \text{CO}$ ガス生成物（例えば約1000℃以上の温度）を使用して、チューブ内で触媒を用いる対流加熱されたシェル側の流れにおける改質反応の吸熱を提供する。任意に2つの反応器は直列もし

40

50

くは並列モードで動作することができる。好ましい構成は、触媒が充填された開放端を有するチューブが当該容器の上部にある単一のチューブシートからぶら下がっている状態で縦型ガス加熱改質装置（GHR）を使用し、その際、生成物 $H_2 + CO$ は改質装置チューブを離れてGHRの基部でPOX反応器またはATRからの生成ガスと混ざり、かつ総生成物 $H_2 + CO$ 流はシェル側を通して典型的には約 $1050^\circ C$ から $550^\circ C \sim 800^\circ C$ に冷却される。

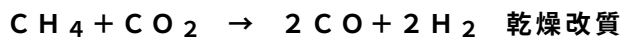
【0114】

2つの反応器からなる構成の利点は、炭化水素供給物からの $H_2 + CO$ の収率が最大化され、かつ当該反応で形成される全ての CO_2 が高圧システム内に含まれるという点である。生成物 $CO + H_2$ ガスは蒸気発生廃熱ボイラー（WHB）においてさらに冷却され、さらなる利点は、この蒸気の量がほんの少し過剰な流れを有する2つの $H_2 + CO$ 反応器に必要な蒸気の流れを提供するためにのみ十分であるという点である。本システムは大きな副生成物蒸気の生成を有しない。

10

【0115】

水素を生成するために、約 $240^\circ C \sim 290^\circ C$ の典型的な温度でWHBを離れ、かつ典型的には約20モル%～約40モル%の蒸気を含有する $H_2 + CO$ 生成物を1つまたは2つ（またはそれ以上）のいずれかの触媒 CO 変成器に通し、そこでは CO が蒸気と反応して CO_2 およびより多くの H_2 を生成する。 H_2 生成プロセス順序全体のための反応が以下に示されている（炭化水素として CH_4 を用いる）。



20

【0116】

CO シフト反応器を通る総 $CO + H_2$ 生成物は冷却され、かつ当該ガスが冷却され、かつ蒸気が凝縮するにつれてかなりの量の熱が一般に $400^\circ C$ 以下までの温度レベルで放出される。この熱は単一の温度レベルではなく周囲温度近くまでの温度範囲にわたって放出される。この放熱の一部を使用してボイラー給水を予熱して、当該反応器における合成ガス生成のために必要とされる蒸気を生成することができるが、低温レベルであり、かつある温度範囲にわたってのみ利用可能な多量の過剰な量が存在する。

30

【0117】

この2つの反応器における $H_2 + CO$ 生成の効率は、炭化水素および蒸気供給物を典型的には約 $400^\circ C \sim 600^\circ C$ 、好ましくは約 $500^\circ C \sim 550^\circ C$ まで予熱することによって著しく高めることができる。これらの温度レベルにおける過剰な熱は $H_2 + CO$ 生成反応器+WHB内では利用可能でないため、これは好ましくは外部熱源を用いて行われる。

【0118】

1つ以上の実施形態では、本開示に係る純粋な水素生成物流を生成するために使用することができる $H_2 + CO$ 合成ガスを生成するシステムおよび方法は、水素生成と発電システムなどの他のシステムとの一体化のために有利であり得る所望の特性を示し得る。周囲温度近くから約 $400^\circ C$ までの温度範囲にわたって利用可能な過剰な熱は、蒸気を利用する発電サイクルにおけるボイラー給水加熱のため、あるいは高圧 CO_2 流を加熱するために理想的である。いずれの場合もその結果は、寄生電力需要の減少および電力サイクル効率の上昇である。合成ガス反応器供給流を最大約 $550^\circ C$ まで予熱するために必要とされる外部熱は、微粉炭火力発電ボイラー内の過熱器を離れる高温ボイラー燃焼排ガス、または複合サイクル発電システム内の工業用ガスタービンからの高温タービン排気、または発電システムからのさらなる高温排気流を用いて容易に提供することができる。熱の一体化により複合システムの効率が全体的に向上する。

