

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5350376号  
(P5350376)

(45) 発行日 平成25年11月27日(2013.11.27)

(24) 登録日 平成25年8月30日(2013.8.30)

(51) Int. Cl.	F 1	
<b>BO1D 53/62</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1D 53/34 135Z
<b>BO1D 53/50</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1D 53/34 125Z
<b>BO1D 53/48</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1D 53/34 121B
<b>BO1D 53/52</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1D 53/34 127Z
<b>BO1D 53/56</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1D 53/34 130D
請求項の数 15 (全 14 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2010-515572 (P2010-515572)	(73) 特許権者	591036572
(86) (22) 出願日	平成20年7月8日(2008.7.8)		レール・リキード・ソシエテ・アノニム・
(65) 公表番号	特表2010-533063 (P2010-533063A)		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/FR2008/051274		ード
(87) 国際公開番号	W02009/010691		フランス国、75007 パリ、カイ・ド
(87) 国際公開日	平成21年1月22日(2009.1.22)		ルセイ 75
審査請求日	平成23年5月12日(2011.5.12)	(74) 代理人	100108855
(31) 優先権主張番号	0756492		弁理士 蔵田 昌俊
(32) 優先日	平成19年7月13日(2007.7.13)	(74) 代理人	100109830
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		弁理士 福原 淑弘
前置審査		(74) 代理人	100088683
			弁理士 中村 誠
		(74) 代理人	100103034
			弁理士 野河 信久
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 吸着精製ユニットを用いるCO<sub>2</sub>を含むガスの精製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

CO<sub>2</sub>、水、並びにSO<sub>x</sub>およびNO<sub>x</sub>から選択される少なくとも1つの不純物を含む供給ガス流れの精製方法であって、次の連続した工程：

a) 窒素、酸素、アルゴン、希ガス、SO<sub>x</sub>、CS<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、NO<sub>x</sub>、HCN、HCl、CHCl<sub>3</sub>、HF、蒸発有機化合物および次の金属：水銀、砒素、セレンウム、カドミウム、鉄、ニッケルおよびこれらの金属から誘導される化合物から選ばれる1つの不純物を少なくとも部分的に除去することを旨として前記供給ガス流れを予備処理する工程；

b) 予熱処理された前記供給ガス流れを10と50バールの間の圧力に圧縮する工程；

c) 精製CO<sub>2</sub>富化ガス流れを液体、ガスまたは超臨界の状態に回収する工程；

を含み、

精製工程は、工程a)とc)の間でなされ、少なくとも

- NO<sub>x</sub>および/またはSO<sub>x</sub>に対して中性で、かつ水をNO<sub>x</sub>および/またはSO<sub>x</sub>の存在で少なくとも部分的に除去することができる吸着特性を有する、シリカゲルおよび/またはSi/Al比 5を持つゼオライトからなる吸着材の第1床、

- シリカゲル、多孔質ガラスおよび/またはゼオライト3Aからなる吸着材の第2床、および

- ゼオライト3Aからなる吸着材の第3床、

が使用されることを特徴とする方法。

【請求項2】

工程 c ) の後に前記ガス流れは

- 液体状態で貯蔵される ; または
- 超臨界の状態<sup>1</sup>で輸送および / または貯蔵される ; または
- ガス状態で輸送される

ことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

NO<sub>x</sub>および / または SO<sub>x</sub>に対する吸着性中性は、NO<sub>x</sub>および / または SO<sub>x</sub>から誘導される酸に耐性であるか、または NO<sub>x</sub>および / または SO<sub>x</sub>を吸着しないことを特徴とする請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】

前記ゼオライトは、モルデン沸石、斜方沸石、斜ブチロル沸石、フェリエライト、オフレイトまたは USY (超安定化 Y 型) から選ばれ、これらのゼオライトは部分的に脱アルミニウム化されるか、またはされないことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

前記ゼオライトは Si / Al 比 20 によって特徴付けられることを特徴とする請求項 1 または 4 記載の方法。

【請求項 6】

前記精製工程において、吸着材の 3 つの床は水を阻止するために増大した効率で使用されることを特徴とする請求項 1 から 5 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 7】

工程 b ) と c ) の間で、工程は分離器に組み合わされる交換器を使用して、圧縮ガス流れに存在する、窒素、酸素、アルゴンおよび希ガスから選択される少なくとも 1 つの不純物を温度 < 5 で少なくとも部分的に除去するためになされることを特徴とする請求項 1 から 6 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 8】

前記精製工程は、工程 a ) と b ) の間でなされることを特徴とする請求項 1 から 7 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 9】

前記精製工程は、工程 b ) の後になされることを特徴とする請求項 1 から 7 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 10】

前記圧縮する工程 b ) は連続した圧縮段階を含み、かつ前記精製工程は前記圧縮する工程 b ) の 2 つの連続した圧縮段階の間になされることを特徴とする請求項 1 から 7 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 11】

前記精製工程は、20 パールの圧力でなされ、かつ圧縮段階下流の精製工程は炭素鋼から作られる圧縮機でなされることを特徴とする請求項 1 から 10 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 12】

前記精製工程で使用される精製ユニットは TSA または VSA もしくは PSA 型、或いは組合せであることを特徴とする請求項 1 から 11 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 13】

前記精製工程後に、第 1 床に使用されるシリカゲルは水または水蒸気で洗淨することによって再生され、それから再生されたシリカゲルを 80 と 200 の間の温度にてガスで洗い流しながら加熱することを特徴とする請求項 1 から 12 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 14】