40

【0119】

50

次に冷却された H_2 を多く含むガス流を周囲冷却器に通し、ここでは復水が除去される。次いでガス流を従来の多床圧力スイング吸着装置(PSA)に通し、これにより典型的には約10ppm～約50ppmの総不純物を有する純粋流としての水素の典型的に約85%～約90%を分離する。粗製 H_2 供給流中の全ての不純物を廃燃料ガス流として分離し、この廃棄物流は、 H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 N_2 、 Ar および少量の気相 H_2O などの成分のあらゆる組み合わせを含んでいる可能性がある。この圧力は典型的には約1.1バール(0.11MPa)～約1.6バール(0.16MPa)である。この廃ガスは典型的に総炭化水素反応器の炭化水素供給物の低位発熱量(LHV)の約20%を有するため、その効率的な使用は H_2 生成の全体的経済性にとって重要である。この廃ガスは、 $CO_2 + CO$ として総炭化水素供給物からの全ての炭素を含有し、かつ高いパイプライン圧力の純粋な CO_2 としてのこの炭素の回収は、気候変化排出目標を満たすために重要である。 CO_2 生成物として水素プラントへの炭化水素供給物中に存在する炭素を回収するために、理想的な目標は、残留する CO を添加された蒸気との触媒シフト反応によって変換して $CO_2 + H_2$ を生成し、次いでこの CO_2 を純粋な生成物流として分離することである。 CO_2 除去および CO_2 回収の最大化というこの問題に対処する3つの選択肢が利用可能である。

【0120】

いくつかの実施形態では、 CO_2 除去および CO_2 回収の最大化は、化学もしくは物理溶媒洗浄ユニットを追加して周囲温度PSA供給流から全ての CO_2 を除去することを含んでもよい。例えばこれは、PSAの上流のアミン CO_2 洗浄システムにおいて周囲温度の粗製 H_2 流を処理することによって達成することができる。次いでPSAからの廃ガスを発電システムで消費される燃料流のほんの一部として使用することができる。PSA廃ガス流はかなりの量の $H_2 + CO$ を含有する。あるいは、廃ガス流をPSAからの H_2 送出圧力よりも高い1～2バール(0.1～0.2MPa)の圧力まで圧縮することができ、次いでこのガス流を添加された蒸気と共に触媒 CO シフト変換ユニットに通し、これにより CO の90%超を蒸気との反応によって $CO_2 + H_2$ に変換する。冷却された生成ガス流はこの時点で60%～70%(モル濃度)の水素濃度を有する。次いでこのガス流を第2の多床圧力スイング吸着ユニットに通して第1のPSAからの水素と同じ圧力および純度でさらなる H_2 生成物流を回収することができる。炭化水素および酸素反応器供給流由来の全ての不活性アルゴンおよび窒素を含有する第2のPSAユニットからの廃ガスは有利なことに燃焼のために発電所に送ることができる。アミン CO_2 除去システムの欠点は、その高い資本コストおよび純粋な CO_2 生成物流を生成するためのアミン再生のために必要とされる大量の低圧蒸気である。アミン洗浄+第1段PSA+ CO シフト+第2段PSAのこの組み合わせにより、 H_2 生成物を合成ガス反応器生成物流中に存在する($H_2 + CO$)で割った全体比率が95%超、好ましくは97%超となる。

【0121】

他の実施形態では、 CO_2 除去および CO_2 回収の最大化は、第1のPSAの上流のMEAユニットまたは物理溶媒 CO_2 除去ユニットを無くしてPSA廃ガス流中の全ての CO_2 を残すことを含んでもよい。次いで、当該流れを別途本明細書に記載されているように CO_2 の分離のための極低温冷却を利用して処理することができる。