前記供給ガス流れは酸素燃焼煙であることを特徴とする請求項 1 から 13 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 15】

前記予備処理工程は少なくとも 1 つの次の処理 : 接触反応、洗淨および脱硫を含み、そ

10

20

30

40

50

これは供給ガス流れの冷却を伴って洗浄することが可能であることを特徴とする請求項 1 から 14 いずれか 1 項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、CO<sub>2</sub>、水およびNO<sub>x</sub>およびSO<sub>x</sub>から選ばれる少なくとも 1 つの不純物を含む供給ガス流れの精製方法に関し、水の優先除去のための精製工程の組み込みによって特徴付けされる。

【0002】

それは、より正確に、産業の種類 of 酸素燃焼（純粋酸素または空気より窒素が希薄なガスで燃焼である）から生じるCO<sub>2</sub>を処理する完全な方法の開発からなり、種々の使用のために輸送および貯蔵のためにそれを包装することが可能である。

10

【背景技術】

【0003】

実際のところ、化石燃料および/またはバイオマスから、もしくは廃物灰化から、のガス、或いはガラス炉からのガスは、水銀、砒素、鉄、ニッケル等のような重金属、有機汚染物およびSoxもしくはNO<sub>x</sub>型の化合物を主に含む。

【0004】

解決は、大気放出が規制される（例えばSO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, HgおよびCO）に対する大気圧で汚染物を処理するために存在する。

20

【0005】

例えば文献EP-A-1 332 786は、オゾンでの酸化によってNO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, Hg, およびHgOを除去することによるガス流れの精製方法を述べている。

【0006】

また、H<sub>2</sub>Sの存在でのガス - 液体接触によって水銀を除去するための文献EP-A-1 308 198から知られている。液相のフラッシュ蒸留は、硫黄含有化合物でドーブされたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, 活性炭素またはゼオライト上での吸着によって捕捉される水銀に富むガスを提供する。

【0007】

しかしながら、これらの方法は適切な詳細によって要求されるような、大気に放出される制限含有量を目指して処理される汚染物の完全な除去を保証しない。

30

【0008】

また、それらは空気での燃焼からの煙を処理し、煙はそれらが主に窒素を含むので僅かに凝集し難くなる。実際のところ、燃焼反応の化学量論が考慮されるならば、供給されるべき酸素（酸化剤）の量は燃料の量によって決められる。それゆえ、空気が用いられ、かつこの空気に 21% 酸素のみで与えられる純粋酸素ではないならば、正しい条件下でこの燃焼を遂行するように酸素の同一濃度を保証するためにより高流れを入れることを必要とする。したがって、流れはより希薄で、かつ窒素はそれゆえそれが空気の主要成分（~ 78%）であるので煙に多量見出される。

【0009】

40

しかしながら、酸素燃焼から生じるCO<sub>2</sub>の捕捉および貯蔵の適用は他の化合物および/またはこれらの同じ化合物から異なる比率での精製のために補足要求を引き起こす。

【0010】

実際のところ、酸素燃焼から生じるCO<sub>2</sub>の捕捉および貯蔵のこの適用は大部分ではない大量の化合物を去除するための処理のみならず、不純物除去を目指ず生成物に対する全体に亘る精製処理（“研磨”）は適切な地質学上の層でのこのCO<sub>2</sub>の貯蔵に対してはもちろん、全ての方法に対して、不利となる。

【0011】

特に、低温処理 < 0 の場合か、またはCO<sub>2</sub>の輸送もしくは貯蔵の間のいずれかで、水は水の存在がブロッキング問題を表わさないように凝集を停止しなければならない。

50

## 【 0 0 1 2 】

これから出発することにおいて、出現される問題はCO<sub>2</sub>を含有するガス流れの精製に対して改良される方法、すなわち処理される汚染物の徹底的な除去、特に水の全体に亘る除去を保証する方法を提供する。

## 【 発明の概要 】

## 【 0 0 1 3 】

本発明の解決は、それゆえCO<sub>2</sub>、水、並びにSO<sub>x</sub>およびNO<sub>x</sub>から選択される少なくとも1つの不純物を含む供給ガス流れの精製方法であって、次の連続した工程：

a) 窒素、酸素、アルゴン、希ガス、SO<sub>x</sub>、CS<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、NO<sub>x</sub>、HCN、HCl、CHCl<sub>3</sub>、HF、蒸発有機化合物および次の金属：水銀、砒素、セレンウム、カドミウム、鉄、ニッケルおよびこれらの金属から誘導される化合物から選ばれる1つの不純物を少なくとも部分的に除去することを目指して前記供給ガス流れを予備処理する工程；

b) 予熱処理された前記供給ガス流れを10と50バールの間の圧力に圧縮する工程；

c) 精製CO<sub>2</sub>富化ガス流れを液体、ガスまたは超臨界の状態に回収する工程；

を含み、

精製工程は、使用がNO<sub>x</sub>および/またはSO<sub>x</sub>に対して中性で、かつ水をNO<sub>x</sub>および/またはSO<sub>x</sub>の存在で少なくとも部分的に除去することができる吸着特性を有する吸着材の少なくとも1つの床で行われる、工程a)とc)の間でなされることを特徴とする。

## 【 0 0 1 4 】

吸着特性は、成分を優先的に除去できる吸着材を指すことを理解され、吸着材は成分の本質的な一部をガス流れから除去でき、かつこの理由で前記ガス流れのこの成分を少なくとも部分的に精製できるように均衡および吸着反応速度論で吸着容量を有する。

## 【 0 0 1 5 】

したがって、CO<sub>2</sub>流れの乾燥はこの観点から活性アルミナ、活性炭素、シリカゲルの上、A、X、Y、Z型等の多大な産業ゼオライト上、およびCMSs（カーボンモレキュラシープ）でなすことができる。

## 【 0 0 1 6 】

NO<sub>x</sub>およびSO<sub>x</sub>に対する吸着中性は、NO<sub>x</sub>および/またはSO<sub>x</sub>から誘導される酸に対する吸着耐性、またはNO<sub>x</sub>および/またはSO<sub>x</sub>を吸着しないことを意味することがわかる。

## 【 0 0 1 7 】

NO<sub>x</sub>および/またはSO<sub>x</sub>を吸着しない吸着材は、孔径が分子の拡散を吸着材の活性サイトになさない、すなわち問題の分子の特性を考慮に入れる、ようであり、0.4nmの系を持つ孔を有する吸着材を意味することがわかる。これらの吸着材が水に対して吸着特性を有すべきである事実を考慮に入れて、これらの孔の径もまた0.28nm以上である。

## 【 0 0 1 8 】

一般的に、効率的な吸着材は非常に高い内部気孔率、一般的に50m<sup>2</sup>/g以上、しばしば200m<sup>2</sup>/g以上を所有する活性物質からなる。この気孔率に対する吸着可能分子の出入りは分子を浸透させるために十分に大きくすべき多孔質構造の効力によることができる。分子を吸着することから防止するために、十分に閉じた多孔質構造を有するのに十分であり、それによって前記分子がそれに浸透できない。したがって、約3の気孔開口を持つ3A型ゼオライトはそこに非常に強く吸着される実際の水分子のみを受容する。他の方法は、特にその総体積を変更せずに閉気孔率を減少するために表面層の化学堆積も可能である。

## 【 0 0 1 9 】

分子を気孔率に浸透することを防止するための最小気孔寸法の決定は、特にその形状に依存する。したがって、分子の動的径は吸着に基づくのでいつも最大基準ではなく、分子は気孔、例えば長さに関連して適応され、かつこの場合、支持するために1つを導くであろう厳格な径または本当は幅より良好に通過し、かつこれは正反対の場合であろう。適応は吸着を負う力に依存し、吸着を負う力は極性、極化性、分子重量のような分子特性に依存する。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 0 】

吸着材の活性サイトに対する分子の受容性または欠落を試験する手段の1つは経験的に進行する。

## 【 0 0 2 1 】

この課題に関連する仕事または事柄に述べられる多くの方法は、存在する。例えば、試験は実行する、判断するために容易である漏出曲線型を選択されるかもしれない。

## 【 0 0 2 2 】

吸着材は10と15の間の径に対する長さの比、およびビーズでないならば径10から20倍粒子寸法、または後者の場合、平均径を有する塔に置かれる。充填材は最大再生可能密度を得るために噴射の形態でなされる。

10

## 【 0 0 2 3 】

マニピュレーションは非多孔性不活性物質で充填される同一の塔で再生され、それゆえ1つは自然界の非吸着材、同じ粒子寸法を持つ、例えばガラス、非多孔性セラミック等である。不活性物質は、従って研究されている不純物を吸着しない物質、典型的に非多孔性ガラスビーズであることがわかる。

## 【 0 0 2 4 】

研究されている1体積%ガス化合物を含むヘリウムからなる混合物は、上方に向けて通過される。温度は、20で、総圧力は1バール絶対単位である。ガス化合物の濃度は漏出曲線として知られている時間関数として出口で測定される。

## 【 0 0 2 5 】

不活性物質で充填される塔は出発点として用いられる。ガスは、初期濃度の50%にて漏出前が分のオーダーであるように適合される。

20

## 【 0 0 2 6 】

漏出曲線は関連される吸着材と同じ条件で測定される。吸着材はもし入口の50%濃度を持つ出口での相当倍率が不活性物質で得られるその1.5倍未満であるならば非吸着材と考慮される。

## 【 0 0 2 7 】

耐酸性吸着材は、構造との化学反応ができないようである。構造は、作られる吸着材の連続固体マトリックスを意味することがわかる。吸着材の場合、このマトリックスは多孔性で、かつそれはこれらの気孔中または吸着がなされるそれらの表面である。

30

## 【 0 0 2 8 】

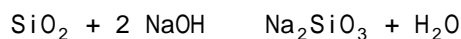
例えば、アルミノシリケートおよび活性アルミナである、多数のゼオライトはアルミニウムが安定な塩、例えば硝酸アルミニウム：



を形成するので、耐酸性がない。

## 【 0 0 2 9 】

シリカゲルは、シリカがそれ自身酸性である化合物で、かつシリケート、例えばナトリウム：



を形成するので耐酸性である。

40

## 【 0 0 3 0 】

フッ化水素とのシリカの反応は、 $\text{SiF}_4$ で得られる化合物が固体形態およびその高揮発性に出くわすその分子形態によって証明されるようなイオンではないので、厳密な意味で塩を形成しない。

## 【 0 0 3 1 】

一般的な手法において、我々は酸が $\text{H}^+$ ドナーおよび塩基 $\text{H}^+$ 受容である化合物であるブレステッド酸のみに興味がある。これら酸塩基反応によって得られる化合物はイオン結晶を形成する。