【0122】

さらなる実施形態では、 CO_2 除去および CO_2 回収の最大化は、1つ以上の流れをPOXもしくはATRまたはGHRもしくはSMR反応器のための供給流に再循環させて戻すことを含んでもよい。再循環ループを完全に閉じるにより不活性成分を本システムから排出させることができる。排出されたパージガス流は第1のPSAの上流で周囲温度で取り出し、かつ例えば燃焼のために発電所に送ることができる。酸素流中に存在するアルゴンならびに炭化水素供給物および酸素流中の両方の中に存在する窒素のレベルは、好ましくは第1のPSAへの供給ガス中に約3モル%～約12モル%の低い総濃度で維持される。この構成は第2の CO シフトおよびPSAシステムを必要としない。全ての水素は主PSAから生成され、全ての CO_2 は低温 CO_2 除去システムから生成される。さらに

本明細書に記載されているように、 CO_2 分離は本明細書に記載されている水素生成プロセスとは独立して適用することができる。従って本明細書に記載されている好適な CO_2 分離システムおよび方法は、 CO_2 を含むあらゆるプロセス流に適用することができる。

【0123】

水素生成プラントの例示的な実施形態（および関連する水素生成プロセス）は、図2との関連で明らかである。水素プラントは、炭化水素燃料源、好ましくはガス状炭化水素、より好ましくは実質的に純粋なメタンにより燃料供給することができる。図2の例示的な実施形態は炭化水素としてのメタンの使用に関して記載されている。図2では、流れ300中のメタンは圧縮機401において約20バール（2.0 MPa）～約120バール（12.0 MPa）、約40バール（4.0 MPa）～約110バール（11.0 MPa）または約60バール（6.0 MPa）～約100バール（10.0 MPa）の圧力まで圧縮される。圧縮されたメタン流を熱交換器412に通してメタン流を約300℃～約700℃、約350℃～約650℃または約400℃～約600℃の温度まで加熱する。熱交換器412から出るメタンは2つの流れ302および303に分割される。従ってこのメタンは図2に例示されているようにPOX反応器402およびGHR403から形成されている反応器ユニットに導かれる。他の実施形態では、当然ながら反応器ユニットは、既に別途本明細書において考察されている単一の装置または複数の装置から形成されていてもよい。流れ302中のメタンは、POX反応器内への移動前に加熱器418で予熱された酸素流301とPOX反応器において1つにまとめられる。好ましくは、酸素流301は約99.5%純粋な O_2 であってもよく、かつ例えば深冷空気分離プラント（図示せず）から取り出されてもよい。POX反応器402に入る酸素は、約20バール（2.0 MPa）～約120バール（12.0 MPa）、約40バール（4.0 MPa）～約110バール（11.0 MPa）または約60バール（6.0 MPa）～約100バール（10.0 MPa）の範囲の圧力であってもよい。

【0124】

メタンはPOX反応器402において酸素により部分的に酸化されて、約700℃～約1800℃、約900℃～約1700℃または約1100℃～約1600℃の温度で生成物 $\text{H}_2 + \text{CO}$ 流330を生成する。生成物 $\text{H}_2 + \text{CO}$ 流330は任意に失活流の添加によって、POX反応器402から直接出る生成物 $\text{H}_2 + \text{CO}$ 流330の温度未満の例えば約50℃以上、約75℃以上または約100℃以上の温度まで失活および冷却してもよい。任意に失活された生成物 $\text{H}_2 + \text{CO}$ 流330はGHR反応器403の基部に入り、吸熱改質反応を起こし、流れ304としてGHRを離れる。総生成物 $\text{CO} + \text{H}_2$ 流は約300℃～約900℃、約400℃～約800℃または約500℃～約700℃の温度でGHR304から出ることができる。総生成物 $\text{CO} + \text{H}_2$ 流304は廃熱ボイラー404を通り、かつ約150℃～約450℃、約200℃～約425℃または約250℃～約400℃の範囲の温度で流れ305として出る。廃熱ボイラーは蒸気発生ボイラーであってもよく、従って総生成物 $\text{CO} + \text{H}_2$ 流に蒸気を添加するのに有効であり得る。