## 【 0 0 3 2 】

幾つかの化合物は、両性、例えばアルミナであり、かつ酸と反応してアルミニウム塩を

50

形成し、塩基と反応してアルミネートを形成する。これは、シリカおよび他の耐酸性吸着材の場合にない。

【 0 0 3 3 】

実際面では、使用され得る吸着材は僅かな一群：

- 数%のアルミナを含むことが可能なマクロおよびミクロ孔質シリカゲル、
- 使用、すなわち好ましくは未凝集されていないおよび/または低温、の条件下で非酸化酸用活性炭素；
- モルデン沸石、斜方沸石、シャプチロ沸石、フェリエライト、オフレライト (offrite)、U S Y 等のような高 Si / Al 比を持つ脱カチオン化ゼオライト。これらのゼオライトは補足脱アルミニウム化処理を受け、Si / Al 比を 5 を上回る、好ましくは 20 を上回る、さらに 50 を上回ることをもたらす；
- 多孔質ガラス；
- 高 Si / Al 比を持つ活性粘土、

に纏められる。

【 0 0 3 4 】

それぞれ場合によれば、本発明に係る方法は次の特徴：

- 工程 c ) の後に、ガス流れは液体状態で貯蔵され、または超臨界状態で輸送および/または貯蔵され、あるいはガス状態で輸送される；
- NO<sub>x</sub>および/または SO<sub>x</sub>に対する吸着性中性は、NO<sub>x</sub>および/または SO<sub>x</sub>から誘導される酸に耐性であるか、または NO<sub>x</sub>および/または SO<sub>x</sub>を吸着しない；
- NO<sub>x</sub>および/または SO<sub>x</sub>に対する吸着性中性の床はシリカゲル、多孔質ガラス、または Si / Al 比 5 を持つゼオライトおよび/またはゼオライト 3 A からなる；
- ゼオライトはシャプチロ沸石、フェリエライト、オフレライト (offrite)、U S Y から選択され、これらのゼオライトは部分的に脱アルミニウム化されるか、脱アルミニウム化されない；
- ゼオライトは、Si / Al 比 20、好ましくは 50 で特徴付けられる；
- 精製工程において、吸着材の第 2 床は第 1 床の吸着材より水を阻止するために大きな効率で使用される；
- 吸着材の第 2 床はシリカゲルおよび/またはゼオライト 3 A からなる；
- 精製工程において、吸着材の第 3 床が用いられ、ゼオライト 3 A からなる；
- 精製工程において、吸着材の 3 つの床は水を阻止するために増大した効率、好ましくは多孔質ガラスまたはシリカゲルの第 1 床、シリカゲルの第 2 床およびゼオライト 3 A の第 3 床、で使用される；
- 精製工程において、吸着材の第 1 床は NO<sub>x</sub>および/または SO<sub>x</sub>を少なくとも部分的におよび水を少なくとも部分的に除去するために NO<sub>x</sub>および/または SO<sub>x</sub>から誘導される酸に耐性で使用される；
- NO<sub>x</sub>および/または SO<sub>x</sub>から誘導される酸に耐性の吸着材の第 1 床の後に少なくとも部分的に水を除去するために活性アルミナ、含浸活性アルミナ、ゼオライト A もしくは X から選ばれる吸着材の床が続く；
- 精製工程において、使用は水銀、砒素、セレン、カドミウム、鉄およびニッケルから誘導される化合物の優先的な除去のために吸着材の床における吸着材の第 1 床の下流に与える；
- 工程 b ) と c ) の間で、工程は温度 < 5 で、圧縮ガス流れに存在され、窒素、酸素、アルゴンおよび希ガスから選択される、少なくとも 1 つの不純物を分離器に組み合わされる交換器の助けで少なくとも部分的に除去するためになされる；
- 精製工程は、工程 a ) と b ) の間でなされる；
- 精製工程は、工程 b ) の後になされる；
- 圧縮工程 b ) は連続する圧縮段階を含み、かつ精製工程は前記圧縮工程 b ) の 2 つの連続圧縮段階の間になされる；
- 精製工程は、20 パール、好ましくは 10 パール、さらに好ましくは 6 パー

10

20

30

40

50

ルの圧力でなされ、かつ精製工程下流の圧縮段階は炭素鋼から作られる圧縮機でなされる。

【0035】

- 精製工程で使用される精製ユニットはT S AまたはV S AもしくはP S A型、或いは組合せ、好ましくはT S A型である；

- 精製工程後に、第1床に使用される多孔質ガラスまたはシリカゲルは80と200、好ましくは100と180の間の温度でガスで押し流す間、水または加熱することを伴う水蒸気で洗浄することによって再生される；

- 供給ガス流れは酸素燃焼煙に相当する；

- 予備処理工程は少なくとも1つの次の処理：接触反応、濾過、洗浄および脱硫を含み、それは供給ガス流れの冷却と結合して洗浄することが可能であるの1つを有してもよい。

10

【0036】

水を抑えるための吸着材の効果は、水に対する吸着反応速度および/またはその容量を意味することがわかる。実際面で、もし委ねられるとし、吸着材の第2部分で、吸着材の第1部分で用いられ、異なる第2吸着材が分離を改良できるならば、すなわち水破過が同じ操作条件下で続いて生じるならば、第2床の吸着材は第1床で用いられる吸着材に比べてより効果的であるといえる。

【0037】

“酸素燃焼”は、純粋酸素(>95%)から純粋酸素(>95%)をCO<sub>2</sub>富化再循環煙と混合することによって得られる酸素(約21%)のような同じ量の酸素を含む流れに、増量し得る窒素欠乏流れで炭素が燃える燃焼を意味することを理解される。

20

【0038】

多孔質ガラスは、化学的に不活性物質、特に酸および塩基に非常に耐性であり、かつ良好な物理特性(粉碎、摩擦)を有する。それは本質的にSiO<sub>2</sub>、一般的に>90%、好ましくは>95%、から構成され、かつB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>O、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>および/または他の金属酸化物のより少ない量を含んでもよい。

【0039】

この多孔質ガラスは製品に従う種々の寸法の気孔形態で高量の内部気孔、一般的に25体積%以上、を有する特別な性質、その名前が示すように、を有し、前記気孔の形態は内部面積をグラムあたり数100m<sup>2</sup>に発達できる。

30

【0040】

例として、記載は28%多孔性体積、40(4nm)の平均気孔径に対して250m<sup>2</sup>/gを有するコーニング社からのVYCOR Brand Porous Glass 7930で造り得る。

【0041】

この種の製品は、特に水に対する吸着材として振る舞い、かつメソポアで80%オーダの相対湿度から一般的にキャピラリー型の凝縮を持つ活性アルミナで得られるそれらと同様な等温線を有する。

【0042】

さて、本発明をより詳細に説明する。

40

【図面の簡単な説明】

【0043】

【図1】本発明に係る方法をなすための装置を表わし、圧縮サイクルの最後での精製工程の位置、すなわち工程(b)と(c)の間で特徴付けられる。

【発明を実施するための形態】

【0044】

本発明の第1工程(a)は最先端のパーツを形成する知られた方法を用いることによって煙を処理することを目指す。洗浄は、水、アルコール(例えばメタノール)、アミン溶液、塩基溶液等のような種々の液体(または溶媒)を用いることが一般的に存在し、これらは最もありきたりの1つであるが、多くの他のもの、または脱硫ユニットもしくは濾過

50

ユニットである。

【 0 0 4 5 】

工程 ( a ) から生じるガスは、

- 多量のCO<sub>2</sub> ( 一般的に 8 0 % 以上 ) ;
- NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等のようなNO<sub>x</sub>と呼ばれる窒素酸化物 ;
- SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>等のようなSO<sub>x</sub>と呼ばれる硫黄酸化物 ;
- 飽和 ( 流れの温度および圧力条件下 ) の水。実際のところ、最初の工程での殆ど全ての処理方法はガスを液状溶液と接触すべきであることを明示する ;
- 幾つかのパーセントのレベル ( 正しい酸素燃焼効率を証明するのに必要な化学量論に過剰関連から起こること ) での酸素 ;

10

- CO ( 燃焼で燃えない ) ;
  - CO<sub>2</sub>に対比される非凝縮性物 : 空気入口から酸素純度の酸素燃焼炉に主に生じる窒素、アルゴン、酸素および希ガス ;
  - 重金属から誘導される化合物 : AsCl<sub>3</sub>, AsO, AsH<sub>3</sub>, AsN; B(OH)<sub>3</sub>, HBO<sub>2</sub>, BH<sub>3</sub>; BaCl<sub>2</sub>, BaO; Be(OH)<sub>2</sub>; CdO, CdS, CdSO<sub>4</sub>, CdCl<sub>2</sub>; CoCl<sub>2</sub>, CoO, Co<sub>2</sub>[(CO)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>; CuCl<sub>2</sub>, CuCl, CuO, CuH; HgO, HgCl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>HgCl, HgH, HgS, HgSe; MoO, MoO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, MoCP<sub>2</sub>, Mo(CO)<sub>6</sub>; NiO, NiCl<sub>2</sub>, Ni(CO)<sub>4</sub>; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, PO<sub>2</sub>, PCl<sub>3</sub>, P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>; PbCl<sub>2</sub>, PbO, PbS, PbCl; Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SbCl, SbH<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>SbO<sub>4</sub>, HSbO<sub>3</sub>; SeO, SeO<sub>2</sub>, SeO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>Se, COSe; SnO, SnS, SnH; SrCl<sub>2</sub>; V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V(CO)<sub>4</sub>; ZnCl<sub>2</sub>, ZnS ;
  - 揮発性有機化合物 ( VOC ) および不燃焼炭化水素。揮発性有機化合物は、好ましくはホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ギ酸、アクロレインおよび酢酸から選択される、
- を一般的に含んでもよい。

20

【 0 0 4 6 】

それから、2番目の工程 ( b ) の間に、ガス流れは一方で望ましくない化合物の一部を分離されるべきこれ ( 分離器はこの冷却、例えば水の冷却の間に見られる凝縮物を除去するためにガス流れを冷却するための熱交換器に伴われる各圧縮工程の直後に位置される ) に補給できるために、他方、次の工程の間に他の不純物の除去を準備するためにガスを正しい条件 ( 温度および圧力の ) にもたらしするために十分な圧力レベルに圧縮される。

【 0 0 4 7 】

ことによると2番目の工程は非凝縮性化合物の除去であろう。この3番目の工程は低温、すなわち温度 < 5 で、好ましくはマイナス温度で、より好ましくは冷却サイクルで分離器と組み合わせられる交換器の助けで - 2 0 と - 6 0 の間でなされるならば最適化してもよいことがわかる。