【0125】

次いで、 $\text{H}_2 + \text{CO}$ を含む生成物流を少なくとも1つの反応器で反応させて $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ を含む流れを形成する。図2に示すように、総生成物 $\text{CO} + \text{H}_2$ 流305はそれぞれの出口流306および308を有する、直列の第1の触媒充填されたCOシフト反応器405および第2の触媒充填されたCOシフト反応器406を通る。出口流308は熱回収熱交換器420を通り、かつ出口流308は熱回収熱交換器414を通り、それらの熱交換器のそれぞれにおいて熱を使用して熱ボイラー給水予熱流を加熱して廃熱ボイラー404のためのボイラー給水を提供する。

【0126】

流れ308は $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ を含むが、当然ながら $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ のみを含むものとして本明細書に記載されているあらゆる流れは当該流れの最小の組成のみを定めており、かつ一酸化炭素および1種以上の炭素含有物質などのさらなる物質が前記流れの中に存在していてもよい。流れ308が熱交換器414を通った後に、流れ308は水冷却器416におい

10

20

30

40

50

て周囲温度近くまで冷却され、かつ冷却された粗製 $H_2 + CO_2$ 流331として出る。粗製 $H_2 + CO_2$ 流331は好ましくは、炭化水素供給物中の炭素の燃焼由来の CO_2 の実質的に全てを水蒸気ならびに微量の CO 、 CH_4 、 N_2 および Ar と共に含有することができる。分離器407において冷却された粗製 $H_2 + CO_2$ 流331から復水が分離される。分離器407からの水流332および冷却されたボイラー給水流334は、精製水55および過剰な水流61を生成する水処理ユニット411に入る。精製水流335（ボイラー給水として使用するために再循環される）はポンプ415において約87バール（8.7 MPa）の圧力までポンプ圧縮され、ボイラー給水流316は熱交換器414に入った後に熱交換器420を通して廃熱ボイラー404まで移動する。ポンプ13から出るボイラー給水は約50バール（5.0 MPa）～約120バール（12.0 MPa）、約60バール（6.0 MPa）～約110バール（11.0 MPa）または約70バール（7.0 MPa）～約100バール（10.0 MPa）の範囲の圧力であってもよい。

10

【0127】

廃熱ボイラー404を離れる飽和蒸气流317は最初に熱交換器412を通して流れ318として出て、この流れは圧縮機413において圧縮される。圧縮機413から出る流れ329は枝分かれし、蒸气流319は熱交換器412を通った後に、GHR403内への進入のためにメタン流303と1つになる。流れ333中の蒸気は熱交換器414を再度通って水タンク／水処理ユニット411内への移動のために流れ334として出る。

【0128】

GHR反応器403に供給される蒸气流319は、この場合6：1の蒸気：炭素比（GHR反応器供給物において水素と1つにまとめられる炭素）を提供する。この高い比により80バール（8.0 MPa）の $H_2 + CO$ 生成圧力が可能になると共に、総生成物 $H_2 + CO$ 流304中の未変換メタンが低量となる。いくつかの実施形態では、蒸気：炭素比は約2：1～約10：1、約3：1～約9：1または約4：1～約8：1であってもよい。好ましくは蒸気：炭素比は少なくとも3：1、少なくとも4：1または少なくとも5：1である。

20

【0129】

流れ309中の精製された $H_2 + CO_2$ 生成物は分離器401から出て、次に圧力スイング吸着装置408において処理されて、流れ310として実質的に純粋な水素から形成された生成物流が得られると共に、流れ311として CO_2 を含む廃ガスも得られる。例えば実質的に純粋な H_2 生成物流310は、約50バール（5.0 MPa）～約120バール（12.0 MPa）、約60バール（6.0 MPa）～約110バール（11.0 MPa）または約65バール（6.5 MPa）～約100バール（10.0 MPa）の圧力であってもよく、かつ約10 ppm～約200 ppmの不純物、約20 ppm～約175 ppmの不純物または約25 ppm～約150 ppmの不純物の不純物レベルを有していてもよい。いくつかの実施形態では、実質的に純粋な H_2 生成物流310は、流れ309からの水素の約60%～約98%、約70%～約95%または約75%～約92%を含むことができる。

30

【0130】

流れ311中の廃ガスは好ましくは、流れ309中に以前からあった $CO_2 + CO$ 、 H_2 、 CH_4 、アルゴン、 N_2 ならびに微量の水蒸気の全てを含有する。次いで廃ガス流311は別途本明細書に記載されているように低温分離ユニット409（例えば深冷分離ユニット）において処理されて液体 CO_2 生成物流を形成する。上に記載したように、これは好ましくは廃ガス流311中の CO_2 の少なくとも50モル%が液体 CO_2 生成物流の中に分離されるように行われる。分離された CO_2 は CO_2 流312として除去される。残りの気相物質は低温分離ユニット409から気相流313として出る。

40

【0131】

低温分離ユニット409からの気相流313を様々な用途のために再循環させることができる。図2では、気相流313は枝分かれし、かつ当該気相の第1の部分は熱交換器412を通して気相部分の一方の流れ314として移動して炭化水素供給流303と1つに

50

なる。このように、残りの不純物は本システム内に再循環され、特にGHR反応器403の中に再度供給される。

【0132】

1つ以上の実施形態では、本水素生成システムは、 $H_2 + CO$ 合成ガス生成反応器から分離されているが、本水素生成システムの1つ以上の流れに提供することができる熱を提供してその効率を高めるように構成されている複合熱源を備えていてもよい。発電システムは複合熱源を提供するために特に有利であり得る。特に発電システム内で形成された1つ以上の排気流は、本水素生成システム内の1つ以上の流れに伝達するためにそこから熱を取り出すことができる複合熱源であってもよい。

【0133】

発電と水素生成との特に有利な一体化はガスタービンコンバインドサイクル発電システムである。これらのユニットは通常は燃料として天然ガスを用いて世界中で使用されている。一般に $550^{\circ}C \sim 650^{\circ}C$ の範囲の温度である工業用ガスタービン排気を大型のフィンチューブエコノマイザー熱交換器に通し、そこではそれを使用して蒸気タービンをを用いるさらなる発電のために高圧、中圧および低圧蒸気を発生させる。高温タービン排気は本水素生成システムへの熱の添加のための複合熱源として使用するのに適している。前記複合熱源は、例えば H_2 プラント合成ガス反応器への供給流を予熱するために使用することができる。そのような加熱は約 $400^{\circ}C \sim 1000^{\circ}C$ 、約 $425^{\circ}C \sim 800^{\circ}C$ 、約 $450^{\circ}C \sim 600^{\circ}C$ または約 $500^{\circ}C \sim 550^{\circ}C$ の範囲であってもよい。さらに、 H_2 プラントから利用可能な過剰な熱は、蒸気タービンにおける発電のために余分な蒸気を放出する $400^{\circ}C$ までの温度範囲にわたるボイラー給水の予熱のために理想的である。主要な利点はガスタービンにおける燃料としての水素の使用にある。

【0134】

本明細書に記載されているシステムおよび方法では、水素プラント合成ガス反応器における実質的に純粋な酸素の使用は、深冷空気分離プラントからの副生成物としての大量の実質的に純粋な窒素を提供するという副次的利点を有し得る。当該窒素は、流れ93として空気分離ユニットから直接、比較的高い圧力で提供することができる。この窒素の少なくとも一部は本明細書に記載されているように生成することができる水素と混合することができる。その最終結果は、従来のガスタービンコンバインドサイクル発電システムにおいて使用するのに適した $H_2 + N_2$ 燃料ガスである。混合された不活性窒素は一般にガスタービン燃焼器における断熱火炎温度を低下させるのに必要とされ、かつ出力タービンにおいてガスの質量流を増加させるという追加の利点を有する。 $H_2 + N_2$ 燃料ガスを予熱し、かつ $400^{\circ}C$ 未満の温度レベルの過剰なボイラー給水流59中に存在する熱から生じた蒸気を添加することも有利であり得る。