30

【 0 0 4 8 】

4番目の工程 ( c ) はCO<sub>2</sub>富化精製ガス流れを回収することを目指す。

【 0 0 4 9 】

したがって、ガス流れに存在される水は、凝集が低温 < 0 の場合 ( 例えば幾つかの第2工程の場合 ) か、もしくはCO<sub>2</sub>の輸送または貯蔵の間のいずれかで、その存在がブロッキング問題を表わさないように到達するまで抑えるべきである。

40

【 0 0 5 0 】

この水含有量は 1 p p m 未満であってもよいが、非常に良好には処理、輸送および貯蔵条件に従って数 p p m に達してもよい。

【 0 0 5 1 】

処理されるべきガスに存在されるNO<sub>x</sub>およびSo<sub>x</sub>は、一方で、それらの含有量によって容認できてもよく、他方で、生成されるCO<sub>2</sub>に関する標準またはCO<sub>2</sub>を処理する把握される方法に従って容認できなくともよい。

【 0 0 5 2 】

しかしながら、なおもしNO<sub>x</sub>およびSo<sub>x</sub>が容認できれば、それらは精製工程と吸着材の崩壊を結果としてもたらしことの水相で吸着および / または溶解することができる。

50



## 【 0 0 5 3 】

したがって、NOxおよびSoxに対する吸着中性の手段による精製工程は絶対必要であると思われる。

## 【 0 0 5 4 】

この精製工程は、約大気圧のガスを不活性物質を分離するために必要な圧力に連続的に圧縮することを目指す第2工程b)と共に全て配置してもよい。

## 【 0 0 5 5 】

したがって、精製工程位置の選択は投資のようなある数の判定基準の機能、第2工程b)中の物質の種類および不純物の性状、濃度等であろう。

## 【 0 0 5 6 】

第1の可能性は、工程b)の最初に精製工程を置く、すなわち低圧で精製をなすことである。

## 【 0 0 5 7 】

しかしながら、この位置は不利益、すなわち：

- 一方で、操作圧力を低くすることは固定される不純物の量を少なくするので精製は最適ではない、および

- 他方、液体/気体分離の非使用は圧縮ライン(第2工程b)を補充する各圧縮段階の背面に系統的に位置するであろう。実際のところ、これらの分離は例えば残存水および揮発性有機化合物のような、圧縮の間に凝縮される凝縮分子の相当量を回収できる。したがって、次の工程b)で除去されるべき不純物量は非常に少なくなる。この精製工程で投資に関して多大な有益さを必然的にもたらずであろう。

## 【 0 0 5 8 】

他方、第2工程b)を構成する圧縮ラインの上流への精製工程の位置は方法の残渣に有害な不純物、すなわち水、ことによるとNOx、揮発性有機化合物、金属基化合物等を取除くことを想像することができ、かつ後に用いられるべき、特に圧縮工程で、物質の性状に関して幾つかの有益さを同様にもたらずかもしれない。

## 【 0 0 5 9 】

実際のところ、燃焼煙はCO<sub>2</sub>および他の酸性ガスが一杯入っており、かつ水分もある量入っている。

## 【 0 0 6 0 】

これは、これらのガスと接触する全ての金属物質に対してステンレス鋼の使用を含む。

## 【 0 0 6 1 】

これはこれらの煙が圧縮される場合、著しい。圧縮機に対する余分なコストは非常に高い。

## 【 0 0 6 2 】

したがって、本発明は例えば圧縮の初期、すなわち概ね4バールの圧力、でガスを乾燥し、かつ炭素鋼圧縮機を持つ下流で乾燥することを提示する。

## 【 0 0 6 3 】

さらに、低圧 6バールは水平床の代わりに乾燥するための大きな流速のガスを処理することが可能な放射状床の使用を有益に導くかもしれない。

## 【 0 0 6 4 】

2番目の可能性は、第2工程b)の2つの圧縮段階の間に精製工程を置くことである。

## 【 0 0 6 5 】

この2番目の可能性は、大気に近い(第2工程b)の初期)と前記方法の第3工程で要求される最大との間の中間圧力でガスを実際のところ利用できる。結果は、取り付けられる体積、それゆえ単位原価の大きな減少を必然的にもたらず。

## 【 0 0 6 6 】

これは、精製工程が第2工程の末期に向って動くならば、より真実である。実際のところ、水は精製工程(例えば循環吸着の場合)に使用される精製ユニットを必要な大きさにするためのキー要素になる危険性がある。一方、精製工程下流の全ての圧縮工程は出発ガ

10

20

30

40

50

スに含まれる水の相当部分を液化できる。他方、圧力増加はガスを精製するために取り付けられる体積の減少を随伴する。

【 0 0 6 7 】

他方、主要な不利益さは工程 c ) 上流の圧縮段階に含まれるであろう不純物量から生じるであろう。それゆえ、圧縮機は不純物の種類に適合されるべきであろう。

【 0 0 6 8 】

最後に、3番目の可能性は第2工程 b ) の最後で精製工程を置くことである。

【 0 0 6 9 】

したがって、現今の場合、精製ユニットの体積は最小になるが、第2圧縮工程 b ) の全ては未精製ガス流れでなされることになるであろう。

10

【 0 0 7 0 】

精製工程の位置の選択は、不純物（酸素燃焼に含まれる出発原料、すなわち石炭の性質、の大部分にリンクされる）を考慮に入れてなされ、方法（圧縮）および方法の体積の工程2でのそれらの可能な衝撃は取り付けることができる。