【0135】

$H_2 + N_2$ 燃料ガスはあらゆるガスタービンコンバインドサイクル発電システムにおいて利用することができる。公知のシステムを必要に応じて修正して、修正しなければ CO_2 の除去のために必要とされる要素の使用を取り除くか、デコミッションングするか、あるいはそれ以外の方法で差し控えることができる。本開示に従って利用することができる公知のガスタービンコンバインドサイクル発電システムは、米国特許第8,726,628号、米国特許第8,671,688号、米国特許第8,375,723号、米国特許第7,950,239号、米国特許第7,908,842号、米国特許第7,611,676号、米国特許第7,574,855号、米国特許第7,089,727号、米国特許第6,966,171号および米国特許第6,474,069号に記載されており、それらの開示内容は参照により本明細書に組み込まれる。

【0136】

本開示によって提供される燃料として生成された H_2 の少なくとも一部を用いる100%可能な CO_2 捕捉を伴う H_2 生成とガスタービンコンバインドサイクル発電システムとの組み合わせにより、当該複合システムからの CO_2 の大気放出は実質的にゼロとなる。これは、ガスタービンコンバインドサイクルシステムの従来の動作よりも優れた明白な利

10

20

30

40

50

点を提供する。特に本システムの組み合わせは、典型的にガスタービンにおいて必要とされる天然ガス燃料を不要にし、かつ燃焼させた際にCO₂生成を全く伴わない燃料を代用することができる。従っていくつかの実施形態では、本開示は、1) ほぼ100%のCO₂捕捉を伴う酸素を利用する水素生成ユニットと、2) CO₂排出がゼロである発電を提供するH₂+N₂燃料ガスを用いる従来のガスタービンコンバインドサイクル発電ユニットとの組み合わせを提供する。本明細書に記載されている複合システムは、驚くべき程に高い効率、低コスト発電および約100%のCO₂捕捉を提供することができる。

【0137】

本システムの組み合わせは様々な方法で実装することができる。いくつかの実施形態では、既存の複合サイクル発電所を改造して、全てのCO₂排出を無くすると同時に発電能力を高めることができる。そのような改造としては、CO₂循環流体を用いる発電およびH₂+N₂燃料ガスの生成のための本明細書に記載されているさらなるシステム構成要素の追加が挙げられる。

【0138】

図2に示すように、ガスタービン410が設けられており、燃焼のために炭化水素燃料流321をそこに投入して発電機417において発電する。ガスタービン排気流322を熱交換器412に通して、炭化水素燃料流321、流れ401、流れ317および流れ319の加熱を行う。ガスタービン410からの排気流322の温度は、例えば流れ321から取り出され、かつ流れ322に投入される新しい予熱された天然ガスを用いるか、あるいは低温CO₂分離ユニットから出る流れ313から取り出され、かつ流れ322に投入される気相部分のもう一方の流れ336などの廃棄物燃料流を用いるダクト燃焼によって任意に上昇させることができる。これはプロセス加熱器412において必要とされる加熱能力に対応するのに有利であり、従ってダクト燃焼を流れ322のために配管において行うことができる。いくつかの実施形態では、流れ336および314は、図示のように単一の出口流から枝分かれするのではなく、低温CO₂分離ユニットから出る別個の流れであってもよい。

【0139】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載されている水素生成施設は、様々なさらなる理由のために様々なさらなるシステムで 사용할 ことができる過剰な低温レベルの熱を提供するのに特に適し得る。

【0140】

本水素生成システムのPSAからの廃ガスを典型的には約200バール(20.0MPa)～約400バール(40.0MPa)まで圧縮し、かつ発電システムの燃焼器で 使用される供給炭化水素燃料と混合することができる。この廃ガスは、可燃性成分CH₄+CO+H₂だけでなくH₂生成システムで生成された全てのCO₂も含有する。あるいは、PSAからの廃ガスは第1のPSAの入口圧力まで圧縮することができ、上記多くのプロセスのうちに1つにおいてCO₂を除去することができ、かつCO₂が枯渇したガス流を第2のPSAに送ってより多くのH₂を分離して総H₂生成物流に添加することができる。任意にこの廃ガスはエコノマイザー熱交換器において予熱することができ、かつ蒸気を添加することができ、かつさらなる触媒COシフト反応器においてより多くのH₂を生成することができ、次いでこのガスをエコノマイザー熱交換器において冷却した後に、第2のPSAにおいて処理してより多くのH₂を分離することができる。従って本水素生成システムは、典型的には400℃未満、好ましくは240℃～約290℃の範囲の温度レベルでの冷却するH₂+CO流からのかなりの量の低位熱の生成に適している。

【0141】

上記説明および関連する図面に示されている教示の利益を有する本主題が属する技術分野の当業者であれば、本開示の主題の多くの修正および他の実施形態を思いつくであろう。従って本開示は、本明細書に記載されている具体的な実施形態に限定されるものではなく、修正および他の実施形態が添付の特許請求の範囲に含まれることが意図されていることを理解されたい。具体的な用語が本明細書に用いられているが、それらは単に一般的か

10

20

30

40

50

つ記述的な意味で使用されており、限定のためのものではない。

【凶面】

【図 1】

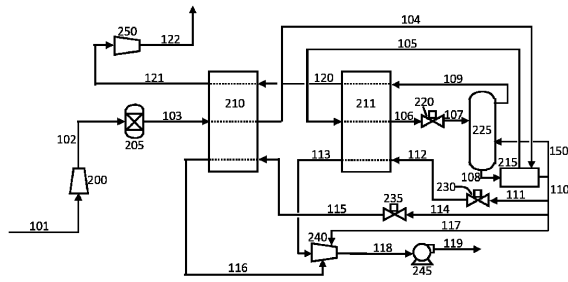


FIG. 1

【図 2】

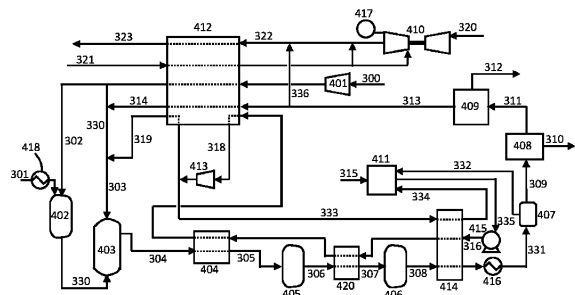


FIG. 2

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

B 0 1 D 53/14 (2006.01)

F I

B 0 1 D 53/14 2 0 0

(33)優先権主張国・地域又は機関

米国(US)

(72)発明者 アルラム, ロドニー ジョン

イギリス国, チッパンハム ウィルトシャー エスエヌ14 6エルワイ, ランヒル, ランヒル ハウス

(72)発明者 ラファティ, モハマド

アメリカ合衆国, ノースキャロライナ州 27707, ダーラム, アpartment 14エス, 36
11 ユニバーシティ ドライブ

審査官 宮部 裕一

(56)参考文献

米国特許出願公開第2007/0231244 (US, A1)

特開平04-359785 (JP, A)

米国特許出願公開第2008/0173584 (US, A1)

特開昭56-077673 (JP, A)

米国特許出願公開第2011/0297886 (US, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

F 2 5 J 3/00-3/08

B 0 1 D 53/047

B 0 1 D 53/14-53/18

B 0 1 D 53/26

C 0 1 B 3/50

C 0 1 B 3/24