【 0 0 7 1 】

精製は、吸着によってなされる。研磨を経由する処理が本発明に係る方法の工程 b ) の間でのガス流れを含むので、吸着材の選択は本質的であると気が付くべきである。

【 0 0 7 2 】

さて、多くの基準は：

- 除去すべき分子の濃度；
  - 種々の分子の吸着レベル：NOに対して低く、一方NO<sub>2</sub>等に対して高い；
  - 種々の不純物、SO<sub>x</sub>およびNO<sub>x</sub>、の反応性は、水の存在で、特にHNO<sub>3</sub> および H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> のような強酸の形態で安定化する傾向をしばしば有する；
  - NO<sub>x</sub>は爆発性混合物（多孔質格子内の凝集した燃料および酸化剤）を導き得る炭素質物質上で一般的に強く吸着される；
  - 金属またはそれらの誘導体は、炭素質物質上で正確に吸着されることを知られている；
- のように用いられるべき連続した吸着材の選択で一部を振舞う。

20

【 0 0 7 3 】

さらに、本発明の場合において、水を除去することが好ましく、場合によって吸着特性の高い破壊度合を進める選択された吸着材なしでのNO<sub>x</sub>およびSo<sub>x</sub>であるかもしれない。

30

【 0 0 7 4 】

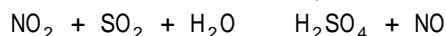
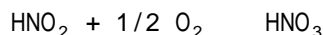
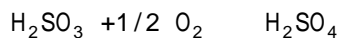
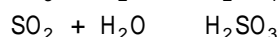
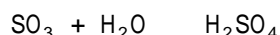
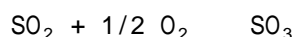
実際のところ、酸およびそれらの誘導体は非常に極性であるので、それらは水相で、水、真の酸に転換される前駆体でさえも溶解するであろう。

【 0 0 7 5 】

酸素で処理される酸と呼ばれる酸の場合において、酸素の追加的存在は酸存在の酸化を一般的に最も強い、酸化の最大度合を持つそれらの形態に導くかもしれない。

【 0 0 7 6 】

種々の種が次の反応：



に従って反応することがよく知られている。

40

50

## 【 0 0 7 7 】

これらの反応は、化合物が、特にガス相で、希釈されているので、非常にゆっくりである。

## 【 0 0 7 8 】

本発明において、それらを除去するために種々の成分の化学反応性を用いる。

## 【 0 0 7 9 】

硝酸および硫酸は非常に効果的に吸着するために十分に低蒸気圧を有する。

## 【 0 0 8 0 】

理想的な吸着材は、望ましくない成分の全て、必然的に水、を吸着でき、水相を形成し、かつ出会う酸化および酸条件に抵抗することができなければならない。それはまた容易に再生でき、かつ僅かな二酸化炭素を吸着できなければならない。

10

## 【 0 0 8 1 】

シリカゲルは本発明の状況内の理想的吸着材の間に見出されることである。実際のところ、シリカゲルはその重量の40%を上回る水を吸着でき、かつ酸および酸化剤に非常によく抵抗できる。それは、100と180の間、好ましくは125と150の間の温度で再生し得る。シリカゲルは、それからゲルになるシリカゾルと呼ばれる液体液相を得るためにケイ酸ナトリウムを酸、例えば硫酸で中和するか、または $\text{Si}(\text{EtO})_4$ のようなシリコンアルコキシド型の化合物の水素化によって得られるモノマー $\text{Si}(\text{OH})_4$ の高分子化によって生成される。それは、pHを変更することまたは電解液を添加することによって作られる市販のシリカゾルで開始することもできる。シリカゾルの2つの形態、マイクロポラスおよびマクロポラス、が存在し、それらは気孔径および密度を異にする。それらの比表面積は $200 \text{ m}^2/\text{g}$ と $850 \text{ m}^2/\text{g}$ の間に置かれる。シリカゲルは、気孔表面上の水酸化多孔質シリカセアス(silicaceous)マトリックス( $\text{Si}-\text{OH}$ )からなる。シリカゲルは、液体水(破壊せずに)との接触を抵抗する有益さを有するアルミナを含んで存在する。シリカゲルは、水となる水素結合の効力によって化合物を吸着する。硫酸および硝酸の非常に極性のO-H結合は、それゆえ吸着によってそれらを固定するために非常に好ましい。

20

## 【 0 0 8 2 】

酸で飽和されたシリカゲルの再生は、水、または概ね150でガスによって運び去る間に加熱することを伴う蒸気での洗浄によってなされるかもしれない。この手法で回収される酸は、凝集した状態である、それゆえ処理するために容易である。

30

## 【 0 0 8 3 】

ことによると、吸着材で生成される現実の酸および酸化媒体は水銀または砒素の有機化合物のような他の不純物をそれらを鉍化することによって除去することを助長するかもしれない。

## 【 0 0 8 4 】

ガス流れがガス中で非常に高レベルの不純物を除去すべきである酸化合物の痕跡のみを含む場合において、シリカゲルは次の反応に従って固定イオン塩の形態で酸を固定するであろう炭酸ナトリウムのような化合物と装填してもよい。

## 【 0 0 8 5 】



40

使用することが可能な他の候補は、多孔質ガラス、幾つかのゼオライト、ことによると5を上回る、好ましくは20を上回る、より好ましくは50を上回るSi/Al比を有する脱アルミニウムゼオライトである。

## 【 0 0 8 6 】

精製工程で使用される種々の床は次の吸着材を送ることを目指される種を妨げるために寸法取りするであろう。また、それらの寸法取りは処理されるべきガス流れの量および不純物含有量に依存するであろう。

## 【 0 0 8 7 】

$\text{NO}_x$ および $\text{SO}_x$ を除去するためにそれらに対する吸着耐性を用いること、ことによると特に $\text{NO}_x$ および/または $\text{SO}_x$ に対する抵抗を有するこののない従来の吸着材、例えば活性含浸

50

アルミナ、CO<sub>2</sub>の工業的な乾燥のために典型的に用いられるゼオライトで乾燥することを終結するために、水の一部と組合わせて用いること、も価値があるかもしれない。

【 図 1 】

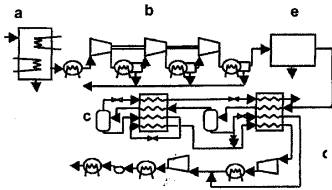


Figure 1

## フロントページの続き

## (51)Int.Cl.

**B 0 1 D 53/77 (2006.01)**  
**B 0 1 D 53/46 (2006.01)**  
**B 0 1 D 53/68 (2006.01)**  
**B 0 1 D 53/70 (2006.01)**  
**B 0 1 D 53/72 (2006.01)**  
**B 0 1 D 53/64 (2006.01)**  
**B 0 1 D 53/81 (2006.01)**  
**B 0 1 D 53/28 (2006.01)**  
**B 0 1 D 53/26 (2006.01)**  
**B 0 1 J 20/10 (2006.01)**  
**B 0 1 J 20/18 (2006.01)**  
**B 0 1 J 20/08 (2006.01)**  
**F 2 5 J 1/00 (2006.01)**  
**F 2 5 J 3/08 (2006.01)**  
**C 0 1 B 31/20 (2006.01)**  
**B 0 1 D 53/02 (2006.01)**

## F I

B 0 1 D 53/34 1 2 0 A  
 B 0 1 D 53/34 1 3 4 B  
 B 0 1 D 53/34 1 3 4 D  
 B 0 1 D 53/34 1 3 4 F  
 B 0 1 D 53/34 1 2 0 E  
 B 0 1 D 53/34 1 3 6 A  
 B 0 1 D 53/34 1 3 6 Z  
 B 0 1 D 53/34 1 2 9 A  
 B 0 1 D 53/34 1 2 3 A  
 B 0 1 D 53/28 Z A B  
 B 0 1 D 53/26 1 0 1 C  
 B 0 1 J 20/10 D  
 B 0 1 J 20/18 A  
 B 0 1 J 20/18 E  
 B 0 1 J 20/10 C  
 B 0 1 J 20/08 A  
 B 0 1 J 20/10 A  
 F 2 5 J 1/00 D  
 F 2 5 J 3/08  
 C 0 1 B 31/20 B  
 B 0 1 D 53/02 Z

(74)代理人 100095441

弁理士 白根 俊郎

(74)代理人 100075672

弁理士 峰 隆司

(74)代理人 100119976

弁理士 幸長 保次郎

(74)代理人 100153051

弁理士 河野 直樹

(74)代理人 100140176

弁理士 砂川 克

(74)代理人 100158805

弁理士 井関 守三

(74)代理人 100124394

弁理士 佐藤 立志

(74)代理人 100112807

弁理士 岡田 貴志

(74)代理人 100111073

弁理士 堀内 美保子

(74)代理人 100134290

弁理士 竹内 将訓

(72)発明者 アルバン、ブルーノ

フランス国、9 1 3 0 0 マッシー、アレ・アルベール・トマ 3 2、レジダンス・レ・ドー・リ  
 ビエル

(72)発明者 クレイ、クリストフ

フランス国、9 1 4 7 0 リムール、リュ・フェグ 1 7

- (72)発明者 クール、フィリップ  
フランス国、75020 パリ、リュ・ダブロン 33
- (72)発明者 ダルド、アルテュール  
フランス国、75005 パリ、ブールバール・サン・マルセル 32
- (72)発明者 ドゥ・スメッド、ギヨーム  
フランス国、92160 アントニー、リュ・ドゥ・シャテネ 49
- (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 ハサノブ、ブラディミア  
フランス国、92270 ボワ・コロンブ、プラス・ガブリエル・ペリ 10
- (72)発明者 ジャレ、シモン  
フランス国、92370 シャビイユ、ルット・デュ・パベ・デ・ガルデ 8
- (72)発明者 モネロー、クリスティアン  
フランス国、75011 パリ、リュ・ドゥ・シャロンヌ 159
- (72)発明者 モロー、セルジュ  
フランス国、78140 ベリジー・ピヤクブレ、リュ・デュ・ジェネラル・エクセルマン 22
- (72)発明者 レノ、エリス  
フランス国、92370 シャビイユ、リュ・デ・リラ 6
- (72)発明者 サンチェス・モリネロ、イバン  
フランス国、78000 ベルサイユ、リュ・サン・ルイ 16
- (72)発明者 トラニエ、ジャン・ピエール  
フランス国、94240 レイ・レ・ローゼ、サンティエ・デ・ジャルダン 15

審査官 光本 美奈子

- (56)参考文献 特開平04-227017(JP,A)  
特開平06-099034(JP,A)  
特開2000-271425(JP,A)  
特開2004-000975(JP,A)  
特開2003-286008(JP,A)  
特開2004-209420(JP,A)  
特開平06-091135(JP,A)  
特表平08-501142(JP,A)  
特開昭59-203638(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01D 53/02~53/81  
B01J 20/08~20/18  
C01B 31/20  
F25J 1/00